



HAL
open science

Optimisation des propriétés photoréfractives du matériau Bi₁₂GeO₂₀

Véronique Chevrier

► **To cite this version:**

Véronique Chevrier. Optimisation des propriétés photoréfractives du matériau Bi₁₂GeO₂₀: modélisation de la croissance par simulation numérique, dopage au cuivre et élaboration de couches minces. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1994. Français. NNT : 1994BOR10523 . tel-00140019

HAL Id: tel-00140019

<https://theses.hal.science/tel-00140019>

Submitted on 4 Apr 2007

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.

N° d'ordre : 1081

THESE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M^{elle} Véronique CHEVRIER
Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE SCIENCE DES MATERIAUX

**Titre : OPTIMISATION DES PROPRIETES PHOTOREFRACTIVES DU
MATERIAU $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: MODELISATION DE LA CROISSANCE PAR
SIMULATION NUMERIQUE, DOPAGE AU CUIVRE ET ELABORATION DE
COUCHES MINCES**

Soutenue le 8 mars 1994,

Après avis de : MM.

B. BRIAT

Rapporteurs

J. OUAZZANI

Devant la commission d'examen formée par :

MM. B. BRIAT

J. ETOURNEAU

J.C. LAUNAY

J. OUAZZANI

M. POUCHARD

G. ROOSEN

*A mes familles de sang et de coeur
Témoignage de ma profonde affection*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Bordeaux I.

Tout d'abord, nous tenons à remercier Monsieur J. ETOURNEAU, directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'accueil qu'il nous a réservé, et pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Monsieur B. BRIAT, directeur de recherche au C.N.R.S., a bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail. Nous lui en sommes très reconnaissant. Nous le remercions pour la grande disponibilité dont il a fait preuve au cours de nos différents séjours au laboratoire d'optique de l'ESPCI, et pour nous avoir initié à cette technique spectroscopique peu connue qu'est le dichroïsme circulaire.

Monsieur J. OUZZANI, directeur de la société Arcofluid, nous a fait l'honneur d'être rapporteur de ce manuscrit. Qu'il veuille accepter nos plus chaleureux remerciements. Ceux-ci s'adressent aussi à ses collaborateurs, messieurs P. BONTOUX, G.P. EXTREMET et J.P. FONTAINE de l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille, sans qui, simulation numérique et mécanique des fluides seraient encore pour nous des domaines obscurs.

Monsieur G. ROOSEN, directeur de recherche au C.N.R.S. à l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée d'Orsay ainsi que monsieur G. PAULIAT ont accepté de participer à notre jury de thèse. Ils nous ont permis de voir l'aval de notre travail, à savoir les applications possibles de nos cristaux. Nous leur exprimons notre profonde reconnaissance.

A monsieur G. LE FLEM, directeur de recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu faire partie de notre jury de thèse, nous exprimons toute notre reconnaissance.

Messieurs J.P. ZIELINGER et M. TAPIERO ont collaboré, pour une grande part, à la caractérisation optique de nos échantillons. Les nombreuses discussions lors de nos visites à l'I.P.C.M. de Strasbourg ont permis d'aborder certains problèmes d'un point de vue plus théorique. Nous leur adressons nos plus vifs remerciements.

Monsieur J.C. LAUNAY, ingénieur de recherche au C.N.R.S., nous a guidé tout au long de ses trois années de recherches et nous a initié à la croissance cristalline. Nous le remercions pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués mais aussi pour la patience et la

compréhension dont il a fait preuve à notre égard. Nous lui sommes aussi reconnaissant de toutes les occasions qu'il nous a offertes de parfaire notre formation en nous envoyant à plusieurs reprises dans des laboratoires extérieures. Enfin, nous apprécions la confiance qu'il nous a témoignée en nous laissant partir un an aux Etats-Unis. Pour toutes ces raisons et bien d'autres, nous lui exprimons toute notre gratitude et notre amitié.

Nous remercions vivement l'aide précieuse de messieurs R. BERGER et P. BEZIADE du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, ainsi que celle de J.M. DANCE du L.C.S. pour les mesures de résonance paramagnétique électronique.

Tout au long de l'année passée au sein des laboratoires Bellcore (U.S.A.), monsieur A. INAM nous a fait profiter de sa grande compétence et de ses précieux conseils dans le domaine de la croissance des couches minces par ablation laser. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre profonde reconnaissance. Mes remerciements s'adressent aussi à messieurs S. ETEMAD et D. HARRIS qui, en nous inculquant les bases de l'optique, ont rendu possible la caractérisation de nos films de BGO. Nous ne saurions oublier l'aide et le soutien amicaux de monsieur J.M. TARASCON qui nous ont parfois aidé à lutter contre le mal du pays.

Notre reconnaissance s'adresse également à tous les membres du laboratoire de chimie du solide, chercheurs et techniciens et notamment à messieurs J.P. CHAMINADE, O. VIRAPHONG, L. TRUT et J.P. CAZORLA pour leur précieuse et amicale collaboration.

Nous ne saurions finir en oubliant tous nos camarades qui ont partagé pendant plus de trois ans nos moments de joie mais qui étaient aussi présents dans les moments plus difficiles. Nous pensons notamment aux thésards de l'équipe de cristallogénèse : Thitinaï, Arlette, Amélie, aux membres du PRAME : Bernadette, Valérie et Olivier ainsi qu'à Aline, Martine Christophe, Stéphane... du L.C.S.. Nous voudrions y associer celle qui nous a transmis le flambeau "BGO", madame C. BOUDY.

Nous adressons, enfin, un grand merci outre-Atlantique à nos amis franco-indo-helvetico-marocains Sandrine, Caroline, Ravi, Barun, Ricardo, Sylvia et Samad qui ont rendu notre séjour aux laboratoires Bellcore très agréable.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A	
CHAPITRE I	
L'EFFET PHOTOREFRACTIF	
I.1. GENERALITES SUR L'EFFET PHOTOREFRACTIF	5
I.1.1. Historique et définition	
I.1.2. Principe	
I.1.3. Caractéristiques de l'effet photoréfractif	
I.1.4. Applications	
I.2. LES MATERIAUX PHOTOREFRACTIFS	9
I.2.1. Les différentes familles	
I.2.2. Qualités requises pour les matériaux photoréfractifs	
I.2.3. Comparaison entre les différentes familles photoréfractives	
I.3. SPECIFICITE DES SILLENITES	12
I.3.1. La photoconductivité de BMO	
I.3.2. L'effet électrooptique dans BMO	
CHAPITRE II	
MODELISATION PAR SIMULATION NUMERIQUE DE LA CROISSANCE PAR LA	
TECHNIQUE CZOCHRALSKI DE CRISTAUX DE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	
II.1. INTRODUCTION	23
II.2. CROISSANCE DE CRISTAUX DE BGO PAR LA TECHNIQUE	
 CZOCHRALSKI (PARTIE EXPERIMENTALE)	23
II.2.1. Description de la méthode de croissance	
II.2.2. Présentation du four de croissance et du système de tirage automatique	
II.2.3. Paramètres de croissance	
II.2.3.1. Paramètres physiques de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	
II.2.3.2. Paramètres expérimentaux	
II.2.4. Résultats expérimentaux	

II.3. MODELISATION NUMERIQUE	35
II.3.1. Travaux antérieurs	
II.3.2. Procédure numérique	
II.3.2.1. Modèle physique	
II.3.2.2. Modélisation mathématique et résolution numérique	
II.3.3. Résultats de la simulation numérique	
II.3.3.1. Début du processus de croissance ($H_m = 1,54$)	
II.3.3.2. Milieu de croissance ($H_m = 0,92$)	
II.3.3.3. Fin de la croissance ($H_m = 0,31$)	
II.3.3.4. Effet d'un gradient thermique vertical le long de la paroi du creuset	
II.3.4. Discussion	
II.4. COMPARAISON ENTRE RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES	60

CHAPITRE III

ETUDE DU DOPAGE AU CUIVRE DE LA MATRICE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

III.1. INTERETS DU DOPAGE AU CUIVRE	68
III.2. BREFS RAPPELS SUR LA STRUCTURE DE BGO	71
III.3. ETUDE DE LA SOLUBILITE DU CUIVRE DANS LA MATRICE BGO (POUDRES FRITTEES ET FONDUES)	71
III.3.1. Préparation des poudres	
III.3.2. Poudres synthétisées	
III.3.3. Paramètre de maille	
III.4. SYNTHESE DES CRISTAUX DE BGO DOPES CUIVRE	80
III.4.1. Préparation des cristaux	
III.4.2. Paramètre de maille	
III.4.3. Mesure de la concentration en cuivre	
III.5. ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.) DES POUDRES ET DES CRISTAUX $\text{BGO}:\text{Cu}$ ET $\text{BGO}:\text{Cu},\text{V}$	80
III.5.1. Spectres R.P.E. des poudres $\text{BGO}:\text{Cu}$, V et $\text{BGO}:\text{Cu}$	
III.5.1.1. Spectres R.P.E. des poudres $\text{BGO}:\text{Cu}$, V	
III.5.1.2. Spectres R.P.E. des poudres $\text{BGO}:\text{Cu}$	
III.5.2. Spectres R.P.E. des cristaux $\text{BGO}:\text{Cu}$, V et $\text{BGO}:\text{Cu}$	
III.5.2.1. Spectres R.P.E. de la poudre issue d'un cristal broyé	
III.5.2.2. Spectres R.P.E. du cristal orienté	
III.6. CONCLUSION	89

CHAPITRE IV
CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES CRISTAUX $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cu}$

IV.1 INTRODUCTION	99
IV.2. TRAVAUX ANTERIEURS	99
IV.3. PRELIMINAIRE AUX MESURES OPTIQUES	101
IV.4. ABSORPTION OPTIQUE ET PHOTOCHROMISME	102
IV.4.1. Technique expérimentale	
IV.4.2. Résultats	
a - BGO non dopé	
b - BGO dopé fer	
c - BGO dopé cuivre	
d - Quelques résultats complémentaires	
IV.4.3. Discussion	
IV.5. DICHROISMES CIRCULAIRES NATUREL ET MAGNETIQUE	116
IV.5.1. Définition	
IV.5.2. Quelques précisions concernant le DCM	
IV.5.3. Procédure expérimentale	
IV.5.3.1. Montage	
IV.5.3.2. Initialisation	
IV.5.3.3. Eclairéments secondaires	
IV.5.4. Résultats expérimentaux	
IV.5.4.1. Dichroïsme circulaire naturel (DCN)	
IV.5.4.2. Dichroïsme circulaire magnétique (DCM)	
IV.5.5. Discussion	
IV.6. ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE	137
IV.6.1. Principe	
IV.6.2. Résultats	
a - BGO non dopé	
b - BGO dopé cuivre	
c - Conclusion	
IV.7. MESURE DE LA MOBILITE DES PHOTOPORTEURS	140
IV.7.1. Introduction	
IV.7.2. Principe de la technique dite du temps de vol	
IV.7.3. Résultats	
a - BGO non dopé	
b - BGO dopé cuivre	
IV.8. DISCUSSION GENERALE	149

PARTIE B

INTRODUCTION	159
---------------------	------------

CHAPITRE I

CROISSANCE DE COUCHES MINCES DE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ PAR DEPOSITION LASER PULSE

I.1. TRAVAUX ANTERIEURS	163
I.2. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE DE DEPOT PAR ABLATION LASER	166
I.2.1. Méthode générale	
I.2.2. Montage expérimental	
I.3. CONDITIONS DE CROISSANCE DES FILMS $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	169
I.3.1. Matériaux sources	
I.3.2. Substrat	
I.3.3. Optimisation des paramètres de croissance : pression partielle d'oxygène et température du substrat	
I.4. CONCLUSION	173

CHAPITRE II

CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES COUCHES MINCES DE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ DEPOSEES SUR UN SUBSTRAT DE SAPHIR ORIENTE SUIVANT $[1\bar{1}02]$

II.1. SPECTROSCOPIE PAR DIFFUSION DE RUTHERFORD (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROSCOPY: R.B.S.) ET PHENOMENE DE CANALISATION	178
II.1.1. But	
II.1.2. Principe	
II.1.3. Spectres de diffusion de Rutherford des couches de BGO déposées sur le saphir	
II.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	180
II.2.1. But	
II.2.2. Principe et appareillage	
II.2.3. Résultats	

II.3. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION (M.E.T.)	188
II.3.1. But	
II.3.2. Principe	
II.3.3. Résultats	
II.4. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B.)	192
II.4.1. But	
II.4.2. Principe	
II.4.3. Résultats	

CHAPITRE III
CARACTERISATIONS OPTIQUES DES COUCHES MINCES
DE Bi₁₂GeO₂₀ DEPOSEES SUR
UN SUBSTRAT DE SAPHIR ORIENTE SUIVANT [1102]

III.1. MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION A 633 nm	198
III.1.1. Principe	
III.1.2. Résultats	
III.2. MESURE DE L'ABSORPTION OPTIQUE	201
III.3. MESURE DE L'EFFET ELECTROOPTIQUE	203
III.3.1. Généralités sur l'effet électrooptique dans les cristaux de BMO	
III.3.2. Mesure de l'effet électrooptique dans les couches BGO/Al ₂ O ₃	
III.3.2.1. Principe et montage expérimentaux	
III.3.2.2. Quelques précisions	
III.3.3. Résultats	
III.4. ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE	207
III.4.1. Bref rappel de la photoconductivité dans les cristaux de type BMO	
III.4.2. Principe et montage expérimentaux	
III.4.2.1. Principe	
III.4.2.2. Montage	
III.4.3. Résultats	
III.4.3.1. Mesure de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde	
III.4.3.2. Influence de l'intensité du faisceau incident	
III.4.3.3. Influence de la valeur de la résistance de mesure R _m	
III.5. DOUBLAGE DE FREQUENCE	214
III.5.1. Généralités	
III.5.2. Montage expérimental	

III.5.3. Résultats

III.5.3.1. Variation de l'intensité du signal en fonction de l'angle d'incidence

III.5.3.2. Variation de l'intensité du signal en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale

III.5.3.3. Variation de l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur des films

CONCLUSION GENERALE

230

**Introduction
générale**

Les photoréfractifs, matériaux dont l'indice de réfraction peut être modulé par simple action de la lumière, sont, dans le domaine de l'optique, l'une des familles qui revêt le plus d'intérêts ; tant leur champ d'applications est vaste. Originellement étudiés pour leur potentialité en tant que mémoires optiques, ils ont, ensuite, été envisagés pour le contrôle de phénomènes en temps réel, l'amplification de signal, la correction d'aberration, l'interconnexion holographique...

Cependant, bien que connus depuis près de trente ans, beaucoup de zones d'ombre persistent à leur sujet. Si le principe de la photoréfractivité, que nous décrirons dans le premier chapitre, est relativement bien expliqué, la compréhension de son origine est loin d'être totale. Il a été démontré que cet effet ne peut exister sans la présence de niveaux d'énergie dans la bande interdite du matériau. Le problème est donc de pouvoir connaître, comprendre et, par la suite, contrôler les caractéristiques de ces niveaux, et par leur biais celles de l'effet photoréfractif.

C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés au matériau $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO). Depuis une dizaine d'années, ce composé est préparé sous forme de monocristaux au sein du Laboratoire de Chimie du Solide. Les différentes études menées sur ces cristaux ont permis d'orienter nos recherches et nous ont conduits à nous fixer deux objectifs.

Le premier est l'optimisation de la croissance des cristaux, qui se fait par la technique de tirage ou Czochralski ; l'une des conditions sine qua non pour les matériaux photoréfractifs étant une qualité cristalline quasiparfaite. Une modélisation par simulation numérique de la croissance de BGO a donc été entreprise en collaboration avec l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille. Les résultats sont présentés dans le chapitre II.

Le deuxième axe de nos recherches a été l'étude du dopage de la matrice BGO par le cuivre. Le choix de ce dopant a largement été motivé par les travaux antérieurs réalisés au laboratoire mais aussi par les résultats très prometteurs obtenus par d'autres équipes concernant le dopage au cuivre d'autres matériaux photoréfractifs. Le chapitre III est donc consacré à la caractérisation de l'insertion du cuivre dans BGO. La recherche de sa limite de solubilité, de son degré d'oxydation et de son site d'insertion dans le matériau a été réalisée. Ces résultats ont été complétés par d'autres caractérisations physiques telles que l'absorption optique, la photoconductivité, le dichroïsme circulaire et l'étude du photochromisme. Ces différentes mesures, exposées au chapitre IV, ont été, en grande partie, réalisées au laboratoire

d'optique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris et à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

Notre mémoire s'articule, en fait, en deux parties. La première, constituée des quatre chapitres décrits précédemment, traite de la croissance des cristaux de BGO. La deuxième est consacrée à la préparation de couches minces de BGO.

Tout ce travail a été développé aux Laboratoires Bellcore à Red Bank dans le New Jersey (USA).

Les applications des films BGO, exceptées celles spécifiques aux couches minces telles que le guidage d'onde, restent les mêmes que celles des cristaux, si ce n'est que leurs faibles dimensions permettent de les insérer dans les circuits d'optique intégrée. De plus, il est raisonnable de penser que les tensions créées dans le film de BGO du fait de sa croissance sur un substrat non isotype, en l'occurrence le saphir, puissent modifier voire augmenter les propriétés photoréfractives du matériau. Enfin, il est possible d'envisager ultérieurement la synthèse de multicouches. Ceci pourrait permettre de combiner les qualités propres à plusieurs matériaux, en alternant, par exemple, des couches d'un matériau à fort coefficient électrooptique avec celles d'un matériau possédant un temps de réponse photoréfractif court.

Dans le premier chapitre de cette deuxième partie, nous indiquons la méthode de déposition par laser pulsé et les conditions de croissance déterminées pour les couches minces de BGO. Dans un second chapitre, nous avons rassemblé les caractérisations chimiques et structurales effectuées sur ces films. Enfin, dans le dernier chapitre, nous examinons les propriétés photoconductrices, électrooptiques et de doublage de fréquence de nos couches.

Chapitre I

L'effet photoréfractif

L1. GENERALITES SUR L'EFFET PHOTOREFRACTIF

L1.1. Historique et définition

La découverte de l'effet photoréfractif en 1966 est le pur fruit du hasard. C'est lors d'expériences d'optique non linéaire (doublage de fréquence) sur des cristaux de LiNbO_3 que Ashkin et al. (1) des laboratoires Bell ont remarqué pour la première fois ce phénomène. Il se traduisait par une lente altération photoinduite du front d'onde des faisceaux se propageant dans le cristal. Dans un premier temps, il fut qualifié de "dommage optique" car entraînant une dérive des performances des doubleurs de fréquence. Ce n'est que plus tard que ses intérêts multiples pour la réalisation de dispositifs optiques non-linéaires ont émergé.

L'effet photoréfractif peut être défini comme une variation de l'indice de réfraction provoquée par une illumination non uniforme de l'échantillon. Seuls des matériaux à la fois photoconducteurs et électrooptiques peuvent présenter une telle propriété.

L1.2. Principe

Pour expliquer le principe de l'effet photoréfractif, nous allons décrire la formation d'un réseau d'indice engendré par l'interférence de deux ondes lumineuses cohérentes à l'intérieur d'un cristal.

La figure 1 illustre les différentes étapes que comporte la création de ce réseau :

- L'irradiance optique due à l'interférence des deux faisceaux lumineux à l'entrée du cristal (figure 1a) est de la forme :

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

avec I_0 : intensité moyenne incidente

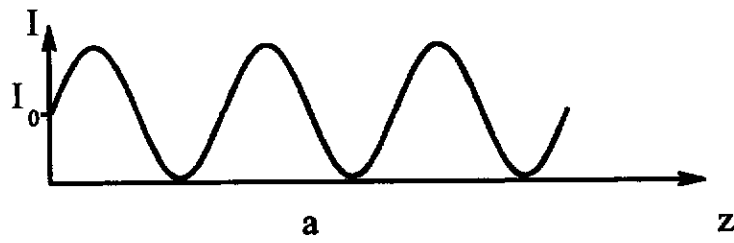
m : indice de modulation défini par $m = \frac{2 \sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$

I_1 et I_2 : irradiance des deux faisceaux incidents

k : vecteur d'onde du réseau d'illumination

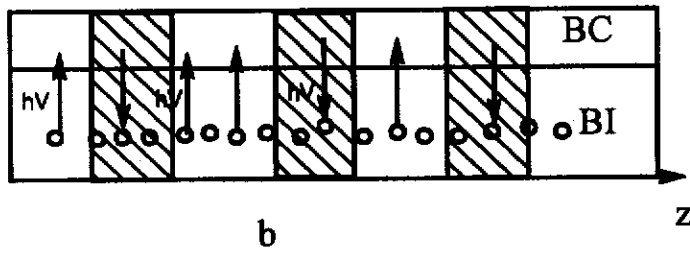
z : direction perpendiculaire aux franges d'interférence

- Des porteurs de charge sont créés dans les zones claires, du fait de la photoconductivité du matériau, et migrent par diffusion ou "drift" vers les parties sombres où ils sont piégés (figure 1b). L'éclairement non uniforme a donc entraîné un réagencement des charges électriques (figure 1c).

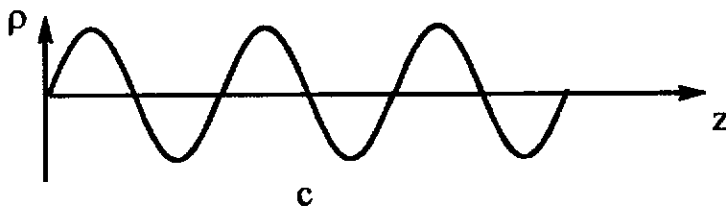


Illumination

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

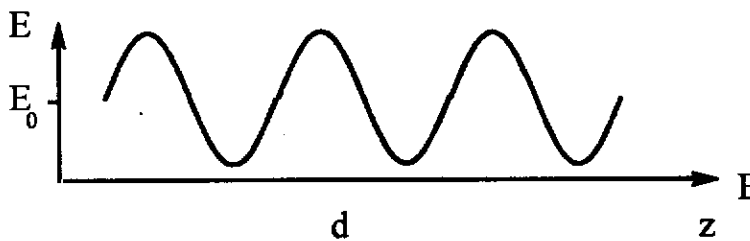


Déplacement des charges



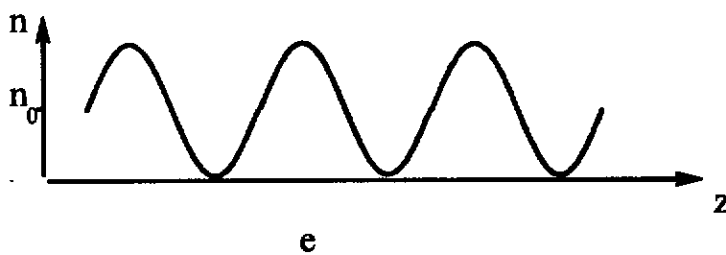
Variation de la densité de charges

$$\frac{\partial E_{sc}}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon}$$



Modulation du champ de charges d'espace

$$E(z) = E_0 + m E_{sc} \cos(kz + \varphi)$$



Modulation de l'indice de réfraction

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E(z)$$

Figure 1 - Principe de formation d'un réseau d'indice dans un cristal photoréfractif

- Le champ de charges d'espace résultant entre les charges piégées et les centres donneurs ionisés (figure 1d) provoque une modulation de l'indice de réfraction à travers l'effet électrooptique. Cette variation d'indice (figure 1e) est exprimée par la relation :

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_0^3 r_{\text{eff}} E(z)$$

où n_0 : indice de réfraction du milieu
 r_{eff} : coefficient électrooptique effectif
 $E(z)$: valeur du champ de charges d'espace

Il est à noter que le réseau d'illumination et le réseau d'indice sont déphasés l'un par rapport à l'autre.

Les équations gouvernant les étapes successives de formation du réseau ont été développées par Kukhtarev (2, 3). Le modèle de transport de bande sert de base à la formulation mathématique des phénomènes physiques impliqués. Pour interpréter l'effet photoréfractif, Kukhtarev a proposé un diagramme d'énergie à deux niveaux (voir figure 2). Lors de l'illumination du matériau, les porteurs sont générés à partir du centre photoexcitable A et sont ensuite piégés dans les centres B. La position en énergie de ces deux niveaux détermine d'une part le domaine spectral où l'effet photoréfractif existe, d'autre part la durée de stockage de l'information.

I.1.3. Caractéristiques de l'effet photoréfractif

Quatre caractéristiques importantes peuvent être retenues concernant l'effet photoréfractif :

- il est sensible à l'énergie reçue et non à l'intensité. De ce fait, l'utilisation de laser continu de faible puissance est suffisante pour les applications envisagées.
- il est non local. Les réseaux d'indice et d'illumination sont décalés ; il est ainsi possible de réaliser un transfert d'énergie entre deux faisceaux par couplage d'onde.
- il permet une mémorisation des informations. Dans l'obscurité, la distribution des charges photoinduite reste figée et le réseau inscrit persiste de quelques secondes à plusieurs mois selon les matériaux.
- il est entièrement réversible. Un réseau inscrit peut-être effacé par simple illumination uniforme de l'échantillon.

I.1.4. Applications

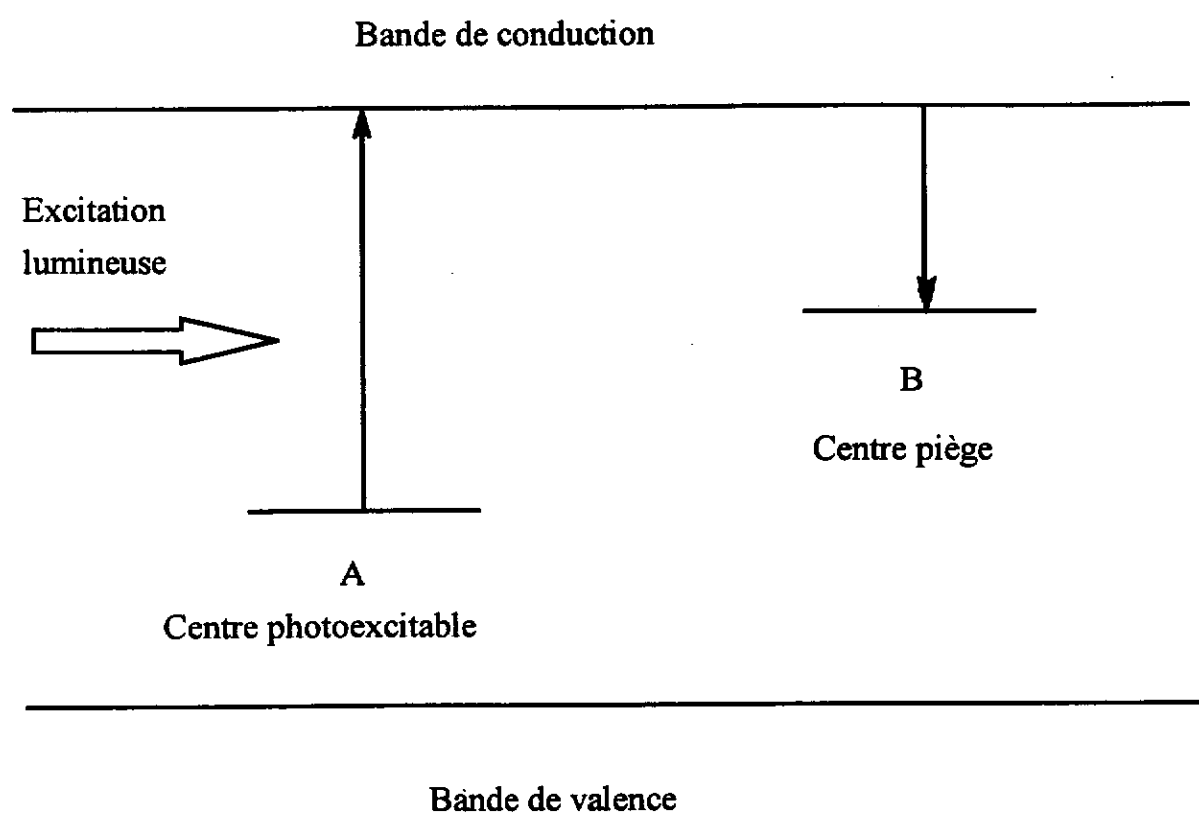


Figure 2 - Modèle de bande de l'effet photoréfractif (2, 3)

Les applications potentielles des matériaux photoréfractifs découlent des caractéristiques citées au paragraphe précédent. Certaines exploitent le caractère dynamique de l'effet photoréfractif, d'autres son effet mémoire, d'autres enfin combinent les deux.

Ces différentes applications sont recensées et décrites notamment dans l'ouvrage de P. Günter et J.P. Huignard (5). Nous nous contentons donc ici de citer les principales :

- mémoires holographiques (6, 7)
- contrôle non destructif en temps réel (8, 9)
- commutateur optique pour les réseaux de télécommunication par fibres optiques (10, 11)
- amplificateur de signaux optiques (12, 13)
- conjugateur de phase (14, 15)

I.2. LES MATERIAUX PHOTOREFRACTIFS

I.2.1. Les différentes familles

Comme nous l'avons souligné, un matériau ne peut être photoréfractif qu'à la condition d'être à la fois photoconducteur et électrooptique. Rappelons que cette dernière propriété implique que le milieu soit non centrosymétrique, c'est à dire qu'il ne possède pas de centre d'inversion.

Historiquement, la première famille de matériaux photoréfractifs mise en évidence est celle des ferroélectriques dont LiNbO_3 , KNbO_3 et BaTiO_3 font partie. Le trait commun de ces composés de structure trigonale ou tétragonale est l'existence d'octaèdres d'oxygène autour des ions métalliques.

La deuxième famille qui nous intéressera par la suite, est celle des Sillénites de formule générale $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (BMO), M étant Ge, Si ou Ti. Ces matériaux ont une structure cubique et sont donc optiquement isotropes.

Les semiconducteurs de type III-V ou II-VI, généralement dopés par des éléments de transition (Fe, V, Cr) constituent une troisième famille. Ils sont eux aussi cubiques.

Plus récemment, l'effet photoréfractif a été mis en évidence dans d'autres matériaux qui contrairement aux précédents ne se présentent pas sous forme de monocristaux. Nous avons, par exemple, les céramiques telles que PZT et les composés organiques, notamment les polymères tels que le bis-A-NDPA dopé.

I.2.2. Qualités requises pour les matériaux photoréfractifs

Afin de comparer les différentes familles, il est nécessaire de récapituler quelles sont les caractéristiques photoréfractives, et les paramètres physiques qui leur sont liés, les plus importants.

a - Variation maximale de l'indice de réfraction

La variation maximale de l'indice de réfraction du matériau est donnée par la formule suivante :

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{\text{eff}} E_{\text{sc}}$$

De cette égalité, nous pouvons tirer deux paramètres significatifs pour un matériau photoréfractif : l'indice de réfraction du milieu et le(s) coefficient(s) électrooptique(s). D'autre part, le champ de charge d'espace E_{sc} est une fonction de la densité des niveaux donneurs et accepteurs présents dans la bande interdite.

b - Sensibilité photoréfractive

Elle est définie comme la variation d'indice par unité d'énergie absorbée :

$$S = \frac{\Delta n}{\alpha \tau I_0}$$

avec α : coefficient d'absorption

τ : durée de vie des porteurs

I_0 : intensité incidente

Une autre définition de la sensibilité photoréfractive est l'énergie nécessaire pour obtenir une efficacité de diffraction de 1 % pour un échantillon de un millimètre d'épaisseur.

La sensibilité sera maximale si la longueur de diffusion des porteurs est comparable à la période du réseau inscrit. Cette longueur est définie par $L_D = \sqrt{\frac{k T \mu \tau}{q}}$ avec k : constante de Boltzman ($J.K^{-1}$), T : température (K), μ : mobilité des porteurs dans la bande de valence ou de conduction ($cm^2V^{-1}s^{-1}$), τ : durée de vie des photoporteurs (s), q : charge élémentaire (C).

c - Efficacité quantique

Elle représente le nombre d'électrons ou de trous participant au processus de photoconduction par rapport au nombre de photons absorbés.

d - Temps de réponse

Le temps de réponse est le temps requis pour construire le réseau photoréfractif dans le matériau. Il dépend de l'illumination, mais aussi des processus de création et de transport des charges photoinduites.

e - Durée de stockage

La durée de stockage dans l'obscurité dépend essentiellement du temps de relaxation diélectrique du matériau. Plus la conductivité dans le noir est grande et la largeur de la bande interdite faible, plus le temps de mémorisation sera court.

f - Domaine spectral utile

Pour chaque type de matériau, il est possible de définir un domaine de longueur d'onde pour lequel l'effet photoréfractif est observé. Ce domaine est fonction de la largeur de la bande interdite et de la position des niveaux donneurs et accepteurs.

g - Déphasage entre distributions de l'indice de réfraction et de l'intensité lumineuse

Comme nous l'avons vu, les réseaux d'illumination et d'indice sont décalés l'un par rapport à l'autre, permettant ainsi un transfert d'énergie entre deux faisceaux interférant à l'intérieur de l'échantillon. Ce transfert sera maximal pour un déphasage de $\frac{\pi}{2}$.

