



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>

Propriétés photoréfractives et électro-optiques de cristaux de niobate de lithium dopé aux ions métalliques.

Le contenu du manuscrit de la thèse:

- Introduction
- § 1. Échantillons pour la recherche
- § 2 Structure et composition des cristaux LN dopés
- § 3 Propriétés électro-optiques
- § 4 Propriétés photoréfractives des cristaux de niobate de lithium
- Conclusions et Perspectives

L'introduction contient les informations générales sur le niobate de lithium, LN. Le premier paragraphe est consacré à la description des processus de croissance des cristaux (§ 1.1) et à la préparation des échantillons (§ 1.2). Les échantillons étudiés de LN ont été obtenus en utilisant la technique de croissance de Czochralski, tirée le long de l'axe cristallographique *c*. En général, la croissance des échantillons de LN peuvent être séparés en deux groupes: dopés avec un métal de transition (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et non photoréfractifs (Zr^{4+} et In^{3+} , ...). Les échantillons du premier groupe peuvent être séparés à leur tour en une famille d'échantillons LN avec différentes teneurs en Li_2O (48,45% en mol, 50,00% en mol, 54,50% en masse dans le bain) dopés avec une concentration en Fe fixée égale à 0,11% en mol et en une famille de LN congruents dopés avec des concentrations variables de dopants (0.02 mol%, 0.05 mol%, 0.1 mol%) notés respectivement LN:Fe1-1÷LN:Fe1-3 et LN:Fe2-1÷LN: Fe2-3. Dans le second groupe, deux séries d'échantillons LN congruents ont été dopées avec des teneurs différentes en oxyde de zirconium ZrO_2 (0,625% mol, 0,75%mol, 0,875%mol, 1,00%mol, 1,25%mol, 1,50%mol, 2,00%mol, 2,50%mol dans le bain) et l'oxyde d'indium In_2O_3 (0,12at%, 0,25at%, 0,5at%, 1,7at% dans le bain) numérotés en conséquence LN:Zr1÷LN:Zr8 et LN:In1÷LN:In4. Après la croissance, les échantillons ont été découpés le long de l'axe cristallographique, orientés, rodés et optiquement polis afin d'obtenir les échantillons avec les surfaces lisses de qualité optique et des surfaces non polies grâce à des facettes perpendiculaires à l'axe cristallographique.

Le deuxième paragraphe est consacré aux études de structure et de composition des échantillons LN: Fe1-1 LN: Fe1-3 (les résultats sont présentés dans le tableau 1). Le § 2.1 traite de la théorie, de la revue littéraire, des détails expérimentaux et des résultats de l'analyse par diffraction des rayons X utilisée pour obtenir les paramètres de réseau *a* et *c*. Les caractéristiques de base des expériences XRD sont: la production de rayons X, la diffraction de rayons X, la détection de faisceaux diffractés et enfin l'interprétation des résultats de la

diffraction. Le diffractomètre MRD (Material Research Diffractometer) utilise un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 0,1540598$ nm et fonctionne en configuration de réflexion avec une géométrie de Bragg-Brentano. Afin d'analyser le spectre de rayons X pour obtenir les paramètres de réseau a et c , les positions des pics ont été observées en comparant les diffractogrammes expérimentaux avec le spectre calculé à partir de la base de données ICSD "Inorganic Crystal Structure Database" à l'aide du programme Maud (Material Analysis Using Diffraction) permettant la détermination automatique des paramètres de réseau ainsi que des paramètres instrumentaux. Le diagramme de diffraction calculé du cristal LN pur avec des données détaillées sur la structure cristalline sert de référence dans la base de données. La procédure automatique Maud doit entrer comme référence le spectre obtenu par le détecteur et le modèle calculé à partir de la base de données. Ensuite, les spectres expérimentaux et de référence ont été obtenus par les paramètres résultants des paramètres instrumentaux. D'après les résultats de LN:Fe1-1÷LN:Fe1-3, les paramètres de réseau a et c diminuent avec la variation de la composition de LN de congruente à quasi stœchiométrique, soulignant la diminution des défauts intrinsèques non stœchiométriques avec l'augmentation de la composition Li_2O . Une légère diminution des paramètres de réseau des échantillons de LN: Fe par rapport aux cristaux de LN purs ayant la même composition peut être reliée à cette hypothèse selon laquelle la majeure partie des ions Fe occupe les sites de Li capturés par les cations Nb^{5+} . Cependant, cette variation est considérée comme négligeable du fait que la contribution de la modification des paramètres est liée à la modification de la composition initiale du bain.

