



HAL
open science

Spectroscopie optique du Cr³⁺ dans LiNbO₃ : effet de la concentration en chrome et de la composition du cristal

Frédéric Lhommé

► **To cite this version:**

Frédéric Lhommé. Spectroscopie optique du Cr³⁺ dans LiNbO₃ : effet de la concentration en chrome et de la composition du cristal. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ050S . tel-01748948

HAL Id: tel-01748948

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748948>

Submitted on 29 Mar 2018

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>

Ecole doctorale PROMEMA

THESE

présentée à l'UNIVERSITE de METZ par

Frédéric LHOMMÉ

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR D'UNIVERSITE**

Spécialité : **PHYSIQUE**

SPECTROSCOPIE OPTIQUE DU Cr³⁺ DANS LiNbO₃ :
EFFET DE LA CONCENTRATION EN CHROME ET DE LA
COMPOSITION DU CRISTAL

Soutenue le 3 juillet 2000 devant la commission d'examen constituée de :

- | | |
|----------------------|---|
| M. FERRIOL | Professeur à l'Université de Metz (Président du jury) |
| R. MONCORGE | Professeur à l'Université de Caen (Rapporteur) |
| A. MONTEIL | Professeur à l'Université d'Angers (Rapporteur) |
| G. BOULON | Professeur à l'Université de Lyon |
| G. MALOVICHKO | Chercheur associée à l'Université d'Osnabrück |
| K. POLGÁR | Chargée de recherches à Budapest |
| A. GRISARD | Ingénieur-Chercheur – Thomson CSF |
| M.D. FONTANA | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse) |
| P. BOURSON | Maître de conférence à l'Université de Metz (Co-encadrant de Thèse) |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE ... - METZ	
N° inv.	20001515
Cote	S/M ₃ 00/50
Loc	Magasin

Je tiens à remercier :

Marc FONTANA qui m'a accueilli au sein de son laboratoire mais aussi et surtout pour avoir dirigé cette thèse où j'ai su apprécier son soutien scientifique et moral ainsi que ses remarques toujours positives et constructives face aux problèmes que j'ai rencontrés. Je le remercie également pour m'avoir permis de rencontrer des scientifiques de différentes disciplines et origines, ce qui m'a permis d'avancer dans mon travail et d'enrichir ma culture scientifique.

Patrice BOURSON qui codirigea dans un premier temps mon DEA et ensuite ma thèse. J'ai beaucoup apprécié de travailler sous sa direction, aussi bien d'un point de vue scientifique que personnel (notamment pour ses fameuses blagues !!!). Je le remercie aussi pour m'avoir donné des vacances à l'IUT de Metz, ce qui m'a permis d'acquérir une première expérience pédagogique. Pour tout cela et bien d'autres choses, je me permets de l'appeler affectueusement *MAITRE*...

Katalin POLGAR qui m'a accueilli au sein de son laboratoire à Budapest afin de faire croître des cristaux de composition stœchiométrique. J'ai apprécié aussi bien ses qualités scientifiques que morales et je la remercie également de m'avoir fait connaître également la vie budapestoise. J'associe à ces remerciements Agnes PETER, Zsuzsi SZALLER, Lena BEREGI, Gabor CORRADI, Laszlo KOVACS ainsi que tout le personnel du laboratoire.

Georges BOULON qui m'a accueilli au sein de son laboratoire à Lyon durant toutes ses années de thèse. J'ai beaucoup apprécié sa grande disponibilité, ses précieux conseils et les nombreuses discussions qui m'ont aidé à avancer dans mon travail et à mettre de l'ordre dans mes idées. J'associe à ses remerciements Yannick GUYOT et Rozenn BURLLOT-LOISON qui ont su me consacrer leur temps et m'apporter leur aide précieuse, particulièrement d'un point de vue expérimental.

Galina MALOVICHKO pour son expérience et ses compétences professionnelles qui ont contribué à l'avancement de mon travail ainsi que pour m'avoir fourni en cristaux de niobate de lithium dopé chrome de différentes compositions et concentrations en chrome sans lesquels ma thèse aurait été impossible. J'associe également à ces remerciements Valentin GRACHEV.

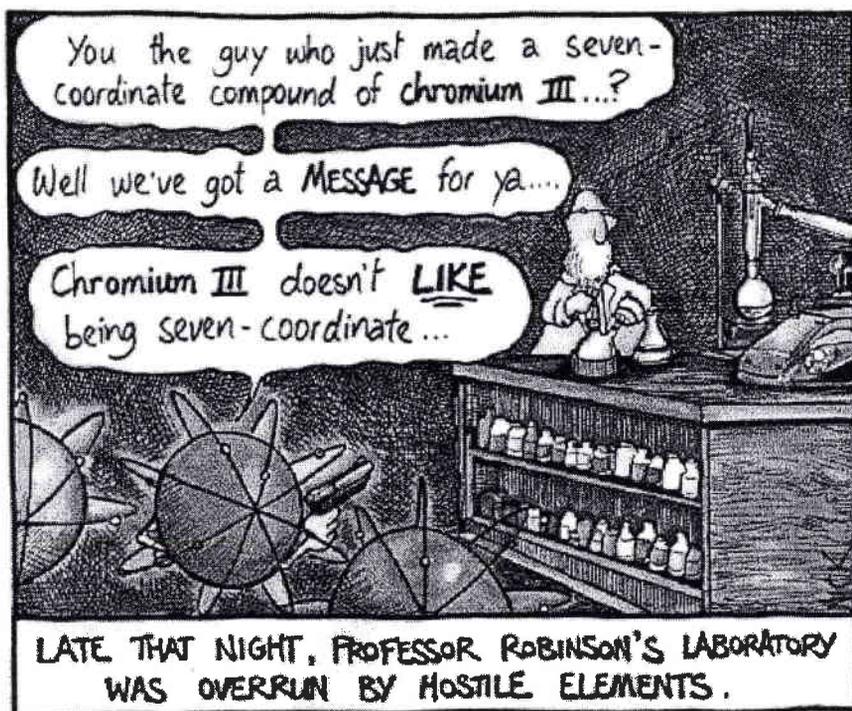
Richard MONCORGE et André MONTEIL, pour avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteurs.

Michel FERRIOL pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Arnaud GRISARD pour avoir accepté d'être présent à ce jury de thèse.

Gilles BERLIN pour m'avoir donné un coup de main pour la présentation de ma thèse mais aussi, avec Delphine et Paco, pour tous les bons moments passés durant ces années de labeur !

Michel, Régis, Catherine, Karima, Nicolas, Farid, Patrice, JP, Enzo, Vivi, Fred, Claude, Rabah, Aziz, Janine, Jean-Claude, Alain, Régine, Christelle ainsi que tous mes collègues du MOPS et du CLOES pour leur accueil chaleureux.



copyright Nick Kim
<http://strangematter.sci.waikato.ac.nz/>

Table des matières

Avant-propos.....	A1
--------------------------	-----------

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I : Fond théorique à propos de LiNbO_3

Introduction.....	3
I.1. Structure cristallographique.....	4
I.2. Défauts intrinsèques	8
I.2.1 Origine des défauts intrinsèques	8
I.2.2 Classification des défauts.....	10
I.2.3 Formalisme.....	10
I.2.4 Modèles de structure lacunaire	12
I.2.4.1 Modèle de Fay ou des lacunes d'oxygène	12
I.2.4.2 Modèle de Lerner ou des lacunes de lithium.....	13
I.2.4.3 Modèle d'Abrahams ou des lacunes de niobium.....	13
I.2.4.4 Structure ilménite	14
I.2.5 Définition de la composition.....	15
I.3. Les défauts extrinsèques.....	16
I.3.1 Généralités sur des impuretés présentes dans LiNbO_3	16
I.3.1.1 Cas de OH	17
I.3.1.2 Cas du fer	19
I.3.2 Critères de sélection pour l'occupation d'un dopant dans la matrice LiNbO_3	19
I.3.3 Cas du Cr^{3+} dans la matrice LiNbO_3	20
Conclusion.....	26

Chapitre II : Caractérisation optique d'un cristal de LiNbO_3 dopé Cr^{3+}

Introduction	28
II.1. Généralités	29
II.1.1. Les différentes contributions de l'hamiltonien	29

II.2. Cas du Cr^{3+} dans un champ cristallin octaédrique.....	33
II.1.3. Les transitions optiques.....	38
II.1.3.1. Les différents types de transitions optiques	38
II.1.3.2. Effet de la polarisation.....	41
II.1.3.3. Effet du champ de basse symétrie et du couplage spin-orbite	42
II.2. Caractérisation d'un cristal de niobate de lithium dopé chrome : $X_c = 49.5$ % et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76$ at. %	44
II.2.1 Conditions expérimentales	44
II.2.1.1. Absorption.....	44
II.2.1.1.1. Principe.....	44
II.2.1.1.2. Dispositif	45
II.2.1.2. Emission, excitation et déclins de fluorescence	45
II.2.2. Caractéristiques optiques principales dans un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$..	48
II.2.3. Etude du centre Cr^{3+} principal dans un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$	50
II.2.3.1. Caractérisation du centre Cr^{3+} principal dans un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$..	50
II.2.3.2. Etude comparée à la littérature	55
II.2.4. Etude des raies satellites L_1 et L_2	57
II.2.4.1. Caractérisation des raies satellites L_1 et L_2	57
II.2.4.2. Etude comparée à la littérature	61
II.2.5 Etude des raies vibroniques L_3 et L_4	64
II.2.5.1 Caractérisation des raies vibroniques L_3 et L_4	64
II.2.5.2. Analyse vibronique.....	70
II.2.5.3. Etude comparée à la littérature.....	72
II.3. Résultats et discussion.....	74
II.3.1 Les centres Cr^{3+} de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ détectés par spectroscopie.....	74
II.3.1.1. Diagramme de courbe de configuration	74
II.3.1.2. Etude comparée à la littérature	78
II.3.2. L'absorption	81
II.3.2.1. Caractérisation du spectre d'absorption	81
II.3.2.2. Modèle de Struck et Fonger	86
II.3.2.3. Analogie avec la diffusion Raman.....	89
II.3.3. Analyse des largeurs des raies et des déclins de fluorescence	92
II.3.3.1 Largeurs des raies.....	92
II.3.3.2. Déclins de fluorescence.....	93
Conclusion.....	99

Chapitre III :Effet de la concentration en chrome et de la composition sur $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

Introduction	101
III.1. Analyse optique.....	102
III.1.1. Généralités	102

III.1.2. Etude du centre Cr^{3+} principal γ dans des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$	103
III.1.2.1. Etude générale des spectres d'absorption et d'émission.....	103
III.1.2.1. Etude particulière des raies L_a et L_b observées dans le spectre d'absorption	106
III.1.3. Etude de l'effet de la composition et de la concentration en chrome sur les raies satellites $L_1 - L_4$	110
III.1.3.1. Expériences.....	110
III.1.3.1.1. Effet de la concentration en chrome pour des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ congruents .	110
III.1.3.1.2. Effet de la concentration en chrome pour des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ de composition proche de la stoechiométrie	111
III.1.3.1.3. Effet de la composition pour des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$	112
III.1.4. Modélisation	114
III.1.4.1. Modèle à conditions hautes ou des centres Cr de symétrie C_3	115
III.1.4.1.1. Hypothèses	115
III.1.4.1.2. Modèle d'Abrahams.....	117
III.1.4.1.3. Modèle de Lerner	122
III.1.4.2. Modèle à condition basse ou des centres Cr de symétrie quelconque.....	125
III.1.4.2.1. Cas du chrome en site Li	128
III.1.4.2.2. Cas du chrome en site Nb	131
III.1.4.3. Détermination du meilleur modèle	134
III.1.5. Analyse des résultats	136
III.1.5.1. Evolution de l'intensité des raies L_1 et L_2 selon la concentration en chrome pour une composition proche de la stoechiométrie.....	136
III.1.5.2. Evolution des raies L_1 et L_2 sous l'effet de la composition.....	137
III.1.5.3. Evolution de l'intensité des raies L_3 et L_4 sous l'effet de la composition .	138
III.1.5.4. Evolution de la position des raies L_1 et L_2	139
III.1.6. Comparaison bibliographique	141
III.2. Analyse comparée des résultats obtenus par RPE et spectroscopie optique	145
III.2.1. Origine des résultats obtenus par RPE et spectroscopie optique.....	146
III.2.1.1. La matrice.....	146
III.2.1.2. Les impuretés	146
III.2.1.3. Le degré d'oxydation du chrome	147
III.2.2. Symétrie des centres.....	154
III.2.3. Les paires.....	157
Conclusion.....	162
Conclusion générale.....	164
Perspectives.....	166

Annexe A : Techniques de croissance des cristaux de LiNbO_3

A.1. Croissance de cristaux de LiNbO_3 par tirage Czochralski.....	167
A.1.1. Préparation des poudres de départ.....	168
A.1.2. Croissance cristalline par la technique Czochralski	168
A.1.3. Généralités sur les précautions à prendre lors du tirage d'un cristal de LiNbO_3 par Czochralski.....	170
A.2 Autre technique de croissance : LHPG	177
A.3. Obtention de cristaux de composition non congruente.....	179
A.3.1. Technique VTE	179
A.3.2. Tirage Czochralski par double creuset.....	180
A.3.3. Croissance Czochralski avec addition de K_2O dans le bain et technique TSSG.....	181
A.3.4. Comparaison des différentes techniques de croissance élaborées pour obtenir de cristaux de LiNbO_3 de composition proche de la stoechiométrie.	185

Annexe B : Caractérisation de la composition

B.1. Caractérisation de la composition d'un cristal de LiNbO_3 pur	186
B1.1. Méthodologie	186
B1.2. Techniques de caractérisation.....	187
B1.3. Caractérisation par la largeur à mi-hauteur de la raie Raman.....	189
B.2. Caractérisation de la composition d'un cristal de LiNbO_3 dopé chrome....	191
B.2.1 Méthodologie	191
B.2.2. Caractérisation par la largeur à mi-hauteur de la raie Raman.....	192

Annexe C : Etude radiospectroscopique des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

III.2.1. Généralités sur la RPE.....	195
III.2.2. Etude expérimentale.....	198
III.2.3. Modélisation	203

Bibliographie.....	206
--------------------	-----

Avant - propos

Le niobate de lithium (LN) est un matériau employé sous forme monocristalline dans de nombreuses applications en raison de ses propriétés intéressantes dans les domaines suivants :

- Acousto-optique. On peut citer notamment le filtre SAW (Surface Acoustic Wave), utilisé comme filtre interférentiel dans les téléviseurs ou comme filtre dispersif dans les radars aéroportés.
- Mémoires holographiques : on utilise pour cela les propriétés photoréfractives des cristaux dopés.
- Electro-optique et Optique intégrée. LN est utilisé dans des dispositifs pour ses propriétés électrooptiques comme modulateur de phase ou d'intensité ou, comme coupleur ou commutateur.
- Optique non linéaire : LN est également employé pour le doublage de fréquence ou plus généralement la conversion de fréquence, grâce à ses propriétés optiques non linéaires, en particulier dans les Oscillateurs Paramétriques Optiques. On peut également citer les recherches récentes concernant le Quasi Accord de Phase avec des cristaux de LN avec des domaines ferroélectriques périodiquement inversés.
- Matrice laser avec des ions dopants appartenant aux terres rares (Nd^{3+} , Er^{3+} ...) ou des éléments de transition (Cr^{3+} , Ni^{2+} )

Nous nous intéressons dans le cadre de notre étude aux cristaux de LiNbO_3 : Cr^{3+} donnant une large bande d'émission vers 800 nm (infrarouge) qui peut donner lieu à un laser accordable.

Etant donné ses excellentes propriétés pour différentes applications, le niobate de lithium est un matériau de choix pour associer diverses fonctions optiques à base de LN en optique intégrée.

Pour cela, il est essentiel d'avoir une maîtrise de LN, ce qui implique aussi bien une élaboration de monocristaux fiable et reproductible qu'une caractérisation la plus complète et précise possible de ses propriétés.

Ainsi, si on considère le diagramme de phase $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, on constate que LiNbO_3 peut être obtenu pour différentes compositions. LiNbO_3 est ainsi caractérisé par sa structure lacunaire, et par conséquent par la présence de défauts intrinsèques. Comme les courbes de solidus et de liquidus se rejoignent pour la composition congruente, des cristaux à cette composition peuvent être aisément obtenus grâce à des techniques comme Czochralski. A ce jour, les dispositifs à base de LN sont presque exclusivement élaborés à partir de cristaux de

composition congruente. Toutefois, cette dernière est caractérisée par une concentration non négligeable en défauts intrinsèques et limite certaines applications telles que les lasers de puissance en raison du faible seuil d'endommagement optique. A cet effet, de nouvelles techniques de croissance ont été mises en œuvre pour diminuer la concentration des défauts intrinsèques, voire l'obtention de la stœchiométrie (caractérisée par un ratio molaire Li/Nb égal à 1 et, suivant les formules de structure lacunaire de LN, une concentration nulle des défauts intrinsèques directement reliés à la composition du cristal). Il est donc nécessaire d'étudier l'influence sur les propriétés physiques de la composition du cristal et donc de la concentration en défauts intrinsèques.

L'ajout d'un ion luminescent tel que Cr^{3+} introduit dans la matrice des défauts extrinsèques. Toutefois, en raison de la règle de compensation de charge, l'introduction de ces défauts induit un changement de la concentration en défauts intrinsèques.

Ces deux types de défauts influent donc l'un sur l'autre, et pour une caractérisation plus précise et complète, il est essentiel d'étudier et de caractériser des cristaux de LN pour différentes compositions et concentrations en chrome. Dans le cadre de notre étude, la spectroscopie de site a été la technique d'investigation choisie.

Introduction

Le niobate de lithium est un matériau largement employé pour des applications optiques grâce notamment à ses propriétés électrooptiques, photoréfractives et de matrice laser [Armenise 93, Krätzig 88, He 92].

Toutefois, jusqu'à présent, la plupart de ces applications utilisait des cristaux de composition congruente, qui correspond à la même composition dans le bain (m) que dans le cristal (c) $X_c = X_m = [\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Nb}]) = 48.6 \%$. La technique Czochralski était généralement utilisée pour l'obtention de ces cristaux de niobate de lithium. Pourtant, si on considère le diagramme de phase $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$, le niobate de lithium peut être obtenu pour des compositions inférieures à la congruence jusqu'à la stœchiométrie (composition dans le cristal $X_c = 50 \%$). Le niobate de lithium est donc caractérisé par une structure lacunaire conduisant à la présence de défauts intrinsèques qui sont régis par la règle de la compensation de charge.

La technique Czochralski ne permet toutefois pas d'obtenir des cristaux de niobate de lithium de composition stœchiométrique même pour des compositions dans le bain $X_m = 60 \%$ riches en Li [Malovichko 99]. A cet effet, de nouvelles techniques de croissance ont donc été mises en place ces dernières années : i) la technique d'équilibrage par transport de vapeur (VTE) où des cristaux de composition initialement congruente sont traités avec une poudre de LiNbO_3 riche en Li [Bordui 92], ii) la technique du double creuset [Kitamura 92] et iii) la croissance de cristaux à partir d'un bain dans lequel K_2O a été ajouté [Malovichko 93, Polgar 97]. En conséquence, un regain d'intérêt se porte sur la caractérisation des propriétés physiques de LiNbO_3 en fonction de la composition du cristal. Ainsi, l'effet de la non-stœchiométrie, liée aux défauts intrinsèques, sur les propriétés optiques [Wöhlecke 96] et la dynamique de site [Ridah 96] a été étudié.

Le dopage par des ions des éléments de transition ou des terres rares permet également de changer les propriétés de cristaux de LiNbO_3 purs en relation avec la formation de défauts extrinsèques. Le dopage par Cr^{3+} dans des cristaux de LiNbO_3 permet de rendre possible des expériences liées à la fluorescence. Par exemple, Qiu [Qiu 93] propose le niobate de lithium dopé Cr^{3+} comme candidat pour un laser solide accordable à température ambiante grâce à son intense et large bande de luminescence s'étendant de 770 à 1170 nm. Cet intervalle de longueur d'onde est intéressant notamment pour induire par Génération de Seconde Harmonique la longueur d'onde bleue nécessaire dans l'enregistrement d'hologrammes. Toutefois le faible seuil de dommage optique des cristaux de LiNbO_3 limite les applications technologiques. A cet effet, dans les lasers commerciaux, on codepe généralement LiNbO_3 avec des ions tels que Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} ... Mais la nouvelle possibilité d'obtenir des cristaux

de composition riche en Li donne une alternative à ce problème : l'augmentation du taux de Li dans le cristal pour s'approcher de la stœchiométrie diminue la concentration de défauts intrinsèques et devrait augmenter le seuil de dommage optique.

Notre étude dans ce mémoire concerne la caractérisation optique de cristaux de LiNbO_3 dopés Cr^{3+} ainsi que la détermination, l'analyse et l'interprétation de l'influence de la composition et de la concentration en chrome sur les propriétés optiques.

Dans le chapitre I, nous présentons dans un premier temps les données cristallographiques de LiNbO_3 . Ensuite nous nous intéressons plus particulièrement aux défauts intrinsèques en définissant la composition d'un cristal ainsi que la structure lacunaire de LiNbO_3 en envisageant les différents modèles proposés dans la littérature. Nous analysons ensuite le cas des défauts extrinsèques dans le cas du dopage par Cr^{3+} de cristaux de LiNbO_3 . Nous étudions les sites possibles d'occupation du Cr^{3+} ainsi que son influence sur la composition du cristal. En annexes, nous développons les techniques de croissance pour l'obtention de cristaux de LiNbO_3 de composition congruente et stœchiométrique ainsi que la détermination de la composition, notamment par la largeur des raies obtenues par diffusion Raman.

Le chapitre II est consacré à la caractérisation optique d'un cristal de niobate de lithium dopé chrome de composition proche de la stœchiométrie $X_c = 49.5 \%$ [Cr^{3+}] = 0.76 at. %. Ainsi on détermine les différents centres chrome par leur schéma de champ cristallin octaédrique et leurs différentes transitions optiques enregistrées en absorption, émission et excitation. Une analyse critique des interprétations données dans la littérature est fournie.

Le chapitre III s'intéresse à l'effet de la concentration et de la composition sur des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ de concentration en chrome et de composition variables. Dans un premier temps, on s'intéresse tout particulièrement aux spectres d'émission de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$. Nous analysons alors les variations induites par l'effet de la concentration et de la composition sur l'intensité, la largeur et la position des différentes raies. Ensuite, nous discutons les résultats de RPE obtenus par [Malovichko 99], dont le détail de l'étude est donné en annexe, sur les mêmes cristaux que ceux étudiés par spectroscopie optique et donnons alors une analyse comparée des résultats obtenus par ces deux techniques.

Chapitre I

Fond théorique à propos de
 LiNbO_3

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie quelques généralités d'ordre cristallographique. Ensuite nous étudions la notion de défaut intrinsèque qui nous conduit aux définitions de la composition et des modèles de structure lacunaire envisageables. Enfin nous traitons la notion de défaut extrinsèque dans le cas du cristal dopé en s'intéressant tout particulièrement au dopage par l'ion Cr³⁺. De plus nous avons ajouté en annexe les techniques de croissance de LiNbO₃ pour la composition congruente ou pour des compositions plus riches en Li (Annexe A) ainsi que les méthodes de caractérisation de la composition d'un cristal de LN ou dopé chrome (Annexe B)

I.1. Structure cristallographique

Le niobate de lithium (LiNbO_3) est un cristal transparent de 0.4 à 4 μm [Nassau 66], très stable face à l'attaque chimique. A température ambiante, il présente la structure rhomboédrique avec un groupe d'espace $R3c$ et un groupe ponctuel $3m$ (notation de Hermann-Mauguin) ou C_{3v} (notation de Schönflies). Ainsi le groupe ponctuel $3m$ possède pour éléments de symétrie un axe d'ordre 3 (axe C_3 avec une rotation de $2\pi/3$) dit trigonal ainsi qu'un ensemble de trois plans miroir contenant l'axe C_3 . Ces derniers sont représentés dans la figure I.1.

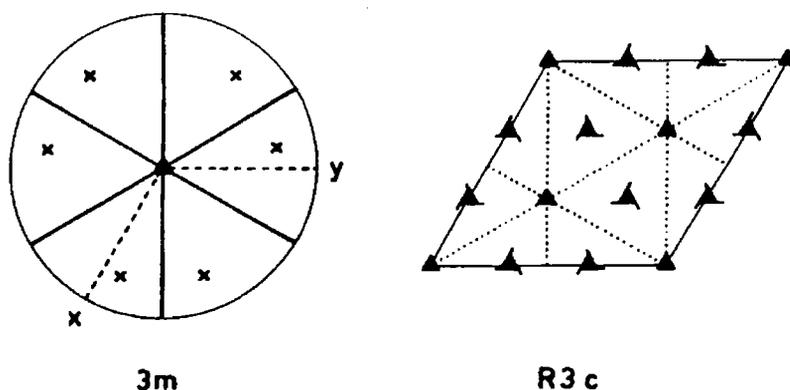


Figure I.1. Eléments de symétrie du groupe d'espace $R3c$ et du groupe ponctuel $3m$

Au dessus de la température de transition ($T_c = 1100 - 1200$ °C) et en dessous de la température de fusion, le cristal de niobate de lithium est dans une phase paraélectrique et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ avec une symétrie ponctuelle $3\bar{m}$. L'arrangement des cations peut être visualisé en prenant une colonne arbitraire suivant l'axe cristallographique c qui correspond à l'axe C_3 sur la figure I.2.

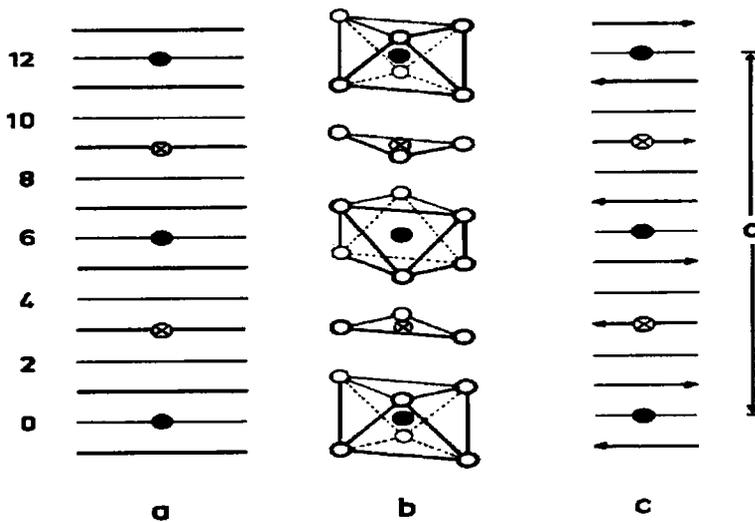


Figure I.2. – Agencement des plans d'ions suivant l'axe c dans LiNbO_3 dans la phase paraélectrique (● Nb, ⊗ Li, ○ O)

Les oxygènes se trouvent ainsi dans les plans 1, 3, 5, 7, 9 et 11 tandis qu'il y a une alternance des cations, les Nb se situant dans les plans 0, 6, 12 et les Li dans les plans 3 et 9. Chaque atome Nb est entouré de deux triangles d'oxygène de sommets opposés formant ainsi un octaèdre. L'atome de Li est situé au centre du triangle d'oxygène. De plus, les triangles d'oxygène sont alternativement tournés de 180° le long de l'axe c .

En dessous de T_c , le cristal de niobate de lithium est dans une phase ferroélectrique $R3c$ de plus basse symétrie. Cette phase (figure I.3.) est caractérisée par un déplacement des ions Li et Nb selon l'axe c .

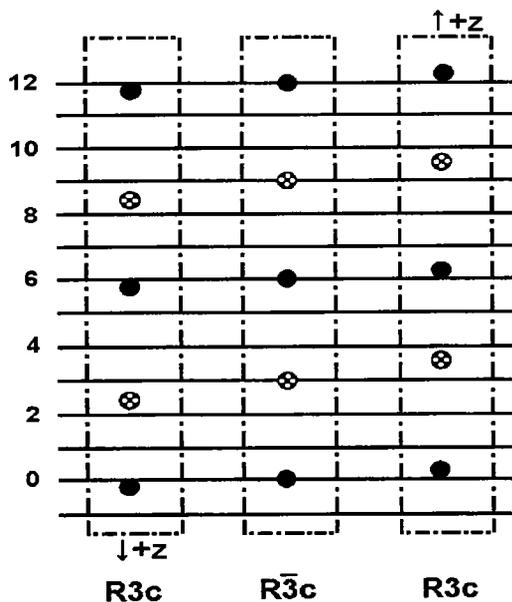


Figure I.3. – Déplacement des cations dans LiNbO_3 lors du passage de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique (● Nb, ⊗ Li).

Li et Nb occupent alors à peu près les centres d'octaèdres d'oxygène et laissent place à un octaèdre de centre vacant appelé lacune structurale ou lacune interstitielle. Les triangles d'oxygène sont légèrement tournés l'un par rapport à l'autre par un angle α ($\alpha = 3^\circ 49'$ pour l'octaèdre de Li et $41'$ pour celui de niobium), rendant les octaèdres distordus, plus particulièrement celui occupé par le cation Li. La séquence des sites d'occupation suivant l'axe c devient alors Nb □ Li Nb □ ... où □ représente l'octaèdre vacant.

La figure I.4. donne le schéma de structure de LiNbO_3 en précisant particulièrement les sites octaédriques et tétraédriques.

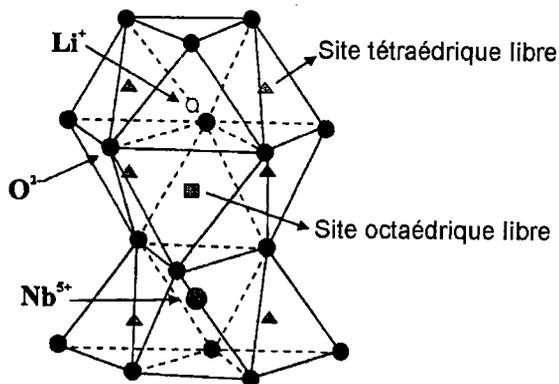
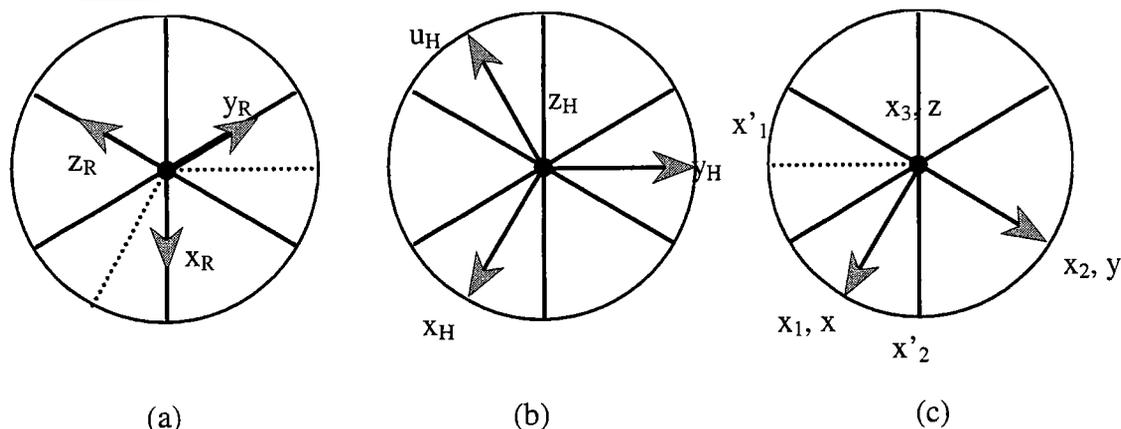


Figure I.4. - LiNbO_3 : schéma de structure : sites possibles de substitution cationique

La figure (I.5.) montre les trois systèmes d'axes conventionnels correspondant aux cellules trigonale, hexagonale et orthohexagonale légèrement déformée.

Dans le cas de la maille hexagonale les axes sont choisis perpendiculaires aux miroirs.

Pour la description des applications physiques, on préfère la maille orthohexagonale: les axes de la cellule sont orthogonaux mais différents en longueur. x_3 (z_{OH}) et x_2 (y_{OH} dans le plan du miroir). x_1 est choisi perpendiculaire à x_2 et à x_3 tel que x_1 , x_2 et x_3 forment un trièdre direct et tel que la direction de x_1 coïncide avec celle de x_{H} du système hexagonal ou tourné de 60° de x_{H} (image en pointillés sur la figure (I.5a.)). Tous les tenseurs des propriétés physiques sont donnés selon ce système d'axes.


 Figure 1.5. – Convention d'axes dans LiNbO_3

Afin de mieux caractériser le cristal de niobate de lithium, les paramètres de maille sont donnés dans le tableau I.1 ainsi que les distances entre les cations et les oxygènes pour un cristal à température ambiante obtenus par Hsu et collaborateurs [Hsu 97] par rayonnement synchrotron.

Positions des atomes dans la maille (Nb pris pour origine)			
Nb	0	0	-0.0010 (2)
O	0.04751(5)	0.34301(5)	0.0625
Li	0	0	0.2806(4)
Paramètres de maille (axes hexagonaux de référence)			
$a = b = 5.148(3) \text{ \AA}$	$c = 13.863(3) \text{ \AA}$	$\Rightarrow V = 318.2(4) \text{ \AA}^3$	
Distances interatomiques en \AA			
Nb – Nb	3.765 (5)	Nb – O	1.876(4)
Li – Li	3.765 (5)		2.130(5)
Nb – Li	3.028(6)	Li – O	2.063(3)
	3.058(22)		2.245(6)
	3.372(3)		3.291(2)
	3.904(6)		3.449(8)

Tableau I.1. – Données cristallographiques sur un cristal de LiNbO_3 de composition congruente. [Hsu 97]

Toutefois, ces valeurs données ci-dessus ne se rapportent qu'à un cristal de composition congruente. En fait la formule chimique LiNbO_3 ne permet pas de représenter la structure lacunaire de ce cristal qui peut exister dans un large éventail de composition. En conséquence, les caractéristiques cristallographiques telles que les paramètres de maille, distances cation – anion ... mais aussi les propriétés physiques peuvent évoluer en fonction de

la composition. Il est donc essentiel maintenant de se pencher sur cette caractéristique des cristaux de niobate de lithium.

Pour obtenir un cristal congruent, on utilise classiquement la technique de croissance dite de Czochralski. Cette technique permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité optique si on prend certaines précautions. Cette partie est particulièrement développée dans l'annexe A traitant de la cristallogenèse de LiNbO_3 .

I.2. Défauts intrinsèques

I.2.1. Origine des défauts intrinsèques

La figure I.6. représente le diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ en fonction de la température. La phase notée III correspond au niobate de lithium (LiNbO_3) et est précisée dans la figure I.7.

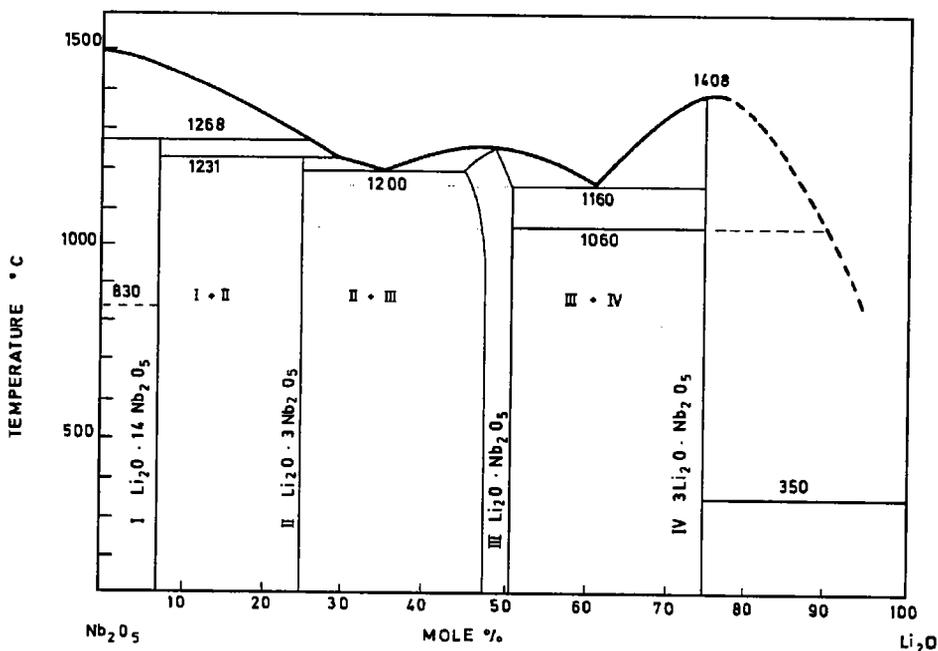


Figure I.6. – Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. [Svaasand 73]

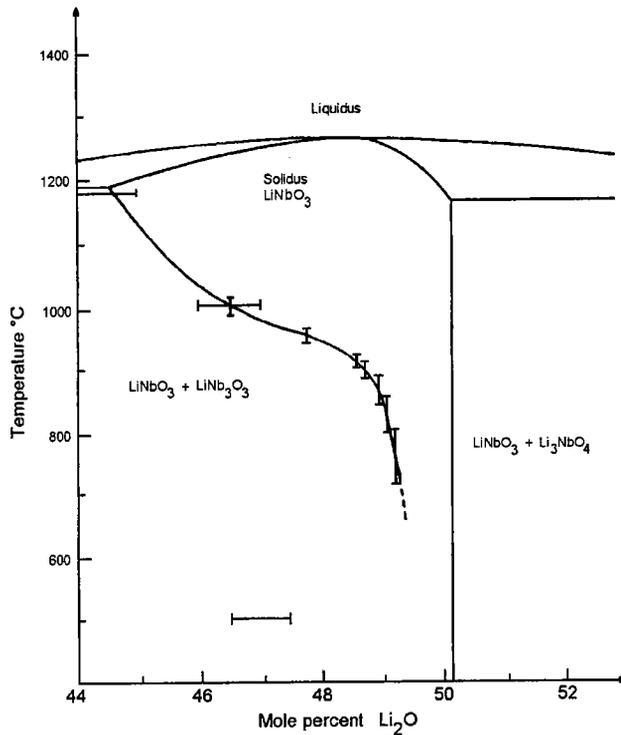


Figure I.7. – Diagramme de phase de la zone d'existence de LiNbO_3 [Svaasand 74]

On constate que les cristaux de LiNbO_3 existent dans un large intervalle de composition pouvant s'étendre de 45 à 50 % de Li_2O vers 1200 °C. Deux compositions particulières sont :

- ❖ La composition congruente à environ 48.6 % où les courbes de liquidus et de solidus se rejoignent à une température maximale.
- ❖ La composition stœchiométrique qui correspond à une quantité identique en Li et en Nb dans le cristal.

Afin de mieux décrire correctement la structure lacunaire des cristaux de niobate de lithium, tout modèle doit tenir compte des faits suivant :

- ◆ De larges déviations du ratio $\text{Li/Nb} = 1$ se produisent et sont même énergétiquement favorisées.
- ◆ Les déviations du ratio $\text{Li/Nb} = 1$ se retrouvent uniquement du côté pauvre en Li du diagramme de phase.
- ◆ Un mécanisme de compensation de charge doit expliquer le déficit en Li dans le cristal.
- ◆ A haute température, il y a échange d'oxygène entre le cristal et l'atmosphère ambiante.

1.2.2. Classification des défauts

On distingue essentiellement quatre classes de défauts :

1. Les défauts tridimensionnels qui correspondent à des inclusions qui sont des blocs de solide, gaz ou liquide. Ils sont à éviter quelle que soit l'application envisagée. Dans le cas de LiNbO_3 , on peut trouver des inclusions de gaz dans la boule que l'on évite lors de la découpe du cristal.

2. Les défauts plan ou en feuillet (sheet defects) qui comprennent par exemple les joints de grain.

3. Les défauts linéaires qui comprennent les dislocations vis (screw) ou en coin (edge). Ces deux types de défauts peuvent se présenter lors de la croissance cristalline. On peut les caractériser par des techniques simples comme une attaque chimique qui met en évidence les figures d'attaque de ces défauts lorsqu'ils arrivent à la surface du cristal. On peut tenter de diminuer la contribution de tels défauts en pratiquant des techniques telles que l'« annealing » ou recuit : on réchauffe à des hautes températures ($T \approx 800 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) une zone de la boule que l'on déplace lentement. Bien que la thermodynamique prévoit que ce type de défauts ne soit pas stable à l'équilibre, ils sont très difficiles à éliminer. Toutefois, outre la qualité optique médiocre du matériau obtenu, ce type de défauts favorise énergétiquement l'introduction dans le cristal d'impuretés.

4. Les défauts ponctuels : ceux-ci comprennent des atomes manquant dans la maille (lacune ou défaut de Schottky), des atomes placés dans la maille soit sur un mauvais site formant une antistructure (par exemple, Nb se trouvant en site Li) ou en position interstitielle (défaut de Frenkel). Cette catégorie comprend également les atomes d'impureté, qu'ils soient dans un site ou en interstitiel.

1.2.3. Formalisme

Dans le cas des défauts ponctuels, la notation proposée par Kröger et Vink [Kröger 56] est très largement utilisée, notamment pour appliquer la règle de la compensation de charge qui implique que le cristal est électriquement neutre.

On l'écrit sous la forme A_B^C où A est l'ion considéré, B le site occupé par cet ion et C la charge relative de cet ion par rapport au site d'occupation.

♣ Concernant l'ion considéré A, il peut être un élément constitutif du matériau (Li, Nb ou O dans notre cas) ou une impureté. Dans le cas où on a un ion manquant par rapport au schéma de structure de la figure I.4, on se trouve dans le cas d'une lacune notée V.

♣ Concernant le site d'occupation, si on se réfère à la figure I.4., on peut envisager que l'ion A remplace Li, Nb, O ou se situe dans une cavité octaédrique (notée V_{oct} ou V) ou une cavité tétraédrique (notée V_{tet}). Si l'ion A ne se trouve dans aucun de ces sites, il est alors en position interstitielle (notée I).

♣ Concernant la charge relative C de l'ion, on la calcule en soustrayant le degré d'oxydation de l'ion A à la charge correspondant à l'ion occupant le site du schéma de structure

- ◆ Si la charge relative C est négative, on écrit la valeur suivie de '.
- ◆ Si la charge relative C est positive, on écrit la valeur suivie de °.
- ◆ Si la charge relative C est nulle, on écrit x ou le plus souvent on s'abstient de mettre un symbole.

Le tableau I.2. donne des exemples de différents cas qui peuvent se présenter

Cas	Notation	Cas	Notation
Nb en site Nb avec degré d'oxydation +5	Nb_{Nb}^x	Nb en site Li avec degré d'oxydation +5	$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4^\circ}$
Nb en site Nb avec degré d'oxydation +4	Nb'_{Nb}	Li en site Nb avec degré d'oxydation +1	$\text{Li}_{\text{Nb}}^{4'}$
Nb en site interstitiel avec degré d'oxydation +5	$\text{Nb}_I^{5^\circ}$	Li en site interstitiel avec degré d'oxydation +1	Li_V°
Lacune de niobium	$V_{\text{Nb}}^{5^\circ}$	Lacune de lithium	V_{Li}'
Lacune d'oxygène	$V_{\text{O}}^{\circ\circ}$	Chrome en site Li de degré d'oxydation +3	$\text{Cr}_{\text{Li}}^{2^\circ}$
Chrome en site Nb avec degré d'oxydation +3	$\text{Cr}_{\text{Nb}}^{2'}$	Chrome en site interstitiel avec degré d'oxydation +3	$\text{Cr}_I^{3^\circ}$

Tableau I.2. – Exemples de défauts intrinsèques et extrinsèques suivant la notation de

[Kröger 56]

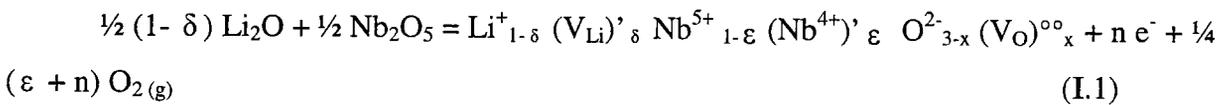
1.2.4. Modèles de structure lacunaire

Afin d'expliquer la structure lacunaire des cristaux de niobate de lithium, on ne tient compte que des défauts ponctuels. On élimine les impuretés qui idéalement ne devraient pas se trouver dans le cristal mais qui en réalité se comptent en parties par million (ppm).

Les différents modèles proposés considèrent que le cristal de niobate de lithium met en jeu essentiellement des liaisons ioniques : on considère donc plutôt que chaque ion a un degré d'oxydation entier (ainsi Li a un degré d'oxydation +1, Nb +5 et O -2).

1.2.4.1. Modèle de Fay ou des lacunes d'oxygène

Un premier modèle fut proposé en se basant sur des mesures de conductivité électrique et un changement de couleur en milieu réducteur ou oxydant sur un cristal de LN congruent. Ainsi, procéder au recuit du cristal dans une atmosphère riche en azote ou sous vide (atmosphère réductrice) à 1000 °C conduit à un cristal opaque en quelques minutes [Glass 72]. Par contre, si la même opération se fait dans une atmosphère riche en oxygène (atmosphère oxydante), le cristal devient très transparent. Cette nouvelle bande d'absorption conduisant à l'opacité du cristal a été attribuée aux ions Nb^{4+} . Des mesures de conductivité électrique [Bergman 68, Jorgensen 69] ont montré que cette dernière variait proportionnellement en fonction de la pression en oxygène $(\text{P}_{\text{O}_2})^{-1/4}$. Cette dépendance a été expliquée en terme de lacunes d'oxygène. En conséquence, Fay et collaborateurs [Fay 68] proposèrent pour un cristal de LN réduit la réaction suivante :



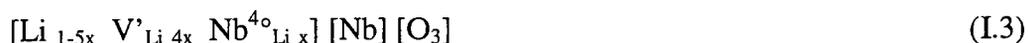
Pour un cristal complètement oxydé, on obtient :



Ce modèle comprenant une matrice Nb idéale et une compensation de charge par des lacunes de lithium et d'oxygène a été mis en défaut par des mesures de paramètres de maille et de densité sur des échantillons de LN de différentes compositions [Lerner 68]. Entre autre, le modèle de Fay [Fay 68] prédit des paramètres de maille plus petits pour la composition congruente que pour une composition proche de la stœchiométrie alors que Lerner et collaborateurs [Lerner 68] prouvèrent le contraire.

I.2.4.2. Modèle de Lerner ou des lacunes de lithium

Ils proposèrent le modèle suivant où on considère que le déficit en Li est dû à des Nb en site Li (appelé également niobium antisite) avec une compensation de charge avec des lacunes de Li.

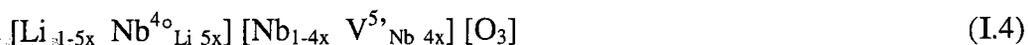


La figure I.7 représente l'arrangement des cations suivant l'axe z du modèle de lacune de lithium

I.2.4.3. Modèle d'Abrahams ou des lacunes de niobium

Un autre modèle de structure lacunaire des cristaux de LN a également été proposé par Abrahams et collaborateurs [Abrahams 86], par une analyse précise d'un cristal congruent de LN par diffraction X, en retenant également l'hypothèse des niobium en antisite mais compensés cette fois par des lacunes de niobium.

On peut alors écrire la formule suivante :



Ces deux derniers modèles sont maintenant les plus largement utilisés dans la littérature lorsqu'on tient compte de la structure de défaut de LN.

La figure I.8. représente l'arrangement des cations suivant l'axe z pour le modèle à lacunes de niobium.

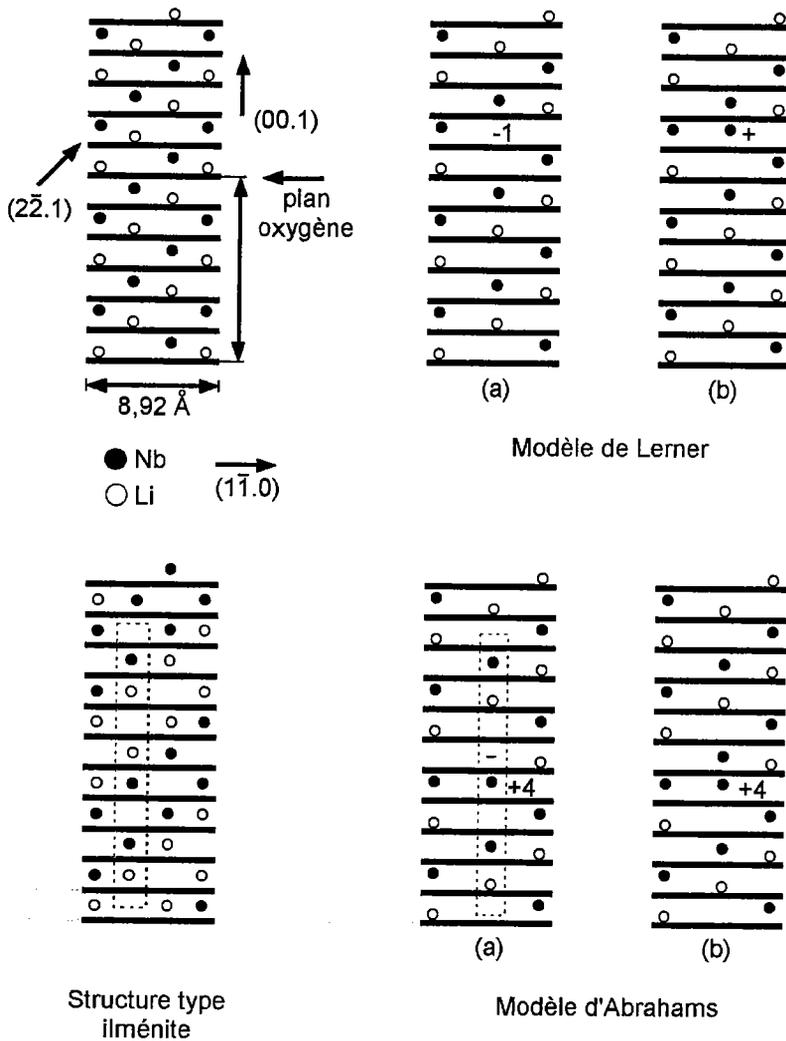


Figure I.8.- Agencement des cations suivant le modèle de structure lacunaire envisagé

I.2.4.4. Structure ilménite

Constatant par un calcul dit de la couronne (« shell » en anglais) que la présence de lacunes de niobium est énergétiquement défavorable, Donnerberg et collaborateurs [Donnerberg 91] proposèrent la présence de séquences de structure ilménite favorisées par le réarrangement des cations (cette structure se distingue particulièrement de celle de LN par l'arrangement des cations suivant l'axe z (figure I.8. structure ilménite)).

Si on considère que la structure ilménite est particulièrement plus stable au niveau de la séquence interrompue par le défaut intrinsèque, les niobium antisites ainsi que les lacunes de niobium sont alors perçus comme des lacunes de lithium dans cette dernière structure.

1.2.5. Définition de la composition

Etant donné que la structure lacunaire de LiNbO_3 ne semble pas être reliée aux oxygènes, on la caractérise par un ratio des concentrations des cations en présence, c'est à dire

$$R_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]} \text{ ou} \quad (\text{I.5})$$

$$X_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]} \quad (\text{I.6})$$

Où j correspond à m s'il est défini dans le bain de croissance (melt) et à c s'il est défini dans le cristal. R_m ou X_m sont égaux à R_c ou X_c uniquement dans le cas de la composition congruente.

Un moyen de déterminer les défauts intrinsèques impliqués dans la structure lacunaire du cristal est de réduire le cristal par irradiation X ou électronique et d'étudier les spectres d'absorption et de résonance électron-spin (ESR) résultants en fonction de la température. L'intérêt de l'irradiation est la création de centres colorés donnant des bandes d'absorption dans les longueurs d'onde du visible. L'ESR permet de déterminer l'état de polarisation du défaut impliqué en appliquant un champ magnétique selon une certaine direction. Ainsi un cristal de LN réduit possède une bande d'absorption à 2.5 e.V qui a été attribuée dans un premier temps à O^\cdot . Toutefois aucun signal ESR n'accompagne cette bande et le cristal réduit est donc essentiellement diamagnétique. Cette bande d'absorption ne peut donc pas être attribuée à de simples polarons tels que O^\cdot et Schirmer et collaborateurs [Schirmer 91] proposèrent ainsi une paire d'électrons piégée sur les bipolarons $\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}$ formant $(\text{Nb}'_{\text{Nb}} \text{Nb}^{3\circ}_{\text{Li}})^{2\circ}$. Après illumination apparaît une bande à 1.6 e.V assignée à de simples polarons Nb^{4+} . Par le modèle de la couronne, Donnerberg et collaborateurs [Donnerberg 91] précisent que ce polaron est un niobium en antisite formant $\text{Nb}^{3\circ}_{\text{Li}}$ dans le cristal réduit. Concernant les lacunes d'oxygène, les expériences d'absorption couplées à celles d'ESR ainsi que les calculs menés par Donnerberg et collaborateurs [Donnerberg 91] ne permettent pas de mettre en évidence de tels défauts. Ces résultats confirment que les modèles de structure lacunaire se basant sur des niobium antisites et des lacunes cationiques semblent les plus raisonnables en regard de l'état de l'art actuel.

Le tableau I.3. récapitule les différents défauts intrinsèques mis en jeu dans les modèles de lacunes d'oxygène, de lacunes de lithium et de lacunes de niobium. Il présente également les rapports X et R caractérisant la composition ainsi que leur évolution en fonction

du paramètre x lié à la concentration de défauts intrinsèques. On constate que $\frac{dX}{dx}$ ainsi que

$\frac{dR}{dx}$ diminuent pour x croissant, ce qui signifie que bien sur la composition diminue lorsque la

concentration en défauts intrinsèques augmente.

Modèle	Formules	X	R	Nb _{Nb}	Li _{Li}	O _O	Nb _{Li}	V _{Li}	V _{Nb}	V _O	$\frac{dX}{dx}$
Fay	$[\text{Li}_{1-2x} \text{V}'_{\text{Li} 2x}] [\text{Nb}] [\text{O}_{3-x} \text{V}^{\circ\circ}_{\text{O} x}]$	$\frac{1-2x}{2-2x}$	1-2x	1	1-2x	3-x	0	2x	0	x	-
Lerner	$[\text{Li}_{1-5x} \text{V}'_{\text{Li} 4x} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li} x}] [\text{Nb}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x}{2-4x}$	$\frac{1-5x}{1+x}$	1	1-5x	3	X	4x	0	0	-
Abrahams	$[\text{Li}_{1-5x} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li} 5x}] [\text{Nb}_{1-4x} \text{V}^{\circ}_{\text{Nb} 4x}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x}{2-4x}$	$\frac{1-5x}{1+x}$	1-4x	1-5x	3	5x	0	4x	0	-

Tableau I. 3. – Evolution des concentrations en défauts intrinsèques et de la composition en fonction des modèles de structure lacunaire envisagés.

Etant donné que le niobate de lithium est un matériau qui existe sur une vaste plage de composition, ses propriétés physiques peuvent varier en fonction du taux de Li dans le cristal. Il est essentiel de caractériser correctement la composition d'un cristal de LiNbO_3 . Ceci est l'objet de l'annexe B.

Afin d'obtenir des cristaux de niobate de lithium riches en Li, voire de composition stœchiométrique, des techniques de croissance différentes de Czochralski ont été employées ou mises au point. Cette partie est traitée dans l'Annexe A.

1.3. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques sont dus à l'addition dans la matrice LN d'éléments autres que le lithium, le niobium et l'oxygène. Ces défauts peuvent être désirés et, dans ce cas, on les qualifie de dopants. Si l'ajout d'éléments autres que ceux constitutifs de LN ne sont pas désirés, on parle alors d'impuretés.

1.3.1. Généralités sur des impuretés présentes dans LiNbO_3

Malgré toutes les précautions prises pour obtenir un cristal de LiNbO_3 , on ne peut empêcher la présence d'impuretés. Le tableau I.4. présente les ordres de grandeur d'impuretés trouvés dans différents cristaux de LiNbO_3 par spectroscopie de masse [Räuber 78].

Impuretés	Concentration (ppm)	Impuretés	Concentration (ppm)
B	10 – 50	Ca	1 – 5
C	100 – 500	Cr	1 – 3
F	2 – 20	Fe	2 – 10
Na	5 – 50	Cu	0.5 – 2
Mg	1 – 100	Zn	0.5 – 5
Al	5 – 50	Mo	2
Si	30 – 100	W	0.5 – 3
Cl	50 – 500	Pt	1 – 3
K	1 – 5	Ta	20 – 100

Tableau I.4. – Concentrations d'impuretés trouvées dans des cristaux de LiNbO_3

[Räuber 78].

I.3.1.1. Cas de OH

La présence d'hydrogène est également inhérente à tout cristal de LN. On le trouve sous forme de l'hydroxyde OH^- sur des sites oxygène de la matrice de LN. On le trouve généralement dans des concentrations inférieures à 20 ppm et peut provenir soit des matériaux de départ ou du processus de croissance cristalline. OH^- conduit à la formation de bandes d'absorption dans l'infrarouge.

La figure I.9. présente le spectre d'absorption infrarouge de cristaux de niobate de lithium de composition congruente, de composition dite « stœchiométrique » (cristal obtenu par la technique VTE) et un cristal congruent sur lequel a été effectué un échange de protons.

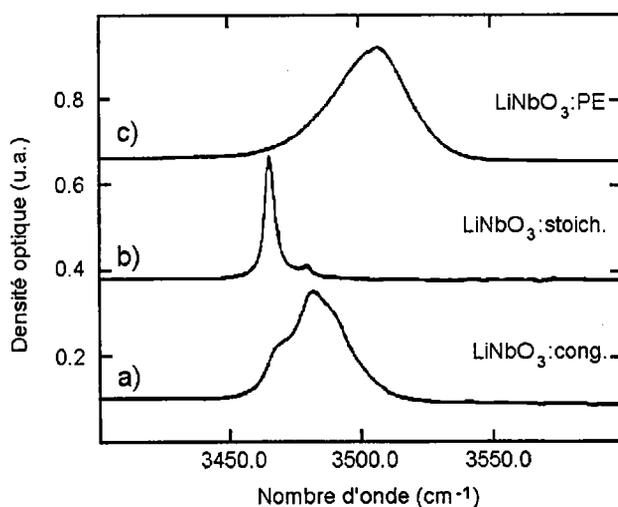


Figure I.9. – Spectres d'absorption infrarouge sur des cristaux de niobate de lithium a, composition congruente b, composition dite « stœchiométrique » (VTE) c, échange proton (Gröne 95)

On constate qu'on obtient trois spectres différents pour les trois cristaux considérés. Pour le cristal de LN ayant subi un échange de proton, on obtient une large bande dont le maximum se trouve à 3508 cm^{-1} . Pour le cristal dit « stœchiométrique », on trouve un pic fin intense à 3466 cm^{-1} et un de plus faible intensité à 3484 cm^{-1} . Par contre, pour le cristal congruent, on trouve une large bande à 3484 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement vers 3466 cm^{-1} . Concernant le cristal de LN ayant subi un échange de proton, le spectre infrarouge est différent des deux autres en terme de maximum d'intensité ou de forme de la bande : le mode de vibration de OH^- correspondant est donc différent de ceux mis en évidence dans les cristaux congruents et « stœchiométriques ». Pour les cristaux congruents et « stœchiométriques », on retrouve les même modes de vibration de OH^- mais dans des proportions différentes : il y a donc des modes de vibration privilégiés de OH^- en fonction de la quantité de Li dans le cristal. Ainsi l'enregistrement du spectre infrarouge de cristaux de niobate de lithium permet déjà de donner qualitativement la composition du cristal de LN.

La figure I.10. présente l'effet de la concentration en chrome sur un cristal de LN : Cr de composition proche de la stœchiométrie ($X_c = 49.5 \%$) sur le spectre d'absorption infrarouge.

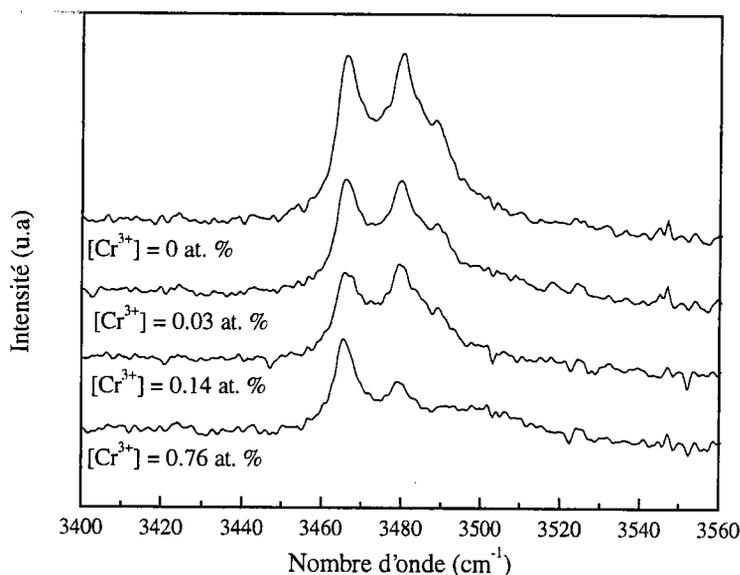


Figure I.10. – Spectre d'absorption infrarouge pour des cristaux de LN :Cr ($X_c = 49.5 \%$) avec différentes concentrations en chrome.

Pour cette composition, les deux modes de vibration OH^- détectés précédemment sont dans des proportions équivalentes mais on remarque également d'autres modes de vibration à plus haute énergie, notamment à 3490 cm^{-1} . Si on augmente la concentration en chrome, on ne perçoit pas de changements dans la proportion des deux modes principaux à part pour la plus forte concentration (0.76 at. %). Il semble donc que le dopage par le chrome n'affecte pas les modes de vibration OH^- pour les faibles concentrations en chrome.

La présence des hydroxydes OH^- doit donc être contrôlée et si possible diminuée pour des applications dans l'infra-rouge.

I.3.1.2. Cas du fer

Le fer est un élément qui permet d'augmenter l'effet photoréfractif dans LiNbO_3 [Clark 73, Raüber 78, Schirmer 91, Krätzig 88]. Ainsi il a été montré que le dopage par le fer de LiNbO_3 permet d'augmenter le courant photovoltaïque [Festl 82]. Par spectroscopie Mössbauer, il a été trouvé que le fer ne se trouve dans LiNbO_3 que sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+} et qu'il n'occupe, sous ces deux degrés d'oxydation, qu'un seul et même site de la matrice LN [Keune 75]. La présence et la caractérisation du fer dans le niobate de lithium sont également l'objet d'études avec d'autres techniques telles que, entre autres, l'ESR et la RPE [Malovichko 93b, Malovichko 94, Malovichko 99]. Il est à noter que les cristaux de niobate de lithium dopés chrome, que nous étudions par spectroscopie, ont révélé par RPE la présence de l'ion Fe^{3+} , particulièrement dans un cristal « stoechiométrique » de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ [Malovichko 99]. Ce sujet sera plus approfondi dans le chapitre III, notamment dans la partie traitant de la comparaison des résultats obtenus en RPE et par voie optique sur une même gamme d'échantillons de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ de compositions et de concentrations en chrome différentes.

Finalement, on voit que l'application désirée impose une certaine qualité du cristal ainsi que le choix du dopant suivant les propriétés physiques impliquées.

I.3.2. Critères de sélection pour l'occupation d'un dopant dans la matrice LiNbO_3

Si on excepte des techniques de dopage telles que le bombardement du cristal par un certain élément, l'incorporation de cations se fait plutôt sous la forme de substitution. Le

cation dopant se substitue généralement dans une cavité tétraédrique ou octaédrique, c'est à dire pour ce dernier cas des sites Li, Nb ou site lacune structurale.

Selon Nassau et Weller [Nassau 67], l'incorporation d'une impureté ou d'un dopant est gouvernée par quatre facteurs :

1. la taille du cation ajouté comparée à celle des cations présents dans un cristal pur,
2. la différence de charge entre l'impureté et l'ion substitué,
3. le caractère covalent des liaisons,
4. la coordination.

Le tableau I.5. reporte quelques données chimiques relatives aux éléments présents dans LiNbO_3 , ainsi que Cr^{3+} , qui nous permettent de déterminer le site privilégié d'incorporation d'un dopant dans la matrice LN.

Elément	Degré d'oxydation	Rayon ionique (Å)	Electronégativité
Li	+1	0.6	0.98
Nb	+5	0.7	1.6
O	-2	1.4	3.44
Cr	+3	0.69	1.66

Tableau I.5. – Données relatives aux principaux éléments présents dans LiNbO_3 : Cr [Arnaud 88]

Dans le cas de LN, Li^+ et Nb^{5+} ont sensiblement le même rayon ionique et occupent des cavités octaédriques plus ou moins déformées. Par conséquent, ils ont une coordination de 6 et forment les entités $(\text{LiO}_6)^{11-}$ et $(\text{NbO}_6)^{7-}$. Ces deux facteurs ne seront pas décisifs dans le choix du site d'occupation du cation étranger. Comme les liaisons Nb - O ont un caractère plus covalent que Li - O, on peut s'attendre a priori que les cations, ayant sensiblement la même configuration électronique ainsi que la même charge que Nb^{5+} (Nb : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^4$, donc Nb^{5+} a la même configuration énergétique très stable que le gaz rare, Kr), donnent lieu également à un caractère covalent prononcé. On peut donc s'attendre à ce que des ions tels que Ta^{5+} , Ti^{4+} et V^{5+} occupent plutôt des sites Nb dans LN.

1.3.3. Cas du Cr^{3+} dans la matrice LiNbO_3

Toutefois, le site d'occupation de cations tels que Cr^{3+} devient difficile à déterminer car on a la même différence de charge si Cr^{3+} occupe un site Li ou un site Nb et Cr^{3+} a

sensiblement le même rayon ionique que Li^+ et Nb^{5+} . Si on considère l'électronégativité de l'ion Cr^{3+} (1.66), on constate que celle-ci est très proche de celle de Nb^{5+} et augure d'une liaison plutôt covalente. Cette analyse a poussé Glass [Glass 69] à attribuer le site d'occupation du Cr^{3+} à celui de Nb^{5+} . Toutefois, cette attribution est loin d'être définitive. Par des techniques d'investigations spectroscopiques ou radiospectroscopiques, le cation Cr^{3+} a été aussi bien attribué à des sites Li ou Nb [Malovichko 99].

Si on ajoute un ion dans le cristal de LiNbO_3 , on doit tenir compte du mécanisme de compensation de charge afin que le cristal reste électriquement neutre. Dans le cas de Cr^{3+} , celui-ci peut se placer dans les sites suivant : site Li, site Nb, lacune structurale, cavité tétraédrique et position interstitielle. Pour des raisons de coordination, la cavité tétraédrique et la position interstitielle semblent de mauvais candidats pour l'occupation de Cr^{3+} pour de faibles dopages (< 1 at. %). Ces deux possibilités n'ont jamais été retenues dans la littérature. Quant à la lacune structurale, la différence de charge entre le site et l'ion Cr^{3+} est plus grande qu'avec les sites Li et Nb, en conséquence ce site semble peu favorable pour le Cr^{3+} dans le cristal de LiNbO_3 bien que certaines études le proposent.

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'effet du dopage par Cr^{3+} sur le niobate de lithium. Pour cela, on considère les deux modèles de structure lacunaire les plus couramment employés : le modèle de lacunes de niobium et celui de lacunes de lithium. On considère que le chrome (ajouté suivant une quantité y) se substitue soit en site Li ou Nb et que la compensation de charge s'effectue soit par les niobium antisites, les lacunes cationiques ou le chrome dans un site différent. On présente alors les nouveaux rapports définissant la composition X et R dus à l'ajout de chrome ainsi que l'évolution des différents défauts intrinsèques et des rapports X et R. Dans le cas de l'évolution des rapports X et R, - signifie que le rapport diminue en fonction de y alors que le signe + signifie que le rapport augmente. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau I.6.