1.2.3. Comparaison entre les différentes familles photoréfractives

La mesure des divers paramètres se fait principalement par des expériences de couplage deux ondes ou quatre ondes. Ces études sont menées soit en régime permanent, soit en régime pulsé et sont effectuées avec ou sans l'application d'un champ électrique externe. La détermination du maximum d'efficacité de diffraction en régime continu, l'évolution temporelle du réseau d'indice photoinduit, la mesure du transfert d'énergie entre deux faisceaux permettent de tirer de nombreuses caractéristiques du matériau.

Le tableau 1 regroupe les valeurs des paramètres photoréfractifs obtenus pour quelques matériaux typiques des différentes familles présentées au paragraphe 2.1..

De l'analyse du tableau 1, il ressort qu'aucun des matériaux existants n'est optimum pour toutes les applications potentielles liées à l'effet photoréfractif. Chacun possède des points forts qui le prédestinent à certaines applications spécifiques. Il va sans dire que les points faibles de chacun peuvent être améliorés par dopage du réseau hôte par exemple ou par application d'un champ électrique lors des expériences. Mais cela entraîne bien souvent la détérioration d'autres paramètres.

Les ferroélectriques ont l'avantage de posséder de forts coefficients électrooptiques donc de présenter des variations d'indice importantes. De plus, leur durée de stockage est de plusieurs jours, voire de plusieurs années. Ils apparaissent donc comme de bons candidats en tant que mémoires holographiques mais ne peuvent être utilisés pour le contrôle de phénomène en temps réel, leur temps de réponse étant trop long.

Les Sillénites sont à la fois très sensibles et rapides, comparés aux matériaux de la famille précédente. En revanche, leur coefficient électrooptique est relativement faible ainsi que le temps de maintien des réseaux inscrits. Ils semblent donc être plus adaptés aux applications de traitement en temps réel.

Ces deux premières classes sont constituées de matériaux dont la largeur de la bande interdite tourne autour de 3 eV, donc exploitables dans le domaine visible tandis que les semiconducteurs avec une largeur de bande d'environ 1,5 eV sont utilisables dans le proche infrarouge. Ces derniers matériaux intéressent au plus haut point les compagnies de télécommunications pour la commutation optique spatiale au niveau de fibres optiques (fibres à base de silice par exemple). Les semiconducteurs présentent un autre avantage : des temps de réponse extrêmement courts. Ces composés ont cependant deux défauts : leur courant d'obscurité très important qui les rend inaptés à la mémorisation d'information, et leurs très faibles coefficients électrooptiques excepté celui de CdTe.

L3. SPECIFICITE DES SILLENITES

Notre travail concerne l'étude des cristaux et des couches minces de l'oxyde de bismuth et de germanium $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) pur et dopé. Tout comme les deux autres composés de la famille des Sillénites $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) dont il est très proche de part ses propriétés, il a l'avantage d'être un matériau "intermédiaire" entre les ferroélectriques et les semiconducteurs en raison des valeurs de son coefficient électrooptique, de son temps de réponse ainsi que de sa durée de stockage.

Il est à noter qu'outre l'effet photoréfractif qui nous intéresse au premier plan, BGO présente

Matériau	Largeur bande interdite E_g (eV)	Coefficient diélectrique ϵ	Coefficient électro optique r (pmV ⁻¹)	Mobilité des porteurs μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Temps de réponse τ (s)	Durée de stockage (résistivité dans le noir $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Figure de mérite $n^3 r$	Figure de mérite $\frac{n^3 r}{\epsilon}$
BaTiO₃	3,3	168	24	0,5	0,1-1	15h	11300	4,9-2,9
		4300	80			(10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹²)	6	
LiNbO₃	3,2	29	32	0,8		100h-1 an	320	11
		32	380			(10 ⁻⁸ -10 ⁻¹⁹)	690	14
KNbO₃	3,25	55	380	0,5		1s-1jr		
		1000	1100			(10 ⁻⁹ -10 ⁻¹⁴)	55	1,2
Bi₁₂GeO₂₀	3,25	47	3,5	1	3	(10 ⁻¹⁴)	82	1,8
Bi₁₂SiO₂₀	3,25	56	5	1	3	(10 ⁻¹⁵)	43	3,3
GaAs	1,42	13	1,2	8500	0,0011	(10 ⁻⁸)	152	16
CdTe	1,56	9,4	6,8	1050		(10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸)	52	4,1
InP	1,35	13	1,45	4600		(10 ⁻¹²)		

Tableau 1 - Paramètres physiques de quelques matériaux photoréfractifs (16, 17)

d'autres propriétés telles que la piezoélectricité (18), un pouvoir rotatoire naturel (19), et des effets d'acoustique (20).

I.3.1. La photoconductivité de BMO

Les Sillénites ont une conductivité électrique dans l'obscurité de l'ordre de $10^{-14} - 10^{-15} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Une illumination dans le domaine visible augmente de façon considérable ces valeurs qui sont alors de l'ordre de $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (21).

La variation de ce paramètre en fonction de l'énergie des photons incidents pour BSO et BGO est représentée à la figure 3 (22). Un maximum de photoconductivité est observé autour de 3,2 eV, ce qui correspond à une transition directe bande de valence bande de conduction. Il est généralement admis que les Sillénites ont une conduction de type p dans le noir et une photoconductivité de type n (23).

La valeur de la mobilité des photoporteurs dans BMO a été mesurée par de nombreux auteurs. Il apparait une grande disparité dans les résultats, puisque des valeurs allant de $5 \cdot 10^{-6}$ (24) à 3 (25) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été annoncées. Des mesures de cette mobilité par une technique de temps de vol que nous exposerons au chapitre IV nous ont donné des valeurs de 0,3 à 1 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (26) pour BGO.

I.3.2 L'effet électrooptique dans BMO

L'effet électrooptique permet la variation de l'indice de réfraction du matériau en présence d'un champ électrique. Dans le cas des Sillénites, l'effet électrooptique est un effet du premier ordre (effet Pockels) c'est à dire que sa variation est linéaire par rapport au champ électrique.

La relation tensorielle liant ces deux grandeurs est la suivante :

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_j = \sum_{j=1}^3 r_{ij} E_j \quad i = 1 \dots 6 \quad (1)$$

(r_{ij}) est le tenseur électrooptique. Pour les Sillénites qui appartiennent à la classe I23 (symétrie cubique), ce tenseur se présente sous la forme suivante (27) :

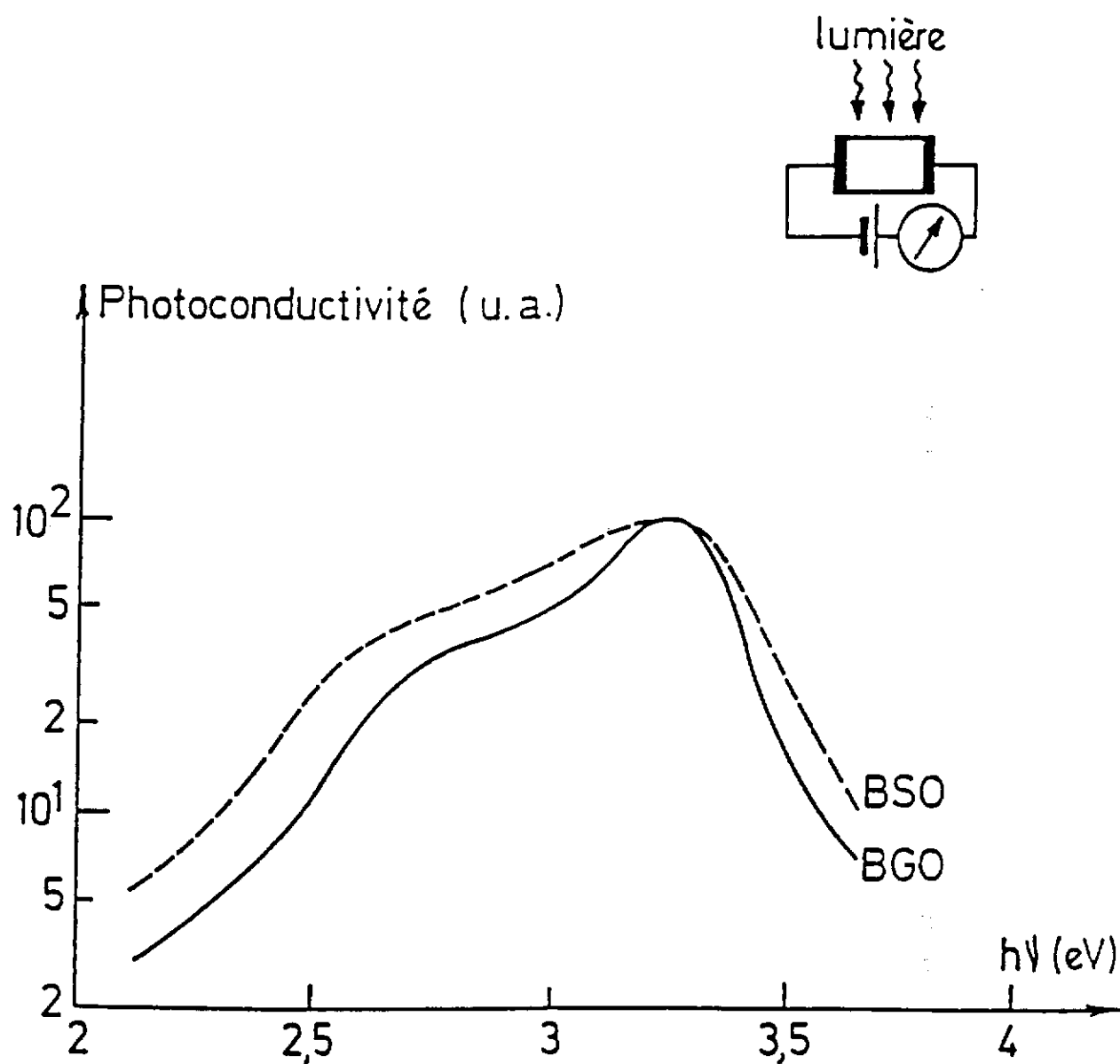


Figure 3 - Photoconductivité de BGO et BSO en fonction de l'énergie des photons incidents, à température ambiante (22)

$$(r_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{52} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix}$$

avec $r_{41} = r_{52} = r_{63}$

La valeur du coefficient électrooptique de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ est de $3,5 \text{ pmV}^{-1}$ (28).

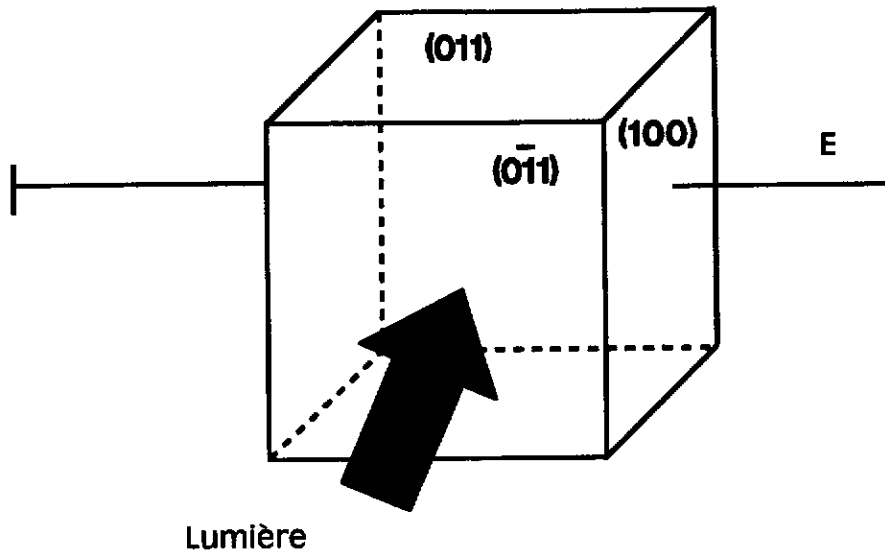
La relation entre la biréfringence induite dans le matériau et le champ électrique appliqué dépend de l'orientation des axes cristallographiques par rapport à la direction du rayonnement lumineux incident et à celle du champ électrique. Généralement, deux configurations sont utilisées (figure 4). Dans la configuration dite de couplage (car elle correspond à un transfert maximal entre deux faisceaux), la lumière est incidente suivant $[0\bar{1}1]$ et le champ est appliqué suivant $[100]$. Nous avons alors la relation :

$$\Delta n = \frac{1}{2} r_{41} n^3 E_0$$

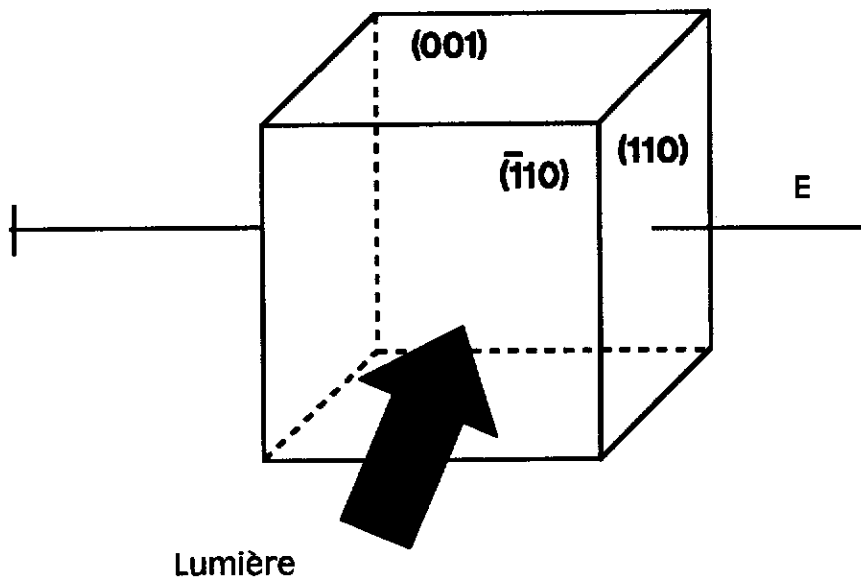
Pour la configuration dite de rendement, le faisceau lumineux entre cette fois ci par la face $(\bar{1}10)$ et la direction du champ électrique est parallèle à $[110]$. Nous avons alors :

$$\Delta n = r_{41} n^3 E_0$$

Ces deux configurations sont de type transverse à savoir que les directions du champ électrique et de l'onde lumineuse sont perpendiculaires l'une par rapport à l'autre.



a



b

Figure 4 - Configurations électrooptiques :
 a - dite de couplage
 b - dite de rendement

**Bibliographie
Chapitre I**

- (1) **Optically induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3**
A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith,
A.A. Ballman, J.J. Levinstein and K. Nassau
Appl. Phys. Lett., 9, n°1, 72-74, (1966)
- (2) **Kinetics of hologram recording and erasure in electrooptic crystals**
N.V. Kukhtarev
Sov. Tech. Phys. Lett., 2, n°12, 438-440, (1976)
- (3) **Holographic storage in electrooptic crystals**
I - Steady state
N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odoulov, M.S. Soskin and V.L. Vinetskii
Ferroelectrics, 22, 949-960, (1979)
- (4) **Holographic storage in electrooptic crystals**
II - Beam coupling light amplification
N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odoulov, M.S. Soskin and V.L. Vinetskii
Ferroelectrics, 22, 961-964, (1979)
- (5) **Photorefractive materials and their applications**
II Applications
Editors P. Günter and J.P. Huignard
Volume 62, Springer-Verlag, (1988)
- (6) **High sensitivity read write volume holographic storage in BSO and BGO crystals**
J.P. Huignard and F. Micheron
Appl. Phys. Lett., 29, n°9, 591-593, (1976)

- (7) **Pockels readout optical memory using BSO**
S.L. Hou and D.S. Oliver
Appl. Phys. Lett., 18, n°8, 325-328, (1971)
- (8) **Conjugaison de phase dans les cristaux BSO**
Application au contrôle non destructif en temps réel
J.P. Herriau, A. Marrakchi and J.P. Huignard
Revue Technique Thomson CSF, 13, (1981)
- (9) **Real time optical intensity correlator using photorefractive BSO and a liquid crystal television**
C. Soutar, Z.Q. Wang, C.M. Cartwright and W.A. Gillepsie
- (10) **Commutation spatiale par réseau holographique photoinduit**
J.P. Herriau, A. Delboulbe, B.Loiseaux and J.P.Huignard
Revue Technique Thomson CSF, 15, n°3, (1983)
- (11) **Commutateur optique bidimensionnel par réseaux holographiques photoinduits**
J.P. Herriau, A. Delboulbe, B.Loiseaux and J.P.Huignard
J. Optics, 15, n°5, 314-318, (1984)
- (12) **Two wave mixing and energy transfer in BSO crystals : application to image amplification and vibration analysis**
J.P. Huignard and A. Marrakchi
Optics letters, 6, 622, (1981)
- (13) **High fidelity image amplification and phase conjugaison in photorefractive BSO crystals**
N.A. Vainos and M.C. Gower
Optics letters, 16, n°6, 363-365, (1991)
- (14) **Analysis of double phase conjugate mirror interaction in absorbing photorefractive crystals : application to BGO:Cu**
N. Wolffer , P. Gravey, J.Y. Moisan, C. Laulan and J.C.Launay
Opt. Com., 73, n°5, 351-356, (1989)

- (15) **Efficient phase conjugation in the photorefractive BTO crystals**
S.L. Stepanov and M.P. Petrov
Sov. Techn. Phys. Lett., 10, n°11, 572-573, (1984)
- (16) **Photorefractive materials and their applications**
I Fundamental phenomena
Editors P. Günter and J.P. Huignard
Volume 62, Springer-Verlag, (1988)
- (17) **Time resolved photorefractive four-wave mixing in semiconductor materials**
J. Strait and A.M. Glass
JOSA B, 3, n°2, 342-244, (1986)
- (18) **Piezoelectric effect in crystals of BGO, BSO and BTO**
V.L. Chmyrev, V.M. Skorikov and M.I. Subbotin
Inorganic Materials, 19, 242-246, (1988)
- (19) **Optical activity and Faraday rotation in bismuth oxide compounds**
A. Feldman, W.S. Brower and D. Horowitz
Appl. Phys. Lett., 16, n°5, 201-202, (1970)
- (20) **Ultrasonic attenuation in pure and doped BGO**
P.K. Grewal and M.J. Lea
J. Phys. C, Solid State Phys., 16, 247-257, (1983)
- (21) **Transport properties of photoelectrons in BSO**
R. Grousseau, M. Henry and S. Mallick
J. Appl. Phys., 56, n°1, 224-229, (1984)
- (22) **Absorption centers of BGO and BSO crystals**
R. Oberschmid
Phys. Stat. Solidi (a), 89, 263-270, (1985)
- (23) **Electrical and optical properties of BSO**
R.E. Aldrich, S.L. Hou and M.L. Harvill
J. Appl. Phys., 42, 493-494, (1971)

- (24) Phototransport in BSO and BGO crystals
B. Kostyuk, A. Kudzin and G. Sokolvanskii
Sov. Phys. Solid State, 22, 1429-1432, (1980)
- (25) Kinetics of photocurrent during fundamental absorption of light by BGO
I.T. Ovchinnikov and E.V. Yanshin
Sov. Phys. Solid State, 25, n°7, 1265-1266, (1983)
- (26) Determination of the mobility and transport properties of photocarriers in BGO
by a time of flight technique
**A. Ennouri, M. Tapiero, J.P. Vola, J.P. Zielinger, J.Y. Moisan and J.C.
Launay**
J. Appl. Phys., 74, n°4, 2180-2191, (1993)
- (27) Physical properties of crystals
J.P. Nye
Oxford University Press
- (28) Measurement of the electrogyratory and electrooptic effects in BSO and BGO
F. Vachss and L. Hesselink
Opt. Com., 62, n°3, 159-165, (1987)

Chapitre II

**Modélisation par simulation numérique de la
croissance par la technique Czochralski de
cristaux de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$**

II.1. INTRODUCTION

Ce sont les travaux de Sillen et al.(1) sur l'oxyde de bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ en 1937 qui ont abouti à la découverte de l'oxyde de bismuth et de silicium $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Depuis, des recherches plus systématiques, notamment celles de Levin et al. (2), ont permis de mettre en évidence de nombreux composés isotypes de BSO tels que $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ qui ont tout naturellement été regroupés dans une même famille sous le nom de Sillénite.

L'oxyde $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ que nous avons étudié est de structure cubique centré et présente une fusion congruente à 930 °C (3) (figure 1). La technique pour l'obtention de monocristaux qui apparaît la mieux adaptée est donc la méthode Czochralski (ou de tirage). Cette méthode couramment utilisée permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions (de l'ordre du cm^3). Cependant, la qualité optique n'est pas toujours obtenue si les paramètres de croissance (température, vitesses de croissance et de tirage...) ne sont pas optimisés. Nous donnerons comme exemples, la présence de bulles ou de stries qui provoquent une diffusion des faisceaux lumineux à l'intérieur de l'échantillon. D'autre part, l'insertion d'impuretés sous forme d'agrégats durant la croissance doit être limitée au maximum. L'insertion de ces défauts peut être réduite, comme l'a montré expérimentalement Brice (4), si l'interface cristal/bain fondu est maintenue aussi plane que possible durant tout le processus de cristallogénèse. Or, la forme de cette interface est fortement liée aux différents flux existant dans la phase liquide. Le problème est donc d'arriver à contrôler ces flux en jouant sur les paramètres expérimentaux afin d'avoir une planéité plus ou moins parfaite de l'interface. La détermination de ces conditions de croissance optimales peut se faire expérimentalement, comme nous le verrons plus tard. La simulation numérique semble être aussi une bonne base de départ pour cerner l'influence des différents paramètres sur les distributions thermiques et les types d'écoulement à l'intérieur du bain fondu et par conséquent sur la forme de l'interface.

Les résultats de cette étude numérique sont comparés avec ceux que nous avons obtenus lors de nos différentes expériences de croissance des cristaux de BGO.

II.2. CROISSANCE DE CRISTAUX DE BGO PAR LA TECHNIQUE CZOCHRALSKI (PARTIE EXPERIMENTALE)

II.2.1. Description de la méthode de croissance

La méthode de croissance employée pour des matériaux à fusion congruente est réalisée à partir d'un bain fondu dont la composition est celle du matériau à synthétiser et d'un germe monocristallin orienté. Celui-ci, en constante rotation sur lui-même, est plongé dans le liquide et, une fois la croissance amorcée, est tiré vers le haut avec une vitesse qui permet de conserver un équilibre entre les différents échanges thermiques.

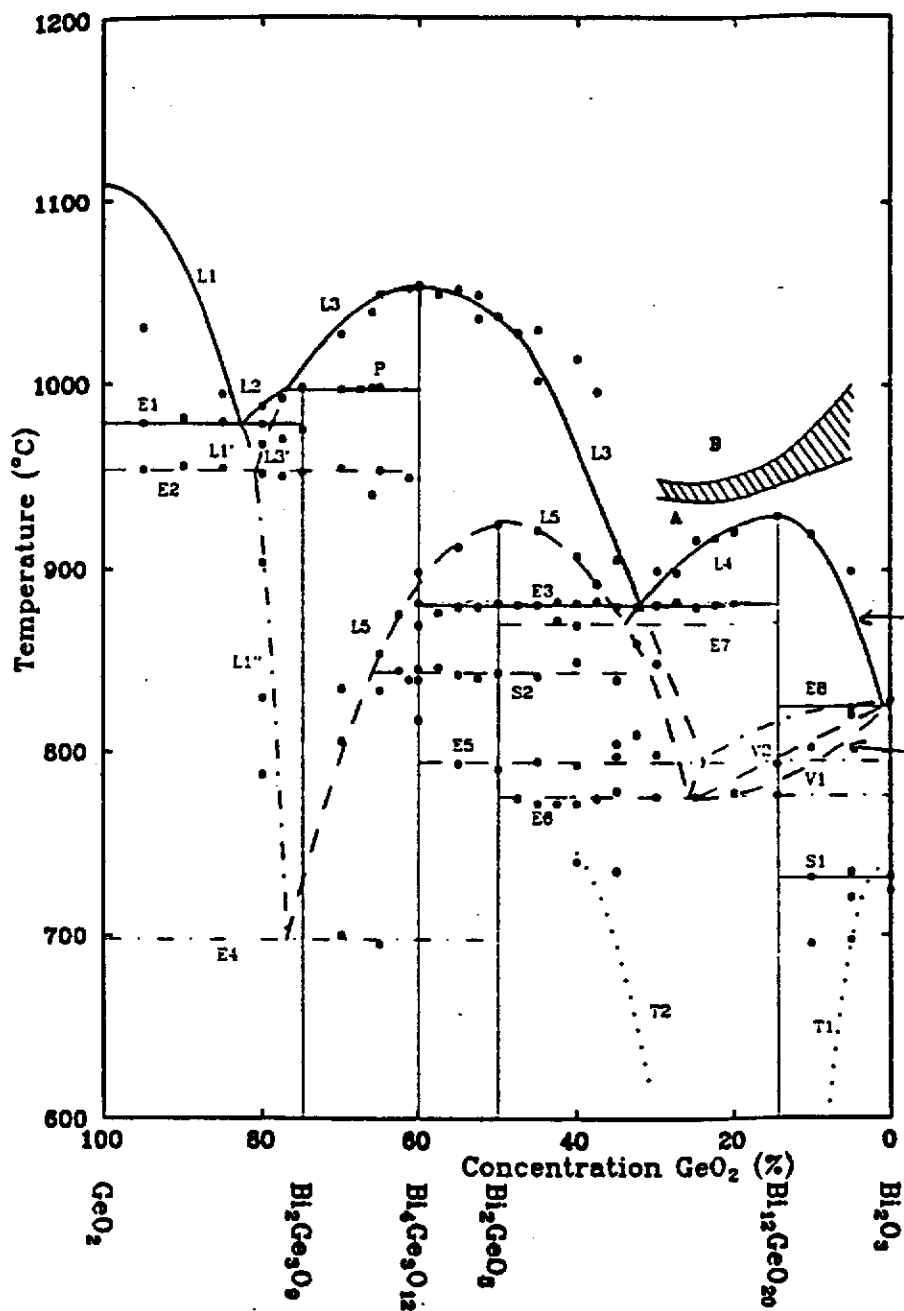


Figure 1 - Diagramme de phase du binaire Bi_2O_3 - GeO_2
(ligne continue : diagramme de phase stable)

Dans le cas de la cristallogénèse de BGO, les oxydes pulvérulents Bi_2O_3 (CEN Cadarache, 6N) et GeO_2 (Johnson Matthey, 6N) sont mélangés en quantités stoechiométriques dans un creuset en platine. Avant la croissance proprement dite, le mélange réactif est fritté deux fois à $870\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une dizaine d'heures, ceci afin de favoriser la réaction donnant la phase voulue à savoir $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ et de maximiser la charge pondérale.

Les germes utilisés sont généralement orientés suivant [001] ou [110]. C'est la limitation des pertes lors des découpes d'échantillons pour les applications ou les caractérisations qui motive le choix de telles orientations.

II.2.2. Présentation du four de croissance et du système de tirage automatique

Le four de croissance utilisé a été conçu et réalisé par Launay et Bassat (5). Sa description détaillée, ainsi que celle du système de contrôle du tirage, peuvent être trouvées dans cette référence et dans la thèse de Marsaud (6).

Le four cylindrique présenté schématiquement à la figure 2 se compose de deux zones de chauffe indépendantes. Elles sont maintenues respectivement à une température T_1 et T_2 ce qui permet d'obtenir un gradient thermique vertical variable (voir exemple d'un profil thermique, figure 3). Le chauffage se fait par effet Joule à partir d'éléments résistifs. Dans ce cas, contrairement au chauffage par radiofréquence (7), le bas du creuset est à une température supérieure à celle existant au niveau de l'interface solide /liquide.

La croissance est contrôlée entièrement par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur (bien qu'un retour à un contrôle manuel soit possible à chaque instant). Il pilote le système de tirage qui induit la rotation et la translation du cristal, les régulateurs de température des zones haute et basse, ainsi que le système de contrôle par pesée qui est intégré à la tête de tirage. Le système de contrôle par pesée permet la programmation du profil du cristal désiré (figure 4), profil qui est décomposé en trois parties : un épaulement, le corps correspondant à la partie où le diamètre du cristal est constant et la fin du cristal. Ainsi, à chaque instant, il y a comparaison entre masse réelle du cristal et masse programmée et donc suivant la différence entre les deux : augmentation ou réduction des températures T_1 et T_2 .

II.2.3. Paramètres de croissance

La modélisation, pour être représentative des phénomènes réels, nécessite la connaissance des paramètres expérimentaux de croissance mais aussi des paramètres physiques du matériau.