Le § 2.2 est consacré à la théorie, basée sur une étude bibliographique, au détail des expériences et aux résultats expérimentaux de la spectroscopie Raman utilisée pour déterminer le contenu de Li_2O dans le cristal. En particulier, nous avons étudié le décalage de fréquence de phonons $A_1(\text{TO})$ en fonction de la composition cristalline et l'introduction d'ions de fer dans des échantillons de LN:Fe1-1÷LN:Fe1-3. Nous avons privilégié le phonon $A_1(\text{TO})$ plus intense dans les mêmes conditions de mesure que le mode $E(\text{TO}_1)$ dans la configuration de rétrodiffusion en $Y(\text{ZZ})Y$ pour nos cristaux étudiés en coupe Y (coupe en X). La composition cristalline a été caractérisée en fonction de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la raie correspondant au phonon Raman $A_1(\text{TO}_1)$ en utilisant la méthode de Zhang définissant la relation $C_{\text{Li}}(\text{mol}\%) = 52.226 - 0.1237\Gamma(\text{cm}^{-1})$. Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre LabRAM HR Evolution Raman permettant un accès aux faibles fréquences jusqu'à 5 cm^{-1} . Dans ce spectromètre, la puissance incidente (gérée au moyen d'un filtre neutre), les filtres de coupure, les polariseurs et les analyseurs, ainsi que le diaphragme confocal sont entièrement contrôlés. Le faisceau laser de longueur d'onde de 785 nm a été utilisé avec une puissance de 200 mW à la température ambiante.

Selon les investigations dans les échantillons LN:Fe1-1 ÷ LN:Fe1-3, la largeur de raie du phonon $A_1(TO_1)$ décroît avec l'augmentation de la teneur en Li_2O , en particulier pour les échantillons proches de la composition stoechiométrique, une réduction abrupte est enregistrée. D'autre part, l'analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur, FWHM de la raie $A_1(TO_1)$ atteste que la teneur en lithium C_{Li} diminue principalement pendant la cristallisation. Seule la concentration en lithium reste invariable pour les échantillons de composition congruente ($C_{Li} = 48,45\%$ mol).

La variation du décalage de fréquence de tous les phonons $A_1(TO)$ illustre l'augmentation monotone avec l'augmentation du contenu en Li_2O caractérisant les augmentations de la constante de force des liaisons B-O et A-O parallèles à l'axe Z, ainsi que la rotation et déformation de l'octaèdre d'oxygène perpendiculaire à l'axe Z liée à l'incorporation d'ions Fe aux sites A et B occupant la place des ions Nb. En particulier, l'augmentation du décalage de fréquence des phonons $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$ fait référence à l'occupation des ions Fe (Fe^{2+} or Fe^{3+}) à la place des antisites Nb^{4+} dans le site A et des ions Nb^{5+} dans leur site B naturel, respectivement. L'occupation des ions Fe dans un site repousse les ions Nb d'un site vers leur site naturel, renforçant ainsi la liaison B-O et augmentant le décalage de fréquence du mode $A_1(TO_1)$. Grâce aux rayons ioniques plus élevés, à la masse atomique et à l'état de valence plus faibles que pour les ions Nb, l'incorporation à la place des antisites Nb par des ions fer renforce la liaison A-O et augmente le décalage de fréquence du phonon $A_1(TO_2)$. Avec la variation de composition de congruente à quasi stoechiométrique, l'augmentation de la teneur en Li_2O dans le site A donne lieu à la probabilité qu'une plus grande quantité d'ions Fe occupe le site B. En revanche, dans les cristaux congruents en raison de la concentration plus élevée de Nb et de Li dans leurs sites naturels, les ions oxygène sont capables de se déplacer facilement autour de leurs positions. Avec l'augmentation de la teneur en Li_2O ainsi qu'en raison de l'introduction d'ions Fe, la concentration des lacunes en Li et Nb diminue le durcissement de l'octaèdre d'oxygène, ce qui augmente le décalage de fréquence des modes $A_1(TO_3)$ et $A_1(TO_4)$.