	Site d'occupation du Cr^{3+}	Compensation de charge	Modèle envisagé	X	R	$\Delta\text{Nb}_{\text{Nb}}$	$\Delta\text{Li}_{\text{Li}}$	$\Delta\text{Nb}_{\text{Li}}$	$\frac{\Delta}{(\text{V}_{\text{Li}}/\text{V}_{\text{Nb}})}$	$\frac{dX}{dy}$	$\frac{dR}{dy}$
Modèle d'Abrahams (modèle des lacunes de niobium)											
1	Li	Nb_{Li}	$[\text{Li}_{1-5x-y} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } 5x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Li } 2y}] [\text{Nb}_{1-4x} \text{V}^{5\circ}_{\text{Nb } 4x}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-y}{2-4x-2y}$	$\frac{1-5x-y}{1+x-y}$	0	-y	-y	0	-	-
2	Li	V_{Nb}	$[\text{Li}_{1-5x-5y} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } 5x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Li } 5y}] [\text{Nb}_{1-4x-2y} \text{V}^{5\circ}_{\text{Nb } 4x+2y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-5y}{2-4x-7y}$	$\frac{1-5x-5y}{1+x-2y}$	-2y	-5y	0	+2y	-	-
3	Nb	Nb_{Li}	$[\text{Li}_{1-5x-y} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } 5x+y}] [\text{Nb}_{1-4x-2y} \text{V}^{5\circ}_{\text{Nb } 4x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Nb } 2y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-y}{2-4x-2y}$	$\frac{1-5x-y}{1+x-y}$	-2y	-y	+y	0	-	-
4	Nb	V_{Nb}	$[\text{Li}_{1-5x} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } 5x}] [\text{Nb}_{1-4x-3y} \text{V}^{5\circ}_{\text{Nb } 4x-2y} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Nb } 5y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x}{2-4x-3y}$	$\frac{1-5x}{1+x-3y}$	-3y	0	0	-2y	+	+
5	Li	Cr_{Nb}	$[\text{Li}_{1-5x-y} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } 5x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Li } y}] [\text{Nb}_{1-4x-y} \text{V}^{5\circ}_{\text{Nb } 4x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Nb } y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-y}{2-4x-2y}$	$\frac{1-5x-y}{1+x-y}$	-y	-y	0	0	-	-
Modèle de Lerner (modèle des lacunes de lithium)											
6	Li	Nb_{Li}	$[\text{Li}_{1-5x-y} \text{V}'_{\text{Li } 4x} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } x-y} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Li } 2y}] [\text{Nb}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-y}{2-4x-2y}$	$\frac{1-5x-y}{1+x-y}$	0	-y	-y	0	-	-
7	Li	V_{Li}	$[\text{Li}_{1-5x-3y} \text{V}'_{\text{Li } 4x+2y} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Li } y}] [\text{Nb}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-3y}{2-4x-3y}$	$\frac{1-5x-3y}{1+x}$	0	-3y	0	+2y	-	-
8	Nb	Nb_{Li}	$[\text{Li}_{1-5x-y} \text{V}'_{\text{Li } 4x} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } x+y}] [\text{Nb}_{1-2y} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Nb } 2y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-y}{2-4x-2y}$	$\frac{1-5x-y}{1+x-y}$	-2y	-y	+y	0	-	-
9	Nb	V_{Li}	$[\text{Li}_{1-5x-2y} \text{V}'_{\text{Li } 4x-2y} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } x}] [\text{Nb}_{1-y} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Nb } y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x+2y}{2-4x+y}$	$\frac{1-5x+2y}{1+x-y}$	-y	-2y	0	-2y	+	+
10	Li	Cr_{Nb}	$[\text{Li}_{1-5x-y} \text{V}'_{\text{Li } 4x} \text{Nb}^{4\circ}_{\text{Li } x} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Li } y}] [\text{Nb}_{1-y} \text{Cr}^{2\circ}_{\text{Nb } y}] [\text{O}_3]$	$\frac{1-5x-y}{2-4x-2y}$	$\frac{1-5x-y}{1+x-y}$	-y	-y	0	0	-	-

Tableau I.6. – Evolution des rapports X et R caractérisant la composition et les éléments constitutifs de LiNbO_3 en fonction du modèle envisagé, du site d'occupation du Cr^{3+} et la compensation de charge mise en jeu.

On constate que, quelque soit le site d'occupation du chrome, le modèle de structure lacunaire et la compensation de charge mise en jeu, les rapports R ou X diminueront avec l'ajout de chrome dans le cristal si on excepte les cas 4 et 9 qui considèrent la substitution du chrome en site Nb et la compensation de charge par les lacunes de Li ou Nb. L'ajout du dopant Cr^{3+} influe donc fortement sur la composition apparente du cristal. En ce qui concerne l'évolution des concentrations des défauts intrinsèques lors de l'ajout de chrome, on constate une diminution de la concentration globale en défauts intrinsèques mais aucune tendance générale si on considère les niobium antisites, les lacunes de lithium ou de niobium. Si on excepte les cas 4 et 9, la composition apparente du cristal diminue pour des tendances variables en concentration globale de défauts intrinsèques. Si maintenant on considère les cas 4 et 9, la composition apparente du cristal augmente alors que la concentration globale ou particulière en défauts intrinsèques diminue ! On en déduit donc qu'il n'y a pas à priori de relation simple et directe entre la composition et la concentration en défauts intrinsèques du cristal. De plus, ce tableau nous montre que l'hypothèse couramment employée, comme quoi une augmentation de la concentration en dopant conduit à une diminution de la concentration en défauts intrinsèques, n'est pas forcément vérifiée même en considérant des modèles aussi simples que ceux utilisés ci-dessus. Si on considère Li et Nb dans leur site propre, tous les modèles prédisent que leur concentration reste constante ou diminue.

De plus, les modèles du tableau I.6. présupposent que les défauts intrinsèques et extrinsèques sont répartis statistiquement dans le cristal. Toutefois, on peut envisager que l'ordonnancement de ces défauts suivant des positions précises, et non répartis de manière purement statistique, peut donner lieu à un cristal énergétiquement plus stable. D'autre part, on peut imaginer que l'insertion du chrome dans la matrice LN aura plutôt tendance à voir sa compensation de charge s'effectuer dans son proche environnement afin de minimiser des facteurs tels que la migration ou la diffusion qui sont endothermiques. Un défaut intrinsèque placé dans le proche environnement d'un Cr^{3+} dans le cristal de LN perturbera la symétrie locale de ce site. Si ce défaut intrinsèque se trouve le long de l'axe cristallographique c, la symétrie du site d'occupation du chrome restera C_3 sinon elle sera C_1 . La symétrie des centres Cr^{3+} peut être détectée par des techniques radiospectroscopiques (RPE, ESR ...) ou optiques. Etant donné le groupe d'espace $R3c$, les positions du Cr en Li ou en Nb sont équivalentes. La figure I.11. donne les différentes couronnes cationiques à rayon croissant autour d'un Cr en site Nb dans le cas présent.

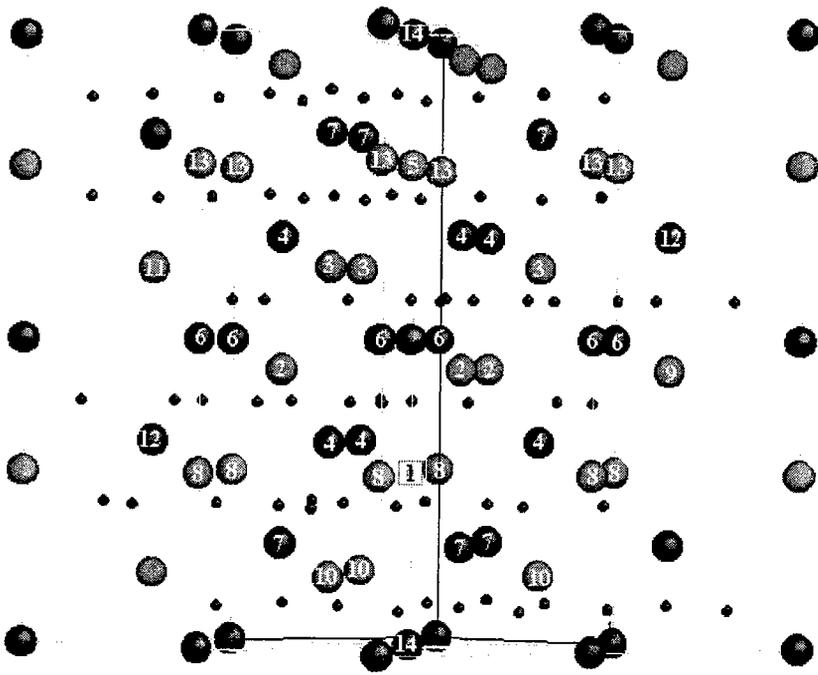


Figure I.11. – Couronnes cationiques à distances croissantes d'un ion chrome en site Nb (●). (Nb ● Li ◐ V_{Li} ◑)

Le tableau I.7. récapitule les couronnes cationiques en précisant le nombre de cations, l'élément correspondant, la distance chrome - cation ainsi que la symétrie locale du centre Cr^{3+} si un défaut intrinsèque ou extrinsèque s'y trouvait. On constate, que pour garder la symétrie C_3 , le défaut doit se situer soit dans la première, cinquième ou quatorzième couronne par rapport au site chrome.

Numéro couronne	Site d'occupation	Nombre de sites équivalents	Symétrie du site	Distance (Å)
1	Li	1	C_3	3.01
2	Li	3	C_1	3.05
3	Li	3	C_1	3.38
4	Nb	6	C_1	3.76
5	Li	1	C_3	3.92
6	Nb	6	C_1	5.15
7	Nb	6	C_1	5.49
8	Li	6	C_1	5.96
9	Li	1	C_1	5.99
10	Li	3	C_1	6.09
11	Li	1	C_1	6.16
12	Nb	2	C_1	6.47
13	Li	6	C_1	6.90
14	Nb	2	C_3	6.93

Tableau I.7. – Symétrie et distance d'un centre chrome perturbé par un défaut suivant la couronne cationique envisagée.

Comme on l'a vu, l'ajout d'un dopant tel que Cr^{3+} dans la matrice de LN influe très fortement sur la composition du cristal. Dans l'annexe B, nous avons traité également le cas de la caractérisation de la composition d'un cristal de niobate de lithium dopé Cr^{3+} . Il apparaît finalement que la caractérisation par diffusion Raman de la largeur de la raie à partir d'une courbe d'étalonnage, comme dans le cas du cristal pur, reste valable pour de faibles concentrations en chrome.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps les caractéristiques cristallographiques d'un cristal de LiNbO_3 de composition congruente.

Mais en considérant le diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, on constate que LiNbO_3 peut exister à d'autres compositions que la congruence. En fait LiNbO_3 est caractérisé par un déficit en lithium qui conduit à la formation de défauts intrinsèques suivant la règle de compensation de charge. Nous avons alors étudié les différents modèles de structure lacunaire proposés dans la littérature. Il apparaît finalement que les modèles se basant sur des lacunes cationiques (V_{Nb} et V_{Li}) et des niobium en antisite (Nb_{Li}) donnent la meilleure représentation de la structure lacunaire de LiNbO_3 . En conséquence, la composition est alors définie par les ratios R et X qui prennent en compte uniquement les concentrations des cations Nb^{5+} et Li^+ . Par contre, un modèle de structure lacunaire se basant sur des lacunes d'oxygène est rejeté notamment par des mesures de densité.

Nous avons ensuite traité le cas des défauts extrinsèques qui sont dus à la présence dans LiNbO_3 d'éléments autres que le lithium, le niobium et l'oxygène. On s'est intéressé plus particulièrement au cas du Cr^{3+} . Nous avons montré que l'ion Cr^{3+} devait normalement occuper un site octaédrique dans LiNbO_3 et plus particulièrement un site Li ou Nb. Nous avons ensuite envisagé l'effet sur la composition de la présence de Cr^{3+} dans LiNbO_3 selon les modèles de structure lacunaire basés sur des lacunes cationiques. Il apparaît que la concentration totale de défauts intrinsèques diminue en fonction d'une concentration croissante de chrome. Par contre, la concentration particulière de chaque défaut intrinsèque ne donne aucune tendance générale et varie suivant le site de substitution du chrome, le modèle de structure lacunaire et la compensation de charge envisagés. De manière générale, les rapports R et X, caractérisant la composition du cristal, semblent diminuer pour une concentration en chrome croissante.

En relation avec ce chapitre, nous avons traité en annexe les techniques de croissance de cristaux de LiNbO_3 ainsi que les méthodes de détermination de la composition d'un cristal.

Pour la composition congruente, la technique Czochralski est la plus couramment employée. Toutefois, elle n'est pas adaptée pour l'obtention de cristaux de composition plus riche en Li. Différentes techniques ont ainsi été mises au point avec pour but l'obtention d'un cristal de composition stœchiométrique. Parmi ces techniques, nous avons particulièrement

développé la technique TSSG qui voit notamment l'introduction de potassium dans le bain de croissance.

Nous avons également envisagé en annexe différentes techniques de caractérisation de la composition. Parmi ces techniques, nous avons déterminé la composition de nos cristaux par la largeur de raie obtenue par diffusion Raman. Cette méthode de détermination de la composition se révèle correcte pour les cristaux purs de LiNbO₃ ou faiblement dopés en chrome.

4
5
6
7

Chapitre II

Caractérisation optique d'un
cristal de LiNbO_3 dopé Cr^{3+}

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les notions de défauts intrinsèques et extrinsèques et leurs influences sur $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, notamment sur la structure lacunaire.

Ce nouveau chapitre est consacré à la caractérisation optique d'un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ de composition $X_c = 49.5\%$ et avec une concentration en chrome $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76$ at. %.

Nous avons choisi de caractériser particulièrement ce cristal car, si on le compare avec un cristal congruent, :

- ◆ De nouvelles structures apparaissent en émission à cette composition.
- ◆ Les raies deviennent plus fines et permettent à priori une caractérisation plus précise

Dans une première partie, nous caractérisons les spectres de LN:Cr obtenus en absorption et en émission. Dans un premier temps, on s'intéresse aux structures principales enregistrées dans ce cristal de LN:Cr puis nous traitons plus particulièrement les raies d'émission de faible intensité dénotées L_1 à L_4 . Nous déterminons alors les différents centres chrome impliqués ainsi que leur schéma de champ cristallin octaédrique et les transitions optiques du Cr^{3+} mises en jeu. Cette étude des spectres de LN:Cr est comparée à celles reportées dans la littérature et une analyse critique des différentes interprétations pour caractériser les spectres de LN:Cr est fournie. Les techniques d'investigation de LN:Cr employées sont l'absorption, l'émission et les déclins de fluorescence avec des conditions expérimentales variables telles que l'énergie d'excitation, la température, le temps de résolution...

Dans une seconde partie, nous établissons les caractéristiques des différents centres chrome détectés dans le cristal de LN:Cr en proposant un schéma de courbe de configuration. Puis nous étudions avec plus d'attention toutes les structures détectées dans le spectre d'absorption ainsi que les possibilités de transfert d'énergie entre les différents centres chrome.

II.1. Généralités

II.1.1. Les différentes contributions de l'hamiltonien

Nous supposons dans la suite de ce chapitre que les spectres optiques enregistrés sont dus au chrome avec un degré d'oxydation +3. De plus, étant donné la forte propension de l'ion Cr^{3+} à avoir une coordination 6, l'ion Cr^{3+} se trouve dans un site de symétrie octaédrique.

Le chrome est un élément chimique appartenant au groupe des éléments de transition du tableau périodique. Il a pour structure électronique $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Dans le cas de l'ion Cr^{3+} , le chrome perd 3 électrons de ses couches électroniques externes occupées et a donc pour configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^3$. L'ion Cr^{3+} a une couche 3d incomplète et peut donc être optiquement actif.

Les états énergétiques d'un ion tel que le Cr^{3+} dans le cristal de LiNbO_3 sont déterminés par l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

où Ψ et E sont respectivement la fonction d'onde et l'énergie de l'ion dans le système considéré et H est l'hamiltonien qui s'écrit :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \quad (\text{II.2})$$

H_0 correspond à une approximation dite d'ordre zéro et ne considère que l'interaction de chaque électron 3d pris séparément avec le noyau de l'ion. Ainsi à l'ordre zéro, tous les états

ont la même énergie et une configuration $3d^3$ est alors dégénérée $C_3^{10} = \frac{10!}{3!(10-3)!} = 120$

fois. En faisant intervenir les ordres supérieurs H_i de l'hamiltonien, cette dégénérescence peut être levée.

Les interactions principales pour un ion libre sont :

- ♣ L'interaction coulombienne entre les électrons

$$H_1 = \sum_{i,j \neq i}^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.3})$$

où r_{ij} est la distance entre électron i – électron j . Cette première levée de dégénérescence conduit à des niveaux caractérisés par les moments angulaires totaux orbital et de spin L et S ainsi que par leurs projections respectives M_L et M_S . L'énergie de ces multiplets ^{2S+1}L ne

dépend que de la valeur de L. Les énergies des états de l'ion libre Cr^{3+} , qui correspondent aux termes $H_0 + H_1$ de l'hamiltonien H, peuvent être déterminées par des calculs théoriques en utilisant les paramètres de Racah A, B et C [Sugano 70] mais aussi expérimentalement [Griffith 61, Sugano 70]. Le tableau II.1. reporte les états de l'ion libre Cr^{3+} aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental.

Etats de l'ion libre Cr^{3+}	Energie (cm^{-1})
${}^4\text{F} = 3\text{A} - 15\text{B}$	0
${}^4\text{P} = 3\text{A}$	≈ 14200
${}^2\text{P} = 3\text{A} - 6\text{B} + 3\text{C}$	≈ 14200
${}^2\text{G} = 3\text{A} - 11\text{B} + 3\text{C}$	≈ 15200
${}^2\text{D} = 3\text{A} + 5\text{B} + 5\text{C}$ $\pm (193\text{B}^2 + 8\text{BC} + 4\text{C}^2)$	≈ 20400
${}^2\text{H} = 3\text{A} - 6\text{B} + 3\text{C}$	≈ 21200
${}^2\text{F} = 3\text{A} + 9\text{B} + 3\text{C}$	≈ 36700

Tableau II.1. Energies de l'ion libre Cr^{3+} en cm^{-1} [Moore 50, Sugano 70]

Comme nous nous intéressons par la suite uniquement aux différences d'énergie, le terme commun 3A est donc ignoré et les paramètres de Racah B et C suffisent à caractériser les états de l'ion libre.

♣ Le champ cristallin s'écrit

$$H_2 = -e \sum_i V(r_i, \Theta_i, \Phi_i) = \sum_{ikq} (C_q^k)_i B_q^i \quad (\text{II.4.})$$

où les B_q^i sont les paramètres du champ cristallin et les $(C_q^k)_i$ sont des opérateurs dépendant des harmoniques sphériques $Y_q^k(\Theta_i, \Phi_i)$. Ce champ cristallin a la symétrie ponctuelle du site cristallographique considéré et la levée de dégénérescence est étroitement liée à l'ordre de la symétrie ponctuelle : plus la symétrie est basse, plus la levée de dégénérescence peut être importante. Il peut conduire aussi bien à un décalage qu'à un éclatement des niveaux énergétiques. Les niveaux obtenus s'écrivent ${}^{2S+1}\Gamma$ où Γ est une représentation irréductible du groupe de symétrie et $2S+1$ est la dégénérescence de spin. Ainsi dans le cas simple d'un ion d^1 soumis à un champ octaédrique, les niveaux T_{2g} et E_g , respectivement triplement et doublement dégénérés, sont les niveaux énergétiques de l'ion

provenant de la levée de dégénérescence due au champ octaédrique et sont également des représentations irréductibles du groupe O_h . Le tableau II.2. donne la levée de dégénérescence des états de l'ion libre Cr^{3+} sous l'effet d'un champ cristallin octaédrique. On constate que généralement le champ octaédrique lève la dégénérescence des niveaux de l'ion libre excepté pour les états 4P et 2P qui se transforment respectivement comme les représentations irréductibles 4T_1 et 2T_1 du groupe O_h . De plus, différents états de l'ion libre Cr^{3+} comme 4F et 4P donnent la même représentation irréductible du groupe O_h (4T_1 dans notre exemple). Le champ cristallin octaédrique conduit alors à 2 niveaux 4T_1 . L'effet du champ cristallin est plus développé dans le paragraphe suivant.

Etats de l'ion libre Cr^{3+}	Eclatement sous l'effet du champ cristallin octaédrique
4F	$^4A_2 + ^4T_1 + ^4T_2$
4P	4T_1
2P	2T_1
2G	$^2A_1 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$
2D	$^2E + ^2T_2$
2H	$^2E + 2^2T_1 + ^2T_2$
2F	$^2A_2 + ^2T_1 + ^2T_2$

Tableau II.2 – Levée de dégénérescence des états de l'ion libre Cr^{3+} sous l'effet d'un champ octaédrique [Griffith 61]

♣ Le couplage spin-orbite ou couplage de Russel-Saunders s'écrit

$$H_3 = \sum_i \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (\text{II.5})$$

où $\zeta(r_i)$ est la constante de couplage spin-orbite qui ne dépend que de la distance r_i entre l'électron i et son noyau. Cette contribution à l'hamiltonien conduit à l'éclatement des niveaux d'énergie et permet des transitions interdites entre niveaux dans le cas d'un champ cristallin octaédrique. Les niveaux obtenus s'écrivent $^{2S+1}\Gamma(\Gamma_1)$ où Γ_1 correspond aux termes du groupe double de la symétrie considérée.

♣ L'effet Jahn-Teller (H_4)

Cet effet tient compte du couplage des électrons avec les noyaux dans le cas des états électroniques dégénérés. Afin de comprendre le phénomène mis en jeu, considérons un état

électronique deux fois dégénérés dont la dégénérescence peut être levée par une symétrie plus basse de l'environnement cristallin. On assume un éclatement linéaire des niveaux électroniques par la distorsion du champ cristallin. Il y a également l'énergie de déformation de la matrice qui augmente quadratiquement en fonction de la déformation de la matrice. Si on additionne ces deux composantes, on peut atteindre un état de plus basse énergie s'il y a déformation de la maille (figure II.1.). Le système peut se déformer spontanément pour atteindre cette configuration de plus basse énergie et la réduction en énergie s'écrit ΔE_{JT} . Si ΔE_{JT} est suffisamment large, le système peut rester dans un de ces états : c'est l'effet Jahn – Teller statique. Si ΔE_{JT} n'est pas trop grand, le système peut aller d'une configuration à une autre : c'est l'effet Jahn Teller dynamique.

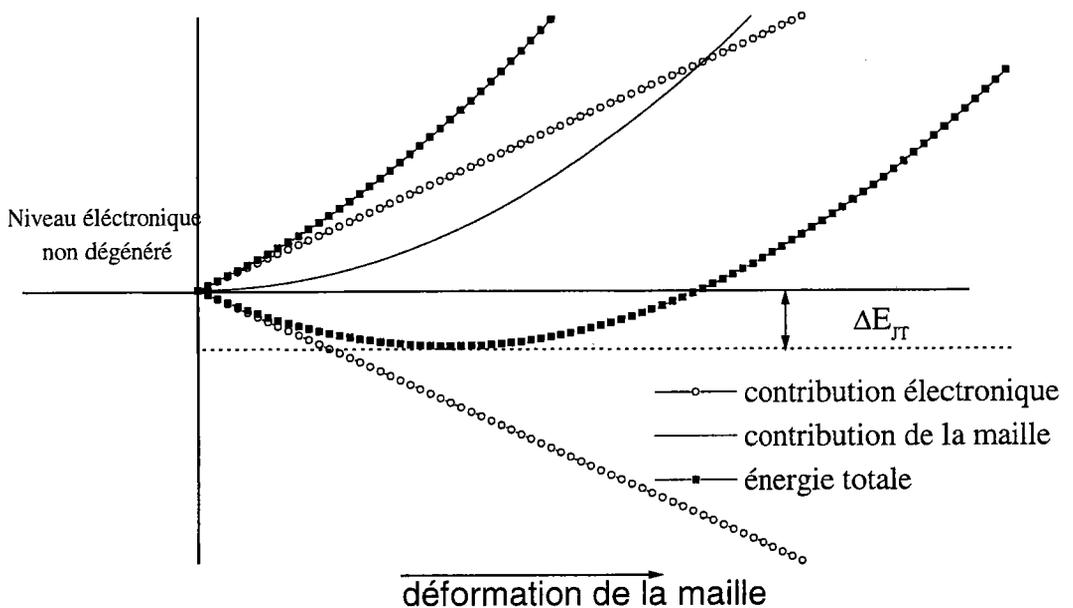


Figure II.1 – Schéma représentant l'effet Jahn-Teller

Dans le cas des terres rares, les termes de l'hamiltonien se classent par ordre d'énergies décroissantes de la manière suivante : $H_0 > H_1 > H_3 > H_2 > H_4$. En effet, les terres rares sont caractérisées par une couche 4f, responsable de l'essentiel des propriétés optiques, qui se trouve écrantée par les couches externes pleines $5s^2$ et $5p^6$. En conséquence, elle subit peu l'influence des atomes voisins.

Dans le cas des éléments de transition, l'effet de ces atomes voisins devient prépondérant du fait que les électrons responsables des propriétés optiques appartiennent à

des couches externes de l'ion. L'effet du champ cristallin devient alors comparable à celui de l'interaction coulombienne. Les termes de l'hamiltonien se classent alors suivant les énergies décroissantes : $H_0 > H_1 \approx H_{2\text{oct}} > H_3 \approx H_{2\text{bas}} \approx H_4$. Nous avons distingué deux composantes pour l'effet du champ cristallin : $H_{2\text{oct}}$ pour l'effet d'un champ octaédrique et $H_{2\text{bas}}$ pour un champ de plus basse symétrie.

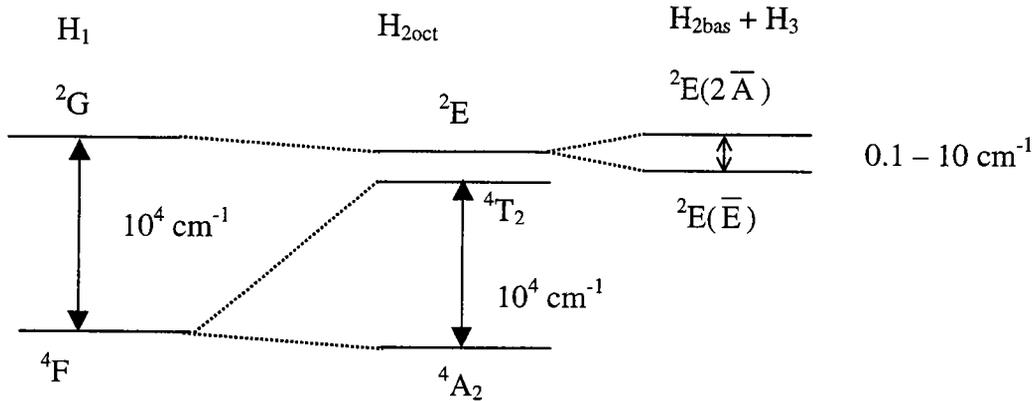


Figure II.2. – Ordres de grandeur de l'éclatement des niveaux d'énergie de l'ion Cr^{3+} sous l'action des différents termes de l'hamiltonien

II.2. Cas du Cr^{3+} dans un champ cristallin octaédrique

Dans de nombreux cristaux, les ions Cr^{3+} occupent des sites cationiques octaédriques ou presque octaédriques. Dans ce cadre, nous allons maintenant développer l'effet du champ cristallin sur les orbitales de l'ion Cr^{3+} dans une symétrie cubique. La théorie du champ cristallin a été développée dès 1929 par Bethe [Bethe 29] et par la suite par Sugano, Tanabe et Kamimura [Sugano 70]. Ces derniers utilisent un schéma dit de champ fort qui ne tient pas compte des interactions de configuration et donne de bons résultats dans la détermination des niveaux d'énergie. En plus des paramètres de Racah B et C, les niveaux d'énergie sont alors également déterminés par le paramètre Dq qui caractérise la force du champ cristallin octaédrique. Ce schéma de champ fort consiste dans un premier temps à calculer les effets du champ octaédrique sur les électrons d individuellement. Dans ce cas, la levée de dégénérescence conduit aux niveaux t_{2g} et e_g . On ajoute ensuite l'interaction coulombienne entre les électrons d comme une perturbation. Dans cette approche du champ fort, il existe quatre états différents du champ cristallin pour l'ion Cr^{3+} placé dans une matrice : t_2^3 , $t_2^2 e$,

t_2e^2 et e^3 à des énergies 0, 10 Dq, 20 Dq, 30 Dq, à partir du niveau le plus bas en énergie t_2^3 . Si on tient compte de l'interaction coulombienne entre les électrons, il y a alors levée de dégénérescence de ces quatre états du champ cristallin. On exprime alors les nouveaux états obtenus par des matrices avec des éléments diagonaux et non diagonaux qui expriment respectivement les énergies dans l'état du champ cristallin considéré et les contributions des autres états du champ cristallin. Ces matrices sont reportées dans le tableau II.3.

2T_2 (a 2D , b 2D , 2F , 2G , 2H)

t_2^3	$t_2^2({}^3T_1)e$	$t_2^2({}^1T_2)e$	$t_2e^2({}^1A_1)$	$t_2e^2({}^1E)$
3C	$-3\sqrt{3}B$	$-5\sqrt{3}B$	$4B + 2C$	2B
$-3\sqrt{3}B$	$10Dq - 6B + 3C$	3B	$-3\sqrt{3}B$	$-3\sqrt{3}B$
$-5\sqrt{3}B$	3B	$10Dq + 4B + 3C$	$-\sqrt{3}B$	$\sqrt{3}B$
$4B + 2C$	$-3\sqrt{3}B$	$-\sqrt{3}B$	$20Dq + 6B + 5C$	10B
2B	$-3\sqrt{3}B$	$\sqrt{3}B$	10B	$20Dq - 2B + 3C$

2T_1 (2P , 2F , 2G , 2H)

t_2^3	$t_2^2({}^3T_1)e$	$t_2^2({}^1T_2)e$	$t_2e^2({}^3A_2)$	$t_2e^2({}^1E)$
$-6B + 3C$	-3B	3B	0	$-2\sqrt{3}B$
-3B	$10Dq + 3C$	-3B	3B	$3\sqrt{3}B$
3B	-3B	$10Dq - 6B + 3C$	-3B	$-\sqrt{3}B$
0	3B	-3B	$20Dq - 6B + 3C$	$2\sqrt{3}B$
$-2\sqrt{3}B$	$3\sqrt{3}B$	$-\sqrt{3}B$	$2\sqrt{3}B$	$20Dq - 2B + 3C$

${}^2\text{E} (a {}^2\text{D}, b {}^2\text{D}, {}^2\text{G}, {}^2\text{H})$			
t_2^3	$t_2^2 ({}^1\text{A}_1)\text{e}$	$t_2^2 ({}^1\text{E})\text{e}$	e^3
$-6\text{B} + 3\text{C}$	$-6\sqrt{2} \text{B}$	$-3\sqrt{2} \text{B}$	0
$-6\sqrt{2} \text{B}$	$10 \text{Dq} + 8\text{B} + 6\text{C}$	10 B	$\sqrt{3} (2\text{B} + \text{C})$
$-3\sqrt{2} \text{B}$	10 B	$10 \text{Dq} - \text{B} + 3\text{C}$	$2\sqrt{3} \text{B}$
0	$\sqrt{3} (2\text{B} + \text{C})$	$2\sqrt{3} \text{B}$	$30 \text{Dq} - 8\text{B} + 4 \text{C}$
${}^4\text{T}_1 ({}^4\text{P}, {}^4\text{F})$			
	$t_2^2 ({}^3\text{T}_1)\text{e}$	$t_2 e^2 ({}^3\text{A}_2)$	
	$10 \text{Dq} - 3\text{B}$	6B	
	6B	$20 \text{Dq} - 12 \text{B}$	
${}^4\text{A}_2 ({}^4\text{F})$	t_2^3	-15B	
${}^4\text{T}_2 ({}^4\text{F})$	$t_2^2 ({}^3\text{T}_1)\text{e}$	$10 \text{Dq} - 15\text{B}$	
${}^2\text{A}_1 ({}^2\text{G})$	$t_2^2 ({}^1\text{E})\text{e}$	$10 \text{Dq} - 11\text{B} + 3\text{C}$	
${}^2\text{A}_2 ({}^2\text{F})$	$t_2^2 ({}^1\text{E})\text{e}$	$10 \text{Dq} + 9\text{B} + 3\text{C}$	

Tableau II.3. Eléments de matrice du champ cristallin et de l'interaction coulombienne des états de l'ion Cr^{3+} .

On constate ainsi que les états ${}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_2$, ${}^2\text{A}_1$ et ${}^2\text{A}_2$ ne correspondent chacun qu'à une seule configuration électronique. Concernant les autres états, il suffit de calculer les valeurs propres des matrices ci-dessus afin de déterminer leur énergie.

Afin de déterminer l'état de plus basse énergie, on peut utiliser la règle de Hund, qui est toutefois uniquement déterminée pour les ions libres mais reste valable dans le cadre de cette étude pour des systèmes à 3 électrons où l'on se trouve dans le cas d'un système de spin haut [Sugano 70]. Cette règle est basée sur le fait que les électrons avec des spins parallèles sont empêchés de s'approcher les uns des autres à cause du principe de Pauli. En conséquence, on

constate une diminution de l'énergie de répulsion coulombienne. Ainsi les états avec le plus grand nombre de spin sont potentiellement à plus basse énergie : ${}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_1$ et ${}^4\text{T}_2$ dans notre cas. ${}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_1$ et ${}^4\text{T}_2$ proviennent du niveau fondamental ${}^4\text{F}$ de l'ion libre où ils sont dégénérés. A mesure que l'on augmente la force du champ cristallin, la contribution relative de l'interaction coulombienne diminue dans l'hamiltonien. Comme ${}^4\text{A}_2$ est le seul des 3 états qui provient de la configuration champ fort de plus basse énergie t_2^3 , il sera alors le niveau fondamental.

Concernant les paramètres de Racah B et C décrivant les niveaux d'énergie de l'ion libre, Sugano et collaborateurs [Sugano 70] ont remarqué que le rapport $\gamma = C/B$ reste dans un intervalle de 4 à 5 quelque soit l'élément de transition considéré et son degré d'oxydation. Si on suppose que la déviation par rapport à l'ion libre n'est pas très grande et que l'on fixe une valeur arbitraire de γ , il est alors possible de représenter les niveaux d'énergie créés par la levée de dégénérescence due au champ cristallin octaédrique et à l'interaction coulombienne entre les électrons en fonction de B et Dq. Plus particulièrement, on représente l'énergie des états normalisés par B en fonction de Dq/B. La figure II.3. représente les niveaux d'énergie du Cr^{3+} sous l'effet d'un champ cristallin octaédrique avec γ pris égal à 4.5. Il est à noter que nous ne tenons pas compte ici des effets dus à des champs de plus basse symétrie, au couplage spin-orbite et à l'effet Jahn - Teller.

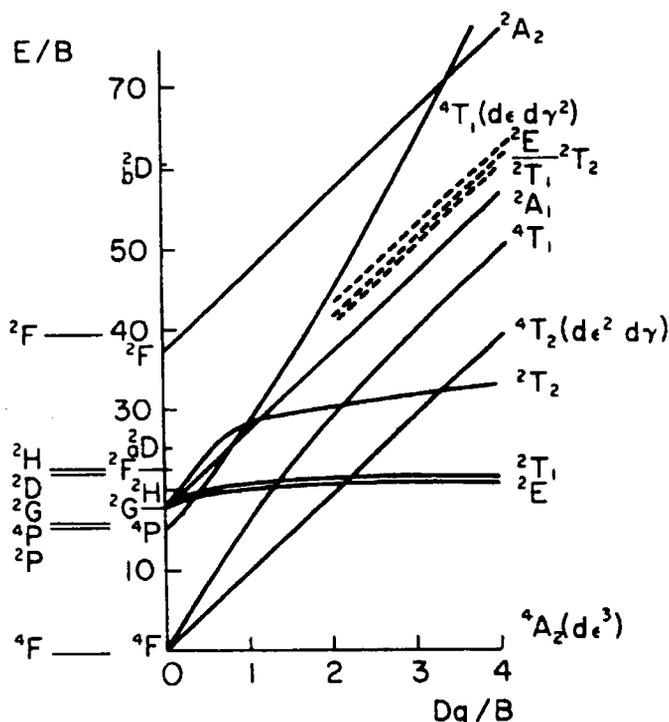


Figure II.3. Niveaux d'énergie du Cr^{3+} sous l'effet d'un champ cristallin octaédrique

Comme nous l'avons proposé, le niveau fondamental est ${}^4\text{A}_2$ quelle que soit la force du champ cristallin Dq . Sur l'axe des ordonnées sont reportés les niveaux de l'ion libre Cr^{3+} et à la droite de la figure les configurations champ fort des états. On constate que les courbes représentant les énergies des termes de la même configuration électronique sont pratiquement parallèles les uns par rapport aux autres pour les grandes valeurs de Dq/B . Ceci est dû au fait que les effets de mélange de configuration sont faibles quand l'éclatement dû au champ octaédrique est grand comparé avec l'interaction coulombienne. Par la suite nous parlerons de transition « intraconfigurationnelle » lorsque les niveaux concernés proviennent de la même configuration électronique et « interconfigurationnelle » dans le cas contraire. Dans le cas des transitions intraconfigurationnelles, les termes de la même configuration électronique sont presque indépendants des fluctuations du champ cristallin octaédrique qui sont dus aux vibrations nucléaires. En conséquence, on peut s'attendre à ce que la largeur des raies dues à une transition intraconfigurationnelle soient plus fines comparée à celle des transitions interconfigurationnelles.

Dans la figure II.3., on constate également que, pour des valeurs de Dq/B inférieures à environ 2.3, le niveau ${}^4\text{T}_2$ est le niveau excitable le plus bas. Etant donné que les niveaux ${}^4\text{T}_2$ et ${}^4\text{A}_2$ proviennent de configurations électroniques différentes, la transition résultante donnera lieu plutôt à une large bande. Ce cas, où le niveau ${}^4\text{T}_2$ se trouve à une plus basse énergie que le niveau ${}^2\text{E}$, correspond à un schéma champ faible. Pour $\text{Dq/B} > 2.3$, le niveau ${}^2\text{E}$ est le niveau excitable le plus bas et le niveau ${}^4\text{T}_2$ se trouve à plus haute énergie : c'est le cas du champ fort. Etant donné que les deux états ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{A}_2$ proviennent de la même configuration t_2^3 , la transition d'un niveau à l'autre donnera lieu plutôt à une raie fine. Lorsque Dq/B est proche de 2.3, on se trouve dans le cas d'un champ intermédiaire avec un mélange des 2 niveaux ${}^4\text{T}_2$ et ${}^2\text{E}$. On obtiendra à la fois une raie fine et une bande large. La figure II.4. récapitule les 3 différents cas envisagés et nous avons également représenté l'énergie de Huang – Rhys ($S \hbar \omega$), où S est le facteur de Huangh – Rhys, ainsi que le quantum d'énergie vibrationnelle $\hbar \omega$.

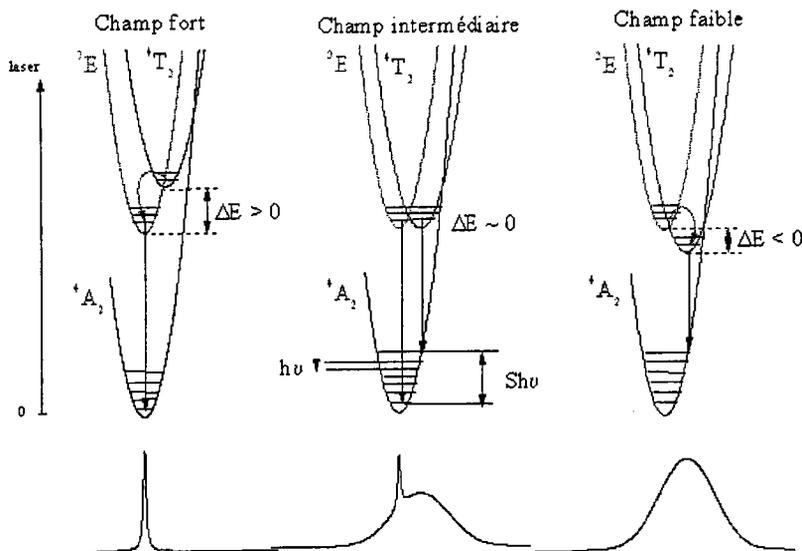


Figure II.4. – Diagramme de coordonnée de configuration du Cr^{3+} et allure du spectre d'émission en fonction du schéma de champ envisagé.

II.1.3. Les transitions optiques

II.1.3.1. Les différents types de transitions optiques

Les transitions énergétiques du Cr^{3+} qui peuvent être observées en optique sont régies par des règles de sélection. On distingue les systèmes avec la même multiplicité de spin appelés combinaison intrasystème alors que les autres sont dénommés combinaison intersystème. Une première règle de sélection impose que les états donnant lieu à une transition soient de même multiplicité de spin. Seules les transitions d'états correspondant aux combinaisons intrasystème peuvent donc donner lieu à une transition permise. Dans un premier temps nous traitons le cas des combinaisons intrasystème.

On considère trois types principaux de transition :

♣ La transition dipolaire électrique

L'intensité d'une transition dipolaire électrique s'écrit

$$S_{de}(a \rightarrow a') = 1/e^2 \sum_{a, a', q} |\langle a | P_q | a' \rangle|^2 \quad (\text{II.6})$$

où e est la charge de l'électron, a et a' sont deux niveaux énergétiques, q la polarisation et P l'opérateur dipolaire électrique qui est égal à $P = -e \sum_i r_i$ de parité impaire. Comme la levée de dégénérescence due au champ cristallin octaédrique ne donne lieu qu'à des termes de

parité paire, les transitions dipolaires électriques sont interdites dans le cas des combinaisons intrasystème. Cette condition est appelée règle de la sélection de la parité. Cette règle ne peut être levée que si la symétrie cubique du système est légèrement diminuée par la présence d'un champ de plus faible symétrie mais ne possédant pas de centre d'inversion ou perturbé par des modes de vibration de la maille.

La force d'une transition dipolaire électrique interdite peut s'écrire

$$f_{e1(\text{int})} \propto f_{e1(\text{per})} \left(\frac{\langle V_i \rangle}{\Delta E_{ip}} \right)^2 \quad (\text{II.7})$$

avec $f_{e1(\text{per})}$ et $f_{e1(\text{int})}$ les forces de l'oscillateur de parité permise et interdite. $\langle V_i \rangle$ est la matrice donnant les termes du champ impair due au mélange entre les états pairs et impairs. ΔE_{ip} est la différence d'énergie entre les niveaux pairs et impairs.

En général on trouve $f_{e1(\text{int})} \propto f_{e1(\text{per})} * 10^{-4}$

♣ La transition dipolaire magnétique

Le moment dipolaire magnétique est égal à

$$M = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i (l_i + 2s_i) \quad (\text{II.8})$$

et son opérateur est de parité paire. Par conséquent, la règle de sélection de la parité permet des transitions dipolaires magnétiques entre les états correspondant aux états de combinaison intrasystème. La force d'une transition dipolaire magnétique f_{m1} est généralement de l'ordre de $10^{-6} * f_{e1(\text{per})}$

♣ La transition quadrupolaire électrique

Le moment quadrupolaire électrique est égal à

$$Q_{ij} = -e^2 \sum_{n \text{ électrons}} (r_{i,n} r_{j,n} - \frac{1}{3} r_n^2 \delta_{ij}) \quad (\text{II.9})$$

et son opérateur est également de parité paire. La règle de sélection de la parité permet donc les transitions quadrupolaires électriques pour les états de combinaison intrasystème. La force d'une transition quadrupolaire électrique f_{e2} est généralement de l'ordre de $10^{-7} * f_{e1(\text{per})}$.

Concernant les transitions correspondant aux combinaisons intersystème, la règle de sélection de spin peut être levée si on tient compte de l'interaction spin-orbite. En effet l'interaction spin-orbite connecte les termes avec les spins S et S' de telle manière que $|S - S'| = 0, 1$. Le couplage spin-orbite permet donc des transitions entre les termes $^{2S+1}\Gamma$ et $^{2(S\pm 1)+1}\Gamma$. La force d'une transition de spin interdite, pour une combinaison intersystème équivaut à

$$f_{(\text{int})} \propto f_{(\text{per})} \left(\frac{\langle V_{\text{SO}} \rangle}{\Delta E_{\text{ee}}} \right)^2 \quad (\text{II.10})$$

avec $\langle V_{\text{SO}} \rangle$ la matrice donnant les éléments de l'interaction spin-orbite entre les termes de spin S et $S \pm 1$ et ΔE_{ee} la différence d'énergie entre ces niveaux. La force d'oscillateur dans le cas des combinaisons intersystème pour une transition dipolaire électrique interdite $f'_{e1(\text{int})}$, une transition dipolaire magnétique f'_{m1} et une transition quadrupolaire électrique f'_{e2} sont de l'ordre de

$$f'_{e1(\text{int})} \propto f_{e1(\text{per})} * 10^{-7} \quad f'_{m1} \propto f_{e1(\text{per})} * 10^{-9} \quad f'_{e2} \propto f_{e1(\text{per})} * 10^{-10}$$

Enfin une dernière règle de sélection dite de configuration interdit les transitions entre les configuration électroniques $t_{2g}^n e_g^m$ et $t_{2g}^{n-k} e_g^{m+k}$ si $k \geq 2$.

On constate finalement que, pour les combinaisons intrasystème ou intersystème, les transitions dipolaires électriques interdites ou dipolaires magnétiques prédomineront. Dans le cas de LiNbO_3 , le groupe ponctuel du cristal (C_{3v}) ne contient pas de centre d'inversion : on peut s'attendre plutôt à des transitions dipolaires électriques plus intenses que celles dipolaires magnétiques. Si on considère le cas particulier de la transition entre les états 4T_2 et 4A_2 , on est dans le cas d'une combinaison intrasystème et la transition sera plutôt de type dipolaire électrique interdite. En ce qui concerne la transition entre les états 2E et 4A_2 , on est dans le cas d'une combinaison intersystème et la transition sera de type interdite de spin et dipolaire électrique interdite. Dans le cas de 2E , la transition vers le niveau fondamental 4A_2 sera rendue possible selon la règle de sélection de spin si le couplage spin-orbite permet de connecter le niveau 2E avec un autre niveau de multiplicité de spin 4. Si on regarde la figure II.3, l'état 4T_2 semble être le meilleur candidat pour un niveau « promoteur » et ceci d'autant plus si on est proche du cas du champ intermédiaire.

Le tableau II.4. donne les différentes transitions possibles vers le niveau fondamental 4A_2 en précisant :

- ◆ La configuration électronique de champ fort du niveau excité
- ◆ Le type de transition envisagé : une transition dipolaire électrique interdite (I) ou une transition interdite de spin et dipolaire électrique interdite (IS)
- ◆ La largeur prévisible de la raie de transition : large (L) ou fine (f)
- ◆ La dénomination donnée à cette transition

Niveaux d'énergie	Configuration électronique champ fort	Transition	Largeur	Dénomination
4T_2	$t_2^2({}^3T_1)e$	I	L	U
2E (a)	t_2^3	IS	f	R
2E (b)	$t_2^2({}^1A_1)e$	IS	L	
2E (c)	$t_2^2({}^1E)e$			
4T_1	$t_2^2({}^3T_1)e$	I	L	Y
2T_1 (a)	t_2^3	IS	f	R'
2T_1 (b)	$t_2^2({}^3T_1)e$	IS	L	
2T_1 (c)	$t_2^2({}^1T_2)e$			
2T_2 (a)	t_2^3	IS	f	B
2T_2 (b)	$t_2^2({}^3T_1)e$	IS	L	
2T_2 (c)	$t_2^2({}^1T_2)e$			
2A_1	$t_2^2({}^1E)e$	IS	L	
2A_2	$t_2^2({}^1E)e$	IS	L	

Tableau II.4. Récapitulatif des transitions vers le niveau fondamental 4A_2 et leurs caractéristiques.

II.1.3.2. Effet de la polarisation

Afin de déterminer le type de transition mis en jeu, il suffit de mesurer les spectres optiques sous différentes polarisations.

Trois cas de figure peuvent se présenter pour les champs électriques et magnétiques de l'onde émise dans le cas d'un cristal uniaxe :

Observation selon une direction perpendiculaire à l'axe cristallographique \vec{c}

$\vec{E} // \vec{c}, \vec{B} \perp \vec{c}$: polarisation π

$\vec{E} \perp \vec{c}, \vec{B} // \vec{c}$: polarisation σ

Observation selon l'axe cristallographique \vec{c}

$\vec{E} \perp \vec{c}, \vec{B} \perp \vec{c}$: polarisation α

Si la transition est purement dipolaire électrique, les polarisations σ et α sont équivalentes et l'émission globale est une moyenne : $(2\sigma + \pi)/3$

Si, par contre, la transition a un caractère dipolaire magnétique, σ est alors différent de α mais $\alpha = \pi$. Trois mesures sont alors nécessaires et l'émission moyenne est : $(2\alpha + \sigma)/3$

II.1.3.3. Effet du champ de basse symétrie et du couplage spin-orbite

Les effets de champ de basse symétrie et/ou de couplage spin-orbite conduisent à une levée de dégénérescence plus ou moins grande des états créés par l'effet du champ cristallin octaédrique. Cette levée de dégénérescence ne peut toutefois pas être supérieure à la multiplicité de spin.

Les déformations de la symétrie parfaitement octaédrique conduisent à des termes supplémentaires d'énergies électrostatiques comme suit [Henderson 89, Shinada 66, Klaumintzer 66] :

- ◆ Un terme d'énergie pair de type $T_{2g} a_0$ de la symétrie trigonale qui conduit à l'extension (stretching en anglais) des triangles d'oxygène le long de l'axe trigonal.
- ◆ Un terme d'énergie impair de type $T_{1u} a_0$ causé par un déplacement des cations le long de l'axe trigonal à partir d'une position moyenne entre les plans d'oxygène.
- ◆ Un terme d'énergie impair de type A_{2u} causé par la réduction en taille d'un triangle d'oxygène en comparaison d'un autre.
- ◆ Un terme d'énergie impair de type $T_{2u} x_0$ causé par la rotation d'un triangle d'oxygène par rapport à un autre par un angle $\varphi = 3^\circ 49'$ pour un octaèdre de lithium et de $\varphi = 41'$ pour un octaèdre de niobium [Qiu 93]

Les termes $T_{2g} a_0$, $T_{1u} a_0$... correspondent à des fonctions de base appartenant aux représentations irréductibles du groupe O_h pour des axes trigonaux. Parmi ces différents termes, le terme pair T_{2g} plus l'effet conjugué du couplage spin-orbite conduit essentiellement à l'éclatement des niveaux d'énergies obtenus sous champ octaédrique. Dans le cas des niveaux 4T_2 et 4T_1 , la levée de dégénérescence peut s'effectuer par le champ trigonal seul pour donner respectivement, pour une symétrie C_{3v} , ${}^4T_2({}^4A_1)$ et ${}^4T_2({}^4E)$ d'une part et ${}^4T_1({}^4A_2)$ et ${}^4T_1({}^4E)$ d'autre part, avec 4E à plus basse énergie. Par contre les niveaux provenant de la configuration électronique t_2^3 , comme 2E et 4A_2 , ne peuvent être soumis à une levée de dégénérescence que sous l'effet conjugué du champ trigonal et de l'interaction spin-orbite et donnent chacun deux sous-niveaux $2\bar{A}$ et \bar{E} , avec \bar{E} à plus basse énergie.

Les termes impairs du champ trigonal sont essentiels pour permettre les transitions dipolaires électriques. Si on ignore le terme $T_{2u} x_0$, la symétrie du cristal est alors C_{3v} . La transition est induite majoritairement par le terme $T_{1u} a_0$. Dans cette symétrie, la transition ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ aura un fort caractère σ alors que ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$ aura un caractère π . Dans la symétrie C_3 , les transitions ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$ sont induites essentiellement par le terme $T_{2u} x_0$ et on obtiendra des tendances inverses à celles prévues pour la symétrie C_3 pour ces deux transitions. L'effet de la polarisation sur les transitions ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$ sont résumés dans la figure II.5. Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter à [Henderson 89].

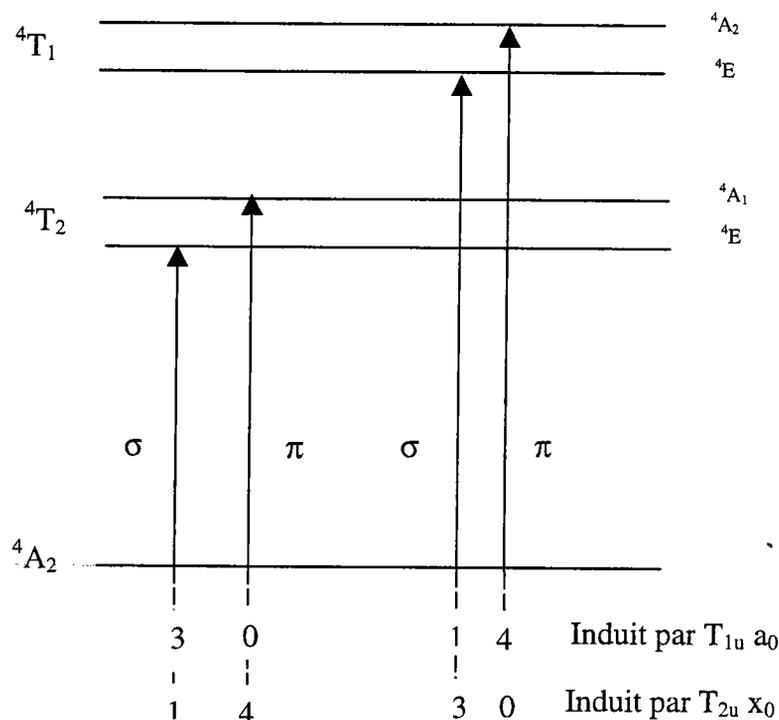


Figure II.5. Effet de la polarisation sur les transitions ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$ selon la symétrie C_{3v} (induite par $T_{1u} a_0$) ou C_3 (induite par $T_{2u} x_0$) selon [Henderson 89]. Les termes à la droite de la figure correspondent à la levée de dégénérescence du champ des niveaux d'énergie obtenus en champ octaédrique (à gauche de la figure) sous l'effet du champ trigonal.

Les généralités développées dans ce paragraphe nous permettent maintenant de pouvoir caractériser les niveaux d'énergie du Cr^{3+} dans les cristaux de niobate de lithium dopés chrome.

II.2. Caractérisation d'un cristal de niobate de lithium dopé

chrome : $X_c = 49.5\%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at } \%$

Plusieurs critères qui seront plus amplement développés ultérieurement ont conduit au choix de ce cristal particulier pour la caractérisation spectroscopique de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$:

♦ Jusqu'à récemment, la plupart des investigations menées sur les cristaux de niobate de lithium dopés chrome ont été menées sur des cristaux de composition congruente ou très proche de cette composition. L'effet de la composition, relié aux défauts intrinsèques, n'était au mieux que suggéré à partir de cristaux de composition congruente.

♦ A mesure que le taux de lithium augmente au sein du cristal, on constate que la largeur des raies optiques s'affine. L'investigation spectroscopique de cristaux de composition proche de la stœchiométrie permet ainsi de révéler des sous-structures dans les spectres d'émission ou d'absorption qui étaient dissimulées dans le cas des cristaux congruents.

♦ Des nouvelles raies apparaissent dans le spectre d'émission pour des cristaux dopés chrome riches en lithium

II.2.1 Conditions expérimentales

Une partie des mesures a été menée à Metz au MOPS en ce qui concerne les spectres d'émission à temps non résolu et à fréquence excitatrice fixe. L'ensemble des autres expériences spectroscopiques ont été effectuées à Lyon au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents avec la collaboration précieuse de Georges Boulon, Yannick Guyot et Rozenn Burlot – Loison

II.2.1.1. Absorption

II.2.1.1.1. Principe

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à une longueur d'onde λ d'un échantillon d'épaisseur d est défini par la loi de Beer – Lambert :

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot d} \quad (\text{II.11})$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité incidente sur le cristal et $I_t(\lambda)$ l'intensité transmise

On mesure la transmission

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{ou la densité optique } \rho(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} \quad (\text{II.13})$$

Le coefficient d'absorption se calcule alors facilement grâce aux équations précédentes

$$\alpha(\lambda) = \rho(\lambda) \frac{\ln 10}{d} = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T(\lambda)} \quad (\text{II.14})$$

Connaissant le nombre N_0 d'ions Cr^{3+} par unité de volume, il est également possible d'obtenir la section efficace d'absorption : $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0}$ (II.15)

II.2.1.1.2. Dispositif

Les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Varian Cary 2300. Cet appareillage permet un balayage en transmission ou en coefficient d'absorption sur un grand domaine de longueur d'onde s'étendant de l'ultraviolet (180 nm) à l'infrarouge (3200 nm). Les mesures ont été effectuées à basse température ($T \approx 10$ K) grâce à un cryostat à circulation d'hélium liquide.

II.2.1.2. Emission, excitation et déclin de fluorescence

Suivant les expériences menées, différents dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Ils se composent des éléments suivants

◆ Source d'excitation

S1 : Laser à Argon continu Spectra Physics à 514.5 nm

S2 : Laser à colorant Quantel Datachrome 5000 pompé par un laser à impulsions (10 ns, 10 Hz) YAG :Nd³⁺ (Quantel) doublé en fréquence à 532 nm

Colorants a : Oxazine 725

b : LD 698

S3 : laser à Argon ionisé continu Cohérent Innova 90 à 488 nm ou « toutes raies »

◆ Cryostat

CR1 : cryopompage Air Liquide (DTA) formé d'une cryopompe PNF200 et d'un compresseur CK008

CR2 : Cryostat Speedivag

CR3 : Cryostat à circulation d'hélium liquide

◆ Monochromateurs

M1 : Jobin Yvon modèle HR 250 (a) avec un réseau visible à 1200 traits/mm blasé à 500 nm (résolution 30 Å/mm)

(b) avec un réseau infrarouge à 600 traits/mm

blasé à 1000 nm (résolution 60 Å/mm)

M2 : Spex 1401 double réseau

◆ Détecteurs :

D1 : photomultiplicateur Hamamatsu modèle R1477 à résistance de charge variable pour le visible (environ 300 - 850nm)

D2 : Cellule au germanium North Coast modèle 403HS à réponse rapide (≈ 200 ns), refroidie à l'azote liquide pour l'infrarouge (environ 800 – 1800 nm)

D3 : Photomultiplicateur RCAC 31034 PMT refroidi

D4 : Cellule PbS

◆ Chaines d'analyse de données

CA1 : boxcar intégrateur Stanford Research Systems modèle SR250 pour une excitation laser impulsionnelle

CA2 : Oscilloscope numérique multifonctions Lecroy 9400 pour la visualisation directe du cristal et l'enregistrement des déclin de fluorescence

CA3 : Amplificateur à détection synchrone Princeton Applied Research modèle 186A synchronisé à la fréquence de hachage du faisceau laser lorsqu'il s'agit d'une excitation continue

◆ Stockage des données

ST1 : Les signaux sont envoyés sur une carte CAD (Convertisseur Analogique Digital) et stockés également sur un ordinateur PC qui gère également le défilement des monochromateurs

ST2 : Système DATAMATE qui gère le défilement des monochromateurs et stocke les données. Possibilité de transfert sur un ordinateur PC à partir de DATAMATE.

La figure II.6. présente le montage général employé lors des expériences d'émission, d'excitation et de mesure de déclin de fluorescence

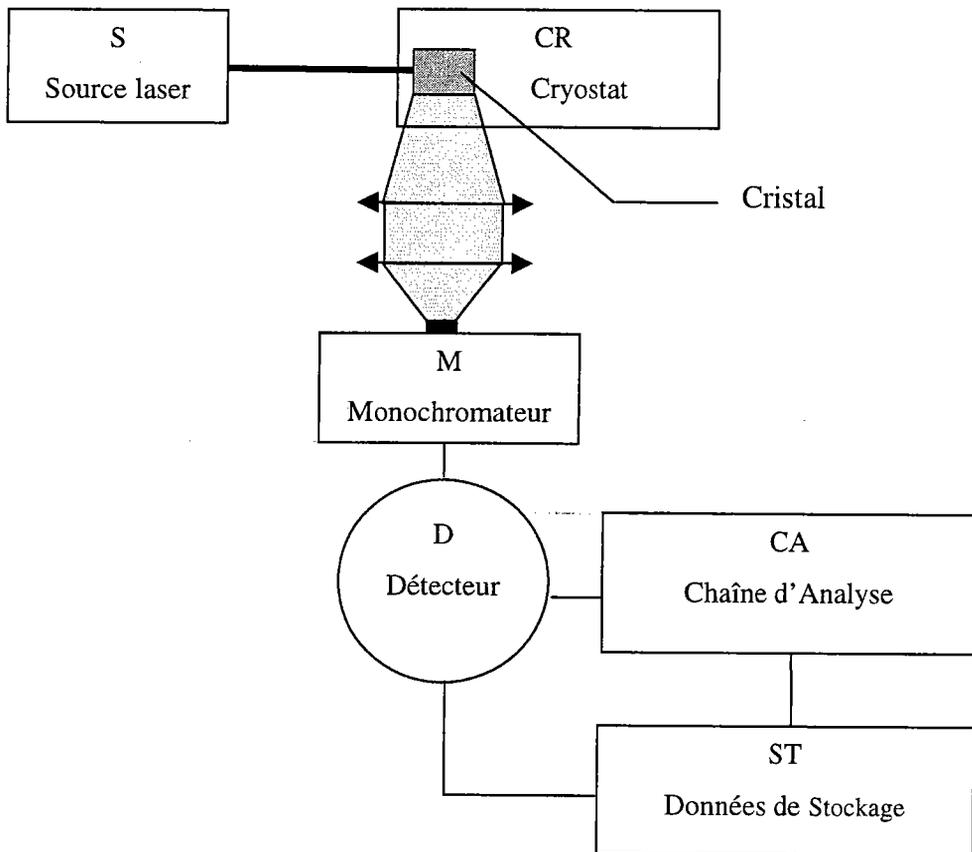


Figure II.6. Montage général employé lors des expériences d'émission, d'excitation et de mesure de déclin de fluorescence

II.2.2. Caractéristiques optiques principales dans un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

La figure II.7. présente les caractéristiques principales des spectres d'absorption dans la partie a et d'émission dans la partie b dans l'intervalle des nombres d'onde $7000 - 27000 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons représenté également dans les encarts des parties a et b des détails des spectres d'absorption et d'émission respectivement qui feront l'objet d'une analyse spectroscopique.

Le spectre d'émission (noir) de la large bande vers 11000 cm^{-1} a été enregistré avec le dispositif S2b – CR1 - M1a – D1 – CA1 – ST1 alors que celui représenté en gris avec le dispositif S2b – CR3 - M1b – D2 – CA1 – ST1. Le spectre d'émission dans l'encart de la partie a) a été obtenu avec le montage S1 – CR2 – M2 – D3 – ST2. Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés sans polarisation particulière et à une température de 10 K pour les spectres d'absorption et de 15 K pour les spectres d'émission.

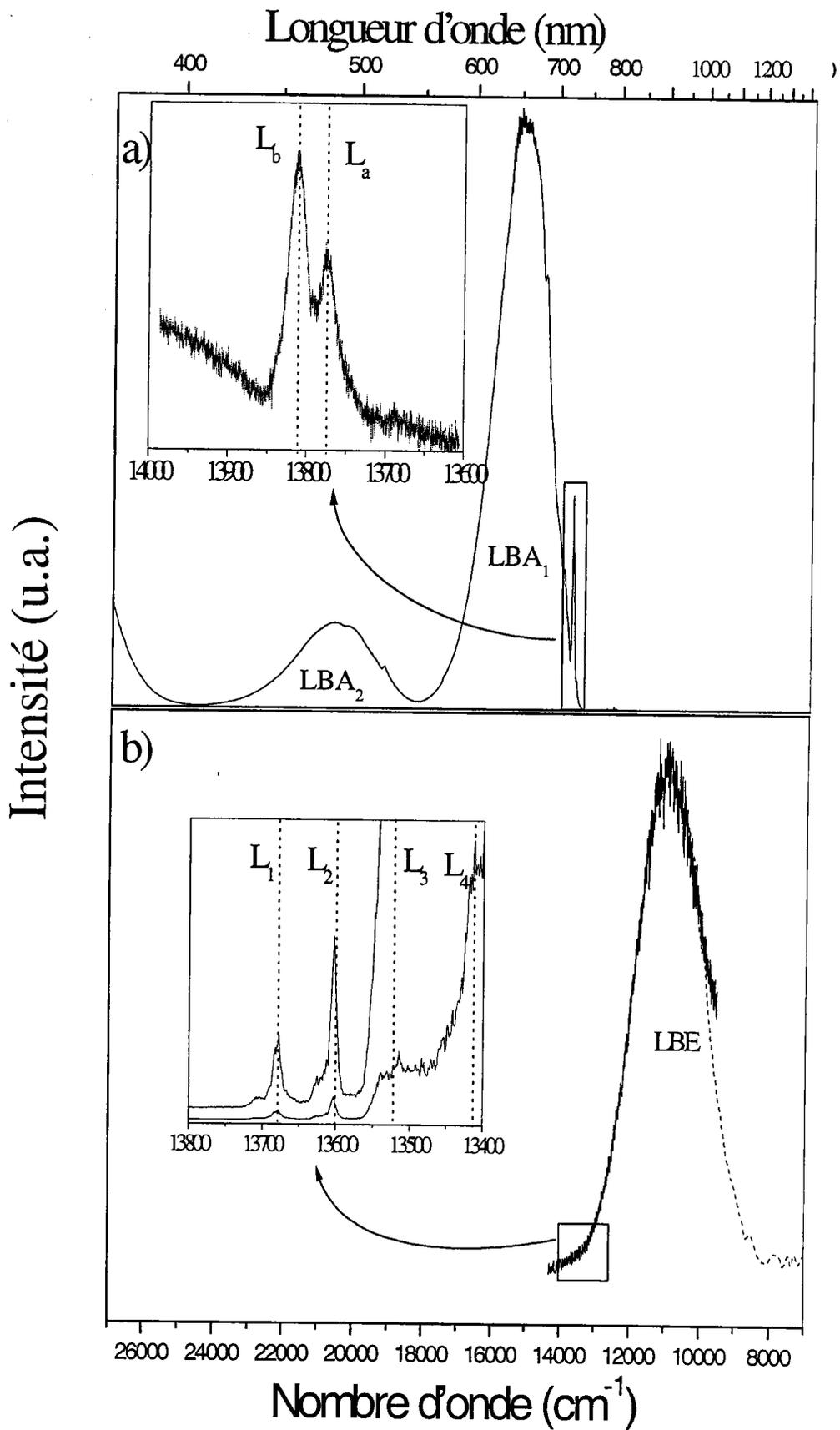


Figure II.7 – Caractéristiques optiques principales d'un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$. a) Spectre d'absorption ($T = 10 \text{ K}$) b) Spectre d'émission ($T = 15 \text{ K}$)

II.2.3. Etude du centre Cr^{3+} principal dans un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

Cr³⁺ II.2.3.1. Caractérisation du centre Cr^{3+} principal dans un cristal de LiNbO_3 :

Le spectre d'absorption montre deux larges bandes intenses dont le maximum d'intensité se trouve à environ 15350 cm^{-1} (LBA_1) et 20650 cm^{-1} (LBA_2) ainsi que le début d'une autre bande très intense commençant vers 26000 cm^{-1} (BC). On remarque aussi la présence de deux raies fines à 13773 cm^{-1} (L_a) et 13810 cm^{-1} (L_b). Concernant cette bande BC, on peut noter que le spectre d'absorption d'un cristal de LiNbO_3 non dopé conduit à une bande d'absorption ultraviolet vers les 25000 cm^{-1} [Räuber 78]. Cette bande BC d'absorption dans l'ultraviolet semble donc être la limite inférieure en énergie de la bande de conduction. Par conséquent les niveaux d'énergie du Cr^{3+} avec une énergie supérieure à 25000 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental ne pourront pas être détectés. On constate que le spectre d'émission est pratiquement dû à une bande large LBE ayant un maximum vers 11000 cm^{-1} et que quelques raies (L_1 à L_4) peuvent être détectées à plus haute énergie.

Si on suppose que la répartition des électrons dans les différents niveaux obéissent à la loi de Boltzmann et que notre matériau est à l'équilibre thermique, on peut considérer que les niveaux excités effectivement peuplés à la température d'investigation ($T = 15 \text{ K}$) sont les plus bas en énergie. Si on considère la figure II.3., les transitions radiatives les plus importantes proviendront soit de l'état ${}^2\text{E}$ ou ${}^4\text{T}_2$. Etant donné la largeur de la bande LBE et qu'aucune bande d'absorption ne se trouve aux mêmes énergies que cette dernière, la bande LBE provient a priori d'une transition interconfigurationnelle. Dans ce cadre, le niveau excité donnant la bande LBE correspond donc à ${}^4\text{T}_2$. Par conséquent la bande large d'absorption se trouvant à plus faible énergie (LBA_1) est donc assignée à une transition ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^4\text{T}_2$. On a donc un décalage Stokes entre les bandes d'absorption et d'émission ${}^4\text{T}_2 \Leftrightarrow {}^4\text{A}_2$ de 4350 cm^{-1} , valeur de l'ordre de celles que l'on trouve dans la plupart des systèmes cristallins dopé Cr^{3+} [Imbusch 91]. Le spectre d'émission à basse température de $\text{LN}:\text{Cr}$ montre que le centre Cr^{3+} donnant pratiquement la globalité du spectre d'émission, c'est à dire LBE, correspond à un ion chrome soumis à un champ octaédrique faible. Rappelons que ce schéma correspond à un niveau ${}^4\text{T}_2$ à plus faible énergie que le niveau ${}^2\text{E}$.

La seconde large bande d'absorption (LBA_2) peut être assignée en recherchant un autre état de configuration électronique de champ fort différente de t_2^3 à une énergie supérieure à

l'état 4T_2 dans la région des champs cristallins faibles. On assigne alors la bande LBA_2 à une transition ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$. Concernant les raies L_a et L_b , leur finesse tend à les attribuer à une transition intraconfigurationnelle. Dans ce cadre, les raies L_a et L_b semblent provenir de la transition ${}^4A_2 \Rightarrow {}^2E$ ou des raies à zéro - phonon.

Afin de confirmer ces différentes attributions, notamment pour LBE , L_a et L_b , nous avons mis en œuvre d'autres techniques d'investigation.

La figure II.8. présente dans l'intervalle des nombres d'onde $13850 - 13550 \text{ cm}^{-1}$ le spectre d'absorption mesuré à 10 K (a), le spectre d'excitation enregistré dans LBE , plus particulièrement à 12500 cm^{-1} (montage S2b - CR1 - M1a - D1 - CA1 - ST1) dans la partie b et les spectres d'émission à 15 K (continu) et à 77 K (pointillé) (montage S1 - CR2 - M2 - D3 - ST2) dans la partie c après excitation à 19436 cm^{-1} .