II.2.3.1. Paramètres physiques de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

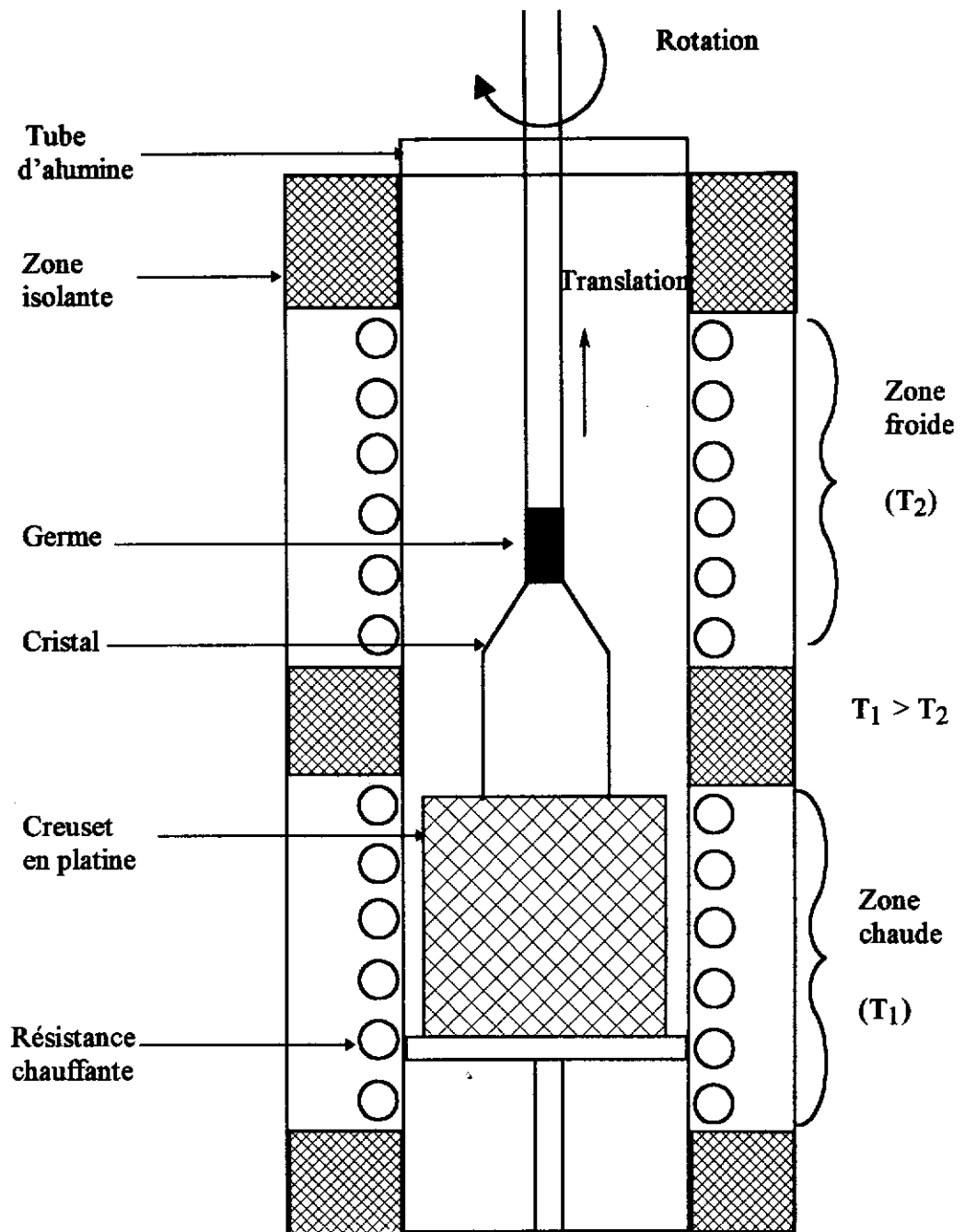


Figure 2 - Schéma du four de croissance

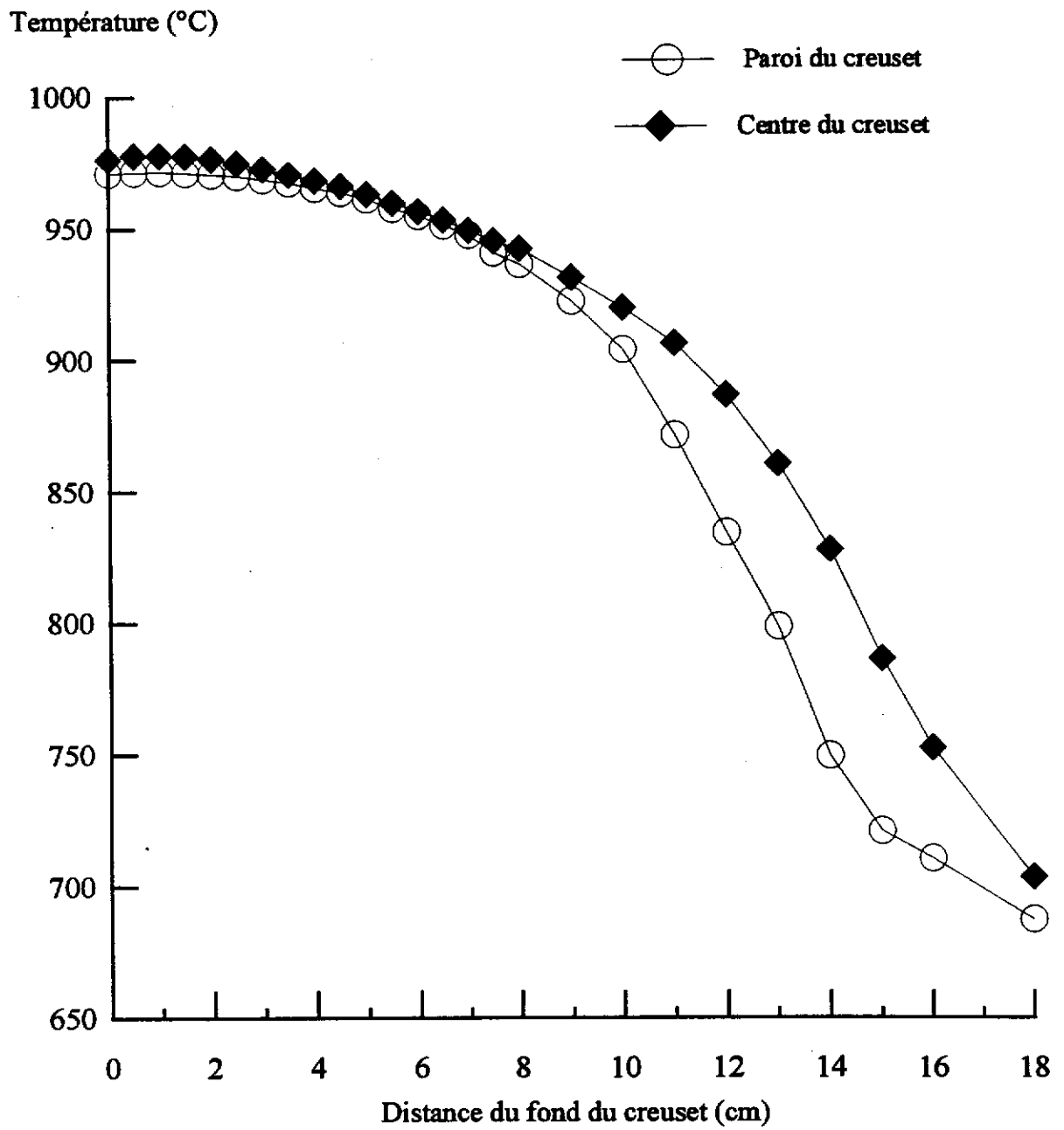


Figure 3 - Exemple d'un profil thermique du four de croissance
($T_1 = 985$ °C, $T_2 = 923$ °C)

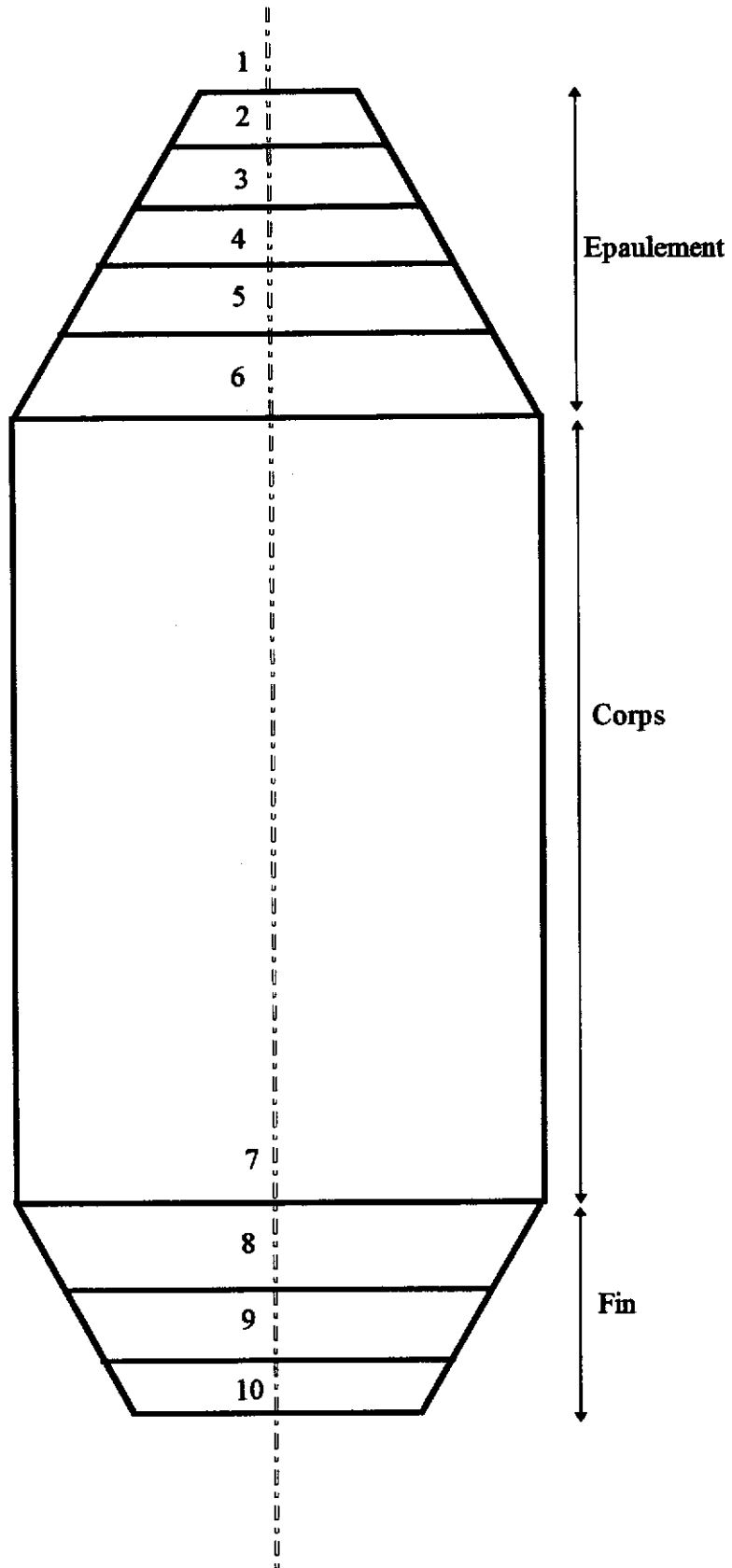


Figure 4 - Profil du cristal

Les paramètres physiques (viscosité, conductivité thermique...) de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (ou $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) à l'état liquide et solide ont été peu mesurés. De plus, comme le montre le tableau 1, le peu d'équipes qui se sont intéressées à la détermination de ces paramètres ont obtenu des valeurs assez éloignées les unes des autres. Les valeurs de la viscosité, ainsi que celle de la viscosité cinématique et du coefficient d'expansion volumique, diffèrent de 70 et 50 % respectivement entre les travaux de Berkowski et al. (8) et ceux de Kimura et al. (9). Malheureusement, ce sont les seules valeurs qui soient disponibles.

II.2.3.2. Paramètres expérimentaux

Les conditions de croissance généralement employées sont rassemblées dans le tableau 2. Le gradient thermique, qui, comme nous le verrons, est l'un des paramètres importants pour la modélisation, est de l'ordre de $8h$, h étant la hauteur de liquide dans le creuset. Ce gradient est défini entre l'interface liquide/cristal et le bas du creuset. Ce gradient est modifié au cours de la croissance afin de maintenir une température de $930\text{ }^\circ\text{C}$ à l'interface bain fondu/cristal, température correspondant à la température de fusion de BGO. De même, la vitesse de rotation du cristal, qui est de 20 tr/mn au début de la croissance, est abaissée linéairement pendant le processus de croissance jusqu'à une valeur finale d'environ 10 tr/mn. La vitesse de tirage est de $0,2\text{ cm/h}$, vitesse relativement faible comparée aux vitesses typiques des mouvements du fluide.

II.2.4. Résultats expérimentaux

L'observation directe de la forme de l'interface liquide/cristal pendant la croissance est rendue impossible pour des raisons pratiques (opacité du creuset, du liquide et du four). Cependant, il serait possible d'avoir accès à cette forme en employant la procédure utilisée par Berkowski et al. (8). Elle consiste à retirer brutalement le cristal du bain fondu et à analyser l'interface grâce à un système optique. Une telle technique, longue et coûteuse, détruit la qualité optique du cristal.

Nous n'avons donc observé la forme de l'interface qu'après croissance totale. Celle-ci est directement observable à l'extrémité du cristal. D'autre part, la présence de striations et d'inclusions matérialise la forme de l'interface avec ses inversions (de concave à convexe) durant le processus de cristallisation.





Le tableau 3 et la photo 1 donnent quelques exemples des formes d'interface obtenues pour différents jeux des paramètres de croissance. Dans ce tableau sont aussi rapportées les valeurs des nombres sans dimension Grashof, Reynolds, ainsi que celles du rapport de forme du bain fondu H_m , utilisées par la suite dans les calculs numériques.

Symbole	Propriété physique	Valeurs obtenues par Berkowski (8)	Valeurs obtenues par Kimura (9)
ρ	Masse volumique	8,18 g.cm ⁻³ (940 °C)	7,63 g.cm ⁻³ (910 °C)
μ	Viscosité	63 centipoise	23 centipoise
ν	Viscosité cinématique	0,077 cm ² .s ⁻¹	0,03 cm ² .s ⁻¹
β	Coefficient de dilatation thermique volumique	34*10 ⁻⁵ K ⁻¹	7*10 ⁻⁵ K ⁻¹
κ	Diffusivité thermique		1,5*10 ⁻³ cm ² .s ⁻¹

Tableau 1 - Propriétés physiques de Bi₁₂MO₂₀ à l'état liquide

Symbole	Paramètre	Valeur
R_s	Rayon du cristal	1,6 cm
R_c	Rayon du creuset	3,25 cm
h	Hauteur du creuset	6 cm
T_1	Température moyenne de la zone froide pendant la croissance	920 °C
T_2	Température moyenne de la zone haute pendant la croissance	980 °C
V	Vitesse moyenne de translation du cristal	2 mm.h ⁻¹
ω	Vitesse moyenne de rotation du cristal	15 tr.mm ⁻¹

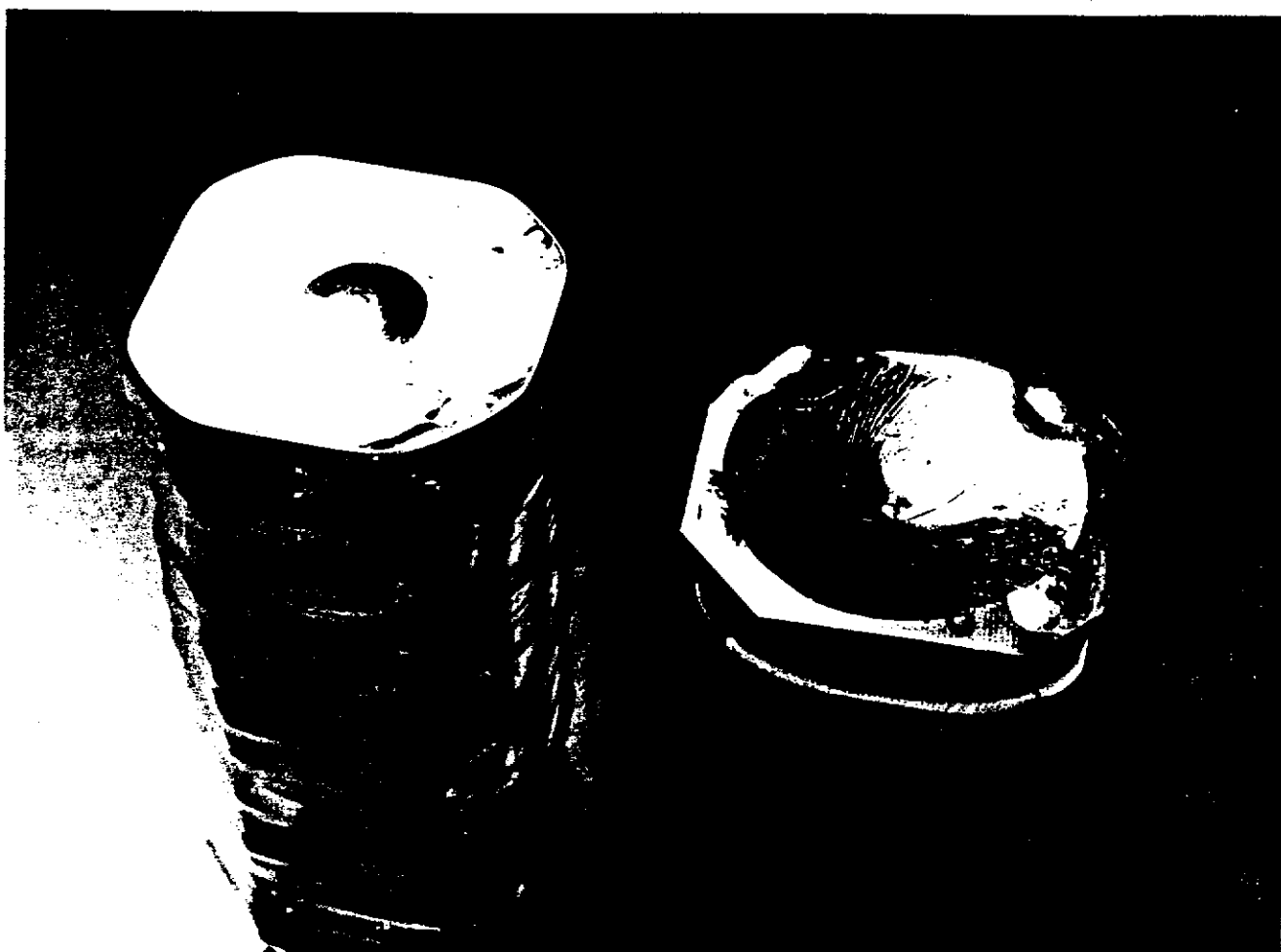
Tableau 2 - Conditions expérimentales pour la croissance des cristaux de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Cristal	Forme de l'interface	Grashof		Reynolds		H_m
		a	b	a	b	
N°1		33677	45675	11,5	29	0,67
N°2		23200	31430	23	59	0,46
N°3		61800	83810	39	100	1,23
N°4		30587	41485	23	59	0,61

a: nombres sans dimension calculés à partir des valeurs des paramètres physiques données par Berkowski

b: nombres sans dimension calculés à partir des valeurs des paramètres physiques données par Kimura

Tableau 3 - Exemples de quelques formes d'interface obtenues lors de la croissance de cristaux de BGO



**Photographie 1 - Exemples de forme d'interface
obtenues après croissance**

La forme de l'interface peut être plane, convexe ou concave par rapport au bain fondu, voire hybride. Par exemple, nous observons une interface plane ou légèrement convexe lorsque le processus est arrêté à une hauteur du bain fondu intermédiaire, soit autour de 3 cm - (la hauteur du bain fondu en début de croissance est de l'ordre de 5 cm) - (cristal n°1 et 4, tableau 3). En revanche, au début de la croissance, l'interface semble avoir une forme complexe et variable qui suggère la présence d'instabilités dans le flux. Dans le cas du cristal n°3, pour lequel la croissance a été arrêtée au niveau de l'épaule (voir profil du cristal), l'interface est sigmoïdale, concave près des bords et convexe au centre. Nos observations ont révélé que bien souvent une zone cristalline où la concentration est inhomogène (variation de coloration) est présente après l'épaule. Ces inversions et ces inhomogénéités sont bien l'image d'instabilités hydrodynamiques au sein de la phase fluide.

Pour le cristal n°2 dont la croissance a été menée à terme (hauteur finale du bain fondu faible), l'interface est légèrement concave.

A partir d'analyses expérimentales effectuées pour des bains fondus d'oxydes, Carruthers (10) et Kobayashi (11) ont établi des lois empiriques caractérisant les conditions d'inversion de la forme de l'interface de concave à convexe soit :

$$\frac{Gr_c}{Re_c^2} = 1$$

$$\frac{Gr_c}{Re_c^{2,5}} = 0,1$$

avec Gr_c et Re_c les nombres de Grashof et de Reynolds critiques. Lorsque le rapport Gr/Re^α est grand, c'est à dire pour un régime où la convection naturelle domine, l'interface est concave par rapport au bain fondu, alors qu'elle est convexe pour des rapports Gr/Re^α faibles (régime pour lequel la convection forcée, c'est à dire celle due à la rotation du cristal, est prédominante).

Plus récemment, Iliev et al. (12) ont proposé une relation faisant intervenir le rapport de forme du bain fondu H_m :

$$\frac{Gr_c}{Re_c^{2,27}} = 0,0493 H_m^{-0,349}$$

Dans leurs expériences, ils ont étudié l'influence de la vitesse de rotation sur les fluctuations de température à fort Grashof : les oscillations sont aperiodiques jusqu'à $Re = 0,4 Re_c$, puis periodiques pour $0,4 Re_c < Re < 1,1 Re_c$ et enfin disparaissent pour $Re > 1,1 Re_c$.

En considérant les données du tableau 3, les conditions d'une interface plane correspondent à ces lois empiriques, à un ordre de grandeur près soit $\frac{Gr_c}{Re_c^2} = 12$ au lieu de 1,

$\frac{Gr_c}{Re_c^{2,5}} = 1,5$ pour 0,1 et $\frac{Gr_c}{Re_c^{2,27}} = 2,8$ pour 0,06. Ceci signifie que l'inversion de l'interface se

passse pour des vitesses de rotation plus faibles que celles prévues par les études antérieures. Cette diminution ne peut être le résultat de l'effet de thermocapillarité qui, en principe, renforce la convection naturelle. L'explication la plus plausible est un effet du nombre de Prantl (13). Nous discuterons de ce point ultérieurement.

II.3. MODELISATION NUMERIQUE

II.3.1. Travaux antérieurs

Lors de la croissance par la technique Czochralski, plusieurs types de convection sont générés dans le bain fondu (14 - 17) :

- la convection naturelle due aux différences de densité dans le champ gravitationnel générées par des différences de températures, mais aussi due à la thermocapillarité provoquée par une variation de la tension de surface à l'interface air-bain fondu

- la convection forcée causée par la rotation du cristal et/ou du creuset.

Jusqu'à présent, deux approches ont été suivies pour l'étude de l'hydrodynamique dans le bain fondu lors de la croissance de cristaux de BMO par la technique Czochralski.

La première approche est basée sur les observations expérimentales du système réel. Brice et al. (18, 19), par exemple, se sont focalisés sur les conditions limites de croissance. Ils ont remarqué l'apparition d'instabilités dans le liquide lorsque la vitesse de rotation du cristal dépasse une certaine valeur critique.

Berkowski et al. (8) et Iliev et al. (12) ont déterminé la vitesse de rotation correspondant à une interface plane, de façon originale : ils commencent la croissance du cristal à une vitesse de rotation donnée et un diamètre fixe puis ils le retirent brutalement et mesurent la déformation de l'interface. Ils replongent ensuite le cristal et augmentent la vitesse. Ils répètent ces opérations jusqu'à obtenir une interface plane.

Le deuxième type d'étude consiste en une simulation expérimentale du système réel. L'expérience la plus courante est celle où le mélange fondu BMO est remplacé par un liquide organique et le cristal par un cylindre solide. Dans une telle configuration expérimentale, une étude de l'écoulement est faite pour différentes vitesses de rotation et différents gradients thermiques imposés entre le cristal et le creuset. De cette façon, Kimura (9) a observé quatre types d'écoulement différents lorsque la vitesse augmente (écoulement avec couche stagnante, écoulement dominé par la convection naturelle, écoulement avec une structure en core et écoulement turbulent). Iliev et al (12) se sont concentrés sur les fluctuations thermiques dans la phase liquide. Ils ont montré que l'amplitude de ces fluctuations dépend du gradient

thermique tandis que leur période est déterminée par le diamètre du creuset et la valeur du nombre de Grashof.

Une troisième approche, qui à notre connaissance n'a pas été explorée dans le cas de la croissance de cristaux de BMO, est la simulation numérique (20). La spécificité pour cet oxyde est la valeur élevée de son nombre de Prantl. De nombreux travaux ont néanmoins été consacrés à l'étude de l'influence de la convection dans le bain fondu sur les transferts thermiques et sur la forme de l'interface pendant la croissance par la technique Czochralski de différents oxydes (13, 21-23). Beaucoup de ces simulations numériques ont été menées dans le cas de bain fondu à faible valeur de Prantl et font intervenir différents processus physiques tels que le transfert de chaleur global et radiatif, l'encapsulation, le champ magnétique (24-28).

II.3.2. Procédure numérique

II.3.2.1. Modèle physique

Dans le modèle choisi, nous considérons une interface liquide/cristal plane et isotherme. La conduction à l'intérieur du cristal ainsi que les échanges thermiques entre le cristal et la phase liquide ne sont pas pris en compte. Dans la plupart des cas, les parois du creuset sont considérées être à la même température. La vitesse de translation du cristal est négligée par rapport à celle de la phase fluide. Dans cette première approche, l'interface liquide-gaz (dans notre cas l'air) est considérée plane et sans forces thermocapillaires. Ces dernières auraient tendance à renforcer les effets des forces gravifiques.

Nous avons choisi d'étudier trois étapes de la croissance auxquelles correspondent trois valeurs du rapport de forme H_m du bain fondu (H_m est défini comme le rapport entre la hauteur du bain fondu h et le rayon du creuset R_c) : $H_m = 1,54$ pour le début de croissance, $H_m = 0,92$ au milieu du processus et $H_m = 0,31$ en final soit des valeurs de hauteur du bain fondu de 5, 3 et 1 cm respectivement (figure 5). Pour ces configurations, sont données dans le tableau 3 les valeurs des nombres sans dimension utilisés lors de la modélisation, soit le Grashof (Gr) et le Reynolds (Re). Comme le montre l'expression mathématique de ces nombres, le premier est proportionnel au gradient thermique existant entre les parois du creuset et l'interface liquide/cristal et reflète l'importance de la convection naturelle, le second est fonction de la vitesse de rotation du cristal et indique le poids de la convection forcée. Pour simplifier, et cela étant proche de la réalité, nous avons considéré que le gradient thermique variait linéairement avec la hauteur du bain fondu ($\Delta T = 8h$) ainsi que la vitesse de rotation du cristal ($\omega = 17 - 2(5 - h)$ en tr/mn). Selon le choix des paramètres physiques présentés au tableau 1, la valeur des nombres sans dimension varie de 25% pour le Grashof et de 56% pour le Reynolds. C'est pourquoi, pour chaque étape, nous avons exploré un domaine de valeurs de Gr et Re assez large.

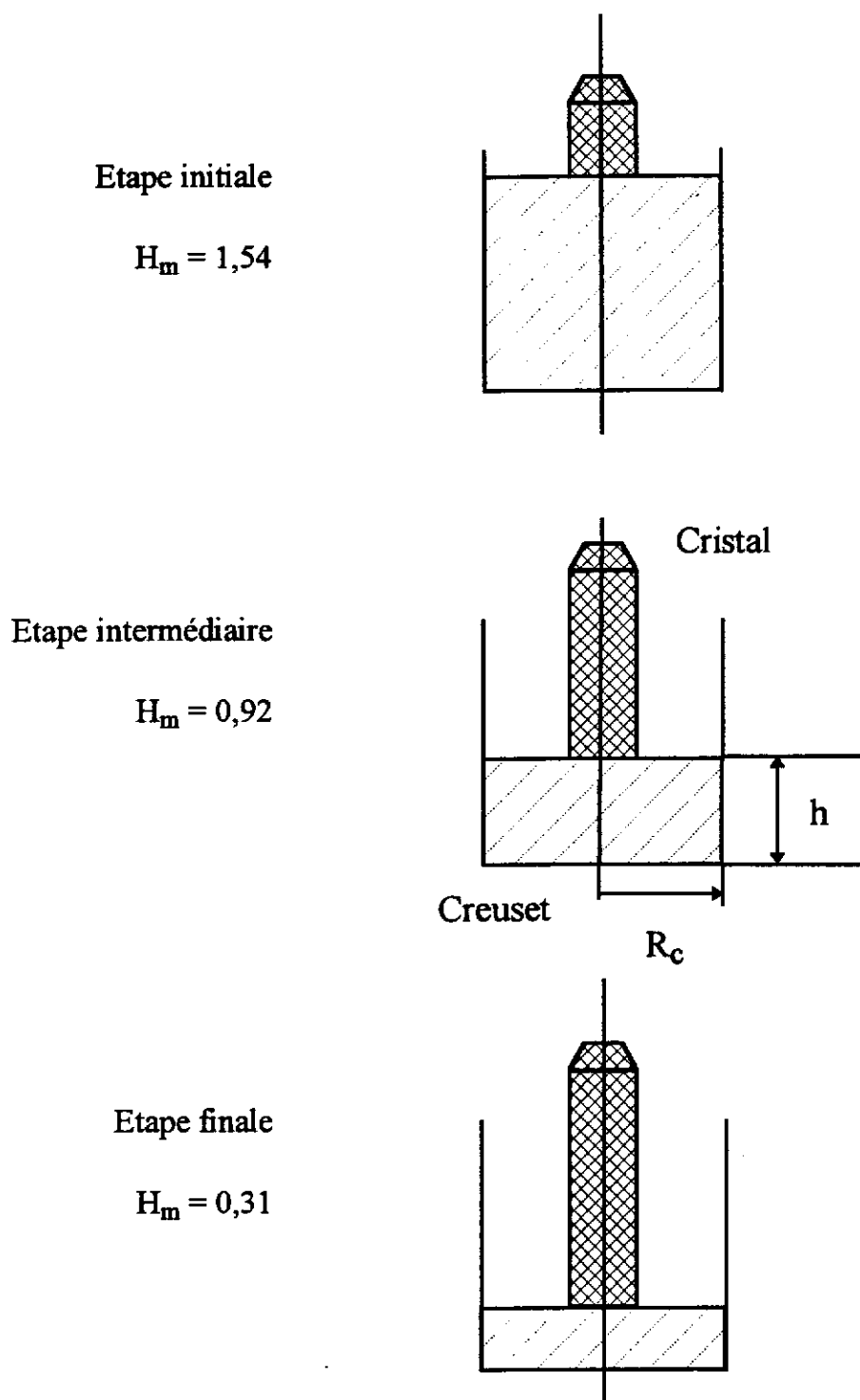


Figure 5 - Schéma des configurations correspondant à trois étapes typiques de la croissance avec $H_m = 1,54, 0,92$ et $0,31$

Le rapport Ar entre les rayons du creuset et le cristal a été pris égal à 0,5.

La valeur du nombre de Prantl pour tous les calculs est de 20.

II.3.2.2. Modélisation mathématique et résolution numérique

Les équations qui gouvernent les mouvements axisymétriques d'un fluide de type Boussinesq sont l'équation de continuité, et les équations couplées de Navier - Stokes (équation de la quantité de mouvement) et de l'énergie. Les équations adimensionnelles de la forme suivante sont appliquées dans un référentiel fixe :

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0; \quad (1)$$

$$\sqrt{Gr} \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{U} \right) = -\nabla p + \sqrt{Gr} T \mathbf{e}_z + \nabla^2 \mathbf{U}; \quad (2)$$

$$Pr \sqrt{Gr} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla T \right) = \nabla^2 T; \quad (3)$$

où $\mathbf{U} = u\mathbf{e}_r + w\mathbf{e}_z + v\mathbf{e}_\theta$. Les grandeurs de référence de longueur, température, vitesse, temps et pression sont respectivement : R_c le rayon du creuset, ΔT le gradient thermique appliqué entre le creuset et le cristal, $U = \sqrt{g\beta R_c \Delta T}$, $\frac{R_c}{U}$, et $\frac{\mu U}{R_c}$ où μ est la viscosité. Ainsi, les paramètres physiques sont le nombre de Grashof, $Gr = \frac{g\beta \Delta T R_c^3}{\gamma^2}$ et le nombre de Prantl, $Pr = \frac{\gamma}{\kappa}$ où β est le coefficient d'expansion thermique volumique, γ la viscosité cinématique et κ la diffusivité thermique. La géométrie du système est définie par les rapports de forme $H_m = \frac{h}{R_c}$ et $A_r = \frac{R_s}{R_c}$ où h est la hauteur du bain fondu et R_s le rayon du cristal. La rotation du cristal est caractérisée par le nombre de Reynolds de rotation $Re = \frac{\omega R_c^2}{\gamma}$ où ω est la vitesse de rotation angulaire.

Aucune condition de glissement n'est imposée sur les parois du creuset et au niveau du cristal. Les parois du creuset ainsi que l'interface liquide/cristal sont maintenues à une température constante chaude et froide, respectivement. De plus, nous imposons des conditions de symétrie par rapport à l'axe et assumons que la surface libre est plane, adiabatique et sans contrainte. Les conditions aux limites correspondantes s'écrivent ainsi :

$$0 \leq r \leq 1, z = 0 \quad u = v = w = 0 \quad T = 1 \quad (4)$$

$$0 \leq z \leq H_m, r = 0 \quad u = v = 0, \frac{\partial w}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

$$0 \leq z \leq H_m, r = 0 \quad u = v = w = 0 \quad T = 1 \quad (6)$$

$$0 \leq r \leq \frac{A_r}{2}, z = H_m \quad u = w = 0, v = \frac{Re}{\sqrt{Gr}} r \quad T = 0 \quad (7)$$

$$\frac{A_r}{2} < r < 1, z = H_m \quad w = 0, \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

La résolution numérique est réalisée par une technique d'éléments finis (28, 29). L'application de la méthode de Galerkin aux équations (2-3) associée aux conditions aux limites (4-8) conduit à des systèmes algébriques non linéaires.

L'équation de continuité (1) est approximée en utilisant une formulation pénalisée :

$$\nabla \cdot U = -\varepsilon p \quad (9)$$

Le système perturbé est résolu à la place de l'original en gardant la même précision globale.

Pour les régimes stationnaires, la procédure de résolution consiste, tout d'abord, à utiliser le schéma itératif de Picard puis à passer à l'algorithme de Newton-Raphson. Pour les solutions dépendant du temps, nous utilisons un schéma d'intégration temporel du second ordre. Le "pas prédicteur" est obtenu par la formule explicite d'Adams-Bashforth de pas variable, alors que le pas correcteur utilise la méthode des trapèzes.

Les solutions stationnaires, lorsqu'elles existent, sont efficacement obtenues après quelques itérations (de 3 à 8 dans la plupart des cas) en partant de valeurs initiales estimées à partir de solutions antérieures obtenues pour des Gr et des Re plus faibles.

II.3.3. Résultats de la simulation numérique

La plupart des calculs ont été menés avec un maillage non uniforme (plus concentré près des frontières) constitué d'éléments quadrilatères (composés de quatre noeuds). Il comprend 36*25 ou 72*50 noeuds dans la région du bain fondu, selon les directions radiale et axiale respectivement. Le maillage affiné est utilisé principalement pour l'étude des flux dans les cas où le facteur de forme H_m est élevé. Ainsi, une grande résolution est atteinte près du plan médian vertical ($R_c / 2$) où une couche de cisaillement se développe.