Au § 2.3, les mesures d'absorption optique discutées ont été réalisées pour étudier les concentrations d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les échantillons étudiés de LN: Fe1-1÷LN: Fe1-3. Pour les mesures, le spectrophotomètre Jasco V670 a été utilisé en mode transmission, avec un faisceau polarisé dans une plage de 330 à 850 nm et une largeur de bande de 1 nm.

La concentration en Fe^{2+} a été calculée à partir de la section transversale de l'ion Fe^{2+} mesuré à 532 nm: $C_{Fe^{2+}} = \frac{\alpha_{Fe}}{\sigma(532nm)}$, lorsque $\sigma(532nm) = (3.95 \pm 0,08) \times 10^{-18} cm^2$. La détermination de la concentration Fe^{3+} a été atteinte en mesurant le fer total en se basant sur la mesure du coefficient d'absorption absolue à 342 nm. Alors que, à cette longueur d'onde, le facteur de transmission des échantillons de Fe: LN est si petit que, même après avoir diminué leur

épaisseur jusqu'à 1 mm, le coefficient d'absorption n'a pas pu être mesuré. Le coefficient de distribution du fer étant plus proche de un, en supposant que la concentration en fer total dans le cristal est égale à la valeur connue dans le bain, $C_{Fe^{3+}}$ a été estimée en soustrayant la quantité de $C_{Fe^{2+}}$ de la concentration totale de C_{Fe} dans la sous-couche de cristaux $C_{Fe^{3+}} = C_{Fe} - C_{Fe^{2+}}$

En raison des résultats obtenus, on peut conclure: Bien que la concentration totale en fer soit fixe dans les échantillons de LN:Fe1-1÷LN:Fe1-3, la quantité de Fe^{2+} change de manière non monotone avec l'augmentation de la teneur en Li_2O . En conséquence, comme le degré de réduction (Fe^{2+}/Fe^{3+}) est proportionnel à $C_{Fe^{2+}}$, ces deux entités possèdent le même comportement de variation. Dans le même temps, indépendants de leur composition cristalline et de leur concentration en ions fer Fe^{2+} , les échantillons sont complètement oxydés, car la concentration en Fe^{3+} est supérieure d'un ordre de grandeur. Le rapport de réduction (Fe^{2+}/Fe^{3+}) peut être modifié par un traitement de réduction. Les effets de ce traitement sont plus marqués pour les échantillons contenant plus de Fe. Cela suggère que la diffusion des électrons de l'atmosphère se déroule de manière plus efficace dans les échantillons présentant une concentration plus élevée en Fe.

Tableau 1: Résultats expérimentaux de diffraction aux rayons X, de rétrodiffusion Raman et d'absorption optique pour des échantillons de LN: Fe1-1 -1 LN: Fe1-3.

N°	$C_{Li,melt}$ mol%	C_{Li} cryst., mol%	Lattice parameter a, Å	Lattice parameter c, Å	$[Fe] \cdot$ $10^{25}m^{-3}$	$[Fe^{2+}] \cdot$ $10^{25}m^{-3}$
LN:Fe1-1	48.45	48,45±0,03	$5,1506 \pm 2 \times 10^{-4}$	$13,8673 \pm 7 \times 10^{-4}$	2.09	0.24±0,01
LN:Fe1-2	50	48,58±0,03	$5,1497 \pm 2 \times 10^{-4}$	$13,8620 \pm 7 \times 10^{-4}$	2.09	0.31±0,01
LN:Fe1-3	54.5	49,49±0,03	$5,1482 \pm 2 \times 10^{-4}$	$13,8599 \pm 8 \times 10^{-4}$	2.09	0.15±0,01

Le troisième paragraphe est consacré à la théorie, à la revue littéraire ainsi qu'aux méthodes et techniques expérimentales de caractérisation des propriétés électro-optiques (OE) et diélectriques (§3.1) réalisées sur des échantillons LN dopés avec des ions non photoréfractifs (§3.2.1 et § 3.2.2) et des ions de transition métalliques (§3.3). Le § 3.2.1 décrit les résultats des mesures d'absorption optique ainsi que des propriétés électro-optiques et diélectrique dans les plages de basses et hautes fréquences pour les échantillons congruents dopés aux ions LN:Zr1÷LN:Zr8. Selon les résultats obtenus dans les gammes optiques ultra-violettes (UV) - Visibles (V) -Infrarouge proches (near-IR) en utilisant le spectromètre Perkin Elmer Lambda pour un coefficient d'absorption optique $20cm^{-1}$, tous mentionnés ci-dessus, illustrent que dans