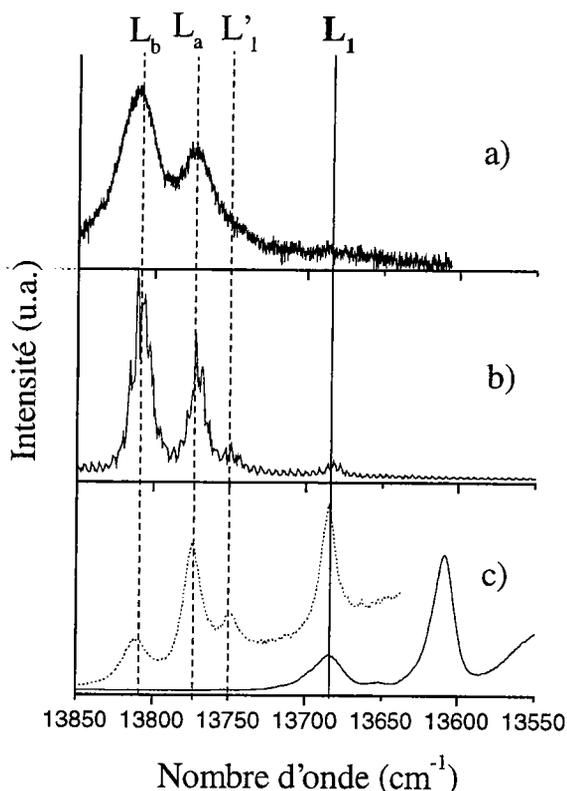


Figure II.8 a) Spectre d'absorption mesuré à 10 K b) Spectre d'excitation enregistré dans LBE à 12500 cm^{-1} c) Spectres d'émission à 15 K (continu) et à 77 K (pointillé) après excitation à 19436 cm^{-1}

On constate que le spectre d'excitation enregistré dans LBE donne deux raies fines principales à 13773 et 13810 cm^{-1} . Si on compare ce spectre d'excitation avec le spectre d'absorption, on constate que ces raies fines se trouvent à la même énergie que les raies L_a et

L_b détectées en absorption. La finesse des raies détectées prédit plutôt une transition de type intraconfigurationnelle ou zéro - phonon. Dans le cas d'un ion Cr^{3+} dans un champ cristallin dit faible, les niveaux d'énergie directement supérieurs à 4T_2 peuvent être soit 4T_1 ou 2E . Les caractéristiques de notre spectre d'excitation nous conduisent donc à assigner les raies L_a et L_b à une transition ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^2E$ du centre chrome donnant la bande LBE en émission. L'obtention de deux raies peut s'expliquer en tenant compte de l'effet combiné du couplage spin-orbite et du champ trigonal qui conduit à la levée de dégénérescence du niveau 2E pour former un doublet. Dans le cas d'un Cr^{3+} soumis à un champ dit faible, le niveau 2E est à plus haute énergie et, si on considère être à l'équilibre thermique, le niveau 2E sera largement moins peuplé que 4T_2 de telle manière qu'aucune émission ne peut être détectée comme on le voit dans le cas du spectre d'émission enregistré à 15 K. En augmentant suffisamment la température, les niveaux correspondant aux doublets E peuvent alors être peuplés de telle manière que l'on puisse enregistrer des raies d'émission, avec l'intensité du niveau de plus basse énergie supérieure à l'intensité du niveau de plus haute énergie. Ceci correspond aux tendances enregistrées par L_a et L_b dans le spectre d'émission à 77 K. On trouve donc un éclatement des niveaux 2E , dus à l'effet combiné du couplage spin-orbite et du champ trigonal, égal à environ $\Delta E = 37 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons envisagé la possibilité de multisites au niveau de LBE. A cet effet, nous avons également enregistré des spectres d'excitation enregistrés à différents nombres d'onde de LBE dans la figure II.9. Ces mesures ont été menées soit sur notre cristal d'investigation dans la partie a (montage S2b – CR1 – M1a – D1 – CA1 – ST1), soit sur un cristal congruent $X_c = 48.6 \%$ et $\text{Cr}^{3+} = 0.055 \text{ at. } \%$ dans la partie b (montage S2a – CR1 – M1a – D1 – CA1 – ST1).

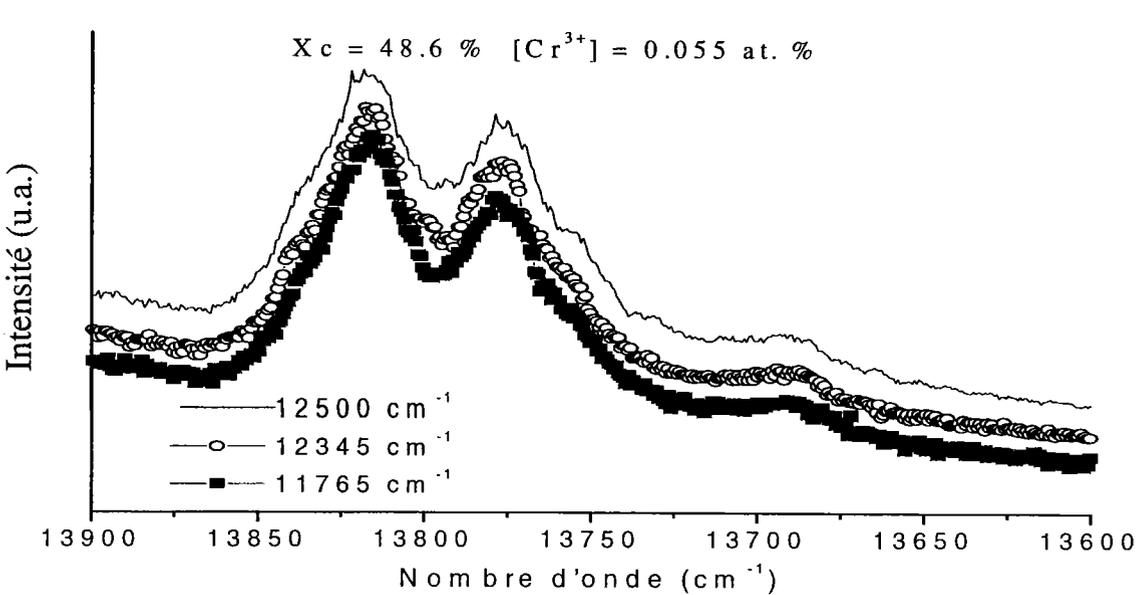
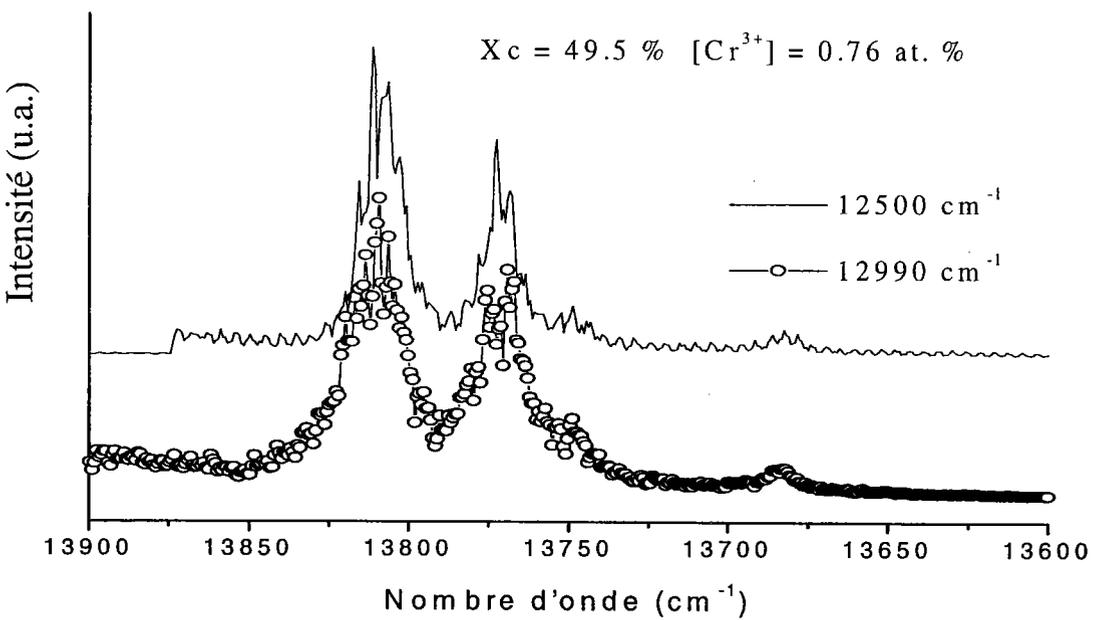


Figure II.9. - Spectres d'excitation enregistrés à différents nombres d'onde de LBE. a) $X_c = 49.5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. } \%$ b) $X_c = 48.6 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$

On ne note aucune nouvelle structure dans les différents spectres d'excitation pour les deux cristaux et l'intensité des raies n'évolue pas en fonction de l'énergie enregistrée. Nous avons également enregistré l'émission de la bande LBE pour des énergies d'excitation de 20492 (montage S2b – CR1 – M1b – D2 – CA1 – ST1) et 14085 cm^{-1} (montage S3 – CR1 – M1b – D4 – CA3 – ST1) dans la figure II.10.

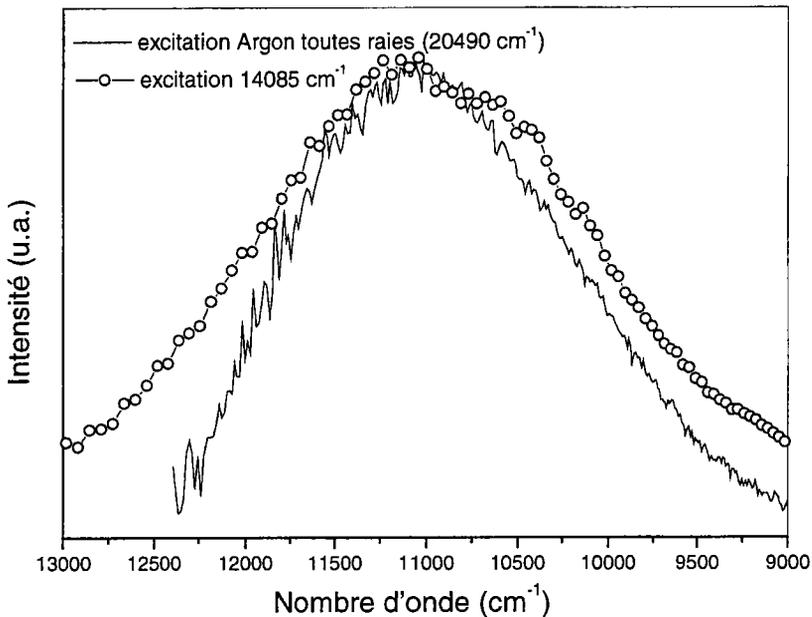


Figure II.10. – Spectres d'émission à différents nombres d'onde.

On constate que, suivant l'excitation, le maximum de la bande LBE ne varie pas et la largeur à demi-hauteur est sensiblement la même. Il apparaît donc que LBE ainsi que L_a et L_b soient dus à un seul centre Cr^{3+} soumis à un champ cristallin faible.

Nous avons également mesuré le déclin de fluorescence dans LBE à 12500 cm^{-1} en excitant à 14085 cm^{-1} . Ce déclin est représenté dans la figure II.11. (montage S2b – CR2 – M1a – D1 – CA2 – ST1).

L'équation d'un niveau émetteur après excitation directe s'écrit :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} N(t) \text{ dont la solution est } N(t) = N(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{II.16})$$

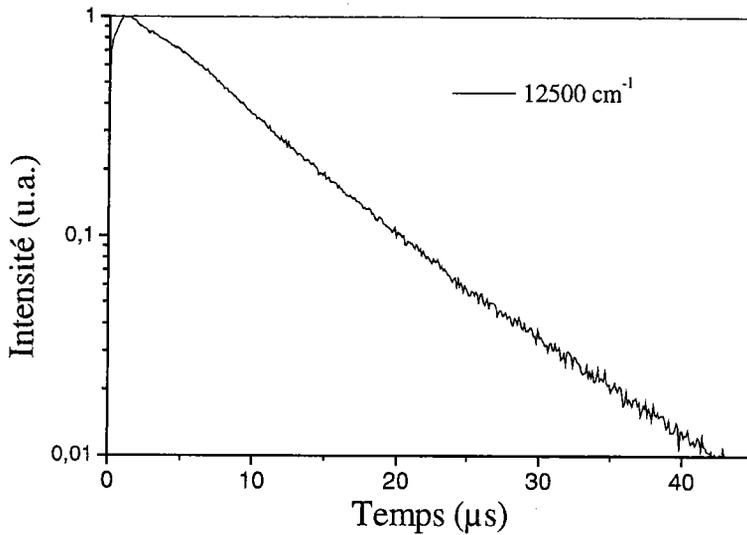


Figure II.11. - Déclin de fluorescence dans LBE à 12500 cm^{-1}

On constate que le déclin de fluorescence est pratiquement de forme exponentielle et qu'un léger temps de montée est également enregistré dans les temps courts.

On mesure le temps de déclin de fluorescence dans la partie temps long et on trouve $\tau_f = 9 \mu\text{s}$. Cette valeur correspond aux valeurs enregistrées dans LBE dans les études précédentes [Macfarlane 95] et se trouve dans l'intervalle des valeurs reportées dans la littérature concernant une transition ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$ ($\tau = 10 - 100 \mu\text{s}$) [Imbusch 91]. Nous avons enregistré ce déclin à différents nombres d'onde et nous avons trouvé les mêmes représentations. L'analyse de la forme du déclin de fluorescence sera faite ultérieurement après la détermination des différents centres chrome ainsi que leur schéma de champ cristallin.

L'analyse des caractéristiques générales des spectres d'émission et d'absorption peut être interprétée à l'aide d'un seul centre chrome principal soumis à un champ cristallin faible où le niveau 4T_2 est le niveau excité de plus basse énergie.

II.2.3.2. Etude comparée à la littérature

Nous nous proposons dans ce paragraphe de comparer l'analyse de nos résultats à celle établie dans la littérature dans la mesure du possible. En effet, nous n'avons pas fini la caractérisation optique de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ et certaines études introduisent dans leur analyse des raies que nous n'avons pas encore caractérisé. Une étude comparée plus approfondie sera

donc menée par la suite après une caractérisation complète des spectres du cristal de LiNbO_3 : Cr^{3+} .

La première caractérisation optique de LN :Cr a été menée par Burns et collaborateurs [Burns 68]. Cette dernière est relativement succincte car les auteurs se sont focalisés essentiellement sur des cristaux de LN dopé ytterbium dans lesquels se trouvaient des traces de chrome (≈ 100 ppm). Ils ont déterminé que les bandes LBA_1 en absorption et LBE en émission respectivement provenaient d'une transition ${}^4\text{A}_2 \Leftrightarrow {}^4\text{T}_2$.

Glass [Glass 68] fit une étude plus poussée de la caractérisation optique de LN :Cr. En plus de Burns et collaborateurs [Burns 68], il détecta la bande LBA_2 et les raies L_a et L_b en absorption à 4.2 K. Dans le cadre d'un seul centre chrome dans LN :Cr correspondant à un champ cristallin faible, il attribue LBA_2 à une transition ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^4\text{T}_1$ et les raies L_a et L_b à ${}^4\text{A}_2 \Leftrightarrow {}^2\text{E}$.

Concernant les bandes LBA_1 et LBE, la littérature s'accorde à les assigner à une transition ${}^4\text{T}_2 \Leftrightarrow {}^4\text{A}_2$ de l'ion Cr^{3+} . Il est à noter que certaines études optiques de LiNbO_3 : Cr^{3+} , n'ayant pas analysé ces bandes ainsi que les raies L_a et L_b , ont conduit tout de même les auteurs à attribuer les différents centres détectés Cr^{3+} à des sites du niobate de lithium [Nicholls 93, Fischer 95] ! Une assignation des différents centres chrome détectés à des sites d'occupation dans la matrice LN ne peut être valable que si on recense au moins les centres chrome majoritaires...

Concernant les raies L_a et L_b , d'autres attributions ont été proposées dans la littérature.

Jia et collaborateurs [Jia 90] attribuèrent ainsi les raies L_a et L_b à des phonons « chauds ». Cette hypothèse n'est plus valable si on considère le spectre d'excitation enregistré dans la bande d'émission LBE (figure II.8b.) et le spectre d'émission à $T = 77$ K (figure II.8c.) qui permet de détecter les raies L_a et L_b observées en absorption (figure II.8a.). De plus, si on considère l'intensité de ces raies comparée à celle de la bande LBA_1 , elle semble trop forte pour être attribuée à un processus tel que celui des phonons chauds. Une étude en fonction de la température du spectre d'absorption permettrait d'exclure complètement l'hypothèse de Jia.

Camarillo et collaborateurs [Camarillo 91] proposèrent que les raies L_a et L_b étaient bien dues à des transitions ${}^4\text{A}_2 \Leftrightarrow {}^2\text{E}$ mais de deux centres chrome distincts. Si on considère le spectre d'émission à $T = 77$ K (figure II.8c.), l'intensité de la raie L_b est inférieure à celle de L_a : ce résultat est en accord avec notre attribution de L_a et L_b à un doublet E, avec L_b correspondant au doublet E le plus élevé. Nous avons également enregistré des spectres

d'émission à de plus hautes températures que 77 K et aucune nouvelle structure n'a pu être détectée. Dans le cadre de l'hypothèse de Camarillo et collaborateurs, les niveaux E les plus élevés de leurs deux centres chrome devraient être thermalisés de telle manière qu'on puisse détecter de nouvelles raies. Enfin, nous avons enregistré l'excitation à différentes énergies de LBE et nous avons toujours trouvé la même représentation, ce qui démontre bien que L_a et L_b appartiennent au même centre chrome.

Il est à remarquer que les cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ caractérisés dans la littérature étaient généralement de composition congruente ($X_c = 48.6\%$) et que nos spectres obtenus sur un cristal plus riche en Li ($X_c = 49.5\%$) sont similaires à ceux reportés dans la littérature.

II.2.4. Etude des raies satellites L_1 et L_2

II.2.4.1. Caractérisation des raies satellites L_1 et L_2

La figure II.12. représente dans l'intervalle des nombres d'onde $13400 - 13800 \text{ cm}^{-1}$ le spectre d'émission enregistré à $T = 15 \text{ K}$ après excitation à 19436 cm^{-1} dans la partie a (montage S1 – CR2 – M2 – D3 – ST2), le spectre d'excitation enregistré au nombre d'onde de la raie d'émission L_2 dans la partie b et le spectre d'excitation enregistré au nombre d'onde de la raie d'émission L_1 dans la partie c (montage excitation S2b – CR1 – M1a – D1 – CA1 – ST1).

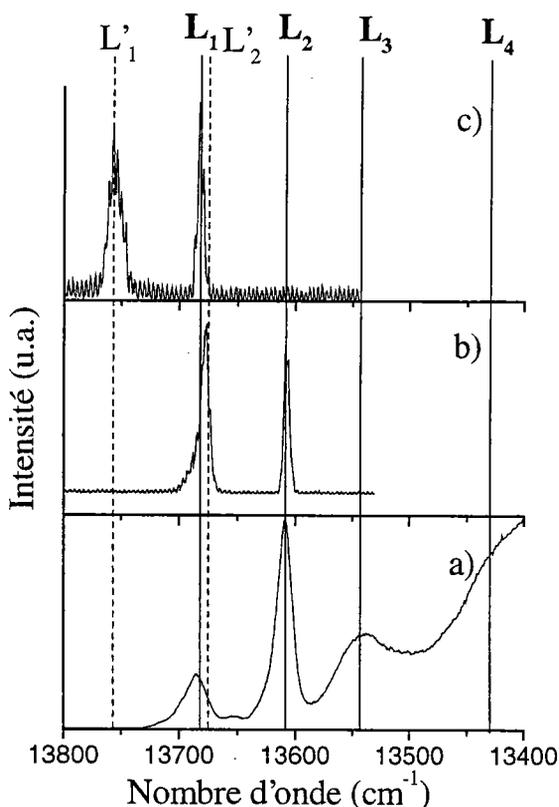


Figure II.12. – a) Spectre d'émission ($T = 15 \text{ K}$) après excitation à 19436 cm^{-1} b) Spectre d'excitation enregistré au nombre d'onde de L_2 c) Spectre d'excitation enregistré au nombre d'onde de L_1

Dans cet intervalle particulier, le spectre d'émission donne deux pics fins à 13680 (L_1) et 13609 cm^{-1} (L_2) ainsi que deux autres pics plus larges à environ 13540 (L_3) et 13430 cm^{-1} (L_4). Concernant les pics d'émission L_1 et L_2 , la finesse de leur raie indique plutôt une transition intraconfigurationnelle telle que ${}^2E \Rightarrow {}^4A_2$ ou une zéro - phonon. Le spectre d'excitation enregistré au niveau de L_2 donne un pic fin à plus haute énergie à 13678 cm^{-1} (L'_2). On observe également pour le spectre d'excitation enregistré au niveau de L_1 un pic fin à plus haute énergie à 13748 cm^{-1} (L'_1). Etant donné que les spectres d'excitation donnent la même représentation mais à différents nombres d'onde, les pics L_1 et L_2 proviennent donc du même type de transition mais de différents centres Cr^{3+} .

En considérant que l'effet combiné de l'interaction spin-orbite et du champ trigonal lève la dégénérescence de l'état 2E pour former un doublet, les pics L'_1 et L'_2 révélés par le spectre d'excitation correspondent au doublet de plus haute énergie. En conséquence les pics L_1 et L_2 proviennent de deux centres Cr^{3+} différents soumis à un champ cristallin faible. On trouve un éclatement des niveaux 2E semblable pour ces deux centres ($\Delta E = 68 \text{ cm}^{-1}$ et 69 cm^{-1} pour les centres donnant respectivement les raies d'émission L_1 et L_2). Ces éclatements des niveaux 2E sont plus grands que celui reporté pour le centre chrome principal caractérisé par un champ cristallin faible. Ceci pourrait indiquer un environnement différent pour le centre chrome donnant LBE en émission comparé à celui des centres chrome qui donnent les raies L_1 et L_2 en émission.

Nous avons également enregistré dans la figure II.13. les spectres d'émission en excitant pour chacun des deux centres dans le niveau excité de plus haute énergie, c'est à dire au niveau de L'_1 c) et L'_2 b) pour les centres donnant respectivement en émission non sélective L_1 et L_2 . Ces spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (S2b - CR3 - M1b - D2 - CA1 - ST1).

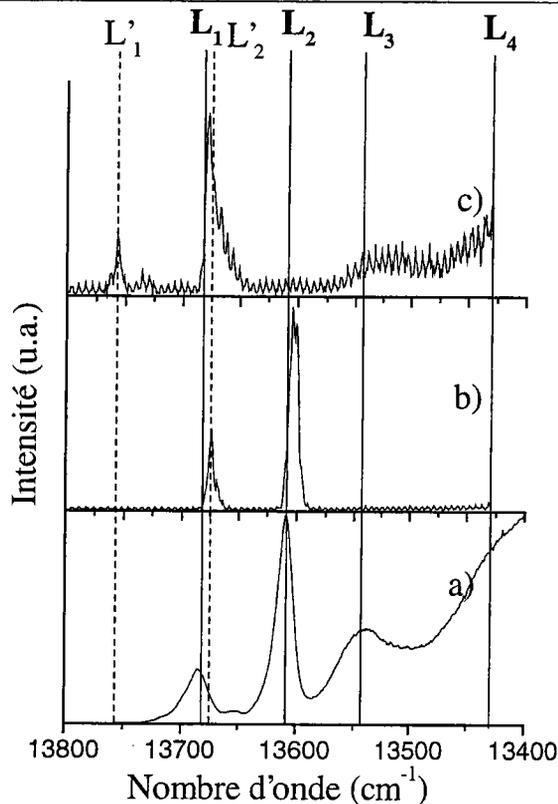


Figure II.13. - Spectres d'émission en excitant a) à 19436 cm^{-1} b) au niveau de L'_2 c) au niveau de L'_1

On constate que l'excitation au niveau de L'_1 ne donne pratiquement pas de raies au niveau de L_2 . Les centres correspondant aux raies d'émission de L_1 et de L_2 sont donc différents. Toutefois, on constate que l'excitation au niveau de L'_1 donne aussi les raies L_3 et L_4 , ce qui n'est pas le cas de l'excitation au niveau de L'_2 . On peut envisager que les raies L_3 et L_4 soient dues au même centre chrome que celui donnant L_1 , que des transferts d'énergie se produisent entre le ou les centres donnant L_3 et L_4 et le centre donnant L_1 ou que l'on excite également au niveau de L'_1 un état d'un centre autre que celui relié à la raie d'émission L_1 . Cette question sera traitée dans le paragraphe suivant consacré aux raies L_3 et L_4 .

On peut noter également la forme asymétrique de la raie L_1 après pompage au niveau de L'_1 . Cette forme asymétrique est à rapprocher de celle enregistrée pour la raie L'_2 dans le spectre d'excitation enregistré au niveau de L_2 (figure II.12.). Nous traiterons plus amplement de ce sujet dans le paragraphe II.3.3 consacré plus particulièrement à l'étude des transferts d'énergie ainsi qu'aux déclins de fluorescence

Afin de confirmer l'attribution des raies L_1 et L_2 à des transitions ${}^2E \Rightarrow {}^4A_2$, nous avons enregistré les déclin de fluorescence à $T = 15 \text{ K}$ au niveau de L_1 et L_2 en excitant à 14085 cm^{-1} dans la figure II.14. (montage S2b – CR2 – M1a – D1 – CA2 – ST1). Le déclin de L_1 a été décalé dans l'échelle des ordonnées afin de le distinguer de L_2 .

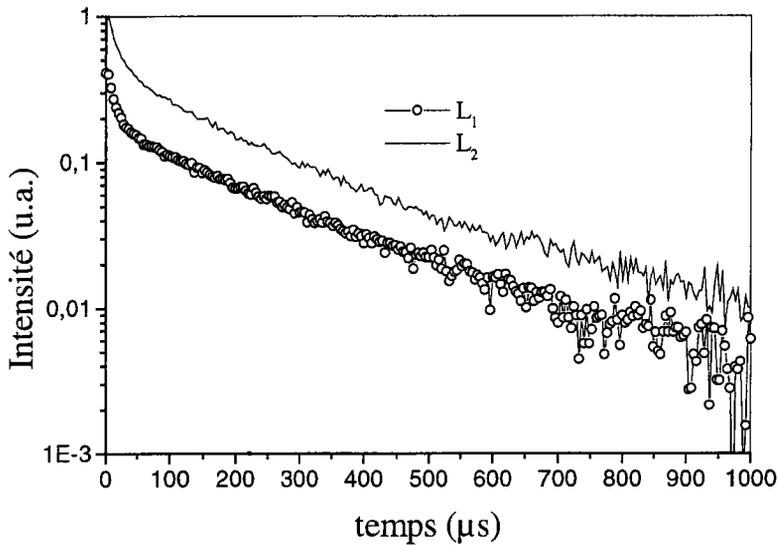


Figure II.14. - Déclin de fluorescence ($T = 15 \text{ K}$) au niveau de L_1 et L_2 (excitation à 14085 cm^{-1})

On constate que les courbes obtenues sont semblables et ne sont pas parfaitement exponentielles. Nous avons analysé ces déclin au moyen d'une double exponentielle :

$$y(t) = y_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{II.17})$$

Nous reportons la composante à temps long du déclin de fluorescence $\tau_f(L_2) = 213 \mu\text{s}$ et $\tau_f(L_1) = 236 \mu\text{s}$. Ces valeurs correspondent à celles reportées dans la littérature pour les raies assignées à une transition ${}^2E \Rightarrow {}^4A_2$ dans LN : Cr [Macfarlane 95] mais sont toutefois plus faibles que celles enregistrées dans la plupart des matrices cristallines (1 – 10 ms) [Imbusch 91].

En conclusion, les raies L_1 et L_2 peuvent être assignées à deux centres chrome distincts soumis à un champ cristallin fort ou intermédiaire ou encore à des paires.

II.2.4.2. Etude comparée à la littérature

Glass [Glass 69] fut le premier à détecter les raies L_1 et L_2 dans un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$. Toutefois, selon son hypothèse qu'il n'y a qu'un seul centre chrome dans $\text{LN} : \text{Cr}$ correspondant à un champ cristallin faible, il ne peut assigner les raies L_1 et L_2 à des zéro-phonon du niveau 4T_2 et laisse ainsi leur interprétation en suspens.

Jia et collaborateurs [Jia 90] conduisent une nouvelle caractérisation de $\text{LN} : \text{Cr}$ en menant les expériences suivantes : émission à températures variables en excitant dans le niveau 4T_1 , excitation enregistrée dans LBE, excitation sélective en pompant au niveau de 4T_2 , L_b et L'_1 , émission en temps résolu après excitation dans le niveau 4T_1 . Leurs résultats expérimentaux concordent globalement avec ceux que nous avons enregistré à l'exclusion de l'excitation enregistrée dans LBE où ils parviennent également à résoudre une raie très faible vers 13645 cm^{-1} . Ils interprètent l'ensemble des spectres optiques en fonction de deux sites chrome (figure II.15.).

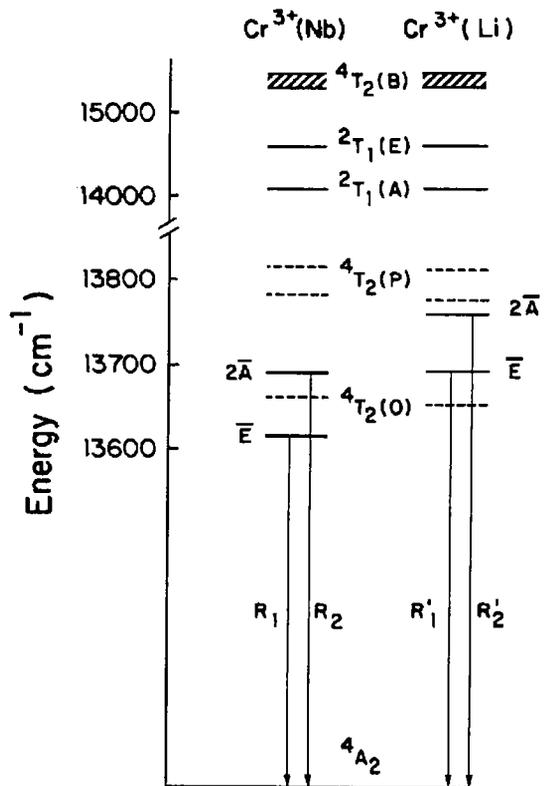


Figure II.15. – Niveaux d'énergie du Cr^{3+} dans $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ selon [Jia 90]

Ils assignent les raies L_1 et L_2 à des transitions ${}^2E \Rightarrow {}^4A_2$ de deux sites chrome différents mais formant des paires, la raie à 13645 cm^{-1} à une raie zéro-phonon et, comme

nous l'avons déjà reporté, les raies L_a et L_b à des « phonons chauds ». On peut noter qu'à priori cette représentation est peu vraisemblable étant donné, qu'en fonction de la force du champ cristallin, on s'attend plutôt à une plus grande variation du maximum de LBE ou de la raie zéro-phonon que du maximum des raies R. Suivant la représentation de Jia, on se trouverait dans le cas de deux centres chrome correspondant à un champ intermédiaire alors que nous avons démontré que trois centres chrome, avec différents champs cristallins, étaient nécessaires. Jia et collaborateurs [Jia 90] proposent que les raies L_1 et L_2 soient dues à des paires Cr^{3+} . La présence de paires Cr^{3+} dans nos cristaux sera plus amplement analysée dans le paragraphe III.2.3. qui compare nos résultats obtenus par spectroscopie à ceux obtenus par RPE. Toutefois, la présence de paires conduit à ajouter dans l'hamiltonien un terme d'échange qui a pour effet entre autre d'augmenter considérablement le nombre de raies détecté par rapport à un centre Cr^{3+} isolé. Une telle représentation n'a pu être détectée dans nos spectres. L'intensité comparée des raies L_1 et L_2 est également un autre argument en défaveur de l'attribution de ces raies à des paires chrome. En effet, Jia et collaborateurs [Jia 90] enregistrèrent sur un cristal de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ ($X_c = 48.6 \% [\text{Cr}^{3+}] = 0.05 \text{ wt. } \%$) des raies L_1 et L_2 d'intensités presque égales et proposa alors que ces raies étaient dues à deux chrome se substituant simultanément en des sites Nb et Li formant une paire $\text{Cr}^{3+}_{\text{Nb}} - \text{Cr}^{3+}_{\text{Li}}$. L'intérêt de ce modèle est qu'il propose une compensation de charge sans faire intervenir nécessairement les défauts intrinsèques (voir tableau I.6. et les modèles 5 et 10). Dans le cas de notre cristal d'étude, la raie L_2 a une intensité largement supérieure à celle de L_1 et le modèle proposé par Jia ne permet pas d'expliquer une telle tendance. Le modèle des paires proposé par [Jia 90] a déjà été battu en brèche avec ce dernier argument par [Nicholls 93]. Cette raie a pu être détectée notamment dans le spectre d'émission de la figure II.12a. mais nous ne sommes pas parvenus à la caractériser car un spectre d'excitation enregistré à 13650 cm^{-1} ne révèle aucune structure à plus haute énergie suivant le montage expérimental employé (S2b – CR1 – M1a – D1 – CA1 – ST1). Nous verrons dans le prochain paragraphe que nous pourrions effectivement détecter une raie zéro-phonon provenant du niveau 4T_2 du centre chrome principal mais pas au nombre d'onde proposé par [Jia 90]. Fischer et collaborateurs [Fischer 95] employèrent cette caractérisation des pics pour expliquer notamment l'effet de la composition dans les cristaux de LN : Cr.

Camarillo et collaborateurs [Camarillo 91] étudièrent l'effet de la polarisation sur les spectres d'émission et d'absorption et ils assignèrent notamment les raies L_a et L_2 d'une part et L_b et L_1 d'autre part à des transitions $^4A_2 \Rightarrow ^2E$ provenant de deux centres chrome

distincts. L'excitation enregistrée aussi bien au niveau de LBE que de L_1 ou de L_2 montre sans ambiguïté que L_1 , L_2 et le couple de raies $L_a - L_b$ appartiennent à trois centres chrome distincts. De plus nous avons enregistré l'excitation à différentes énergies de LBE et nous avons toujours trouvé la même représentation, ce qui démontre bien que L_a et L_b appartiennent au même centre. Cette interprétation erronée des raies L_a et L_b a été utilisée par la suite pour expliquer aussi bien l'effet de la composition que de la concentration en Cr^{3+} dans [Garcia-Solé 93, Macalik 93, Jaque 93].

Macfarlane et collaborateurs [Macfarlane 95] ainsi que Nicholls et collaborateurs [Nicholls 93] étudièrent des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ de composition congruente et parviennent aux mêmes conclusions que celles que nous avons émises. Concernant [Macfarlane 95], ils reportent notamment un éclatement du doublet E relatif au centre chrome donnant la raie L_2 en émission ($\Delta E = 95 \text{ cm}^{-1}$) supérieur à celui que nous avons enregistré ($\Delta E = 68 \text{ cm}^{-1}$). Cette apparente incohérence peut s'expliquer si on retient que nous avons étudié un cristal plus riche en Li que [Macfarlane 95] et qu'apparemment l'ajout de Li dans le cristal conduit à une diminution de l'éclatement des doublets E du centre chrome donnant L_2 en émission.

L_b) et à L_1 sont donc distincts. Par conséquent, il faut envisager des phénomènes de transfert d'énergie entre ces deux centres chrome distincts. Comme les niveaux d'énergie du doublet E du centre chrome relié à L_1 se retrouvent dans le spectre d'excitation enregistré au niveau de LBE, ces derniers contribuent alors à la fluorescence de LBE et le transfert d'énergie s'accomplit donc des niveaux E du centre chrome relié à L_1 vers le niveau 4T_2 du centre chrome dit principal. Nous traiterons plus en détail par la suite les possibilités de transfert d'énergie dans la partie consacrée aux déclin de fluorescence.

Afin de confirmer l'attribution des pics L_3 et L_4 , nous avons mesuré leur déclin de fluorescence dans la figure II.17. à 15 K en excitant à 14085 cm^{-1} (montage S2b – CR2 – M1a – D1 – CA2 – ST1).

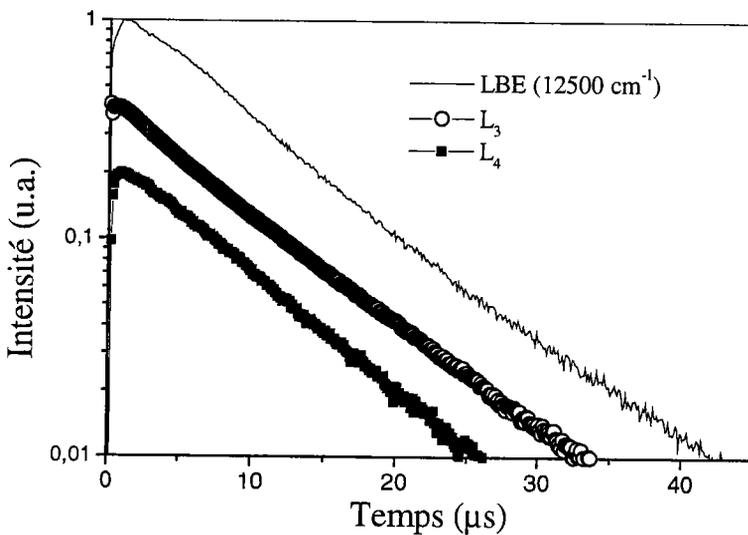


Figure II.17. – Déclins de fluorescence de LBE et des raies L_3 et L_4 après excitation à 14085 cm^{-1}

La figure II.17. montre que les enregistrements sont similaires à ceux obtenus au niveau de LBE, ce qui confirme que les raies L_3 et L_4 proviennent bien de la même transition que LBE. Toutefois, on note aux temps courts des temps de montée qui s'accroissent à mesure que l'on s'approche du maximum d'intensité de LBE. Les phénomènes divers conduisant à une transition non radiative ne sont donc pas uniformes aux différentes énergies de LBE.

Nous avons également enregistré les spectres d'émission en temps résolu (porte de $5 \mu\text{s}$ et ouverte à $\Delta t = 10, 40$ et $100 \mu\text{s}$) dans la figure II.18. (montage S2b – CR1 – M1a – D1 – CA2 – ST1).

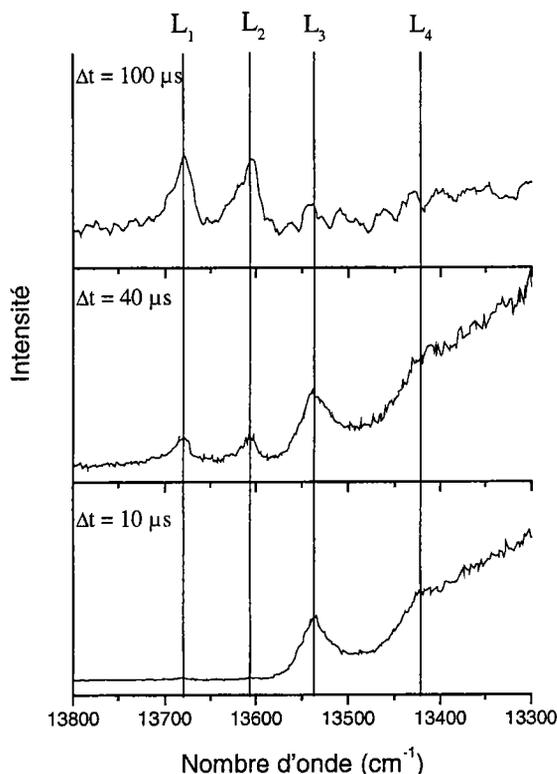


Figure II.18. - Spectres d'émission en temps résolu (porte de $5 \mu\text{s}$ et ouverte à $\Delta t = 10, 40$ et $100 \mu\text{s}$) après excitation à 14085 cm^{-1} .

Il apparaît que les raies L_1 et L_2 sont caractérisées par un déclin plus long que les raies L_3 , L_4 et la bande LBE comme nous l'avons déjà reporté lors de l'étude des déclins de fluorescence. De plus, on ne note aucun déplacement des raies L_1 à L_4 en fonction du délai d'enregistrement. Cette dernière constatation indique plutôt que chacune de ces raies n'est reliée qu'à un seul centre chrome. En effet, dans l'hypothèse de multisites caractérisés par des déclins suffisamment différents, le maximum d'intensité des raies aurait évolué, à délai croissant, de la position des centres à déclin court vers ceux caractérisés par un déclin plus long.

Etant donné l'apparente contradiction entre la relative finesse du pic L_3 et sa caractérisation comme une transition interconfigurationnelle, nous devons trouver un autre schéma explicatif que celui invoqué dans la caractérisation des pics d'émission précédents. Nous supposons une origine vibronique de L_3 et plus particulièrement nous l'attribuons à une transition dite zero-phonon de la transition ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$ du centre chrome principal qui est soumis à un champ cristallin faible.

Afin de confirmer cette attribution, nous avons enregistré des spectres d'émission à diverses températures (figure II.19.) et mesuré l'intensité de la raie L_a correspondant au doublet E de plus basse énergie du centre chrome principal.

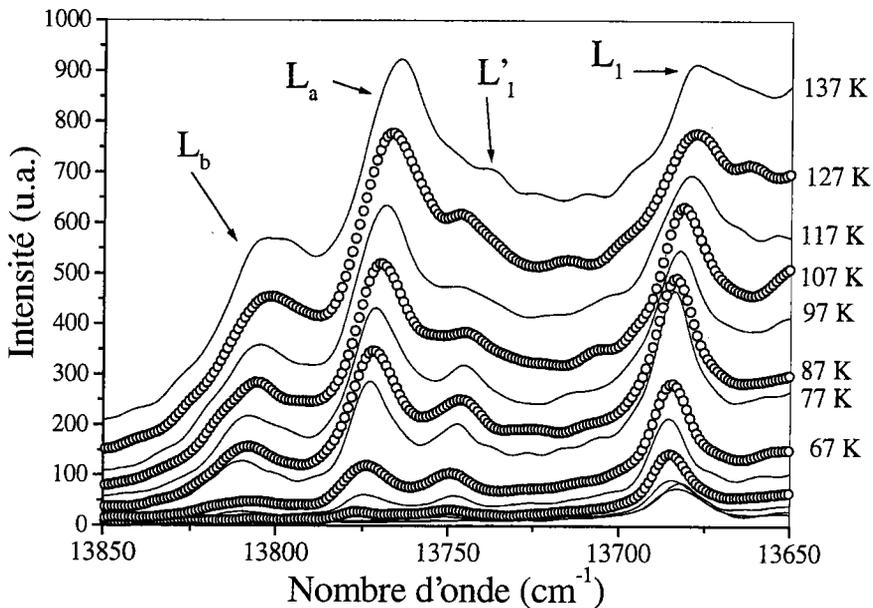


Figure II.19. – Spectres d'émission enregistrés à différentes températures (montage S1 – CR2 – M2 – D3 – ST2)

En considérant la figure II.19., l'intensité de toutes les raies, et tout particulièrement de la raie L_a , augmente quand la température croît. A de très faibles températures comme $T = 15$ K, les électrons excités au niveau du niveau 2E de plus basse énergie du centre chrome principal, caractérisé par un champ cristallin faible où le niveau 4T_2 est à plus faible énergie que le niveau 2E , se désexcitent de manière non radiative vers le niveau de plus basse énergie 4T_2 . En augmentant la température à 77 K par exemple, ce processus de désexcitation de manière non radiative vers le niveau 4T_2 est toujours présent mais le niveau 2E est suffisamment peuplé pour que des électrons puissent se désexciter de manière radiative vers le niveau fondamental 4A_2 .

En supposant que les niveaux 2E et 4T_2 se ne sont pas fortement couplés, les niveaux 2E et 4T_2 sont à l'équilibre thermique et, que l'ensemble des électrons se condensent dans leur premier niveau vibrationnel, l'intensité en émission de la raie L_a , correspondant à la transition radiative du doublet E de plus basse énergie du centre chrome principal vers 4A_2 , obéit alors à une répartition de type Boltzmann où la différence d'énergie ΔE correspond à l'écart entre L_a et la raie zero-phonon du niveau 4T_2 (figure II.20.).

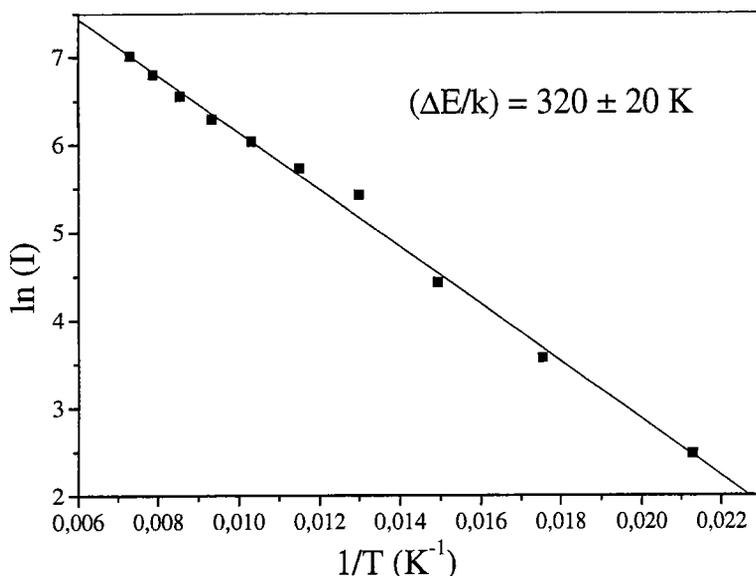


Figure II.20. – Représentation de l'intensité de la raie d'émission de L_a en fonction de la température (points = expérimental – droite = modèle)

Nous en avons déduit $\Delta E = 221 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ qui est à rapprocher de la différence d'énergie entre L_a et L_3 $\Delta E = 233 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Etant donné l'erreur commise sur la détermination exacte du maximum d'intensité de L_3 , la concordance de nos résultats tend à confirmer l'attribution de L_3 à une raie zero-phonon. En outre, nous pouvons ajouter que des expériences d'excitation enregistrées dans LBE sur un cristal de niobate de lithium dopé chrome ont permis de détecter un léger épaulement au niveau des nombres d'onde de L_3 [Salley 99]. Ceci confirme notre attribution de L_3 à une raie zero-phonon car, comme son nom l'indique, elle ne fait pas intervenir de modes de vibration et doit théoriquement être détectée au même nombre d'onde en absorption et en émission. Nous n'avons pas pu confirmer expérimentalement ce résultat en raison notamment de la température ($T = 2 \text{ K}$ dans [Salley 99]) qu'il s'agirait d'atteindre.

Concernant la raie L_4 , nous proposons de l'attribuer à une raie à un phonon. Etant donné que LiNbO_3 n'est pas centrosymétrique, la transition ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$ peut être due à une transition dipolaire électrique interdite permise par des modes impairs de vibration du champ cristallin et le déclin de fluorescence a pour dépendance thermique la formule suivante :

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{\text{dyn}}} + \frac{1}{\tau_{\text{stat}}} \quad (\text{II.18.})$$

où τ_{dyn} et τ_{stat} correspondent respectivement aux parties statiques et dynamiques du déclin de fluorescence.

$$\text{De plus, } \frac{1}{\tau_{\text{dyn}}} = \frac{1}{\tau(T=0)} \cdot \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (\text{II.19})$$

avec $\tau(T)$ et $\tau(T=0)$ les durées de vie à la température T et à zéro Kelvin, k la constante de Boltzmann et $\hbar\omega$ l'énergie des phonons de mode impair. Nous avons représenté dans la figure II.21. les points expérimentaux et la courbe correspondant à la valeur optimisée de $\hbar\omega$ que nous avons trouvé égale à $160 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

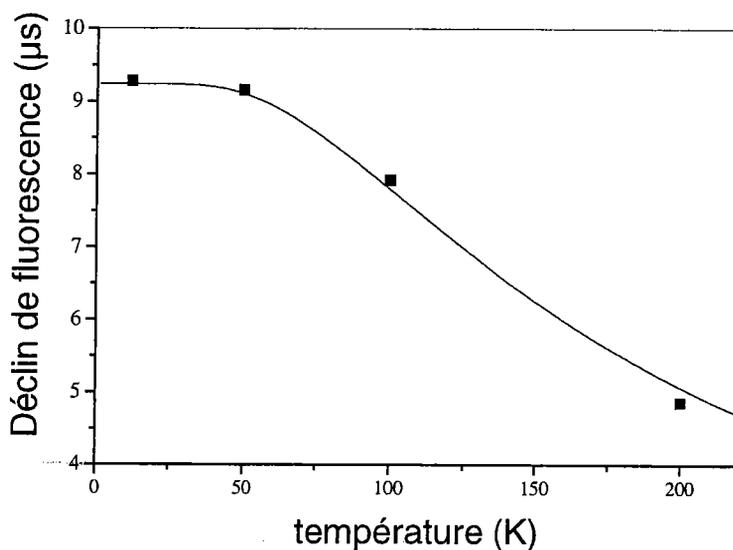


Figure II.21. – Evolution du déclin de fluorescence de la raie L_4 en fonction de la température (points = expérimental, courbe = modèle)

Cette valeur est en proche de la différence d'énergie entre L_3 et L_4 qui équivaut à environ $120 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$. La raie L_4 pourrait être interprétée dans ce cadre comme une transition ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$ du centre chrome principal assistée par un phonon. Nous prendrons par la suite $\hbar\omega = 140 \text{ cm}^{-1}$.

On note qu'il y a un décalage Stokes en énergie entre la raie L_3 , assignée à la raie zéro phonon, et la raie L_4 attribuée à une raie à un phonon du même niveau 4T_2 du centre chrome principal. Pourtant on pourrait s'attendre a priori que la raie L_4 soit détectée à plus haute énergie étant donné qu'elle comprend une contribution vibronique supplémentaire comparée à L_3 . En fait cette contribution vibronique se soustrait si on considère qu'elle provient du niveau fondamental dans un modèle de configuration de niveau.

II.2.5.2. Analyse vibronique

Grinberg et collaborateurs [Grinberg 93] ont étudié les règles de sélection déterminant les différentes transitions possibles entre états vibroniques. Ils considèrent que les perturbations de la maille de mode impair dues aux défauts et/ou aux modes de vibrations permettent un mélange des orbitales d du chrome avec les orbitales p des ligands ou du chrome lui-même. En écrivant les fonctions d'onde de l'état excité et fondamental comme la somme des contributions électroniques et des contributions vibroniques statiques et dynamiques, il est possible de déterminer entre l'état excité, caractérisé par la fonction d'onde ϕ_e et l'état fondamental de fonction d'onde ϕ_g , le moment de transition $\langle \Phi_g | H | \Phi_e \rangle$ où H est l'hamiltonien en considérant des transitions de type dipolaire électrique ou magnétique. Comme nous l'avons déjà reporté, les contributions vibroniques font intervenir les modes de vibration de mode impair afin de rendre possible les transitions de type dipolaire électrique. La composante dynamique fait intervenir dans la transition de l'état excité vers l'état fondamental une contribution $\hbar\omega$ des phonons au contraire de la composante statique.

Les règles de sélection sont les suivantes :

$$\int dQ_i \chi_{g_i}^{n_i}(Q_i) \chi_e^{m_i}(Q_i) = \delta_{n_i, m_i} \quad (\text{II.20})$$

$$\int dQ_i \chi_{g_i}^{n_i}(Q_i) Q_i \chi_e^{m_i}(Q_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(m_i + 1)^{1/2} \delta_{n_i, m_i + 1} + (m_i)^{1/2} \delta_{n_i, m_i - 1}] \quad (\text{II.21})$$

avec Q_i le mode de vibration impair qui correspond également à la somme des opérateurs création (a_i^+) et annihilation (a_i^-) $Q_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_i^+ + a_i^-]$ (II.22)

$\chi_{g_i}^{n_i}(Q_i)$ et $\chi_{e_i}^{m_i}(Q_i)$ sont les fonctions d'onde vibronique de mode i reliées aux états fondamental et excité respectivement. n_i et m_i sont les nombres quantiques vibroniques de l'état fondamental et excité respectivement.

On constate donc que la première règle est remplie uniquement si $n_i = m_i$ alors que la seconde n'est remplie que si $n_i = m_i \pm 1$. Cette deuxième règle ne peut être remplie que dans le cas d'une contribution vibronique dynamique.

Si on considère une transition zero-phonon, les nombres quantiques n_i et m_i sont égaux et la transition la plus probable est $n_i = m_i = 0$. Cette transition n'est possible que dans le cas

de la première règle de sélection. Etant donné qu'elle ne fait pas intervenir de contribution des phonons, la transition zero-phonon est induite par la composante vibronique statique.

Si on considère une raie à un phonon, on a alors la relation entre les nombres quantiques vibroniques $n_i = m_i \pm 1$. La transition est donc induite par la composante vibronique dynamique. Les transitions les plus probables font intervenir les niveaux vibroniques « zéro » du niveau excité ou fondamental. On obtient donc soit les couples de nombre vibronique $n_i = 0$ et $m_i = 1$ qui conduit à un décalage Anti Stokes comparé à la zero-phonon, soit $n_i = 1$ et $m_i = 0$ qui conduit à un décalage Stokes comparé à la zero-phonon. Ce dernier cas correspond à celui de la raie L_4 .

Finalement on peut écrire la formule suivante concernant l'intensité des raies d'origine vibronique :

$$I(\hbar\omega) = I_0^s \cdot \delta(\hbar\omega_f - (E_e^0 - E_f^0)) + \sum_i I_i^{\text{vib}} \cdot \delta(\hbar\omega_f - (E_e^0 - E_f^0 \pm \hbar\omega_i)) \quad (\text{II.23})$$

Avec I_0^s et I_i^{vib} les intensités reliées aux composantes vibroniques statiques et dynamiques, E_e^0 et E_f^0 les énergies des niveaux fondamentaux vibroniques de l'état excité et fondamental et $\hbar\omega_i$ le quantum d'énergie de vibration de l'état fondamental considéré ici égal à celui de l'état excité.

Dans ce cadre $I(L_3) = I_0^s$ et $I(L_4) = I_1^{\text{vib}}$. Afin d'évaluer ces grandeurs, nous avons reproduit dans la figure II.22. le spectre d'émission à basse température (montage S1 – CR2 – M2 – D3 – ST2) auquel nous avons soustrait la composante multiphononique en émission de LBE. On constate que I_0^s et I_1^{vib} sont du même ordre de grandeur et l'intégration des pics L_3 et L_4 nous donne un ordre de grandeur de $I_0^s / I_1^{\text{vib}} \approx 0,7$.

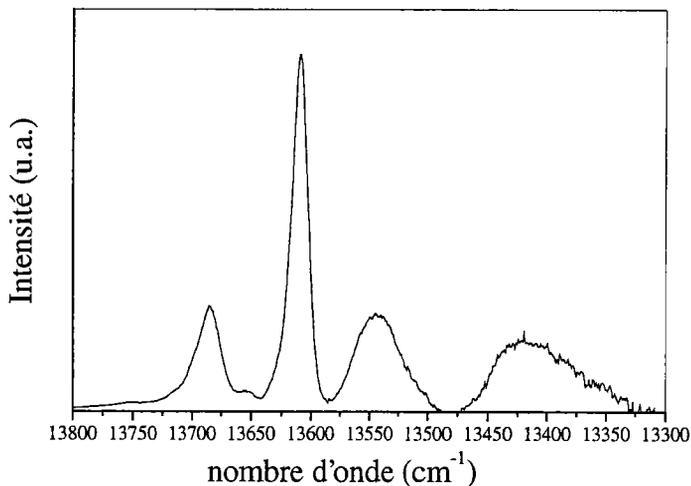


Figure II.22. – Spectre d'émission de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ auquel la contribution de LBE a été soustraite.

Finalement nous représentons dans la figure II.23. les spectres d'émission sous polarisation σ et α afin de déterminer le type de transition dipolaire donnant lieu aux raies L_1 à L_4 et à la bande LBE dans le cristal de LN : Cr Xc = 49.4 % et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055$ at. % (montage S1 – CR2 – M2 – D3 – ST2) (montage S1 – CR2 – M2 – D3 – ST2). Etant donné que les deux spectres sont identiques, toutes les raies et bande sont de type dipolaire électrique.

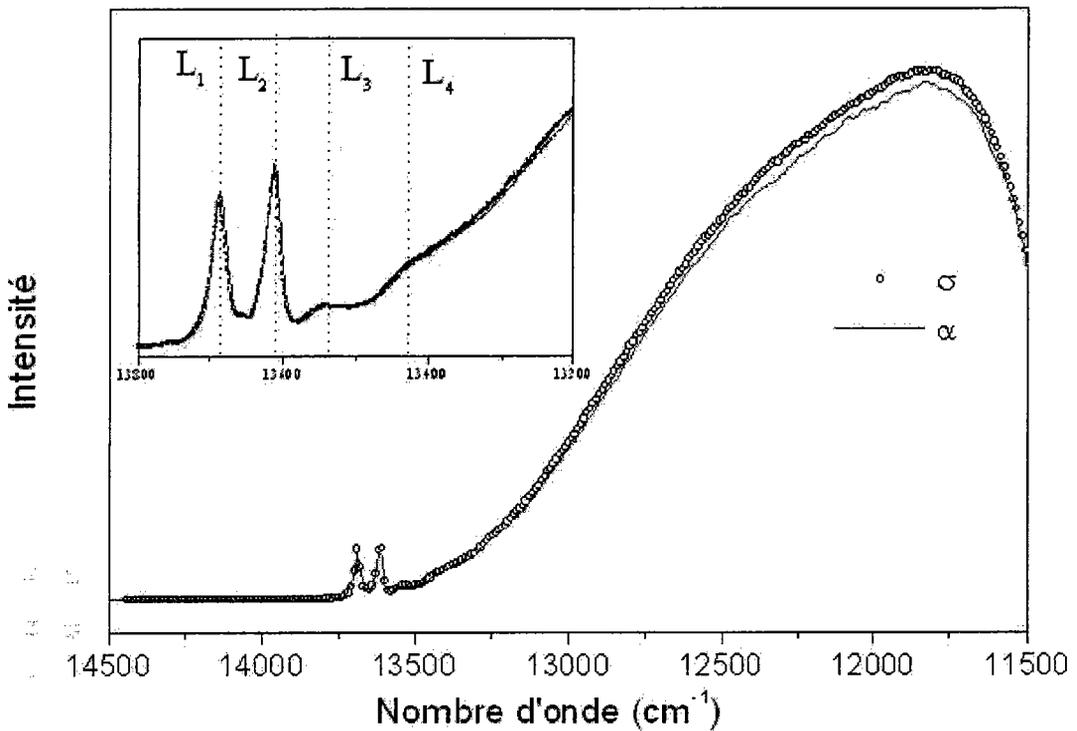


Figure II.23. – Effet de la polarisation sur le spectre d'émission

II.2.5.3. Etude comparée à la littérature

Il n'existe pratiquement aucune référence (excepté [Salley 99]) concernant la caractérisation des raies vibroniques L_3 et L_4 étant donné leur découverte récente dans une de nos publications [Lhommé 98]. En effet, ces raies ne peuvent être détectées que dans des cristaux de LN :Cr riches en Li, comme nous le verrons dans le chapitre III.

Nous avons proposé dans un premier temps [Lhommé 98] que les raies L_3 et L_4 pourraient être dues à des dimères $\text{Cr}^{3+}_{\text{Li}} - \text{Cr}^{3+}_{\text{Nb}}$ car des raies correspondantes avaient été observées par RPE dans un cristal de LN :Cr dopé avec 0.2 at. % [Grachev 96]. Nous avons pu caractériser depuis cette publication les raies L_3 et L_4 et notre analyse développée ci-dessus nous conduit maintenant à rejeter cette hypothèse.

Lors de la conférence DPC 99 à Humacao (Puerto – Rico), nous avons proposé [Lhommé 99], ainsi que [Salley 99], que les raies L₃ et L₄ soient dues respectivement à une raie zéro-phonon et à une raie à un-phonon du niveau ⁴T₂ du centre chrome principal. Salley et collaborateurs [Salley 99] ont pu détecter une raie au nombre d'onde de L₃ dans le spectre d'excitation enregistré dans LBE d'un cristal de LN:Cr dit « stœchiométrique » et l'assignèrent alors à une raie zéro-phonon. Nous sommes parvenus aux mêmes conclusions mais en analysant l'intensité de la raie L_a dans le spectre d'émission à différentes températures suivant le protocole indiqué précédemment. Toutefois, l'attribution de la raie L₄ à une raie à un-phonon n'était donnée que par analogie avec la raie L₃ assignée à une raie zéro-phonon.

L'étude du déclin de fluorescence de la raie L₄ en fonction de la température ainsi que l'analyse vibronique apportent de nouveaux arguments et de nouvelles précisions abondant en ce sens.

II.3. Résultats et discussion

II.3.1. Les centres Cr^{3+} de LiNbO_3 : Cr^{3+} détectés par spectroscopie

II.3.1.1. Diagramme de courbe de configuration

Nous avons mis en évidence un centre chrome principal donnant les bandes d'émission LBE et d'absorption LBA_1 ainsi que les raies L_a , L_b , L_3 et L_4 . Nous avons caractérisé ce centre chrome comme étant soumis à un champ cristallin faible. Toutefois, en regard de la faible différence en énergie enregistrée entre les niveaux ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{T}_2$ ($\Delta E = 233 \text{ cm}^{-1}$), on peut envisager le cas d'un champ cristallin intermédiaire. Dans ce cas, il y a un fort mélange des états ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{T}_2$ via l'interaction spin-orbite. De plus nous notons que dans le cas d'un champ cristallin intermédiaire, le caractère vibrationnel des états n'est plus négligeable comme l'ont démontré Struve et Huber dans le grenat $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (GSGG : Cr^{3+}) [Struve 85] ou encore Grinberg et collaborateurs pour $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (GGG : Cr^{3+}) [Grinberg 93]. La détection des raies vibroniques notées L_3 et L_4 dans notre étude tend à corroborer cette hypothèse. Enfin, comme le quantum d'énergie vibronique que nous avons détecté ($\hbar \omega_i \approx 140 \text{ cm}^{-1}$) est très proche de la différence d'énergie entre les états ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{T}_2$ de ce centre chrome principal ($\Delta E = 233 \text{ cm}^{-1}$), on peut s'attendre à un fort couplage entre ces états notamment par les modes de vibration de la maille.

Il s'agit à présent de souligner que dans les spectres d'émission enregistrés de la figure II.8., les doublets E donnant les raies L_a et L_b vers le niveau fondamental sont détectés à 77 K mais pas à 17 K. Si on considère que sous l'effet du champ cristallin intermédiaire, les niveaux ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{T}_2$ se mélangent de telle manière qu'ils ne forment plus qu'un état ${}^2\text{E} - {}^4\text{T}_2$, on a alors une relaxation entre les différents niveaux vers le niveau de plus basse énergie. On suppose cette relaxation suffisamment rapide pour obéir à la loi de Boltzmann. La population d'un sous niveau i s'écrit alors $N_i = f_i N$ où f_i est la fraction de la population totale N se trouvant dans le sous niveau i et s'écrit $f_i = \frac{\exp(-(E_i/kT))}{\sum_1^k \exp(-(E_k/kT))}$ où k est le nombre de sous

niveaux dans l'état considéré. Nous nous limitons à un système à 3 sous - niveaux : le niveau fondamental de la ${}^4\text{T}_2$, le premier niveau vibronique à 140 cm^{-1} et le niveau fondamental de l'état ${}^2\text{E}$ à 233 cm^{-1} .

f^2E est de l'ordre de 10^{-9} à 17 K et de 10^{-2} à 77 K. On voit donc qu'à 17 K, seuls les niveaux fondamentaux sont peuplés efficacement et le centre chrome principal soumis à un champ cristallin intermédiaire se comporte comme s'il était soumis à un champ cristallin faible. Au vu de ces différentes indications, il semble donc que le centre chrome principal corresponde en réalité plutôt à un schéma de champ intermédiaire mais avec toutefois le niveau 4T_2 à relativement plus basse énergie que 2E .

Enfinement trois centres Cr^{3+} distincts permettent de caractériser les différents spectres obtenus. Un centre chrome principal donnant les bandes LBE et LBA_1 ainsi que les raies L_a , L_b , L_3 et L_4 , correspond à un champ cristallin intermédiaire mais où le niveau 4T_2 se trouve légèrement en dessous de 2E . Deux autres centres distincts de plus faible concentration correspondant à un champ cristallin fort donnent lieu respectivement aux raies nommées L_1 et L_2 . Macfarlane et coauteurs [Macfarlane 95] ont trouvé sensiblement les mêmes résultats si on excepte qu'ils n'avaient pas détecté les raies L_3 et L_4 et qu'ils attribuaient le centre principal à un champ cristallin faible. Suivant leur notation que nous utiliserons par la suite, le centre chrome principal est le centre γ . Les centres chrome distincts donnant les raies L_2 et L_1 sont nommés respectivement centre α et β .

Si on considère que le quantum d'énergie vibronique est du même ordre de grandeur pour les niveaux 2E , 4T_2 et 4A_2 , nous avons tous les paramètres nécessaires pour représenter les niveaux d'énergie des trois centres chrome détectés. Si on considère que les interactions entre le Cr^{3+} correspondent à celles de l'oscillateur harmonique, nous pouvons représenter les différents états d'énergie de l'ion Cr^{3+} dans LN suivant un schéma de courbe de configuration où les niveaux d'énergie sont représentés sous forme de parabole. La figure II.24. présente les niveaux d'énergie 4A_2 , 4T_2 et 2E du centre principal γ corrélés aux spectres d'émission et d'absorption dans ce cristal de niobate de lithium dopé chrome en fonction du paramètre Q qui exprime le déplacement nucléaire et la figure II.25. les niveaux d'énergie des trois centres chrome α , β et γ corrélés avec leur spectre d'excitation enregistré dans leur premier niveau excité.