II.3.3.1. Début du processus de croissance ($H_m = 1,54$)

Au début de la croissance, la hauteur du bain fondu est de l'ordre de 5 cm (celle du creuset est de 6 cm). Les paramètres expérimentaux et les nombres sans dimension correspondant à cette configuration sont donnés dans le tableau 4. Les nombres de Grashof et de Reynolds sont de 105000 ou 77250 et 100 ou 40 suivant le choix des paramètres physiques.

a - Effet de l'augmentation du nombre de Grashof à Reynolds constant

($Re = 80$)

Pour cette étape, des calculs ont été réalisés pour un Reynolds de 80 en augmentant graduellement le Grashof de 20000 à 60000. Nous observons une transition d'un régime stationnaire dominé par la convection naturelle (S - BDR : steady buoyancy driven regime) au même type de régime mais instationnaire (O - BDR : oscillary buoyancy driven regime) (figure 6). La couche de cisaillement observée au niveau du plan médian ($R_c/2$) pourrait être à l'origine de cette instationnarité.

A $Gr = 20000$, l'écoulement est stationnaire et la même solution est obtenue que nous utilisons l'une ou l'autre des méthodes de résolution. Lorsque nous augmentons le Grashof jusqu'à 40000 ou 50000, nous obtenons toujours des solutions stationnaires convergentes avec la méthode stationnaire, mais l'emploi de la méthode de résolution instationnaire conduit à des régimes oscillatoires. Les lignes de courant et les isothermes pour $Gr = 20000$ et 40000 présentées à la figure 7 révèlent un gradient thermique sous le cristal fort mais plutôt régulier.

Pour l'état supercritique, $Gr = 60000$ et $Re = 80$, les calculs ont été poursuivis sur un grand nombre de pas de temps (de l'ordre de 600). Cinq périodes régulières d'oscillations ont été déterminées (figure 8). Pour ce Gr , nous n'avons obtenu aucune solution stationnaire. Les lignes de courant et les isothermes sont présentées à la figure 9 sur une période de temps et à 14 instants.

Les instabilités en fonction du temps existant dans cette configuration engendrent des inhomogénéités lors de la croissance, provoquées par des variations significatives du gradient thermique sous le cristal, ainsi que des variations du flux massique irriguant l'interface du cristal pendant une période. Ce phénomène est essentiellement le résultat de la convection naturelle, et il est raisonnable de penser qu'on puisse contrôler ce comportement par une variation de la vitesse de rotation. De plus, comme suggéré par Derby et Xiao (22), la transition vers un comportement dépendant du temps peut résulter de l'impossibilité d'un modèle axisymétrique de rendre compte d'instabilités tridimensionnelles.

b - Effet de la variation du Reynolds à Grashof constant ($Gr = 60000$)

Hauteur du bain fondu h (cm)	Rapport de forme du bain fondu $H_m = \frac{h}{R_c}$	Temp. du bas du creuset T_c (°C)	Vitesse de rotation du cristal ω (tr/mn)	Nombre de Grashof $Gr = \frac{g\beta\Delta T R_c^3}{\nu^2}$		Nombre de Reynolds $Re = \frac{R_c^2 \omega}{\nu}$	
				a	b	a	b
5	1,54	970	17	77240	104760	40	100
3	0,92	954	13	46344	62856	30	76
1	0,31	938	9	15448	20952	21	53

a: nombres sans dimension calculés à partir des valeurs des paramètres physiques données par Berkowski

b: nombres sans dimension calculés à partir des valeurs des paramètres physiques données par Kimura

Tableau 4 - Conditions expérimentales pour les trois configurations

$H_m = 1,54, 0,92$ et $0,31$

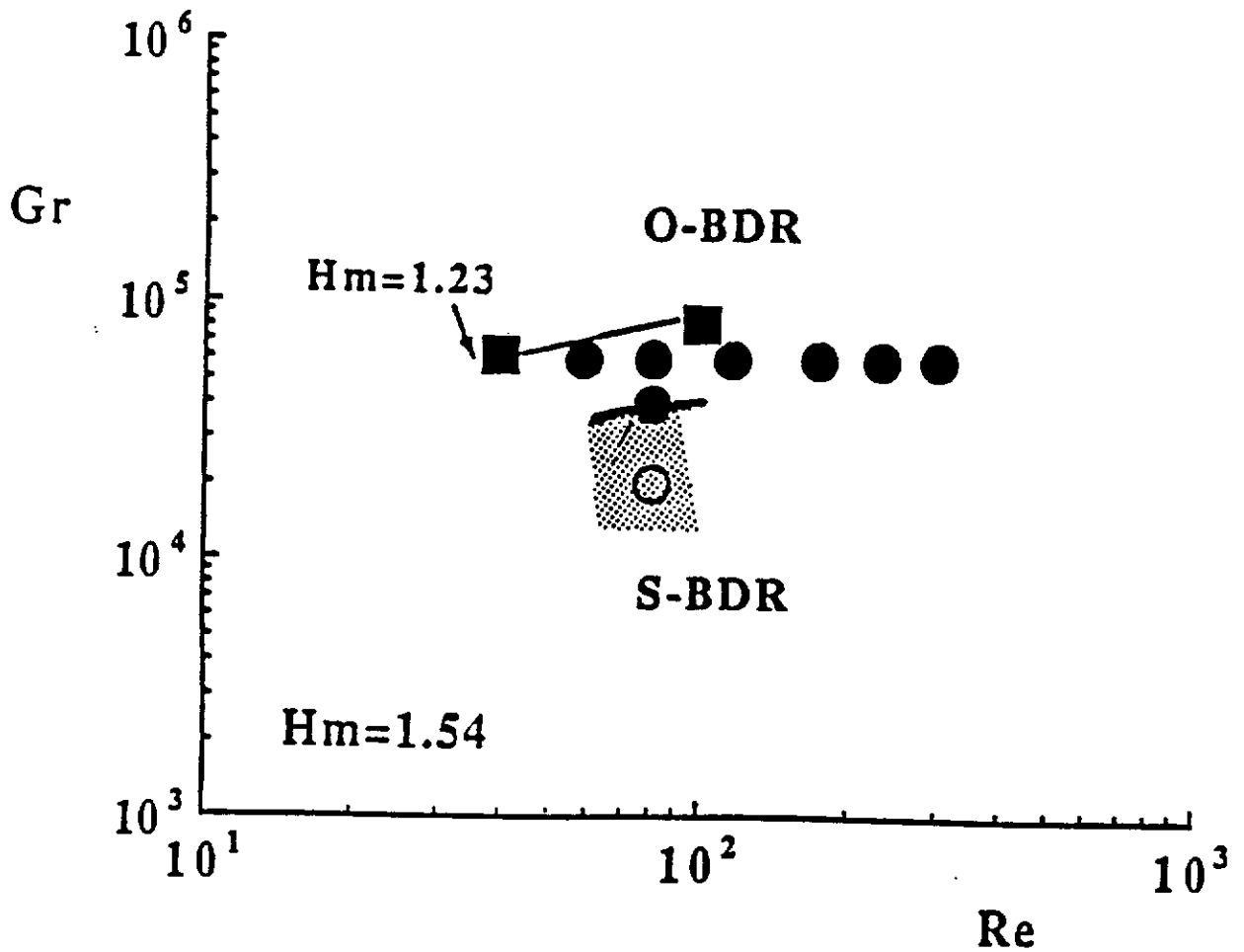


Figure 6 - Diagramme des solutions obtenues numériquement pour $H_m = 1,54$ en fonction des nombres de Grashof et de Reynolds :

- : régime instationnaire dominé par la convection naturelle (O-BDR)
- : régime stationnaire dominé par la convection naturelle (S-BDR)
- : Cas réel

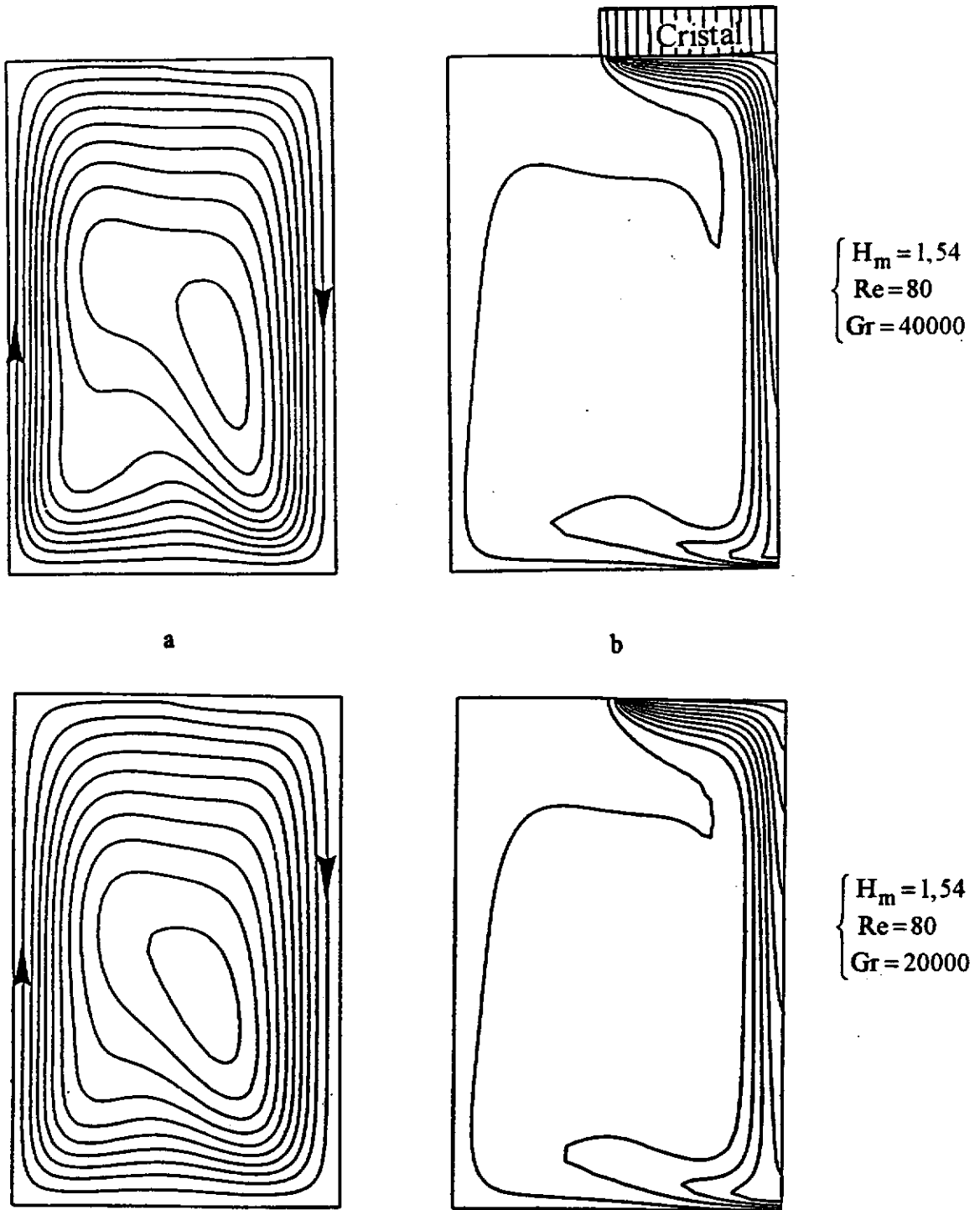


Figure 7 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour
 $H_m = 1,54$ $Re = 80$ et $Gr = 40000$ et 20000
 (régime de type S-BDR)

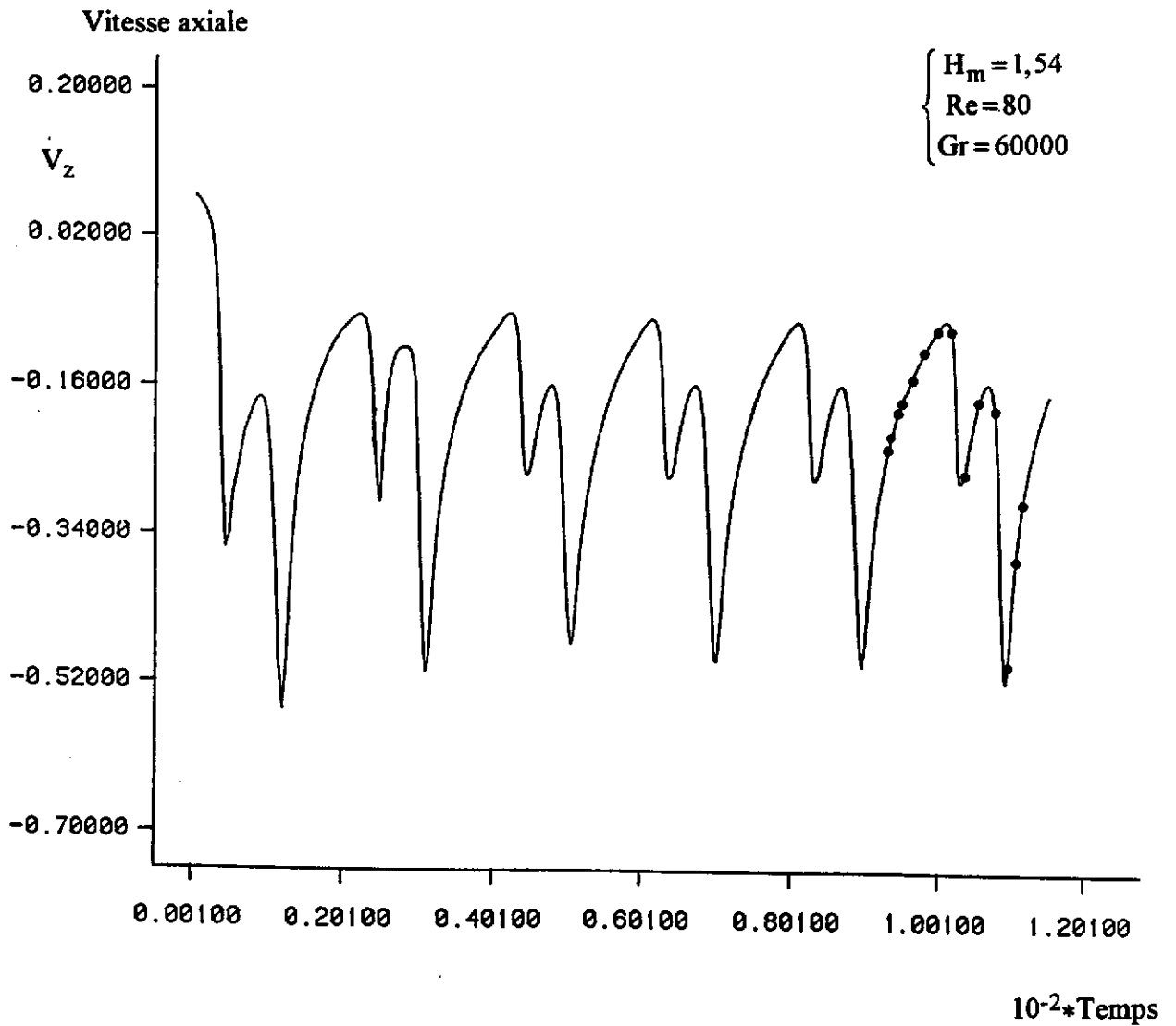


Figure 8 - Variation de la composante axiale de la vitesse en fonction du temps pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 80$ et $Gr = 60000$

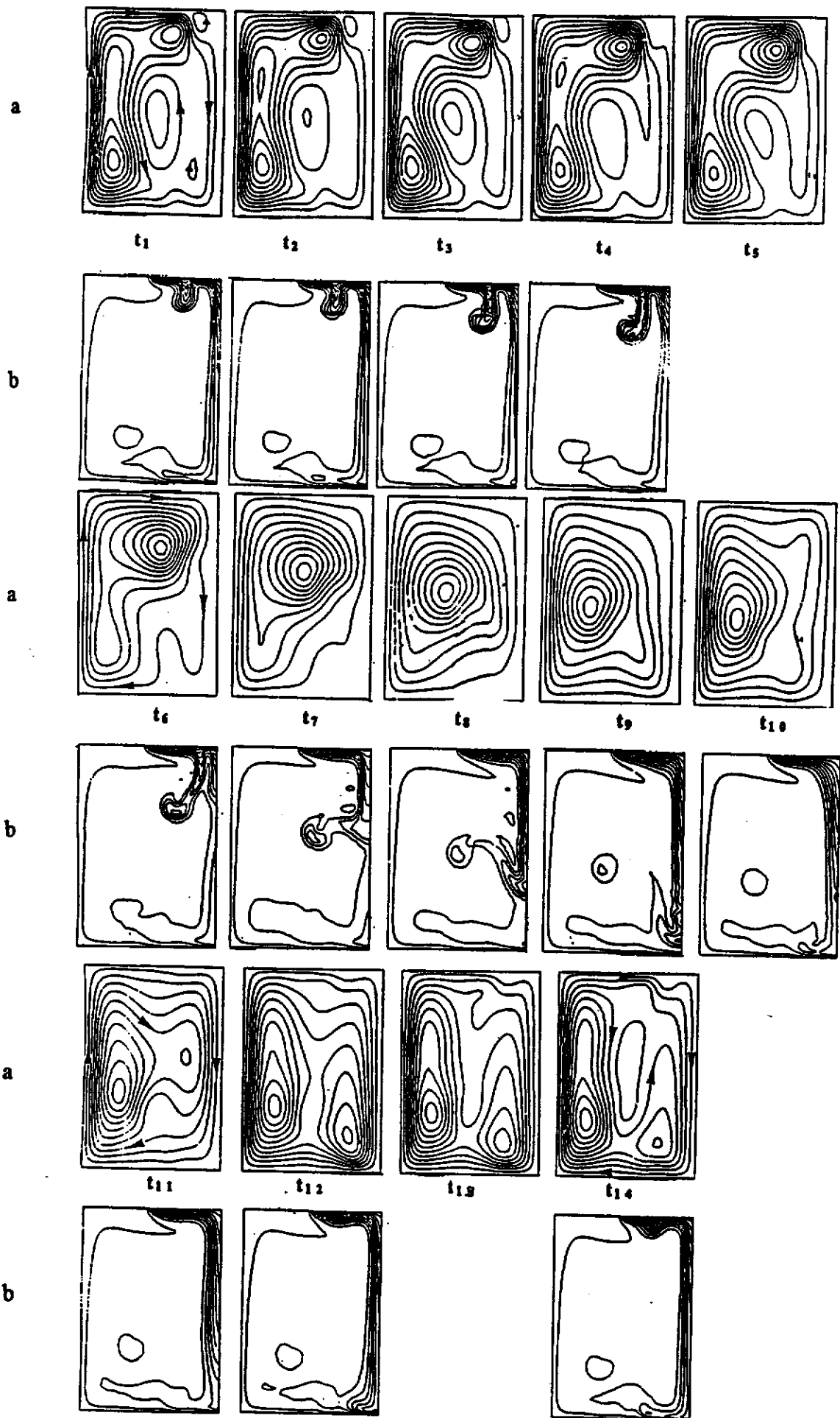


Figure 9 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 80$ et $Gr = 60000$ à quatorze instants caractéristiques d'une période d'oscillation

Nous avons exploré l'effet d'une variation du Reynolds pour un nombre de Grashof de 60000. Les solutions sont dépendantes du temps, mais deux types de comportement apparaissent. Pour $Re \leq 80$, la fréquence des mouvements oscillatoires est de 0,05 et semble être déterminée par la convection naturelle. Lorsque $Re \geq 116$, la fréquence décroît rapidement avec une augmentation de la valeur du Reynolds selon la loi, en première approximation, $f \approx A e^{-\alpha Re}$ (figure 10).

Pour une même période de temps (120 à 180), il y a 14 périodes pour $Re = 116$ contre 1 période pour $Re = 300$ (figures 11 et 12).

Pour $Re = 116$ (figure 13), l'effet de rotation du cristal se répercute sur les lignes de courant par l'existence, pendant une période, d'une cellule contrarotative se développant contre la cellule oscillante générée par la convection naturelle. La compétition entre les deux cellules est reflétée dans la forme des isothermes par une instabilité très compliquée qui affecte en permanence la région proche du cristal. Lorsque le Reynolds croît jusqu'à 232, la cellule contrarotative due au cristal en rotation augmente en intensité. Les gradients thermiques semblent notablement plus forts que précédemment, comme révélés par la concentration des isothermes sous le cristal.

Pour un Reynolds de 300, la répartition des lignes de courant semble très complexe, ceci s'expliquant par les effets combinés des deux mécanismes en compétition. Une oscillation a lieu sur un temps qui est plus grand d'un facteur 3 par rapport à celui observé pour $Re = 80$. De plus, l'instabilité observée sur les isothermes en forme d'une "langue ondulante" (figure 14) reste substantiellement localisée au bord du cristal pendant plus des 3/4 de la période. Ce phénomène est essentiellement le résultat de la convection naturelle comme dans le cas stationnaire à $Gr = 40000$ et $Re = 80$: il y a une cellule dont le centre est localisé au fond du creuset et qui est étirée près de l'axe. Ce comportement est renforcé à $Gr = 50000$ et nous notons aussi, près des parois du creuset un étirement vers le haut des lignes de courant : il tend à générer une seconde cellule corotative. Puis à $Gr = 60000$, il n'est plus possible d'obtenir de solution stationnaire. Nous observons que la cellule près de la paroi verticale s'étire progressivement vers l'interface liquide-gaz où elle est déviée vers la zone du cristal (instant t_1). C'est dans cette région que se développe le gradient thermique le plus fort et que la troisième cellule corotative se renforce (instants t_2 et t_7). L'écoulement a un comportement périodique. Si nous considérons la variation du maximum de la fonction de courant, nous observons que le transport de masse peut varier d'un rapport 1 à 4 pendant une période.

II.3.3.2. Milieu de croissance ($H_m = 0,92$)

Pour cet état intermédiaire, la vitesse de rotation varie de $Re = 29$ à $Re = 116$ pour des valeurs de Grashof de 1000, 5000 et 12000. Dans ce domaine des valeurs de paramètres, le

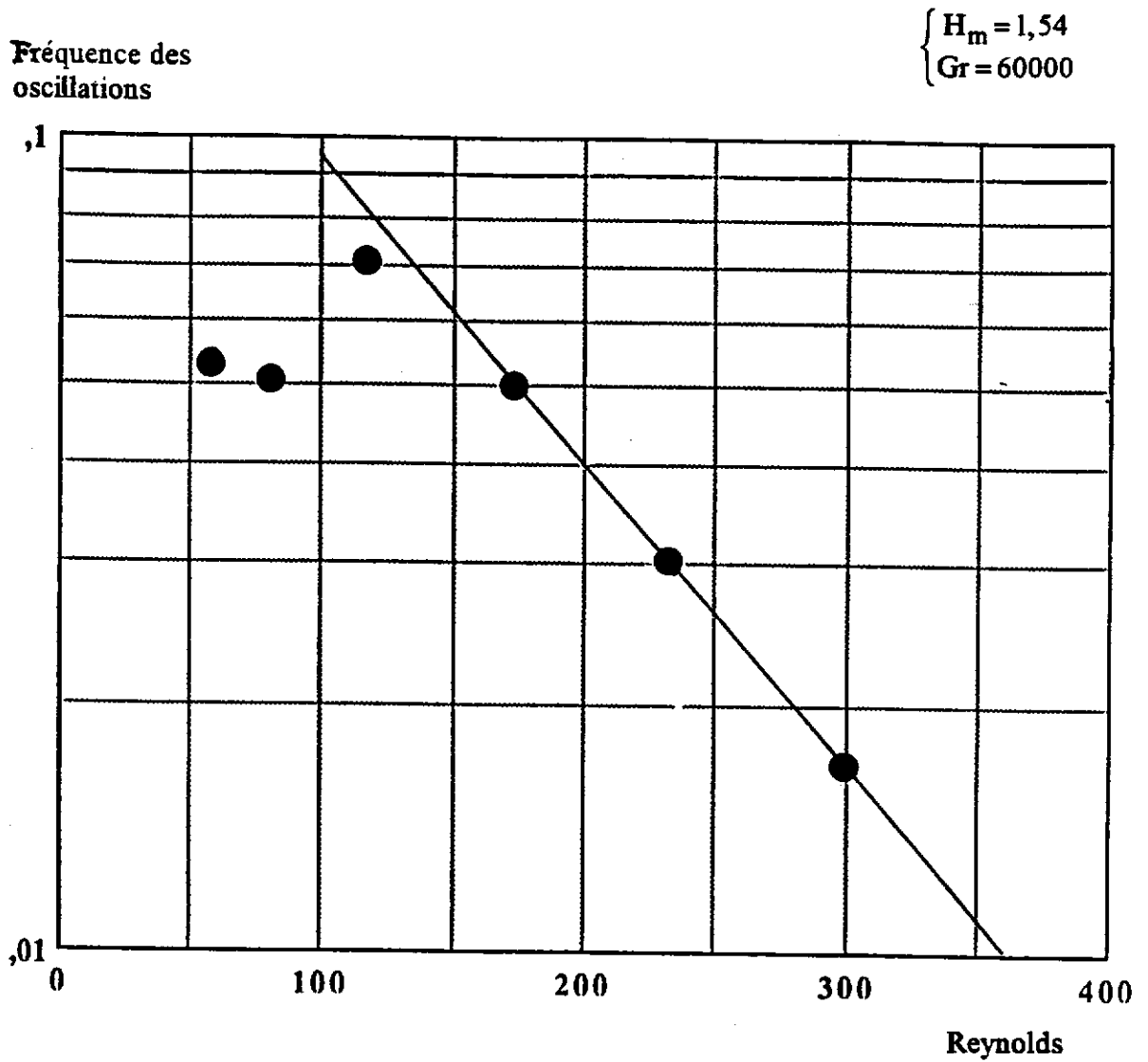


Figure 10 - Variation de la fréquence des solutions oscillatoires pour $H_m = 1,54$ et $Gr = 60000$ lorsque Re varie de 29 à 300

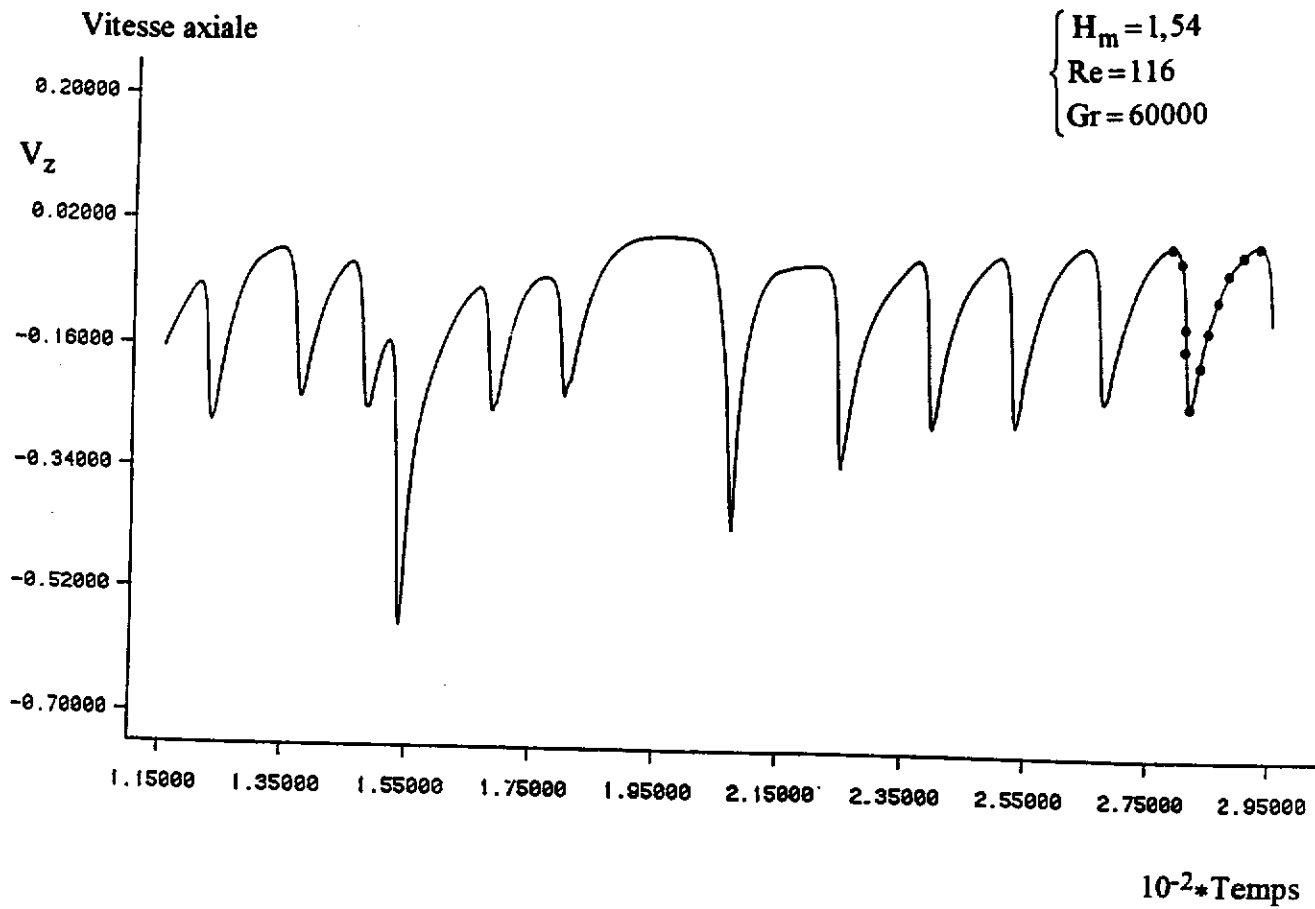


Figure 11 - Variation de la composante axiale de la vitesse en fonction du temps pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 116$ et $Gr = 60000$

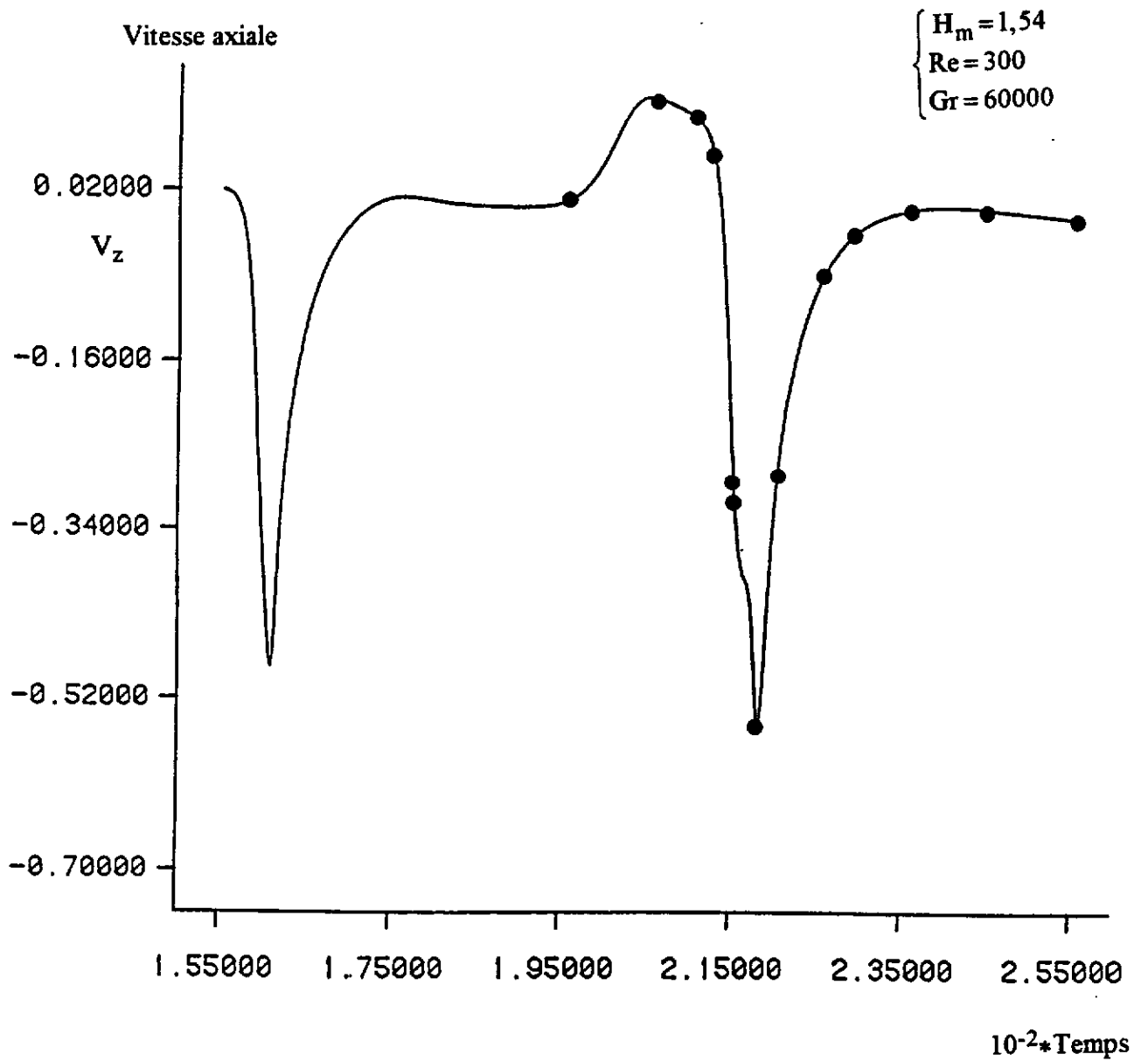


Figure 12 - Variation de la composante axiale de la vitesse en fonction du temps pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 300$ et $Gr = 60000$