les échantillons de LN: Zr, le décalage du bord d'absorption dans la plage UV lorsque la concentration de Zr^{4+} augmente jusqu'à un seuil de concentration (2 mol%) lié au seuil d'occupation possible des ions Zr^{4+} ions sur le site Li occupés initialement par les antisites Nb_{Li} . Toutefois, au-dessus de cette concentration seuil, le bord d'absorption démontre le remplacement opposé à la plage visible des longueurs d'onde, qui correspond à l'incorporation d'ions Zr^{4+} sur les sites Li et Nb, induisant le désordre nécessaire au processus de compensation de charge.

Les coefficients EO non stressés (basses fréquences) et stressés (au delà des résonances acoustiques) $r_{222}^T, r_{222}^S, r_c^T, r_c^S$ ont été mesurés dans les gammes de basses et hautes fréquences à une longueur d'onde de 632,8 nm en utilisant un montage à un faisceau selon la technique de compensation de Sénarmont associé aux méthodes Modulation Depth Method (MDM) et Time Resolved Method (TRM). La technique interférométrique de Mach Zehnder à deux faisceaux avec la méthode TRM a été utilisée pour étudier les éléments de la troisième colonne du tenseur EO $r_{113}^T, r_{113}^S, r_{333}^T, r_{333}^S$. Outre les résultats expérimentaux du coefficient effectif $n_e^3 r_c$, la valeur numérique a été calculée en utilisant la relation $n_e^3 r_c = n_e^3 r_{333} - n_o^3 r_{113}$. Les résultats des investigations EO sont présentés dans le tableau 2. Les mesures des coefficients diélectriques $\epsilon_{13}^T, \epsilon_{22}^T, \epsilon_{33}^S, \epsilon_{13}^S, \epsilon_{22}^S$ indiquées dans le tableau 2 ont été réalisés dans la gamme étendue (jusqu'à 1 GHz) à l'aide des analyseurs HP4151 1 HP4191A.

Tableau 2: Dépendance de l'OE et des coefficients diélectriques sur la concentration en Zr dans les échantillons LN: Zr.

	N°	Senarmont compensation technique			Dielectric permittivity		Interferometric measurements			Senarmont compensation technique		Dielectric permittivity	
		TRM		MDM	ϵ_{22}^T	ϵ_{22}^S	TRM			TRM	MDM	ϵ_{33}^T	ϵ_{33}^S
		$r_{222}^T pmv^{-1}$	$r_{222}^S pmv^{-1}$	$r_{222}^T pmv^{-1}$			$r_{113}^{T,S} pmv^{-1}$	$r_{133}^{T,S} pmv^{-1}$	$r_c^{T,S} pmv^{-1}$	$r_c^{T,S} pmv^{-1}$	$r_c^T pmv^{-1}$		
	LN-Cg	6.6±0.4	3.9±0.3	6.4±0.4	87±5	62±3	8.5±0.6	29.4±2	20±2	3.9±0.3	20.7±1	35±2	87±5
	LN:Zr1 0.625% Zr	6.1±0.4	3.5±0.3	6.1±0.4	82±5	61±3	8±0.6	29.5±2	20.6±2	3.5±0.3	20.3±1	34.5±2	82±5
	LN:Zr2 0.75%Z r	6.5±0.4	3.7±0.3	6.2±0.4	83±5	62±3	8.4±0.6	30±2	20.7±2	3.7±0.3	21.3±1	35.5±2	83±5
	LN:Zr3 0.875% Zr	6.6±0.4	3.9±0.3	6.4±0.4	84±5	61±3	8.8±0.6	30±2	20.2±2	3.9±0.3	20.8±1	34.7±2	84±5
	LN:Zr4 1%Zr	6.2±0.4	3.5±0.3	6±0.4	84±5	62±3	8±0.6	29±2	20.1±2	3.5±0.3	21.2±1	35±2	84±5
	LN:Zr5 1.25%Z r	6.4±0.4	3.7±0.3	6.3±0.4	81±5	60±3	8±0.6	29.5±2	20.6±2	3.7±0.3	20.3±1	34.5±2	81±5
	LN:Zr6 1.5%Zr	6±0.4	3.5±0.3	6.1±0.4	83±5	62±3	7.8±0.6	28.8±2	20.1±2	3.5±0.3	20.6±1	33.3±2	83±5
	LN:Zr7 2%Zr	5±0.4	2.9±0.3	5.2±0.4	72±5	51±3	6.4±0.6	23.5±2	16.4±2	2.9±0.3	16.2±1	29±2	72±5
	LN:Zr8 2.5%Zr	6.1±0.4	3.6±0.3	6±0.4	80±5	59±3	7.2±0.6	28±2	20±2	3.6±0.3	21.2±1	36±2	80±5