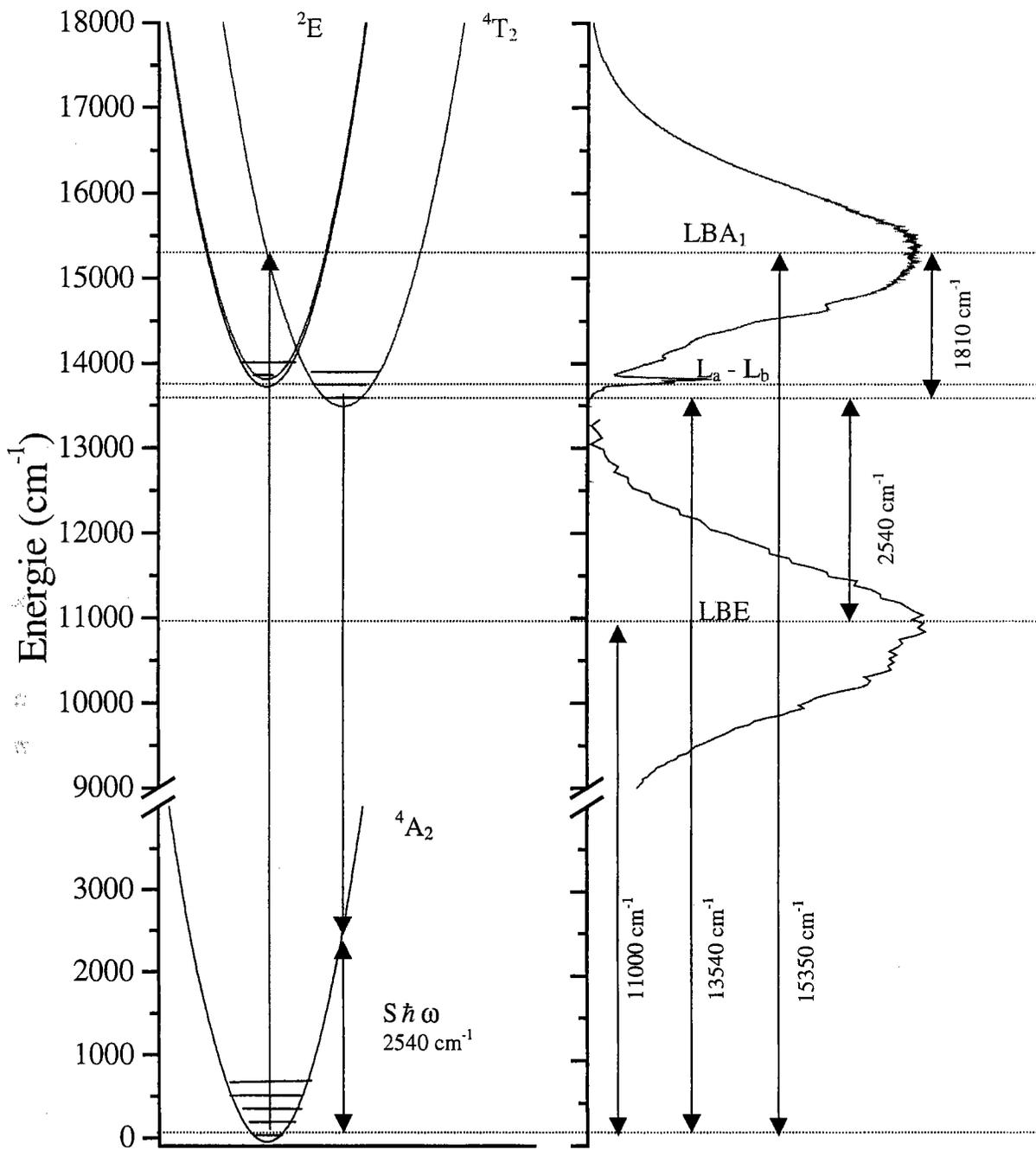


Figure II.24. - Niveaux d'énergie 4A_2 , 4T_2 et 2E du centre principal γ corrélés aux spectres d'émission et d'absorption

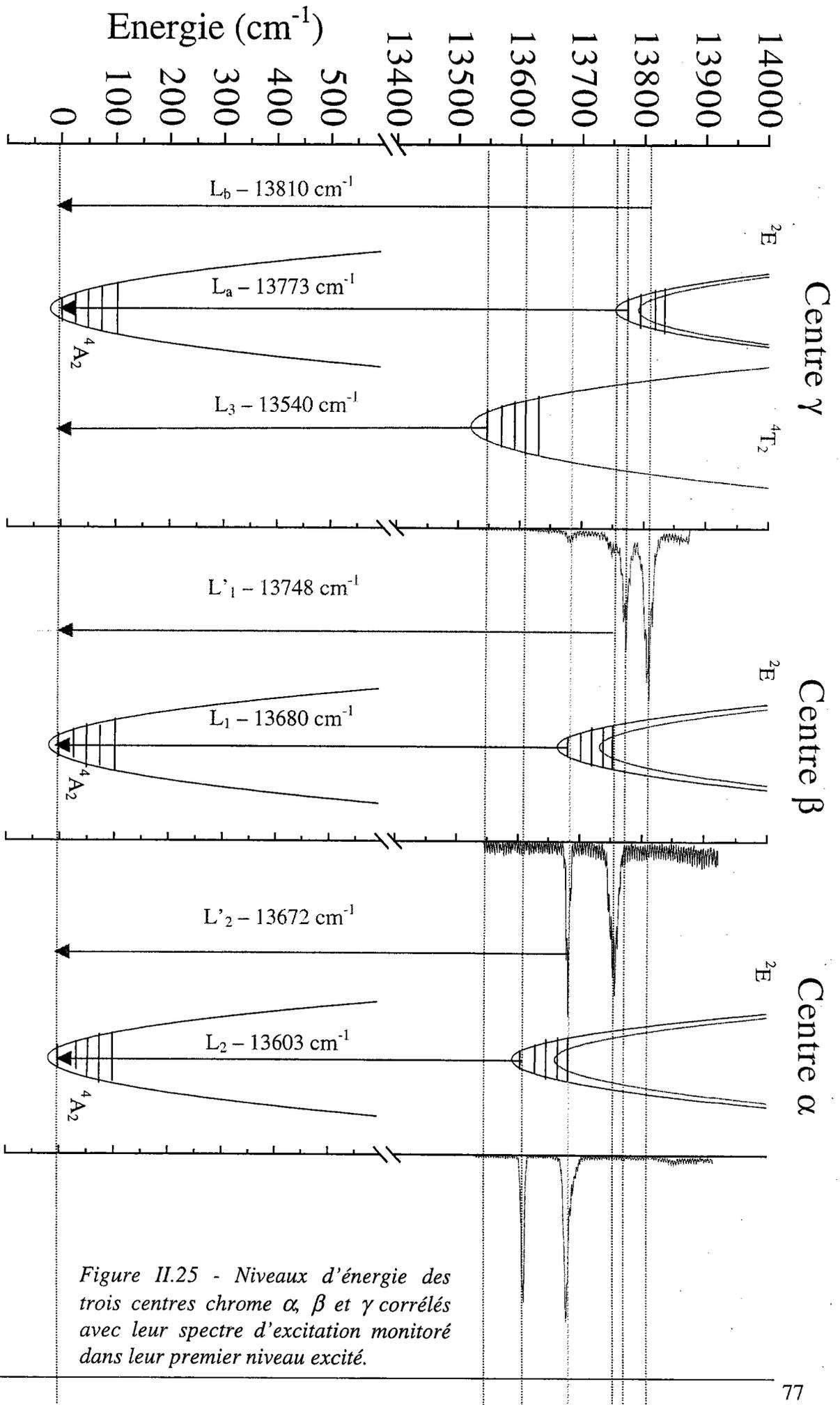


Figure II.25 - Niveaux d'énergie des trois centres chrome α , β et γ corrélés avec leur spectre d'excitation monitoré dans leur premier niveau excité.

II.2.1.2. Etude comparée à la littérature

Parmi les nombreuses études menées sur la caractérisation optique de LN : Cr, Macfarlane et collaborateurs [Macfarlane 95] sont les seuls à proposer un modèle similaire au notre. Nous indiquons que leur étude était menée uniquement sur un cristal congruent et qu'ils n'ont donc pas pu détecter et encore moins caractériser les nouvelles raies L_3 et L_4 reliées à la composition. Toutefois, leur modèle reste valable car ces nouvelles structures ne sont pas apparemment reliées à la création de nouveaux centres chrome lorsque le cristal devient plus riche en Li.

Le nombre de centres chrome ainsi que le schéma de leur champ cristallin respectif est également confirmé par une étude récente menée par Kaminska et collaborateurs [Kaminska 99]. Ils étudièrent l'influence de la pression appliquée sur les spectres d'émission (figure II.26.).

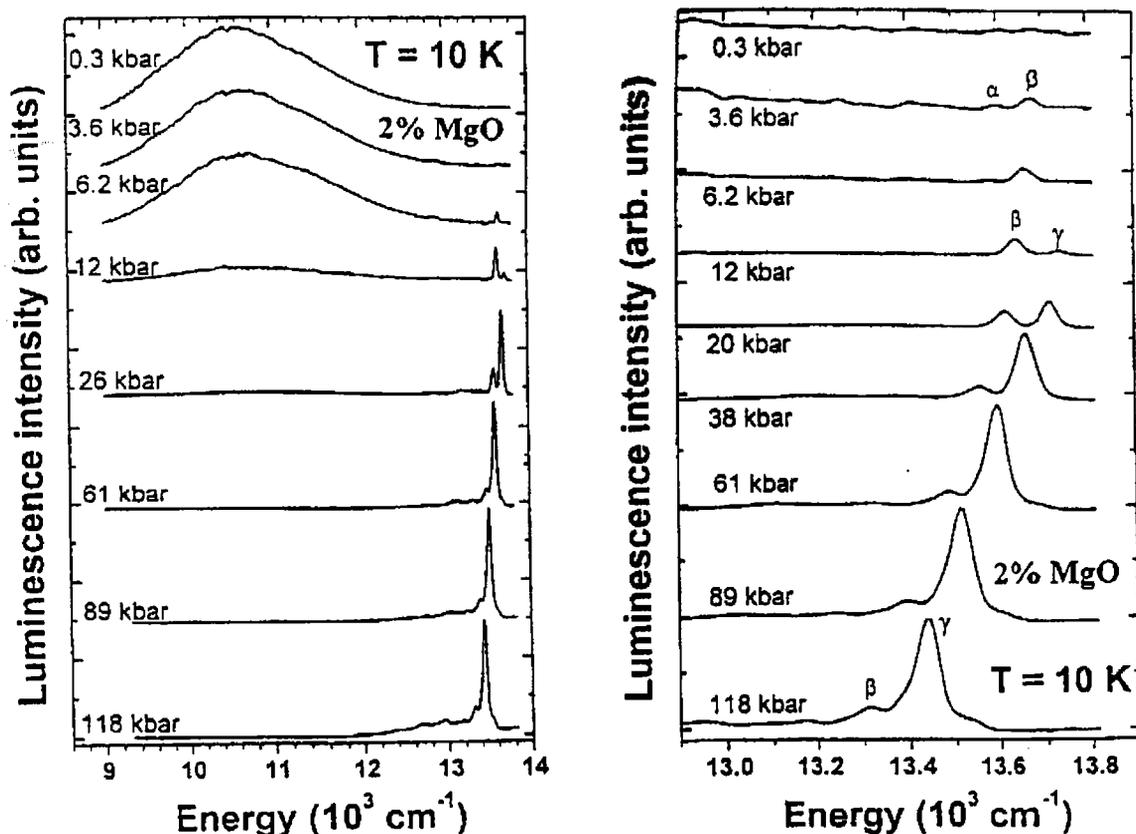


Figure II.26. – Effet de la pression sur le spectre d'émission de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}, \text{Mg} (2\%)$ ($T = 10 \text{ K}$) [Kaminska 99]

A pression atmosphérique, l'émission d'un cristal congruent de LN avec 0,2 % de chrome et 2 % de magnésium donne les mêmes spectres que ceux reportés dans la figure II.7.

Ceci signifie que l'addition de magnésium n'affecte pas les centres chrome dans leur cristal et que nous pouvons alors considérer uniquement l'effet de la pression appliquée. L'application d'une pression réduit la distance entre un ion dopant et les ligands et conduit à l'augmentation de la force du champ cristallin appliqué au dopant. Leurs expériences montrent que, pour une pression appliquée croissante, l'intensité de la bande LBE diminue et une nouvelle raie fine apparaît à plus haute énergie. Cette nouvelle raie se trouve approximativement aux énergies de L_a et L_b pour une pression ambiante et se déplace vers les faibles énergies pour une pression croissante. En ce qui concerne les raies L_1 et L_2 , on observe également un décalage des raies vers le rouge. Aux environs de 40 kbar, la bande LBE n'est pratiquement plus détectable et il ne reste alors que la raie intense associée à L_a et L_b décalée vers le rouge. Ces résultats concordent avec notre caractérisation donnée ci-dessus : le centre γ est le centre principal et unique qui donne lieu à LBE et correspond à un champ cristallin faible alors que les centres α et β , reliés aux raies L_2 et L_1 , correspondent à des champs cristallins forts. De plus cette étude confirme l'hypothèse que les spectres enregistrés dans nos différentes expériences sont dus à l'effet du Cr^{3+} dans la matrice $LiNbO_3$. L'évolution de l'intensité des raies en fonction de la pression appliquée permet de donner une idée approximative de la force du champ cristallin. Comme la raie L_2 ne dépend pratiquement pas de la pression appliquée, il s'ensuit que le centre α est bien un centre à champ cristallin fort. Comme la bande LBE disparaît pour de relativement faibles pressions appliquées et qu'à pression ambiante les raies L_a et L_b ne sont pas observées, le centre γ correspond bien à un champ cristallin faible mais très proche du cas du champ intermédiaire. La raie L_1 augmente jusqu'à une pression de 20 kbar puis reste inchangée pour des pressions plus grandes. Le centre β correspond à un champ cristallin fort très proche du cas de champ intermédiaire. On peut noter que la pression conduit à une réduction de la taille des octaèdres et les centres α et γ sont à priori plus proches sous l'application d'une pression croissante. Ce phénomène peut conduire à de meilleurs transferts d'énergie entre ces deux centres et pourrait expliquer l'intensité croissante de L_1 en fonction de la pression appliquée.

Récemment, de nouveaux pics d'émission ont été détectés par Trepakov et collaborateurs [Trepakov 99] et Salley et collaborateurs [Salley 99b] entre 11500 et 13000 cm^{-1} après excitation dans la bande d'absorption UV (BC) (figure II.27.).

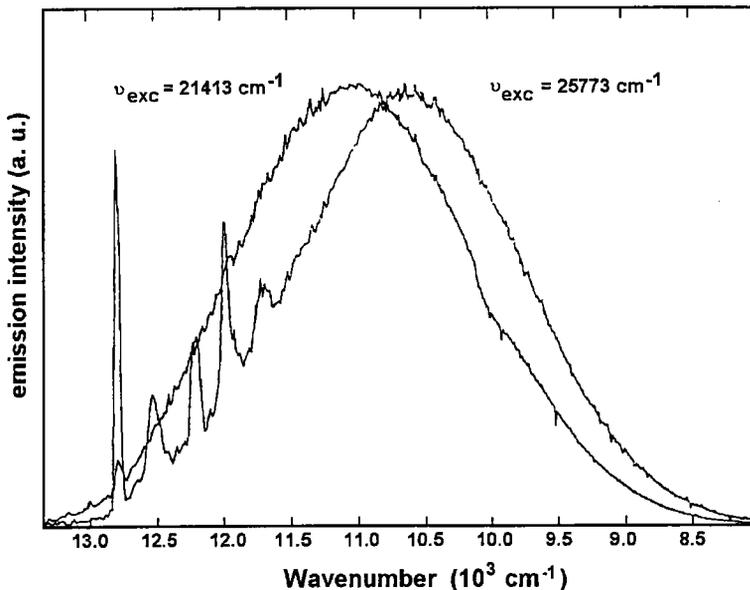


Figure II.27. – Spectres d'émission de $\text{LN}:\text{Cr}$ pour différents nombres d'onde d'excitation [Trepakov 99]

L'attribution à des paires $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ est rejetée par [Trepakov 99] puisque cela conduirait le niveau fondamental à se scinder en 4 niveaux avec des spins $S = 0, 1, 2$ et 3 et des énergies $0, -J, -3J$ et $-6J$ (J intégrale d'échange). Quant à [Salley 99b], ils proposent d'attribuer ces raies à des paires $\text{Cr}^{3+} - \text{Nb}^{4+}$. Nous n'avons pas d'interprétation précise à donner pour ces dernières raies puisqu'elles sont peu caractérisées. Toutefois, on peut supposer que l'excitation au niveau de la bande de conduction conduit plutôt à l'ionisation des ions de la matrice, comme Nb^{5+} pour donner Nb^{4+} après excitation, qui perturbe l'environnement autour des centres chrome. Etant donné le décalage Anti-Stokes de la bande LBE lors de l'excitation au niveau de la bande de conduction, ces nouvelles raies pourraient être attribuées au centre principal Cr^{3+} γ perturbé dans son environnement par un élément constitutif de la maille à un degré d'oxydation autre que celui donné par la formule chimique LiNbO_3 (par exemple Nb^{4+} au lieu de Nb^{5+}).

II.3.2. L'absorption

II.3.2.1. Caractérisation du spectre d'absorption

Nous avons tenté de déterminer les contributions des différents niveaux d'énergie du Cr^{3+} dans LN :Cr en analysant le spectre d'absorption. A cet effet, nous avons diagonalisé les matrices données dans le tableau II.3. qui expriment les niveaux d'énergie de chaque état suivant la configuration électronique de champ fort en fonction de la force du champ cristallin Dq et des deux paramètres de Racah B et C. On fixe le niveau 4A_2 comme le niveau fondamental et on détermine la force du champ cristallin $10 Dq$ par l'énergie à laquelle se trouve le maximum de la bande de transition ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ (LBA_1). Le paramètre de Racah B est obtenu en diagonalisant la matrice correspondant au niveau 4T_1 et la différence d'énergie entre la plus petite valeur propre de la matrice et le niveau 4A_2 doit correspondre à la bande LBA_2 . Le paramètre C est obtenu grâce à la formule approximative [Imbusch 91] :

$$E({}^2E)/B \approx 3.05(C/B) + 7.90 - 1.80(B/Dq) \quad (\text{II.24})$$

qui donne une valeur exacte à 0.5 % pour Dq/B compris entre 1.5 et 3.5 et C/B entre 3 et 5.

Etant donné que ces matrices ne sont fonctions que de trois paramètres, on peut donc déterminer par le calcul les différents niveaux d'énergie du cation Cr^{3+} dans la matrice LN. Comme cette procédure ne tient pas compte du décalage des courbes de configuration entre des niveaux donnant une transition interconfigurationnelle, nous la corrigeons par l'énergie de Huang – Rhys. De plus, on peut remarquer que la raie L_3 n'est pas équidistante du maximum des bandes d'absorption LBA_1 et d'émission LBE de la transition ${}^4T_2 \Leftrightarrow {}^4A_2$. Par analogie avec l'oscillateur harmonique, la constante de force qui correspond à la courbure des paraboles ne sera pas la même pour le niveau 4A_2 et 4T_2 . Etant donné que dans notre étude, nous avons un décalage Stokes de la raie zéro-phonon par rapport au cas où elle est équidistante de la bande d'absorption et d'émission, ceci induit dans notre représentation une constante de force (et donc une courbure de la parabole) plus faible pour le niveau 4T_2 comparé au niveau 4A_2 . En conséquence, l'énergie de Huang Rhys, qui caractérise la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état correspondant à la coordonnée de configuration de l'état fondamental d'un autre niveau, ne sera pas la même entre les niveaux 4T_2 et 4A_2 suivant l'expérience concernée. Nous avons différencié l'énergie de Huang-Rhys vu en émission $(S\hbar\omega)_e$ (2540 cm^{-1}) de celle déterminée à partir du spectre d'absorption $(S\hbar\omega)_a$ (1810 cm^{-1}). Nous avons donc apporté à tous les niveaux provenant de la même

configuration champ fort t_2^2e une correction selon l'énergie de Huang-Rhys vue en absorption $(S\hbar\omega)_a$. Ceci suppose que l'on considère que le couplage ion – maille affecte de la même manière les états correspondant à la même configuration électronique de champ fort et ceci est d'autant plus valable que la force du champ cristallin est grande. Au vu de la figure II.3., on constate que les états correspondant à la configuration t_2^2e sont parallèles entre eux, même à faible champ cristallin ($Dq/B > 1.5$) : l'effet du champ cristallin prédomine et les interactions entre états restent faibles. Les états provenant des configurations électroniques de champ fort à plus haute énergie (t_2e^2 et e^3) ont été calculés sans apporter de correction bien que la coordonnée de configuration de leur minimum d'énergie ne coïncide pas avec celui du niveau 4A_2 que nous prenons pour référence. Toutefois nous rappelons que dans le cadre de l'absorption, les transitions de ces états vers le niveau fondamental sont interdites par la règle de sélection de la configuration.

Le tableau II.5. représente les niveaux d'énergie calculés à partir de leur niveau vibronique fondamental et corrigés dans le cas de la configuration électronique champ fort t_2^2e avec $Dq = 1354 \text{ cm}^{-1}$, $B = 526 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 3294 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons noté par * les transitions interdites de configuration et nous avons mis en évidence en gris les niveaux qui doivent être détectés dans le spectre d'absorption.

Niveaux d'énergie	Configuration électronique champ fort	Energie calculée (cm^{-1})	Energie calculée après correction (cm^{-1})
${}^4\text{T}_2$	$\text{t}_2^2({}^3\text{T}_1)\text{e}$	13540	15350
${}^2\text{E}$ (a)	t_2^3	13792	13792
${}^2\text{E}$ (b)	$\text{t}_2^2({}^1\text{A}_1)\text{e}$	29032	30842
${}^2\text{E}$ (c)	$\text{t}_2^2({}^1\text{E})\text{e}$	49670	51480
${}^2\text{E}$ (d)	e^3	64503	64503 *
${}^4\text{T}_1$	$\text{t}_2^2({}^3\text{T}_1)\text{e}$	18840	20650
${}^4\text{T}_1$	$\text{t}_2\text{e}^2({}^3\text{A}_2)$	29674	29674 *
${}^2\text{T}_1$ (a)	t_2^3	14241	14241
${}^2\text{T}_1$ (b)	$\text{t}_2^2({}^3\text{T}_1)\text{e}$	27507	29317
${}^2\text{T}_1$ (c)	$\text{t}_2^2({}^1\text{T}_2)\text{e}$	31217	33027
${}^2\text{T}_1$ (d)	$\text{t}_2\text{e}^2({}^3\text{A}_2)$	40735	40735 *
${}^2\text{T}_1$ (e)	$\text{t}_2\text{e}^2({}^1\text{E})$	45895	45895 *
${}^2\text{T}_2$ (a)	t_2^3	20387	20387
${}^2\text{T}_2$ (b)	$\text{t}_2^2({}^3\text{T}_1)\text{e}$	27209	29019
${}^2\text{T}_2$ (c)	$\text{t}_2^2({}^1\text{T}_2)\text{e}$	34955	36765
${}^2\text{T}_2$ (d)	$\text{t}_2\text{e}^2({}^1\text{A}_1)$	42302	42302 *
${}^2\text{T}_2$ (e)	$\text{t}_2\text{e}_2({}^1\text{E})$	59499	59499 *
${}^2\text{A}_1$	$\text{t}_2^2({}^1\text{E})\text{e}$	39067	40877
${}^2\text{A}_2$	$\text{t}_2^2({}^1\text{E})\text{e}$	49593	51403

Tableau II.5. – Détermination des niveaux d'énergie du Cr^{3+} dans un cristal de LN :Cr avec $X_c = 49.5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. } \%$

On constate que sur les treize niveaux qui peuvent à priori être détectés par absorption, huit niveaux se trouvent à des énergies supérieures du minimum de la bande de conduction de LN. Il ne reste alors plus que deux niveaux à déterminer dans notre spectre d'absorption si on écarte les niveaux ${}^2\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$ et ${}^4\text{T}_1$ qui ont permis de déterminer les paramètres de Racah ainsi que la force du champ cristallin Dq .

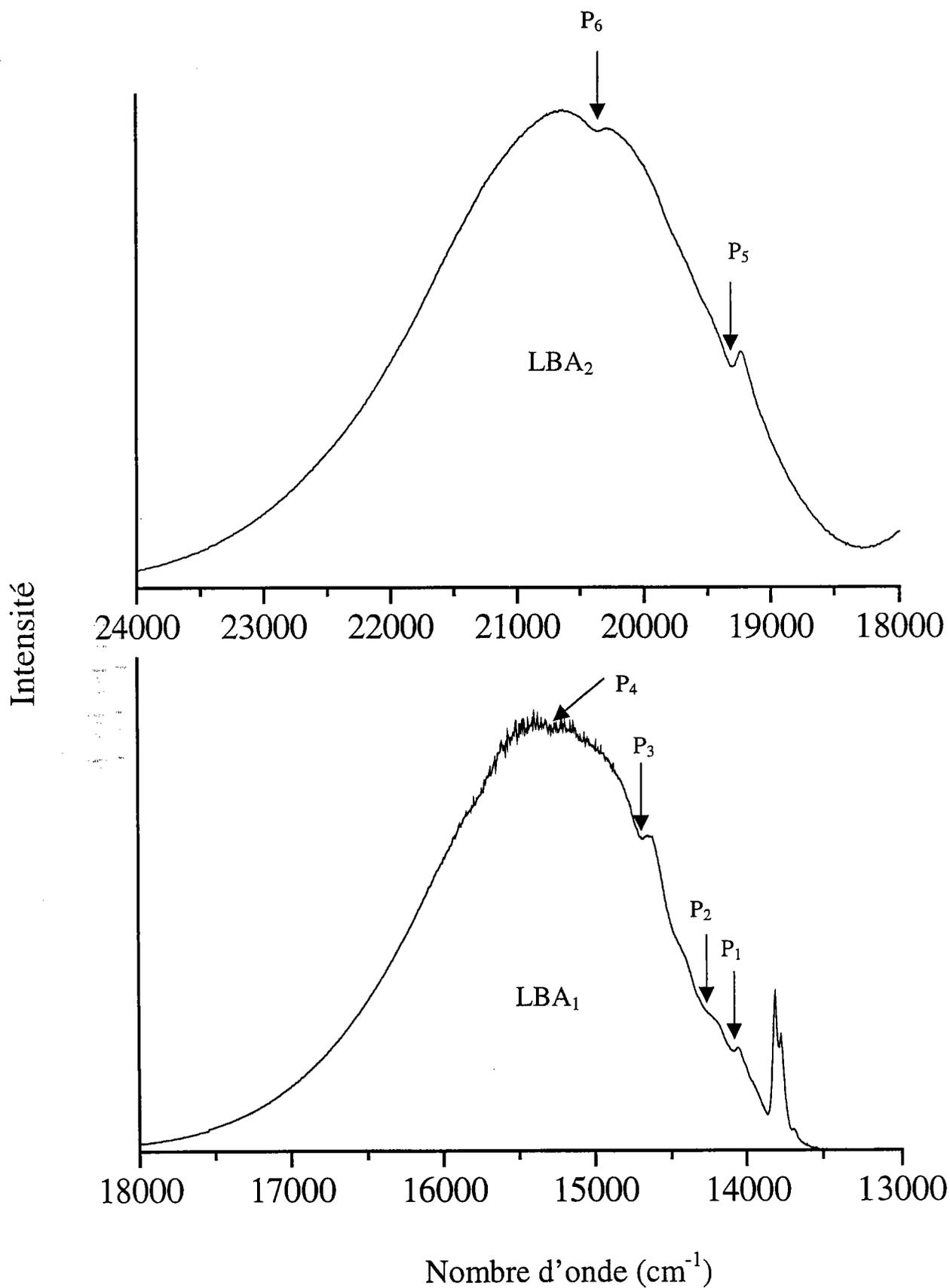


Figure II.28 – Spectre d'absorption de $\text{LN}:\text{Cr}$

Si on considère maintenant le spectre d'absorption dans l'intervalle $13000 - 24000 \text{ cm}^{-1}$ de la figure II.28., on constate l'apparition de sous structures dans la bande LBA_1 vers $14060 (\text{P}_1)$, $14250 (\text{P}_2)$, $14610 (\text{P}_3)$ et vers $15160 \text{ cm}^{-1} (\text{P}_4)$ ainsi que dans la bande LBA_2 à $19350 (\text{P}_5)$ et $20390 \text{ cm}^{-1} (\text{P}_6)$.

Etant donné le très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées, le pic P_6 est alors attribué au niveau ${}^2\text{T}_2$. Concernant le niveau ${}^2\text{T}_1$, son attribution peut se faire pour le pic P_1 si on considère la forme et l'intensité du pic ou au pic P_2 étant donné le faible écart entre le calcul et l'expérience. En ce qui concerne les autres pics, ils ne peuvent être attribués à un phénomène d'absorption entre états conduisant à une représentation de type résonance de Fano.

Nous avons alors envisagé les possibilités suivantes afin d'expliquer les différentes sous-structures du spectre d'absorption :

♣ Absorption entre niveaux fondamental et excité d'autres centres chrome. Nous n'avons détecté que deux autres centres chrome (α et β) qui correspondent au schéma du champ cristallin fort. On devrait donc pouvoir à priori détecter aux même énergies qu'en émission les transitions ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^2\text{E}$ et à plus haute énergie ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^4\text{T}_2$. Etant donné que les raies ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^2\text{E}$ des centres chrome α et β sont à peine détectables dans le spectre d'absorption, il en sera de même pour des transitions vers des niveaux d'énergie supérieure. Les sous-structures du spectre d'absorption ne peuvent être interprétées dans le cadre de cette hypothèse.

♣ Les phonons « chauds » qui proviennent d'états vibroniques de ${}^4\text{A}_2$ autres que celui fondamental. Cette hypothèse semble peu probable si on considère l'énergie des phonons du niveau fondamental ($\hbar\omega = 140 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que la température de mesure ($T = 10 \text{ K}$). On peut considérer qu'effectivement seul le niveau vibronique fondamental de ${}^4\text{A}_2$ est peuplé si on considère que la population du premier niveau vibronique peut alors être évaluée, suivant une loi de Boltzmann, à 10^{-9} .

♣ Effet du couplage spin-orbite et électron – phonon. Si on considère le cas où les paraboles de niveaux de configuration différente se chevauchent, on a alors un mélange des niveaux où l'approximation de l'oscillateur harmonique n'est plus valable. Il s'opère au niveau de ce chevauchement une diminution de l'énergie qui lisse les courbes de configuration (figure II.29.). Ce minimum d'énergie dû au mélange des deux paraboles conduira à un creux dans le spectre d'absorption. Les pics P_2 à P_4 peuvent être attribués à ce phénomène entre les niveaux ${}^4\text{T}_2$ et ${}^2\text{E}$ puisqu'ils se situent dans la zone des faibles énergies

de la bande ${}^4\text{T}_2$ dans l'intervalle de l'énergie Huang – Rhys dite d'absorption $(S\hbar\omega)_a$. Par contre, le pic P_5 ne peut pas être expliqué suivant cette hypothèse pour les niveaux ${}^2\text{T}_2$ et ${}^4\text{T}_1$ puisque, bien qu'il se trouve dans l'intervalle d'énergie de Huang – Rhys, il est à une énergie inférieure à ${}^2\text{T}_2$.

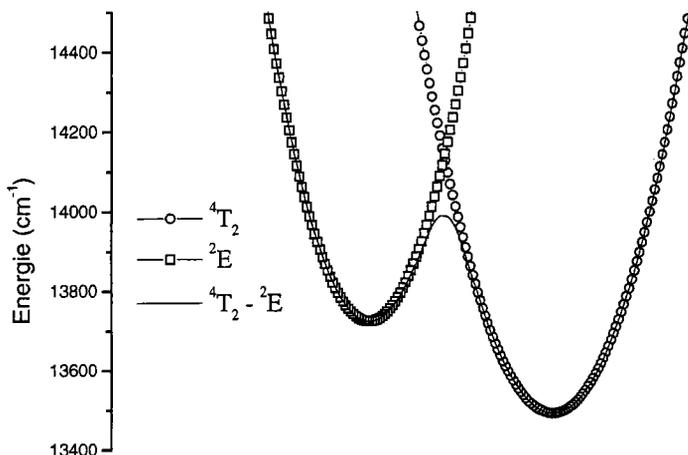


Figure II.29. – Effet du couplage électron – phonon

▲ Absorption dans les niveaux vibroniques de l'état excité à partir du niveau vibronique fondamental de ${}^4\text{A}_2$. Dans cette hypothèse, on observe différents pics séparés entre eux par $\hbar\omega$ l'énergie vibronique du niveau excité considéré. Nous avons trouvé que respectivement les pics P_1 et P_3 mais aussi P_3 et P_4 sont séparés environ par 550 cm^{-1} . De plus P_1 est séparé de la raie zéro-phonon de 520 cm^{-1} . Nous proposons donc pour ces quatre pics une origine vibronique liée à la bande ${}^4\text{T}_2$. Si on se rapporte au niveau fondamental du niveau ${}^4\text{T}_1$ (18840 cm^{-1}), on constate alors que P_5 correspond environ à son premier niveau vibronique (510 cm^{-1}).

Suivant notre détermination des différents niveaux vibroniques, nous assignons plutôt le niveau ${}^2\text{T}_1$ au pic P_2 . On peut souligner le faible écart entre les valeurs expérimentales et théoriques (10 cm^{-1} dans notre cas) bien que ce modèle ne tienne pas compte des effets dus au couplage spin-orbite ou encore des champs cristallins de basse symétrie.

II.3.2.2. Modèle de Struck et Fonger

Afin de confirmer cette hypothèse des niveaux d'énergie vibronique de l'état excité ${}^4\text{T}_2$, nous avons utilisé le modèle de C.W Struck et W.H Fonger [Struck 75] qui permet de redonner la forme d'une bande d'absorption [Brenier 91]. Dans ce modèle, la probabilité de

transition W_{Pv} au nombre d'onde $\bar{\nu}$ et d'énergie $E\bar{\nu}$, calculée dans l'approximation de Franck – Condon et en supposant que le niveau vibrationnel initial est à l'équilibre thermodynamique, s'exprime sous une forme dépendant de trois paramètres S , $\hbar\omega$ et Pv

$$W_{Pv} \propto e^{-S\langle 2n+1 \rangle} \sum_{j=j_0}^{\infty} \frac{(S \langle n \rangle)^j (S \langle 1+n \rangle)^{Pv+j}}{j!(Pv+j)!} \quad (\text{II.25})$$

où α signifie « proportionnel à », S le paramètre de Huang – Rhys, Pv est le nombre algébrique de phonons créés dans la transition de telle manière que $E\bar{\nu} = E_0 + Pv \cdot \hbar\omega$ où E_0

est l'énergie à zéro-phonon, $\langle n \rangle = \frac{e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}$ est le nombre moyen de phonons du niveau

initial 4A_2 et j_0 est le plus grand des deux nombres 0 et $-Pv$.

L'énergie à zéro phonon E_0 ne se trouve pas exactement équidistante du maximum d'énergie des bandes d'émission et d'absorption de 4T_2 (LBE et LBA_1 respectivement). On a alors une énergie de Huang – Rhys différente pour la bande 4A_2 et 4T_2 . De plus nous postulons que l'énergie vibrationnelle dans les bandes 4T_2 et 4A_2 sont différentes.

Ces caractéristiques ne conviennent pas au modèle de Struck et Fonger qui se place uniquement dans le cadre de l'oscillateur harmonique du type molécule diatomique. Ce modèle postule que les constantes de force de l'oscillateur sont les mêmes dans les deux niveaux 4A_2 et 4T_2 , ce qui implique que le paramètre de Huang – Rhys est le même pour ces deux paraboles ainsi que l'énergie vibrationnelle puisque ω est proportionnel à $(\frac{k_0}{\mu})^{1/2}$ où μ est la masse réduite et k_0 la constante de raideur.

Afin de pouvoir employer ce modèle, nous avons donc choisi

- ❖ E_0 équidistante de LBE et LBA_1 , c'est à dire à 13175 cm^{-1} au lieu de 13540 cm^{-1} déterminé expérimentalement.
- ❖ Une énergie de Huang-Rhys moyenne de celle vue en absorption et en émission : $(S \hbar\omega) = 2175 \text{ cm}^{-1}$
- ❖ Une valeur moyenne de l'énergie vibrationnelle $\hbar\omega = (550 + 140)/2 = 345 \text{ cm}^{-1}$, ce qui nous impose un paramètre de Huang – Rhys de 6.3.

Le calcul a été effectué en considérant 100 niveaux vibrationnels de 4A_2 et nous avons obtenu une représentation qui coïncide avec notre spectre expérimental dans la figure II.30.

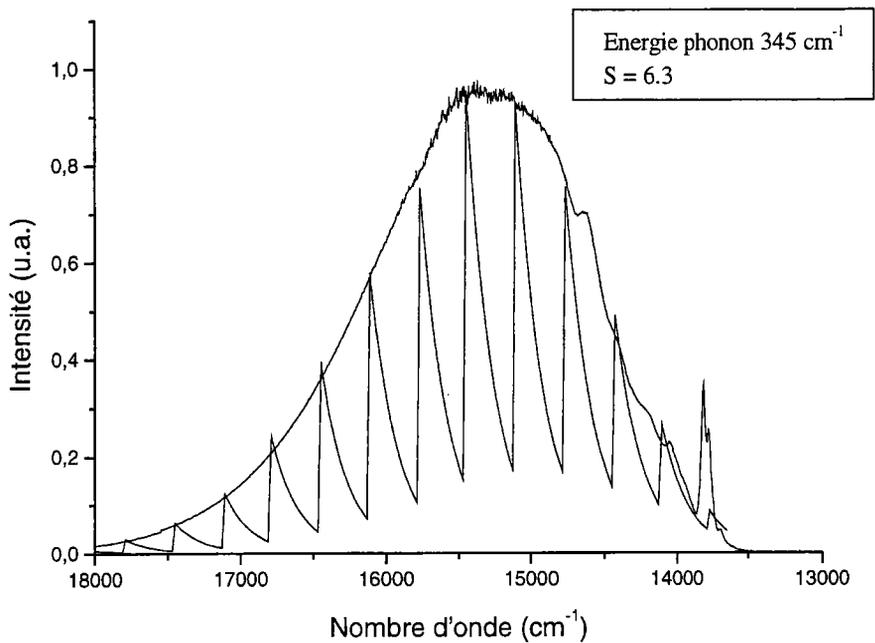


Figure II.30. – Représentation du modèle de Struck et Fonger ($S = 6.3 \hbar\omega = 345 \text{ cm}^{-1}$) appliqué sur la bande LBA_1 du spectre d'absorption

Ce résultat tend à confirmer notre assignation des différents niveaux d'énergie vibrationnelle pour les niveaux ${}^4\text{A}_2$ et ${}^4\text{T}_2$.

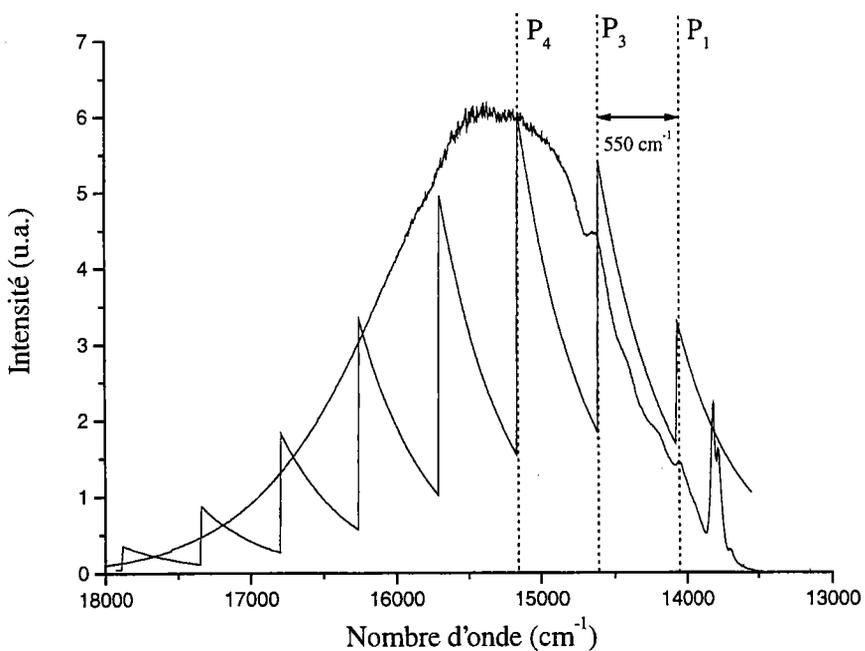


Figure II.31. – Modes vibroniques de la transition ${}^4\text{A}_2 \Rightarrow {}^4\text{T}_2$.

Nous avons également représenté dans la figure II.31 l'énergie purement vibronique provenant de la transition du niveau fondamental de ${}^4\text{A}_2$ vers les différents niveaux vibroniques m de ${}^4\text{T}_2$ par la formule

$$W_{\text{Pv}0} = \exp(-S) S^m/m! \quad (\text{II.26})$$

où cette fois le paramètre de Huang – Rhys ($S = 3.3$) a pris en compte les valeurs expérimentales, c'est à dire l'énergie de Huang – Rhys vue en absorption (1810 cm^{-1}) et l'énergie vibrationnelle du niveau ${}^4\text{T}_2$ (550 cm^{-1}).

On constate que les niveaux vibroniques coïncident avec P_1 , P_3 et P_4 pour $m = 1, 2$ et 3 respectivement.

II.3.2.3. Analogie avec la diffusion Raman

Il est intéressant de comparer ces deux énergies vibrationnelles avec les modes de vibration détectés par diffusion Raman sur des cristaux de LN :Cr par Ridah et collaborateurs [Ridah 96]. La diffusion Raman montre que seuls les modes E et A_1 sont actifs en Raman dans le groupe d'espace du niobate de lithium R3c. Des cristaux purs de LN furent étudiés pour différentes compositions et différentes configurations. Les modes E correspondent à des déplacements ioniques suivant les axes X et Y. Les modes purement transverses E(TO) peuvent être détectés dans la configuration X(ZY)Z alors que les modes E(TO) et E(LO) sont simultanément détectés dans les configurations X(YZ)Y et X(ZX)Y. Nous rappelons que la configuration A(BC)D signifie que le faisceau incident se dirige suivant une direction A et est polarisé suivant B et que le faisceau diffusé se dirige suivant une direction D avec une polarisation C.

Nous représentons les modes E(TO) dans la figure II.32. pour un cristal pur de composition ($X_c = 49.74 \%$) très proche de celle de notre cristal dopé chrome ($X_c = 49.5 \%$).

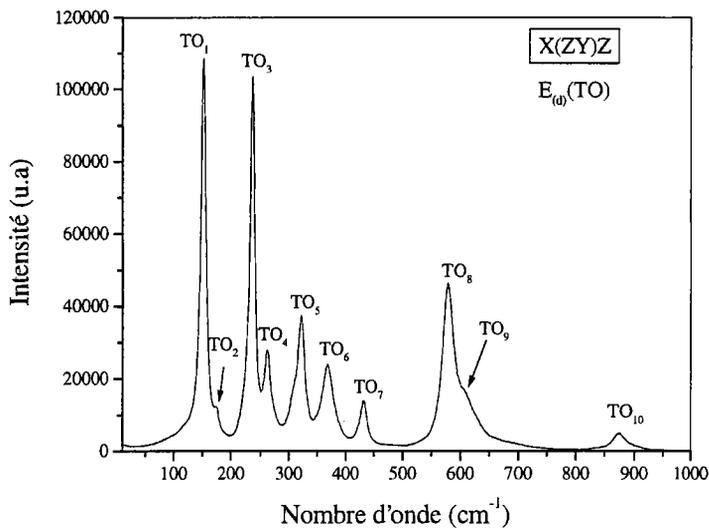


Figure II.32. – Modes $E(\text{TO})$ dans un cristal de LN.

Par analogie, on voit que l'énergie vibrationnelle du niveau 4A_2 (140 cm^{-1}) est très proche du mode $E(\text{TO}_1)$ (153 cm^{-1}) et que celle de l'énergie vibrationnelle du niveau 4T_2 (550 cm^{-1}) est très proche du mode $E(\text{TO}_8)$ (580 cm^{-1}).

Par déconvolution des spectres de diffusion Raman, on peut déterminer les modes $E(\text{LO})$ des modes $E(\text{TO})$ qui se trouvent avoir un décalage Anti-Stokes assez important (34 cm^{-1} pour $E(\text{LO}_1)$ et 45 cm^{-1} pour $E(\text{LO}_8)$). Les modes longitudinaux se corrélient beaucoup moins à nos valeurs d'énergie vibrationnelle et nous ne les retiendrons donc pas. La configuration $X(\text{ZZ})\text{Y}$ permet d'obtenir les modes $A_1(\text{TO})$ que nous avons représenté dans la figure II.33.

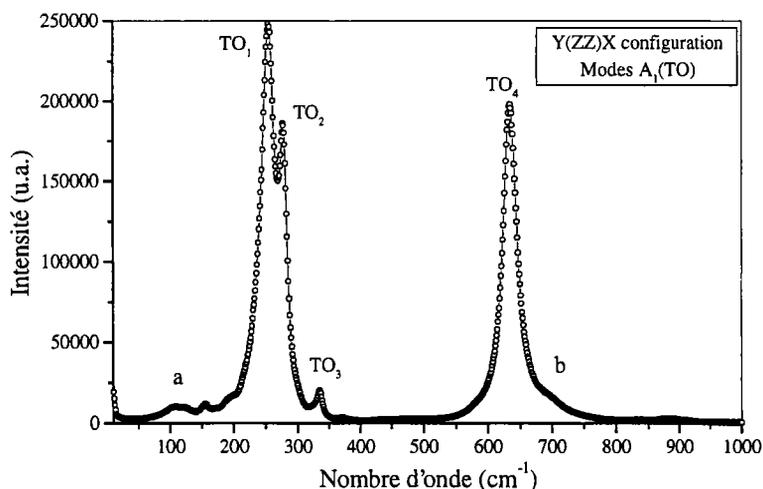


Figure II.33. – Modes $A_1(\text{TO})$ dans un cristal de LN.

On constate au niveau de l'énergie vibrationnelle de ${}^4\text{A}_2$ une bande peu intense, nommée a, qui a été assignée, grâce à une étude en fonction de la température, à une densité d'état à deux phonons. De plus les auteurs ont noté que cette densité diminuait d'un cristal riche en lithium vers un cristal de LN congruent. Ils ont donc interprété ce phénomène en considérant que leur intensité était directement reliée avec la concentration de défauts intrinsèques du cristal. Etant donné la relative faible intensité de cette bande, nous rejetons donc l'hypothèse d'assigner l'énergie vibrationnelle du niveau ${}^4\text{A}_2$ à un mode A_1 . De plus, nous verrons par la suite que les pics L_3 et L_4 ont des tendances opposées à celle de la bande a détectée en Raman. L'énergie vibrationnelle du niveau ${}^4\text{T}_2$ se rapproche le plus du mode (TO_4) relativement intense à environ 620 cm^{-1} . Comme pour les modes E, on s'attend à ce que les modes $\text{A}_1(\text{LO})$ se trouvent à plus haute énergie que les modes $\text{A}_1(\text{TO})$. Toutefois l'écart entre l'énergie vibrationnelle de ${}^4\text{T}_2$ est plus grand pour $\text{A}_1(\text{TO}_4)$ que pour $\text{E}(\text{TO}_8)$. Il semble donc que les énergies vibrationnelles des niveaux ${}^4\text{A}_2$ et ${}^4\text{T}_2$ soient dues à des modes de vibration E transverses optiques par analogie avec les spectres de diffusion Raman. Cette analyse suppose que ces modes proviennent de l'environnement du centre chrome et non du chrome lui-même. Cette hypothèse est prouvée par la figure II.34. qui montre les spectres de diffusion Raman pour un cristal pur ($X_c = 49.74\%$) et un cristal d'une composition proche dopé chrome ($X_c = 49.4\%$ [Cr^{3+}] = 0.06 at. %). On ne note pas de différences notables entre les deux spectres.

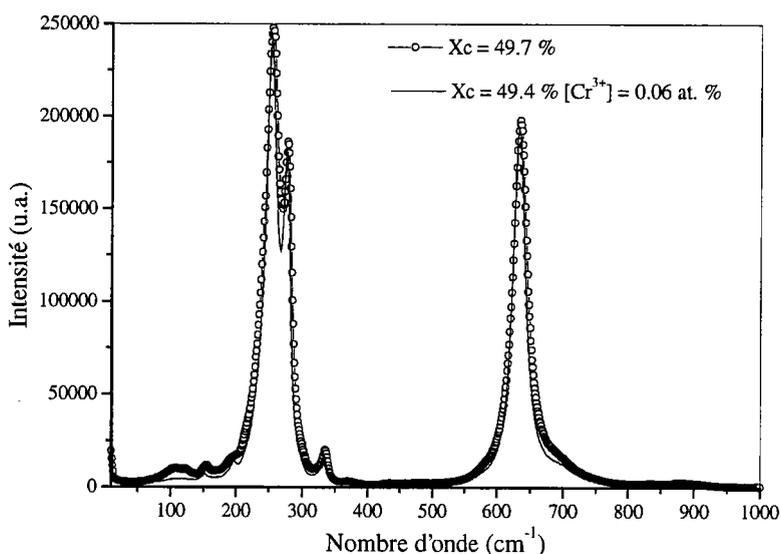


Figure II.34. - Modes Raman $\text{A}_1(\text{TO})$ dans un cristal de LN pur ($X_c = 49.7\%$) et dopé chrome ($X_c = 49.4\%$ [Cr^{3+}] = 0.06 at. %)

II.3.3. Analyse des largeurs des raies et des déclins de fluorescence

II.3.3.1. Largeurs des raies

Nous avons fait remarquer précédemment la forme asymétrique de la raie L_1 après pompage au niveau de L'_1 (figure II.13.) ainsi que celle de la raie L'_2 dans le spectre d'excitation enregistré au niveau de L_2 (figure II.12.).

Nous proposons deux hypothèses :

♣ Multisites : En effet, il a été montré dans les grenats (notamment $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) dopé Cr^{3+}) que les raies d'émission avaient un élargissement non homogène et étaient dues à un ensemble de sites différenciés par leur environnement, notamment le type de défauts et la distance les séparant du site [Grinberg 93]. Comme les raies d'émission L_1 et L_2 enregistrées dans LN:Cr ne sont pas homogènes et que le cristal de LN:Cr étudié est caractérisé par une concentration de défauts intrinsèques non négligeable, on peut envisager la même dynamique dans notre étude. A priori, cette inhomogénéité des raies peut être détectée aussi bien dans les raies des spectres d'émission que dans des spectres d'excitation enregistrés au niveau des raies d'émission. Nous ne remarquons pas un tel comportement pour l'ensemble des pics L_1 , L'_1 , L_2 et L'_2 dans les figures II.12. et II.13. De plus, si ces sites étaient caractérisés par des déclins notablement différents, la spectroscopie en temps résolu aurait permis de détecter un déplacement des raies L_1 et L_2 en fonction du délai d'enregistrement. Ce phénomène n'a pas été détecté dans la figure II.18.

♣ Transferts d'énergie : Des transferts d'énergie peuvent être envisagés entre les centres chrome α et β puisque le niveau L_1 du centre β correspond environ au niveau L'_2 du centre α . Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons enregistré les déclins de fluorescence au niveau de L_1 et L_2 après excitation au niveau de L'_1 et L'_2 respectivement dans la figure II.35 (montage S2b – CR2 – M1a – D1 – CA2 – ST1). Les déclins enregistrés ont une allure générale identique quelle que soit l'énergie d'excitation. Toutefois, on peut noter pour l'excitation à 13748 et 13672 cm^{-1} , aux temps très courts, un temps de montée ($t < 5 \mu\text{s}$) très faible qui pourrait être dû à des transferts d'énergie entre les centres α et β . Mais, comme ce léger temps de montée est de l'ordre du bruit de notre signal enregistré, on ne peut pas conclure à un transfert d'énergie entre les centres α et β . De plus, rappelons que les expériences d'excitation enregistrées au niveau de L_1 et L_2 ou celles correspondant à

l'excitation au niveau de L_1 et L_2 n'ont pas pu mettre en évidence de transferts d'énergie entre les centres α et β .

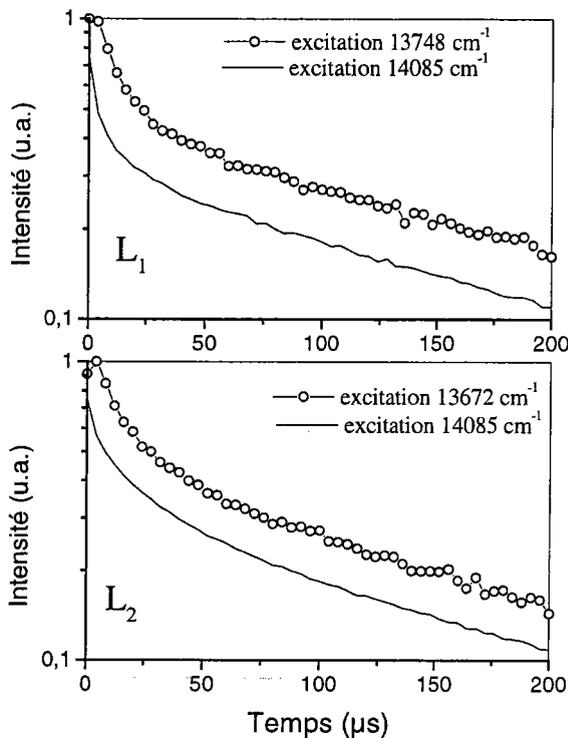


Figure II.35. - Déclins de fluorescence au niveau de L_1 et L_2 pour différentes énergies d'excitation.

Nous proposons que cette inhomogénéité des raies provienne de l'effet combiné de multisites et des transferts d'énergie.

II.3.3.2. Déclins de fluorescence

Nous avons analysé les spectres de déclins enregistrés au niveau des pics L_1 et L_2 au moyen d'une double exponentielle de la forme :

$$y(t) = y_0 + y_1 \exp(-t/\tau_1) + y_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{II.17})$$

où τ_1 correspond aux temps courts et τ_2 aux temps longs.

Nous avons trouvé pour L_1 et L_2 τ_1 de l'ordre de $9 \mu\text{s}$ ($\tau_2 = 236$ et $213 \mu\text{s}$ pour L_1 et L_2). Nous avons donc assigné ce temps court à une composante sous-jacente de la bande LBE dans les pics L_1 et L_2 .

En fait la durée de vie de fluorescence mesurée expérimentalement correspond à la somme de la contribution de tous les phénomènes qui participent au dépeuplement de l'état excité. La probabilité de désexcitation expérimentale A_F peut s'écrire sous la forme :

$$A_F = A_R + W_{RM} + W_{TE} \quad (\text{II.27})$$

où A_R , W_{RM} et W_{TE} sont respectivement les probabilités de désexcitation radiative, de relaxation par les phonons et par les transferts d'énergie. Les transferts d'énergie comprennent des phénomènes tels que relaxation croisée, réabsorption, diffusion, upconversion.

Concernant le déclin de fluorescence enregistré au niveau de LBE, nous avons dans un premier temps envisagé la probabilité de relaxation multiphonon qui s'écrit

$$W_{RM}(T, \Delta E) = B \exp(-\alpha \cdot \Delta E) (n(T)+1)^p \quad (\text{II.28})$$

$$\text{Avec } \alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\ln \frac{p}{S(n(T)+1)} - 1 \right)$$

où ω est l'énergie des phonons actifs, B une constante pour la matrice, p le nombre de phonons mis en jeu, S le paramètre de Huang – Rhys et n(T) le nombre d'occupation des modes de vibration d'énergie ω donné par la relation de Bose – Einstein

$$n(T) = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (\text{II.29})$$

W_{RM} peut se déterminer expérimentalement, si on considère les transferts d'énergie négligeables, à partir de la durée de vie de fluorescence expérimentale τ_F et de la durée de vie radiative τ_R

$$W_{RM} = \frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_R} \quad (\text{II.30})$$

La durée de vie radiative peut être obtenue grâce à la formule suivante :

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{A(^2E) + \frac{g_2}{g_1} A(^4T_2) \exp(-\Delta E/kT)}{1 + \frac{g_2}{g_1} \exp(-\Delta E/kT)} \quad (\text{II.31})$$

où $A(^2E)$ et $A(^4T_2)$ sont les probabilités d'émission des niveaux 2E et 4T_2 respectivement, avec $A(^2E) \ll A(^4T_2)$, g_1 et g_2 sont les degrés de dégénérescence des niveaux avec $\frac{g_2}{g_1} = 3$ et ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux vibroniques les plus bas des états excités 4T_2 et 2E . Dans le cas qui nous intéresse, ΔE est pris comme négatif car nous sommes dans le cas d'un champ cristallin faible. Les probabilités d'émission sont inversement

proportionnelles aux durées de vie de fluorescence des niveaux considérés à $T = 0$ K. En considérant la figure II.21., les déclin de fluorescence mesurés à $T = 15$ K sont sensiblement égaux à ceux que l'on mesurerait à $T = 0$ K. Les déclin de fluorescence mesurés sont représentatifs de la transition en jeu mais aussi du centre chrome concerné. Nous avons toutefois considéré que le déclin de fluorescence mesuré pour les transitions ${}^2E \Rightarrow {}^4A_2$ des centres à champ fort α et β était encore valable pour le centre γ caractérisé par un champ faible. Nous prenons alors $\tau({}^4T_2) = 9,2 \mu\text{s}$ et $\tau({}^2E)$ correspond à environ $220 \mu\text{s}$.

La figure II.36. présente l'évolution en fonction de la température du temps de vie radiative ainsi que le rendement quantique de fluorescence $\eta = \frac{\tau_F}{\tau_R}$.

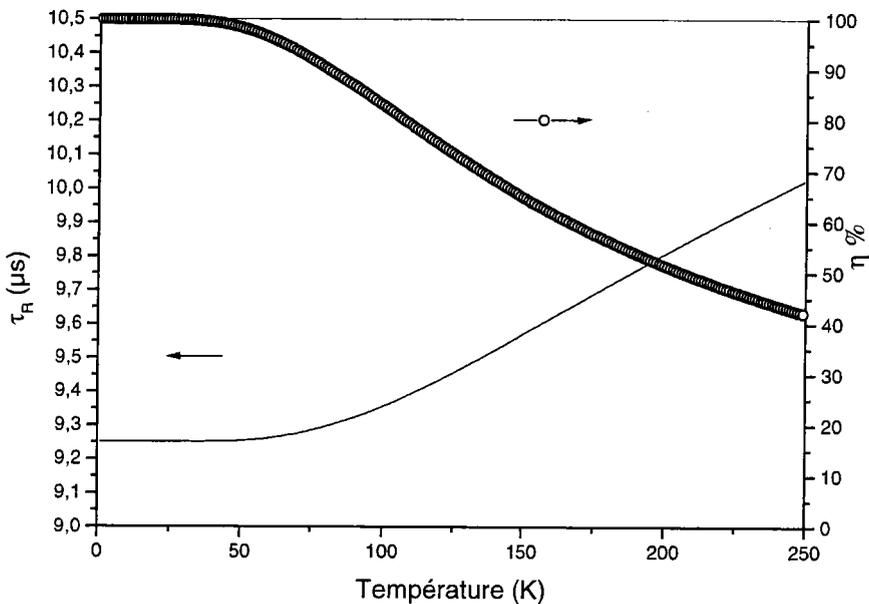


Figure II.36. - Evolution en fonction de la température du temps de vie radiative τ_R et rendement quantique de fluorescence η

On constate que le temps de vie radiative augmente peu avec la température alors que la faible diminution du temps de vie de fluorescence du niveau excité 4T_2 en fonction de la température de la figure II.21. conduit à un changement drastique du rendement quantique de fluorescence. A la vue de ces valeurs, on peut noter que la matrice LN:Cr est un mauvais candidat pour une application laser étant donné que sa durée de vie de fluorescence est trop basse pour pouvoir obtenir une inversion des populations entre les niveaux excités et fondamentaux et que son rendement quantique de fluorescence décroît rapidement avec la température.

La figure II.37. représente la probabilité W_{RM} déterminée expérimentalement ainsi que celle calculée dans le cas de l'oscillateur harmonique ($S = 6.3$ et $\hbar\omega = 345 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que dans le cas réel de notre cristal ($S = 3.3$ et $\hbar\omega = 550 \text{ cm}^{-1}$).

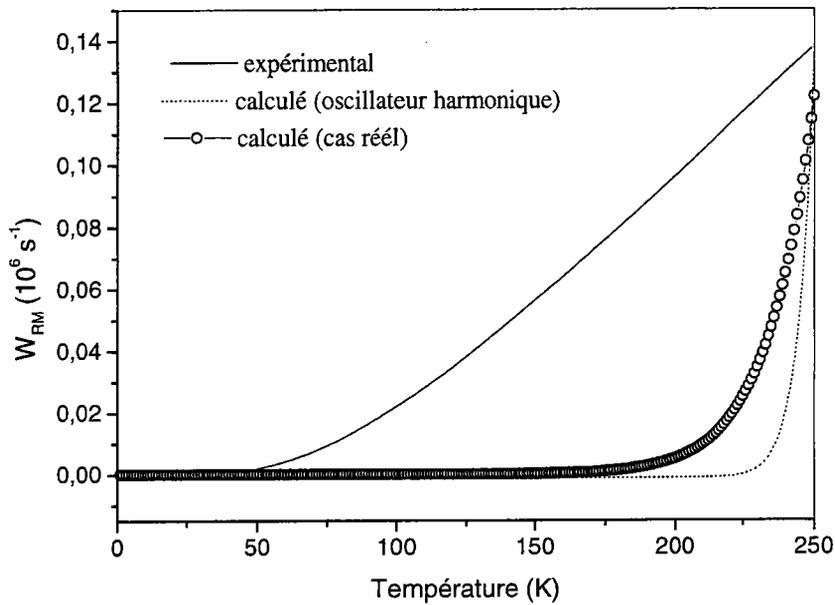


Figure II.37. Différentes probabilités de relaxation multiphonon W_{RM}

On constate que la relaxation multiphonon suivant la formule donnée ci-dessus n'est effective que pour des températures de l'ordre de 250 K.

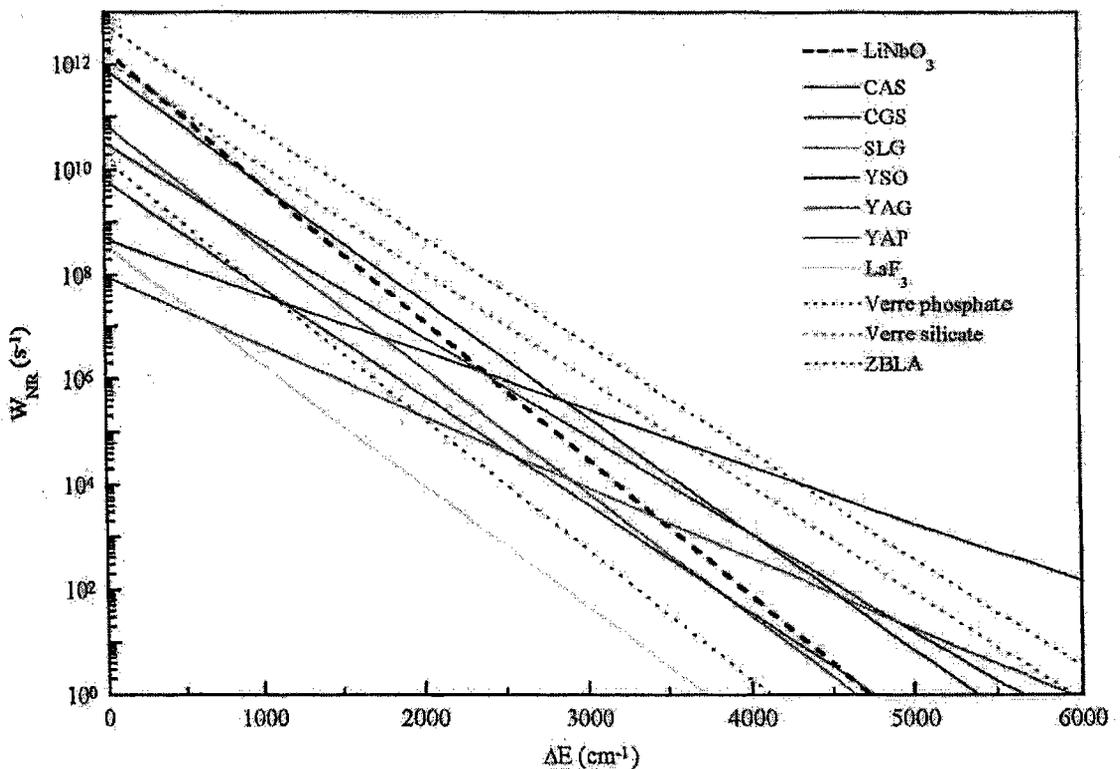


Figure II.38. Loi du gap pour différentes matrices [Burlot – Loison 97]

Pour un écart énergétique ΔE et une température fixés, la formule de la relaxation multiphonon se simplifie pour donner la « loi du gap » :

$$W_{\text{RM}}(\Delta E) = C \exp(-\alpha \cdot \Delta E) \quad (\text{II.32})$$

où les facteurs C et α ne dépendent que de la matrice. La figure II.38. représente la loi du gap pour différents matériaux et on constate qu'elle est efficace pour des faibles écarts d'énergie.

Le temps de montée détecté dans le déclin de fluorescence de LBE ne peut donc pas être imputé à une relaxation multiphonon.

Le temps de montée ne peut pas être attribué à la réponse expérimentale de notre système. En effet, cette limite temporelle de réponse peut être évaluée par $\tau_s = RC$ avec R la résistance de charge du détecteur $D1$ et C la capacité linéaire des câbles de connexion entre les différents éléments d'analyse. Comme C équivaut à 100pF/m pour des câbles BNC et que notre câblage est d'environ 2 mètres et que nous avons utilisé une résistance de charge jamais supérieure à $1\text{ k}\Omega$, la réponse temporelle de notre système est de environ $0,1\ \mu\text{s}$ alors que la montée enregistrée dans la figure II.9 se produit jusqu'à environ $1\ \mu\text{s}$. Cette hypothèse est confirmée par les déclins de fluorescence enregistrés au niveau de L_3 et de L_4 qui ne donnent pas de temps de montée du même ordre de grandeur que celui détecté au niveau de LBE à 12500 cm^{-1} .

Nous allons donc envisager d'autres phénomènes tels que les transferts d'énergie conduisant à une transition non radiative.

Nous avons remarqué dans le spectre d'excitation enregistré au niveau de la bande LBE ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$ du centre principal γ du chrome, que les niveaux E du centre β apparaissent alors que le spectre d'excitation enregistré au niveau de la raie L_1 du centre β ne révèle aucun niveau qui pourrait être relié au centre principal γ . On peut donc en déduire qu'il y a apparemment un transfert d'énergie du centre β vers le centre γ principal.

Si l'on considère une distribution homogène des ions, l'intensité de l'émission apparente s'écrit :

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau} - \gamma \sqrt{t}\right) \quad (\text{II.33})$$

où t est la durée de vie du niveau émetteur mesurée à temps long et γ représente les interactions liées au processus de transfert d'énergie concerné.

Nous avons simulé le déclin de fluorescence mesuré au niveau de LBE avec $\gamma \approx 0.4 \mu\text{s}^{-1/2}$ et $\tau = 4 \mu\text{s}$. Nous n'avons pas trouvé $\tau = 9 \mu\text{s}$ car en fait

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + W \quad (\text{II.34})$$

où τ_0 représente la durée de vie en l'absence d'interaction entre ions, autrement dit à dilution infinie, et W caractérise la migration de l'énergie d'excitation.

Si on considère que le transfert d'énergie est régi par des processus de relaxation croisée, alors on peut écrire γ

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} C_{\text{DA}}^{1/2} N_0 \quad (\text{II.35})$$

où N_0 est la concentration en ions dopant et C_{DA} un microparamètre caractéristique de la relaxation croisée entre donneurs et accepteurs.

On définit la distance critique R_0 par $R_0^6 = C_{\text{DA}} \tau_0$ qui est la distance au-delà de laquelle la probabilité de relaxation croisée devient inférieure à la probabilité d'émission spontanée.

On peut définir également une concentration critique

$$C_0 = \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3 \right)^{-1} \quad (\text{II.36})$$

où la relaxation croisée l'emporte alors seulement pour des concentrations en ions supérieures à C_0 .

On obtient donc les paramètres suivant avec $N_0 = 1.4 \cdot 10^{22} \text{ ions.cm}^{-3}$ et $\tau_0 = 9 \mu\text{s}$

$$C_{\text{DA}} = 1.4 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6 \mu\text{s}^{-1}$$

$$R_0 = 22 \text{ \AA}$$

$$C_0 = 2.2 \cdot 10^{19} \text{ ions cm}^{-3} \text{ (soit 0.16 \%)}$$

Comme la concentration en chrome, définie uniquement dans le bain, est de $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. \%}$ et si on tient compte du coefficient de ségrégation du chrome dans le niobate de lithium donné dans la littérature ($1 < k_{\text{eff}} < 2$), les phénomènes de transfert d'énergie tels que la relaxation croisée sont à prendre compte.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé par spectroscopie un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ avec $X_c = 49.5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. } \%$. Nous avons utilisé comme techniques d'investigation l'émission, l'absorption, le déclin de fluorescence en faisant varier l'énergie d'excitation, la longueur d'onde enregistrée, la température, le temps de résolution

Les spectres de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ peuvent être interprétés à l'aide de trois centres chrome :

- ◆ Le centre chrome principal noté γ . Ce centre chrome correspond à un schéma de champ cristallin faible où le niveau excité 4T_2 se trouve à plus basse énergie que le niveau 2E . A lui seul, il est responsable des bandes larges et intenses observées aussi bien en absorption qu'en émission. Ce centre est également à l'origine des raies à zéro-phonon L_3 et vibronique à un-phonon L_4 . Ces raies sont détectables en émission uniquement dans des cristaux de LN:Cr riches en Li et ont été détectées pour la première fois par nous. Ces raies n'ont jamais été caractérisées dans la littérature. Il apparaît que L_3 correspond à une raie zéro-phonon du niveau 4T_2 et L_4 à une raie vibronique à un-phonon.

- ◆ Le centre chrome α donnant la raie L_2 en émission. Ce centre correspond à un schéma de champ cristallin fort où le niveau excité 2E se trouve à plus basse énergie que 4T_2 .

- ◆ Le centre chrome β donnant la raie L_1 en émission. Ce centre correspond à un schéma de champ cristallin fort.

Nous avons également comparé notre analyse à celles proposées dans la littérature. Nous avons envisagé les hypothèses émises dans la littérature et montré le cas échéant les erreurs d'interprétation. Il apparaît finalement que nos résultats correspondent à ceux proposés par Macfarlane et collaborateurs [Macfarlane 95] dont nous avons gardé la notation des centres chrome. Nous nous différencions de cette étude notamment par l'analyse d'un cristal plus riche en Li et par la caractérisation des raies vibroniques L_3 et L_4 .

Nous avons également approfondi certaines analyses comme celle de la détermination de toutes les structures apparaissant dans le spectre d'absorption. En plus des transitions du niveau fondamental 4A_2 vers les différents niveaux excités du Cr^{3+} , certaines structures ont été attribuées à l'absorption dans les sous-niveaux vibrationnels des niveaux d'énergie excités. Cette hypothèse a été confirmée par le modèle de Struck et Fonger par lequel nous avons reproduit la bande d'absorption ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ avec deux paramètres fixés par l'expérience. Nous

avons également constaté une correspondance entre des modes de vibration Raman et les énergies de vibration déterminées expérimentalement.

Chapitre III

Effet de la concentration en
chrome et de la composition
sur $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé par spectroscopie un cristal de niobate de lithium de composition et de concentration en chrome définies. Maintenant nous allons étudier des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ avec des compositions et des concentrations en chrome variables.

On étudiera ainsi :

- ◆ L'effet de la concentration en chrome qui consiste en l'analyse de cristaux de LN:Cr caractérisés par la même composition mais de concentrations en chrome variables
- ◆ L'effet de la composition qui consiste en l'analyse de cristaux de LN:Cr caractérisés par la même concentration en chrome mais de compositions variables.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse optique des cristaux de LN:Cr.

Dans un premier temps, on détermine les effets séparés de la composition et de la concentration en chrome sur le centre chrome principal γ . Les techniques d'investigation employées sont l'absorption, l'émission ainsi que l'effet de la polarisation.