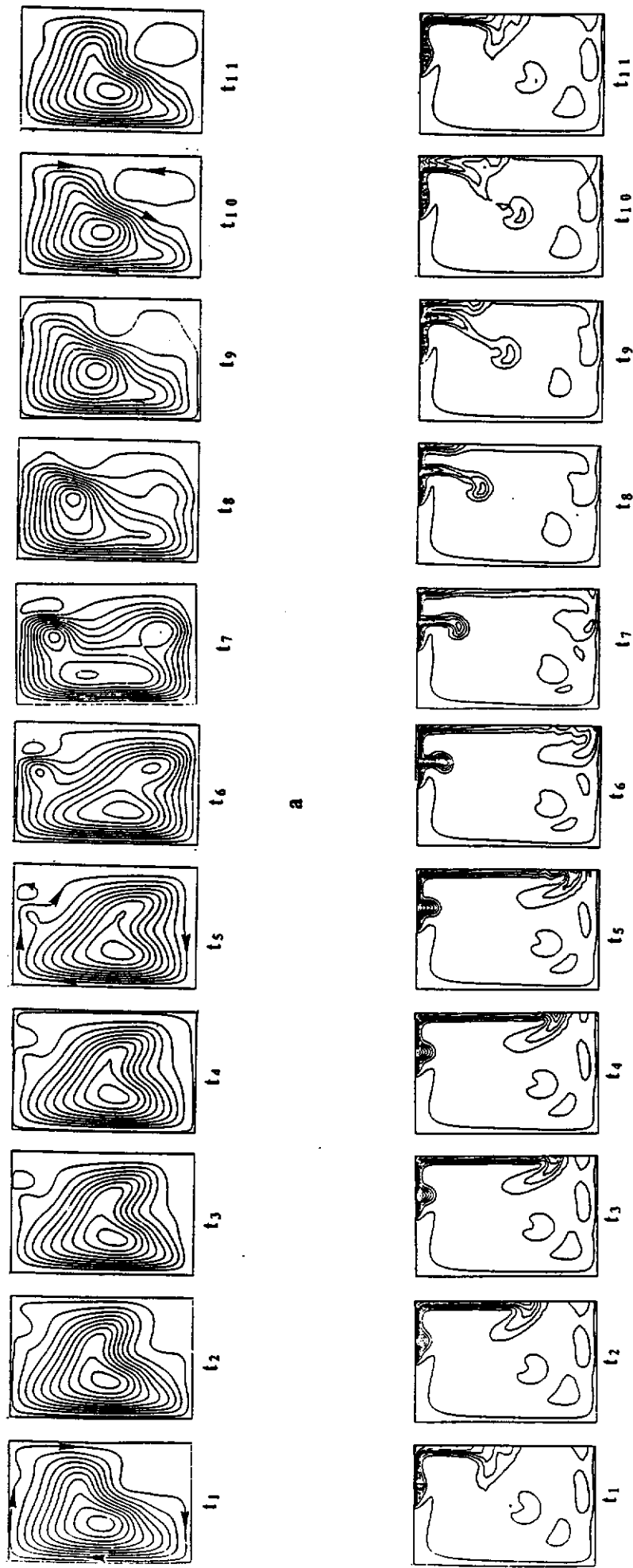


Figure 13 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 1,5$ et $Gr = 60000$ à quatorze instants caractéristiques d'une période d'oscillation

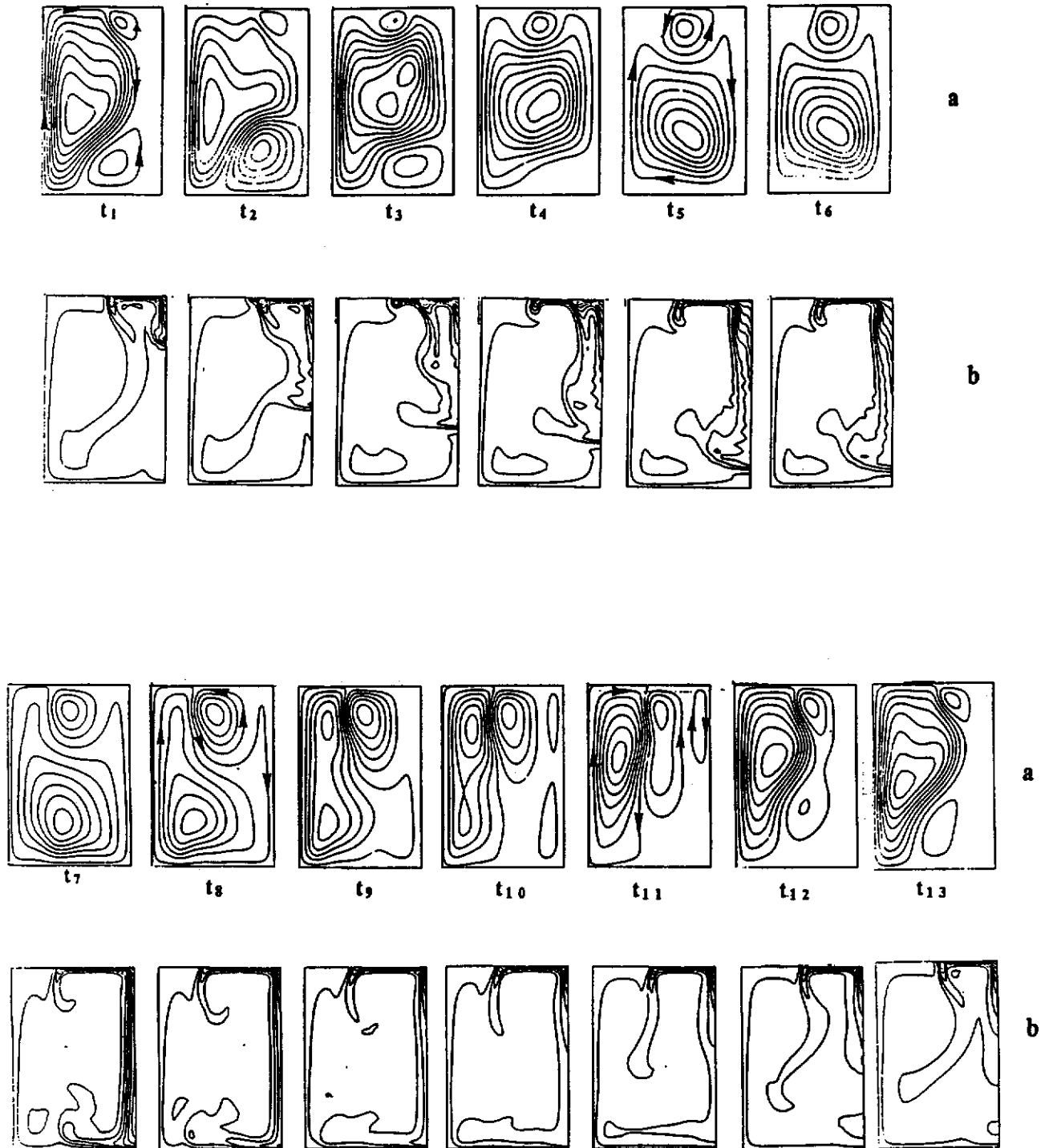


Figure 14 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 300$ et $Gr = 60000$ à quatorze instants caractéristiques d'une période d'oscillation

trait caractéristique est la stationnarité de l'écoulement. Les deux types de régime identifiés sont celui dominé par la convection naturelle (S - BDR) et celui dominé par la convection forcée (S - RDR : stationary rotation driven regime) (figure 15).

Dans le cas du régime S - BDR, l'interface liquide/cristal est irriguée à partir du côté par un flux horizontal (figure 16). Sous le cristal, les isothermes ont une forme convexe par rapport au liquide, et le gradient thermique normal à l'interface décroît des bords du cristal vers l'axe (figure 16 pour $Gr = 12000$, $Re = 116$). Nous remarquons que pour $Gr = 12000$, la rotation n'est pas suffisante pour contrecarrer l'effet de la convection naturelle. Après le régime de transition ($Gr = 5000$, $Re = 116$), la rotation entraîne une partie de l'écoulement; une cellule contrarotative de faible amplitude se développe sous le cristal assurant une configuration des isothermes quasi parallèle à l'interface plane du cristal, et un gradient thermique normal constant ($Gr = 1000$, $Re = 87$ et 100).

II.3.3.3. Fin de la croissance ($H_m = 0,31$)

Pour les conditions de fin de croissance, $\omega = 10$ tr/mm et $\Delta T = 8$ °C, les nombres de Grashof et de Reynolds ont pour valeurs 20980 et 58 (avec les paramètres de Kimura) ou 15500 et 23 (avec les paramètres de Berkowski). A ce stade, l'interface liquide/cristal est généralement concave d'après les observations expérimentales. Numériquement, un comportement similaire à celui observé pour $H_m = 0,92$ a été obtenu.

Dans le domaine de Re et de Gr étudié, aucune tendance à un comportement dépendant du temps n'a été notée. Les résultats montrent une influence limitée du Re (pour les valeurs considérées) lorsque le Grashof est élevé. Les isothermes et les lignes de courant sont présentées aux figures 17 et 18. Le trait caractéristique concerne la présence d'un gradient thermique fort. Lorsque la vitesse de rotation est suffisamment importante, nous observons deux comportements :

(i) Le premier est caractérisé par la présence de deux cellules contrarotatives en compétition dans le bain fondu. L'une est due à la convection naturelle, l'autre à la convection forcée. Les cellules s'établissent elles-mêmes sous le cristal et provoquent un transport descendant vers l'extérieur du cristal. Cet écoulement est associé à une déformation non négligeable des isothermes près des bords du cristal avec une réduction du gradient thermique sous l'interface du cristal. Dans ce cas, le gradient thermique augmente en allant du bord du cristal vers l'axe de rotation.

(ii) Le deuxième régime apparaît lorsque le transport dû à la rotation est suffisamment important et tend à affecter une grande partie du bain fondu. La cellule due à la rotation est alors plus large que la section du cristal, et la déformation des isothermes n'apparaît donc que sous la surface libre et n'affecte pas beaucoup la région sous le cristal où les isothermes restent

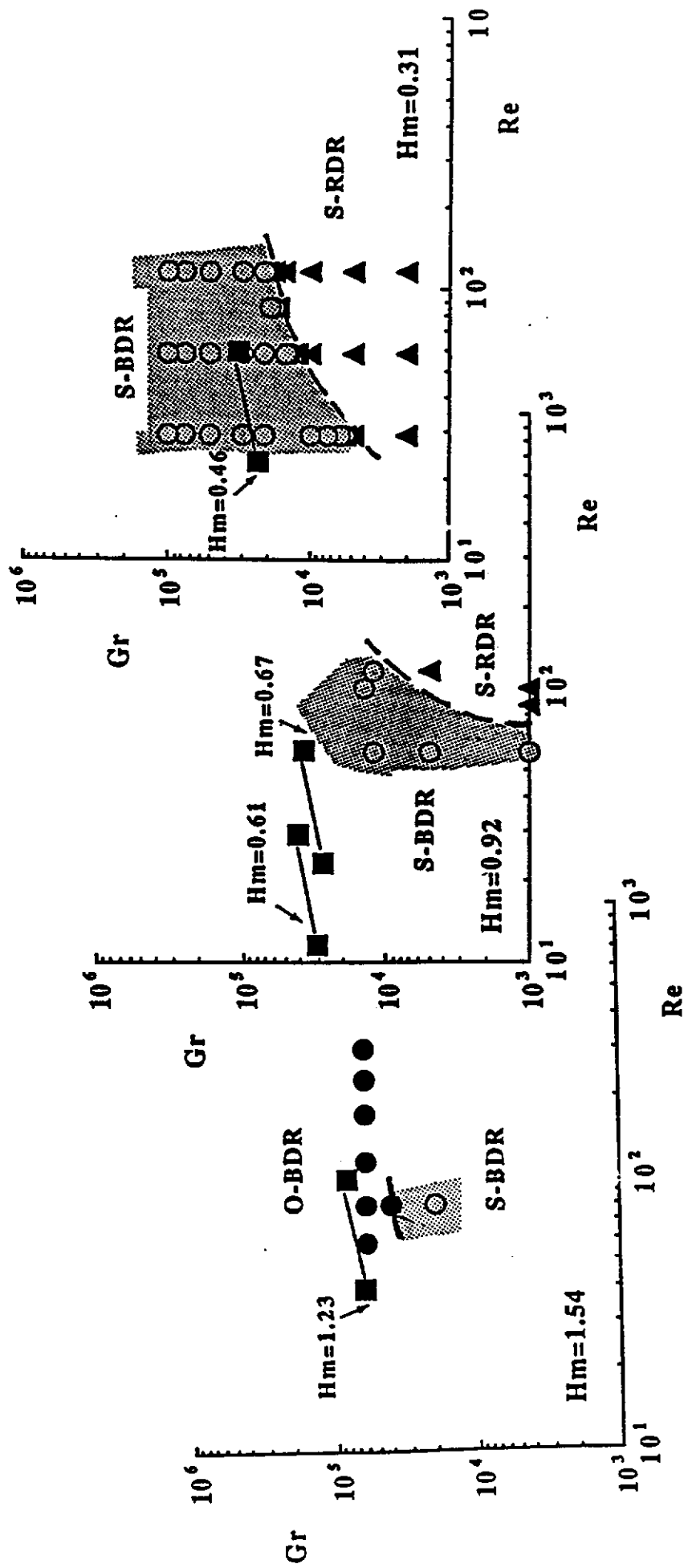


Figure 15 - Diagramme des solutions obtenues numériquement pour les trois rapports de forme $H_m = 1,54, 0,92$ et $0,31$ en fonction des nombres de Grashof et de Reynolds :

(● : régime instationnaire dominé par la convection naturelle (O-BDR), ○ : régime stationnaire dominé par la convection naturelle (S-BDR), ▲ : régime stationnaire dominé par la rotation (S-RDR), ■ : Cas réel)

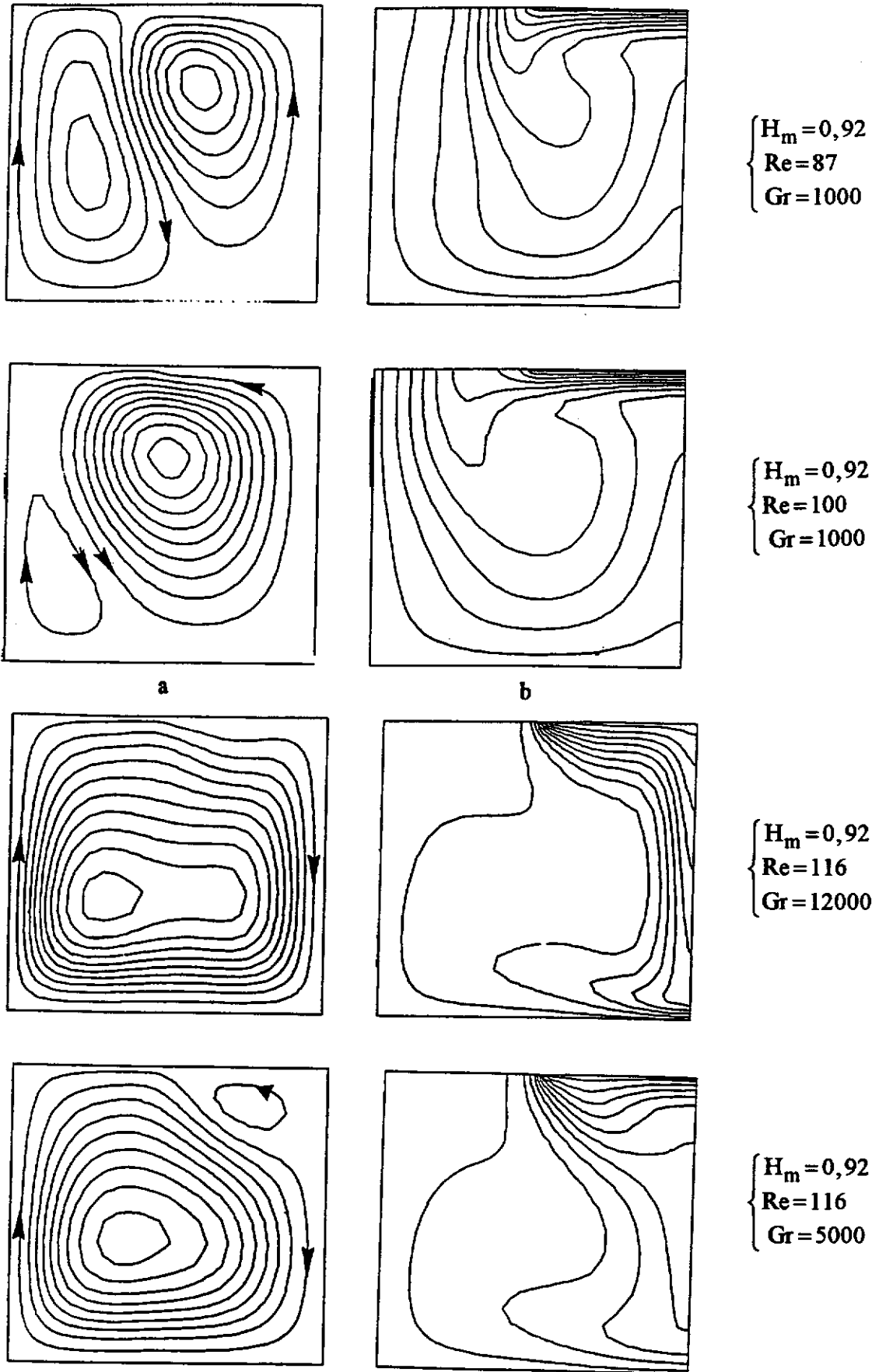
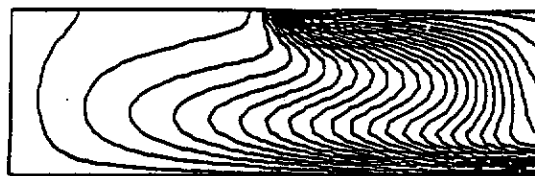


Figure 16 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration

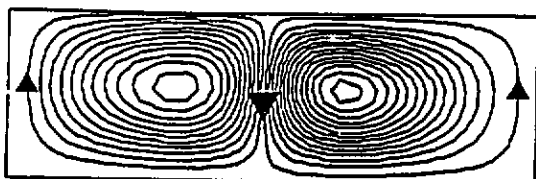
$H_m = 0,92$ avec différentes valeurs de Re et de Gr



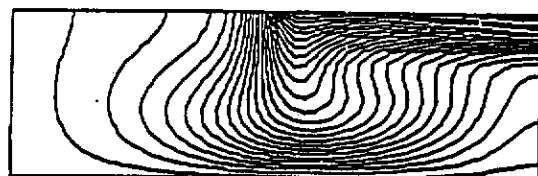
a

 $H_m = 0,31 ; Re = 116 ; Gr = 21000$ 

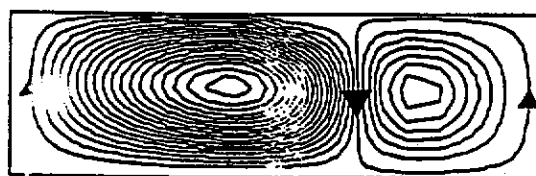
b



a

 $H_m = 0,31 ; Re = 116 ; Gr = 4790$ 

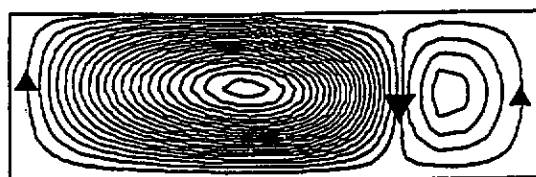
b



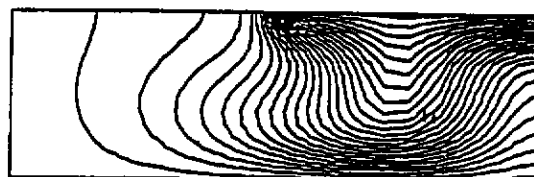
a

 $H_m = 0,31 ; Re = 58 ; Gr = 4790$ 

b



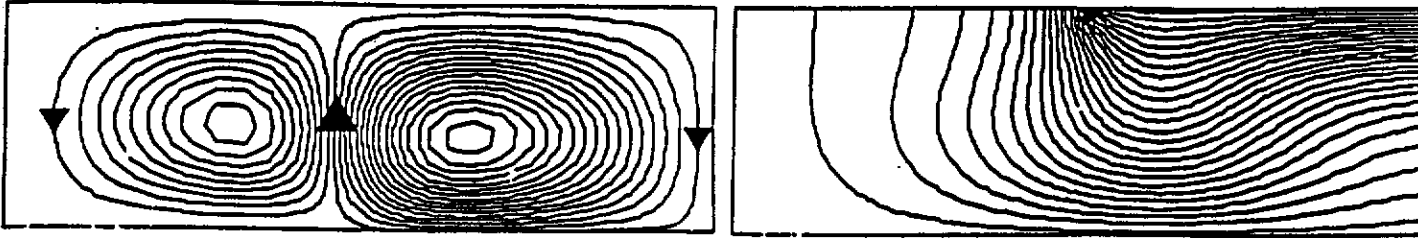
a

 $H_m = 0,31 ; Re = 29 ; Gr = 4790$ 

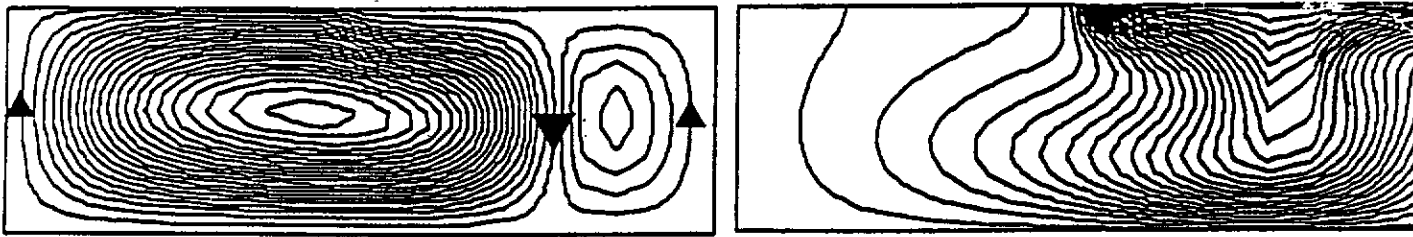
b

Figure 17 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration

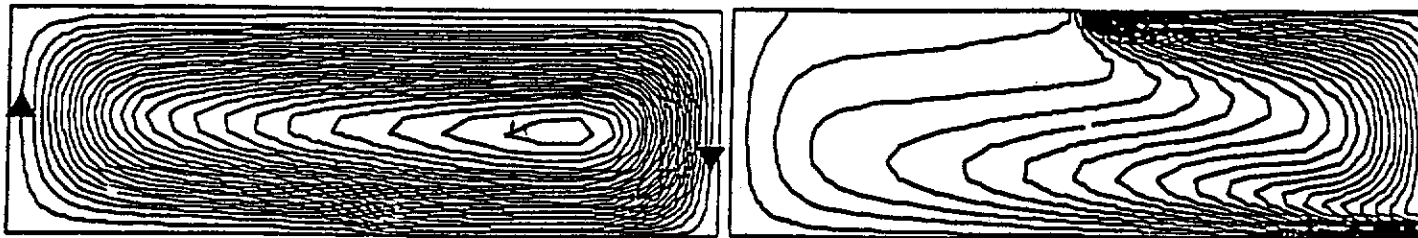
$H_m = 0,31, Re = 29, 58 \text{ et } 116 \text{ et } Gr = 4790 \text{ et } 21000$



$H_m = 0,31 ; Re = 58 ; Gr = 2000$



$H_m = 0,31 ; Re = 58 ; Gr = 10000$



a

$H_m = 0,31 ; Re = 58 ; Gr = 100000$

b

Figure 18 - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration

$H_m = 0,31, Re = 58$ et $Gr = 2000, 10000$ et 100000

quasi parallèles. Le gradient thermique est presque constant le long de l'interface. Pour $Gr < 10000$, nous observons une influence importante du Re et notamment quelques changements significatifs au voisinage de l'interface du cristal.

Dans ce domaine, la concavité ou la convexité des isothermes peut être associée aux transports de chaleur différents dans les deux types de régime. La transition entre les deux régimes apparaît autour de $Gr/Re = 200$ (figure 19).

II.3.3.4. Effet d'un gradient thermique vertical le long de la paroi du creuset

Un modèle basé sur une variation linéaire de la température le long de la paroi du creuset est étudié et comparé avec le modèle considérant cette paroi comme isotherme. Un écoulement mixte important apparaît comprenant un transport ascendant vertical le long de l'axe et un transport descendant à l'extérieur du cristal, résultat de l'augmentation du gradient thermique vertical.

L'étude a été réalisée pour $Gr = 2000$ et $Re = 29$ et pour $Gr = 10000$ et $Re = 29$ et 116 (figure 20). Le gradient thermique vertical le long de la paroi du creuset entraîne l'apparition d'une troisième cellule convective qui tend à pousser la cellule de base vers le centre. Lorsque la variation est faite de $\Delta T/2$ à ΔT la forme des isothermes change de façon significative mais ne modifie pas beaucoup la distribution en température dans le liquide sous l'interface du cristal. Il en va de même pour $Gr = 2000$ et $Re = 29$. La cellule liée à la rotation sous le cristal conserve quasiment la même forme et la même intensité. Les changements sont plus notables pour un Reynolds élevé ($Re = 116$ et $Gr = 10000$). La cellule de rotation est réduite en taille du fait de l'augmentation de la troisième cellule près de la paroi. La distribution en température sous le cristal diffère, notamment à l'endroit où les deux cellules interagissent. Pour un $Gr = 5000$ et $Re = 58$, l'effet est très important au voisinage du creuset et de la surface libre. L'augmentation du gradient thermique vertical apporte une légère décroissance du transport de masse (10%) due à la convection naturelle.

II.3.4. Discussion

A la figure 15, les trois différents régimes observés numériquement (S - BDR, O - BDR et S - BDR) sont représentés par des régions ombragées pour les trois valeurs de H_m étudiées. Nous observons les caractéristiques suivantes :

- * Les régimes d'écoulement sont différents selon le rapport de forme du bain fondu H_m .
- * Pour un rapport de forme élevé ($H_m = 1,54$), le régime dominé par la convection

V max

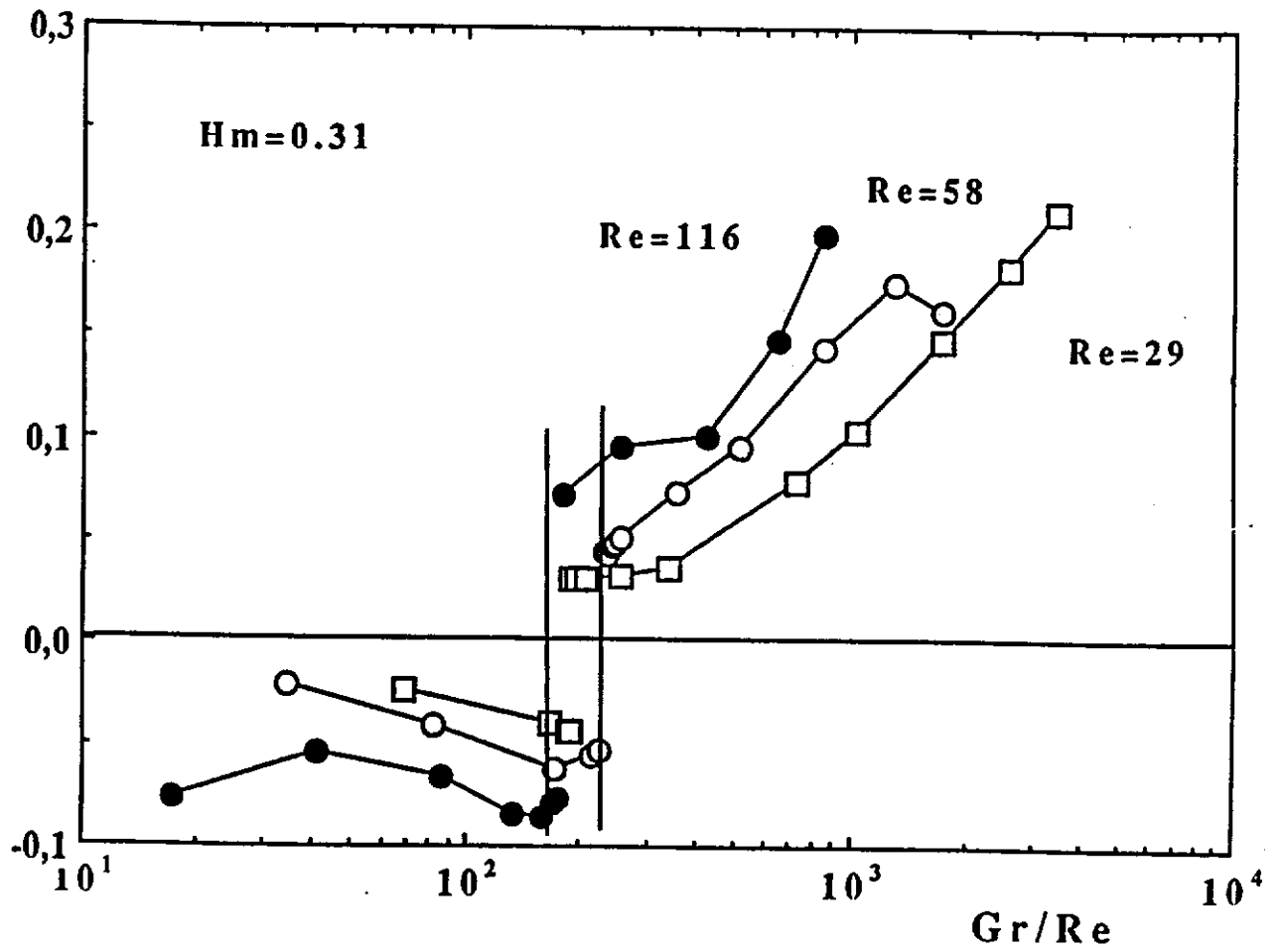


Figure 19 - Variation de l'amplitude de la vitesse en fonction du rapport Gr/Re pour $H_m = 0,31$, $Re = 29, 58$ et 116

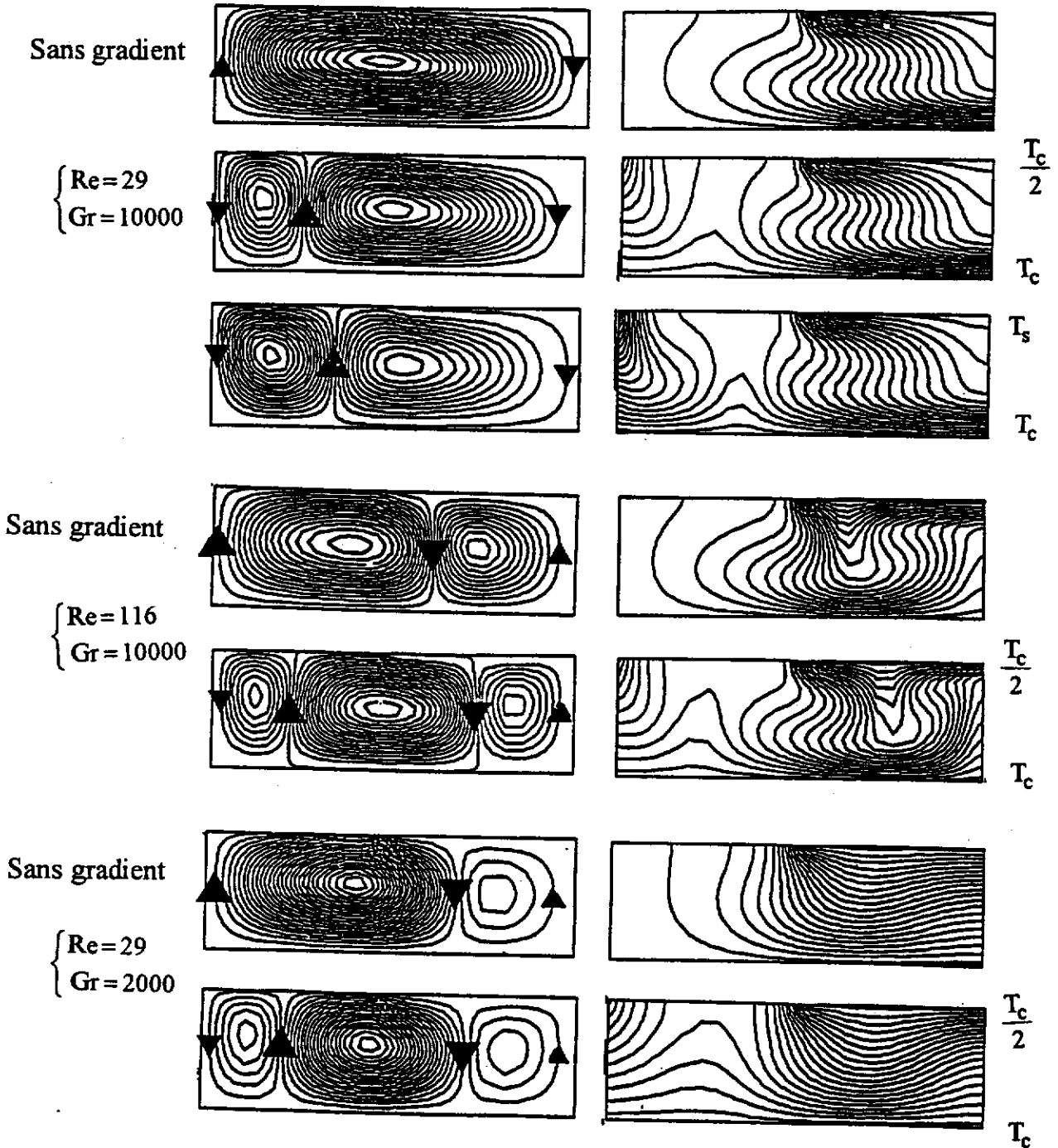


Figure 20 - Effet d'un gradient thermique
le long des parois latérales du creuset
pour $H_m = 0,31$

naturelle devient oscillant et nous avons observé que pour un nombre de Grashof constant une augmentation du nombre de Reynolds réduit la fréquence des oscillations.