Les coefficients EO et diélectriques restent quasi constants dans les cristaux congruents LN: Zr avec la concentration en ZrO₂ variant de 0 à 2,5% en moles, excluant un coude à 2% en moles considéré comme le seuil de concentration en Zr illustrant la diminution des coefficients susmentionnés.

Le § 3.2.2 est consacré à l'étude des coefficients EO et diélectriques basses et hautes fréquences r_{222}^T, r_{222}^S et $\epsilon_{222}^T, \epsilon_{222}^S$ pour les échantillons congruents LN:In1÷LN:In4 dopés avec des ions non photoréfractifs In^{3+} à 632,8 nm de longueur d'onde à l'aide d'une montage à compensation de Sénarmont utilisant les méthodes MDM et TRM.

Les analyseurs HP4151 et HP4191A ont été utilisés pour les mesures diélectriques dans les gammes de fréquences 1Hz-13 MHz et 1 MHz-1 GHz, appliquant respectivement un champ électrique de 1kV/m. Les résultats expérimentaux obtenus et les valeurs calculées pour la figure de mérite décrivant les performances d'un modulateur électro-optique $F = \frac{n^7 (r_{222}^S)^2}{\epsilon_{222}^S}$ sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3: Dépendance des coefficients EO r_{222} et diélectrique ϵ_{222} dans les échantillons dopés In. Comparaison avec LN non dopés et LN: Zr (2% mol) dopés.

Number of sample	Impurity concentration	MDM method	TRM method		Acoustic contribution	Dielectric permittivity		Figure of merit	
		$r_{222}^T pmv^{-1}$	$r_{222}^T pmv^{-1}$	$r_{222}^S pmv^{-1}$	$r_{222}^T - r_{222}^S (pmv^{-1})$	ϵ_{22}^T	ϵ_{22}^S	$\frac{n^7 (r_{222}^S)^2}{\epsilon_{22}^S} (pmv^{-1})^2$	
	LN-Cg	6.4 ±0.4	6.6±0.4	3.9±0.3	2.7±0.4	87±5	62±3	79	
	2%ZrO ₂	5.2±0.4	5±0.4	2.9±0.3	2.1±0.4	72±4	51±3	157	
	LN:In4	4.8±0.3	4.6±0.3	4.4±0.3	0.2±0.4	32±1	31±1	200	
	LN:In3	0.5%In	4.6±0.3	4.6±0.3	4.5±0.3	0.1±0.4	32±1	30±1	216
	LN:In2	0.25%In	5.5±0.4	5.4±0.4	5.3±0.4	0.1±0.4	29±1	27±1	333
	LN:In1	0.12%In	6.4 ±0.4	6.2 ±0.4	6±0.4	0.2±0.4	34±3	33±2	349

De ce fait, dans les échantillons de LN:In, les coefficients EO r_{222} et les coefficients diélectriques ϵ_{22} diminuent avec l'augmentation de la concentration en In variant de 0,12% en mol à 1,7% en mol, en lien avec la diminution de l'endommagement optique. Les coefficients EO r_{222} et diélectriques ϵ_{222} présentent une grande stabilité en fréquence avec seulement un léger décalage de part et d'autre des résonances piézoélectriques, c'est à dire entre r_{222}^T et r_{222}^S et entre ϵ_{222}^T et ϵ_{222}^S . De ce fait, nous montrons ainsi que la contribution acoustique étant la différence entre les valeurs des coefficients EO obtenues en dessous et au dessus des résonances piézo-élastiques, est très faible dans les échantillons dopés indium.