Ensuite on analyse l'effet de la concentration en chrome et de la composition sur les raies d'émission appelées L_1 à L_4 . Différents modèles sont ensuite proposés afin d'expliquer les effets de la concentration sur l'intensité des raies L_1 et L_2 dans un cristal congruent. Ces modèles prennent en compte les modèles lacunaires de lacunes de niobium et de lithium et considèrent la symétrie des centres chrome. A partir du modèle le plus adapté, on interprète les effets de la composition et de la concentration en chrome observés sur l'intensité, la largeur et la position des raies L_1 à L_4 .

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse radiospectroscopique, plus particulièrement par RPE, des cristaux de LN:Cr. Une analyse comparée des deux techniques d'investigation est également proposée.



III.1. Analyse optique

III.1.1. Généralités

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié un cristal de niobate de lithium dopé chrome avec une composition et une concentration en chrome définie. Nous avons déterminé le nombre de centres chrome, leur relative importance ainsi que le schéma de champ cristallin auxquels ils appartiennent. Mais les progrès récents dans la croissance de cristaux de niobate de lithium permettent d'obtenir des cristaux dans un large intervalle de composition et avec différents taux de chrome.

Le tableau III.1. donne l'ensemble des cristaux qui furent à notre disposition

N° cristal	Rm (%)	Xc (%)	[Cr ³⁺] Wt %	[Cr ³⁺] at. %	Densité Cr ³⁺ (10 ¹⁸ ions/cm ³)	x ₁ (mm)	x ₂ (mm)	x ₃ (mm)	volume (mm ³)
1	0.9457	48.6	0.02	0.055	10.37	3.72	1.32	1.80	8.84
2	0.9457	48.6	0.252	0.7	132	1.44	4.50	2.245	14.55
3	0.9457	48.6	1.08	3	565.68	2.275	3.92	1.175	19.31
4	1.2	49.5	0.01	0.03	5.65	3.115	4.13	1.60	20.58
5	1.2	49.5	0.05	0.14	26.4	4.60	9.60	1.635	72.2
6	1.2	49.5	0.275	0.76	143.31	4.00	6.47	1.59	41.15
7	0.75	46.7	0.02	0.055	10.37	3.37	1.865	2.535	15.93
8	1.15	49.4	0.02	0.055	10.37	1.50	5.55	4.415	11.78
9	1.5	49.85	0.02	0.055	10.37	11.535	3.065	2.345	82.9

Tableau III.1. – Ensemble des cristaux de LN:Cr disponibles avec différentes concentrations en chrome et composition

L'ensemble de ces cristaux permet d'étudier :

◆ L'effet de la composition, c'est à dire que l'on étudie différents cristaux de LN : Cr avec la même concentration en chrome. On peut en déduire l'effet des défauts dits intrinsèques, qui sont dus à la structure lacunaire de LN.

◆ L'effet de la concentration en chrome, c'est à dire que l'on étudie différents cristaux de LN : Cr avec la même composition. On peut alors en déduire l'effet des défauts extrinsèques qui sont dans notre cas particulier le dopage par le chrome.

Ainsi la série de cristaux 1, 2 et 3 permet d'étudier l'effet de la concentration dans un cristal congruent alors que la série de cristaux 4, 5 et 6 donne l'effet de la concentration dans un cristal proche de la composition stœchiométrique ($X_c = 49.5 \%$)

La série de cristaux 1, 7, 8 et 9 permet quant à elle de déterminer l'effet de la composition pour une concentration faible en chrome ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$).

Nous traiterons dans ce chapitre les effets distincts de la composition et de la concentration en étudiant des cristaux de LN : Cr par les différentes techniques d'analyse optique utilisées dans le chapitre précédent.

- Nous étudierons dans un premier temps le cas du centre principal γ dans ses caractéristiques principales en nous focalisant plus particulièrement sur les bandes larges d'absorption et d'émission (LBA_1 et LBE respectivement) ${}^4\text{A}_2 \Leftrightarrow {}^4\text{T}_2$ et les raies L_a et L_b ${}^2\text{E} \Leftrightarrow {}^4\text{A}_2$.

Nous nous intéresserons ensuite aux centres α et β ainsi qu'aux structures vibroniques L_3 et L_4 du centre γ grâce à une étude des spectres d'émission.

III.1.2. Etude du centre Cr^{3+} principal γ dans des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

III.1.2.1. Etude générale des spectres d'absorption et d'émission

La figure III.1. présente l'effet de la concentration en chrome sur les spectres d'absorption pour des cristaux de LN : Cr avec une composition $X_c = 49.5 \%$.

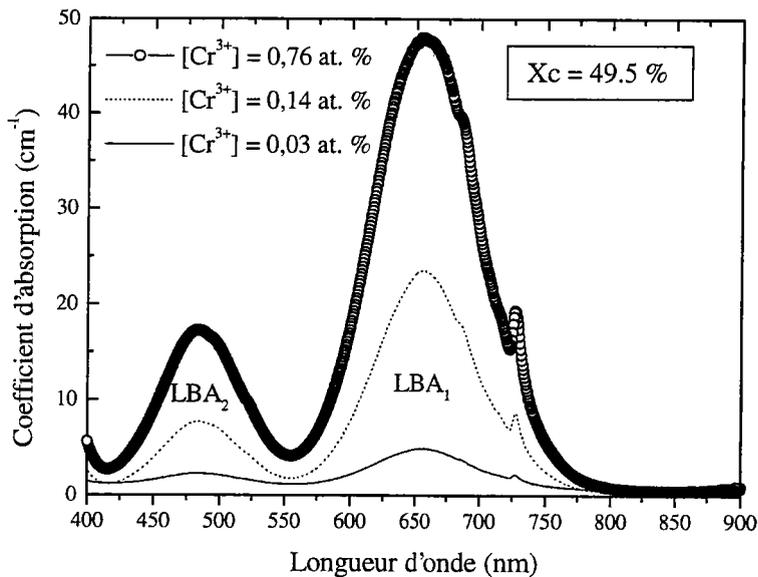


Figure III.1. - Effet de la concentration en chrome sur les spectres d'absorption pour des cristaux de $\text{LN} : \text{Cr}$ avec une composition $X_c = 49.5\%$

On constate, pour une longueur d'onde λ , que le coefficient d'absorption augmente à mesure que la concentration en chrome augmente comme on peut s'y attendre. On ne constate par contre aucun décalage visible du maximum d'intensité des bandes LBA_1 et LBA_2 en fonction de la concentration en chrome.

La figure III.2. présente l'effet de la composition sur les spectres d'absorption pour des cristaux de $\text{LN} : \text{Cr}$ avec une concentration en chrome de 0.055 at. %.

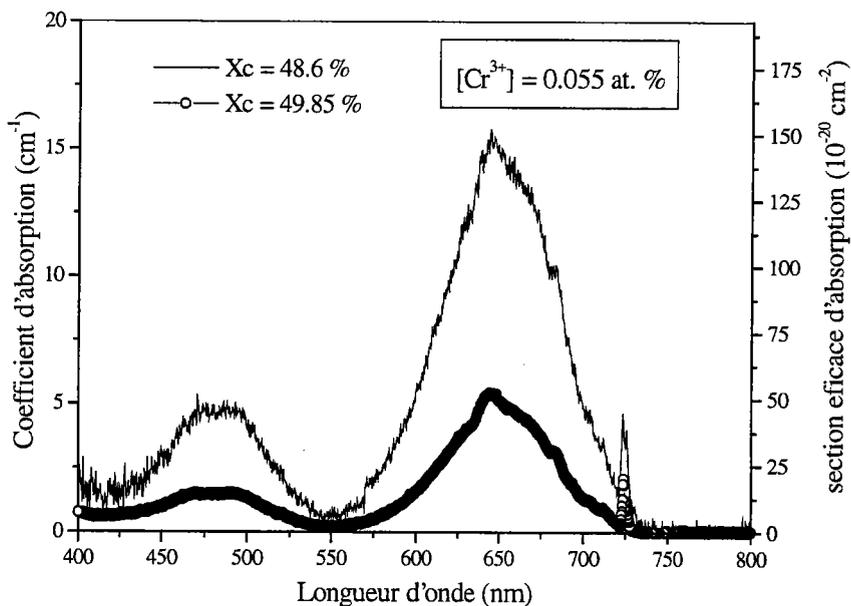


Figure III.2. - Effet de la composition sur les spectres d'absorption pour des cristaux de $\text{LN} : \text{Cr}$ avec une concentration en chrome de 0.055 at. %.

Comme dans le cas de l'effet de la composition, on ne constate pas de décalage du maximum d'intensité des bandes LBA_1 et LBA_2 en fonction de la composition. Par contre, on note que, pour une longueur d'onde λ fixée, la section efficace d'absorption du cristal le plus riche en Li ($X_c = 49.85\%$) est inférieure à celle du cristal congruent ($X_c = 48.6\%$). On devrait à priori trouver la même section efficace d'absorption pour des cristaux de même concentration en chrome. Toutefois, nous rappelons que les valeurs de concentration en chrome reportées sont relatives uniquement à la concentration en chrome dans le bain de croissance. Ces mesures indiquent donc que le chrome s'incorpore moins dans un cristal de LN:Cr à mesure que la composition de ce dernier s'approche de $X_c = 50\%$. Le coefficient de ségrégation du chrome dans LN, qui donne le rapport de la concentration en chrome dans le cristal rapportée à celle dans le bain de croissance, est donc fonction de la composition et diminue à mesure que X_c augmente.

La figure III.3. présente l'effet de la composition ($X_c = 48.6$ et 49.85%) sur la bande LBE avec $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055$ at. % enregistré avec le montage (S2a – CR1 – M1b – D4 – CA1 – ST1). Nous avons représenté les sections efficaces d'émission qui se calculent grâce à la formule de Mc Cumber [Mc Cumber 64] avec τ_R la durée de vie radiative ($\tau_R = 9 \mu\text{s}$).

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2} \frac{1}{\tau_R} \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III.1})$$

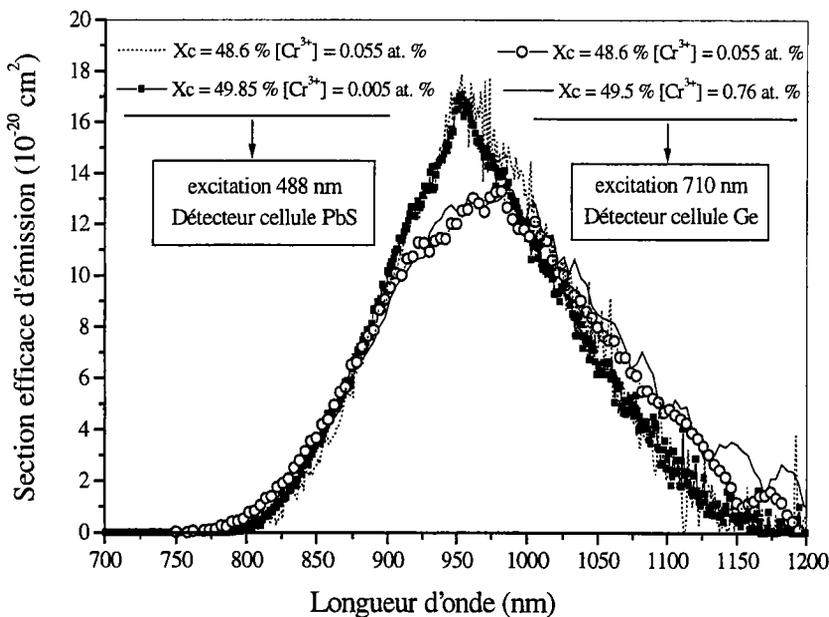


Figure III.3. – Effet de la concentration en chrome et de la composition sur la bande d'émission LBE.

On ne constate aucun changement notable dans les caractéristiques de LBE. A la vue des spectres représentant LBE pour $X_c = 48.6 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$ et $X_c = 49.5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. } \%$ obtenus grâce au montage (S3 – CR1 – M1b – D2 – ST1), il semble finalement que la variation de X_c ou de la concentration en chrome n'affectent pas la bande LBE.

III.1.2.1. Etude particulière des raies L_a et L_b observées dans le spectre d'absorption

La figure III.4. montre l'effet de la composition ainsi que de la concentration en chrome sur les raies L_a et L_b en absorption.

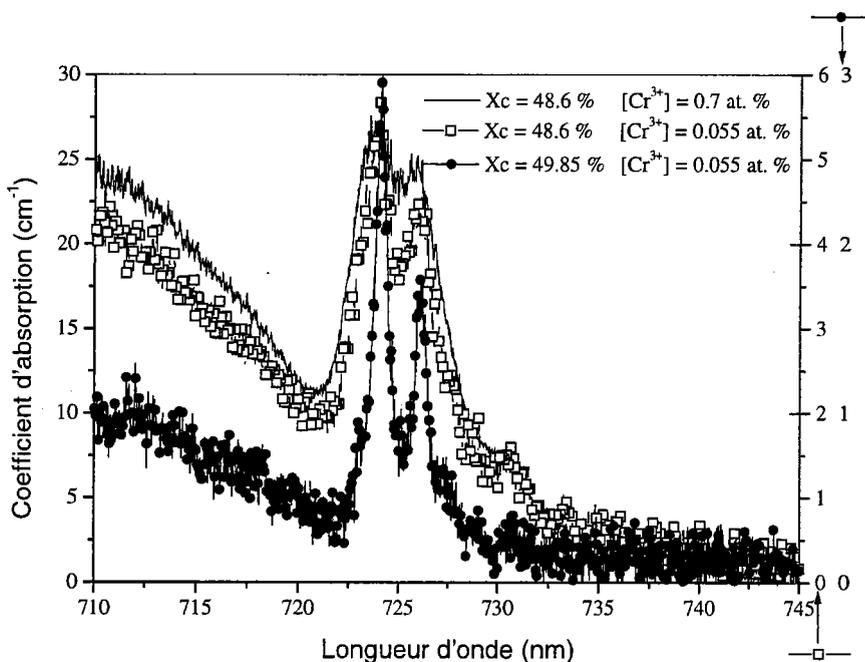


Figure III.4. - Effet de la composition ainsi que de la concentration en chrome sur les raies L_a et L_b en absorption

On constate les faits suivants :

i. On ne détecte aucun décalage apparent du maximum d'intensité des raies L_a et L_b aussi bien sous l'effet de la composition que de la concentration en chrome. Cet effet est semblable à celui observé au niveau des transitions ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$ en émission et en absorption (LBE et LBA_1 respectivement)

ii. L'intensité des raies L_a et L_b diminue à mesure que X_c augmente ou que la concentration en chrome diminue. L'effet de la composition peut s'expliquer comme

précédemment par la variation du coefficient de ségrégation du chrome en fonction de la composition du bain et du cristal.

iii. Les raies L_a et L_b deviennent plus fines et sont mieux résolues à mesure que X_c augmente ou, dans une moindre mesure, que la concentration en chrome diminue.

Concernant l'effet de la composition, il est intéressant de noter un affinement des raies Raman lorsque X_c augmente dans les cristaux de LN pur [Ridah 96]. Par analogie, nous attribuons ce phénomène au "désordre" du cristal dû à la structure lacunaire de LN qui est directement reliée à la diminution de défauts intrinsèques lorsque X_c augmente. L'ajout de chrome dans un cristal de LN pour une composition donnée conduit évidemment à une augmentation de la concentration des défauts extrinsèques qui induit un désordre dans le cristal mais aussi la diminution de la concentration des défauts intrinsèques de manière générale en raison de la règle de la compensation de charge. Etant donné que les raies L_a et L_b deviennent plus larges à mesure que la concentration en chrome augmente, le désordre induit par l'augmentation des défauts extrinsèques semble être prédominant vis à vis de la diminution du désordre induite par la diminution des défauts intrinsèques. L'effet de la concentration sur la largeur des raies semble donc être dirigée en majorité par les défauts extrinsèques.

iv. Le rapport des intensités $\frac{I(L_a)}{I(L_b)}$ diminue à mesure que X_c augmente ou que

la concentration en chrome diminue

Concernant cette dernière tendance, nous proposons trois hypothèses :

♠ Les raies L_a et L_b sont dues à deux centres chrome distincts. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cette hypothèse est peu probable étant donné que le spectre d'excitation enregistré à différentes énergies de LBE ne révèle aucun changement notable dans le rapport $\frac{I(L_a)}{I(L_b)}$

♠ Nous avons vu également précédemment que le rapport $\frac{I(L_a)}{I(L_b)} < 1$ pouvait également s'expliquer en termes de transfert d'énergie entre les différents centres β et γ par up conversion. Dans ce cadre, cela signifierait que l'augmentation de X_c ou la diminution de la concentration en chrome conduisent à une amélioration des processus de transferts d'énergie. Etant donné que nous avons montré que la concentration du centre γ est largement supérieure à celle du centre β qui donne la raie L_1 , ces phénomènes de transferts d'énergie sont limités

par la concentration du centre β ou par la distance séparant les centres β et γ . Si on considère une distribution homogène des différents centres, l'augmentation de la concentration du centre β induira également une diminution de la distance entre les deux centres et renforcera donc les processus de transfert d'énergie.

♣ On peut également interpréter l'évolution du rapport $\frac{I(L_a)}{I(L_b)}$ en fonction de la

symétrie. Camarillo et collaborateurs [Camarillo 91] étudièrent l'effet de la polarisation en absorption sur les raies L_a et L_b pour un cristal congruent et avec 0.5 at. % de chrome (figure III.5.).

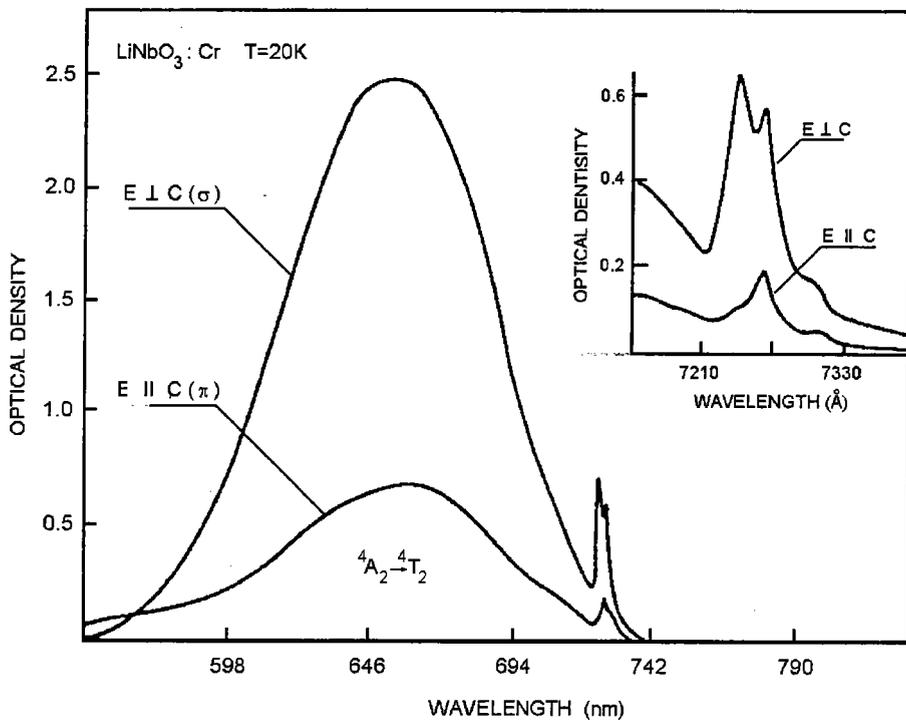


Figure III.5. - Effet de la polarisation en absorption sur les raies L_a et L_b et la bande ${}^4A_2 \Leftrightarrow {}^4T_2$ [Camarillo 91]

Ils trouvèrent que l'intensité des raies L_a et L_b était largement supérieure sous polarisation σ que sous polarisation π . Sous polarisation π , la raie L_a est plus intense que L_b alors que la polarisation σ donne une tendance opposée. Il apparaît donc que les transitions issues des doublets 2E sont sensibles d'une manière sélective à la polarisation appliquée. Nous ne pouvons utiliser leurs interprétations étant donné qu'ils supposent que les raies L_a et L_b sont dues à deux centres chrome distincts et nous devons donc analyser leurs résultats en accord avec notre caractérisation faite dans le chapitre précédent.

Le moment de transition P entre les niveaux ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{T}_2$ s'écrit

$$P = \sum_{\beta} \frac{\langle {}^4\text{A}_2, \gamma | \text{D} | {}^4\text{T}_2, \beta \rangle \langle {}^4\text{T}_2, \beta | \text{H}_{\text{SO}} | {}^2\text{E}, \alpha \rangle}{\Delta_{\beta\alpha}} \quad (\text{III.2})$$

où D et H_{SO} correspondent respectivement à l'opérateur dipolaire électrique et de couplage spin-orbite. α , β et γ sont respectivement les niveaux vibrationnels des états ${}^2\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$ et ${}^4\text{A}_2$. $\Delta_{\beta\alpha} = \Delta + (\beta - \alpha) \hbar\omega$ est la différence d'énergie entre les états ${}^4\text{A}_2$ et ${}^4\text{T}_2$.

Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent, la symétrie locale du site affecte l'intensité de la force de la transition ${}^4\text{T}_2 \leftrightarrow {}^4\text{A}_2$ en fonction de la polarisation appliquée. La transition ${}^4\text{T}_2 \leftrightarrow {}^4\text{A}_2$ a un fort caractère σ pour la symétrie $\text{C}_{3\text{v}}$ et π pour la symétrie C_3 . Comme la contribution au moment de transition du couplage spin-orbite ne varie pas en fonction de la polarisation appliquée, nous traitons l'effet de la polarisation sur les raies R en les connectant directement à la transition ${}^4\text{T}_2 \leftrightarrow {}^4\text{A}_2$.

On constate dans un premier temps que les raies L_a et L_b ont un fort caractère σ comme la transition ${}^4\text{T}_2 \leftrightarrow {}^4\text{A}_2$. La symétrie locale du centre principal γ est donc majoritairement $\text{C}_{3\text{v}}$. On note également que le rapport $\frac{I(\text{L}_a)}{I(\text{L}_b)}$ varie en fonction de la polarisation appliquée : $I(\text{L}_a) > I(\text{L}_b)$ sous polarisation π alors que $I(\text{L}_a) < I(\text{L}_b)$ sous polarisation σ . Nos spectres d'absorption ont été enregistrés sans polarisation appliquée définie et correspondent à la résultante des trois polarisations possibles $(\alpha + \pi + \sigma)/3$ avec $\alpha = \sigma$ étant donné que ${}^4\text{T}_2 \leftrightarrow {}^4\text{A}_2$ correspond à une transition dipolaire électrique.

Suivant ces hypothèses, la diminution du rapport $\frac{I(\text{L}_a)}{I(\text{L}_b)}$ peut-être interprétée comme due à la diminution de la contribution sous polarisation π comparée à celles sous polarisation α ou σ . Donc l'augmentation de Xc ou la diminution de la concentration en chrome conduiraient le centre principal γ à se rapprocher de la symétrie locale $\text{C}_{3\text{v}}$. En d'autres termes, on diminue la contribution du terme d'énergie impair $\text{T}_{2\text{u}}$, causant la rotation d'un triangle d'oxygène de l'octaèdre par rapport à l'autre, qui réduit la symétrie à C_3 . En termes de défauts, on peut interpréter cette diminution du rapport $\frac{I(\text{L}_a)}{I(\text{L}_b)}$ comme une augmentation de l'ordre soit par diminution de la concentration des défauts intrinsèques dans le cas de l'effet de la composition ou encore comme une diminution de la concentration des défauts extrinsèques dans le cas de l'effet de la concentration en chrome.

III.1.3. Etude de l'effet de la composition et de la concentration en chrome sur les raies satellites $L_1 - L_4$

Nous allons analyser l'effet de la composition et de la concentration en chrome sur les spectres d'émission de divers séries d'échantillons enregistrés à $T = 15 \text{ K}$ grâce au montage S1 - CR2 - M2 - D3 - ST2. L'ensemble des spectres a été normalisé selon l'intensité de la raie L_1 .

III.1.3.1. Expériences

III.1.3.1.1. Effet de la concentration en chrome pour des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ congruents

La figure III.6. présente l'effet de la concentration pour une série de cristaux de composition congruente ($X_c = 48.6 \%$).

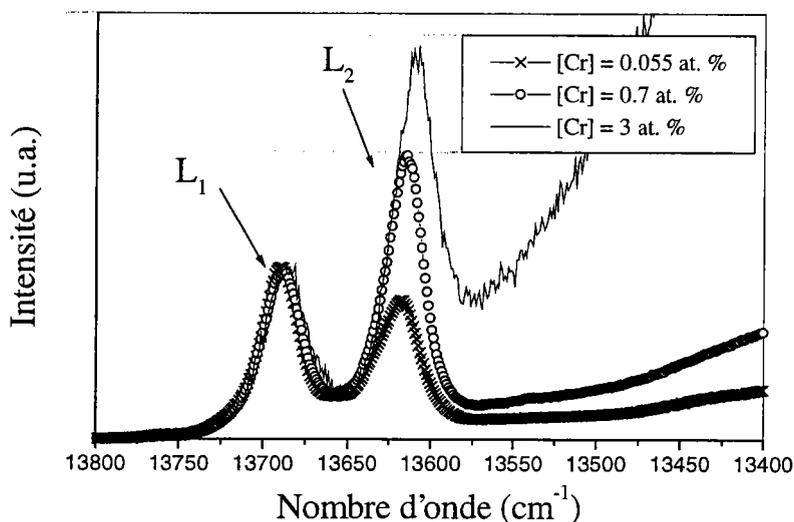


Figure III.6. - Effet de la concentration pour une série de cristaux de composition congruente ($X_c = 48.6 \%$).

On peut noter les tendances suivantes :

- ♣ L'intensité de la raie L_2 augmente avec une concentration en chrome croissante par rapport à L_1 . Pour de faibles concentrations en chrome telles que $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$, l'intensité de L_1 est supérieure à celle de L_2 . Pour des concentrations en chrome supérieures, l'intensité de L_2 est alors supérieure à celle de L_1 . Etant donné que les raies L_1 et

L_2 proviennent de la même transition (c'est à dire des raies R), leur évolution en fonction de la concentration en chrome indique qu'elles sont dues à deux centres distincts comme nous l'avons déjà mis en évidence dans le chapitre précédent. On peut interpréter l'évolution des intensités des raies L_1 et L_2 en terme d'intervalle de substitution. Pour de faibles concentrations en chrome ($[\text{Cr}^{3+}] < 0.055$ at. %), le chrome se substitue préférentiellement dans le centre β alors que, pour des concentrations en chrome plus importantes, le chrome se substitue préférentiellement dans le centre α . Nous appelons limite de substitution préférentielle la concentration en chrome qui sépare les deux régimes de substitution.

♣ La raie L_2 devient plus large à mesure que la concentration en chrome augmente alors que la largeur de la raie L_1 ne semble pas évoluer d'une manière similaire.

♣ La position de la raie L_2 se déplace vers les plus faibles énergies à mesure que la concentration en chrome augmente alors que la position de la raie L_1 ne semble pas évoluer.

III.1.3.1.2. Effet de la concentration en chrome pour des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ de composition proche de la stœchiométrie

La figure III.7. présente l'effet de la concentration pour une série de cristaux plus riches en lithium ($X_c = 49.5$ %)

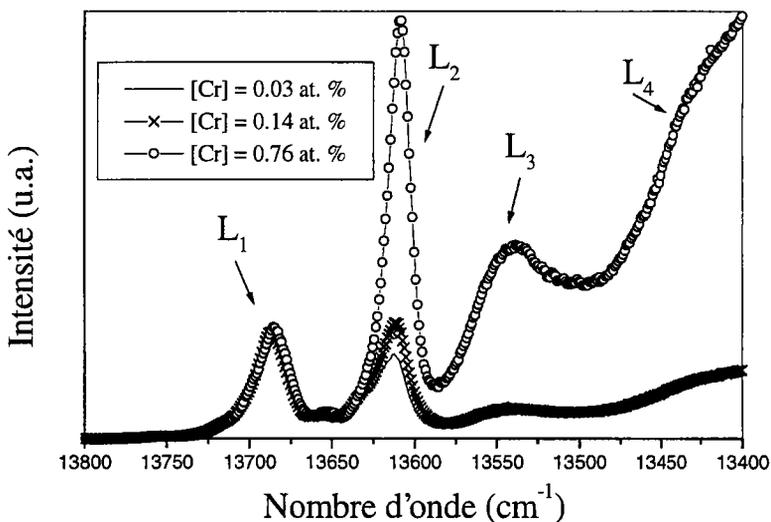


Figure III.7. - Effet de la concentration pour une série de cristaux plus riches en lithium ($X_c = 49.5$ %)

On peut noter les tendances suivantes :

♠ On remarque que les raies L_3 et L_4 , que nous n'avions pas détectées dans les cristaux de composition congruente, sont présentes dans cette série de cristaux avec une composition plus riche en lithium. Il semble que ces raies soient intimement reliées à la concentration en défauts intrinsèques.

♠ Comme dans la figure III.6., l'intensité des raies L_1 et L_2 évolue en fonction de la concentration en chrome : l'intensité de la raie L_2 augmente avec la concentration en chrome par rapport à celle de L_1 . On note toutefois que cette évolution ne semble pas linéaire étant donné que, dans nos échantillons, la concentration en chrome est multipliée environ par cinq pour les concentrations en chrome croissantes alors que l'intensité de la raie L_2 n'évolue pas de telle manière. L'intensité des raies L_3 et L_4 augmente avec la concentration en chrome mais de manière non linéaire également.

♠ Comme dans les cristaux de composition congruente, la raie L_2 devient plus large à mesure que la concentration en chrome augmente alors que la largeur de la raie L_1 ne semble pas évoluer.

♠ Comme précédemment, la position de la raie L_2 se déplace vers les plus faibles énergies à mesure que la concentration en chrome augmente alors que la position de la raie L_1 ne semble pas évoluer.

III.1.3.1.3. Effet de la composition pour des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

La figure III.8. montre l'effet de la composition pour une faible concentration en chrome (0.055 at. %).

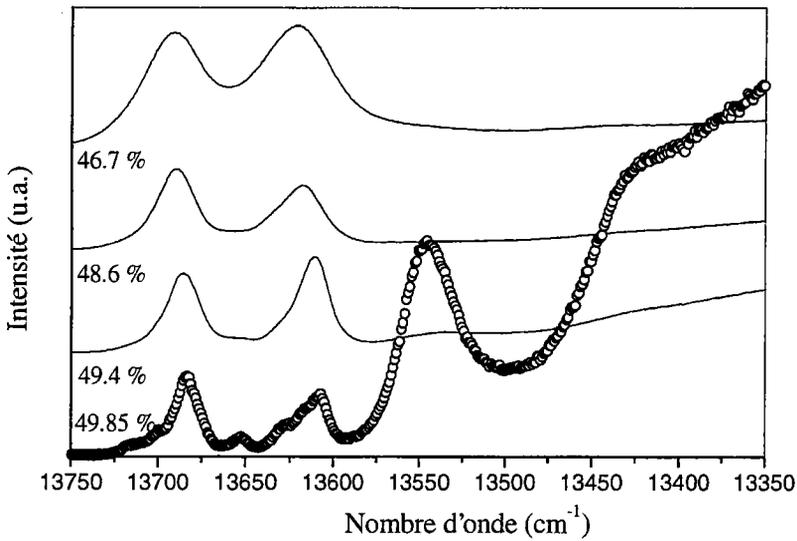


Figure III.8. - Effet de la composition pour une faible concentration en chrome (0.055 at. %)

On peut noter les tendances suivantes :

♣ L'intensité des raies L_3 et L_4 augmente par rapport à L_1 et L_2 à mesure que X_c augmente. En regard de cette tendance, on peut s'attendre à ce que dans un cristal stœchiométrique les raies L_3 et L_4 soient prédominantes dans le spectre d'émission dans cet intervalle de nombre d'onde et que les raies L_1 et L_2 ne soient plus détectables. Nous avons eu un tel cristal à notre disposition avec une concentration en chrome de 0.03 at. % et $X_c = 50 \pm 0.01$ % (figure III.9).

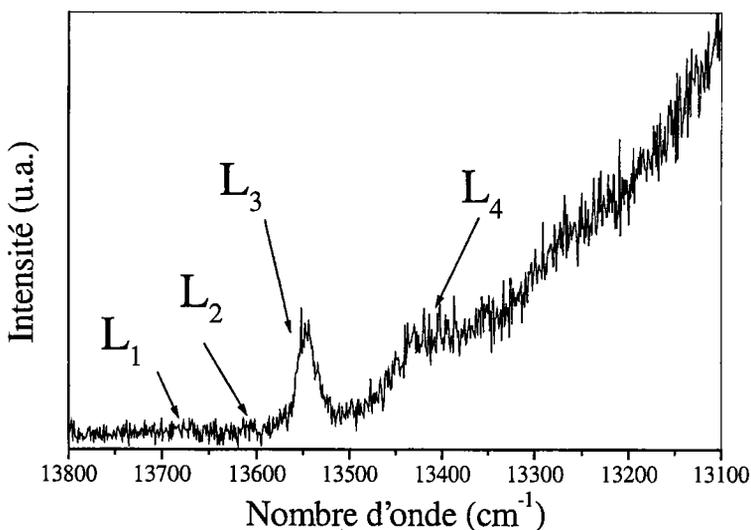


Figure III.9. - Spectre d'émission d'un cristal de LN : Cr stœchiométrique $X_c = 50 \pm 0.01$ %

On constate, comme prédit, que les raies L_1 et L_2 disparaissent et que seules les raies L_3 et L_4 ainsi que LBE sont détectables. Il semble donc que dans un cristal stœchiométrique, selon les expériences d'émission, seul le centre principal γ soit présent. Les centres β et α reliés aux raies d'émission L_1 et L_2 semblent avoir disparu dans le cristal stœchiométrique. Ces deux derniers centres semblent donc être intimement reliés à la concentration de défauts intrinsèques

♣ Les raies L_1 et L_2 deviennent plus fines à mesure que X_c augmente. Une tendance similaire peut-être observée pour L_3 si on compare les spectres d'émission pour $X_c = 49.85 \%$ (figure III.8.) et $X_c = 50 \%$ (figure III.9.). Cet affinement des raies peut-être attribué à la diminution du " désordre " lorsque X_c augmente, comme nous l'avons mis en évidence dans le paragraphe précédent concernant le centre principal γ . De plus pour le cristal de composition $X_c = 49.85 \%$, des sous structures apparaissent au niveau des raies L_1 et L_2 ainsi qu'un pic à environ 13650 cm^{-1} qui se trouve environ à une position moyenne entre L_1 et L_2 .

♣ La position du maximum d'intensité des raies L_1 et L_2 se déplace vers les faibles énergies quand X_c augmente.

♣ L'intensité de L_2 comparée à celle de L_1 ne donne pas de tendance monotone : pour $X_c = 46.7 \%$ et 49.4% , l'intensité de L_1 est supérieure à celle de L_2 alors qu'on observe une tendance opposée pour $X_c = 48.6 \%$ et 49.85% .

III.1.4. Modélisation

Nous avons constaté, dans la série des cristaux congruents, que l'intensité des raies L_1 et L_2 peut être interprétée en terme d'intervalles de substitution pour l'effet de la concentration en chrome. Dans l'étude de l'effet de la composition, l'intensité des raies L_1 et L_2 diminue par rapport aux raies L_3 et L_4 et disparaissent dans un cristal de composition stœchiométrique. Etant donné que les modèles de structure lacunaire proposés dans la littérature s'accordent sur la diminution globale de la concentration des défauts intrinsèques lorsque X_c augmente, les centres chrome α et β reliés respectivement aux raies d'émission L_2 et L_1 semblent donc être très fortement reliés aux défauts intrinsèques au contraire du centre principal γ . Macfarlane et collaborateurs [Macfarlane 95] purent mesurer l'éclatement du niveau fondamental 4A_2 par " affinement des raies de fluorescence " (Fluorescence line narrowing en anglais) et trouvèrent des valeurs similaires pour les trois centres chrome ($2D =$

0.8 cm^{-1}). Ils en déduisirent que les trois centres chrome proviennent d'un même site. Par contre si on considère l'éclatement des niveaux ${}^2\text{E}$, celui correspondant aux centres α et β (69 cm^{-1}) est similaire mais est de deux à trois fois supérieur à celui du centre γ (27 cm^{-1}) pour le cristal $X_c = 49.5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. } \%$. En tenant compte des tendances des centres α et β en fonction de X_c , on peut donner une origine semblable pour les centres α et β .

Par des expériences de rétrodiffusion Rutherford, Garcia-Solé et collaborateurs [Garcia-Solé 93b] ont mis en évidence dans des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Nd}^{3+}$ que le néodyme occupe trois positions stables dans l'octaèdre de lithium mais différentes chacune de la position naturelle du lithium. Le néodyme perçoit alors trois différents champs trigonaux qui conduisent à différents éclatements de niveau d'énergie mais au même barycentre pour les transitions. On ne trouve pas de tels résultats dans notre étude et nous ne pouvons pas expliquer les trois centres chrome détectés en terme de différents champs trigonaux ou de différentes positions du chrome dans un même site.

Nous proposons plutôt que les trois centres chrome dans le niobate de lithium dopé chrome se distinguent par le proche environnement du site de substitution du chrome envisagé. En tenant compte des tendances des différents centres en fonction de X_c , nous proposons que les centres α et β soient perturbés dans leur proche environnement par des défauts intrinsèques alors que le centre principal γ correspondrait à un site non perturbé. Il est intéressant de noter que Malovichko et collaborateurs [Malovichko 99] proposent à partir de leurs résultats RPE, obtenus sur les mêmes échantillons que ceux étudiés ici, que les différents centres chrome occupant le même site se différencient notamment par la position des défauts intrinsèques dans leur proche environnement ainsi que le centre principal chrome correspondant à un site non perturbé.

III.1.4.1. Modèle à conditions hautes ou des centres Cr de symétrie C_3

III.1.4.1.1. Hypothèses

Afin de déterminer le site d'occupation du chrome, nous modélisons l'effet de la concentration sur les centres perturbés α et β en prenant les hypothèses suivantes :

♣ La formule de structure lacunaire correspond soit à celle d'Abrahams [Abrahams 86] avec des niobium antisite et des lacunes de niobium comme défauts intrinsèques ($[\text{Li}_{1-5x}$

$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet} [\text{Nb}_{1-4X} \text{V}_{\text{Nb}}^{5\bullet} 4X] [\text{O}_3]$) ou à celle de Lerner [Lerner 68] qui propose plutôt les niobium antisites et des lacunes de lithium comme défauts intrinsèques ($[\text{Li}_{1-5X} \text{V}_{\text{Li}}^{4\bullet} X] [\text{Nb}] [\text{O}_3]$).

♣ Les centres α et β sont perturbés par des défauts intrinsèques dans les premières couronnes cationiques.

♣ Les centres α et β ont une symétrie locale C_3 , c'est à dire que les défauts intrinsèques doivent se trouver le long de l'axe cristallographique c . Si on considère la figure I.11. du chapitre I donnant les proches voisins cationiques d'un site niobium, on constate que seules les positions 1 et 5 correspondant à des ions lithium ou 14 correspondant cette fois aux ions niobium entrent dans le cadre de notre hypothèse.

♣ La compensation de charge s'opère préférentiellement suivant seulement un type de défaut intrinsèque. De plus, comme la largeur des raies d'émission diminue lorsque la concentration en chrome augmente, on peut supposer que cet effet est dû à la diminution de la concentration des défauts intrinsèques. Nous nous intéressons uniquement aux modèles qui conduisent à une diminution de la concentration en défauts intrinsèques.

♣ La distribution des défauts intrinsèques autour des centres α et β obéit à une distribution correspondant à une loi de type binomial :

$$P_1(i) \propto a_i z^{n-1} (1-z) y^m \quad (\text{III.3})$$

ou

$$P_2(i) \propto a_i z^n y^{m-1} (1-y) \quad (\text{III.4})$$

avec P_1 la probabilité qu'un site chrome soit perturbé par un défaut intrinsèque situé en site lithium et P_2 la probabilité qu'un site chrome soit perturbé par un défaut intrinsèque situé en site niobium.

où $(1-z)$ et $(1-y)$ sont les probabilités respectives de trouver un défaut intrinsèque dans un site lithium et niobium, n et m le nombre de sites lithium et niobium envisagés. i est la couronne cationique envisagée et a_i est le nombre de sites équivalents.

Dans le cadre de notre étude, nous nous limitons à la quatorzième couronne cationique. Un site niobium sera alors entouré de 22 autres sites niobium ($m = 22$) et de 25 sites lithium ($n = 25$). Par contre, pour un site lithium, le nombre de sites environnant sera inverse ($m = 25$ et $n = 22$).

Le tableau III.2. donne les couronnes cationiques à distance croissante d'un site d'occupation du chrome, le type de site ainsi que le nombre de sites équivalents et la symétrie du site si un défaut se situe à ce niveau de la couronne cationique.

Numéro couronne	Site d'occupation		Nombre de sites équivalents	Symétrie du site
	Li	Nb		
1	Nb	Li	1	C_3
2	Nb	Li	3	C_1
3	Nb	Li	3	C_1
4	Li	Nb	6	C_1
5	Nb	Li	1	C_3
6	Li	Nb	6	C_1
7	Li	Nb	6	C_1
8	Nb	Li	6	C_1
9	Nb	Li	1	C_1
10	Nb	Li	3	C_1
11	Nb	Li	1	C_1
12	Li	Nb	2	C_1
13	Nb	Li	6	C_1
14	Li	Nb	2	C_3

Tableau III.2. – Nombre et symétrie locale des différents centres chrome perturbés envisageables en fonction du type de site d'occupation du chrome (Li ou Nb) et la position du défaut intrinsèque dans les couronnes cationiques.

Pour un cristal congruent, nous prenons $X_c = 48.5\%$ qui est une des valeurs proposée dans la littérature ($48.4\% \leq X_c \leq 48.6\%$).

Dans le modèle d'Abrahams ou de Lerner, on a la même valeur de $X_c = \frac{1-5x}{2-4x}$ et on trouve alors $x = 0.0098$.

Dans le cadre de ce modèle, on trouve $z = 1 - 5 \cdot 0.0098 = 0.951$ et $y = 1 - 4 \cdot 0.0098 = 0.961$

III.1.4.1.2. Modèle d'Abrahams

La figure III.10. présente les probabilités d'existence des centres chrome en site lithium ou en site niobium non perturbé (couronne 0) ou perturbé par un défaut intrinsèque dans la couronne 1 à 14.

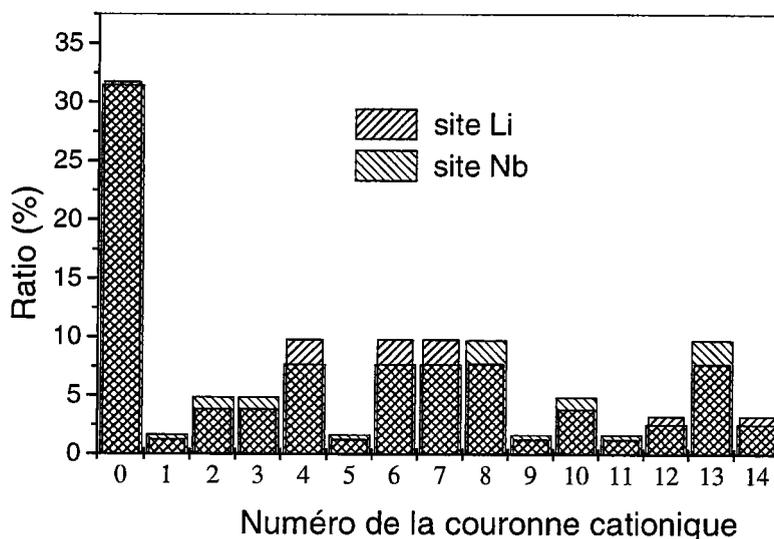


Figure III.10. - Probabilités d'existence des centres chrome en site lithium ou en site niobium non perturbé (couronne 0) ou perturbé par un défaut intrinsèque dans la couronne 1 à 14 selon le modèle d' Abrahams [Abrahams 86].

On constate dans les deux cas que les centres chrome non perturbés sont largement majoritaires vis à vis des centres perturbés. De plus les centres chrome perturbés de symétrie C_3 sont en faible concentration et si, dans le cadre de nos hypothèses, on ne tient compte que de ces centres, on obtient le tableau suivant :

Numéro couronne	Site Li	Site Nb
0	84.45 %	84.44 %
1	3.43 %	4.35 %
5	3.43 %	4.35 %
14	8.70 %	6.85 %

Tableau III.3. - Pourcentage des centres chrome perturbé ou non par un défaut intrinsèque dans son proche environnement et de symétrie locale C_3 selon le modèle d' Abrahams.

Les centres chrome α et β peuvent être perturbés par des défauts intrinsèques placés :

♦ Dans les couronnes 1 et 5. Dans ce cas, le modèle d'Abrahams [Abrahams 86] détermine que dans ces deux couronnes on aura le même type de défaut intrinsèque. L'effet de la concentration en chrome aura alors un effet similaire sur les deux centres chrome perturbés et ne pourra pas reproduire l'effet d'intervalle de substitution décrit précédemment.

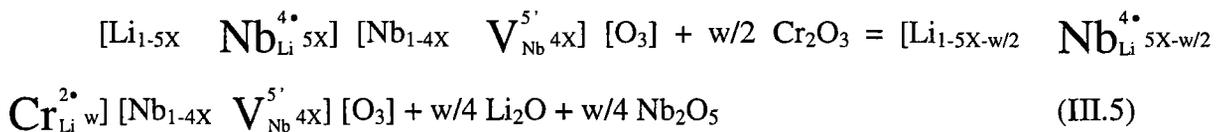
♦ Dans les couronnes 1 (ou 5) et 14, on aura alors deux types différents de défauts intrinsèques dont les probabilités évolueront, via la compensation de charge, différemment avec l'ajout de chrome dans le cristal.

Si le chrome se substitue dans un site lithium, un des centres chrome sera perturbé dans la couronne 1 (ou 5) par une lacune de niobium (V_{Nb}) et l'autre par un niobium antisite (Nb_{Li}) dans la couronne 14. Le chrome en site lithium a une charge relative de + 2 et, étant donné que nous considérons une diminution de la concentration en défauts intrinsèques, la compensation de charge s'effectuera par le biais des Nb_{Li} de charge relative + 4.

Si le chrome se substitue en site niobium, un des centres chrome sera perturbé dans la couronne 1 (ou 5) par Nb_{Li} et l'autre par V_{Nb} en couronne 14. Le chrome en site niobium a une charge relative de -2 et la compensation de charge s'effectuera alors par le biais de V_{Nb} de charge relative -5.

Cas 1 : Le chrome se substitue en site Li

L'équation chimique de l'ajout de chrome dans le cristal peut s'écrire avec $100*w$ la quantité de chrome ajoutée en at. % :



L'évolution de la probabilité d'existence d'un centre chrome perturbé par une lacune de niobium dans la couronne 1 (ou 5) sera :

$$P_2 (1 \text{ ou } 5) \propto (0.951 - w/2)^{22} * (0.961)^{24} * 0.039 \quad (\text{III.6})$$

L'évolution de la probabilité d'existence d'un centre chrome perturbé par un niobium antisite dans la couronne 14 sera :

$$P_1 (14) \propto 2 * (0.951-w/2)^{21} * (0.049 - w/2) * (0.961)^{25} \quad (\text{III.7})$$

La figure III.11. reporte les probabilités d'existence normalisées à l'unité des centres chrome en site lithium perturbé par une lacune de niobium et un niobium antisite dans leur

proche environnement ainsi que les valeurs expérimentales de l'intensité intégrée des raies L_1 et L_2 normalisée à l'unité en fonction de la concentration en chrome.

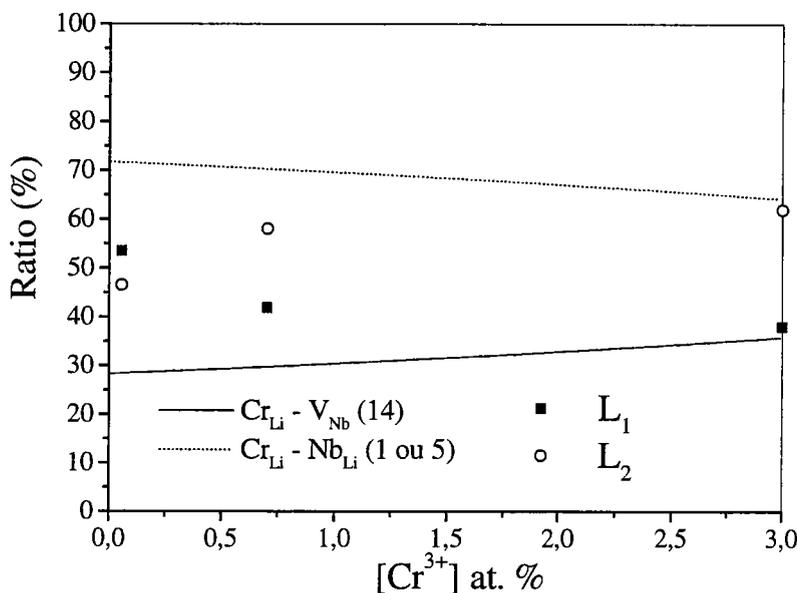


Figure III.11. – Evolution en fonction de la concentration en chrome des centres Cr_{Li} perturbés par V_{Nb} et Nb_{Li} selon le modèle d'Abrahams [Abrahams 86] comparée à l'intensité relative de L_1 et L_2 .

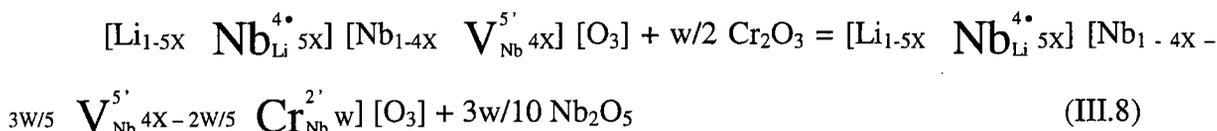
On remarque que les probabilités calculées pour une faible concentration en chrome ne coïncident pas du tout avec les valeurs attendues avec l'expérience : le calcul donne une différence de concentration entre les deux centres bien supérieure à celle que nous avons déterminée par émission. Le calcul prévoit la diminution du centre chrome perturbé par un niobium antisite en comparaison du centre perturbé par une lacune de niobium. Toutefois, on note que la limite de substitution préférentielle ($\gg 3$ at. %) est largement supérieure à celle déterminée par l'expérience (0.25 – 0.5 at. %). Nous rappelons que les concentrations en chrome reportées pour l'expérience sont relatives au bain alors que celles données par le calcul correspondent au cristal. En fait, il existe un coefficient de ségrégation $k_{\text{eff}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{cristal}}}{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{bain}}}$ qui est fonction notamment de la composition et de la concentration en chrome

du bain. Dans la littérature, on reporte des valeurs de k_{eff} comprises entre 1 et 2 qui ont été obtenues pour une composition congruente [Räuber 78]. Par conséquent, la validation du modèle devrait donner une limite de substitution préférentielle comprise environ entre 0.25 et

1 at. %. En conséquence, l'expérience ne peut être interprétée correctement en fonction de ce modèle.

Cas 2 : Le chrome se substitue en site niobium

L'équation chimique de l'ajout de chrome dans le cristal peut s'écrire :



L'évolution de la probabilité d'existence d'un centre chrome perturbé par un niobium antisite dans la couronne 1 (ou 5) sera :

$$P_1 (1 \text{ ou } 5) \propto (0.951)^{24} * 0.049 * (0.961 - 3w/5)^{22} \quad (\text{III.9})$$

L'évolution de la probabilité d'existence d'un centre chrome perturbé par une lacune de niobium dans la couronne 14 sera :

$$P_2 (14) \propto 2 * (0.951)^{25} * (0.961 - 3w/5)^{21} * (0.039 - 2w/5) \quad (\text{III.10})$$

La figure III.12. présente les probabilités d'existence de centres chrome en site niobium perturbés par un niobium antisite ou une lacune de niobium ainsi que les valeurs expérimentales de l'intensité intégrée des raies L_1 et L_2 en fonction de la concentration en chrome.

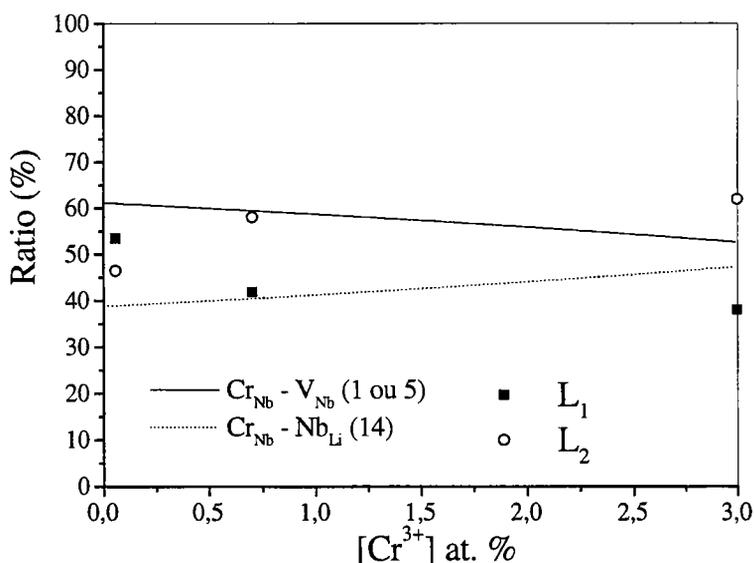


Figure III.12. - Evolution en fonction de la concentration en chrome des centres Cr_{Nb} perturbés par V_{Nb} et Nb_{Li} selon le modèle d'Abrahams [Abrahams 86] comparée à l'intensité relative de L_1 et L_2 .

Cette fois, l'écart entre les probabilités d'existence calculées, comparées à celles expérimentales pour de très faibles concentration en chrome, est moins grand que dans le cas du modèle du chrome occupant un site lithium. Toutefois cet écart calculé est deux fois plus grand environ que celui déterminé par expérience. La limite de substitution préférentielle déterminée par calcul est toujours supérieure à 3 at. %. En conséquence, ce modèle se rapproche plus de nos résultats expérimentaux que celui correspondant au chrome occupant un site lithium mais ne remplit toutefois pas les critères nécessaires à une interprétation correcte de nos résultats expérimentaux.

III.1.4.1.3. Modèle de Lerner

Dans le cadre de ce modèle, les défauts intrinsèques qui permettent la compensation de charge sont le niobium antisite (Nb_{Li}) et la lacune de lithium (V_{Li}) qui se trouvent chacun dans un site Li. La probabilité y de trouver un centre chrome non perturbé par un défaut intrinsèque dans un site niobium est alors égale à 1.

La probabilité de trouver un centre chrome perturbé par un défaut intrinsèque se limite alors à la relation P_1 légèrement modifiée comme suit :

$$P_1(i, j) \propto a_i z^{n-1} u_j \quad (\text{III.11})$$

Où u_j est la probabilité d'existence d'un niobium antisite ($j = 1$) ou d'une lacune de lithium ($j = 2$).

Dans le modèle de Lerner [Lerner 68], on trouve $z = 1 - 5 \cdot 0.0098 = 0.951$, $u_1 = 0.0098$ et $u_2 = 4 \cdot 0.0098 = 0.0392$ ($z + u_1 + u_2 = 1$). La figure III.13. présente les probabilités d'existence des centres chrome substituant des sites Li ou Nb et perturbés dans leur environnement par V_{Li} ou Nb_{Li} .

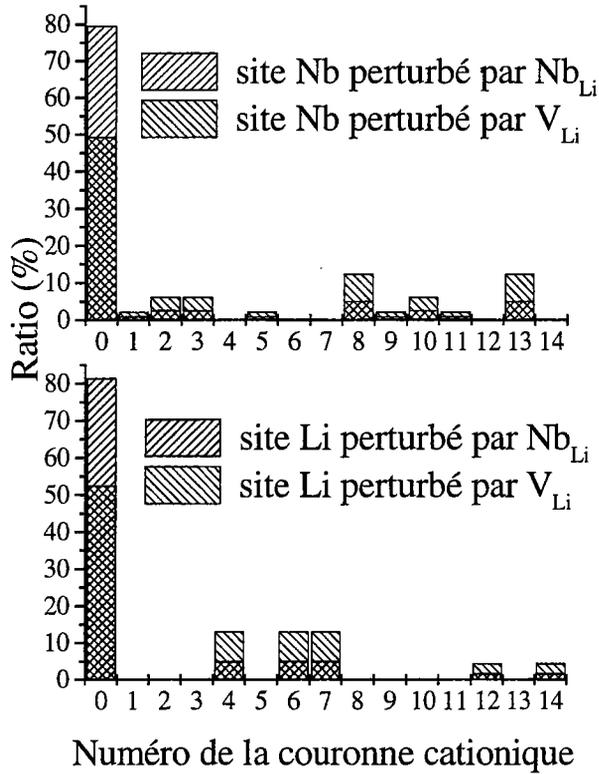


Figure III.13. - Probabilités d'existence des centres chrome en site lithium ou en site niobium non perturbé (couronne 0) ou perturbé par un défaut intrinsèque dans la couronne 1 à 14 selon le modèle de Lerner [Lerner 68].

Puisque les couronnes cationiques correspondant au niobium ne peuvent pas contenir de défauts intrinsèques, les couronnes cationiques 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10, 11 et 13 pour un centre chrome en site Li et les couronnes 4, 6, 7, 12 et 14 pour un centre en site Nb ne peuvent pas participer à la perturbation éventuelle des centres α et β .

Puisque uniquement des défauts intrinsèques placés dans les couronnes cationiques 1, 5 et 14 peuvent donner lieu à des centres perturbés de symétrie C_3 , un centre chrome substituant un site Li ne pourra avoir qu'un seul centre perturbé de symétrie C_3 (couronne 14) alors qu'un centre chrome substituant un site Nb pourra avoir deux centres perturbés de symétrie C_3 (couronne 1 et 5).

Si on ne tient compte que des centres chrome de symétrie C_3 , on obtient alors le tableau III.4. suivant :

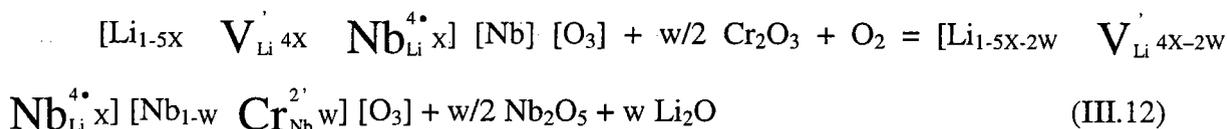
Numéro couronne	Site Li		Site Nb	
	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}
0	98 %	92,4 %	98 %	92,4
1	0 %	0 %	1 %	3,8 %
5	0 %	0 %	1 %	3,8 %
14	2 %	7,6 %	0 %	0 %

Tableau III.4. – Pourcentage des centres chrome, perturbés ou non dans son proche environnement par un défaut intrinsèque, de symétrie locale C_3 suivant le modèle de Lerner [Lerner 68].

Etant donné que l'expérience a permis de mettre en évidence deux centres chrome perturbés, nous ne retenons donc que le cas de deux centres chrome en site Nb perturbés par Nb_{Li} et V_{Li} dans les couronnes 1 et 5.

Comme nous considérons que l'ajout de chrome conduit à une diminution de la concentration en défauts intrinsèques, le chrome en site niobium a une charge relative -2 et la compensation de charge s'effectuera par les lacunes de lithium de charge relative -1 .

L'équation chimique de l'ajout de chrome dans le cristal peut s'écrire :



L'évolution de la probabilité d'existence d'un centre chrome substituant un centre niobium et perturbé par un niobium antisite sera

$$P_1(1 \text{ ou } 5, 1) \propto (0.951 - 2w)^{24} 0.0098 \quad (\text{III.13})$$

L'évolution de la probabilité d'existence d'un centre chrome substituant un centre niobium et perturbé par une lacune de lithium sera

$$P_1(1 \text{ ou } 5, 2) \propto (0.951 - 2w)^{24} (0.0392 - 2w) \quad (\text{III.14})$$

La figure III.14. présente les probabilités d'existence de centres chrome en site niobium perturbé par un niobium antisite ou une lacune de lithium ainsi que les valeurs expérimentales de l'intensité intégrée des raies L_1 et L_2 en fonction de la concentration en chrome.

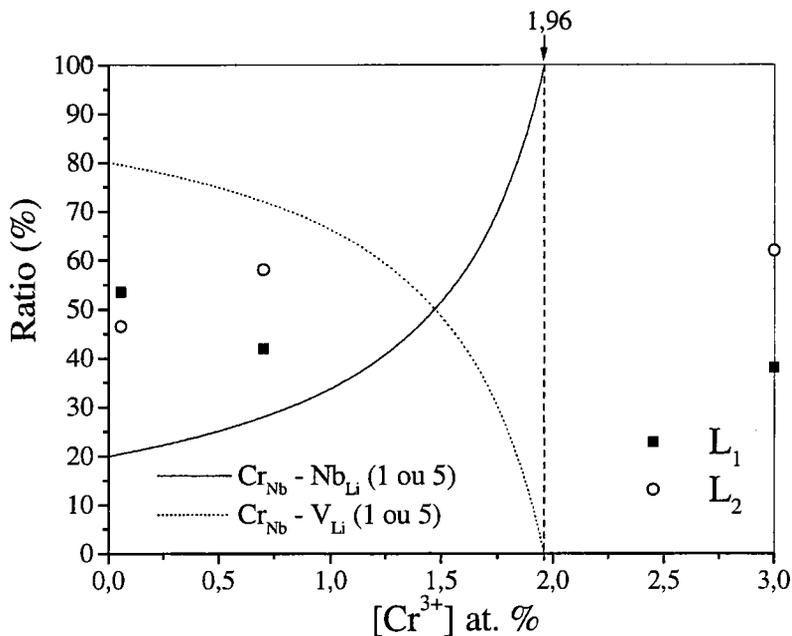


Figure III.14. – Evolution en fonction de la concentration en chrome des centres Cr_{Nb} perturbés par V_{Li} et Nb_{Li} selon le modèle de Lerner [Lerner 68] comparée à l'intensité relative de L_1 et L_2 .

On constate avant tout que ce modèle ne permet pas l'ajout de chrome dans le cristal pour des concentrations en chrome supérieures à 1.96 at. %. De plus l'écart des probabilités calculées pour de faibles concentrations en chrome est d'environ six fois supérieur à celui attendu par l'expérience. La limite de substitution préférentielle obtenue par calcul est d'environ 1.5 at. % et est légèrement supérieure à la limite haute de l'intervalle de limite de substitution préférentielle attendue par l'expérience. Ce modèle ne peut donc être retenu.

Finalement, il apparaît que les trois modèles possibles découlant des hypothèses émises ne permettent pas de décrire et donc d'interpréter correctement nos résultats.

III.1.4.2. Modèle à condition basse ou des centres Cr de symétrie quelconque

Parmi ces hypothèses, nous avons postulé que les centres chrome α et β devaient avoir une symétrie C_3 . Nous nous proposons maintenant de modéliser les tendances des centres α et β en fonction de la concentration en chrome dans un cristal congruent en faisant abstraction de la symétrie du centre chrome. De plus nous supposons également que les centres chrome α et β se différencient essentiellement par le type de défaut intrinsèque se

trouvant dans une sphère dite d'interaction centrée sur le site d'occupation du site chrome perturbé.

Nous ne considérons plus désormais que le modèle d'Abrahams parce que le modèle de Lerner ne permet pas d'expliquer dans le cadre de notre étude l'effet de la concentration sur les raies L_1 et L_2 pour des concentration supérieures à 1.96 at. % dans le cristal.

La probabilité d'existence d'un site perturbé par un niobium antisite dans la sphère d'interaction comprenant n Li et m Nb équivaut à :

$$P_a \propto n-1 z^{n-1} (1-z) y^m \quad (\text{III.15})$$

La probabilité d'existence d'un site perturbé par une lacune de niobium dans la sphère d'interaction comprenant n Li et m Nb équivaut à :

$$P_b \propto m-1 z^n y^{m-1} (1-y) \quad (\text{III.16})$$

La figure III.15. donne les probabilités d'existence, normalisées à 1, d'un site Li ou Nb non perturbé, perturbé par Nb_{Li} ou V_{Nb} pour différentes sphères d'interaction limitées par les couronnes cationiques de 4 à 14.

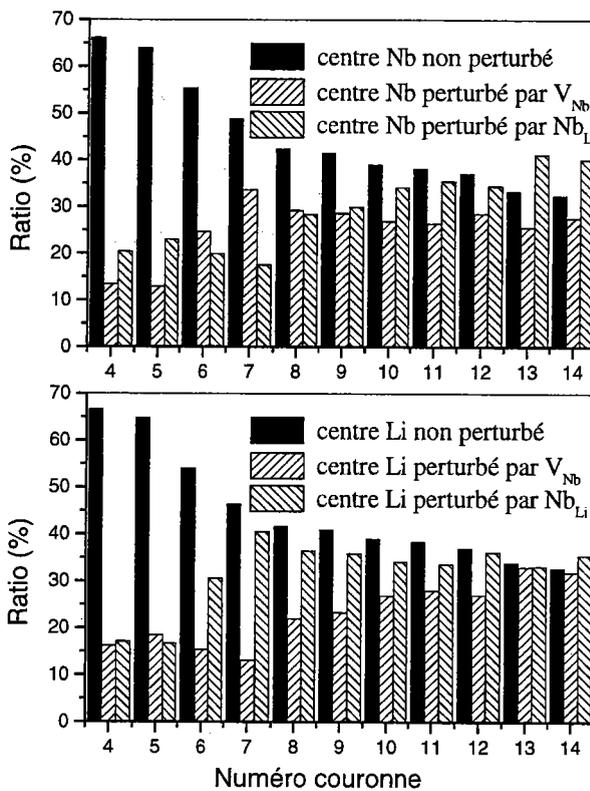


Figure III.15. - Probabilités d'existence d'un centre chrome se plaçant dans un site Li ou Nb non perturbé ou perturbé par Nb_{Li} ou V_{Nb} pour différentes sphères d'interaction limitées par les couronnes cationiques de 4 à 14.

Le tableau III.5. donne le nombre de cations Li et Nb compris dans les sphères d'interaction limitées par les différentes couronnes cationiques envisageables pour un site Li ou un site Nb. Pour la sphère d'interaction limitée par la couronne cationique 4, la probabilité du site non perturbé est largement supérieure à celle des sites perturbés. Quand le rayon de la sphère d'interaction augmente, la probabilité des centres perturbés augmente par rapport au site non perturbé et les trois types de centres ont des probabilités sensiblement égales pour la sphère d'interaction limitée par la couronne 14. On peut noter, notamment pour un site Nb, que la probabilité du centre perturbé par une lacune de niobium est supérieure à celle du centre non perturbé pour la sphère d'interaction limitée par la couronne 14.

Comme nous considérons que les trois centres chrome détectés par spectroscopie correspondent à un même site d'occupation et que le centre principal γ correspondant à un centre non perturbé a une concentration largement supérieure à celle des centres perturbés α et β , les sphères d'interaction de faible rayon semblent de meilleurs candidats potentiels à notre modélisation de l'effet chrome.

Numéro couronne	Nombre de sites équivalents	Site Li			Site Nb		
		Type de cation	Nombre de cations Li (n)	Nombre de cations Nb (m)	Type de cation	Nombre de cations Li (n)	Nombre de cations Nb (m)
1	1	Nb	0	1	Li	1	0
2	3	Nb	0	4	Li	4	0
3	3	Nb	0	7	Li	7	0
4	6	Li	6	7	Nb	7	6
5	1	Nb	6	8	Li	8	6
6	6	Li	12	8	Nb	8	12
7	6	Li	18	8	Nb	8	18
8	6	Nb	18	14	Li	14	18
9	1	Nb	18	15	Li	15	18
10	3	Nb	18	18	Li	18	18
11	1	Nb	18	19	Li	19	18
12	2	Li	20	19	Nb	19	20
13	6	Nb	20	25	Li	25	20
14	2	Li	22	25	Nb	25	22

Tableau III.5. – Récapitulatif du nombre de cations Li ou Nb se trouvant dans les sphères d'interaction limitées par les couronnes 4 à 14 pour un chrome en site Li ou Nb.

Nous ne tenons pas compte dans nos calculs des sphères d'interaction limitées par les couronnes 1 à 3 car elles ne permettent pas de rendre compte de deux centres chrome distincts perturbés suivant nos hypothèses.