* Pour des facteurs de forme intermédiaire ($H_m = 0,92$) et faible ($H_m = 0,31$), les deux régimes BDR et RBR sont stationnaires dans un large domaine de valeurs des paramètres et les valeurs critiques Re_c et Gr_c dépendent fortement du rapport de forme pour $Gr < 10^4$. A $Gr = 10^4$, la transition a lieu pour un Reynolds d'environ 10^2 pour $H_m = 0,92$ et $H_m = 0,31$ ce sont des valeurs qui sont en bon accord avec les deux conditions critiques obtenues par Carruthers (10) et par Kobayashi (11), respectivement Gr_c/Re_c^2 et $Gr_c/Re_c^{2,5} = 0,1$. Cependant, pour $Gr < 10^4$, les conditions de transition obtenues numériquement s'éloignent de ces lois.

* Les conditions critiques dues à Iliev et al (12) qui incluent l'effet du rapport de forme ne concordent pas mieux avec les résultats trouvés pour $H_m = 0,92$ et $H_m = 0,31$ où la transition BDR RBR a été étudiée avec soin. Une étude plus poussée, tenant compte à la fois du rapport de forme mais aussi du nombre de Prantl, devrait être entreprise.

* Si nous considérons les observations d'Iliev et al. (12), le régime oscillatoire apparaît pour un Reynolds compris entre $0,5Re_c$ et $1,1Re_c$. A partir de leur relation, $\frac{Gr_c}{Re_c^{2,27}} = 0,0493 H_m^{-0,349}$, nous obtenons $Re_c \approx 513$ pour $Gr_c = 60000$ et $H_m = 1,54$ ce qui signifie, à partir de ces observations, un comportement apériodique à partir de $Re = 0,4 Re_c = 205$, un comportement périodique autour de 565 puis une chute de l'amplitude des oscillations. Dans notre cas, nous obtenons bien deux types de régime oscillatoire. Les deux sont périodiques. Un est généré par la convection naturelle à Grashof élevé ($Re < 100$), le second est contrôlé par l'effet croissant de la rotation et correspond à une réduction de la fréquence (Re de 150 à moins de 300). Les conditions critiques d'Iliev et al. tendent à correspondre à nos observations. Cependant, plus d'investigations sont nécessaires, en prenant en compte non seulement les nombres de Grashof et de Reynolds mais aussi le Prantl et le rapport de forme H_m .

II.4. COMPARAISON ENTRE RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES

Au début de la croissance, les résultats de la simulation numérique montrent que, dans les conditions opératoires, l'écoulement dans le bain fondu est dominé par la convection naturelle et dépend du temps. D'autre part, l'observation des cristaux révèle quelques inhomogénéités dans la partie épaulement, partie du cristal qui correspond au début de la croissance. Nous pouvons donc corrélérer la présence de ces striations et la forme souvent perturbée et complexe de l'interface liquide/cristal du début de croissance avec le comportement oscillatoire (instationnaire) des mouvements du fluide obtenu par simulation. Il y a évidence du contrôle possible de ce phénomène en augmentant la vitesse de rotation du cristal ; ceci ayant pour effet de diminuer la fréquence des oscillations.

Pour les deux autres étapes ($H_m = 0,92$ et $H_m = 0,31$), la simulation numérique met en évidence deux régimes différents selon les valeurs respectives des nombres de Grashof et de Reynolds :

- à Grashof élevé et Reynolds faible, le régime de convection naturelle (S-BDR) pour lequel l'interface a tendance à avoir une forme convexe.

- à Reynolds élevé, l'écoulement est dominé par la rotation (S-RDR) et l'interface tend à devenir plane puis concave.

Si nous considérons les valeurs estimées à partir des paramètres de croissance des nombres de Grashof et de Reynolds pour $H_m = 0,92$, nous nous trouvons dans la zone du diagramme Re, Gr où le régime est de type S-BDR. L'interface de forme convexe observée pour le cristal n°1 (tableau 3) tend à confirmer cette hypothèse.

Pour $H_m = 0,31$, les conditions expérimentales correspondent à un régime S-BDR faible c'est à dire très proche de la frontière entre les deux types de régime. Une faible variation de ΔT (donc du Gr) peut entraîner un rapide passage d'un régime à l'autre. Plusieurs formes d'interface peuvent être obtenues en changeant légèrement les paramètres expérimentaux.

Malgré toutes les simplifications prises pour réaliser cette simulation, il y a bon accord entre les résultats de la modélisation et les observations expérimentales. Plus de précisions pourraient être obtenues en prenant en compte la vitesse de translation du cristal ainsi que l'avancement du front de solidification et les effets thermocapillaires. De plus une étude en 3D devrait être entreprise pour les régions instationnaires.

Nomenclature

Ar : rapport des rayons $Ar = \frac{R_s}{R_c}$

g : gravité

Gr : nombre de Grashof $Gr = \frac{g\beta\Delta TR_c^3}{\gamma^2}$

h : hauteur du bain fondu

H_m : rapport de forme $H_m = \frac{h}{R_c}$

p : pression

Pr : nombre de Prantl $Pr = \frac{\gamma}{\kappa}$

r : coordonnée radiale

R_c : rayon du creuset

Re : nombre de Reynolds $Re = \frac{R_c^2\omega}{\nu}$

R_s : rayon du cristal

t : variable de temps

T : température

T₁ : température de la zone chaude

T₂ : température de la zone froide

u : composante radiale de la vitesse

U : vitesse de référence

v : composante azimutale de la vitesse

V : vitesse de translation du cristal

w : composante axiale de la vitesse

z : coordonnée axiale

β : coefficient de dilatation thermique volumique

ΔT : différence de température entre le creuset et l'interface liquide/cristal

ε : facteur de pénalisation

μ : viscosité

γ : viscosité cinématique

∇ : opérateur gradient

∇² : opérateur Laplacien

ω : vitesse de rotation du cristal

ρ : masse volumique du liquide

κ : diffusivité thermique

Bibliographie
Chapitre II

- (1) **L.G. Sillen**
Arkiv. Kemi. Min. Geol., 12A, 1, (1937)
- (2) Polymorphism of bismuth sesquioxide II- Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi_2O_3
E.M. Levin and R.S. Roth
J. Res. Natl. Bureau Standards A Physics and chemistry, 68A, n°2, 197-206, (1964)
- (3) Thermal analysis of Bismuth Germanate compounds
G. Corsmit, M.A. Van Driel, R.J. Elsenaar, W. Van de Guchte, A.M. Hoogenboom and J.C. Sens
J. Crys. Growth, 75, n°3, 551-560, (1986)
- (4) The growth of crystals from liquids
J.C. Brice
XII, North Holland/American Elsevier, (1973)
- (5) Optimisation des paramètres de croissance et caractérisations des monocristaux de BGO purs et dopés en vue d'applications dans le domaine de l'optique cohérente
J.M. Bassat
Thèse Docteur Ingénieur
Université de Bordeaux I (1986)
- (6) Croissance par la méthode Czochralski de monocristaux de BGO purs et dopés caractérisations physico-chimiques et optimisation des propriétés photoréfractives
F. Marsaud
Thèse Docteur Ingénieur
Université de Bordeaux I (1986)

- (7) The Czochralski growth of BSO crystals
J.C. Brice, T.M. Burton, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin
J. Crys. Growth, 24-25, 429-431, (1974)
- (8) Conditions of maintenance of a flat crystal/melt interface during Czochralski growth of BGO single crystals
M. Berkowski, K. Iliev, V. Nikolov, P. Peshev and W. Piekarczyk
J. Crys. Growth, 108, 225-232, (1991)
- (9) Flow transitions in simulated Czochralski method with tetradecane (C₁₄H₃₀) instead of BSO
H. Kimura
J. Crys. Growth, 78, 19-23, (1991)
- (10) Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals
J.R. Carruthers
J. Crys. Growth, 36, 212-214, (1976)
- (11) Difficulties encountered in Czochralski growth of some oxide single crystals
N. Kobayashi
J. Crys. Growth, 55, 339-345, (1981)
- (12) Conditions of existence and character of the temperature fluctuations during Czochralski growth of oxide single crystals
K. Iliev, M. Berkowski, V. Nikolov, P. Peshev and W. Piekarczyk
J. Crys. Growth, 108, 219-224, (1991)
- (13) Numerical study on Czochralski growth of oxide single crystals
Y. Okano, T. Fukuda, A. Hirata, N. Takano, T. Tsukada, M. Hozawa and N. Imaishi
J. Crys. Growth, 109, 94-98, (1991)
- (14) Fundamentals of crystal growth I Macroscopic equilibrium and transport concepts
F. Rosenberger
Springer Verlag, Berlin, (1979)

- (15) **Buoyancy-driven flows in crystal growth melts**
W.E. Langlois
Ann. Rev. Fluid Mech., 17, 191-215, (1985)
- (16) **Advances in crystal growth**
R. A. Brown
Book edited P. M. Dryburgh, Prentice Hall, New York, (1987)
- (17) **Instabilities, transition and turbulence in the Czochralski crystal melt**
J.R. Ristorcelli and J.L. Lumley
J. Crys. Growth, 116, 447-460, (1992)
- (18) **The Czochralski growth of BSO crystals**
J.C. Brice, T.M. Burton, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin
J. Crys. Growth, 24-25, 429-431, (1974)
- (19) **Pulling large BSO crystals**
J.C. Brice, M.J. Hight, O.F. Hill and P.A.C. Whiffin
Philips Technical Review, 37, n°9-10, 250-262, (1977)
- (20) **Confrontation of experimental and numerical studies for the growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) crystals with the Czochralski process**
J.P. Fontaine, J. Ouazzani, G.P. Extremet, P. Bontoux V. Chevrier and J.C. Launay
European Journal of Mechanics (accepté)
- (21) **Numerical simulation of the interface inversion in Czochralski growth of oxide crystals**
H. Kopetsch
J. Crys. Growth, 102, 505-528, (1990)
- (22) **Numerical simulation of crystal growth : influence of melt convection on global heat transfer and interface shape**
Y. Ryckmans, P. Nicodeme and F. Dupret
J. Crys. Growth, 99, 702-706, (1990)

- (23) Some effects of crystal rotation on large scale Czochralski oxide growth : analysis via a hydrodynamic thermal capillary model
J.J. Derby and Q. Xiao
J. Crys. Growth, 113, 575-586, (1991)
- (24) Turbulent heat transfer through the melt in silicon Czochralski growth
S. Kobayashi , S. Miyahara, T. Fujiwara, T. Kubo and H. Fujiwara
J. Crys. Growth, 109, 149-154, (1991)
- (25) Global modelling of heat transfer in crystal growth furnace
F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters and M.J. Crochet
Int. J. Heat Mass Transfer, 33, n°9, 1849, (1990)
- (26) Oxygen transport under axial magnetic field in Czochralski silicon growth
N. Kobayashi
J. Crys. Growth, 108, 240-246, (1990)
- (27) Simulation of steady and time-dependent rotation-driven regimes in a liquid-encapsulated Czochralski configuration
J.P. Fontaine, A. Randriamampianina, G.P. Extremet and P. Bontoux
J. Crys. Growth, 97, 116-124, (1989)
- (28) Numerical simulation of flow structures and instabilities occurring in a liquid-encapsulated Czochralski process
J.P. Fontaine, A. Randriamampianina and P. Bontoux
Physics of fluid A, 3, n°10, 2310, (1991)
- (29) **M. Engelman**
FIDAP users Manuel V.5, (1990)

Chapitre III

**Etude du dopage au cuivre de la matrice
 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$**

III.1. INTERETS DU DOPAGE AU CUIVRE

La propriété dont nous cherchons l'origine exacte, et parallèlement l'optimisation dans le matériau $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, est la photoréfractivité. Or, comme indiqué déjà dans le premier chapitre, celle-ci ne peut exister sans la présence de niveaux d'énergie dans la bande interdite, qui eux-mêmes sont liés à la présence d'impuretés ou de défauts dans la matrice. L'idée, en introduisant des dopants, est donc de modifier la population et/ou le nombre de ces niveaux d'énergie, voire de contrôler leur position énergétique dans la bande interdite, afin d'améliorer les performances photoréfractives du matériau.

Dans le cas des Sillénites, l'un des dopants les plus étudiés a été le fer (1) parce qu'il est toujours présent, même dans les cristaux non intentionnellement dopés. Il a été surtout mis en évidence par des études de résonance paramagnétique électronique (RPE) qui indiquent qu'il se substitue à une partie des ions M^{4+} (Si ou Ge) en site tétraédrique (2). Cependant, la présence de fer ne semble pas avoir d'effet significatif sur les caractéristiques photoréfractives de BMO.

Par la suite, d'autres ions d'éléments de transition (Cr (3), Mn (4), Co (5), Ni (6), Cu (7), Zn (8), Ga (9), Al (10)...) ou de terres rares (Nd (11), Ho, Dy, Er (12)...) ont été utilisés comme dopant. Pour la quasi-totalité, leur insertion n'a, là encore, pas apporté d'améliorations notables au niveau des propriétés photoréfractives des cristaux. L'introduction de ces ions est cependant observable par la variation de coloration entre les différents cristaux synthétisés. Dans le cas de BGO non dopé, le cristal est de couleur jaune pâle. L'aluminium et le gallium ont, eux, pour effet de blanchir le matériau. En revanche, les cristaux BGO:Cr et BGO:Cu apparaissent beaucoup plus brun-rouge. De fait, de nombreux travaux ont porté sur l'étude de l'effet photochromique dans ces cristaux qui varie beaucoup suivant les dopants (13, 14, 15).

Des différentes études, il apparaît que le cuivre en tant que dopant de BGO (ou BSO) semble apporter un plus. En 1987, Powell et Wright (16) ont montré que la sensibilité photoréfractive d'un cristal de BGO:Cu (10% mol. de cuivre dans le bain fondu) est cinq fois supérieure à celle d'un cristal de BGO ou BSO non dopé (il y a à la fois une réduction de la constante de temps caractéristique de l'effet photoréfractif et un accroissement de la valeur de l'efficacité de diffraction à saturation). De même, des travaux menés antérieurement au Laboratoire de Chimie du Solide par Laulan (17) ont permis de mettre en évidence l'apport du dopage au cuivre. Deux points importants sont à retenir : une augmentation du gain photoréfractif et une augmentation de l'absorption optique vers les grandes longueurs d'onde (figure 1) pour les cristaux BGO:Cu. Cette dernière caractéristique peut laisser espérer l'intégration d'un tel cristal dans les réseaux de télécommunications. Le tableau 1 regroupe les valeurs des gains photoréfractifs mesurées par couplage deux ondes pour des cristaux de BGO non dopé, BGO:Cu et BTO (17).

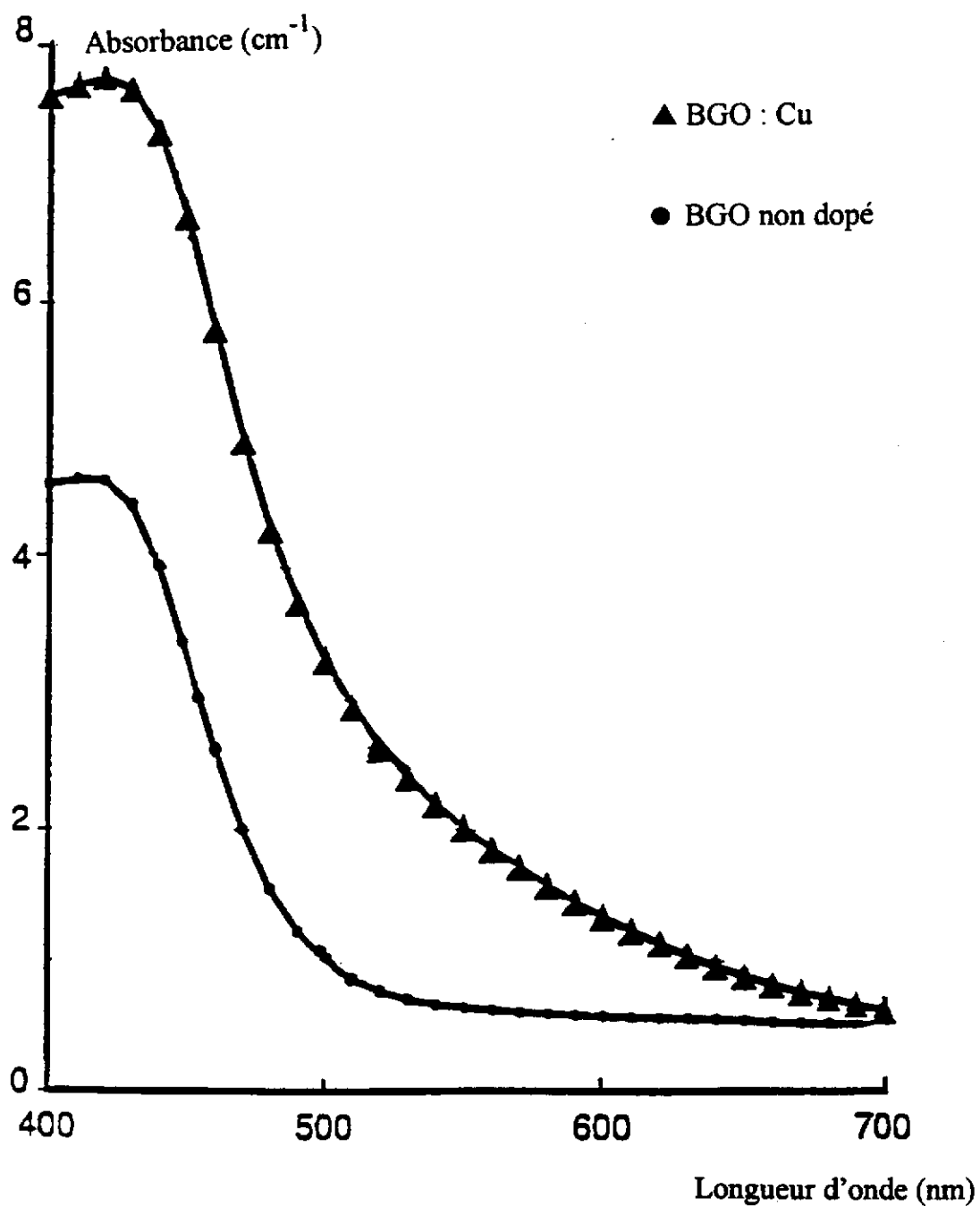


Figure 1 - Variation de l'absorption optique en fonction de la longueur d'onde des cristaux BGO non dopé et BGO:Cu (sans blanchiment préalable du cristal)
(G. Roosen : IOTA)

Longueur d'onde des faisceaux de mesure	Cristal	Pas du réseau (μm)	Champ électrique appliqué (kVcm^{-1})	Gain photoréfractif (cm^{-1})
$\lambda = 514 \text{ nm}$	BGO non dopé	54	7,4	1,2
	BGO:Cu C70(3,3 % Cu)	11	12	7,4
	BTO	21	12	9,8
$\lambda = 633 \text{ nm}$	BGO:Cu C70(3,3 % Cu)	6,6	12,6	5,8
	BTO	7	8,5	4,9

Tableau 1 - Valeurs des gains photoréfractifs mesurées par couplage deux ondes pour les cristaux BGO non dopé, BGO:Cu et BTO (les gains ne sont pas directement comparables, mais les mesures réalisées donnent une indication)

Nous observons un accroissement du gain photoréfractif d'un facteur 6 pour BGO:Cu par rapport à BGO non dopé lorsque la longueur des faisceaux de mesure est de 514 nm. Pour une longueur d'onde de 633 nm, ce gain est mesurable seulement dans le cas du cristal dopé au cuivre. Sa valeur relativement élevée permet d'utiliser le cristal BGO:Cu comme miroir à double conjugaison de phase (DPCM: double phase conjugate mirror) à 633 nm comme l'ont montré Wolffer et al (18).

Une petite remarque sur le matériau $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) s'impose. Comme l'indiquent les valeurs de gain dans le tableau 1, ses performances sont proches, voire supérieures, à celles du cristal BGO:Cu. De même, son absorption optique comparée à celle de BGO non dopé est renforcée. Cependant, contrairement à ce dernier, BTO possède une fusion non congruente. Ceci implique, pour la croissance des cristaux, l'utilisation d'une technique différente (la TSSG: top seeding solution growth) de la technique classique de Czochralski. Les conditions de croissance donnent très facilement des monocristaux avec des inclusions de flux, c'est à dire de Bi_2O_3 . Un autre paramètre qui intervient dans le choix de BGO:Cu par rapport à BTO est la vitesse de croissance: il y a un facteur 30 en faveur du premier. A performances égales, il est préférable d'optimiser les conditions de préparation d'un cristal de BGO dopé au cuivre.

Des travaux concernant le dopage au cuivre d'autres matériaux photoréfractifs ont aussi mis en avant l'amélioration non négligeable des performances de ces cristaux. L'étude de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$:Cu par Wang et al. (19) montrée que ces cristaux ont une absorption optique plus grande mais aussi une efficacité de diffraction plus importante que celles présentées par

les non-dopés. De même, Xu et al. (20) ont noté que l'ajout de cuivre dans les cristaux $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ produit une augmentation de l'absorption dans le visible, diminue le temps de réponse et améliore les propriétés photoréfractives. Des observations identiques ont été faites par Jing et al. (21, 22) pour $(K_xNa_{1-x})_{0.2}(Sr_yBa_{1-y})_{0.8}Nb_2O_6:Cu$. Dans tous ces cas, le constat - à savoir l'effet positif d'une addition de cuivre dans la matrice - est fait, mais le pourquoi et le comment ne sont pas abordés. Ces différents exemples confirment l'intérêt à porter au dopage au cuivre.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'insertion de cet élément dans la matrice BGO. La première étape est la recherche de la limite de solubilité. Par la suite, nous avons déterminé dans quel site et sous quel degré d'oxydation le cuivre s'insère dans le matériau; ces informations peuvent aider ultérieurement à l'interprétation des variations des propriétés optiques et photoréfractives des cristaux dopés au cuivre par rapport aux non-dopés.

III.2. BREFS RAPPELS SUR LA STRUCTURE DE BGO

$Bi_{12}GeO_{20}$ cristallise dans le système cubique mode centré avec le groupe d'espace $I23$ (figure 2). Sa maille a un paramètre de 10.1455 \AA et est constituée de deux groupements formulaires (23).

Deux types de sites différents existent dans la maille :

- des sites tétraédriques situés aux sommets et au centre du cube. Ils ont une symétrie T_d . Les tétraèdres sont formés de quatre oxygènes et sont occupés par les ions Ge^{4+} . La longueur des liaisons Ge-O est de $1,758 \text{ \AA}$.

- des sites pseudo-octaédriques occupés par les ions Bi^{3+} . Le polyèdre de coordination autour des ions Bi^{3+} est formé du doublet non engagé $6s^2$ de l'ion et de cinq atomes d'oxygène. La symétrie du site est C_{2v} . Les liaisons Bi-O ont une longueur qui varie entre $2,069$ et $2,623 \text{ \AA}$.

III.3. ETUDE DE LA SOLUBILITE DU CUIVRE DANS LA MATRICE BGO (POUDRES FRITTEES ET FONDUES)

L'objectif final de notre étude est bien évidemment la préparation de cristaux de BGO dopés cuivre. Cependant, l'étape préliminaire de détermination de la limite de solubilité du cuivre dans le réseau hôte est effectuée sur poudre.

III.3.1. Préparation des poudres

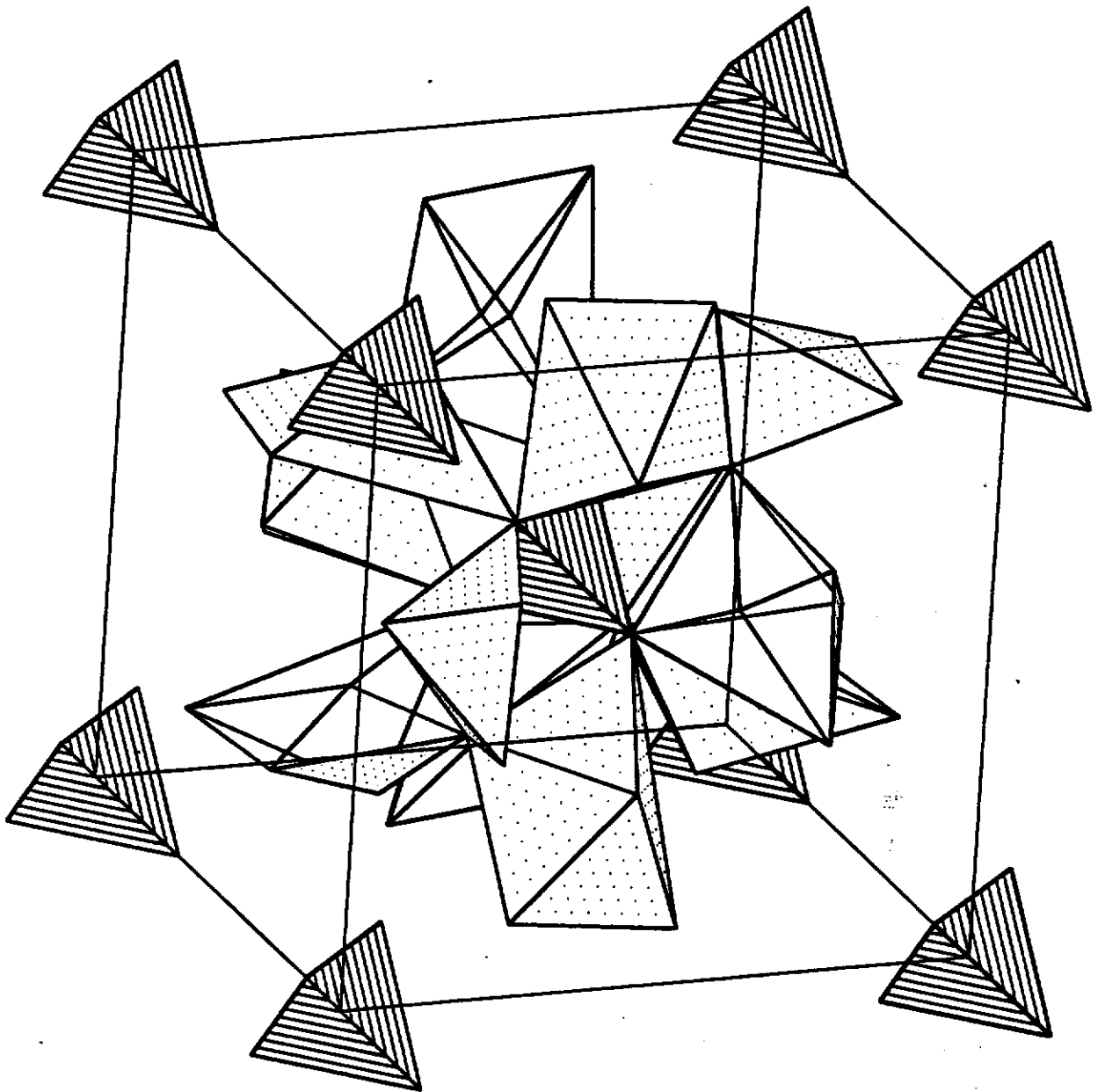


Figure 2 - Structure de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Les différents oxydes Bi_2O_3 (CEN Cadarache), GeO_2 (Johnson Matthey), Cu_2O (Strem Chemicals) et éventuellement V_2O_5 (Johnson Matthey) sont mélangés en quantités voulues et mis en suspension dans l'éther éthylique, ceci afin de faciliter l'homogénéisation. Après évaporation contrôlée du solvant, le produit subit deux recuits à 800°C pendant plusieurs heures, entrecoupés d'un broyage. Par la suite, une partie de la poudre est conservée, l'autre est portée à fusion et refroidie dans les mêmes conditions que si c'était un cristal. Ces traitements thermiques se font à l'air.

III.3.2. Poudres synthétisées

Les tableaux 2 et 3 récapitulent les différentes synthèses effectuées. Pour chaque produit, un spectre de diffraction des rayons X réalisé avec un diffractomètre Philips dans une chambre Debye-Scherrer utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre permet de vérifier le caractère monophasique.

Comme le site occupé par les ions cuivre n'est pas connu a priori, nous avons donc essayé des compositions où le cuivre était prévu, soit à la place des ions bismuth, soit à la place des atomes de germanium. L'ajout de vanadium, dans certains cas, a été motivé par les travaux de Khachani (24) ainsi que ceux de Laulan (17). Le cuivre se présente sous le degré d'oxydation +1 ou +2. Par conséquent, quel que soit le type de site qu'il occupe, une compensation des charges est nécessaire pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble. Les ions V^{5+} peuvent jouer ce rôle. D'autre part, il est apparu expérimentalement, que l'ajout de vanadium facilite l'insertion du cuivre dans la matrice lors de la croissance des cristaux. Le même phénomène a été reporté par Hofmeister et al. (25) concernant la croissance de cristaux de $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3:\text{Cu}$. Dans le souci d'augmenter au maximum la concentration en cuivre, nous avons étudié les poudres $\text{BGO}:\text{Cu}, \text{V}$. Cependant, il est évident qu'un codopage n'est pas sans conséquence. Ce deuxième élément peut, lui aussi, jouer un rôle et influencer certaines propriétés du matériau comme nous l'ont montré, dans le cas de BGO, les mesures optiques et physiques effectuées ultérieurement sur les cristaux dopés. Le vanadium ayant des effets contraires à ceux souhaités (diminution du photocourant par exemple), nous avons considéré un dopage unique par le cuivre.

Au vu des résultats regroupés dans les tableaux 2 et 3, il semble difficile de tirer avec certitude des conclusions quant au dopage de la matrice BGO par le cuivre. Tout d'abord, il faut préciser que la quantité de cuivre introduite au départ est faible (en général $< 1\%$ massique). Il est donc difficile, par une étude de diffraction RX, de savoir si toute la quantité d'oxyde de cuivre du mélange de départ a réagi ou non, sa masse étant peu importante comparée à la masse totale. De plus, lors des recuits, il est possible qu'il y ait un rejet du cuivre. Nous ne pouvons donc pas affirmer que tous les atomes de cuivre présents dans le mélange initial sont insérés dans la matrice.