Le §3.3 présente les études sur les coefficients d'EO et diélectriques en fonction de la composition cristalline pour les échantillons LN:Fe1-1÷LN:Fe1-3. Les coefficients EO r_{22} et r_c vis-à-vis de la composition en Li_2O a été étudiée à l'aide du montage à compensation Senarmont par les méthodes Frequency Doubling Electro-Optic Modulation Method (FDEOM) et MDM, et les coefficients de la troisième colonne r_{13} et r_{33} du tenseur EO ont été obtenus à l'aide d'un montage interférométrique de Mach Zehnder avec laméthode MDM. Les valeurs de ces derniers coefficients ont été utilisées pour calculer le coefficient EO combiné $r_c = r_{33} - (n_o/n_e)^3 r_{13}$. Pour LN:Fe, les coefficients diélectriques $\epsilon_{11}(= \epsilon_{22})$ et ϵ_{33} en fonction de la fréquence ont été mesurés à la température ambiante par l'analyseur LCR HP4284A appliquant une tension de 2 V sur les échantillons. Les résultats obtenus des coefficients EO et des coefficients diélectriques en fonction de la composition cristalline sont donnés dans le tableau 4.

Selon ces résultats, la diminution des coefficients EO r_{13} , r_{33} et r_c a été enregistrée avec l'augmentation du contenu de Li_2O dans le cristal avec une amplitude supérieure à la précision de la méthode. Les résultats mesurés et calculés du coefficient combiné r_c étant parfaitement concordants illustrent la même évolution de la plage de précision avec la variation de composition. Dans la variation des coefficients EO r_{13} , r_{33} et r_c , le mécanisme de la variation de polarisabilité des ions Nb joue un rôle clé, créé par le changement du site d'occupation des ions fer. Dans les échantillons pauvres en Li, les ions Fe occupent principalement le site A, mais avec l'augmentation de la teneur en Li de la composition de l'échantillon, les ions Fe incorporent les sites A et B, ce qui diminue la polarisabilité des ions Nb dans leur propre site B.

Toutefois, la variation non monotone du coefficient EO r_{22} peut être liée aux dislocations des ions principaux par rapport à leurs positions cristallographiques ou aux fluctuations de la densité dues à l'introduction d'ions fer créant les défauts pour la compensation de charge. La variation non monotone des coefficients mentionnés ci-dessus avec le changement de composition de l'échantillon dépend de la teneur en défauts intrinsèques produits par la compensation de charge. Comme prévu, les résultats obtenus pour la permittivité diélectrique reproduisent remarquablement le comportement des coefficients linéaires EO correspondants r_{22} liés à la déformation cristalline générée par la contribution piézo-optique.

Tableau 4: Coefficients EO et diélectriques en fonction de la composition cristalline.

N°	r_{22} (pm/V)		r_{13} (pm/V)	r_{33} (pm/V)	r_c (pm/V)			ϵ_{22}	ϵ_{33}
	FDEOM meth.	MDM meth.			FDEOM meth.	MDM meth.	Calculation		
	interferometric								
LN:Fe1-1	7.26	7,97	8.86	28.2	19.12	18.68	18.29	101,06	71,61
LN:Fe1-2	5,69	6,23	7.33	24.3	18.44	18.25	16.10	96,57	52,74

LN:Fe1-3	6.34	8.12	7.45	23.5	17.42	17.79	15.17	108,40	73,42
----------	------	------	------	------	-------	-------	-------	--------	-------