III.1.4.2.1. Cas du chrome en site Li

En regard de l'équation chimique (III.5), on écrit la probabilité de trouver un centre chrome substituant un site Li perturbé par Nb_{Li} dans son environnement :

$$P_a(\text{Li}) \propto n-1 (0.951-w/2)^{n-1} * (0.049 - w/2) * (0.961)^m \quad (\text{III.17})$$

Et la probabilité de trouver un centre chrome substituant un site Li perturbé par V_{Nb} dans son environnement :

$$P_b(\text{Li}) \propto m-1 (0.951 - w/2)^n * (0.961)^{m-1} * 0.039 \quad (\text{III.18})$$

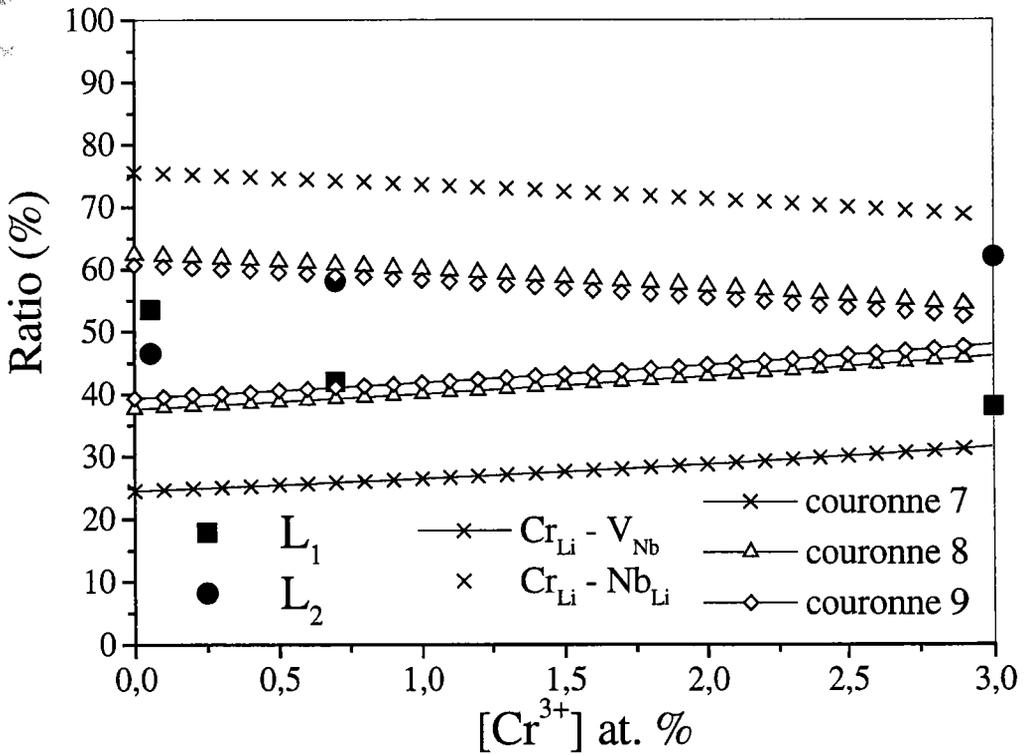
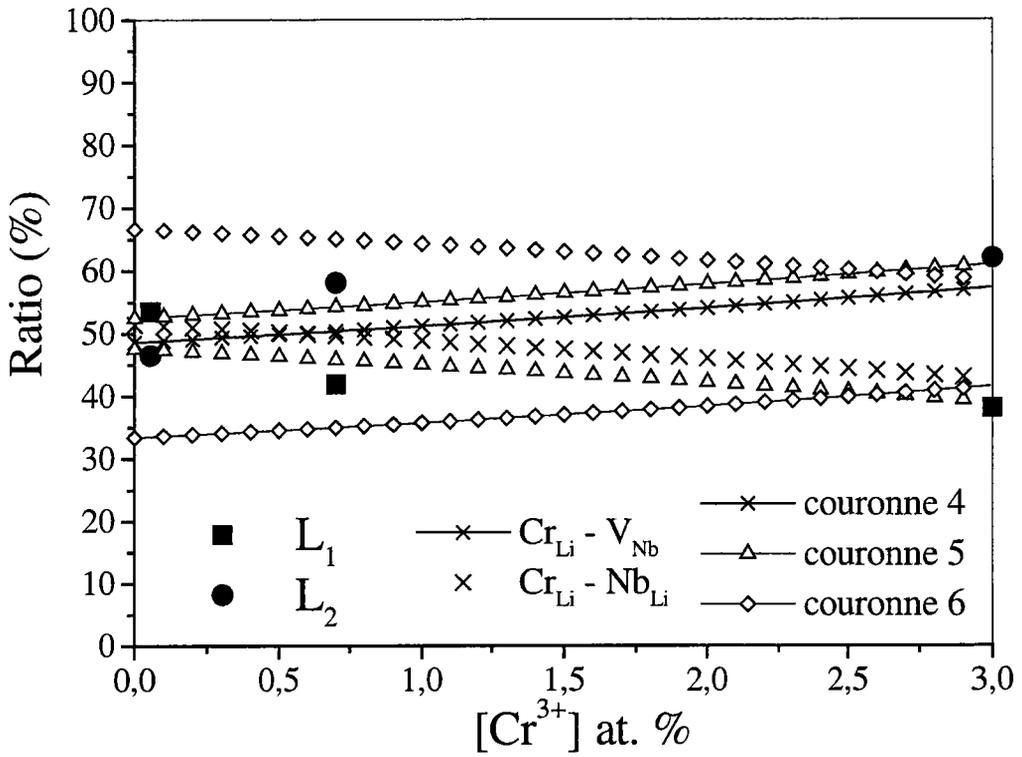
La figure III.16. représente l'évolution de ces deux centres lorsqu'on considère les sphères d'interaction limitées par les couronnes cationiques numérotées de 4 à 14.

Il apparaît que :

- ◆ Les sphères d'interaction limitées par les couronnes 6 à 9 donnent une limite de substitution préférentielle pour une concentration en chrome supérieure à celle attendue et que l'écart des probabilités calculées pour de faibles concentrations en chrome est largement supérieur à celui obtenu par l'expérience. Ces modèles ne sont donc pas valables pour représenter l'effet de la concentration des centres α et β .

- ◆ Les sphères d'interaction limitées par les couronnes 5 et 13 donnent une limite de substitution préférentielle pour une concentration en chrome inférieure à celle attendue. En fait dans ces deux cas, il n'y a pas réellement de limite de substitution préférentielle étant donné qu'elle correspond à zéro pour la sphère d'interaction limitée par la couronne 13 et serait négative pour la couronne 5, ce qui n'a bien sur aucune signification physique. Ces modèles ne sont donc pas retenus.

- ◆ Les sphères d'interaction limitées par les couronnes 10 à 12 donnent un écart des probabilités calculées pour de faibles concentrations en chrome du même ordre que celui obtenu par l'expérience mais la limite de substitution préférentielle est supérieure à celle attendue par l'expérience. Ces deux modèles ne correspondent pas à l'expérience



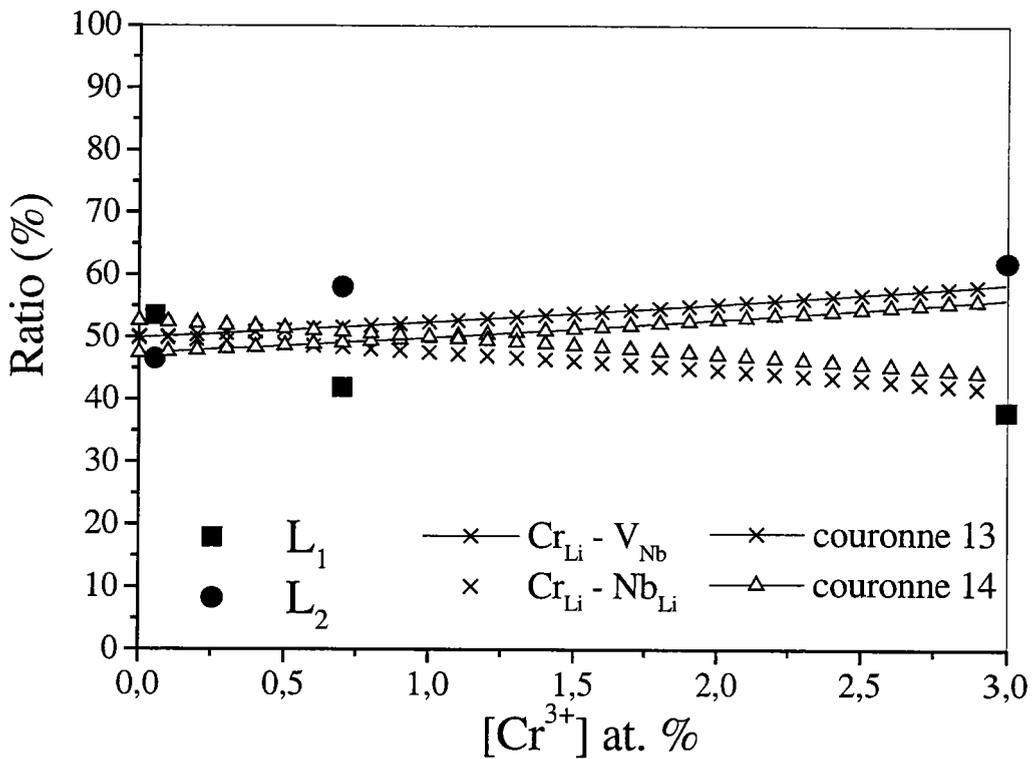
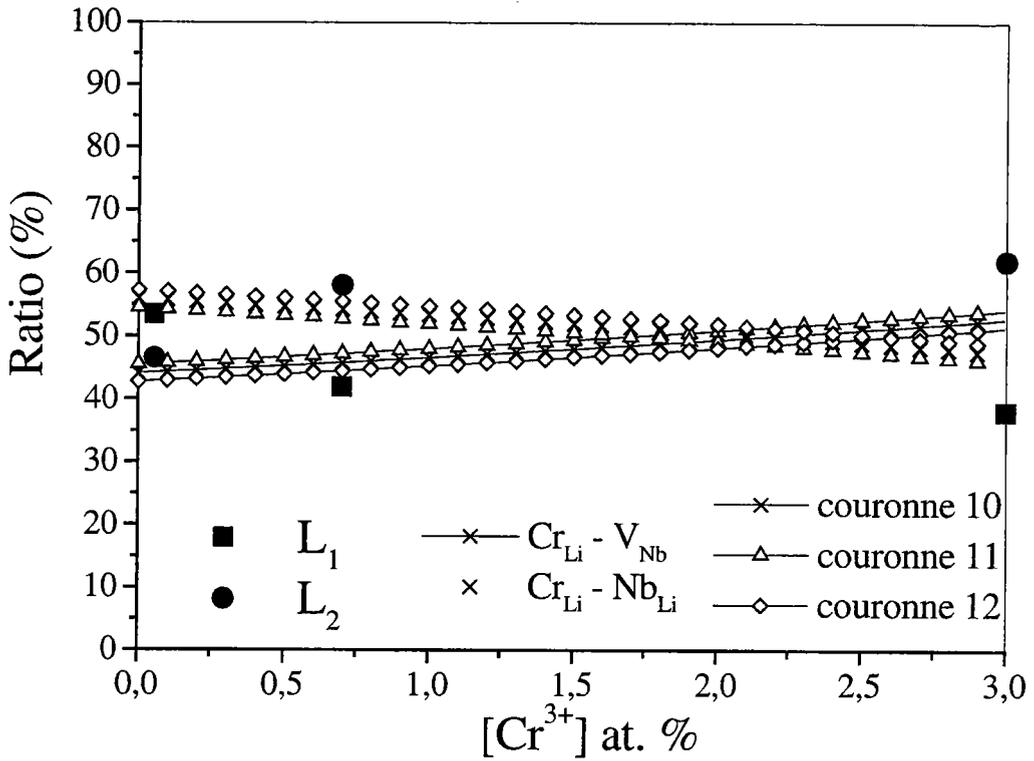


Figure III.16. - Evolution des centres Cr_{Li} perturbés par V_{Nb} et Nb_{Li} dans les sphères d'interaction limitées par les couronnes cationiques numérotées de 4 à 14

Finalement, les modèles correspondant aux sphères d'interaction limitées par les couronnes 4 et 14 remplissent les conditions de limite de substitution préférentielle et d'écart de probabilité pour de faibles concentrations en chrome.

Si on considère le rapport entre le centre chrome non perturbé et les centres perturbés présentés dans la figure III.15, le modèle correspondant à la sphère d'interaction limitée par la couronne cationique 4 est le plus approprié pour interpréter nos résultats expérimentaux.

Dans ce cadre, le centre chrome α donnant la raie L_2 en émission correspond donc à un ion chrome en site Li perturbé par V_{Nb} dans son environnement et le centre β donnant la raie L_1 en émission correspond à un ion chrome en site Li perturbé par Nb_{Li} dans son environnement.

III.1.4.2.2. Cas du chrome en site Nb

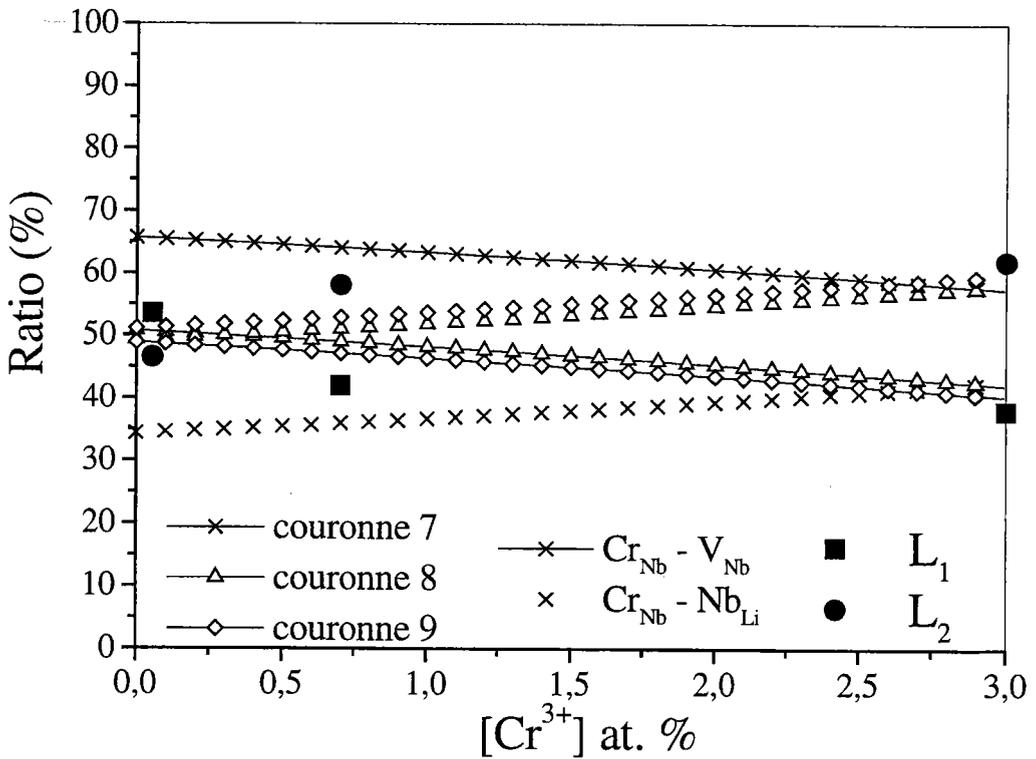
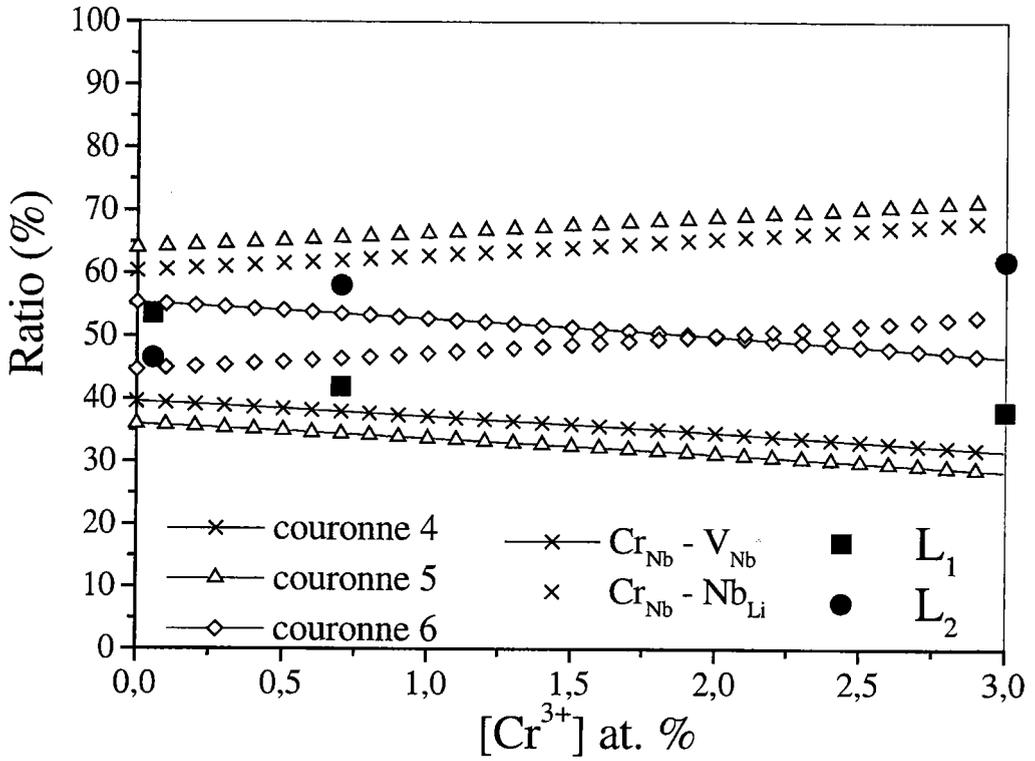
On peut également considérer que le chrome se substitue en site Nb. En considérant l'équation chimique (III.8), on écrit la probabilité de trouver un centre chrome substituant un site Nb perturbé par Nb_{Li} dans son environnement :

$$P_a(\text{Nb}) \propto n-1 (0.951)^{n-1} * 0.049 * (0.961 - 3w/5)^m \quad (\text{III.19})$$

Et la probabilité de trouver un centre chrome substituant un site Nb perturbé par V_{Nb} dans son environnement :

$$P_b(\text{Nb}) \propto m-1 (0.951)^m * (0.961 - 3w/5)^{m-1} * (0.039 - 2w/5) \quad (\text{III.20})$$

La figure III.17. représente l'évolution de ces deux centres lorsqu'on considère les sphères d'interaction limitées par les couronnes cationiques numérotées de 4 à 14.



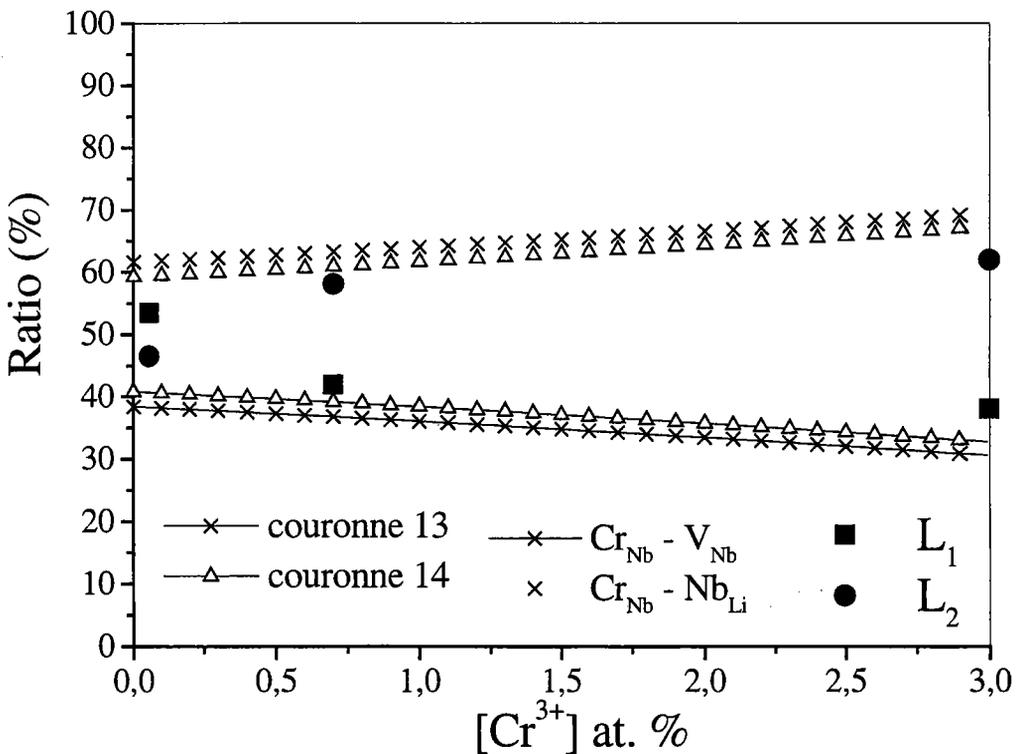
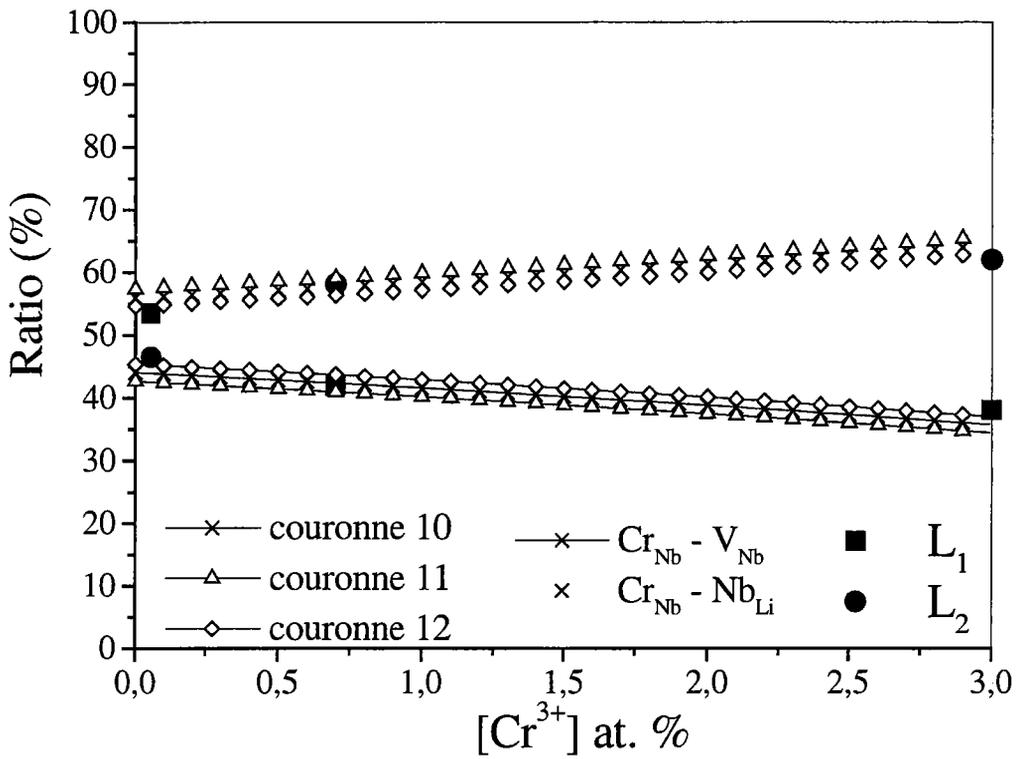


Figure III.17. - Evolution des centres Cr_{Nb} perturbés par V_{Nb} et Nb_{Li} dans les sphères d'interaction limitées par les couronnes cationiques numérotées de 4 à 14

Il apparaît que :

- ◆ Les sphères d'interaction limitées par les couronnes 4, 5 et celles supérieures ou égales à 9 n'ont pas de limite de substitution préférentielle.
- ◆ La sphère d'interaction limitée par la couronne 7 a une limite de substitution préférentielle supérieure à celle attendue et l'écart des probabilités calculées pour de faibles concentrations en chrome est largement supérieur à celui correspondant à l'expérimental.
- ◆ La sphère d'interaction limitée par la couronne 6 a un écart des probabilités calculé de l'ordre de celui relatif à l'expérimental mais a une limite de substitution préférentielle supérieure à celle attendue
- ◆ La sphère d'interaction limitée par la couronne 8 a une limite de substitution préférentielle dans l'intervalle attendu suivant l'expérience mais a un écart des probabilités calculées inférieur à celui correspondant à l'expérience.

Ces deux derniers modèles, et plus particulièrement celui correspondant à la couronne 8, sont ceux qui correspondraient, bien qu'imparfaitement, le mieux à l'expérience. En considérant le rapport entre le centre chrome non perturbé et les centres chrome non perturbés, le modèle correspondant à la couronne 6 serait alors le plus adapté.

La modélisation relative au chrome en site Nb ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux aussi bien que celle relative au chrome en site Li.

III.1.4.3. Détermination du meilleur modèle

Nous proposons donc finalement que

- ◆ le centre principal γ est dû à un ion chrome en site Li non perturbé
- ◆ le centre α donnant la raie d'émission L_2 est dû à un ion chrome en site Li perturbé par V_{Nb} dans son proche environnement
- ◆ le centre β donnant la raie d'émission L_1 est dû à un ion chrome en site Li perturbé par Nb_{Li} dans son proche environnement

De plus la sphère d'interaction aurait un rayon correspondant à celui de la couronne 4 :
 $r = 3.76 \text{ \AA}$.

En considérant ce modèle, la figure III.18. présente l'évolution du pourcentage des centres Cr_{Li} perturbés par Nb_{Li} par rapport à l'ensemble des centres Cr_{Li} perturbés en fonction de la composition ainsi que la concentration en chrome.

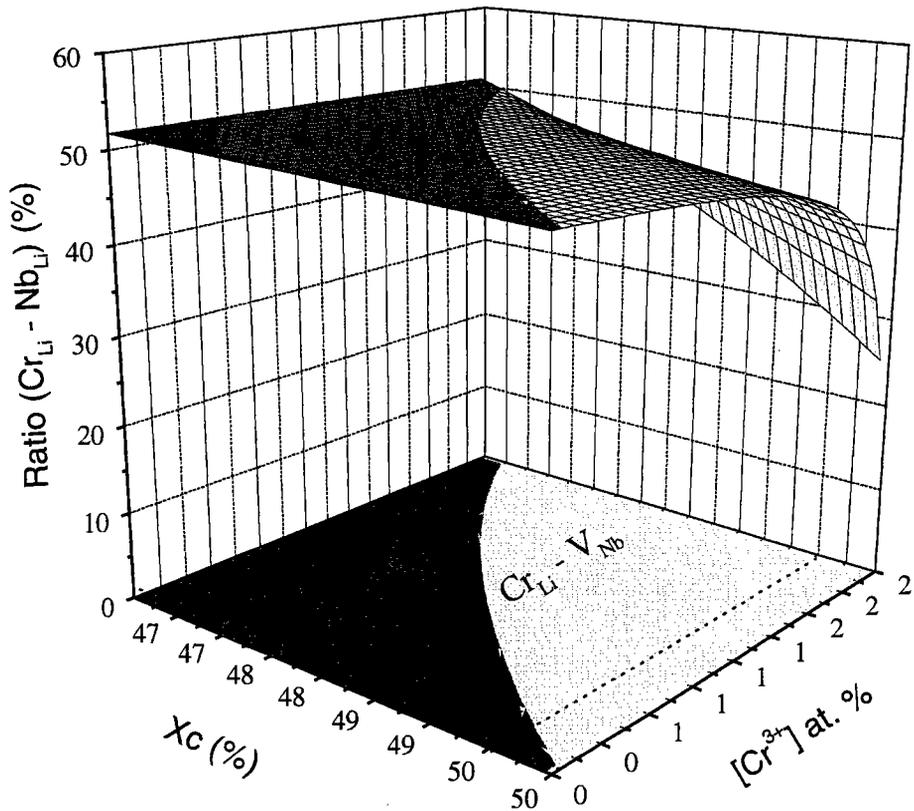


Figure III.18. - Pourcentage des centres Cr_{Li} perturbés par Nb_{Li} par rapport à l'ensemble des centres Cr_{Li} perturbés en fonction de la composition ainsi que la concentration en chrome.

La projection suivant le plan concentration en chrome – composition donne les zones ou les centres chrome en site Li perturbés, par soit un Nb_{Li} ou soit V_{Nb} , sont prédominants.

La droite parallèle à l'axe de la concentration en chrome correspond à l'effet calculé de la concentration en chrome pour une composition $X_c = 49.5\%$. La droite parallèle à l'axe de la composition correspond à l'effet calculé de X_c pour une concentration en chrome $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$.

III.1.5. Analyse des résultats

III.1.5.1. Evolution de l'intensité des raies L_1 et L_2 selon la concentration en chrome pour une composition proche de la stoechiométrie

La droite parallèle en pointillé à l'axe de la concentration en chrome (figure III.18.) correspond à l'effet calculé de la concentration en chrome pour une composition $X_c = 49.5 \%$. On constate que la limite de substitution préférentielle est inférieure à celle déterminée pour la composition congruente ($X_c = 48.5 \%$) et est égale à environ $0.15 \text{ at. } \%$. Si on compare à l'expérience correspondante de la figure III.7., il apparaît que pour de faibles concentrations en chrome, l'intensité de la raie L_1 est inférieure à celle de L_2 et que la limite de substitution préférentielle se situe entre 0.03 et $0.14 \text{ at. } \%$. Les tendances déduites du modèle employé pour expliquer l'effet de la concentration en chrome pour une composition proche de la stoechiométrie correspondent sensiblement à celles données par l'expérience. Le modèle correspondant à des centres chrome distincts substituant des sites Li perturbés par des défauts intrinsèques distribués de manière statistique dans une sphère d'interaction limitée par la couronne 4 permet d'interpréter de manière satisfaisante les tendances des raies d'émission L_1 et L_2 . Il est à noter que ce modèle, notamment la couronne cationique délimitant la sphère d'interaction, a été optimisé pour la composition congruente et donne des résultats concordant avec l'expérience pour une autre composition.

III.1.5.1. Evolution des raies L_1 et L_2 sous l'effet de la composition

La droite parallèle à l'axe de la composition (figure III.18.) correspond à l'effet calculé de X_c pour une concentration en chrome $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$. Suivant notre modèle, la raie L_1 correspondant à un centre chrome en site Li perturbé par Nb_{Li} serait prédominante sur l'intervalle des compositions étudiées, si on excepte la composition stoechiométrique parfaite qui ne permet pas le dopage par le chrome puisque ne présentant plus de défauts intrinsèques selon les modèles envisagés. Si on considère l'effet de la composition pour cette concentration en chrome sur les raies d'émission L_1 et L_2 (figure III.8.), on ne constate pas une telle tendance : la raie L_2 peut être plus intense que L_1 et de plus le comportement d'une raie comparée à l'autre ne peut être modélisée grâce à deux régimes de substitution préférentielle du chrome. Etant donné que les concentrations en chrome données ne correspondent qu'à celles relatives au bain, on pourrait expliquer l'évolution des raies L_1 et L_2

comparées l'une à l'autre par une variation du coefficient de ségrégation du chrome du bain vers le cristal de LN.

On peut exprimer la limite de substitution préférentielle théorique par un polynôme du second degré :

$$Y = a + bX + cX^2 \quad (\text{III.21})$$

Avec $a = 169 \pm 4$, $b = -6.5 \pm 0.2$ et $c = 0.063 \pm 0.02$ et où y est la concentration en at. % et X est X_c %.

Le tableau III.6. donne pour chaque composition quelle raie parmi L_1 et L_2 a l'intensité la plus importante, la limite de substitution préférentielle ainsi que le domaine du coefficient de ségrégation du Cr^{3+} ajusté afin que l'expérience concorde avec le modèle.

Composition (X_c %)	Raie expérimentale principale (L_1 ou L_2)	Limite de substitution théorique (at. %)	Coefficient de ségrégation
46.7	L_2	1.48	≥ 26.9
48.6	L_1	0.49	≤ 8.9
49.4	L_2	0.2	≥ 3.6
49.85	L_1	0.08	≤ 1.5

Tableau III.6. – Détermination du coefficient de ségrégation dans les cristaux de LN :Cr à différentes compositions pour obtenir un accord entre les résultats expérimentaux et calculés

Comme il a été montré dans la littérature, le coefficient de ségrégation du Cr^{3+} semble diminuer à mesure que la composition augmente. Toutefois, si on retient que le coefficient de ségrégation du Cr^{3+} pour un cristal de LN de composition congruente est compris entre 1 et 2, il semble peu probable qu'expérimentalement on obtienne des valeurs du coefficient de ségrégation d'un ordre supérieur comme celle relative à $X_c = 46.7$ % ou encore supérieure à 2, comme celle relative à $X_c = 49.4$ %, lorsque le cristal devient plus riche en lithium.

Notre modèle ne permet donc pas d'expliquer correctement l'effet de la composition et devra faire l'objet d'études futures, notamment en corrélation avec les concentrations en chrome dans le cristal de LN.

III.1.5.3. Evolution de l'intensité des raies L_3 et L_4 sous l'effet de la composition

L'intensité des raies L_3 et L_4 , reliées au centre chrome principal γ , croit lorsque X_c augmente. Nous ne pouvons pas employer un modèle tel que celui élaboré précédemment parce que :

♣ Le centre principal γ est toujours présent dans nos cristaux, notamment par la bande LBE qui est sa signature en émission alors que les raies L_3 et L_4 , provenant du même centre γ , sont détectées essentiellement pour des compositions proches de la stœchiométrie.

♣ Si on considère la figure III.2. qui représente l'effet de la composition sur les spectres d'absorption de $\text{LN}:\text{Cr}$, on constate que la concentration réelle en chrome diminue. Ces spectres d'absorption peuvent être interprétés à l'aide d'un seul centre chrome dit principal et dénoté γ . Nous avons interprété ce phénomène comme étant dû à une diminution du coefficient de ségrégation quand X_c augmente. La concentration du centre γ et l'intensité des raies L_3 et L_4 conduisent à des tendances opposées en fonction de X_c .

Nous nous proposons plutôt d'interpréter la variation de l'intensité des raies L_3 et L_4 en fonction de X_c en terme de symétrie locale. En effet, nous avons proposé précédemment que l'évolution du rapport des raies d'absorption $\frac{I(L_a)}{I(L_b)}$ sous différentes polarisations pourrait s'expliquer par une augmentation de la symétrie de C_3 à C_{3v} lorsque X_c augmente de la composition congruente à la composition stœchiométrique.

Dans ce cadre, nous proposons deux origines possibles à cette augmentation de la symétrie :

♣ Termes de déformation : le terme d'énergie impair T_{2u} , qui diminue la symétrie à C_3 , causé par la rotation d'un triangle d'oxygène par rapport à un autre par un angle $\varphi = 3^\circ 49'$ pour un octaèdre de lithium et de $\varphi = 41'$ pour un octaèdre de niobium pour un cristal de LN congruent [Qiu 93] diminue au profit de termes gardant la symétrie C_{3v} tels que T_{2g} , T_{1u} et A_{2u} . La diminution du terme T_{2u} devrait conduire alors à une diminution de la rotation d'un triangle d'oxygène par rapport à un autre pour le site Li et/ou Nb. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par des mesures de diffusion de rayons X dans des cristaux de LN stœchiométriques.

♣ Modes de vibration : le mode de vibration E conduit à des déplacements ioniques suivant les axes X et Y et entraîne une rupture de la symétrie C_{3v} au contraire du mode de vibration

A_1 qui permet de conserver la symétrie C_{3v} . Lorsque Xc augmente, les éléments de la matrice correspondant au mode de vibration A_1 deviendraient plus importants en comparaison de ceux correspondant au mode de vibration E.

III.1.5.4. Evolution de la position des raies L_1 et L_2

Lorsque Xc augmente, la position des raies L_1 et L_2 correspondant au maximum d'intensité se déplace vers les faibles énergies.

Afin d'interpréter ce décalage dans la position des raies L_1 et L_2 , on établit les faits suivant :

♣ Si on considère la figure III.15., on s'attend à priori que, dans les spectres d'absorption, les raies R_{L_1} ou L_2 aient une intensité qui soient d'environ le tiers des raies R du centre principal γ_{L_a} et L_b . Comme les raies L_1 et L_2 ne sont pas détectables dans le spectre d'absorption, il semble que l'occupation des sites cationiques de LN par le chrome s'éloigne des modèles statistiques proposés précédemment. Plus précisément, ce désaccord entre la modélisation et l'expérience peut être interprété comme si la substitution de Cr^{3+} dans un site cationique perturbé par un ou des défauts intrinsèques dans son proche environnement est énergétiquement défavorable. Il semble que l'interaction entre les ions Cr^{3+} et les défauts intrinsèques soit plutôt de type répulsive à courte distance.

♣ Il a été établi que la densité des cristaux de LN pur diminue lorsque Xc augmente. L'augmentation de Xc conduit à la diminution de la concentration des défauts intrinsèques et la densité diminue par une diminution de la concentration des Nb_{L_i} mais aussi par une augmentation des paramètres de maille. En conséquence, l'augmentation du rapport Xc conduit à une augmentation des distances moyennes entre les différents ions en présence dans le cristal de LN.

Suivant ces données, l'augmentation de Xc conduit plutôt à l'augmentation de la distance moyenne entre l'ion chrome et les défauts intrinsèques perturbant son environnement. Si on considère que la force du champ cristallin est essentiellement dirigée par des interactions de type électrostatique, le paramètre Dq va diminuer quand Xc augmente. Si on considère la représentation des niveaux d'énergie du Cr^{3+} en fonction de Dq , le niveau 2E diminue quand Xc augmente. Ainsi la position des pics L_1 et L_2 évolue vers les faibles énergies lorsque Xc augmente. Comme nous avons proposé que le centre principal γ correspond à un ion Cr^{3+} occupant un site Li non perturbé, les plus proches défauts

intrinsèques se trouvent à une distance plus grande que pour les centres chrome perturbés α et β . Comme la position des raies R du centre γ L_a et L_b ne varie pas avec la composition, il semble donc que l'influence des défauts intrinsèques affecte la position des raies R seulement sur de courtes distances, comme nous l'avons proposé pour les raies L_1 et L_2 . Ainsi il apparaît que la largeur des raies est affectée par la concentration globale de défauts intrinsèques en ce qui concerne l'effet de la composition alors que l'évolution de la position des raies semble être plutôt reliée à la concentration locale des défauts intrinsèques.

Par contre, si on considère plus particulièrement l'effet de la concentration, on constate que le maximum d'intensité de la raie L_2 se déplace vers les basses énergies alors que la position de la raie L_1 ne semble pas évoluer avec la concentration en chrome. Nous avons postulé précédemment que les centres chrome α et β étaient dus à des ions chrome en site Li perturbés respectivement par V_{Nb} et Nb_{Li} dans la sphère d'interaction limitée par la couronne cationique 4. Dans ce modèle, les lacunes de niobium perturbant le centre α , qui donne la raie L_2 en émission, se situent dans les couronnes 1 à 3 alors que les niobium antisites perturbant le centre β , qui donne lieu à la raie L_1 en émission, se situent uniquement dans la couronne 4. Si on considère que les interactions entre les ions chrome et les défauts intrinsèques sont répulsives, l'ajout de chrome dans le cristal va conduire à une diminution de la concentration globale en défauts intrinsèques et ainsi à une augmentation des distances moyennes notamment entre les ions chrome et les défauts intrinsèques. On peut supposer que cette augmentation moyenne est valable également à un ordre local entre les ions chrome et les défauts intrinsèques. Si on considère que la force du champ cristallin est de nature essentiellement électrostatique, l'ajout de chrome va conduire à diminuer Dq et ceci d'autant plus que la distance chrome – défaut intrinsèque est petite. En conséquence, l'ajout de chrome conduirait à un décalage des raies d'émission plus accentué pour les centres chrome perturbés par un défaut intrinsèque dans les plus proches couronnes cationiques. Sous l'effet de la concentration en chrome, la raie d'émission du centre α (L_2) correspondant à un chrome en site Li perturbé par V_{Nb} dans les couronnes 1 à 3 subirait un décalage plus important vers le rouge que le centre β .

Enfin on constate l'apparition de sous-structures dans les raies L_1 et L_2 pour des compositions proches de la stœchiométrie, notamment pour $X_c = 49.85 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055$ at. % de la figure III.8. On observe que ces sous-structures apparaissent à plus haute énergie que le maximum d'intensité de chacune des deux raies et plus particulièrement aux nombres d'onde correspondant au maximum d'intensité pour des cristaux de LN : Cr de composition

moins riche en Li. Etant donné le faible écart en énergie entre ces différentes sous structures, nous considérons plutôt une origine commune. Comme l'augmentation de Xc conduit à une diminution de la largeur des raies, ces sous structures peuvent être plus facilement détectées pour des compositions proches de la stœchiométrie. Pour une certaine composition du cristal, les centres α et β auront un environnement préférentiel, notamment quant à la position du défaut intrinsèque situé dans la sphère d'interaction, et subiront un champ cristallin dont la force est fonction de la densité de défauts intrinsèques. Ainsi, à chaque composition, un certain environnement autour des centres chrome, notamment ceux perturbés α et β , est énergétiquement préféré. Mais les autres environnements favorables pour d'autres compositions ne sont pas statistiquement négligeables. Les sous-structures apparaissant à plus haute énergie correspondraient alors à des environnements énergétiquement favorables pour des compositions pauvres en Li. On constate que ces sous structures sont plus nettement détectables au niveau de la raie L_2 . Il est intéressant de noter que nous proposons dans notre modélisation que la raie L_2 provienne d'un centre chrome en site Li perturbé par V_{Nb} dans les couronnes 1 à 3. On peut supposer que les différentes sous-structures apparaissant au niveau de L_2 correspondent à un centre chrome perturbé par une lacune de niobium se situant préférentiellement suivant la composition dans une de ces 3 couronnes.

III.1.6. Comparaison bibliographique

On trouve dans la littérature différentes interprétations concernant les sites d'occupation du chrome dans le cristal de niobate de lithium dopé chrome.

Le tableau III.7. résume les interprétations émises dans la littérature concernant les sites d'occupation de Cr^{3+} dans LN : Cr.

Auteurs	Technique d'investigation	Sites occupation du Cr^{3+}
[Evlanovna 68]	Compensation de charges	Cr_{Nb}
[Glass 69]	Absorption, émission, calcul champ cristallin	Cr_{Nb}
[Rexford 70]	RPE, compensation de charges et électronégativité	Cr_{Nb} principal, Cr_{Li} , Cr_{V} probable
[Clark 73]	Absorption, émission, calcul champ cristallin	Cr_{Nb}

[Kim 82]	Caractère des bandes	2 sites différents
[Malovichko 83]	RPE	Cr_{Li}
[Grachev 85]	RPE, groupe ponctuel de symétrie	Cr_{Li} et Cr_{Nb}
[Malovichko 86 86a]	RPE	Cr_{Li} , Cr_{Nb} et Cr_{V} . Présence de dimères ($\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$)
[Grachev 87]	Compensation de charges ESR et ENDOR	
[Michel-Calendini 87]	Calcul de la structure électronique de Cr^{3+} dans $\text{LN}:\text{Cr}$	Centre principal Cr_{Nb}
[Kovács 88]	Absorption $\text{LN}:\text{Cr}$ et $\text{LN}:\text{Mg}:\text{Cr}$	Dans $\text{LN}:\text{Cr}$ c'est Cr_{Nb} dans $\text{LN}:\text{Mg}:\text{Cr}$ existence de complexes $\text{Cr}^{3+}-\text{Mg}^{2+}-\text{OH}$
[Jia 90]	Absorption, excitation, émission	2 centres Cr^{3+} Dimère $\text{Cr}_{\text{Nb}} + \text{Cr}_{\text{Li}}$
[Corradi 91]	RPE et ENDOR $\text{LN}:\text{Mg}:\text{Cr}$	Nouvelles raies RPE associées à Li^+ , toutes les anciennes sont des sites Nb^{5+} .
[Siu 91]	ESR dimères $\text{Cr}_{\text{Li}}-\text{Cr}_{\text{Nb}}$	dimères $\text{Cr}_{\text{Li}}-\text{Cr}_{\text{Nb}}$
[Camarillo 91 -92]	Absorption, émission, Fluorescence	Cr_{Nb} et Cr_{Li}
[Martin 92]	RPE, Optique	Centre principal Cr_{Nb}
[Chang 93]	Calcul	2 centres Cr^{3+} Cr_{Nb} et Cr_{Li} Cr_{Nb} principal
[Jaque 93]	RPE, ENDOR, Optique	2 centres Cr^{3+} Cr_{Nb} et Cr_{Li}
[Macalik 93]	Absorption	2 centres Cr^{3+} Cr_{Nb} et Cr_{Li}
[Garcia-Solé 93b]	Absorption, excitation	2 centres Cr^{3+} Cr_{Nb} et Cr_{Li}
[Qiu 93]	Calcul	2 centres Cr^{3+} Dimère $\text{Cr}_{\text{Nb}} + \text{Cr}_{\text{Li}}$
[Nicholls 93]	Emission, excitation	2 centres Cr^{3+} Cr_{Nb} et Cr_{Li}
[Yeom 93]	RPE, modèle de superposition	Cr_{Nb} , Cr_{Li} et Cr_{V}
[Fischer 95]	Absorption, émission	2 centres Cr^{3+} $\text{Cr}_{\text{Nb}} + \text{Cr}_{\text{Li}}$ et Cr_{Li}

[Macfarlane 95]	FLN, absorption, émission, absorption	3 centres Cr^{3+} : α , β et γ 2 autres centres Cr_{Nb} dans $\text{LN} : \text{Cr} : \text{Mg}$
[Grachev 96]	RPE	[Cr]<0.1at% 'single' [Cr]>0.1at% dimères [Cr]~2 - 3 at % trimères
[Trepakov 98]	Effet Stark	Cr_{Nb} , Cr_{Li} et Cr_{V} Possibilités de dimères et trimères si conservation symétrie C_3
[Kaminska 99]	Emission sous pression	3 centres Cr^{3+} : α , β et γ
[Malovichko 99]	RPE, ENDOR, considérations de symétrie et de compensation de charge	9 centres Cr_{Li} 3 centres C_3 6 centres C_1
[Salley 99]	Emission, excitation	Cristal stœchiométrique VTE 2 centres Cr^{3+} Cr_{Li}
[Salley 99b]	Emission, excitation	Cristal stœchiométrique HTTSSG 1 centre Cr^{3+} Cr_{Li}
[Trepakov 99]	Absorption, émission, durées de vie	3 centres Cr^{3+} Cr_{Nb} , Cr_{Li} et Cr_{V}

Tableau III.7. – Techniques et assignation des centres chrome dans la littérature.

Au vu du tableau III.7., on constate que différentes interprétations ont été données concernant les sites d'occupation du chrome dans les cristaux de $\text{LN} : \text{Cr}$. La plupart de ces études se limitait en général à l'étude d'un cristal congruent. L'effet de la concentration a été parfois traité. Les études plus récentes se sont intéressées à des cristaux de $\text{LN} : \text{Cr}$ de composition plus riche en Li et même dans certains cas de cristaux dits stœchiométriques. Ces investigations sont devenues réalisables grâce aux évolutions des techniques de croissance et conduisent même à établir un étalon dit « stœchiométrique » suivant la technique employée.

Ainsi Salley et collaborateurs [Salley 99] ont étudié un cristal de $\text{LN} : \text{Cr}$ dit « stœchiométrique » obtenu par voie VTE en émission et en excitation. En pompant dans la bande LBA_1 , ils obtiennent uniquement dans le spectre d'émission la bande LBE, tout comme nous dans la figure II.9. En enregistrant l'excitation au niveau de la bande LBE, ils trouvent un spectre identique à celui reporté dans le chapitre de caractérisation optique (figure II.8b.)

pour une composition $X_c = 49.85 \%$ et donc non stœchiométrique. En considérant la détermination de la composition obtenue à partir d'une courbe d'étalonnage établie par Génération de Seconde Harmonique, deux centres chrome existent à la composition stœchiométrique dans les cristaux de LN:Cr : un centre principal de champ cristallin faible qui correspond à celui que nous avons nommé γ ainsi qu'un centre chrome de champ cristallin fort. Les deux raies observées dans ce spectre d'excitation concordent avec les niveaux d'énergie 2E du centre chrome perturbé que nous avons appelé β . On peut donc supposer que :

♣ Le cristal de LN:Cr est effectivement de composition stœchiométrique et que, pour cette composition, il existe au moins un centre chrome perturbé par un défaut intrinsèque dans son proche environnement. Dans ce cas, on doit soit élaborer de nouveaux modèles de structure lacunaire ou soit la compensation de charge est effectuée par des défauts intrinsèques n'affectant pas la composition comme $\text{Nb}_V - V_{\text{Nb}}$ ou $\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Li}_{\text{Nb}}$.

♣ La méthode de caractérisation de la composition n'est pas assez précise et le cristal est alors d'une composition avec $X_c < 50 \%$.

En conclusion, il faut garder la plus grande prudence vis à vis des cristaux dits stœchiométriques obtenus par différentes techniques, les différentes méthodes optiques ou radiospectroscopiques permettraient de donner une réponse plus cohérente que celles données actuellement dans la littérature.

Dans le tableau III.7., nous avons donné également les interprétations sur les centres chrome dans les cristaux de LN:Cr émises à partir d'expériences radiospectroscopiques telles que RPE ou ENDOR. Une telle étude a été menée par Malovichko et collaborateurs [Malovichko 99] sur les mêmes échantillons que ceux que nous avons étudiés par spectroscopie. Le paragraphe suivant se consacre donc à la comparaison des résultats obtenus par RPE et spectroscopie sur des cristaux de LN:Cr de concentration en chrome et de compositions variables afin de donner une représentation plus précise du chrome dans LN:Cr.

III.2. Analyse comparée des résultats obtenus par RPE et spectroscopie optique

Dans l'annexe C sont présentés en détail les travaux de RPE de [Malovichko 99] portant sur les mêmes cristaux de LN:Cr que ceux étudiés par nous en spectroscopie optique. Nous consacrons ce paragraphe uniquement à la comparaison des résultats obtenus par ces deux techniques de caractérisation.

Dans les deux types d'expérience, on peut remarquer que la résolution des spectres s'améliore à mesure qu'on augmente la concentration en Li dans le cristal. Ce phénomène ne se limite pas à ces deux expériences mais a déjà été reporté dans les spectres d'absorption et de diffusion Raman et a donné lieu à la mise en place de protocoles de contrôle indirect de la composition des cristaux de LiNbO_3 . On peut expliquer cette tendance si on tient compte que l'ajout de lithium dans le cristal doit rendre la maille plus ordonnée et on tend donc vers une réorganisation des ions de telle manière que la distribution des différentes configurations possibles des ions les uns par rapport aux autres devient moins étendue.

En ce qui concerne les centres chrome en particulier, on peut noter les résultats concordants suivants :

♣ Il existe un centre chrome principal qui est présent quelque soit la composition ou la concentration en chrome du cristal étudié. Pour la composition stœchiométrique, c'est le seul centre qui peut être détecté. Ces tendances correspondent au centre dénommé 1 dans la caractérisation RPE et γ dans la partie optique.

♣ Il existe des centres chrome, en plus faible concentration que le centre principal, perturbés dans leur proche environnement par des défauts intrinsèques. Lorsqu'on augmente la concentration en lithium dans le cristal, la proportion relative de ces centres diminue et ils disparaissent pratiquement pour la composition stœchiométrique. Les centres numérotés de 2 à 9 en RPE et α et β par spectroscopie optique correspondent à ces tendances.

Toutefois on remarque que le nombre de centres satellite détectés par RPE est largement supérieur à celui détecté lors de la caractérisation optique. D'autres résultats obtenus par les deux techniques ne concordent pas toujours également et nécessitent d'être discutés.

III.2.1. Origine des résultats obtenus par RPE et spectroscopie optique

Les résultats de RPE ont permis de déterminer les différents ions paramagnétiques présents dans les cristaux qualifiés de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}$ en précisant la nature de l'élément ainsi que le degré d'oxydation. Ils ont montré qu'à part quelques traces d'impureté telles que Cu^{2+} , Mn^{2+} et surtout Fe^{3+} , les centres paramagnétiques provenaient essentiellement du chrome au degré d'oxydation +3.

III.2.1.1. La matrice

Concernant la matrice LN en elle – même, aucune luminescence ne peut être détectée car les orbitales moléculaires de ces éléments constitutifs (Li, Nb et O) sont soit dans la bande de valence ou la bande de conduction. Il est à noter également qu'il n'y a donc pas de centres colorés liés à des défauts intrinsèques dans le cristal de LN pur sans traitement particulier tel que oxydation ou réduction : les niveaux énergétiques relatifs à ces défauts intrinsèques se trouvent donc soit dans la bande de valence ou de conduction.

III.2.1.2. Les impuretés

Par contre, les impuretés présentes dans le cristal peuvent absorber et à priori donner lieu à des transitions radiatives dans les expériences de luminescence. Si ces impuretés proviennent des produits de départ pour élaborer les cristaux de niobate de lithium, l'argument précédent, affirmant qu'aucune luminescence dans les cristaux de LN n'a pu être enregistrée, reste valable.

Si l'impureté est présente dans l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) conduisant au dopage par le chrome, la possibilité de leur contribution dans la luminescence reste envisageable. Dans un premier temps, les éléments dans leur degré d'oxydation le plus stable, dont la dernière orbitale atomique occupée par un ou des électrons est s ou p, ne peuvent pas contribuer à la luminescence car la fréquence nécessaire pour exciter un électron fortement appaillé par le principe de Pauli est largement supérieure aux fréquences optiques utilisées. Les centres luminescents proviennent donc soit des éléments de transition (couche d non remplie) ou des terres rares (couche f non remplie). Toutefois, ces impuretés se mesurent en général en partie

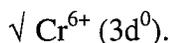
par millions (ppm) et on peut penser que, même si leur section efficace d'émission est importante, leur relative faible concentration comparée à celle du chrome ne permettra pas de les détecter dans les expériences de luminescence. Cet argument ne peut toutefois pas être complètement écarté si on tient compte que le rhodium présent en trace dans les creusets de platine conduit à une absorption dans les fréquences optiques pour les cristaux de LN pur.

Parmi ces différentes impuretés, Fe^{3+} est l'un de ceux qui se trouvent en plus grande concentration et qui a été détecté en RPE dans le cristal stoechiométrique. Toutefois, des expériences de luminescence sur des cristaux de LN dopé fer menées dans nos fréquences optiques étudiées n'a donné aucun résultat.

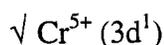
Finalement il semble donc que nos spectres de luminescence soient dus à l'ion chrome. Les expériences de RPE affirment que seul l'ion chrome avec le degré d'oxydation +3 a pu être détecté.

III.2.1.3. Le degré d'oxydation du chrome

On peut envisager les différents degrés d'oxydation du chrome : Cr^+ ($3d^5$), Cr^{2+} ($3d^4$), Cr^{3+} ($3d^3$), Cr^{4+} ($3d^2$), Cr^{5+} ($3d^1$) et Cr^{6+} ($3d^0$).



Le chrome sous ce degré d'oxydation ne possède plus d'électron sur la couche externe. Les seules transitions possibles concernent le transfert d'un électron des orbitales d'oxygène vers le métal par un processus de transfert de charge. Les bandes d'absorption correspondantes sont situées généralement dans l'ultraviolet [Anino 96] et les processus de transitions non radiatives sont très efficaces de telle manière que la fluorescence ne peut être détectée le plus souvent qu'à très basse température [Anino 96]. Les résultats obtenus en émission aussi bien qu'en absorption ne peuvent être donc interprétés en terme de Cr^{6+} .



Si on considère que cet ion chrome est exposé à un champ de basse symétrie C_3 dû au groupe ponctuel C_{3v} , les niveaux énergétiques subissent des divisions ou des décalages par rapport au cas du champ cristallin octaédrique. Le niveau ${}^2T_{2g}$ de symétrie O_h donne les

niveaux 2E_g et ${}^2A_{1g}$ sous champ trigonal alors que le niveau 2E_g se déplace seulement sous l'influence du champ C_3 comme on peut le voir sur la figure III.19. A cela on doit également ajouter l'effet du couplage de spin-orbite qui conduit uniquement à une division des niveaux d'énergie. Le paramètre $3K$ correspond à l'éclatement sous l'effet du champ trigonal du niveau d'énergie ${}^2T_{2g}$ de la symétrie O_h pour donner les niveaux 2E_g et ${}^2A_{1g}$. L'éclatement des niveaux d'énergie du Cr^{3+} dû au champ trigonal ($3K \approx 0.1 - 10 \text{ cm}^{-1}$) ne peut être enregistré suivant les montages expérimentaux optiques décrits dans le chapitre II. Le niveau 2E_g en symétrie C_{3v} provenant du niveau 2E_g en symétrie O_h reste donc le seul niveau excité qui puisse être enregistré en émission. Le chrome sous le degré d'oxydation +1 ne peut donc pas expliquer les principales caractéristiques obtenues lors de nos expériences dans le cas du centre principal. Le chrome sous le degré d'oxydation +5 a été caractérisé optiquement notamment par Milstein et collaborateurs [Milstein 72] ainsi que Banks et collaborateurs [Banks 67], notamment en absorption. Leurs résultats ne concordent pas avec ceux enregistrés sur nos cristaux. De plus, ce degré d'oxydation semble peu stable [Anino 96], comparé notamment au Cr^{3+} : il semble donc peu probable qu'on puisse le détecter dans nos cristaux où aucune précaution particulière n'a été prise pour qu'on l'y trouve. Il ne sera pas retenu comme le degré d'oxydation principal du chrome dans les échantillons de LN:Cr étudiés.

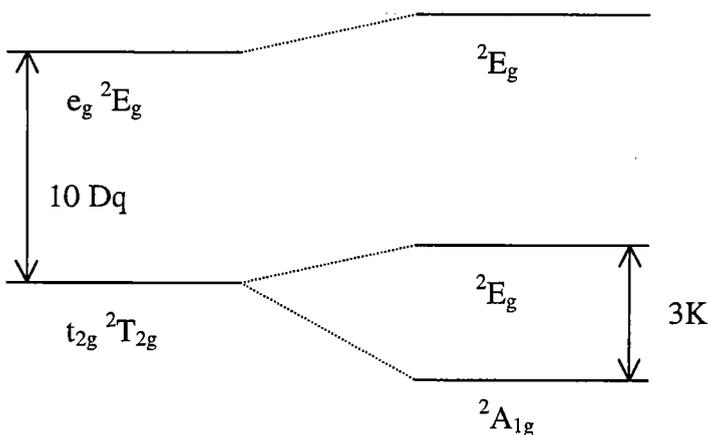


Figure III.19. - Décalage et écart en énergie des termes $t_{2g} {}^2T_{2g}$ et $e_g {}^2E_g$ de la symétrie O_h dans un champ trigonal d'après [Sugano 70]

Kaminska et collaborateurs [Kaminska 99] mesurèrent l'émission à basse température d'échantillons de niobate de lithium codopés chrome et magnésium en fonction de la pression appliquée (figure II.26). L'analyse de leur publication a déjà été menée dans le paragraphe II.2.1.2.

Si on suppose que les trois centres détectés par spectroscopie proviennent du chrome avec le même degré d'oxydation, on déduit de leur étude que :

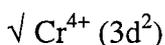
⊗ Les niveaux énergétiques participant à l'émission à basse température proviennent d'une configuration électronique différente du niveau fondamental dans le cas de la large bande d'émission à pression atmosphérique ou de la même configuration électronique dans le cas des raies L_2 et L_1 quelque soit la pression appliquée.

⊗ Pour de hautes pressions, le centre chrome donnant la large bande d'émission émet cette fois d'un niveau énergétique de même configuration électronique que le niveau fondamental.

⊗ Dans la gamme des pressions étudiées, les centres liés aux pics d'émission L_1 et L_2 émettent d'un niveau de même configuration électronique que le niveau fondamental.

Si on regarde les représentations de Sugano et Tanabé [Sugano 70], on constate que, pour le Cr^+ et Cr^{2+} , les différents niveaux les plus bas pouvant contribuer majoritairement à l'émission à basse température ($T = 17 \text{ K}$) sont toujours de configurations électroniques différentes de celle du niveau fondamental

Par conséquent, il semble que le chrome sous les degrés d'oxydation +1 et +2 ne peut pas expliquer nos résultats expérimentaux pour le centre principal ainsi que pour les centres satellites. Ces degrés d'oxydation du chrome ne seront donc pas retenus par la suite.



La figure III.22. représente le diagramme des niveaux d'énergie pour le Cr^{4+} en fonction du champ cristallin octaédrique Dq . Comme précédemment, on considère que l'effet du champ trigonal et du couplage spin-orbite ne conduit qu'à une division des niveaux d'énergie.

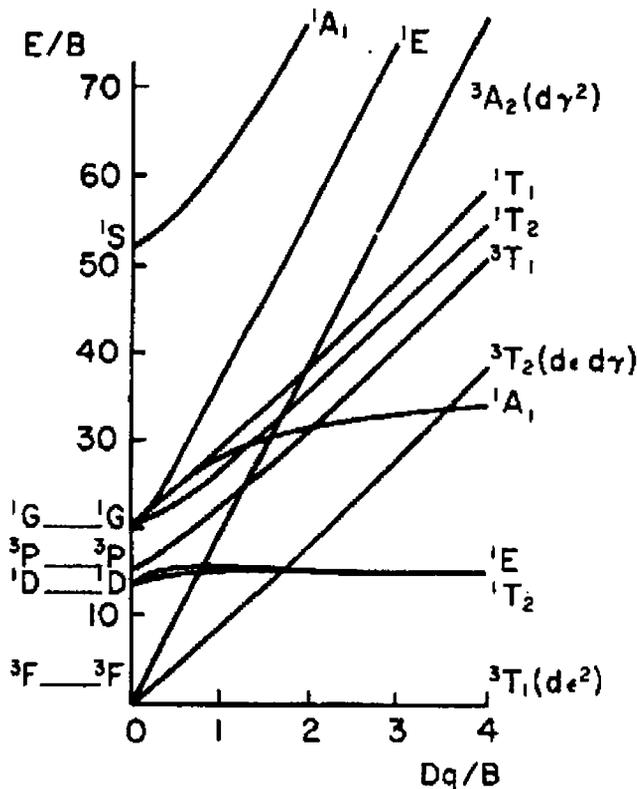


Figure III.22. – Diagramme des niveaux d'énergie du Cr^{4+} en fonction du champ cristallin octaédrique Dq d'après [Sugano 70]

On constate que :

⊗ Les niveaux d'énergie contribuant à l'émission à basse température sont soit de la même configuration ou d'une configuration électronique différente de celle du niveau fondamental.

⊗ A faible Dq/B ($Dq/B < 2$), le niveau énergétique contribuant à l'émission à basse température est de configuration électronique différente de celle du niveau fondamental.

⊗ A fort Dq/B ($Dq/B > 2$), le niveau énergétique contribuant à l'émission à basse température est de même configuration électronique que celle du niveau fondamental.

Ces résultats concordent qualitativement avec ceux obtenus par Kaminska et collaborateurs [Kaminska 99].

De plus, on a montré expérimentalement par des spectres d'excitation monitorés au niveau des pics d'émission de L_1 et L_2 que les centres chrome dont les niveaux énergétiques contribuant à l'émission à basse température et de même configuration électronique que le niveau fondamental ont un niveau associé à plus haute énergie. Dans le cas de l'ion Cr^{3+} , ces

niveaux étaient interprétés comme la division du niveau ${}^2\text{E}$ sous l'effet conjugué du champ trigonal et du couplage spin-orbite. Pour le Cr^{4+} , les niveaux ${}^1\text{E}$ et ${}^1\text{T}_2$, qui sont les niveaux énergétiques contribuant à l'émission à basse température pour un fort champ cristallin et qui sont de même configuration électronique que le niveau fondamental ${}^3\text{T}_1$, sont dégénérés pour un champ cristallin octaédrique. Toutefois on peut supposer que, sous l'effet du champ trigonal et / ou du couplage spin orbite, une levée de dégénérescence de ces deux niveaux peut se produire.

Les arguments présentés ci dessus ne permettent donc pas de distinguer la luminescence du Cr^{3+} de celle du Cr^{4+} placé dans un site de symétrie octaédrique.

En fait, il apparaît que l'ion Cr^{4+} a une prédilection pour occuper un site de symétrie tétraédrique. En fait, l'effet d'un champ cristallin tétraédrique sur un ion d^n est équivalent à celui d'un champ octaédrique sur un ion de configuration d^{n-10} [Anino 96]. Dans ce cas, l'effet du champ cristallin sur l'ion Cr^{4+} ($3d^2$) en site tétraédrique revient à étudier l'effet du champ cristallin sur un ion de type $3d^8$ en site octaédrique.

La figure III.23. donne la représentation des niveaux d'énergie d'un ion d^2 en symétrie tétraédrique.

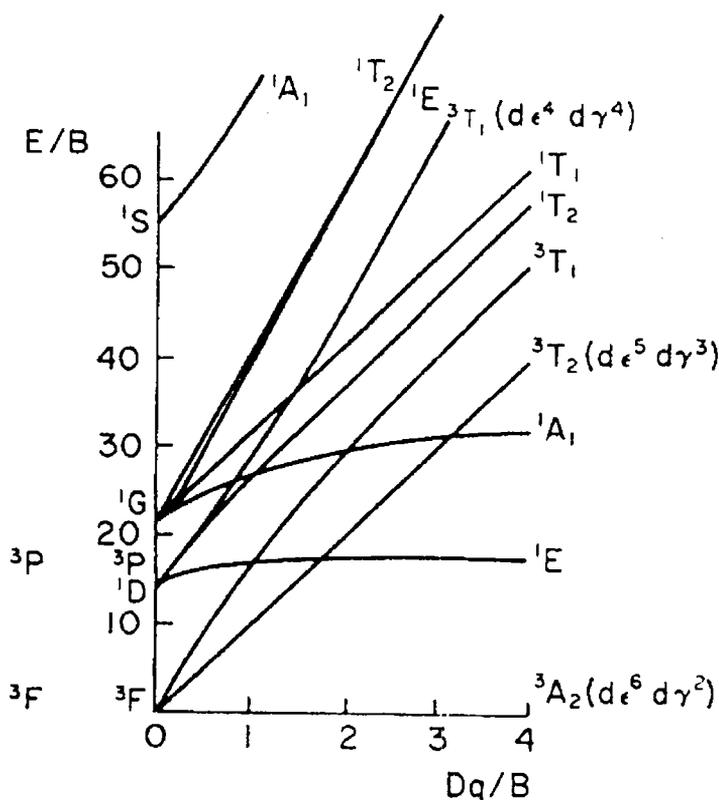


Figure III.23. - Représentation des niveaux d'énergie d'un ion d^2 en symétrie tétraédrique.

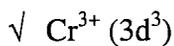
En considérant ce diagramme, on fait les mêmes constatations que précédemment concernant un ion d^2 dans un site de symétrie octaédrique. Toutefois, si on considère le niveau excité de plus basse énergie à champ cristallin fort (1E), il n'y a pas de dégénérescence de spin et l'effet de couplage spin-orbite et/ou d'un champ de plus basse symétrie ne peut pas conduire à un éclatement de ce niveau d'énergie. Dans ce cas, les spectres d'excitation monitorés au niveau de L_1 et L_2 ou les raies d'absorption L_a et L_b ne peuvent être expliqués que par le niveau 1A_1 .

Les niveaux 1E et 1A_1 appartiennent à la même configuration électronique champ fort (e^2) et restent pratiquement parallèles l'un par rapport à l'autre quelque soit Dq , notamment pour les champs forts.

$$\text{Quelque soit } Dq, 5 < \frac{\Delta E({}^1A_1 - {}^1E)}{B} < 15 \text{ et donc, si on prend } \Delta E({}^1A_1 - {}^1E) \approx 60 \text{ cm}^{-1}$$

au plus, on trouve que $4 < B < 6 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur de B est d'un ordre largement inférieur aux valeurs que l'on trouve classiquement dans la littérature ($B > 500 \text{ cm}^{-1}$) [Sugano 70]. Par conséquent, le chrome sous son degré d'oxydation +4 ne semble pas pouvoir expliquer correctement nos expériences optiques. De plus dans la littérature [Anino 96], on trouve généralement pour des matériaux dopés Cr^{4+} un maximum de fluorescence ainsi que la zéro-phonon provenant du niveau 3T_2 compris entre 1100 et 1500 nm. Nous avons enregistré des spectres d'émission dans cet intervalle de longueur d'onde et nous n'avons pas pu détecter de nouvelles structures (figure II.7).

En conséquence, le chrome sous le degré d'oxydation +4 ne semble pas pouvoir expliquer totalement les résultats expérimentaux concernant le centre principal.



L'ensemble des résultats obtenus dans la partie expérimentale s'interprète sans équivoque par le chrome sous le degré d'oxydation +3. Les résultats de Kaminska et collaborateurs [Kaminska 99] obtenus par émission à basse température en fonction de la pression appliquée sur les échantillons de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}$ sont cohérents avec le diagramme des niveaux d'énergie du Cr^{3+} en fonction du champ cristallin octaédrique. Par la détermination du champ cristallin $10 Dq$ et des paramètres de Racah B et C , Macfarlane et collaborateurs [Macfarlane 95] ont trouvé un bon accord entre l'énergie des pics observés et ceux calculés.

Le phénomène de luminescence observé dans nos échantillons de niobate de lithium semble donc être dû au chrome sous son degré d'oxydation +3. Toutefois on peut noter que généralement notre étude s'est portée sur le centre luminescent principal et non sur les centres satellites, plus particulièrement pour le Cr^+ ou le Cr^{4+} . L'origine de la luminescence de ces centres satellites par d'autres degrés d'oxydation du chrome ne peut donc être totalement rejetée.

III.2.2. Symétrie des centres

L'étude angulaire des cristaux de LN:Cr par RPE a permis de mettre en évidence la symétrie locale des centres chrome. Dans le chapitre de caractérisation optique des cristaux de niobate de lithium dopé chrome, notre étude supposait implicitement que la symétrie locale des centres Cr^{3+} était C_3 comme s'accordent à l'écrire les différents auteurs traitant de la caractérisation optique des cristaux de niobate de lithium dopé chrome.