Formule	x	% atm. en Cu	% mass. en Cu	Traitement thermique	Diffraction RX
$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}_{1-3x}\text{Cu}_x\text{V}_{2x}]\text{O}_{20}$	0,1	0,30	0,22	frittage	S
				fusion	S
	0,15	0,45	0,33	frittage	S
				fusion	D
$\text{Bi}_{12-x}\text{Cu}_x[\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x]\text{O}_{20}$	0,1	0,30	0,22	frittage	S
				fusion	S
	0,15	0,45	0,33	frittage	S
				fusion	S
	0,20	0,61	0,44	frittage	S
				fusion	S
	0,25	0,76	0,55	frittage	S
				fusion	S
	0,33	1	0,74	frittage	S
				fusion	D
$\text{Bi}_{12-x}\text{Cu}_x[\text{Ge}_{1-x}\text{V}_{x-0,1}\text{Bi}_{0,1}]\text{O}_{20}$	0,25	0,76	0,55	frittage	S
				fusion	S
	0,30	0,90	0,66	frittage	S+P
				fusion	S+P
	0,35	1,06	0,78	frittage	S+P
				fusion	S+P
	0,40	1,21	0,85	frittage	S+P
				fusion	S+P

S: phase Sillénite

D: décomposition

P: présence de pics de diffraction non attribuables à la phase Sillénite

Tableau 2 - Récapitulatif des poudres BGO: Cu, V synthétisées

Formule	x	% atm. en Cu	% mass. en Cu	Diffraction RX
$\text{Bi}_{12}[\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{O}_{20}$	0,2	0,61	0,44	S+P
	0,35	1,06	0,77	S+P
	0,40	1,21	0,88	S+P
	0,42	1,28	0,92	S+P
	0,45	1,36	0,99	S
	0,70	2,12	1,54	S+P
$\text{Bi}_{12-x}\text{Cu}_x\text{GeO}_{20}$	0,20	0,61	0,44	S+P
	0,35	1,06	0,77	S+P
	0,40	1,21	0,88	S+P
	0,42	1,28	0,92	S+P
	0,45	1,36	0,99	S
	0,70	2,12	1,55	S

S: phase Sillénite

P: présence de pics de diffraction non attribuables à la phase Sillénite

Tableau 3 - Récapitulatif des poudres BGO: Cu synthétisées
(uniquement frittées)

Seules quelques tendances peuvent être tirées. La limite de solubilité du cuivre est différente avant et après fusion puisque, pour certaines compositions, la phase Sillénite obtenue par frittage se décompose lors de la fusion (figure 3). Lorsque l'on prévoit la substitution du bismuth par le cuivre, le pourcentage d'insertion est plus élevé. Le tableau 4 rassemble les rayons ioniques des différentes espèces présentes dans le composé.

Ions	Coordinnence	Rayon (Å)
Bi ³⁺	V	0,99
	VI	0,96
Ge ⁴⁺	IV	0,40
Cu ²⁺	IV	0,62
	V	0,65
	VI	0,73
Cu ⁺	VI	0,96
V ⁵⁺	IV	0,49
Fe ³⁺	IV	0,49
	VI	0,55

Tableau 4 - Rayons ioniques (26)

Du point de vue stérique, l'ion Cu²⁺ est plus gros que l'ion Ge⁴⁺ et plus petit que l'ion Bi³⁺, ce qui semble aller dans le même sens que la remarque précédente, à savoir une préférence du cuivre pour l'insertion dans le site pseudo-octaédrique de la maille.

Enfin, contrairement aux hypothèses émises précédemment, le vanadium n'apparaît pas comme un élément facilitant l'insertion de cuivre dans la matrice, tout au moins dans le cas des poudres frittées.

III.3.3. Paramètre de maille

Le paramètre de maille des produits monophasés a été déterminé à partir de cliché de guinier Hägg. L'introduction d'un étalon interne de silicium a permis d'utiliser une méthode des moindres carrées et d'affiner ainsi les résultats.

La variation de ce paramètre en fonction du taux de cuivre est représentée aux figures 4 et 5. Le paramètre de maille de BGO non dopé est de 10,14 Å. Dans le cas des poudres BGO:Cu,V, nous obtenons pour ce paramètre des valeurs entre 10,15 et 10,17 Å, donc

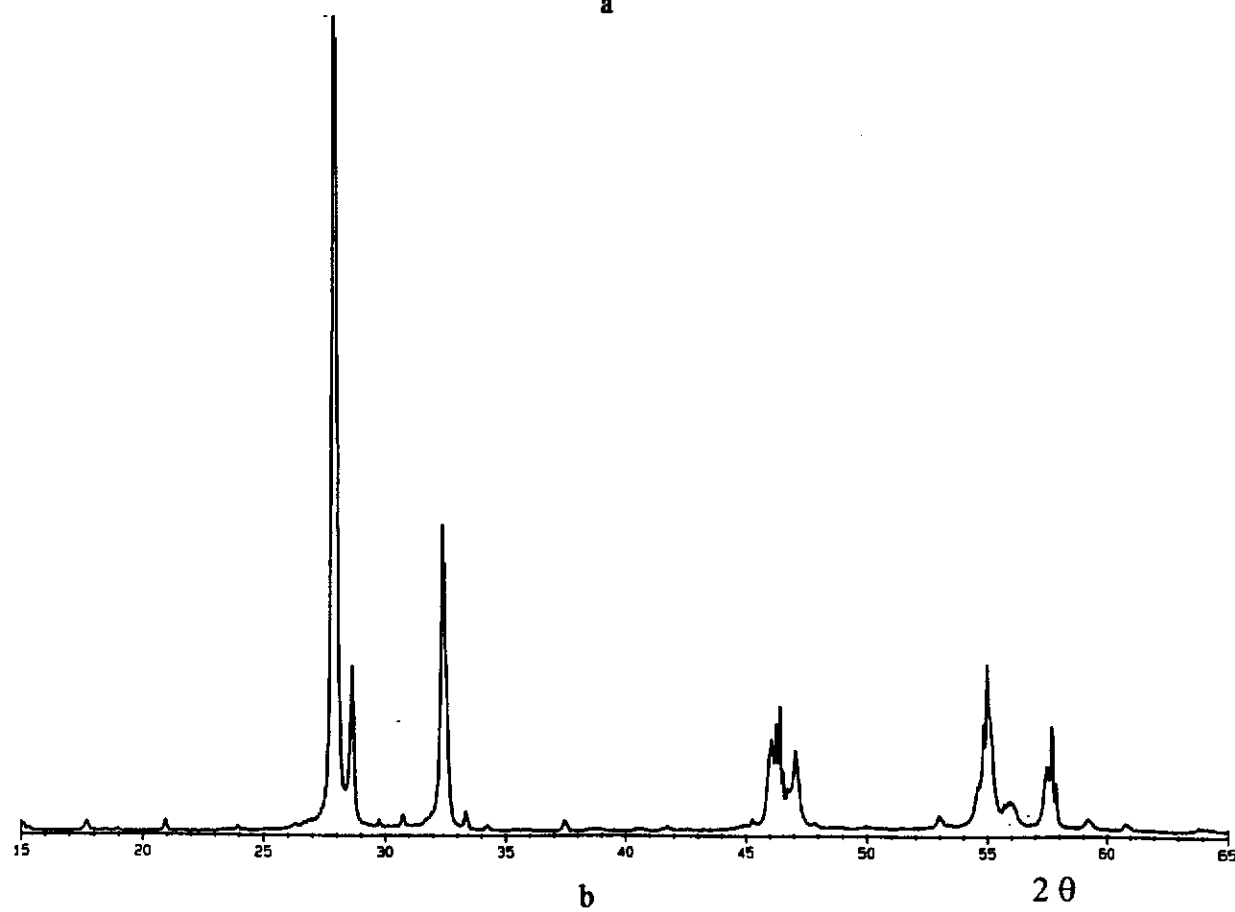
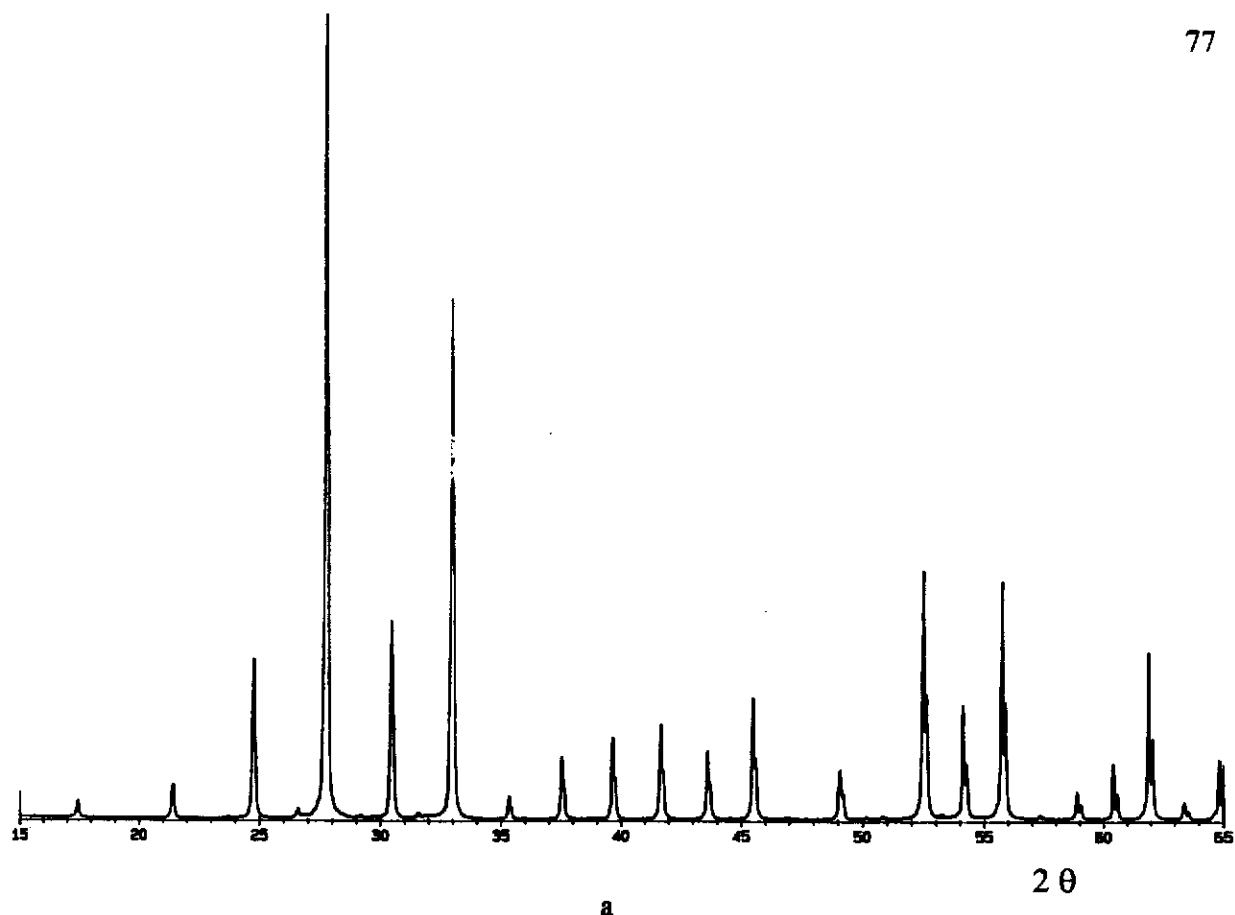


Figure 3 - Diffractogrammes de la phase Sillénite (a)
et du produit décomposé (b)

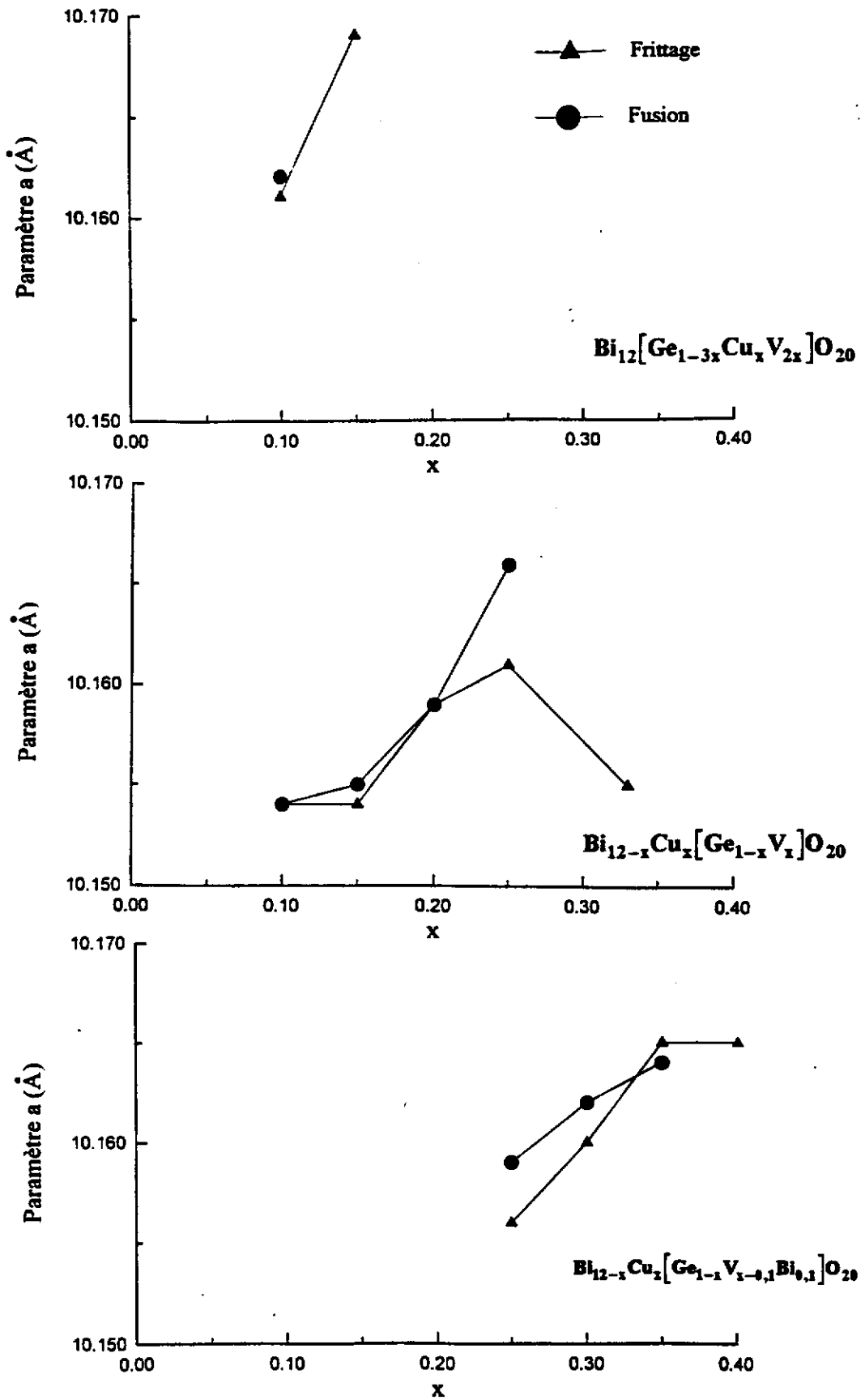


Figure 4 - Variation du paramètre de maille des poudres BGO:Cu,V en fonction du taux de cuivre

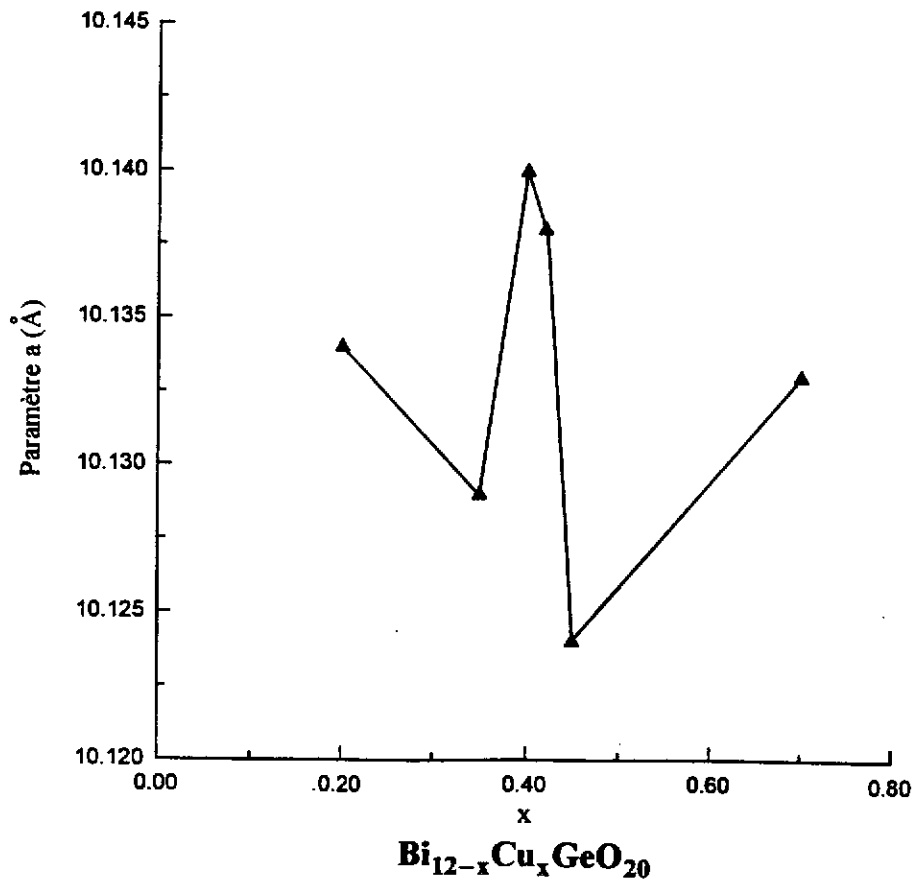
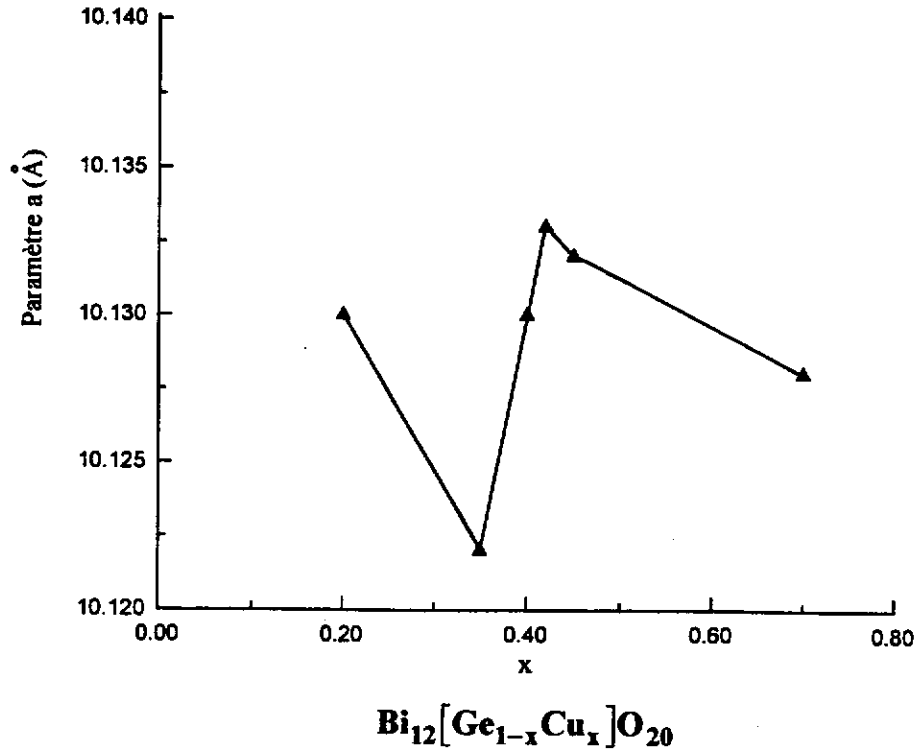


Figure 5 - Variation du paramètre de maille des poudres BGO:Cu en fonction du taux de cuivre

légèrement supérieures à la phase pure. Les variations en fonction du taux de cuivre sont peu importantes et ne lui sont pas proportionnelles. Pour les phases BGO:Cu, les valeurs obtenues sont plus petites, de l'ordre de 10,12-10,14 Å.

Ces variations de paramètre, bien que faibles, confirment l'insertion de cuivre dans la matrice.

III.4. SYNTHÈSE DES CRISTAUX DE BGO DOPES CUIVRE

III.4.1. Préparation des cristaux

La méthode de croissance utilisée est strictement équivalente à celle de BGO non dopé (voir § II.2.1.). Le cuivre est ajouté directement au mélange pulvérulent initial sous forme d'oxyde de cuivre et suivant la quantité voulue.

III.4.2. Paramètre de maille

Les valeurs du paramètre a de maille obtenues à partir de guinier Hâgg pour les différents cristaux sont reportées dans le tableau 5. Ce paramètre est quasiment identique pour tous les cristaux quelle que soit la concentration en cuivre et est très proche de celui d'un cristal non dopé. Cela montre bien que la quantité de cuivre insérée est faible.

III.4.3. Mesure de la concentration en cuivre

La teneur en cuivre dans le cristal est, du fait de la technique de croissance employée, différente de celle du mélange initial. Lulan (17) a déterminé un coefficient de ségrégation du cuivre dans BGO de $6,5 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$. Le nombre de ppm ($\mu\text{g/g}$) de cuivre dans les cristaux synthétisés est reporté au tableau 5. Ces concentrations ont été mesurées par absorption atomique au Laboratoire de Chimie du Solide et/ou au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

Expérimentalement, à partir d'une concentration de 3% molaire de cuivre dans la poudre de départ, il apparaît difficile d'obtenir des cristaux sans inclusion, dans le cas où nous n'ajoutons pas de vanadium.

III.5. ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.) DES POUDRES ET DES CRISTAUX BGO:Cu ET BGO:Cu,V

Composition de la poudre de départ	% atn. de Cu dans la poudre	Nombre de ppm de Cu dans la poudre	Nombre de ppm de Cu dans le cristal	Paramètre de maille du cristal (Å)	Réf. du cristal
$\text{Bi}_{12} \text{GeO}_{20}$				10,145 ($\pm 0,001$)	C36
$\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0,95} \text{Cu}_{0,017} \text{Bi}_{0,033}] \text{O}_{20}$	0,05	372	8	10,147 ($\pm 0,002$)	C58
$\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0,9} \text{Cu}_{0,033} \text{Bi}_{0,066}] \text{O}_{20}$	0,1	721	45	10,148 ($\pm 0,001$)	C70
$\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0,95} \text{Cu}_{0,016} \text{Bi}_{0,034}] \text{O}_{20}$	0,033	241	19	10,148 ($\pm 0,001$)	C64
$\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0,9} \text{Cu}_{0,033} \text{Bi}_{0,066}] \text{O}_{20}$	0,1	721	25	10,150 ($\pm 0,002$)	C93
$\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0,7} \text{Cu}_{0,1} \text{V}_{0,2}] \text{O}_{20}$	0,30	2200	120	10,161 ($\pm 0,002$)	C87
$\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0,967} \text{Cu}_{0,011} \text{V}_{0,022}] \text{O}_{20}$	0,033	241			C90
$\text{Bi}_{11,99} \text{Cu}_{0,01} \text{GeO}_{20}$	0,03	219		10,151 ($\pm 0,001$)	2-93
$\text{Bi}_{11,995} \text{Cu}_{0,005} \text{GeO}_{20}$	0,015	109			3-93
$\text{Bi}_{11,98} \text{Cu}_{0,02} \text{GeO}_{20}$	0,06	438		10,149 ($\pm 0,001$)	4-93
$\text{Bi}_{11,985} \text{Cu}_{0,015} \text{GeO}_{20}$	0,045	329			5-93
$\text{Bi}_{11,975} \text{Cu}_{0,025} \text{GeO}_{20}$	0,076	548			6-93

Tableau 5 - Récapitulatif des cristaux BGO: Cu, V et BGO:Cu synthétisés

La résonance paramagnétique électronique est un moyen simple et performant pour la détection et la caractérisation d'espèces paramagnétiques comme par exemple l'ion Cu^{2+} . Il est à noter que l'observation du signal relatif à cet ion n'exclut en aucun cas l'existence de cuivre monovalent.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la présence de l'ion Fe^{3+} en site tétraédrique du germanium, même en concentration de quelques ppm donne naissance à un signal isotrope situé à $g = 2,00$ (figure 6). L'existence d'un tel signal peut parfois gêner l'observation de celui relatif aux ions Cu^{2+} comme l'ont déjà mentionné Borowiec et al. (6). Néanmoins, le caractère Jahn-Teller du cuivre divalent le rend tout de même identifiable (spectre anisotrope).

III.5.1. Spectres R.P.E. des poudres BGO:Cu, V et BGO: Cu

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés, à température ambiante, sur un spectromètre Bruker ER200TT fonctionnant en bande X.

III.5.1.1. Spectres R.P.E. des poudres BGO:Cu, V

Le spectre R.P.E., obtenu pour chacune des poudres BGO:Cu,V synthétisées et répertoriées dans le tableau 2, varie suivant le taux de cuivre. Pour un $x < 0,20$, soit pour un pourcentage massique de cuivre dans le mélange initial n'excédant pas 0,35, nous obtenons la superposition de deux signaux (figure 7): l'un est, comme prévu, relatif aux ions Fe^{3+} en site tétraédrique, le second est attribuable aux ions Cu^{2+} . En bande X ($\nu = 9,5$ GHz), le premier signal apparaît pour un champ magnétique de 3400 G, ce qui correspond à une valeur de g très proche de 2,00. Pour le second, le champ central est autour de 3080 G soit $g \sim 2,18-2,19$. Le signal caractéristique des ions Cu^{2+} a une forme qui est différente, à une composition donnée, pour les poudres frittée et fondue. Il apparaît isotrope dans les poudres frittées et anisotrope dans les poudres fondues. Pour le deuxième type, nous obtenons en moyenne un $g_{//}$ égal à 2,30 et un g_{\perp} de 2,04. Ce qui indiquerait que le cuivre II est majoritairement en site tétraédrique avant fusion et en site octaédrique après fusion (figure 8).

Pour un pourcentage massique initial de Cu égal ou supérieur à 0,4 (soit $x \geq 0,2$), le signal caractéristique du fer a disparu (figure 8). Cette disparition ne peut être imputée à un masquage dû à l'accroissement du signal correspondant au cuivre car les signaux de Cu^{2+} et Fe^{3+} apparaissent à des valeurs du champ magnétique différentes. Il semble donc qu'il y ait changement du degré d'oxydation du fer. Il peut y avoir oxydo-réduction entre les ions Fe^{3+} et les ions V^{5+} par exemple selon la réaction :



mais aussi entre les ions Fe^{3+} et les ions Cu^{2+} :

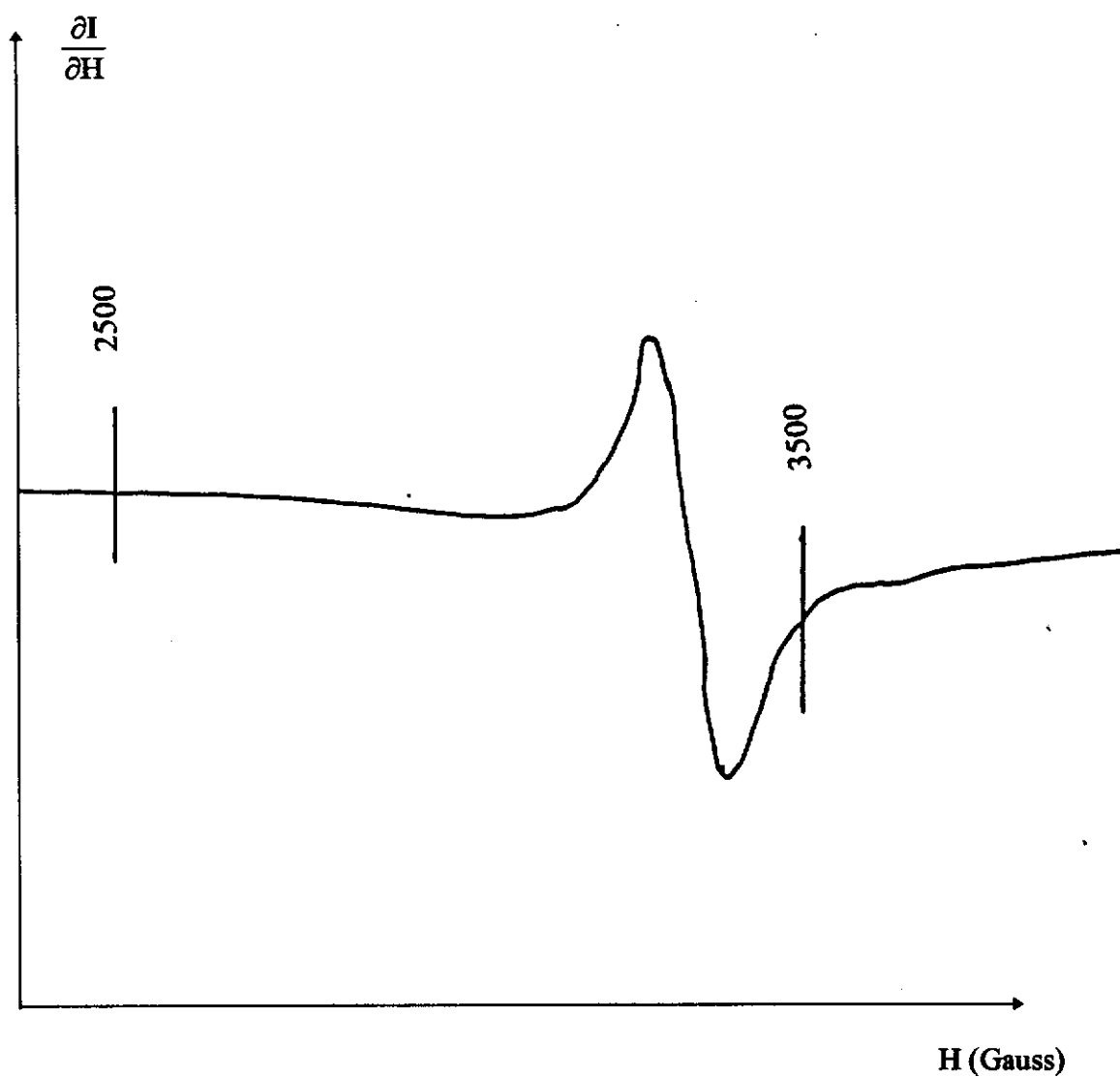


Figure 6 - Spectre R.P.E. d'un cristal broyé de BGO non dopé, enregistré à température ambiante

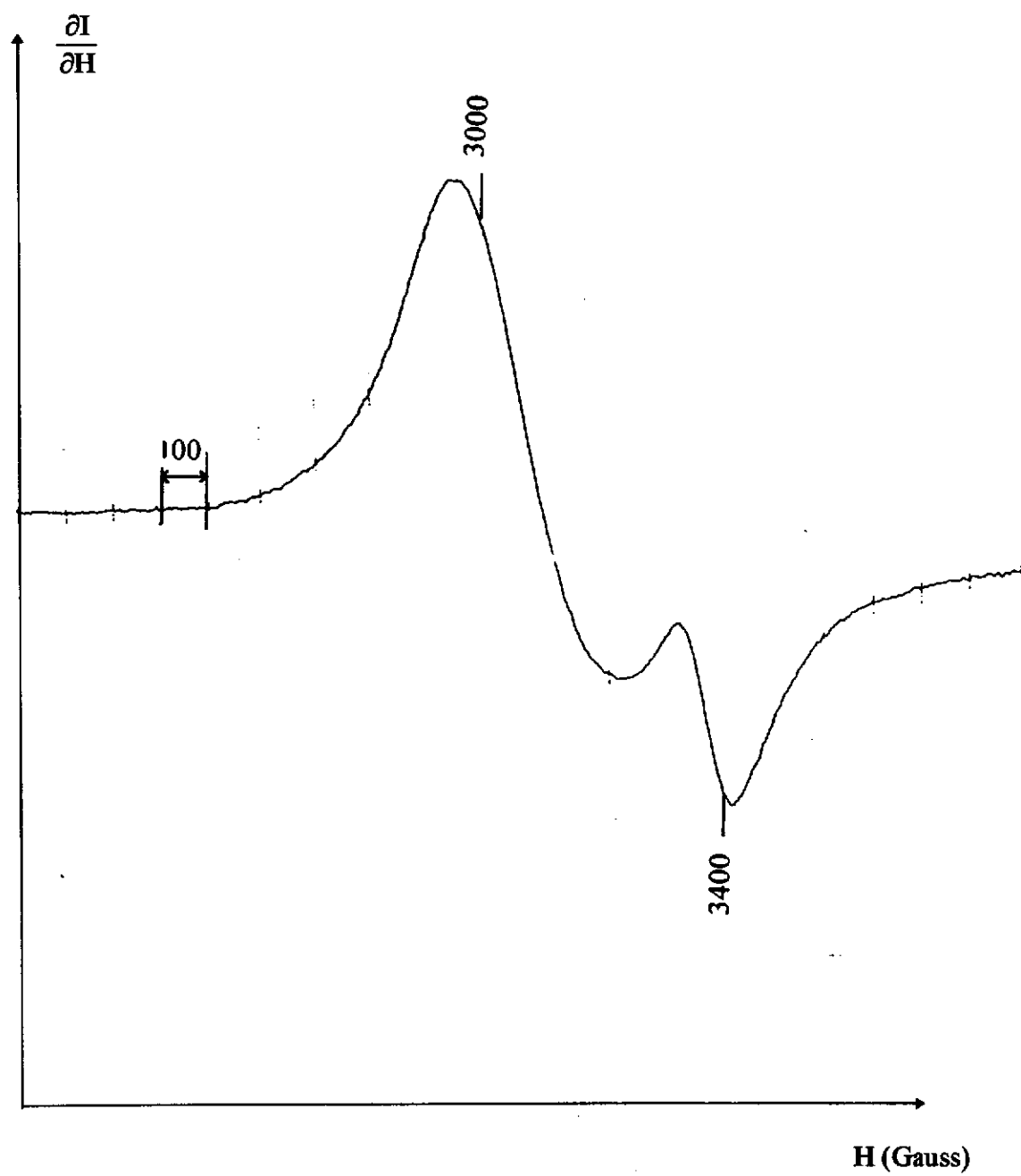


Figure 7 - Spectre R.P.E. de la poudre $\text{Bi}_{11,9}\text{Cu}_{0,1}[\text{Ge}_{0,9}\text{V}_{0,1}]\text{O}_{20}$ frittée, enregistré à température ambiante