Le **paragraphe quatre** est consacré à l'étude de l'effet photoréfractif dans les échantillons LN:Fe1-1÷LN:Fe1-3 et LN:Fe2-1÷LN:Fe2-3. Nous montrons les observations théoriques de l'effet photoréfractif, de l'effet photogalvanique, de la photoconductivité et l'influence du champ de charge d'espace sur ces propriétés. Afin d'obtenir les valeurs expérimentales des paramètres macroscopiques en fonction de la composition cristalline et de la température, la technique holographique numérique a été utilisée dans la plage de température allant de 150K à 300K avec une stabilité de 0,1 K offrant la possibilité de mesurer les variations de l'indice de réfraction photo-induit.. Le contrôle de la température est obtenu par un cryostat fonctionnant à l'azote à double chambre avec fenêtres en quartz permettant ainsi des caractérisations optiques. L'avantage de la technique utilisée est la robustesse, l'insensibilité aux vibrations mécaniques et à la diffraction du faisceau (beam fanning) provoqués par l'effet de photoréfraction. Ces conditions sont nécessaires du fait que les mesures ont été effectuées très lentement dans nos conditions expérimentales. Un faisceau laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda=543\text{nm}$ avec un profil gaussien se propageant perpendiculairement à l'axe cristallographique de l'échantillon induit les changements de l'indice de réfraction. La deuxième partie de la configuration consiste en un interféromètre de Mach-Zehnder permettant de contrôler les variations de l'indice de réfraction en fonction du temps. Afin de ne pas altérer la modification de l'indice de réfraction, photoinduite par le faisceau laser pompe à 543nm, un faisceau laser atténué à 632,8 nm, a été utilisé. Les interférogrammes formés par les faisceaux ont été enregistrés dans la caméra CCD. À l'aide de l'algorithme 2D-SRNCP du programme informatique Miguel, nous avons obtenu une carte de phase 1D $\Delta\varphi(x, t)$ liée au déphasage provoqué par le faisceau à 543 nm, et les modifications de l'indice de réfraction Δn ont été observées:

$$\Delta\varphi_{MAX}(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_{sat} \left\{ d + \frac{1}{\alpha} \left[\mathcal{E} \left(\frac{te^{-\alpha d}}{\tau_d(0,0)} \right) - \mathcal{E}_i \left(\frac{t}{\tau_d(0,0)} \right) \right] \right\}.$$

Grâce à la valeur de saturation de l'indice de réfraction $\Delta n_{sat} = \frac{1}{2} r_{33} n_e^3 E_{sat}$ lorsque $\tau_d(0,0)$, le champ de charge d'espace a été estimé en fonction de la quantité de défauts intrinsèques et de la température. Les valeurs expérimentales de la photoconductivité spécifique ont été obtenues par l'équation: $\Sigma = \frac{\sigma}{G} = \frac{\sigma_{dark} + \sigma_{ph}}{G}$. Grâce à la simulation de Monte Carlo basée sur le modèle de sauts incohérents au polaron à petits électrons de Marcus-Holstein, en calculant la distance moyenne $\langle z \rangle$ dans la direction du champ parcourue par les particules avant la capture, le coefficient de dérive $\Lambda = \langle z \rangle / E$ a été calculé comme étant proportionnel à la quantité obtenue expérimentalement $1/E_{sat}$. Le paramètre Λ illustre la diminution du champ de charge d'espace avec l'augmentation de la quantité de défauts intrinsèques et la diminution de la température.

En utilisant le coefficient de dérive Λ , les valeurs numériques du champ de charge d'espace $E_{sat} = \frac{L_{PG}}{\Lambda + \Lambda_{dark}}$ ont été obtenues, illustrant la dépendance à la quantité de défauts et à la température.

Les valeurs numériques et expérimentales de E_{sat} sont cohérentes entre $\Lambda_{dark} = (1.69 \pm 0.07) \times 10^{-17} \frac{m^2}{V}$ et $L_{PG} = (1.44 \pm 0.05) \text{Å}$. Le dernier paramètre appelé longueur photogalvanique des porteurs de charges libres Fe^{2+} dans la bande conductrice sous une excitation à la lumière verte de 543 nm illustre l'indépendance de la concentration et de la température du défaut. La dépendance de la probabilité de photogénération $\phi = \frac{E_{sat}\Sigma}{L_{PG}}$ avec la température a été obtenue de manière indépendante du contenu des défauts. L'observation des quantités L_{PG} , ϕ caractérisant le processus photo-excité permet d'estimer la dépendance du paramètre sur la composition cristalline et la température par l'équation $\Sigma = \phi(\Lambda + \Lambda_{dark})$. La diminution du coefficient de dérive Λ et de la probabilité de photogénération ϕ avec la diminution de la température est liée à la diminution de la fréquence de saut de polaron à mesure que le rayon de piégeage augmente lorsqu'il est égal à 20Å à la température ambiante. Ainsi, une grande partie des polarons se forment à l'intérieur du rayon de piégeage et sont repris par le même donneur de Fe dont ils sont issus.