Trepakov et collaborateurs [Trepakov 98] caractérisèrent par voie optique la symétrie locale des centres chrome dans le niobate de lithium. A cet effet, ils enregistrèrent le spectre d'absorption des cristaux de LN:Cr sur lesquels est appliqué un champ électrique alternatif. Cette technique d'investigation appelée expérience Stark permet de mesurer les changements cachés à l'intérieur de la largeur de lignes du contour de petites lignes. Pour des ions de symétrie locale telle que C_3 ou C_1 , l'application du champ électrique lors de l'enregistrement d'un spectre optique se limite à un effet Stark linéaire. Ainsi pour un centre optique de symétrie C_3 , l'application du champ le long du champ trigonal affecte les niveaux d'énergie et cause un écart en fréquence $\Delta\nu = d E_z$ où d est le moment électrique permanent dipolaire de l'état. Dans le cas d'un centre de symétrie C_1 , l'application d'un champ électrique selon une direction arbitraire cause un écart en fréquence $\Delta\nu = \bar{d} \cdot \bar{E}$.

Les expériences sont menées sur des cristaux congruents ou stoechiométriques (VTE) avec des concentrations en chrome de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-1} Wt %. On applique un champ $E = E_0 \cos(2\pi ft)$ avec $f = 260$ Hz et E_0 de 0 à 70 kV/cm. Les spectres sont enregistrés à $T = 77$ K et le champ électrique est appliqué parallèle ou perpendiculaire à l'axe c . Le faisceau lumineux détecté est polarisé soit perpendiculairement (σ) ou normal (π) à c .

On détermine la réponse différentielle en absorption du changement de la forme des raies induites par un champ électrique à la fréquence fondamentale ν par :

$$\Delta J(\nu, E_0) = J_0(\nu) e^{-k(\nu)} * k'(\nu) \sum_i I_i \sigma_i E_0 \quad (\text{III.22})$$

La figure III.24. montre les spectres d'absorption et d'absorption différentielle sous effet Stark dans l'intervalle $13650 - 13900 \text{ cm}^{-1}$. Les pics nommés R_2 à R_5 correspondent respectivement à ceux dénommés L_a, L_b, L'_1 et L_1 pour les spectres enregistrés dans un cristal congruent.

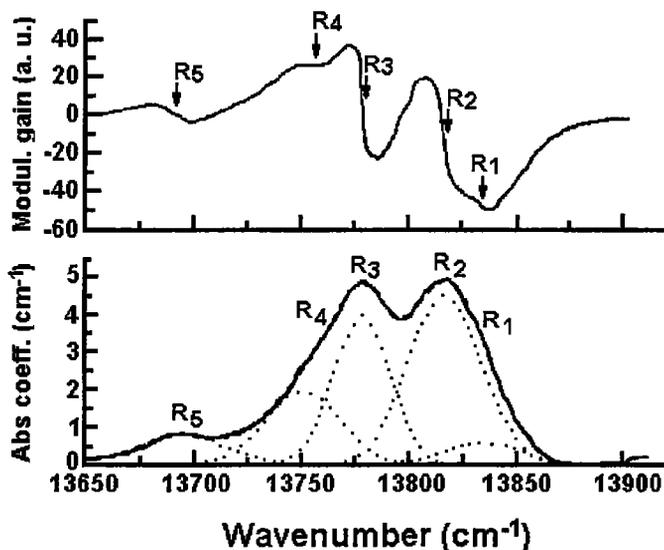


Figure III.24. – Absorption (bas) et signal d'absorption différentielle Stark correspondante $\Delta k(\nu)$ (haut) dans la région des transitions ${}^4A_2 \Rightarrow {}^2E$ du Cr^{3+} dans LiNbO_3 pour une lumière polarisée $E \perp C_3$ et $T = 77 \text{ K}$ d'après [Trepakov 98]

Pour tous les pics nommés R ainsi que la large bande d'absorption dont le maximum est à 5206 \AA , ils ont mis en évidence que :

- ♣ L'absorption différentielle sous effet Stark suit la première dérivée du spectre d'absorption lorsque $E // C_3$
- ♣ ΔJ est proportionnelle à l'intensité du champ E quand $E // C_3$
- ♣ On n'observe pas d'effets pour $E \perp C_3$

Ces résultats expérimentaux permettent aux auteurs d'affirmer que les centres chrome détectés sont tous de symétrie locale C_3 . De plus, si un centre chrome possède une symétrie C_1 , l'amplitude du signal pour $E \perp C_3$ devrait être 2 à 4 fois supérieure à celle observée pour $E // C_3$. Selon ces conclusions, il apparaît que les centres α, β et γ sont donc de symétrie locale C_3 . Ce résultat concorde avec ceux de Malovichko et collaborateurs. [Malovichko 99] qui déterminent également 3 centres de symétrie C_3 parmi les 9 détectés.

Toutefois, ces conclusions doivent être examinées avec précaution car le spectre d'absorption comme le spectre d'absorption différentielle sous effet Stark ne montre pas la ligne R_6 correspondant au centre β . Par conséquent, la symétrie locale de ce centre ne peut être déterminée uniquement par cette technique.

L'éclatement en énergie des niveaux 2E est un des paramètres qui a pu être déterminé expérimentalement pour chacun des trois centres chrome. Cet éclatement en énergie des 2E est pratiquement égal dans le cas des centres β et α et est le double de celui déterminé pour le centre γ . Cet écart en énergie est dû à l'effet du couplage spin-orbite et du champ trigonal.

Dans le cas d'une symétrie C_{3v} à laquelle correspond le groupe ponctuel de LiNbO_3 ainsi que dans le cas d'une symétrie locale C_1 , il n'y a aucune décomposition de la représentation irréductible E du groupe O_h . Par conséquent le champ trigonal ou C_1 ne peut pas à lui tout seul lever la dégénérescence du niveau 2E . Il faut donc tenir compte de l'effet combiné du champ de basse symétrie (C_1 ou C_3) et du couplage spin-orbite pour expliquer l'écart en énergie des niveaux 2E .

En considérant que les termes de configuration électronique t_2^2e , t_2e^2 ou e^3 se trouvent à des énergies suffisamment hautes pour ne pas se mélanger à ceux de configuration électronique t_2^3 (comme 4A_2 , 2E ou 2T_2) et qu'alors les niveaux 2E ne peuvent se connecter qu'avec les niveaux 2T_2 , Sugano et Tanabé [Sugano 70] ont déterminé l'éclatement énergétique des niveaux 2E dans le cas d'une symétrie D_{3h} :

$$\Delta E ({}^2E) = 4K\zeta / (W({}^2E) - W({}^2T_2)) \quad (\text{III.23})$$

$W({}^2E) - W({}^2T_2)$ est la différence en énergie entre les niveaux 2E et 2T_2 et qui peut être facilement déterminée expérimentalement.

ζ est le paramètre de couplage spin-orbite dont l'hamiltonien est $H_{so} = \zeta l.s$ avec l le moment orbital et s le moment de spin.

K est un paramètre qui exprime les écarts ou les décalages d'énergie imposés par le champ de basse symétrie. Ils sont déterminés à partir d'opérateurs qui traduisent la symétrie du cristal et perturbent les représentations irréductibles T_{2g} et E_g du groupe O_h . Ainsi l'opérateur $V_u(E_g)$ correspond au potentiel du champ de symétrie C_4 , $V_o(T_{2g})$ pour le potentiel du champ trigonal et $V_\zeta(T_{2g})$ pour le potentiel de symétrie C_1 .

Au couplage spin-orbite, on fait correspondre un opérateur $V({}^1T_1)$ qui lui n'est pas relié à la symétrie du cristal.

Les paramètres K et ζ ne sont donc pas reliés entre eux.

Si on a un centre de symétrie C_1 , l'écart énergétique des niveaux 2E sera égal à ΔE (2E) = $kK'\zeta/(W({}^2E)-W({}^2T_2))$ avec k un réel.

Etant donné que Trepakov et collaborateurs [Trepakov 98] ont démontré que le centre α est de symétrie locale C_3 , la condition

$$4K/(W({}^2E)-W({}^2T_2))_{\alpha} = kK'/(W({}^2E)-W({}^2T_2))_{\beta} \quad (\text{III.24})$$

devrait être remplie pour que le centre β soit de symétrie C_1 . Cette condition semble peu probable et il est donc plus vraisemblable de supposer que le centre β a une symétrie locale C_3 .

En conclusion, les trois centres chrome détectés par spectroscopie optique semblent tous avoir une symétrie locale C_3 .

Concernant les centres détectés par RPE de symétrie locale C_1 , ils doivent également donner lieu à priori à de la luminescence étant donné que la présence d'un champ de basse symétrie de parité impaire rend possible de transitions dipolaires électriques interdites par la parité.

La force de l'oscillateur de la transition dipolaire électrique interdite par la parité f^{imp} correspond à :

$$f^{\text{int}} \approx f^{\text{per}} \times (<V_{\text{imp}}>/\Delta E_0)^2 \quad (\text{III.25})$$

Avec f^{per} la force de l'oscillateur de transition dipolaire électrique permise, $<V_{\text{imp}}>$ est l'élément de matrice du potentiel de champ impair V_{imp} entre les niveaux pairs et impairs et ΔE_0 est la séparation en énergie entre les niveaux pairs et impairs.

On peut donc expliquer cette absence de luminescence de la part des centres chrome de symétrie locale C_1 :

♣ L'élément de la matrice reliant le niveau pair émetteur au niveau impaire est beaucoup plus faible dans le cas du champ local C_1 que dans celui du champ local C_3 .

♣ Une plus grande séparation en énergie entre le niveau pair et impaire dans le cas d'un champ local C_1 que dans le cas d'un champ local C_3 .

III.2.3. Les paires

Malovichko et collaborateurs [Malovichko 99] ont mis en évidence la présence de paires chrome dans les cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$, plus particulièrement pour la composition congruente et au delà d'une concentration en chrome de 0.55 at. %.

Des paires chrome ont déjà été détectées et caractérisées dans d'autres matériaux tels que le rubis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ et ont fait l'objet d'une étude intense [Mollenauer 68, Van Der Ziel 74, Heber 79]. La figure III.25. représente le spectre d'émission polarisé du rubis pour différentes longueurs d'onde d'excitation. R_1 représente l'émission de l'ion chrome seul ne faisant pas partie d'une paire alors que les pics notés avec l'indice 1 ou 2 correspondent respectivement aux paires simplement ou doublement excités.

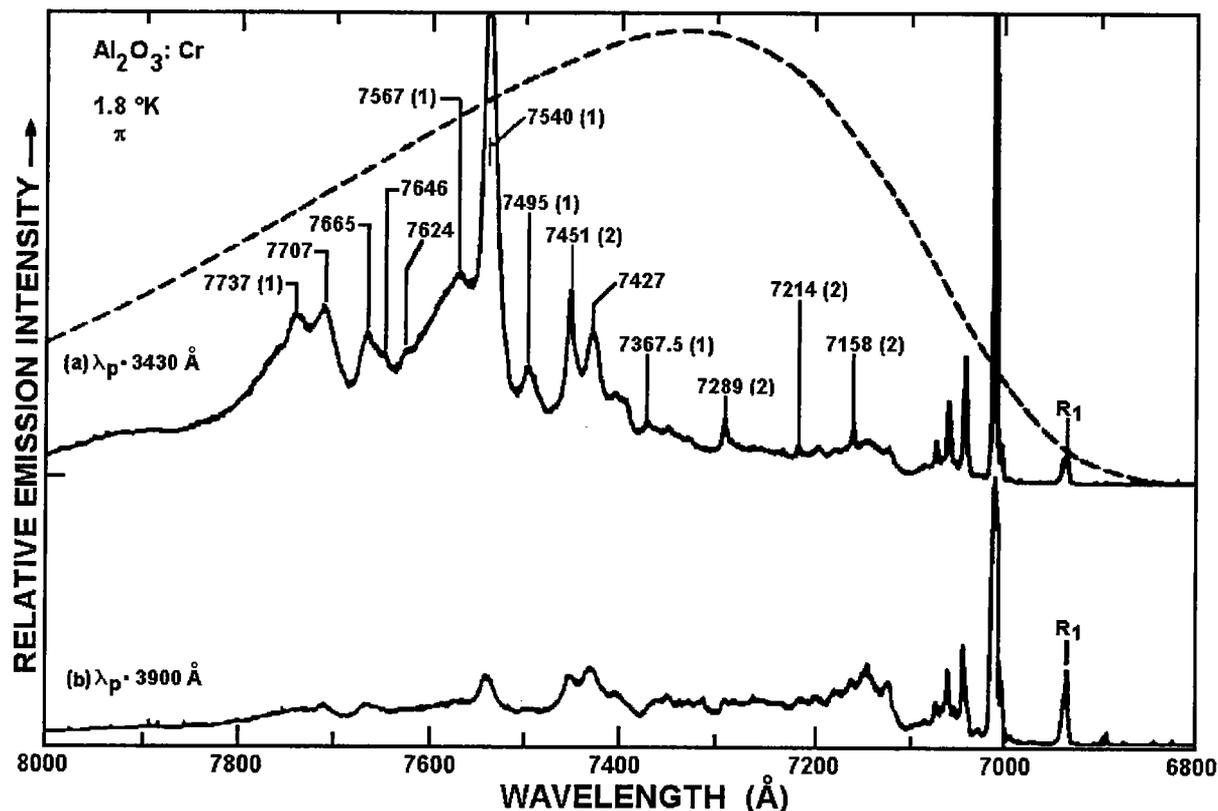


Figure III.25. – Emission polarisée π pour différentes excitations dans un cristal de rubis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ à $T = 1.8 \text{ K}$ d'après [Van Der Ziel 74]. Les transitions correspondant au cas simplement excité ou doublement excités sont notés (1) et (2) respectivement.

Si on développe l'hamiltonien d'échange pour les paires simplement ou doublement excitées, on peut représenter finalement l'éclatement d'énergie des niveaux 2E normalisé à J en fonction de l'efficacité du couplage K/J respectivement dans les figures III.26. et III.27. J représente les termes d'échange diagonaux alors que K représente les termes d'échange non diagonaux. On constate dans ces deux figures une multiplication des niveaux : 4 pour la paire simplement excitée et 6 pour la paire doublement excitée. Nos spectres d'émission n'ont pas pu mettre en évidence une multitude de pics comme reportée dans la figure III.25. et les spectres d'excitation des niveaux 2E n'ont jamais donné plus que 2 raies.

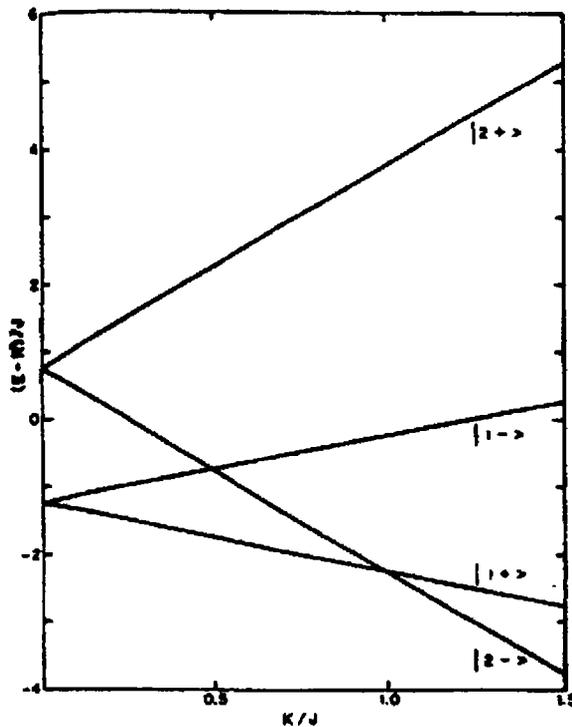


Figure III.27. – Eclatement d'énergie d'échange d'un état simplement excité en fonction de K/J d'après [Van Der Ziel 74]

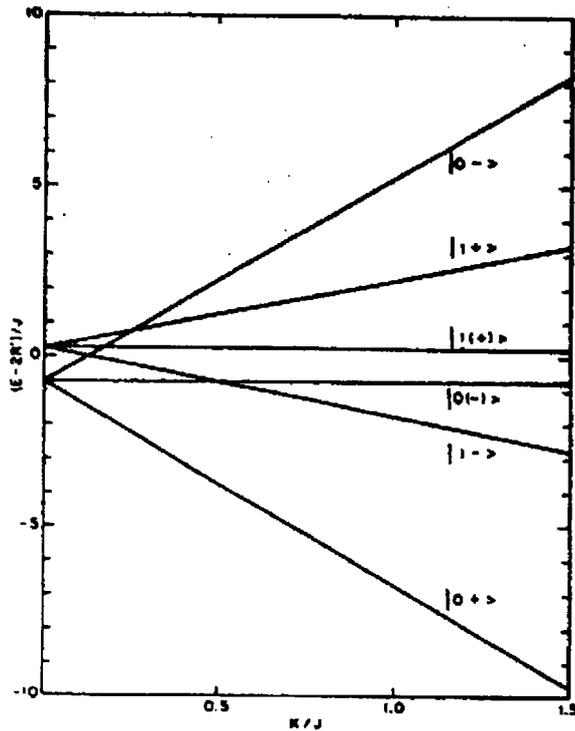


Figure III.33. – Eclatement d'énergie d'échange d'un état doublement excité en fonction de K/J d'après [Van Der Ziel 74]

Concernant l'efficacité de l'émission des paires, la figure III.25. montre que des raies indexées aux paires doublement ou simplement excitées peuvent être plus intenses ou moins intenses que la raie R_1 indexée à un Cr^{3+} seul. Donc, à priori, on ne peut pas considérer l'hypothèse de la non détection des paires chrome du fait de leur faible efficacité en émission comparée à celle de l'ion seul.

Enfin, aucun des sites détectés par voie optique n'a un comportement comparable à celui des paires chrome : les trois centres chrome existent dans le congruent même pour des concentrations inférieures à 0.55 at. % ainsi que pour des compositions proches de la stœchiométrie

En résumé, rien ne permet de mettre en évidence des paires chrome par spectroscopie optique dans nos échantillons LN :Cr.

Toutefois on peut imaginer que ces paires chrome soient présentes dans le spectre optique :

◆ Etant donné que ces paires existent uniquement pour des compositions proches de la congruence où les largeurs des raies d'émission enregistrées sont les plus larges, les multiplets d'émission des paires chrome peuvent être cachés dans les raies ou les bandes d'émission larges des ions Cr^{3+} seuls.

- ◆ Comme leur concentration évaluée par RPE est faible par rapport aux centres chrome seuls, une section efficace d'émission des paires égale ou même supérieure à celle de l'ion seul ne sera pas forcément détectée.
- ◆ Comme on se trouve à la composition congruente, les raies relatives aux paires chrome peuvent s'élargir de telle manière qu'elles ne soient plus discernables du bruit de fond.

161

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la concentration en chrome et de la composition sur des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$.

Nous avons dans un premier temps mené une étude spectroscopique optique.

Concernant le centre chrome principal γ , il n'apparaît aucun effet remarquable de la composition et de la concentration en chrome. Par contre l'analyse de l'effet de la composition sur l'intensité des raies d'absorption L_a et L_b sous différentes polarisations tend à montrer que le désordre du cristal diminue lorsque la concentration en Li dans le cristal augmente.

Nous nous sommes ensuite intéressés plus particulièrement aux raies d'émission L_1 à L_4 .

On remarque comme tendances remarquables pour ces raies :

- ◆ Les raies L_3 et L_4 apparaissent pour des compositions riches en Li.
- ◆ L'intensité des raies L_3 et L_4 augmente par rapport aux raies L_1 et L_2 pour des compositions du cristal plus riches en Li.
- ◆ Pour la composition stœchiométrique, les raies L_1 et L_2 disparaissent et seules les raies L_3 et L_4 sont détectées.
- ◆ L'intensité de la raie L_2 augmente par rapport à la raie L_1 pour une concentration en chrome croissante. Pour de faibles concentrations en chrome, l'intensité de la raie L_1 est supérieure à celle de L_2 .

Nous avons ensuite modélisé l'effet de la concentration en chrome sur l'intensité des raies L_1 et L_2 . En tenant compte des modèles de structure de défauts considérant les lacunes cationiques (V_{Li} ou V_{Nb}) et le niobium antisite comme défauts intrinsèques, nous avons supposé que les centres chrome se situaient en site Li ou Nb et étaient perturbés dans leur proche environnement par des défauts intrinsèques. Dans un premier temps, nous avons étudié un modèle dit à condition haute où les centres chrome sont caractérisés par une symétrie C_3 . Ce modèle ne permet pas d'interpréter correctement les résultats obtenus. Nous avons alors envisagé un modèle dit à condition basse où les centres chrome n'ont pas de symétrie particulière. Il apparaît finalement que, pour ce dernier modèle optimisé en tenant compte des quatre premières couronnes cationiques autour de l'ion chrome et pour un modèle de structure lacunaire basé sur les lacunes de niobium, le centre β donnant la raie L_1 en émission

correspond à un chrome en site Li perturbé par des antisites et que le centre α donnant la raie L_2 correspond à un chrome en site Li perturbé par des lacunes de niobium.

A partir de ce modèle, nous avons alors interprété avec un certain succès l'influence de la composition ou de la concentration en chrome sur l'intensité, la position et la largeur des raies d'émission L_1 à L_4 .

Dans une seconde partie, nous avons comparé les résultats obtenus par RPE à ceux obtenus par spectroscopie sur les mêmes cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$.

Ainsi certains résultats se révèlent en accord selon les deux techniques d'investigation du cristal :

- ◆ Il existe un centre chrome principal non perturbé dans son environnement proche et caractérisé par une symétrie C_3 .
- ◆ Les centres chrome secondaires sont perturbés dans leur proche environnement par des défauts intrinsèques.
- ◆ Pour la modélisation, le modèle d'Abrahams [Abrahams 86] caractérisé par des lacunes de niobium a été considéré comme le plus approprié pour interpréter les résultats.
- ◆ La modélisation a démontré que tous les centres chrome sont des ions chrome occupant un site Li dans la matrice LN.

Toutefois d'autres résultats obtenus par ces deux techniques se révèlent être en désaccord :

- ◆ Le nombre de centres chrome détectés par RPE est supérieur à celui détecté par spectroscopie optique.
- ◆ Les centres chrome sont caractérisés par une symétrie C_1 ou C_3 en RPE alors que les centres chrome déterminés par spectroscopie sont caractérisés uniquement par une symétrie C_3 .
- ◆ Les paires $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ détectées par RPE n'ont pas été décelées par spectroscopie.
- ◆ La modélisation conçue à partir de la RPE propose que les centres chrome sont perturbés uniquement par V_{Nb} alors que nous avons proposé par spectroscopie optique que la perturbation peut être due à V_{Nb} mais aussi à Nb_{Li} .

Conclusion générale

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation et l'analyse des cristaux de niobate de lithium dopés Cr^{3+} pour différentes compositions et concentrations en chrome.

Dans un premier temps, nous avons rappelé les caractéristiques cristallographiques du niobate de lithium. Nous avons également étudié les défauts intrinsèques notamment en rapportant les différents modèles de structure lacunaire de LiNbO_3 proposés dans la littérature. Il en ressort que les modèles les plus adaptés sont ceux basés sur des lacunes cationiques (V_{Nb} et V_{Li}) et des niobium antisites (Nb_{Li}). L'analyse des défauts extrinsèques, plus particulièrement du dopage par Cr^{3+} , a été menée en terme de substitution de sites et nous avons étudié notamment leur influence sur la composition du cristal dopé.

Dans le chapitre II, nous avons caractérisé par spectroscopie optique un cristal de niobate de lithium dopé chrome proche de la stœchiométrie : $X_c = 49.5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.76 \text{ at. } \%$

A partir d'une analyse complète des spectres enregistrés en absorption, émission, excitation ainsi que des déclin de fluorescence, nous avons pu conclure que trois centres Cr^{3+} suffisent à interpréter nos résultats :

- ◆ Le centre Cr^{3+} principal γ donnant les larges bandes enregistrées en absorption (LBA_1 et LBA_2) et en émission (LBE). Ce centre chrome correspond à un schéma de champ cristallin faible où le niveau excité ${}^4\text{T}_2$ est à plus basse énergie que ${}^2\text{E}$. Des structures plus fines ont également été attribuées à ce centre : les raies L_a et L_b correspondent à des transitions ${}^4\text{A}_2 \Leftrightarrow {}^2\text{E}$ du Cr^{3+} et les raies L_3 et L_4 à des structures vibroniques du niveau ${}^4\text{T}_2$, plus particulièrement des raies zéro-phonon et un-phonon respectivement. C'est la première fois que ces raies ont été enregistrées et elles ne sont détectables que dans des cristaux proches de la composition stœchiométrique.

- ◆ Le centre Cr^{3+} α donnant la raie L_2 en émission : ce centre correspond à un champ cristallin fort où le niveau excité ${}^4\text{T}_2$ est à plus haute énergie que ${}^2\text{E}$.

- ◆ Le centre Cr^{3+} β donnant la raie L_1 en émission : ce centre correspond à un champ cristallin fort.

Cette analyse a été comparée à celles données dans la littérature. Nous avons également étudié attentivement les structures du spectre d'absorption et nous avons mis en évidence deux modes de vibration que l'on peut comparer avec ceux détectés par diffusion

Raman. Enfin nous avons étudié l'origine de l'inhomogénéité des raies d'émission, des déclins de fluorescence ainsi que les transferts d'énergie envisageables.

Après avoir détecté les différents centres chrome intervenant dans $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, nous avons alors étudié dans le chapitre III l'influence de la composition ainsi que de la concentration en chrome, particulièrement sur les spectres d'émission. Concernant le centre principal, aucun changement remarquable ne peut être détecté. Une analyse détaillée des raies d'absorption L_a et L_b sous différentes polarisations montre que la symétrie du cristal tend vers C_{3v} pour un taux de Li croissant dans LN. Nous avons ensuite analysé l'effet de la concentration et de la composition sur les raies d'émission L_1 à L_4 . Nous avons alors modélisé l'évolution de l'intensité des raies L_1 et L_2 pour l'effet de la concentration sur des cristaux de LN:Cr congruents. Pour cela, nous avons considéré que les centres α et β occupaient le même site dans la matrice LiNbO_3 et étaient perturbés dans leur proche environnement par des défauts intrinsèques. Nous avons alors calculé les tendances des centres perturbés α et β suivant le modèle de structure lacunaire, le site d'occupation, le défaut intrinsèque perturbateur et la symétrie locale du centre. Le modèle le plus adapté correspond à un modèle d'Abrahams, caractérisé par les défauts intrinsèques V_{Nb} et Nb_{Li} , où le chrome occupe des sites Li. Nous avons pu ainsi interpréter la variation de l'intensité, la position et la largeur des raies d'émission L_1 à L_4 .

Pour les mêmes cristaux de LN:Cr, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par RPE par [Malovichko 99]. Nous avons trouvé certains points d'accord entre les résultats obtenus par ces deux techniques et nous avons discuté de l'origine des désaccords observés.

8 80
7 70
6 60

Perspectives

L'analyse des différents résultats obtenus lors de cette étude soulève de nouveau plusieurs questions qui nécessitent de nouvelles expériences.

◆ Nous avons reporté l'effet de la polarisation sur les bandes d'absorption du Cr^{3+} dans un cristal de LN:Cr congruent dans le chapitre III. Il serait intéressant de reproduire cette étude sur des cristaux caractérisés par différentes concentrations en chrome et compositions. Cette étude nous permettrait d'envisager l'évolution du « désordre » dans le cristal.

◆ Il est nécessaire de déterminer la concentration du chrome, mais aussi des impuretés, dans les cristaux de LN:Cr étudiés. En effet, le modèle proposé dans le chapitre III pour expliquer l'effet de la concentration sur l'intensité des raies L_1 et L_2 se base sur la concentration du chrome dans le bain et sur les valeurs reportées dans la littérature du coefficient de ségrégation du chrome dans un cristal de LN congruent. Il serait beaucoup plus judicieux de modéliser sur la concentration du chrome dans le cristal. Nous avons ainsi en projet de caractériser nos cristaux par sonde de Castaing. Cette technique nous permettra de déterminer, pour des cristaux de concentration en chrome et de composition variable, la concentration du chrome et de certaines impuretés.

◆ On pourrait aussi étudier l'influence des impuretés sur les propriétés optiques du cristal. Par exemple, nous avons noté que les hydroxydes OH^- sont toujours présents dans le cristal. Il serait donc souhaitable d'analyser, par absorption infrarouge par exemple, l'évolution de ces derniers en fonction de la concentration et de la composition du cristal.

◆ Il serait également intéressant d'analyser l'effet du chrome sur des cristaux de LN:Cr de composition stœchiométrique. On pourrait également reproduire cette étude sur des cristaux stœchiométriques de différentes origines et obtenus par différentes techniques.

◆ En vue d'une application laser, il serait judicieux de faire des analyses de l'absorption et l'excitation dans l'état excité, par exemple, pour des cristaux de LN:Cr de différentes concentrations en chrome et compositions. On pourrait également coupler cette étude avec des cristaux de LN:Cr codopés avec des ions tels Mg, Zn qui sont couramment employés pour augmenter le seuil de dommage optique.

Annexe A

Techniques de croissance
des cristaux de LiNbO_3

Avant propos : Durant ma thèse, j'ai eu la chance et l'opportunité de pouvoir apprendre à faire croître des cristaux de niobate de lithium de composition non congruente par la technique TSSG à l'Institut de Recherche pour la Physique et l'Optique de l'Etat Solide de l'Académie des Sciences de Hongrie à Budapest. Ce chapitre est le reflet des connaissances acquises pendant ce séjour grâce notamment au Dr Katalin Polgar, en qui j'ai apprécié les qualités aussi bien scientifiques qu'humaines, ainsi que Dr Agnes Peter, Dr Laszlo Kovacs, Dr Istvan Földvari ... et les autres membres du laboratoire.

Le niobate de lithium est un matériau qui n'existe pas à l'état naturel. Afin de l'obtenir, différentes techniques de croissance cristalline ont été utilisées avec plus ou moins de succès.

La première technique utilisée est la croissance à partir d'un flux de LiF par Matthias et Remeika [Matthias 49]. Toutefois des cristaux de LN, élaborés suivant cette méthode, peuvent contenir parfois une large quantité du matériau de flux [Raüber 78, Smolenskii 66]. Cette technique est plutôt employée pour la croissance épitaxiale de fines couches de LiNbO_3 [Kondo 75].

La croissance hydrothermale a été également employée mais n'a pas permis d'obtenir de cristaux de qualité convenable [Kolb 76].

La croissance par voie gazeuse a également été employée, notamment pour des couches minces. Toutefois cette technique est assez difficile à mettre en pratique et la qualité de la couche s'est révélée inférieure à celle obtenue par d'autres méthodes [Curtis 75]. Des cristaux de faibles dimensions furent également élaborés mais avec un taux de croissance faible [Fushimi 74].

Finalement la méthode Czochralski est la plus largement employée pour obtenir des cristaux de bonne qualité optique ainsi que de larges dimensions. Nous consacrons le paragraphe suivant à l'élaboration de cristaux de LN par cette technique

A.1. Croissance de cristaux de LiNbO_3 par tirage Czochralski

Pour obtenir des cristaux de LiNbO_3 par tirage Czochralski, on peut distinguer deux étapes principales : la préparation des matériaux de départ et enfin la croissance elle-même.

A.1.1. Préparation des poudres de départ

Une bonne préparation des poudres de départ est nécessaire au succès d'une bonne croissance du cristal. Les principaux problèmes que l'on peut rencontrer sont soit la pureté des matériaux de départ soit la composition du mélange en regard du rapport Li/Nb. Généralement, la pureté des poudres de départ est nécessaire pour une faible absorption de la lumière ainsi qu'une faible susceptibilité au dommage optique alors que le contrôle du ratio Li/Nb est nécessaire à l'homogénéité du cristal.

Les composés de départ sont généralement Nb_2O_5 et Li_2CO_3 ou LiNO_3 . LiNbO_3 est préparé à partir de ces matériaux par une réaction à l'état solide.



Un des problèmes auquel on peut être confronté est la volatilité de Li_2O après la décomposition du carbonate associé. Afin d'y remédier, on emploie plutôt des rampes de chauffage de vitesse modérée.

On peut utiliser ainsi un protocole comme suit :

1. Li_2CO_3 et Nb_2O_5 sont séchés séparément dans un four à 150 – 200 °C pendant une nuit.
2. Les composés sont pesés puis mélangés avec soin. On place le mélange dans un creuset de platine et le tout est chauffé jusqu'à 600 °C où la réaction commence.
3. La température est augmentée de 600 à 800 °C pendant 12 h puis maintenue à cette dernière température pendant 12 h.
4. Après refroidissement, le mélange est pulvérisé et chauffé de nouveau jusqu'à 900°C.

D'autres techniques ont été également proposées [Zafir 75]. Ainsi, par exemple, on dissout par électrolyse du Nb sous forme métallique dans une solution de LiNO_3 diluée dans de l'éthanol.

A.1.2. Croissance cristalline par la technique Czochralski

La croissance de cristaux de LN par la technique Czochralski a été reportée pour la première fois par Ballman [Ballman 65] et Fedulov et collaborateurs [Fedulov 65]. Cette technique consiste en un tirage d'un cristal à partir d'un germe monocristallin au contact d'un bain en fusion. Cette technique permet d'obtenir assez rapidement des cristaux de bonne qualité, quant à la perfection et l'homogénéité, et de diamètre assez important (50 mm ou plus).

La figure A.1. montre l'appareillage couramment utilisé pour le tirage d'un cristal par voie Czochralski.

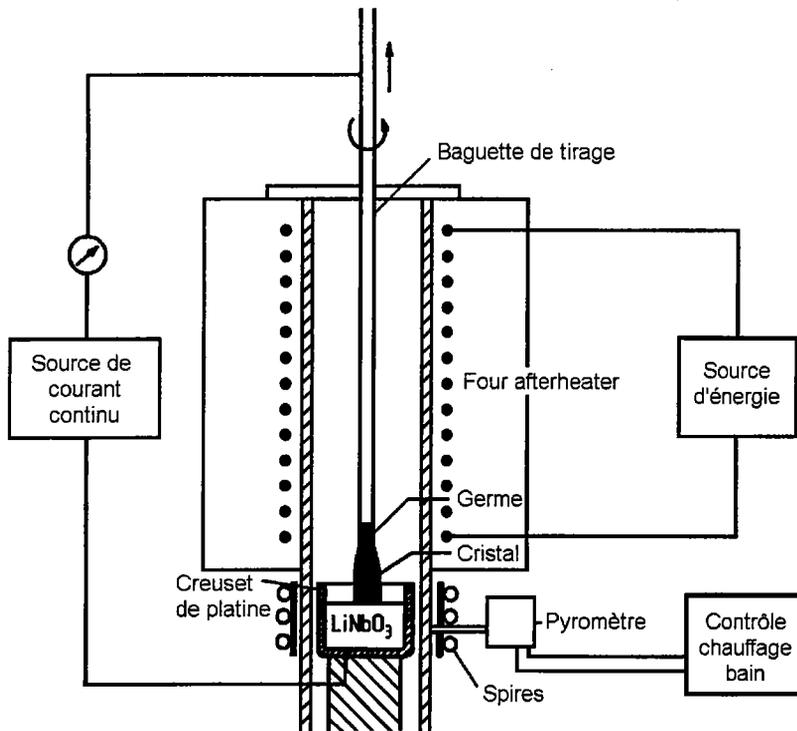


Figure A.1. – Schéma de principe du montage Czochralski

On suit généralement la procédure suivante afin d'obtenir des cristaux de LN de bonne qualité :

1. La température du bain est augmentée jusqu'à quelques degrés au dessus de la température de fusion ($1265\text{ }^\circ\text{C}$ pour la composition congruente de LN).
2. Le germe monocristallin, tournant lentement, est descendu lentement à la surface de contact du bain. Si le bain est à la bonne température, le germe fond lentement et à une vitesse décroissante de telle manière qu'il reste en contact avec la surface du bain. Si le germe ne reste pas en contact avec la surface du bain, la température du bain est trop haute. Si on observe une croissance cristalline rapide, la température du bain est trop basse.
3. Après une courte pause (typiquement 1 à 3 minutes), le tirage est effectué avec une faible vitesse axiale (environ la moitié de la valeur finale). Le nouveau cristal doit croître avec un diamètre qui est sensiblement inférieur au diamètre du germe. Cette phase de croissance n'est pas toujours mise en pratique.

4. La vitesse de croissance ainsi que la vitesse de rotation sont augmentées jusqu'à leur valeur finale. Dans la littérature, on reporte pour la croissance des cristaux de LN par tirage Czochralski une vitesse de croissance finale comprise entre 2 et 20 mm/h et de 2 à 50 tours par minute pour la vitesse de rotation finale. Le diamètre du cristal crû devrait alors diminuer. Si on désire que le cristal ait le moins de dislocations possibles, cette zone de faible diamètre que l'on peut appeler cou sera plutôt longue. Toutefois cette procédure ne permet pas de se débarrasser des dislocations se propageant le long de l'axe de tirage. Lors de la croissance de cristaux de LN, on ne réalise pas toujours les étapes 3 et 4.
5. La température du bain est lentement diminuée et le diamètre du cristal grandit. A un point déterminé par l'expérience, la diminution de la température du bain est arrêtée et le cristal atteint alors son diamètre final.
6. La croissance à un diamètre constant est maintenue jusqu'à ce que la longueur du cristal désirée soit atteinte.
7. Pour arrêter la croissance, on peut augmenter rapidement la vitesse de tirage de telle manière que le cristal ne soit plus en contact avec le bain. Toutefois de rapides changements lors de la croissance peuvent conduire à des dislocations ou même à des brisures. Pour cela, on préfère plutôt augmenter la température du bain lentement de telle manière que le diamètre du cristal diminue jusqu'à zéro.

A.1.3. Généralités sur les précautions à prendre lors du tirage d'un cristal de LiNbO₃ par Czochralski

Afin d'obtenir des cristaux de LN de qualité optimale, il faut prendre certaines précautions :

- ♣ En général, des éléments tels que Ir ou Rh sont ajoutés au platine de telle manière que les creusets deviennent plus durs et moins malléables. Toutefois, il a été prouvé que de tels creusets conduisent à une coloration des cristaux de LN. Donc en général, on préfère utiliser des creusets de Pt pur à paroi large afin d'éviter les déformations.
- ♣ On recherche si possible que le système de croissance employé soit réglé de telle manière que les gradients de température axiaux et radiaux soient les plus faibles possibles. Ainsi la température locale du bain varie peu quelque soit l'endroit considéré et reste homogène.
- ♣ On recherche également à contrôler le diamètre du cristal. Différents procédés ont ainsi été mis au point

➤ Lors de mon stage à l'Institut de Recherche pour la Physique et l'Optique de l'Etat Solide de l'Académie des Sciences de Hongrie, j'ai pu employer un système simple et ingénieux mis au point au sein du laboratoire, comme on peut le voir sur la figure A.2. [Schmidt 81]

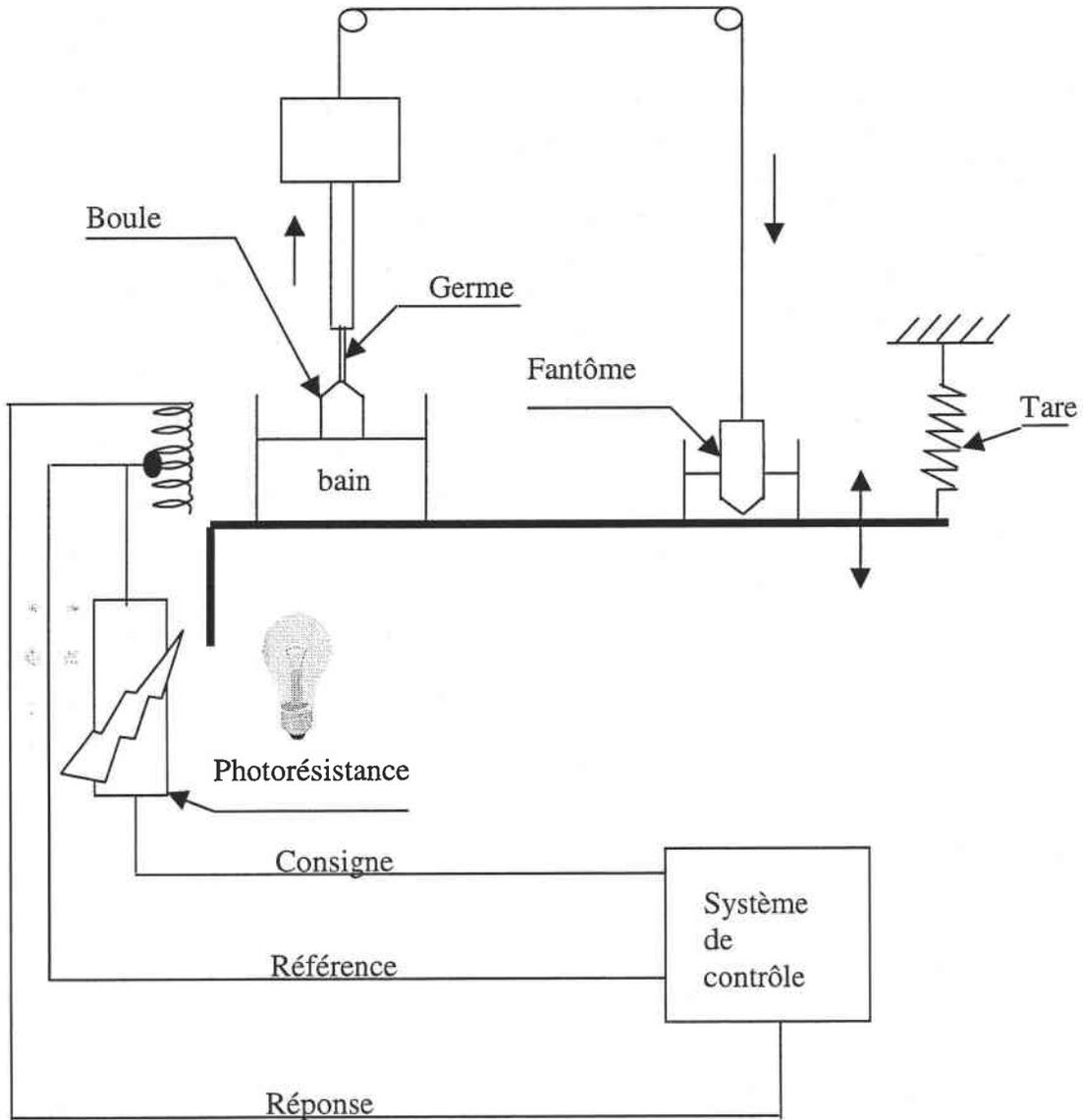


Figure A.2. – Schéma de principe du contrôle du diamètre de la boule au moyen d'une balance

Elle se base sur le principe de l'équilibre d'une balance. Dans un premier temps, on règle le ressort de la tare de telle manière qu'on arrive à l'équilibre de la balance. La photorésistance est alors éclairée par une lampe devant laquelle se trouve un écran solidaire de la balance. Cette position de l'écran correspond à la position d'équilibre et la tension

délivrée par la photorésistance correspond à la tension dite d'équilibre. Le montage est réalisé de telle manière que la perte de matière du bain, du fait de la croissance de la boule au diamètre voulu, soit compensée par la plongée du fantôme dans le liquide. Si le diamètre de la boule est inférieur à celui désiré, la balance est déséquilibrée par un excès de poids par rapport à la tare. La photorésistance n'est alors plus écrantée et la tension de consigne est inférieure à celle de référence. La tension réponse diminue et conduit à la diminution de la température du bain. Si le diamètre de la boule est supérieur à celui attendu, la balance est déséquilibrée par un manque de poids vis à vis de la tare. La photorésistance est alors moins écrantée, ce qui conduit à une tension de consigne puis de signal plus grande. Ceci a pour effet d'augmenter la température du bain. Ce système permet d'obtenir des boules de LN de diamètre constant (figure A.3.)

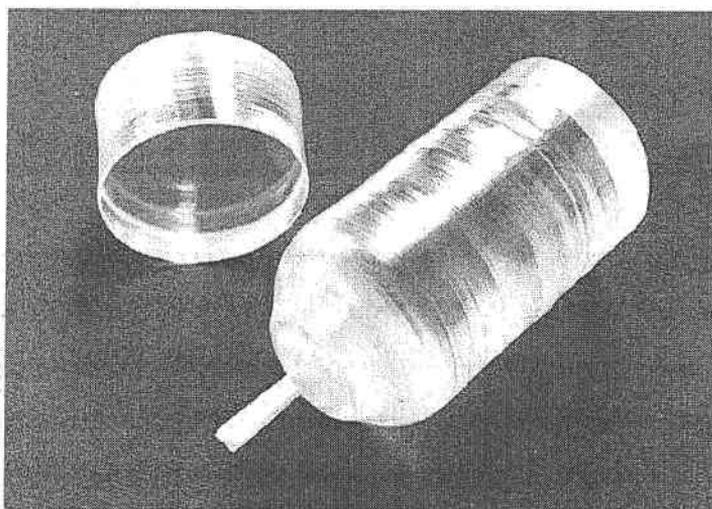


Figure A.3. – Boule de LiNbO_3 tiré par la technique Czochralski

➤ On peut également regarder le cristal à l'aide d'une caméra et en déduire à partir du signal le diamètre du cristal. Cette technique pose deux problèmes majeurs : l'angle de vue est généralement oblique et on ne voit que le diamètre le plus grand près de la face de croissance et alors le système arrête de fonctionner si le diamètre du cristal décroît rapidement. Le second problème est d'obtenir un contraste suffisant dans l'image afin de déterminer le mélange du cristal. On peut résoudre ce problème en regardant à une longueur d'onde adéquate.

➤ On peut également contrôler le diamètre du cristal en s'intéressant plus particulièrement à la courbure de la surface du bain à proximité du cristal. Ainsi en général, une surface concave émet plus qu'une surface plane alors qu'une surface convexe émet moins qu'une surface plane. Dans le cas de la croissance Czochralski, la surface du bain au

niveau du cristal a deux courbures principales de signes opposés. La somme de ces deux courbures conduit à une plus grande émissivité, donc la somme devient plus concave à mesure que le diamètre augmente [Raüber 78].

♣ Vers 1100 – 1200 °C se situe la température de Curie où le cristal passe d'une phase paraélectrique à une phase ferroélectrique. Ce changement de phase entraîne une réorganisation des cations les uns par rapport aux autres et peut conduire alors à la formation de déformations ou même de brisures. A cet effet, il est essentiel d'avoir une vitesse de refroidissement la plus lente possible.

♣ Pour certaines applications, il est nécessaire d'obtenir un cristal ferroélectrique monodomaine et à cet effet on applique un champ électrique continu pendant ou après la croissance. Ce procédé est appelé « poling » en anglais et conduit au déplacement des ions dans le cristal. Si on applique le champ électrique continu après la croissance, le cristal est chauffé lentement (≈ 250 °C/min) jusqu'à environ 20 °C au dessus de la température de Curie. On applique alors, au moyen d'électrodes de Pt, un champ électrique délivrant une intensité de 2mA/cm^2 suivant l'axe ferroélectrique z durant 30 à 60 min pendant lesquelles le cristal est lentement refroidi à 20 °C en dessous de la température de Curie à une vitesse d'environ 1 °C/min. On coupe alors le courant et on refroidit le cristal à température ambiante à une vitesse de 50 à 100 °C/min. L'application du champ doit être faite avec précaution sinon il peut se produire des dommages provenant de processus électrolytiques ou encore de la migration du Pt des électrodes. Des courants trop forts ou appliqués trop longtemps engendrent généralement des cristaux opaques et décomposés. Si on applique le champ électrique pendant la croissance, il faut que la direction de tirage soit l'axe ferroélectrique c. De plus il est nécessaire de mettre un « afterheater » afin de garder le cristal suffisamment conducteur et le plateau de température devrait être inférieur à la température de Curie afin d'éviter des phénomènes de dépolarisation (figure A.4.).

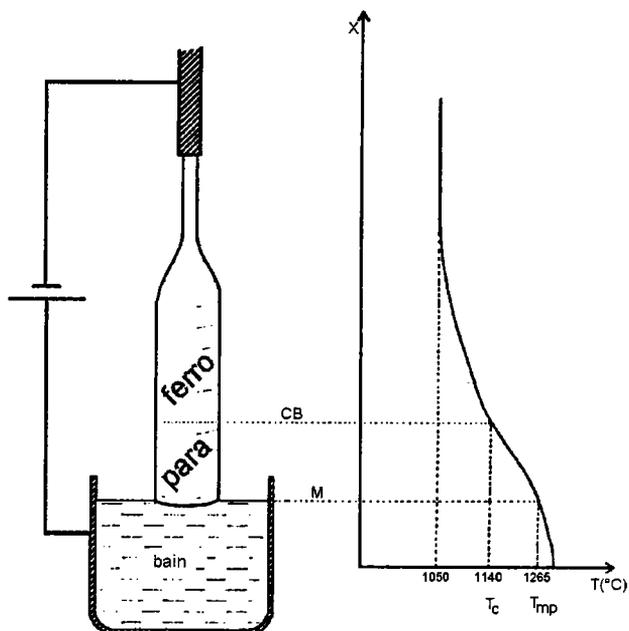


Figure A.4. – Variation de la température axiale pour l'obtention d'un cristal de LiNbO_3 de qualité par tirage Czochralski

♣ Suivant la coupe du germe monocristallin, on tente d'imposer une certaine direction de croissance à la boule. La plupart du temps, le tirage se fait suivant l'axe ferroélectrique c afin de permettre également dans le même temps le « poling ». On obtient alors une boule comme dans la figure A.5.



Figure A.5. – Représentation et sections d'une boule de LN obtenue par tirage Czochralski suivant l'axe c .

plans pyramidaux de la famille $\{10.2\}$ se coupent, il se forme dans cette direction un phénomène dit de maclage qui conduit à une inhomogénéité locale. La famille de plans $\{10.2\}$ correspond à des plans naturels de clivage. On peut noter que le site octaédrique libre est situé dans cette famille de plans à une même distance des plans d'atome de lithium et niobium. Weis et collaborateurs [Weis 85] expliquent qualitativement ce clivage en supposant que la liaison perpendiculaire à ce plan entre les ions positifs doit être faible. Par ailleurs, la méthode d'« etching » ($1 \text{ HF} + 2 \text{ HNO}_3$ à la température d'ébullition $110 \text{ }^\circ\text{C}$) permet également de déterminer le sens de l'axe ferroélectrique : après 10 minutes dans cette solution, les coupes de boule de LN montrent des figures d'attaque beaucoup plus profondes du côté négatif que du côté positif. Toutefois, on peut choisir d'autres directions de tirage (figure A.7).

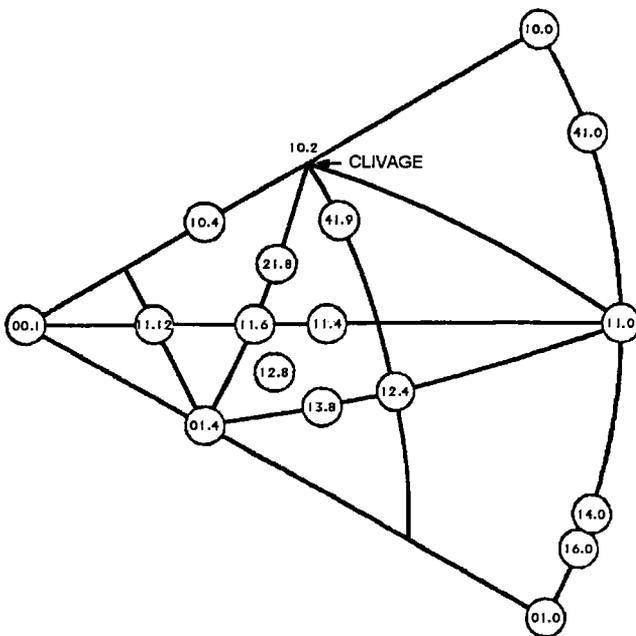


Figure A.7. – Directions de tirage essayées pour l'obtention de LN par Czochralski [Nassau 66]

♣ La méthode Czochralski ne peut être appliquée normalement que pour la composition congruente. En effet, en dehors de cette composition où la courbe du liquidus rejoint celle du solidus, des problèmes de ségrégation et d'inhomogénéité le long de l'axe de croissance conditionnent entre autres la qualité du cristal. On peut toutefois l'utiliser pour des compositions plus riches en Li mais dans ce cas, on obtient alors des cristaux de composition inférieure à celle du bain comme on peut le voir figure A.8 et de plus la composition varie à mesure que la croissance du cristal s'effectue.

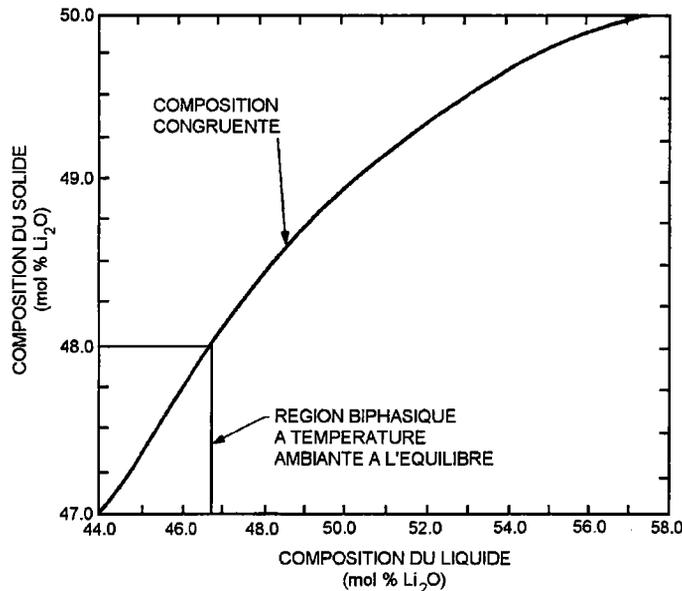


Figure A.8. – Variation de la composition du solide en fonction de la composition de LiNbO_3 [Carruthers 71]

Cette technique ne permet pas d'obtenir des cristaux de composition stœchiométrique, même avec des compositions dans le bain $X_m = 60\%$ [Malovichko 99]. A cet effet d'autres techniques ont été mises en œuvre.

A.2. Autre technique de croissance : LHPG

Nous avons développé dans les paragraphes précédents les techniques permettant d'obtenir un cristal d'une composition congruente. Toutefois on peut désirer le niobate de lithium sous une forme autre que sous forme massive : couche, fibre ... Dans ce dernier cas, il est avantageux d'utiliser la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth). Cette technique est due à R.S Feigelson [Feigelson 86] et est dérivée de la technique de la zone flottante. Cette technique est notamment utilisée au laboratoire LPCML de l'Université Claude Bernard de Lyon. On peut voir le schéma de cette technique dans la figure A.9.

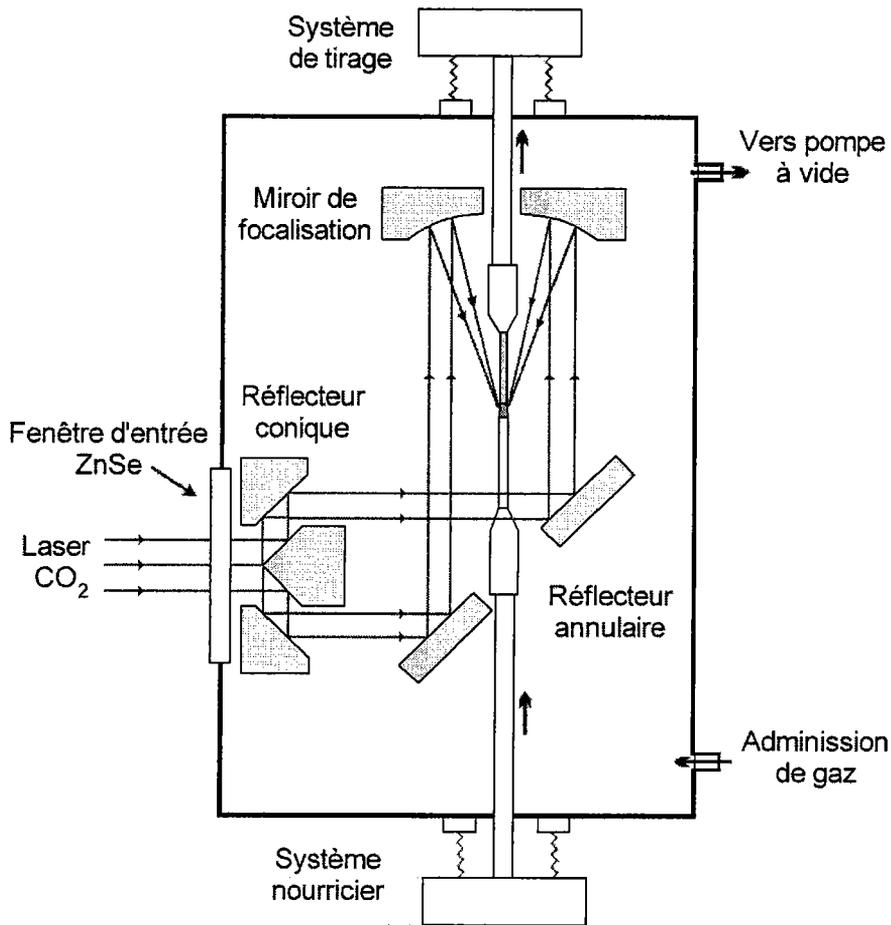


Figure A.9. – Schéma du montage LHPG

Dans un premier temps, les poudres de LN sont préparées par une réaction en phase solide, puis compactées à froid. Les pastilles obtenues sont rebroyées puis frittées sous un flux d' O_2 et enfin coupées en barreau de 1 à 2 mm^2 de section. Un laser à CO_2 est focalisé sur l'extrémité d'un barreau de poudre frittée grâce à un système de miroirs et de cônes de réflexion permettant d'obtenir un faisceau annulaire. Un germe monocristallin et orienté est alors plongé dans la zone fondue ainsi créée et maintenue en équilibre par les forces de tension superficielle. Par tirage du germe hors de la zone fondue, on obtient une fibre monocristalline de même orientation que le germe. Les fibres obtenues sont ensuite recuites environ 8 h sous 1 bar d'oxygène.

On obtient généralement une fibre de quelques centimètres de long (2 – 5 cm) et d'un diamètre de 500 μm à 1 mm.

Les avantages de cette technique sont :

- ♣ Rapidité : Les forts gradients thermiques autorisent des tirages très rapides de l'ordre de quelques cm/h.
- ♣ Pureté : L'absence de creuset limite les risques de contamination

A.3. Obtention de cristaux de composition non congruente.

Trois techniques principales d'élaboration ont été utilisées afin d'obtenir des cristaux de LN de composition riche en Li, voire stœchiométrique.

A.3.1. Technique VTE

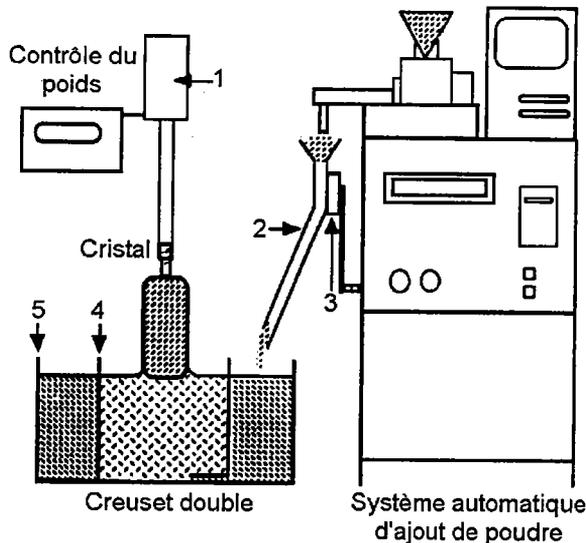
La technique d'équilibrage par transport de vapeur (en anglais Vapor Transport Equilibration d'où VTE) consiste à placer un cristal de LN, généralement de composition congruente, à proximité d'une poudre de niobate de lithium d'une composition riche en Li. Après un certain temps et une température suffisamment haute, le rapport Li/Nb du cristal s'équilibre avec celui de la poudre par des mécanismes comprenant le transport sous forme de vapeur et la diffusion à l'état solide. Cette technique a été décrite pour la première fois par Holman [Holman 78] pour obtenir des cristaux de LN de différentes compositions et le process utilisé est notamment expliqué par Bordui et collaborateurs [Bordui 92]. Ils donnent le protocole suivant :

1. On fait pousser une boule de LN par la technique Czochralski pour une composition congruente dans le bain en appliquant un champ électrique pendant la croissance.
2. On coupe les cristaux dans la boule avec des épaisseurs de l'ordre de 2 mm.
3. On prépare la poudre de LN à une composition déterminée suivant la procédure donnée précédemment. En général, on prépare 750 g de poudre pour 1 à 2 g de cristal.
4. On place la charge de poudre de LN dans un creuset de Pt ainsi que le cristal légèrement surélevé par rapport à la poudre par des supports en Pt.
5. On chauffe le tout à 1100 ± 0.5 °C. Le temps durant lequel cette étape dure dépend de la largeur et de la composition du cristal. Plus la composition de la poudre est différente de celle de la composition congruente et que le cristal est large, plus le temps dévolu est long afin d'obtenir un cristal homogène en terme de composition. Bordui et collaborateurs [Bordui 92] reportent des temps entre 60 et 400 h.
6. Finalement, on refroidit à température ambiante sur une période de 24 h.

A.3.2. Tirage Czochralski par double creuset.

Cette méthode n'est pas complètement nouvelle car elle avait déjà été proposée et étudiée il y a plus de 40 ans pour l'obtention de cristaux de Ge et de Si dopés de manière homogène en utilisant la technique du creuset flottant [Levenson 58]. Malheureusement, l'état de l'art à cette époque ne permettait pas une exploitation industrielle de cette technique. Au début des années 90, un regain d'intérêt se porta sur cette technique qui permet d'ajouter automatiquement et continûment de la poudre de LN dans le bain de LN afin de contrôler le rapport Li/Nb dans le cristal préparé. Cette technique est largement expliquée et mise en pratique dans leur laboratoire par Kitamura et collaborateurs [Kitamura 92]. Si on considère le diagramme de phase, le cristal de LN de composition proche de la stœchiométrie coexiste avec un bain riche en Li. En conséquence, un cristal de LN de composition stœchiométrique peut-être préparé à partir d'un mélange riche en Li (58 à 60 % en Li_2O). Le creuset interne est rempli du bain riche en Li_2O alors que le creuset externe est rempli d'un mélange de LiNbO_3 de composition stœchiométrique.

La figure A.10. donne une représentation schématique du montage.



1. Système de tirage 2. Tube de Pt 3. Vibrateur piézo
4. Creuset interne 5. Creuset externe

Figure A.10. - Schéma du montage du tirage Czochralski par double creuset

On peut distinguer trois parties principales dans ce montage :

- ♣ Le double creuset. Il consiste en 2 creusets concentriques avec le creuset interne utile à la croissance Czochralski en elle-même et le creuset extérieur recevant la poudre de LN de

composition stœchiométrique. Un trou percé au fond du creuset interne permet le flux du bain du creuset externe vers le creuset interne.

♣ L'appareillage de croissance. Il consiste en un appareillage de type Czochralski équipé d'un système permettant de peser le cristal crû ainsi que d'un système de contrôle de diamètre.

♣ Le système d'ajout automatique de poudre. La poudre de LN est ajoutée au creuset externe par le biais d'un système du type vis d'Archimède suivi d'un tube de Pt vibrant à l'aide d'un vibreur piezo afin d'éviter que la poudre reste collée sur les parois du tube. La vitesse de rotation de la vis d'Archimède est réglée de telle manière que l'ajout de poudre corresponde au poids de cristal préparé. Les meilleurs résultats sont réalisés avec des poudres de grain grossier .

La procédure mise en œuvre est la suivante :

1. Li_2CO_3 et Nb_2O_5 sont mélangés dans les proportions voulues et calcinés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$
2. Afin d'obtenir une poudre à grain grossier, on applique une pression de 1.5 tonne/cm^2 puis on chauffe à $1150\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'augmenter la taille des grains.
3. La poudre riche en Li_2O est placée dans le creuset interne alors que le creuset externe est rempli de poudre de LN de composition stœchiométrique.
4. Durant le chauffage, le bain riche en Li_2O du creuset interne fond le premier puis le bain du creuset externe. Lorsque le bain du creuset externe est complètement fondu, on enlève l'obturateur en Pt bouchant le trou pratiqué dans le creuset interne.
5. Le germe coupé suivant l'axe c tourne à environ $5 - 10$ tours/min et la vitesse de tirage est de 1 mm/h . Le diamètre du cristal est d'environ 40 mm . Suivant la masse de cristal crû, la poudre de LN stœchiométrique est ajoutée au creuset externe à un taux de 6 g/h . La température à laquelle on tire le cristal n'est pas précisée. Toutefois, elle doit être inférieure à la température de fusion de la composition congruente correspondant à un maximum et supérieure à la température de l'eutectique au dessous de laquelle on obtient une solution solide biphasique de LiNbO_3 et Li_3NbO_4 .

A.3.3. Croissance Czochralski avec addition de K_2O dans le bain et technique TSSG

Ces deux techniques de croissance découlent des propriétés inhabituelles des monocristaux de LN obtenus à partir d'un bain de composition congruente dans lequel K_2O a

été ajouté [Vartanyan 85]. La composition des cristaux de LN fut considérée comme stœchiométrique et l'incorporation des ions K^+ comme négligeable. De cette constatation, deux méthodes de croissance ont été mises au point afin d'obtenir des cristaux de niobate de lithium de composition stœchiométrique. La première a été mise en œuvre à l'Institut de Recherches Physiques à Ashtarak en Arménie, notamment par le Dr Kokanyan [Malovichko 93]. Les cristaux de niobate de lithium dopés chrome que nous caractérisons dans les chapitres II et III proviennent de cette source. Pour les cristaux de LN de composition non stœchiométrique, la méthode Czochralski classique fut appliquée pour des compositions dans le bain variant de $R_m = 0.9456$ (composition congruente) jusqu'à $R_m = 1.5$ où la composition du cristal tiré fut trouvée inférieure à la composition stœchiométrique. Pour le cristal stœchiométrique, on l'a obtenu à partir d'un montage Czochralski normal pour un bain de composition congruente auquel on ajouta 6 % en poids de K_2O . La seconde technique, appelée TSSG pour Top Seeded Solution Growth, a été élaborée à l'Institut de Recherche pour la Physique et l'Optique de l'Etat Solide de l'Académie des Sciences de Hongrie, notamment par Dr K. Polgár [Polgar 97]. J'ai pu me familiariser plus particulièrement à cette technique de croissance pendant un séjour de quatre mois au sein de ce laboratoire à Budapest.

Pour cette dernière, on suit la procédure suivante :

1. Les produits de départ employés sont Nb_2O_5 et K_2CO_3 (Johnson Matthey grade A1) et Li_2CO_3 (Merck suprapure). On pèse les produits suivant les proportions désirées et on les mélange. Il est à noter que, dans cette méthode, on ne fixe pas le ratio Li/Nb à celui correspondant à la congruence comme dans la technique Czochralski avec ajout de K_2O . Ainsi $0.95 < \text{Li/Nb} < 1.0$ et on peut faire varier le taux de potassium $0.20 < \text{K/Nb} < 0.38$
2. On met le mélange dans un creuset de Pt que l'on place dans un four. A ce four, on applique le programme de chauffage de la figure A.11.

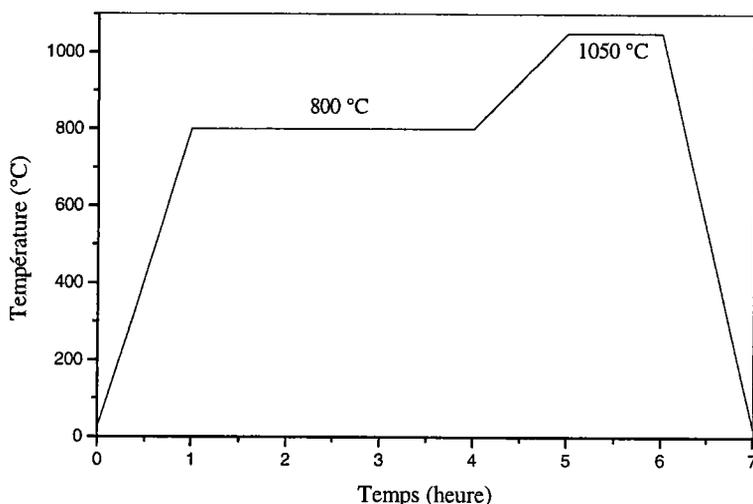


Figure A.11. – Programme de chauffage

3. Pour le tirage, on utilise un appareillage de type Czochralski avec le contrôle du diamètre par une balance comme décrit précédemment. Pour la croissance d'un cristal de 18 mm de diamètre, on applique une vitesse de tirage de 0.2 mm/h et une vitesse de rotation de 6 tours par minute. Contrairement à la procédure de tirage Czochralski, le tirage du cristal à diamètre constant ne s'effectue pas à température constante. Ainsi la croissance commence à 1075 °C et on refroidit petit à petit la solution jusqu'à 1050 °C. De plus, pour obtenir des cristaux de bonne qualité, on doit avoir un fort gradient de température au dessus de la solution : 200 – 700 °C/cm.

Cette dernière méthode donne les résultats suivants :

- ♣ On constate un changement abrupt dans l'apparence de la boule après un tirage de 27 – 30 % de la charge initiale : la boule n'est plus transparente ni monocristalline. La concentration en K^+ des parties transparentes et opaques a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique. On constate que la teneur en potassium de la partie transparente est faible (10^{-4} atome/atome ou moins) alors que la teneur en K^+ de la partie transparente correspond à la concentration trouvée dans le résidu du bain.

- ♣ Pour une coupe de la boule perpendiculaire à l'axe c, on constate le même faceting suivant les trois plans pyramidaux $\{10.2\}$ comme pour les échantillons de LN préparés avec la composition congruente.

- ♣ On peut noter des micro-inclusions au niveau des zones de recouvrement des 3 plans de faceting. Une analyse de ces zones au moyen d'une microsonde électronique révèle un accroissement de la concentration en K^+ . Ces inclusions ont été assignées comme des parties

du solvant riche en K piégées dans la boule et seraient alors responsables des traces de K^+ trouvées dans la boule par analyse macrochimique.

♣ Une caractérisation de la composition, suivant la technique de la bande d'absorption UV, d'un échantillon provenant de la partie transparente a montré un décalage du coefficient d'absorption à 20 cm^{-1} vers le bleu par rapport à un échantillon congruent, ce qui indique un cristal avec une composition riche en Li. De plus ce décalage vers le bleu est largement plus grand que celui enregistré pour des boules tirées de bain $R_m = 1, 1.1$ ou 1.2 , ce qui indique une composition très proche de la stœchiométrie.

♣ Cette dernière caractérisation a été effectuée pour des échantillons provenant de la partie haute et basse de la zone transparente de la boule. On trouve alors les mêmes valeurs pour ces deux échantillons, ce qui indique une bonne homogénéité axiale de la composition. De ce fait, on en déduit que la composition stœchiométrique était déjà atteinte en début de croissance et que l'enrichissement en K du bain pendant la croissance n'affecte pas la composition du cristal.

♣ Le cristal obtenu a été également caractérisé par absorption infrarouge afin de déterminer les bandes de vibration OH. Dans un cristal congruent, on détecte une large bande ($\Gamma \approx 30 \text{ cm}^{-1}$) ainsi qu'un pic fin à 3466 cm^{-1} et d'autres satellites de moindre intensité à plus haute énergie. Uniquement le pic fin à 3466 cm^{-1} reste présent. Cette propriété pourrait être prise comme une possibilité qualitative simple de caractérisation de la composition.

En conclusion, Polgar et collaborateurs [Polgar 97] affirment que le processus doit plutôt être considéré comme une solution (ou flux) à haute température que comme un bain dopé au potassium, comme le propose Malovichko et collaborateurs [Malovichko 93]. Ils avancent les raisons suivantes :

- ♣ K^+ n'entre pratiquement pas dans le cristal
- ♣ La température de cristallisation est plus basse que le point de fusion à composition congruente de plus de $150 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ♣ Pendant la croissance, la température de l'interface doit être diminuée, ce qui n'est pas le cas dans un tirage à partir d'un bain.

A.3.4. Comparaison des différentes techniques de croissance élaborées pour obtenir de cristaux de LiNbO_3 de composition proche de la stœchiométrie.

Trois techniques de croissance sont employées en vue d'obtenir des cristaux de composition dite « stœchiométrique ». Toutefois, la littérature ne permet pas de discerner la meilleure technique pour obtenir un cristal de LN le « plus » stœchiométrique ou possédant la meilleure qualité optique. Le tableau A.1. donne des avantages ainsi que des désavantages de ces différentes techniques de croissance

Techniques	Avantages	Désavantages
TSSG ou croissance Czochralski avec addition de K_2O	+ Pas de problèmes particuliers concernant les dimensions du cristal + Emploi d'un appareil de tirage Czochralski classique	- Possibilité d'inclusions de potassium dans le cristal - Coefficient de ségrégation du dopant varie suivant les conditions expérimentales - Rampe de température lors de la croissance
VTE	+ Même concentration du dopant dans le cristal de départ et final + Pas d'inclusions d'impuretés + Processus à température constante	- Nécessité d'échantillons fins (quelques millimètres) sinon inhomogénéité
Double Creuset	+ Pas de problèmes particuliers concernant les dimensions du cristal + Pas d'inclusions d'impuretés + Tirage du bain à température constante	- Technique sensible à la taille du grain de la poudre rajoutée en cours de croissance - Coefficient de ségrégation du dopant varie suivant les conditions expérimentales

Tableau A.1 – Comparaison des différentes techniques de croissance pour obtenir des cristaux de niobate de lithium stœchiométriques.

Annexe B

Caractérisation de la composition

B.1. Caractérisation de la composition d'un cristal de LiNbO_3 pur

Une détermination directe de la composition des échantillons de LN peut-être réalisée par analyse chimique [Grabmaier 85] mais la précision est médiocre (inférieure à 0.2 %) à cause de la différence des masses atomiques de Li et Nb et de la difficulté de dissoudre les cristaux de LN. L'analyse thermique différentielle donne des valeurs semi-qualitatives qui permettent de situer approximativement la composition par rapport à la composition congruente. Ces méthodes d'analyse sont destructives pour l'échantillon et de ce fait peu favorables, surtout lorsqu'il s'agit de caractériser un même et seul échantillon pour plusieurs études.

B1.1. Méthodologie

On peut par contre déterminer la composition des échantillons de manière précise et non destructive en mesurant les propriétés physiques qui dépendent fortement du rapport Li/Nb dans le cristal. La caractérisation de la composition a fait l'objet de nombreuses études [Wöhlecke 96] et nous nous intéressons plus particulièrement ici au travail fait par le Dr K. Chah dans son mémoire de thèse [Chah 97].

La méthodologie utilisée est la suivante. On appelle g la grandeur physique mesurée, servant à la détermination de X_c . A priori g peut dépendre d'autres paramètres que X_c . Pour qu'une méthode soit valable, il s'agit de s'assurer que les autres paramètres sont indépendants de X_c (relation univoque entre g et X_c). De plus pour des raisons de commodité et de précision d'exploitation des résultats, il est préférable que g dépende linéairement de X_c .

Dans ce cas, la sensibilité de la technique est une constante S définie par :

$$S = \frac{\delta g}{\delta X_c} = \frac{\Delta g}{\Delta X_c}$$

Avec δg la variation de la grandeur physique g dans la gamme de composition δX_c considérée, Δg l'incertitude absolue sur la détermination de g et ΔX_c l'incertitude absolue sur la détermination de X_c . Cette quantité S ne permet pas de comparer les différentes techniques entre elles. Aussi il a été choisi le facteur de résolution d'une technique donnée pour la détermination de la composition X_c qu'on définit par :

$$F = \frac{\delta g}{\Delta g} = \frac{|g_c - g_{st}|}{\Delta g}$$

Où g_c et g_{st} sont les valeurs de g pour les composés congruent et stœchiométrique respectivement. Plus F sera grand, plus la méthode sera fiable.

B1.2. Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation de la composition ont été envisagées :

1. Température de Curie (T_c). Si on considère le diagramme de phase, on constate que la température de Curie, où le cristal passe d'une phase paraélectrique à ferroélectrique, augmente à mesure que la quantité de Li_2O augmente. On peut donc envisager un échantillonnage à partir de cette technique. Cette méthode n'est pas retenue car, étant donné l'ordre de grandeur des températures, on peut encourir une détérioration des échantillons ainsi que la création de lacunes.
2. Indices de Réfraction. Bergman et collaborateurs [Bergman 68] ainsi que Schlarb et collaborateurs [Schlarb 93] ont montré que l'indice extraordinaire (n_e) dépend fortement de la composition alors que l'indice ordinaire (n_o) reste pratiquement constant. A l'aide de l'équation de Sellmeier généralisée, on peut exprimer l'indice de réfraction en fonction de la composition pour une longueur d'onde donnée.
3. Biréfringence. En tenant compte des remarques établies pour l'indice de réfraction, on peut également relier la composition à la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$.
4. Température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique. L'accord de phase est réalisé si les indices extraordinaire et ordinaire des deux ondes de pulsation ω et 2ω respectivement sont égaux ; c'est à dire $n_e(2\omega) = n_o(\omega)$. A cause des dépendances différentes en température des deux indices, cette relation peut être réalisée pour plusieurs longueurs d'ondes λ dans LN en adaptant la température du cristal. Cette température est appelée température d'accord de phase (T_{pm}). Puisque la biréfringence du cristal dépend fortement de la composition, il en est de même pour la T_{pm} .
5. SNCFD ou doublage de fréquence spontané non colinéaire. Comme pour la technique de génération de seconde harmonique, cette méthode utilise le fait que les indices de réfraction et par conséquent les conditions d'accord de phase sont influencés par la variation de la composition. Les paramètres d'accord de phase pour tous les effets non

linéaires peuvent être calculés à partir des conditions de conservation de l'énergie et du moment.

6. Largeur des pics RPE de Fe^{3+} . L'ion Fe^{3+} présent dans le matériau sous forme d'impuretés (quelques ppm) présente une résonance très intense qui est sensible aux changements dans le gradient de champ local. Pour un cristal de LN pauvre en Li, on observe un élargissement de la raie : la détermination de la largeur ΔB permet de vérifier la qualité du cristal et de déterminer la composition du cristal [Malovichko 86 93]
7. Absorption optique. La position de l'absorption fondamentale UV est un moyen sensible pour déterminer la composition des cristaux de LN [Földvari 84]. Ainsi un déplacement prononcé vers le bleu apparaît quand la concentration en Li augmente dans le cristal.
8. Paramètres de maille. Les paramètres de maille et la densité des échantillons de niobate de lithium dépendent fortement de la composition des échantillons [Lerner 68, Malovichko 95]. Ces deux grandeurs diminuent quand la composition de l'échantillon s'approche de la composition stœchiométrique.
9. Constante diélectrique. Une variation de la composition du matériau entraîne une variation de la polarisation ionique et plus généralement des éléments du tenseur diélectrique. Toutefois les études menées montrent une dépendance non monotone en fonction de la composition du bain et donc du cristal ainsi qu'une incertitude absolue relativement grande vis à vis de la variation de la grandeur mesurée entre des échantillons congruents et stœchiométriques. Cette technique n'est pas retenue pour déterminer la composition d'un cristal.
10. Largeur des pics Raman. Nous avons utilisé cette technique pour caractériser la composition de nos échantillons. Cette méthode est plus amplement détaillée par la suite.

Enfin, on peut résumer ces différentes techniques dans le tableau suivant.

Technique	g	g _c	g _{st}	Δg	F	ΔX _c (mole %)
Tpm	Tpm (°C)	4.1	240	4	59	0.03
Indice de réfraction	n _e à 633 nm	2.2017	2.1869	10 ⁻³	14.8	0.1
Biréfringence	Δn	0.0829	0.0669	2 10 ⁻³	8	0.3
SNCFD	φ _{air} (°)	g _{inf} = 0	15	15	30	0.09
RPE	B (mT)	45.8	3.8	0.5	84	0.02
Absorption UV	λ ₂₀ (nm)	319.1	303.1	0.5	32	0.06
Paramètre de maille (v)	V (Å ³)	318.44	318.05	0.07	6.9	0.2
Raman	Γ (cm ⁻¹)	10.747	6.486	0.14	30.46	0.05

Tableau B.1. – Evaluation des différentes techniques de détermination de la composition suivant [Chah 97]

De ce tableau, on constate que la Tpm, la RPE, le Raman, l'absorption UV sont très sensibles et permettent d'évaluer la composition des échantillons avec une incertitude inférieure à 0.06 mole % Li₂O. Par contre, l'évaluation de la composition par l'indice de réfraction, la biréfringence ou le paramètre de maille donne une faible précision sur la composition et ne sont pas à retenir.

B1.3. Caractérisation par la largeur à mi-hauteur de la raie Raman

Parmi ces techniques, nous avons choisi plus particulièrement le Raman disponible au sein du laboratoire.

Une dépendance linéaire de la largeur à mi-hauteur (Γ) des raies Raman avec la composition a été observée [Schlarb 93 b]. Le choix se porte généralement sur les raies E et A₁ à 153 cm⁻¹ et 876 cm⁻¹ [Malovichko 93, Schlarb 93 b] mesurables dans les configurations Z(YZ)X et Z(YY)X respectivement car elles ne montrent que de faibles dispersions directionnelles et sont bien résolues et ne recouvrent pas d'autres raies.

Les expériences de diffusion Raman sont effectuées à l'aide d'un spectromètre SPEX. Il est équipé d'un double monochromateur et d'un photomultiplicateur de type RCA C31034 refroidi par effet Peltier. L'ensemble spectromètre et acquisition des données est géré par un

système de contrôle SPEX DATAMATE. La lumière excitatrice est fournie par un laser SPECTRA PHYSICS à argon ionisé. On utilise la raie verte à 5145 Å dont la puissance est fixée à 300 mW. Pour l'enregistrement des spectres, on adopte la géométrie de la diffusion à angle droit.

A partir de cristaux de LN dont on a déterminé la composition par d'autres méthodes, on peut enregistrer le spectre suivant si on se focalise sur la raie à 153 cm⁻¹ pour des échantillons standard de composition 48.6 et 48.8 mole % Li₂O. On constate que le maximum de cette raie varie peu alors que la largeur diminue lorsqu'on augmente la quantité de Li dans le cristal.

Dans la littérature, la raie à 153 cm⁻¹ est associée à la vibration de l'ion Li [Kojima 93, Ridah 97]. Des calculs récents [Caciuc 00] tendent plutôt à associer cette raie à une vibration Nb – O. La diminution de la largeur de la raie à 153 cm⁻¹ peut être interprétée comme la diminution de la concentration des niobium en site Li, ce qui entraîne une structure plus ordonnée, lorsque la composition du cristal s'approche de la composition stœchiométrique. Dans un cristal non stœchiométrique, les modèles de structure lacunaire proposent que des Nb occupent des sites Li. Dans ce cas, la symétrie de translation est brisée de sorte que la vibration du phonon correspondant n'est plus homogène : la raie associée subit alors un élargissement. Si on tend vers la composition stœchiométrique, la raie aura alors tendance à s'affiner. ☼

Finalement, on peut obtenir par la méthode des moindres carrés une relation linéaire entre Γ et X_c suivant notre mode opératoire :

$$\Gamma = -2.60028 X_c + 136.5504$$

$$\text{soit } X_c = 52.51 - 0.3846 \Gamma$$

On obtient alors une courbe d'étalonnage comme représentée dans la figure B.1. qui nous permet de déterminer la composition de différents échantillons de LN.

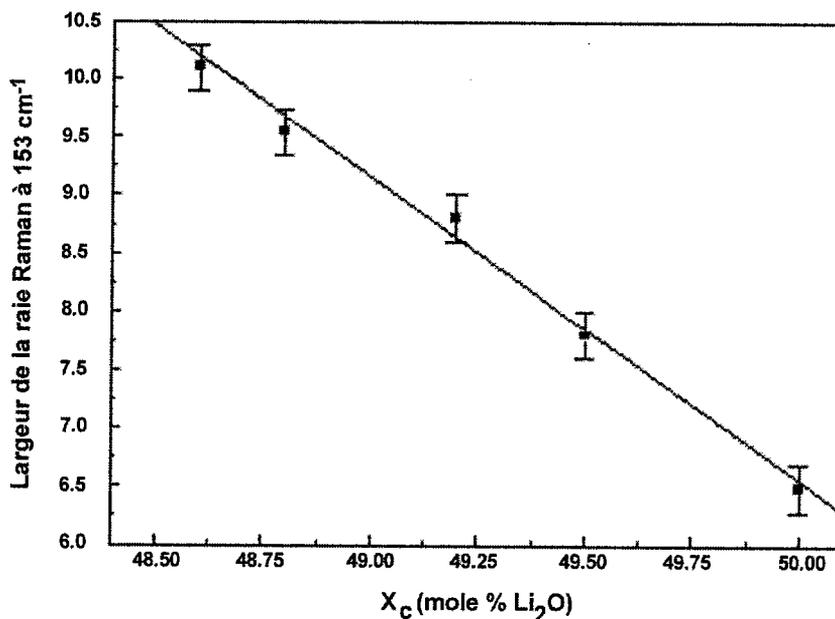


Figure B.1. – Courbe d'étalonnage Raman

B.2. Caractérisation de la composition d'un cristal de LiNbO_3

dopé chrome

B.2.1. Méthodologie

Ces méthodes d'évaluation de la composition ne sont valables que pour des cristaux de LN purs. Donc il est essentiel de voir si ces méthodes, et tout particulièrement la caractérisation par la largeur des raies Raman, reste valable si on dope le cristal avec des ions tels que Cr^{3+} par exemple.

La méthode est considérée comme valable si la grandeur mesurée g ne dépend que de la composition du cristal X_c et non pas de la concentration en Cr. Ainsi il a été reporté [Polgar 86] que de faibles concentrations en dopant n'ont pratiquement pas d'influence sur la composition du cristal. On peut donc s'attendre à ce que la méthode de caractérisation de la composition reste correcte pour de faibles concentrations en chrome. Toutefois il reste à définir la notion de faible concentration en chrome car cette dernière n'est relative qu'à la composition du cristal et donc à la concentration de défauts intrinsèques du cristal de LN. De plus cette analyse est fortement dépendante du modèle de structure lacunaire envisagé ainsi

que du processus de compensation de charge proposé pour l'ajout de chrome dans le cristal de LN.

L'ajout de Cr peut avoir deux effets :

- ♣ Un effet indirect sur g . Dans ce cas, la technique peut être tout de même retenue et on détermine alors la composition « apparente » du cristal dopé $\bar{X}c$.
- ♣ Un effet direct sur g . Dans ce cas il n'y a plus de relation univoque entre g et Xc et la technique doit être écartée.

B2.2. Caractérisation par la largeur à mi-hauteur de la raie Raman

Afin de déterminer la viabilité de la technique de détermination de la composition dans le cas des cristaux dopés, des études ont été menées en comparant les valeurs de g déterminées pour un cristal faiblement dopé et son cristal de référence provenant de la même composition de bain ainsi que l'évolution de g en fonction de la concentration en chrome.

On obtient les résultats suivant :

1. Concernant l'effet de la concentration pour des échantillons tirés d'un bain avec la même composition, on constate une évolution non monotone de la largeur à mi-hauteur de la raie Raman. Pour une composition congruente, il apparaît que, pour une concentration croissante de chrome dans le bain, la largeur de la raie augmente jusqu'à une certaine valeur de la concentration puis diminue alors que pour un bain plus riche en Li, on observe les tendances inverses. De plus, cette valeur de la concentration en Cr correspondant à un changement de comportement de Γ diminue à mesure que la composition du bain est riche en Li.
2. Concernant l'effet de la composition pour une faible concentration en chrome, on constate que l'évolution de Γ est monotone et similaire à celle des composés purs (figure B.2.). De plus on constate que, pour une composition de bain pauvre en Li ($R_m < 1$), les cristaux dopés présentent une composition apparente supérieure aux cristaux purs. Cet écart s'annule pour des compositions du bain riches en Li

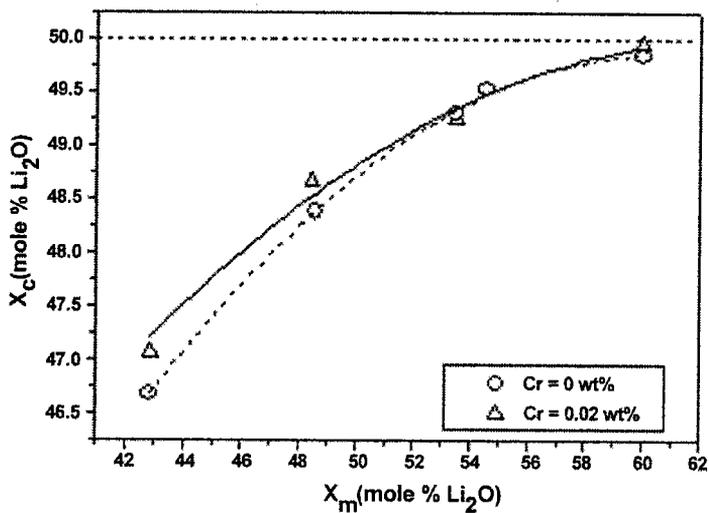


Figure B.2. - Effet de la composition sur la largeur des raies Raman pour un cristal de LN pur et dopé [Chah 97]

On peut expliquer ces comportements comme suit:

1. Concernant l'effet de la concentration pour les cristaux obtenus à partir de bain pauvre en Li comme dans le cas de la composition congruente, Γ diminue pour l'intervalle correspondant aux faibles concentrations en chrome : le cristal apparaît plus ordonné et la composition apparente augmente et est supérieure à celle du cristal pur. Dans ce cas, la concentration des défauts intrinsèques est supérieure à l'ordre de grandeur de la concentration en Cr. L'ajout du Cr induit alors une faible modification de la composition : la détermination de la composition par la largeur de la raie Raman reste correcte. Pour des concentrations en chrome supérieures à la concentration de défauts intrinsèques, l'effet de l'ajout du chrome n'est plus négligeable et devient prédominant. Dans ce cas la technique de détermination de la composition n'est plus valable.
2. Concernant l'effet de la concentration pour les cristaux de LN obtenus à partir de bain riche en Li proches de la composition stœchiométrique ($X_m = 54.54$ % dans notre cas), Γ diminue pour l'intervalle correspondant aux faibles concentrations en chrome : l'effet direct du chrome est alors prédominant. Il conduit alors à l'élargissement des raies car la structure devient moins ordonnée.
3. Concernant l'effet de la composition du bain pour de faibles concentrations en chrome, on constate, pour les compositions pauvres en Li ($R_m < 1$), les cristaux dopés ont une composition apparente supérieure à celle des cristaux purs. Il semble alors que les faibles concentrations en chrome semblent améliorer l'ordre du cristal.

Finalement il apparaît que :

♣ L'effet indirect du chrome se manifeste pour des concentrations inférieures à la concentration des défauts intrinsèques (antisites Nb_{Li} dans [Chah 97]). Il induit une faible modification de la composition : la détermination de la composition en fonction de la largeur de la raie Raman reste alors valable.

♣ L'effet direct prend de l'importance quand la concentration de Cr est supérieure à la concentration des défauts intrinsèques. Il agit directement sur la grandeur mesurée et masque les effets dus à la variation de la composition du cristal : on ne peut plus alors déterminer correctement la composition du cristal de LN dopé.

♣

♣

♣

♣

Annexe C

Etude radiospectroscopique
des cristaux de
 $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

C.1. Généralités sur la RPE

Une substance paramagnétique peut être définie comme un matériau ne possédant pas de moment magnétique résultant en l'absence d'un champ magnétique externe mais qui en acquiert un dans la direction d'un champ appliqué. Ce moment résultant peut être dû en partie à des dipôles induits qui n'apparaissent que sous l'action du champ appliqué et qui résultent du mouvement des électrons des atomes. Dans tous les cas, cela donne lieu à un moment induit négatif (un moment antiparallèle au champ appliqué) et donc au diamagnétisme. Superposé à cet effet, il peut se trouver un moment induit positif donnant lieu alors au paramagnétisme. Une classe importante des substances paramagnétiques, qui nous concerne plus particulièrement dans notre étude, consiste en des matériaux qui possèdent des atomes ou ions ayant des moments magnétiques permanents. En l'absence d'un champ magnétique appliqué, les dipôles sont orientés au hasard de telle manière que le matériau ne possède pas de moment magnétique. Sous l'action d'un champ magnétique, une réorientation des dipôles s'opère de telle manière que la substance acquiert alors un moment magnétique résultant. Ces dipôles magnétiques permanents sont directement reliés au moment angulaire par :

$$\mu = \gamma \mathbf{G} \quad (\text{C.1})$$

avec μ le moment magnétique du dipôle, γ le rapport gyromagnétique et \mathbf{G} le moment angulaire. En présence d'un champ magnétique \mathbf{H} , le dipôle perçoit un couple $\mu \wedge \mathbf{H}$ et l'équation de mouvement du moment angulaire est :

$$d\mathbf{G}/dt = \mu \wedge \mathbf{H} = \gamma \mathbf{G} \wedge \mathbf{H} \text{ ou encore } d\mu/dt = \gamma \mu \wedge \mathbf{H} \quad (\text{C.2})$$

La solution de cette équation conduit à un mouvement de précession du moment μ autour du champ \mathbf{H} à la vitesse angulaire $\omega = \gamma H$.

Dans le cas des expériences de résonance, on ajoute au champ magnétique statique \mathbf{H}_0 un champ magnétique micro-ondes \mathbf{H}_1 d'amplitude H_m et polarisé circulairement dans le plan perpendiculaire à \mathbf{H}_0 ($H_m \ll H_0$).

Si on choisit que \mathbf{H}_0 soit suivant l'axe z , on peut alors écrire le champ magnétique sous la forme :

$$\mathbf{H} = H_m (\cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega_1 t) \mathbf{e}_y) + H_0 \mathbf{e}_z \quad (\text{C.3})$$

avec ω_1 la fréquence de rotation de \mathbf{H}_1 dans le plan xOy .

Si on opère un changement de coordonnées du repère xyz au repère mobile $x'y'z$ qui tourne autour de z à la vitesse angulaire ω_1 avec l'axe x' le long de \mathbf{H}_1 , l'équation de mouvement devient :

$$(d\mu/dt)_{x'y'z} = (d\mu/dt)_{xyz} - \mu \wedge \omega_1 \mathbf{e}_z = \gamma \mu \wedge \mathbf{H} - \mu \wedge \omega_1 \mathbf{e}_z = \gamma \mu \wedge (\mathbf{H} - \omega_1 \mathbf{e}_z) \quad (\text{C.4})$$

En notant $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} - \omega_1 \mathbf{e}_z$, le moment magnétique du dipôle μ exécute toujours un mouvement de précession mais cette fois autour de \mathbf{H}_{eff} à une vitesse angulaire $\omega_2 = \gamma H_{\text{eff}}$.

Dans le cas spécial de la résonance, $\omega = \omega_2$ et le champ effectif se résume alors à \mathbf{H}_1 et μ a alors un mouvement de précession autour de \mathbf{H}_1 .

Dans le cas où le moment magnétique caractérise une particule de spin $S = 1/2$ et que celui-ci est dirigé à l'instant initial suivant \mathbf{H}_0 , le cône de précession autour de \mathbf{H}_1 se réduit à un plan. Dans le cas de la résonance, le moment magnétique oscille suivant les directions $+z$ et $-z$.

Ce phénomène de résonance correspond à la décomposition des niveaux électroniques dans un champ magnétique pour donner des sous-niveaux Zeeman. La différence d'énergie entre deux sous-niveaux Zeeman correspond à $g \beta H_0$ (β le magnéton de Bohr et H_0 le champ magnétique statique et g une constante appelée le facteur de Landé). Les règles de sélection de la RPE imposent pour le nombre quantique magnétique électronique $\Delta M = \pm 1$ et pour le nombre quantique magnétique nucléaire $\Delta m = 0$.

La condition de résonance impose alors que

$$h\nu_1 = g \beta H_0 \quad (\text{C.5})$$

où ν_1 est la fréquence du champ magnétique de haute fréquence H_1 .

Dans le cas d'une substance contenant plusieurs centres paramagnétiques, on considère plutôt le vecteur magnétisation $\mathbf{M} = \sum_i \mu_i$.

Afin de déterminer la position des différentes raies RPE, on utilise le spin-Hamiltonien que l'on écrit sous la forme

$$H = \beta \mathbf{B} g S + \sum_{kq} (b_k^q \mathbf{O}_k^q + c_k^q \mathbf{Q}_k^q) \quad \text{avec } k \leq 2S+1 \text{ et } -k \leq q \leq k \quad (\text{C.6})$$

avec β le magnéton de Bohr, \mathbf{B} le champ magnétique statique, g le facteur de décomposition spectroscopique, S est le spin électronique total du centre paramagnétique, b_k^q et c_k^q sont les paramètres du champ cristallin, \mathbf{O}_k^q et \mathbf{Q}_k^q sont des tenseurs irréductibles des opérateurs du spin de l'électron.

On peut distinguer deux types de couplage en RPE :

♣ Le couplage fin : lorsque l'atome ou l'ion paramagnétique se trouve dans un cristal, il subit l'effet des ions ou atomes environnants que l'on appelle champ cristallin. Ce champ de nature essentiellement électrostatique n'interagit pas directement avec les spins des électrons non couplés et ne peut pas lever la dégénérescence de spin des niveaux électroniques. Toutefois, lorsque ce champ cristallin s'accompagne d'un couplage spin-orbite, la dégénérescence de spin peut être levée partiellement ou totalement en l'absence de champ magnétique extérieur.

♣ Le couplage hyperfin : c'est le couplage de type magnétique entre l'électron à spin non couplé et le spin du noyau correspondant.

Il est intéressant de connaître le nombre de raies que peut donner à priori un centre paramagnétique sous l'action d'un champ magnétique orienté dans une direction quelconque. Dans le cas d'un cristal appartenant au groupe d'espace $R3c$ comme le niobate de lithium, un centre paramagnétique situé dans une cavité octaédrique peut avoir une symétrie locale C_3 ou abaissée à C_1 s'il est affecté dans son proche environnement par un défaut. Dans le cas d'un centre C_1 , celui-ci a deux partenaires magnétiquement non équivalents qui peuvent se transformer l'un en l'autre par une rotation de 120° et 240° autour de l'axe z . En tenant compte de l'effet de la chiralité qui augmente la levée de dégénérescence des niveaux électroniques, un centre paramagnétique C_1 donnera donc 6 raies pour chaque transition de résonance quelle que soit l'orientation du champ magnétique. Pour un centre C_3 , on peut obtenir soit une raie ($S < 2$) ou deux ($S \geq 2$) pour chaque transition de résonance. Toutefois, étant donné les différents couplages et interactions intervenant dans une expérience de RPE, les raies résultantes sont d'intensités variables et peuvent survenir à différente intensité du champ magnétique.

Pour observer les raies de RPE, il faut que les électrons des centres soient non couplés. En considérant les ions en présence dans le cristal de LiNbO_3 , Li^+ , Nb^{5+} et O^{2-} ne peuvent être détectés directement par RPE au contraire des cations tels que Cr^{3+} ou Fe^{3+} .

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'ion Cr^{3+} qui a pour nombres quantiques $L = 3$, $S = 3/2$ dont le niveau électronique de l'ion libre 4F donne le niveau fondamental 4A_2 sous l'effet d'un champ cristallin octaédrique.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de cristaux de niobate de lithium dopé Cr^{3+} par RPE. Il est à noter que cette étude est menée sur les mêmes échantillons que ceux analysés par des techniques optiques dans le paragraphe III.1.

C.2. Etude expérimentale

Cette partie se base essentiellement sur l'article de Malovichko et al. [Malovichko 99].

La figure C.1. représente les spectres RPE du cristal $X_c = 49.85\%$ [Cr^{3+}] = 0.055 at. % pour différentes orientations du champ magnétique $B//x$, $B//y$ et $B//z$.

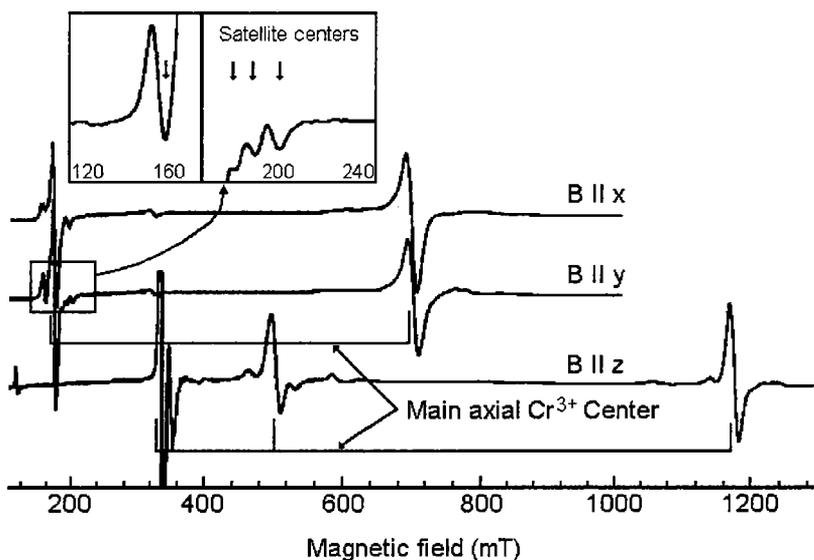


Figure C.1. – Spectres RPE du Cr^{3+} dans LN pour $B//x$, $B//y$ et $B//z$ à $T = 4.2\text{ K}$ pour un cristal $X_c = 49.85\%$ [Cr^{3+}] = 0.055 at. % d'après [Malovichko 99]

Les spectres se résument en deux pics intenses pour $B//x$ ou $B//y$ et trois pics intenses pour $B//z$. Comme les raies principales ne changent pas pour $B//x$ et $B//y$, ils appartiennent à un centre axial, donc de symétrie C_3 . Ce centre paramagnétique provient d'un centre Cr^{3+} avec $S = 3/2$. Pour un cristal congruent dopé avec 0.8 % de chrome, Rexford et collaborateurs. [Rexford 70] ont enregistré le spectre RPE pour $B//x$. Ils retrouvent les deux pics principaux et les assignent à des transitions du moment magnétique $M \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ pour la raie vers 180 mT et $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ pour la raie vers 700 mT. Si on regarde attentivement la figure C.1. aux environs de 180 mT, on constate que les raies sont inhomogènes et que d'autres raies peuvent être également détectées qui seraient dues à des centres satellites.

Afin de mieux caractériser les différents centres Cr^{3+} dans le niobate de lithium, il est intéressant de renouveler cette expérience pour des échantillons de même composition ou de même concentration en chrome pour un champ magnétique appliqué dans une direction

donnée, par exemple B//x ou B//y. On peut ainsi déterminer l'effet direct des défauts intrinsèques ou des défauts extrinsèques respectivement.

La figure C.2. présente l'effet de la composition pour différents cristaux contenant $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. \%}$ pour un champ magnétique orienté suivant y.

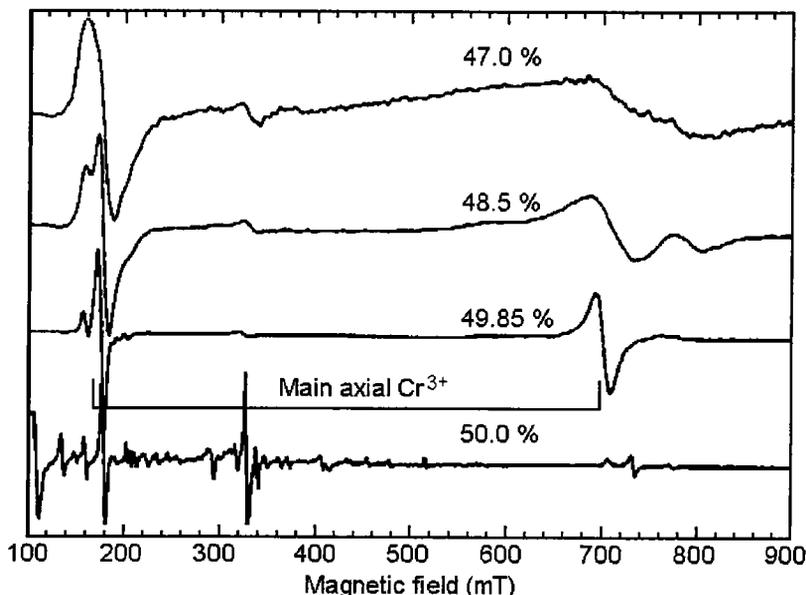


Figure C.2. – Dépendance du spectre RPE des ions Cr^{3+} en fonction de la composition du cristal Xc pour B//y, $T = 4.2 \text{ K}$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. \%}$ d'après [Malovichko 99]

La figure C.3. présente un agrandissement au niveau de la transition de résonance la plus intense vers 180 mT.

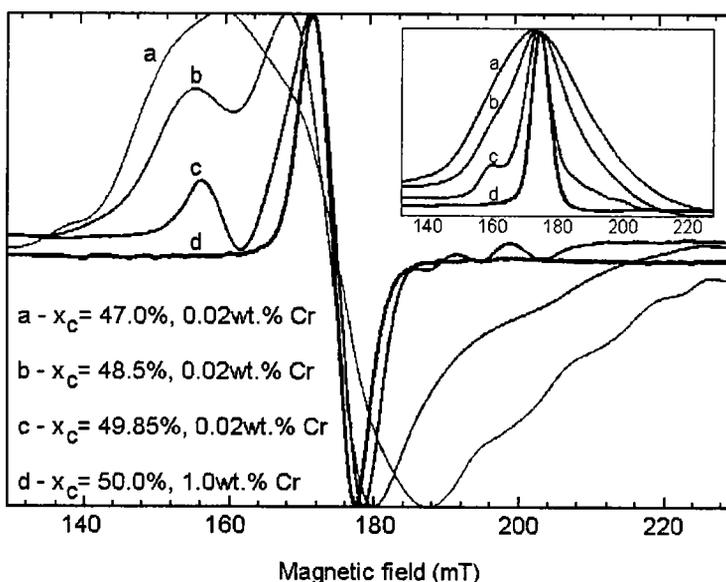


Figure C.3. – Première dérivée de la raie d'absorption de la transition RPE du Cr^{3+} principale pour B//x et différentes compositions pour $T = 4.2 \text{ K}$. En encart : l'absorption originale. D'après [Malovichko 99]

On constate les effets suivant :

- ♣ Les raies deviennent plus fines à mesure que l'on augmente le taux de lithium dans le cristal. Cet effet est particulièrement remarquable dans la figure C.3. pour la raie à 180 mT et à environ 700 mT dans la figure C.2. Cet effet indique l'amélioration de la " perfection " du cristal due à la diminution des défauts intrinsèques.
- ♣ Les raies satellites sont mieux résolues quand le taux de Li augmente.
- ♣ Les intensités relatives des différentes raies varient. La comparaison des intensités intégrées des différentes raies montre que la concentration des sites satellites est comparable à celle du centre principal axial.
- ♣ Des raies disparaissent.

L'effet de la concentration en chrome a été étudié pour deux compositions particulières : la composition congruente (figure C.4.) et une composition stœchiométrique (figure C.5.).

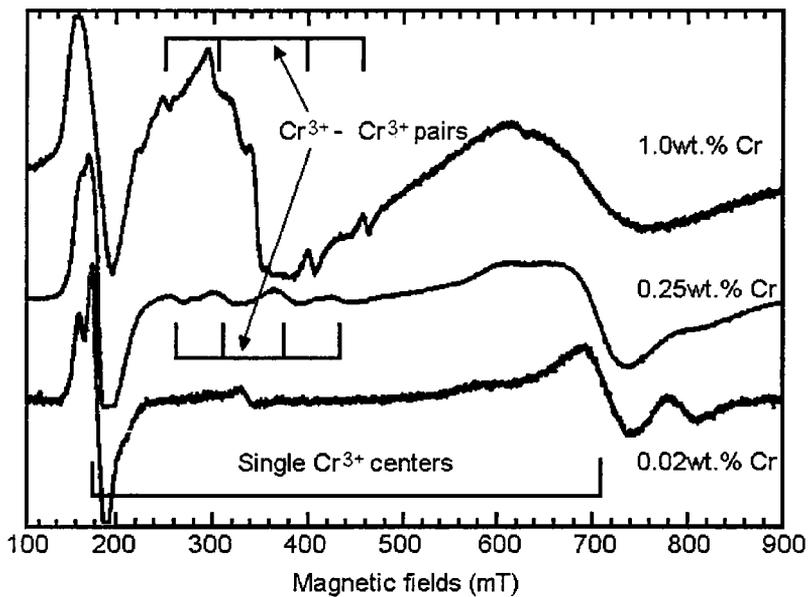


Figure C.4. – Dépendance des spectres RPE en fonction de la concentration en chrome pour un cristal congruent ($X_c = 48.5\%$) pur $B//x$ et $T = 4.2\text{ K}$ d'après [Malovichko 99]

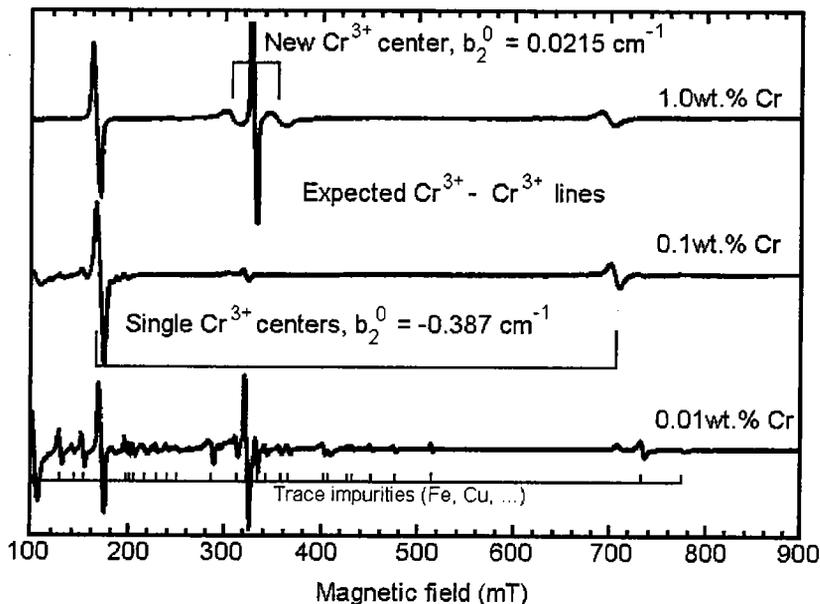


Figure C.5. – Dépendance des spectres RPE en fonction de la concentration en chrome pour un cristal stœchiométrique pour $B//x$ et $T = 4.2 \text{ K}$ d'après [Malovichko 99]

Les spectres RPE enregistrés dans le cristal congruent (figure C.4.) sont beaucoup moins bien résolus que dans la figure C.1. et par conséquent donnent moins d'informations sur les raies satellites. Toutefois on voit apparaître des nouvelles raies vers 300 – 400 mT pour une concentration supérieure à 0.055 at % dans le bain. Ces raies ont été attribuées à un état $S = 2$ provenant de paires d'échange couplées $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ de basse symétrie.

Dans le cristal stœchiométrique, l'effet de la concentration ne permet pas de détecter les paires $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ comme dans le cristal congruent. Pour un faible dopage, il est possible de détecter des impuretés paramagnétiques telles que Cu^{2+} ou Fe^{3+} . Toutefois les raies satellites disparaissent pratiquement pour la composition stœchiométrique. Pour de forts dopages en chrome de l'ordre de 1 % wt, un nouveau centre apparaît vers 340 mT.

Afin de déterminer la symétrie ponctuelle de chaque centre paramagnétique, il est judicieux d'enregistrer la dépendance angulaire des spectres RPE. Plus particulièrement, on peut distinguer aisément les différents centres lorsqu'on applique un champ suivant l'axe z car les centres C_3 n'ont pas de dépendance angulaire au contraire des centres C_1 comme on peut le voir figure C.6.

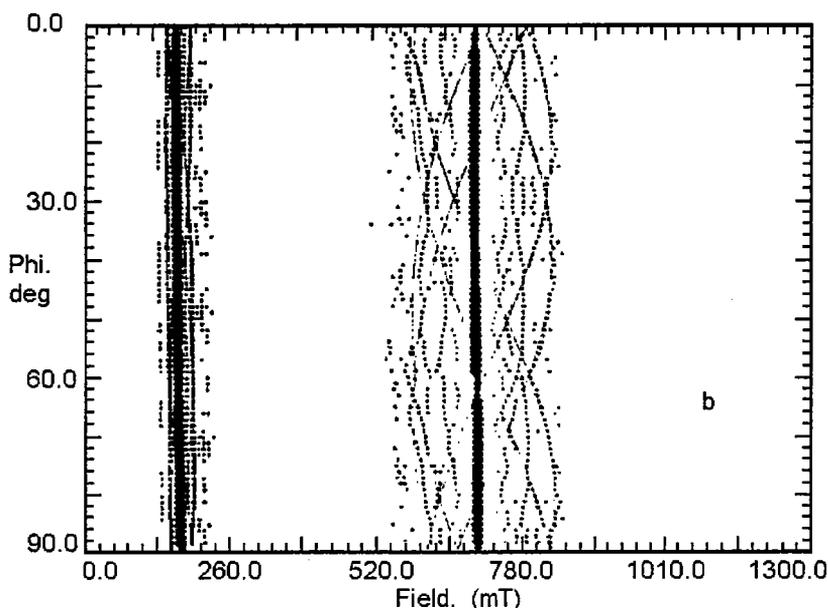


Figure C.6. – Dépendance angulaire des raies RPE pour un cristal de LN :Cr avec $X_c = 49.5\%$ pour $T = 4.2\text{ K}$ dans le plan xy d'après [Malovichko 99]

La dépendance angulaire des raies RPE relatives aux centres chrome ne peut être interprétée que par des ions Cr^{3+} avec $S = 3/2$: aucun chrome à d'autres degrés d'oxydation n'a pu être détecté. Finalement, en plus du centre principal axial, 2 centres de symétrie axiale et 6 de basse symétrie ont été déterminés.

Les auteurs aboutissent aux conclusions suivantes :

- ♣ Tous les centres satellites ont la même nature
- ♣ Il y a association des ions Cr^{3+} avec des défauts intrinsèques
- ♣ Dans le domaine de concentration en chrome étudié, les ions Cr^{3+} préfèrent occuper un seul type de site.

Grâce à cet ensemble d'expériences mené sur des cristaux de compositions ou de concentrations en chrome différentes, il est possible maintenant d'expliquer les différents résultats obtenus en tenant compte de l'effet des défauts intrinsèques et extrinsèques.

C.3. Modélisation

Une première analyse des résultats RPE permet de déduire que :

- ♣ Le centre Cr^{3+} principal se situe dans un site avec une symétrie C_3 et n'est pas affecté dans son proche environnement par des défauts intrinsèques. On a alors une compensation de charge distante.
- ♣ Tous les centres satellite sont affectés par des défauts intrinsèques dans leur proche environnement. La compensation de charge est alors plutôt locale.
- ♣ Pour de faibles concentrations en chrome, la diminution des défauts intrinsèques conduit à des raies RPE plus fines et de formes plus symétriques.
- ♣ Dans les cristaux stœchiométriques, le manque de compensateurs de charges locaux ou distants conduit à la disparition des centres satellites et à la diminution des centres axiaux.

Afin de modéliser les différents centres Cr^{3+} dans les cristaux de LiNbO_3 , Malovichko et collaborateurs [Malovichko 99] proposent donc que ces derniers occupent le même site et se différencient essentiellement par la présence de défauts intrinsèques dans leur proche environnement. Ainsi plus le défaut intrinsèque est éloigné du Cr^{3+} , moins les paramètres du champ cristallin dévient de ceux du centre principal axial, moins les raies des centres satellites se séparent de celle du centre axial et donc il devient plus difficile de résoudre la structure des différentes raies qui se recouvrent. Pour une distribution aléatoire des défauts intrinsèques autour des centres Cr^{3+} , ceci conduit la plupart du temps les centres satellites à avoir une symétrie C_1 .

Les différentes compensations de charge sont envisagées en se limitant à des défauts intrinsèques ponctuels tels que les lacunes d'oxygène, lithium, niobium et des ions interstitiels ou des antisites tels que Nb_{Li} afin d'expliquer les différents centres satellites :

- ♣ La présence de deux défauts intrinsèques ou plus situés assez près pour affecter les ions Cr^{3+} est envisageable mais peu probable si on considère une répartition statistique des défauts.
- ♣ Des complexes Cr^{3+} et lacunes d'oxygène ou des défauts situés en site oxygène ne peuvent être valables car ils conduisent uniquement à une symétrie C_1 .
- ♣ L'occupation des sites tétraédriques par le Cr^{3+} conduit également à une symétrie C_1 et n'est donc pas retenue.

♣ Des ions oxygène en position interstitielle peuvent conduire à des symétries C_1 ou C_3 mais ils n'expliquent pas directement la disparition des raies satellite lorsque le taux de lithium dans le cristal augmente. D'autre part, aucune des raies RPE n'est très sensible à des traitements d'oxydation – réduction qui devraient être notables en présence de défauts intrinsèques impliquant l'oxygène.

♣ Les lithium en site interstitiel ou en antisite (Li_{Nb}) sont peu probables pour un cristal caractérisé par un large déficit en lithium.

♣ Si on considère que l'ion chrome se substitue en site Nb, la seule compensation de charge envisageable est le niobium antisite Nb_{Li} . Toutefois, sur la base des paramètres du spin – Hamiltonien, il a été conclu que le centre principal appartient à un chrome en site Li. Par ENDOR, la forte valeur de l'interaction quadrupole observée est également en accord avec Cr_{Li} . Par conséquent, la substitution du chrome en site Nb et la compensation de charge par Nb_{Li} ne sont donc pas retenues.

♣ Il ne reste donc que la possibilité de substitution du chrome en site Li où la compensation de charge peut s'effectuer soit par des lacunes de lithium (V_{Li}) ou de niobium (V_{Nb}). Ces deux types de compensation de charge à proximité du chrome permettent d'obtenir des centres Cr^{3+} de symétrie C_3 ou C_1 .

♣ Si on considère le cas des lacunes de lithium pour Cr_{Li} , les centres chrome de symétrie C_1 , ayant un défaut intrinsèque dans leur proche environnement à plus courte distance que celui des centres chrome satellites de symétrie C_3 , devraient être bien résolus et avoir un écart à champ nul (zero-field splitting) 2Δ largement plus grand ou plus faible que celui obtenu pour les centres axiaux. Malheureusement, les valeurs de 2Δ pour les centres C_1 sont approximativement égales à celles des centres C_3 . De plus ce modèle prédit moins de centres que ceux obtenus par l'expérience. Toutefois on peut envisager que tous les centres ne sont pas forcément tous résolus car même pour le cristal $X_c = 49.5 \%$ les raies restent relativement larges.

Il ne reste donc finalement que la possibilité du chrome se substituant en site Li avec une compensation de charge locale par des lacunes de niobium. On peut désormais expliquer toutes les raies satellites par des centres Cr_{Li} perturbés par des V_{Nb} de la première à la neuvième couronne de niobium autour du chrome en site Li. Ces différents centres sont résumés dans le tableau C.1. pour le cristal $X_c = 49,5 \%$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0.055 \text{ at. } \%$.

N° centre	Symétrie	Défaut intrinsèque	N° couronne Nb	Nombre de sites équivalents
1	C_3			1
2	C_1	V_{Nb}	6	3
2	C_1	V_{Nb}	9	6
4	C_1	V_{Nb}	7	3
5	C_1	V_{Nb}	5	6
6	C_3	V_{Nb}	1 ou 4	1
7	C_3	V_{Nb}	4 ou 1	1
8	C_1	V_{Nb}	2	3
9	C_1	V_{Nb}	3	3

Tableau C.1. – Caractéristiques des centres Cr_{Li} dans $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ selon [Malovichko 99]

Maintenant il est possible de modéliser également l'apparition de paires $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, de symétrie C_1 , dans un cristal congruent pour une concentration en chrome supérieure à 0.055 at. %. La proposition la plus simple serait la paire $\text{Cr}_{\text{Li}} - \text{Cr}_{\text{Nb}}$ qui a l'avantage de se compenser par elle-même. Toutefois, on peut s'attendre pour un tel type de paire que leur concentration augmente ou tout au moins ne varie pas lorsque le cristal devient plus riche en Li. Mais les expériences prouvent le contraire : la concentration des paires diminue quand X_c augmente. Par contre, les paires formées de deux chromes en sites Li proches associées avec une lacune de niobium permettent de mieux rendre compte des résultats RPE obtenus.

On peut ajouter que la présence de lacunes de niobium est énergétiquement peu favorable. Toutefois, si on envisage la possibilité de complexes comprenant deux défauts ou plus tels que $V_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ ou encore $V_{\text{Nb}} - \text{Nb}_V$, l'énergie de création de tels complexes peut être inférieure à celle de V_{Nb} isolé. Par conséquent, l'hypothèse de la compensation de charge locale des centres satellites par des lacunes de niobium ne peut pas être totalement éliminée.

Bibliographie

Bibliographie

A

- [Abrahams 86] S. C. Abrahams et P. Marsh, *Acta Crystallogr. B* **2** (1986) 61.
 [Anino 96] C. Anino 1996 Thèse Université de Paris VI
 [Armenise 93] M. N Armenise, C. Canali, M. De Sario, et E. Zanoni, *Mater. Chem. Phys.* **9** (1993) 267.
 [Arnaud 98] Cours de Chimie-Physique 3^{ème} édition *Dunod*

B

- [Ballman 65] A. A. Ballman, *J. Am. Ceram Soc.* **48** (1965) 112
 [Banks 67] E. Banks et al. *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 3372
 [Bergman 68] G. Bergman, *Solid State Comm.* **6** (1968) 77
 [Bethe 29] H. Bethe *Ann. Physik* **3** (1929) 133
 [Bordui 92] P.F Bordui, R. G. Norwwod, D.H Jundt et M.M Fejer , *J. Appl. Phys.* **71** (2) (1992) 875
 [Brenier 91] A. Brenier 1991 Thèse Université de Lyon
 [Burlot-Loison 97] R. Burlot-Loison 1997 Thèse Université de Lyon
 [Burns 68] G. Burns, D. F. O’Kane et R.S. Title *Phys. Rev. B* **167** (1968) 2 314

C

- [Caciuc 00] V Caciuc, A V Postnikov et G Borstel accepté à *Phys. Rev. B*
 [Camarillo 91] E. Camarillo, J. Garcia Sole, F. Cusso, F. Agullo-Lopez, J. A. Sanz-Garcia, T. P. J. Han, F. H. Jaque, et B. Henderson *Chem. Phys. Lett.* **185** (1991) 505.
 [Camarillo 92] E. Camarillo, J. Tocho, I. Vergara, E. Díez, J. García Solé et F. Jaque *Phys. Rev. B* **45** (1992) 9.
 [Carruthers 71] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso et P. Bridenbaugh *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 1846
 [Chah 97] K. Chah – Thèse – Université de Metz – 1997
 [Chang 93] Y. M. Chang, T. H. Yeom, Y. Y. Yeung et Rudowicz *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 6221

- [Ching 94] W. Y. Ching, Zong-Quan Gu et Yong-Nian Xu *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3
- [Clark 73] M. G. Clark, F. J. DiSalvo, A. M. Glass et E. G. Peterson *J. Chem Phys.* **59** (1973) 6209
- [Corradi 91] G. Corradi, H. Söthe, J. M. Spaeth et K. Polgàr, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991)
- [Curtis 75] B.J Curtis et H.R Brunner, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975) 293

D

- [Donnerberg 91] H. Donnerberg, S.M Tomlinson, C.R.A Catlow, et O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 10

E

- [Evlanovna 68] N. F. Evlanova, L. S. Kornienko , L. N. Rachkovivich, et A. O. Rybalttovskii *Sov. Phys. . JETP* **26** (1968) 1090.

F

- [Fay 68] H. Fay, W. J. Alford et H. M. Dess, *Appl. Phys. Letters* **12** (1968) 89
- [Fedulov 65] S.A Fedulov, Z. I. Shapiro et P.B. Ladyzhinskii *Sov. Phys. – Crystallogr.* **10** (1965) 218
- [Feigelson 86] R.S. Feigelson, *Springer Ser. Opt. Sc.* **47** (1985) 129 - R.S. Feigelson, *J. Of Crystal Growth* **79** (1986) 669
- [Fischer 95] C. Fischer, S. Kapphan, X-Q Feng et N. Cheng *Radiat. Eff. Defects Solids* **133** (1995) 199
- [Földvari 84] I. Földvari, K. Polgar, R. Voszka et R.S Balasanyan, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) 1659
- [Fushimi 74] S. Fushimi et K. Sugii, *Japan J. Appl. Phys.* **13** (1974) 1895

G

- [Garcia-Solé 93] F. J. Garcia-Solé, T. Petit, H. Jaffrezic., et G. P. Boulon *Europhys. Letter.* **24** (1993) 719

- [Garcia-Solé 93b] J. Garcia-Solé, B. Macalik, L. Bausa, F. Cusso, E. Camarillo, A. Lorenzo, L. Nunez, F. Jaque, A. Monteil, G. Boulon, J.E. Munoz – Santiuste et I Vergrara *J. Electrochem Soc.* **140** (1993)7 2010
- [Glass 69] A. M. Glass, *J. Phys. Chem.***50** (1969) 10908.
- [Glass 72] A. M. Glass, G.E Peterson, et T. J Negran *Laser induced damage in optic materials* (Ed. Ntl Bur. Std. Special Edition) 1972
- [Grabmaier 86] B. Grabmaier et F. Otto, *J. of Cryst. Growth* **79** (1986) 682
- [Grachev 85] V. G. Grachev, G. I. Malovichko, I. P. Bykov, I. P. Kolomiets et T. A. Nachal'naya *Sov. Phys. Solid. State* **29** (1985) 349
- [Grachev 96] V. Grachev, G. Malovichko, O. Schirmer, 1996 *Ferroelectrics* **185** 3 (1996) 5
- [Griffith 61] J.S. Griffith *Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge University Press) 1961
- [Grinberg 93] M. Grinberg, A. Brenier, G. Boulon, C. Pedrini et C. Madej *J. of Luminescence* **55** (1993) 303
- [Gröne 95] A. Gröne et S. Kapphan *Rad. Effects and Defects in Solids* **134** (1995) 283

H

- [He 79] Q. He, M. P. De Michelli, D. B. Ostrowsky, E. Lallier, J. P. Pocholle, M. Papuchon, F. Armani, D. Delecourt, G. Grezes – Besset et E. Pelletier, *Optics Commun.* **89** (1992) 54
- [Heber 79] J. Heber et W. Platz *J. of Luminescence* **18/19** (1979) 170
- [Henderson 89] B. Henderson et G.F. Imbusch *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford Science Publications) 1989
- [Holman 78] R. L. Holman, *Processing of Crystalline Ceramics* (Ed. Plenum) (1978) 343
- [Hsu 97] R. Hsu, E.N. Malsen, D. du Boulay, et N. Ishizawa, *J of Cryst. Growth* **B53** (1997) 420

I

- [Imbusch 91] G.F. Imbusch *The Second International School on Excited States of Transition Elements* (World Scientific) 1991

J

- [Jaque 93] F. Jaque, J. Garcia – Solé, E. Camarillo, F.J Lopez, H. Murietta S. et J. Hernandez A. *Phys Rev B*. **47** (1993) 9
- [Jia 90] Weiyi Jia, H. Liu, R. Knutson, et W. M. Yen *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10 906 .
- [Jorgensen 69] P.J Jorgensen et R.W Bartlett, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2639

K

- [Kaminska 99] A. Kaminska, J.E. Dmochowski, A. Suchoki, J. Garcia-Sole, F. Jaque et L. Arizmendi *Phys. Rev. B* **60** (1999) 17
- [Keune 75] W. Keune, S. K. Date, I. Deszi et U. Gonser , *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3914
- [Kim 82] J. N. Kim et H. L. Park *J. Korean Phys. Soc.* **15** (1982) 122.
- [Kitamura 92] K. Kitamura, J. K Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, T. Hayashi, *J. Crystal Growth* **116** (1992) 327
- [Klaumintzer 66] G.K. Klaumintzer, P.L. Scott et H.W Moos *Phys. Rev. B* **142** (1966) 248
- [Kojima 93] S. Kojima, *Jpn J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4373
- [Kolb 76] E.D.Kolb et R.A Laudise, *J. of Crystal Growth* **33** (1976) 145
- [Kondo 75] S. Kondo, S. Miyazawa, S. Fushimi et S. Sugii *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 489
- [Kovács 88] L. Kovács, I. Földvári, I. Cravero et K. Polgár, 1988 *Phys. Lett. A* **133** (1988) 433
- [Krätzig 88] E. Krätzig et O.F Schimer, *Photorefractive Materials And Their Applications* (Ed. Springer) 1988
- [Kröger 56] F. A. Kröger et H. Vink, *Solid State Phys.* **3** (1956) 307

L

- [Lerner 68] P. Lerner, C. Legras et P.J.Duman, *J. of Crystal Growth* **34** (1968) 231
- [Levenson 58] W. F Levenson *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1241
- [Lhommé 98] F. Lhommé, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Malovichko, M. Aillerie et E. Kokanyan *J.Phys. : Condens. Matter* **10** (1998) 1137
- [Lhommé 99] F. Lhommé, P. Bourson, G. Boulon, Y. Guyot, R. Burlot-Loison, M.D. Fontana, M. Aillerie et G. Malovichko *J. of Luminescence* **83-84** (1999) 441-445
- [Lou 93] L. Lou, P. Nelson, G. Boulon, C. Pedrini *Optical Materials* **2** (1993) 217

M

- [Macalik 93] B. Macalik, J. E. Bausá, García Solé et F. Jaque *Appl. Phys. Letters* **62** (1993) 16
- [Macfarlane 95] P. I. Macfarlane, K. Holliday, J. F. H. Nicholls, et B. Henderson *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 9643.
- [Malovichko 83] G. I. Malovichko, A. A. Karmazin, I. P. Bykov, V. V. Laguta, et V. P. Yarunichev *Sov. Phys. Solid State* **25** (1983) 2038.
- [Malovichko 86] G. I. Malovichko, V.G. Grachev et S.N Lukin *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 4, 553
- [Malovichko 86a] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, V. T. Gabrielyan, et E. P. Kokanyan, *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 1453
- [Malovichko 93] G. Malovichko, V. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, et M. Wöhlecke, *Appl. Phys.A : Solids Surf.* **A56** (1993) 103
- [Malovichko 93b] G. I. Malovichko, V.G. Grachev, O.F. Schirmer et B. Faust *J. Phys. : Condens. Matter* **5** (1993) 3971
- [Malovichko 94] G. I. Malovichko, V.G. Grachev et O.F. Schirmer *Sol. State Comm.* **89** (1994) 3, 195
- [Malovichko 95] G. Malovichko, O. Cerclier, J. Estienne, V. Grachev, E. Kokanyan, et C. Boulesteix, *J. Phys. Solids* **56** (1995) 1285
- [Malovichko 99] G. Malovichko, V. Grachev, E. Kokanyan, et O. Schirmer, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14 9113
- [Martin 92] A. Martin, F.J. Lopez et F. Agullo-Lopez *J. Phys. : Condens. Matter* **4** (1992) 847
- [Matthias 49] B. T. Matthias et J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **76** (1949) 1886
- [Mc Cumber 64] D. E. McCumber *Phys. Rev. A* **135** (1964) 4, 954
- [Michel-Calendini 87] F. M. Michel-Calendini, P. Moretti et Chermette, *Cryst. Latt. Def. and amorph. Mat.* **15** (1987) 65
- [Milstein 72] J. Milstein et al. *Inorg. Chem.* **11** (1972) 6, 1178
- [Mollenauer 68] L.F. Mollenauer et A. L. Schawlow *Phys. Rev. B* **186** (1968) 2 309
- [Moore 50] C. E. Moore *Atomic Energy Levels* US National Bureau of Standards Circ. (1950) 467 Vol II 16

N

[Nassau 66] K. Nassau, H.J. Levinstein et G.M. Loiacono *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 983

[Nassau 67] K. Nassau et E. F. Weller, *Ed. Elsevier Amsterdam* (1967)

[Nicholls 93] J. F. H. Nicholls, T. P. J. Han, B. Henderson, et F. Jaque *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993) 6.

P

[Polgar 86] K. Polgar, L. Kovacs, I. Földvari et I. Cravero, *Solid State Comm.* **59** (1986)

[Polgar 97] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, et Zs. Szaller, *J. Cryst. Growth* **177** (1997).211

Q

[Qiu 93] Y. Qiu *J. Phys. Condens. : Matter* **5** (1993) 2041

R

[Raüber 78] A. Raüber *Current Topics in Materials* (Ed. North Holland) 1978

[Rexford 70] D. J. Rexford, Y. M. Kim, et H. S. Story *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2 860

[Ridah 96] A. Ridah, P. Bourson, M.D Fontana et G. Malovichko *J. Phys. Condens.: Matter.* **9** (1996) 9687-93

[Ridah 97] R. Ridah, M.D. Fontana, P. Bourson, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5967

S

[Salley 99] G.M. Salley, S.A. Basun, G.F. Imbusch, A.A. Kaplyanskii, S. Kapphan, R.S. Meltzer, et U. Happek *J. of Luminescence* **83-84** (1999) 423-427

[Salley 99b]] G.M. Salley, S.A. Basun, A.A. Kaplyanskii, R.S. Meltzer, K. Polgar et U. Happek *ICL Osaka (août 99)*

[Schirmer 91] O.F. Schirmer, O. Thiemann, et M. Wöhlecke, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 185

[Schlarb 93] U. Schlarb et K. Betzler, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 7, 3472

[Schlarb 93b] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler, et M. Wöhlecke *Appl. Phys. A* **56** (1993) 311

- [Schmidt 81] F. Schmidt et R. Koszra *Krist. Res. Technol.* **16** (1981) K127
- [Shinada 66] M. Shinada, S. Sugano et T. Kushida *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966) 1342
- [Siu 91] G. G. Siu, Z. Min-Guang, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 16
- [Skvortsov 96] A. Skvortsov, V. Trepakov, S. Kapphan, V. Vorliceck et L. Jastrabik *accepté à Radiat. Eff. Defects Solids Eurodim 96 Keele*
- [Smolenskii 66] G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, N.P. Khuchua, V.V Zhdanova et I.E. Mylnikova *Phys. Stat Sol.* **13** (1966) 309
- [Struck 75] C.W. Struck et W. H. Fonger *J. of Luminescence* **10** (1975) 1
- [Struve 85] B. Struve et G. Huber *J. Appl. Phys. B* **36** (1985) 195
- [Sugano 70] S. Sugano, Y. Tanabe et H. Kamimura *Multiplets of Transition Ions In Crystals* (Academic Press) 1970
- [Svaasand 73] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, A. P. Grande et F. Mo *J. Crystal Growth* **18** (1973) 179
- [Svaasand 74] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken et A. P. Grande *J. Crystal Growth* **22** (1974) 230

T

- [Trepakov 98] V. Trepakov, A Skvortsov, S. Kapphan, C. Fischer, L. Jastrabik et I. Gregora *J. of the Korean Phys. Soc.* **32** (1998) 1140
- [Trepakov 99] V. Trepakov, A. Skvortsov, S. Kapphan, L. Jastrabik et V. Vorliceck *EMFG Pragues (juillet 99)*

V

- [Van Der Ziel 74] J.P. Van Der Ziel *Phys. Rev. B* **9** (1974) 7 2846
- [Vartanyan 85] E. S Vartanyan, *Abstract of the All-Union Conference on Crystal Growth. Tsachkadzor- Aghveran, Arménie SSR*, **1** (1985) 20

W

- [Weis 85] R.S Weis et T. K. Gaylord *Appl. Phys. A* **37** (1985) 191
- [Wöhlecke 96] M. Wöhlecke, G. Corradi, K. Betzler, *Appl. Phys. B* (1996)

Y

[Yeom 93] T. H. Yeom, Y. M. Chang, C. Rudowicz et S.H. Choh, *Solid State Comm.* **87** 3 (1993) 245.

Z

[Zafir 75] M. Zafir, A. Aledjem et L. Ben Dor *Mat. Res. Bull.* **10** (1975) 293

Résumé

Le niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) est un matériau largement employé pour des applications optiques grâce à ses propriétés électrooptiques, photoréfractives et de matrice laser. Récemment, de nouvelles techniques de croissance cristalline permettent d'obtenir des monocristaux de différentes compositions. La possibilité de réaliser des échantillons de composition stœchiométrique a relancé les études fondamentales sur ce matériau.

Cette étude concerne la caractérisation optique de cristaux de LiNbO_3 dopés Cr^{3+} ainsi que la détermination et l'analyse de l'influence de la composition et de la concentration en chrome sur les propriétés optiques.

Nous avons analysé, dans un cristal de LN:Cr de composition proche de la stœchiométrie, les différents centres Cr^{3+} en précisant leurs schémas de champ cristallin octaédrique et les transitions optiques du Cr^{3+} mises en jeu. L'ensemble des spectres peut être interprétés à l'aide de trois centres chrome : un centre Cr principal de champ faible et deux autres centres distincts de champ cristallin fort.

L'effet de la composition et de la concentration en chrome sur les caractéristiques (intensité, largeur, position...) des spectres des cristaux de LN:Cr ont été déterminés et ont été interprétés à l'aide d'un modèle tenant compte de l'évolution de la concentration des défauts intrinsèques en fonction du dopage par Cr. Une étude comparée des résultats obtenus par spectroscopie optique et RPE, sur les mêmes cristaux de LN:Cr, a également été réalisée.

Abstract

Lithium niobate (LiNbO_3 , LN) is a widespread optical material used in electro-optical, photorefractive and laser applications. Recently, new techniques of crystal growth allowed the achievement of crystals with different compositions. The possibility of preparing stoichiometric samples renewed the interest on studying the basic properties of this material.

This study is devoted to the optical characterisation of LiNbO_3 crystals doped Cr^{3+} as well as the determination and the analysis of the influence of composition and chromium concentration on the optical properties.

We analysed in a nearly stoichiometric LN:Cr crystal the different Cr^{3+} centres by specifying their schemes of octahedral crystal field and the Cr^{3+} optical transitions. Our results lead to distinguish three Cr^{3+} centres : a main Cr centre corresponding the low crystal field scheme and two Cr centres corresponding to the high crystal field scheme.

The effect of composition and chromium concentration are determined on the LN:Cr crystals optical features (intensity, width, position...) and are interpreted owing to a model taking into account the evolution of the concentration of intrinsic defects in function of Cr doping. A survey of the results gained by optical spectroscopy and EPR, on the same set of LN:Cr samples, is also achieved.