Les principaux résultats suivants ont été obtenus ou/et déduits du travail de thèse comme **conclusions principales**:

1. Dans les cristaux congruents LN:Zr avec la concentration de ZrO_2 variant de 0 à 2,5%mol, les coefficients d'EO et diélectriques restent constants à l'exclusion d'un repliement à 2% mol considéré comme le seuil de concentration en Zr.
2. Dans les cristaux congruents avec la concentration de In_2O_3 dans la plage étudiée, c'est-à-dire de 0,12 % mol à 1,7% mol, le coefficient EO r_{222} et le coefficient diélectrique ϵ_{222} ne possèdent qu'un faible apport acoustique lié au fait que In ion étant trivalent, il peut être incorporé simultanément dans les deux cations de réseau In_{Li}^{2+} et In_{Nb}^{2-} et la quantité de Nb_{Li} est complètement annulée même à une concentration en In < 2 %mol.
3. Dans les cristaux LN:Fe (0,11 mol%), de différentes compositions ($X_c = 48,45$ mol%, $X_c = 48,58$ mol%, $X_c = 49,49$ mol%) les coefficients EO r_{333} , r_{133} , r_c basses fréquences présentent une diminution monotone lié à la polarisabilité des ions Nb le long de l'axe Z alors que le coefficient r_{222} varie de manière non monotone avec l'augmentation de la teneur en Li dans le cristal, comportement attribué à la contribution électro-mécanique.

4. Dans les cristaux LN:Fe (0,11 mol%), de différentes compositions ($X_c = 48,45$ mol%, $X_c = 48,58$ mol%, $X_c = 49,49$ mol%) et dans les cristaux LN:Fe congruents avec différentes quantités de Fe (0,02%mol, 0,05%mol, 0,1%mol) les données expérimentales de la détermination du champ de charge d'espace E_{sc} obtenues montrent l'augmentation de E_{sc} avec la baisse de température depuis la température ambiante jusqu'à 150 K et avec l'augmentation de la teneur en Li et de la concentration en fer cristal.
5. Dans les cristaux LN:Fe (0,11 mol%), de différentes compositions ($X_c = 48,45$ mol%, $X_c = 48,58$ mol%, $X_c = 49,49$ mol%) et dans les cristaux LN:Fe congruents avec différentes quantités de Fe (0,02%mol, 0,05%mol, 0,1%mol) les valeurs expérimentales de la photoconductivité spécifique Σ obtenues montrent la diminution de Σ avec la température depuis la température ambiante jusqu'à 150 K avec et avec l'augmentation de la concentration en fer dans le cristal restant indépendante de la teneur en Li du cristal.
6. Les données expérimentales et les valeurs numériques de E_{sc} et Σ obtenues par la simulation de Monte Carlo reposant sur le modèle de saut de Marcus-Holstein sont cohérentes, puisque $L_{PG} = (1.44 \pm 0.05)\text{\AA}$ et $\Lambda_{dark} = (1.69 \pm 0.07) \times 10^{-17} \frac{\text{m}^2}{\text{V}}$.
7. Dans les cristaux LN:Fe (0,11 mol%), de différentes compositions ($X_c = 48,45$ mol%, $X_c = 48,58$ mol%, $X_c = 49,49$ mol%) et dans les cristaux LN:Fe congruents avec différentes quantités de Fe (0,02%mol, 0,05%mol, 0,1%mol), dans la zone éclairée en utilisant un faisceau laser de longueur d'onde de 543 nm, l'efficacité de la photogénération des petits polarons électroniques diminue de 2 à 3 fois avec la diminution de la température dans la plage allant de la température ambiante à 150 K en raison de l'augmentation du rayon de la zone de piégeage où les centres donneurs sont également considérés comme des centres de piégeage, ce qui entraîne une diminution de la fréquence de saut des porteurs de charge libres.
8. Dans les cristaux LN:Fe (0,11 mol%), de différentes compositions ($X_c = 48,45$ mol%, $X_c = 48,58$ mol%, $X_c = 49,49$ mol%) et dans les cristaux LN:Fe congruents avec différentes quantités de Fe (0,02%mol, 0,05%mol, 0,1%mol) dans la zone éclairée en utilisant un faisceau laser vert, le coefficient de dérive des petits polarons électroniques diminue avec la diminution de la température dans la plage allant de la température ambiante à 150 K et avec l'augmentation des défauts dans le cristal due à l'augmentation du rayon de piégeage de la surface diminuant la fréquence de saut des porteurs de charge libres.