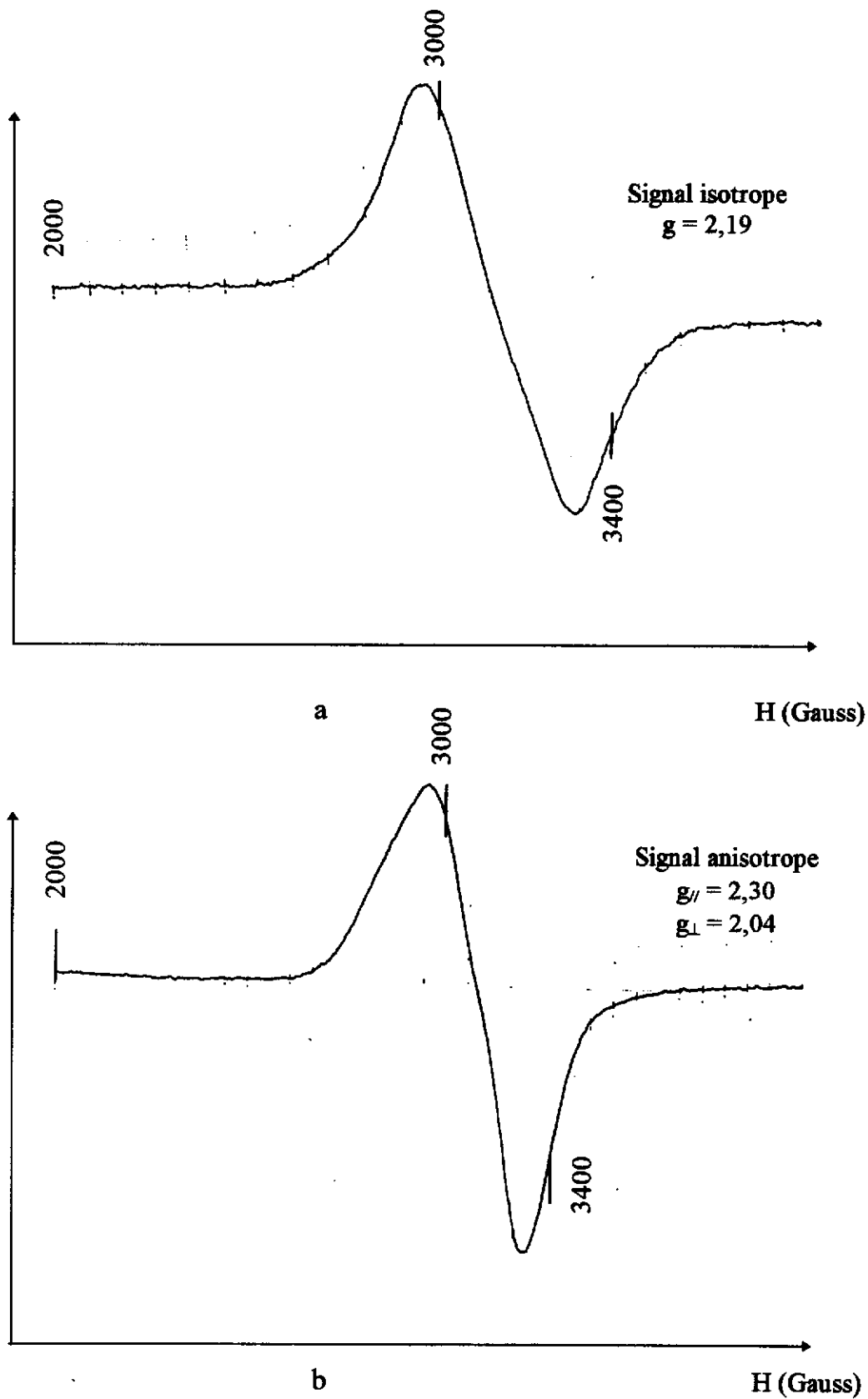
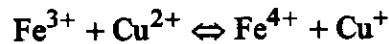


Figure 8 - Spectres R.P.E. de la poudre $\text{Bi}_{11,8}\text{Cu}_{0,2}[\text{Ge}_{0,8}\text{V}_{0,2}]\text{O}_{20}$ frittée (a) et fondue (b), enregistrés à température ambiante



III.5.1.2. Spectres R.P.E. des poudres BGO: Cu

Dans le cas des poudres BGO uniquement dopées au cuivre, nous observons pour tous les taux en cuivre, un spectre du premier type, à savoir la superposition des signaux relatifs aux ions Fe^{3+} et Cu^{2+} . Il n'y a jamais disparition du premier. Ceci peut laisser penser que précédemment les ions Fe^{3+} étaient oxydés par les ions V^{5+} et non par les ions Cu^{2+} .

III.5.2. Spectres R.P.E. des cristaux BGO:Cu, V et BGO: Cu

Une première approche a été l'étude par R.P.E. de la poudre issue du broyage des cristaux. Dans la majorité des cas, nous n'avons pu observer le signal du cuivre qu'avec une intensité très faible en comparaison de celui des ions Fe^{3+} . Il est à rappeler que la quantité de cuivre dans ces cristaux, comparée aux poudres étudiées précédemment, est très faible, et ceci à cause du coefficient de ségrégation. Nous avons donc étudié en détail le cristal le plus concentré en cuivre ($\text{Bi}_{12} [\text{Ge}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.2}] \text{O}_{20}$ de référence C87).

III.5.2.1. Spectres R.P.E. de la poudre issue d'un cristal broyé

Le spectre R.P.E. est présenté à la figure 9. Il a une forme identique à celle obtenue dans le cas des poudres BGO: Cu,V fondues. Le signal a été simulé avec des valeurs anisotropes de $g_{//} = 2,3$ et $g_{\perp} = 2,04$ (largeur de raie $\Delta H = 265$ G). Ces valeurs semblent indiquer la localisation des ions Cu^{2+} dans un site pseudo-octaédrique présentant quatre liaisons courtes et deux liaisons longues (état fondamental dx^2, dy^2). Au vu de la structure, nous pouvons penser que le cuivre se substitue à quelques ions bismuth situés dans des pyramides à base carrée. Lors de la substitution, les deux liaisons longues pourraient correspondre à la distance Cu-O du sommet de la pyramide et à la direction du doublet non-engagé du bismuth.

III.5.2.2. Spectres R.P.E. du cristal orienté

Deux parallélépipèdes de $2,38 \times 2,62 \times 3,64$ mm³ (échantillon A) et $2,38 \times 2,62 \times 3,10$ mm³ (échantillon B) ont été taillés suivant différentes orientations (figure 10). Les expériences R.P.E. ont été réalisées à 300 K sur un spectromètre Varian V4500 fonctionnant en bande X. Les cristaux orientés étaient collés sur une tige associée à un goniomètre permettant une étude de variation angulaire. Pour l'échantillon A, le champ magnétique H est en rotation dans le plan (001) et pour l'échantillon B, il est dans le plan (110).

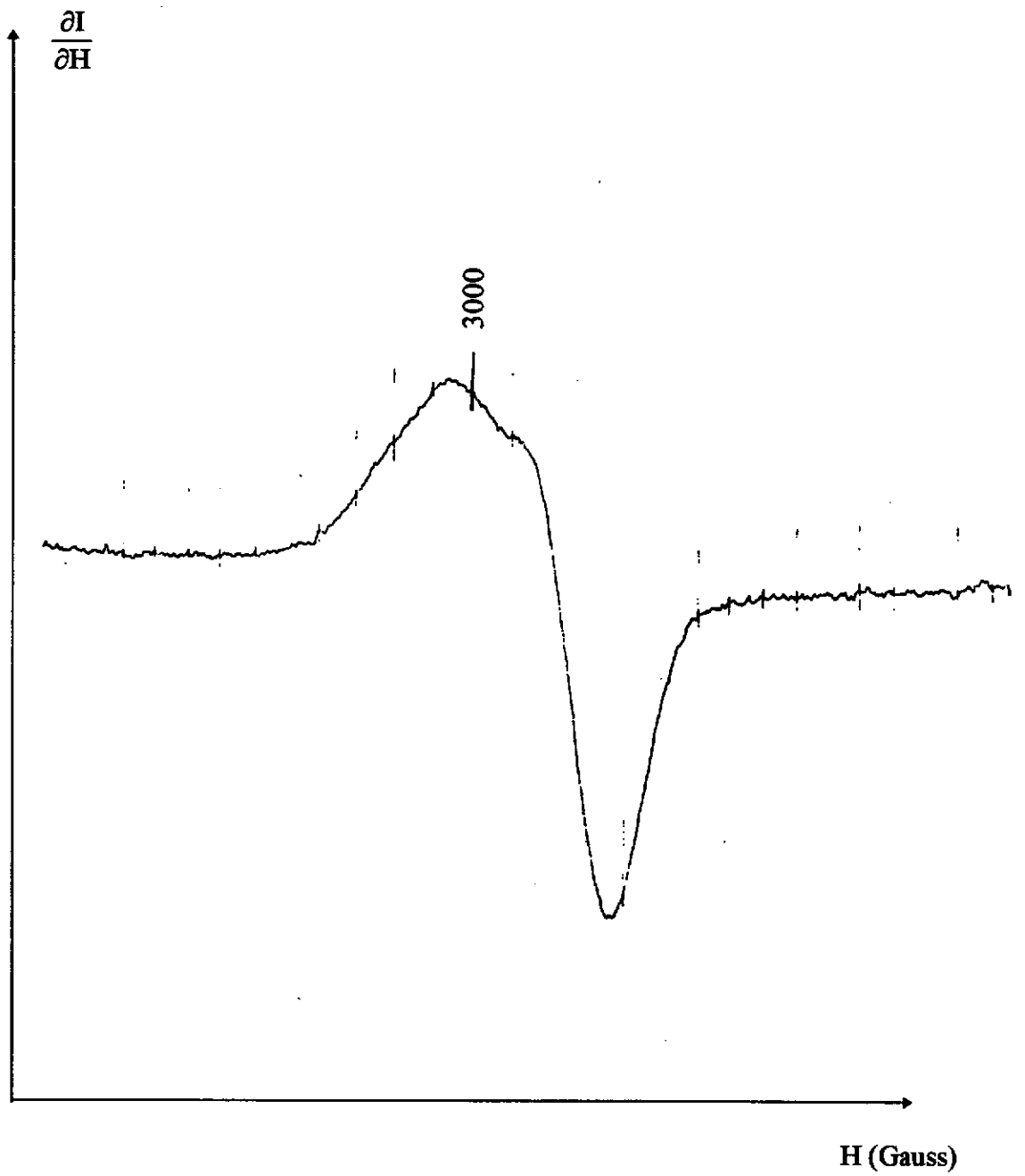


Figure 9 - Spectre R.P.E. du cristal broyé de référence C87, enregistré à température ambiante

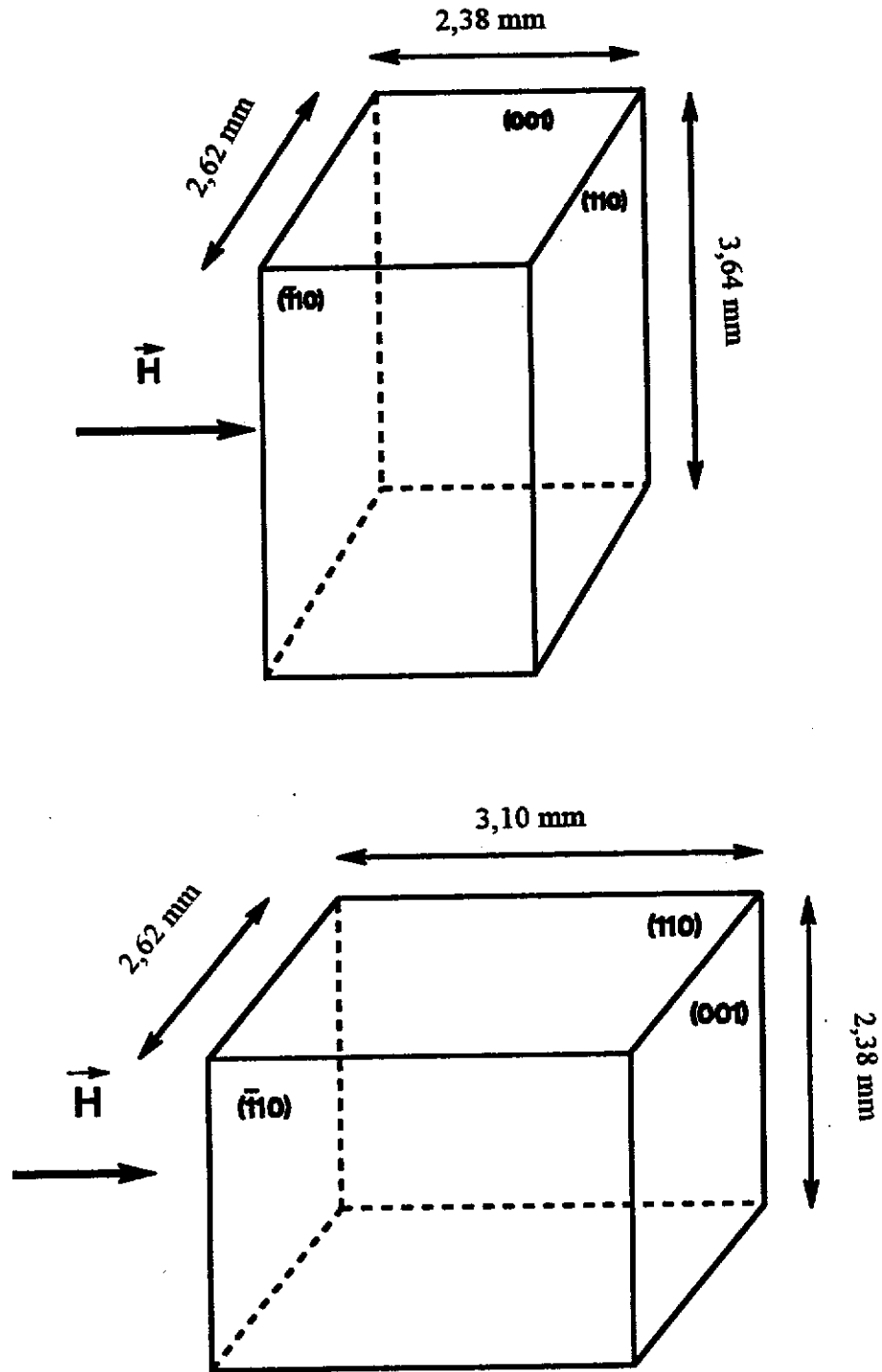


Figure 10 - Schéma des échantillons orientés du cristal C87

La figure 11 représente les spectres observés pour quelques orientations particulières du cristal lors d'une rotation dans le plan (001). Pour un angle θ entre la direction du champ magnétique et le plan (110) de 20° , nous obtenons la valeur maximale de $g_{//} = 2,499$. L'orientation intermédiaire ($\theta = 70^\circ$) présente un spectre quasiment isotrope. Nous retrouvons un spectre identique à la première orientation après une rotation de 90° .

Pour une variation angulaire suivant (110), la périodicité des spectres se retrouve tous les 180° . La figure 12 correspond au spectre pour lequel la valeur de $g_{//}$ est maximale. Elle correspond à la valeur observée pour une rotation dans (001).

Pour les deux séries de variation angulaire, nous observons systématiquement un signal correspondant à g_{\perp} dont la valeur peut être estimée à 2,04. Les valeurs du tenseur g moléculaire de l'ion Cu^{2+} dans le site pseudo-octaédrique sont donc:

$$g_{//} = 2,5 \text{ et } g_{\perp} = 2,04$$

La valeur de $g_{//}$ observée dans le cas du cristal est légèrement supérieure à celle calculée à partir de la simulation du spectre de poudre. Cette différence peut provenir du fait que les liaisons longues du site occupé par les ions cuivre ne sont pas orientées dans la même direction. Ceci se traduit par la superposition d'au moins trois signaux lors de l'étude du cristal. L'examen de la structure montre bien que le motif contenant le bismuth se reproduit tous les 90° dans le plan (001) et tous les 180° dans le plan (110) (figure 13).

Le dernier fait à mentionner est la non-observation de structure hyperfine correspondant au spin nucléaire $3/2$ de l'ion Cu^{2+} . Il faut cependant remarquer que la largeur des raies des signaux (400 G) est exceptionnellement importante pour un ion dilué. Elle pourrait correspondre à une certaine fluctuation des valeurs du tenseur g , comme observé dans certains cas, traduisant une très légère variation de la longueur des liaisons longues Cu - O.

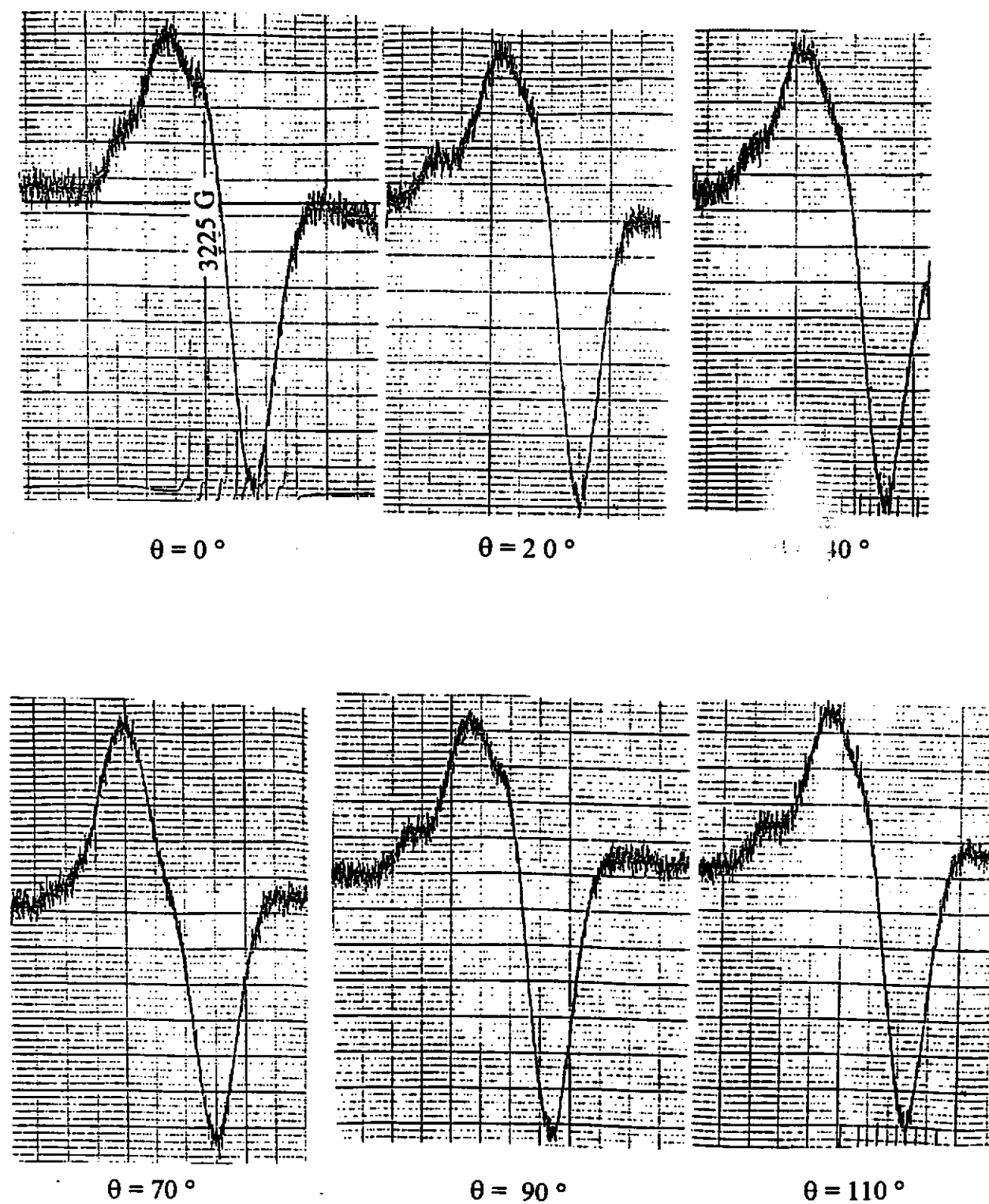
III.6. CONCLUSION

L'étude sur poudre a permis d'évaluer approximativement la limite de solubilité du cuivre dans la matrice BGO, qui semble différer entre poudres fondue et frittée. Elle a aussi mis en évidence la tendance des ions cuivre à s'insérer préférentiellement en site du bismuth. L'insertion du cuivre est confirmée par la légère augmentation du paramètre de maille.

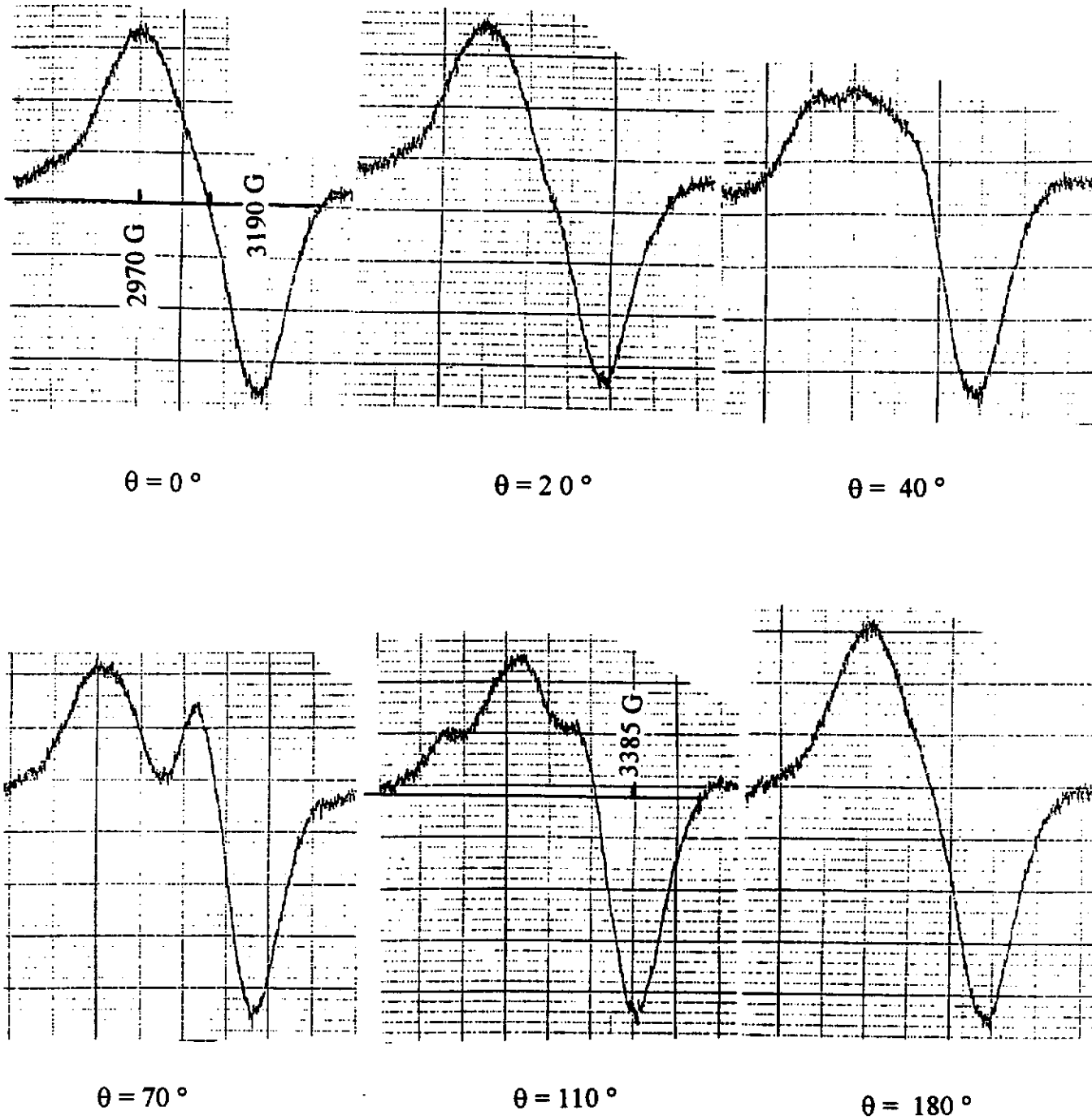
Le codopage au vanadium semble faciliter la cristallogénèse des cristaux dopés au cuivre, mais son pouvoir d'augmentation d'insertion du cuivre n'a pas été démontré par l'étude sur poudre.

Expérimentalement, la limite de cuivre dans les cristaux apparaît être autour de 3 % molaire.

Enfin, la résonance paramagnétique électronique a mis en évidence la présence de cuivre divalents en site pseudo-octaédrique (site du bismuth).



**Figure 11 - Spectres R.P.E. du cristal C87:
variation angulaire dans le plan (001)**



**Figure 12 - Spectres R.P.E. du cristal C87:
variation angulaire dans le plan (110)**

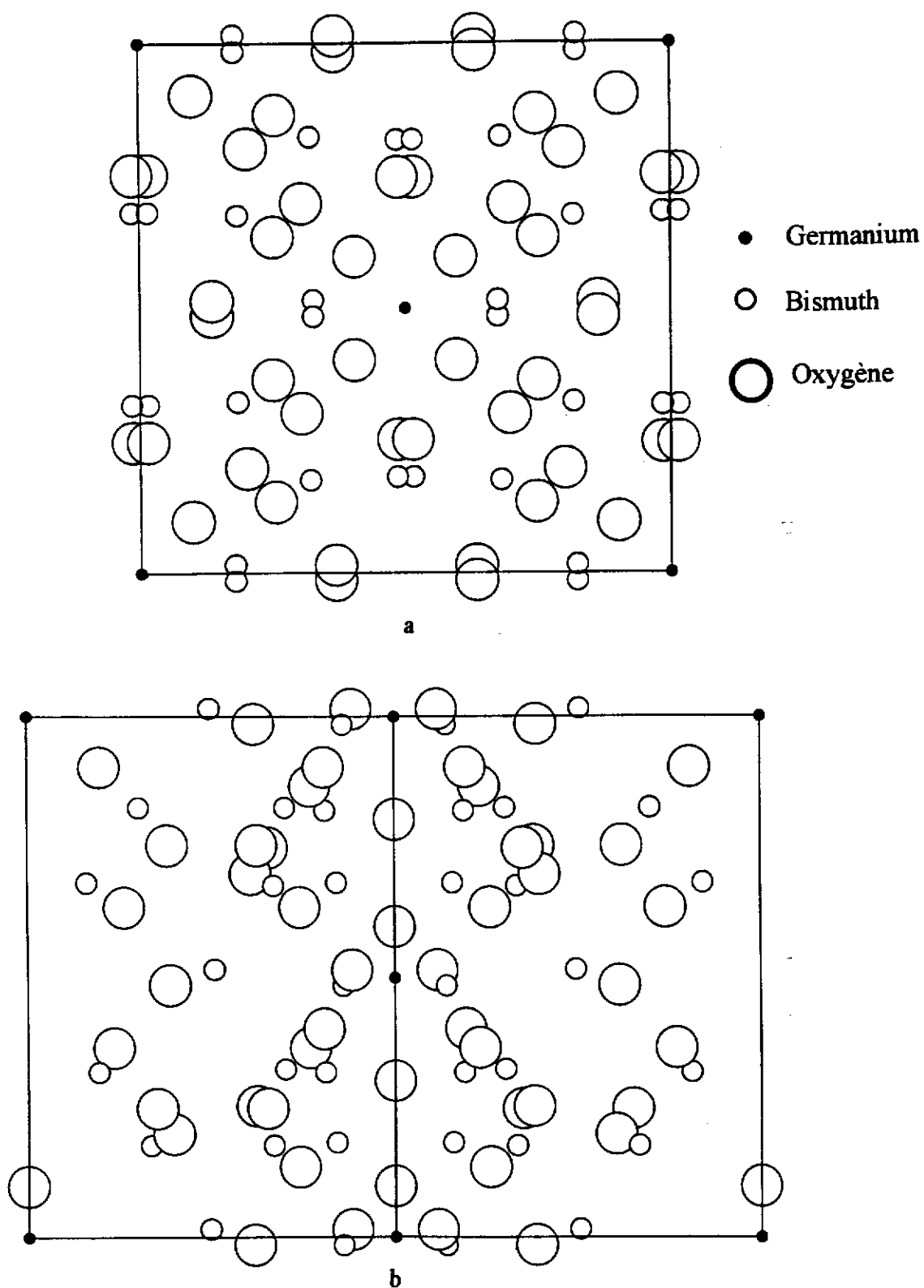


Figure 13 - Projection de la structure de BGO sur (001) (a) et (110) (b)

La seule conclusion que nous pouvons donc tirer est que la majorité des ions cuivre divalents remplacent des ions bismuth, ce qui n'exclut ni la présence de certains de ces ions en site du germanium, ni l'existence d'ions cuivre monovalents.

**Bibliographie
Chapitre III**

- (1) **Photoionization of iron ions in Sillenites**
L.B. Kuleva, E.I. Leonov and V.M. Orlov
Sov. Phys. Solid State, 29, n°7, 1240-1242, (1987)

- (2) **The EPR characterization of Czochralski grown BSO single crystals**
H.J. Bardeleben
J. Phys. D: Appl. Phys., 16, 29-31, (1983)

- (3) **Optical properties of chromium-doped BSO**
V.I. Berezkin and M.V. Krasin'kova
Sov. Tech. Phys.Lett., 9, n°4, 202-203, (19)

- (4) **Photoconductivity in BSO single crystals doped with manganese and chromium**
M.V. Shilova, V.M. Orlov, E.I. Leonov, E.E. Kosolov and I.A. Karpovich
Inorganic Materials, 22, n°1, (1986)

- (5) **Etude par RPE du fer trivalent et du cobalt trivalent dans des phases**
 $\text{Bi}_{12}[\text{A}_{0.5}^{+III} \text{B}_{0.5}^{+V}] \text{O}_{20}$ de structure Sillénite
J.M. Dance, E. M. Devalette, C. Mazeau and P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull., 17, 473-479, (1982)

- (6) **The photochromic effect and photoconductivity in BGO**
M. Borowiec, W. Wardzinski, T. Lukasiewicz and J. Zmija
Pro. of the X conf. of semicond. comp., Jaspowiec, (1981)

- (7) **Properties of BSO single crystals containing first row transition metal**
Y. Nagao and Y. Mimura
Mat. Res. Bull., 24, 239-246, (1989)

- (8) **The photorefractive effect in doped BSO crystal**
R.R. Dube, D. Just, M.C. Bashaw, S. Mroczkowski, T.P. Ma and R.C. Barker
SPE proceedings, 1127, (1989)
- (9) **Properties of pure and doped BGO and BSO crystals**
B.C. Grabmaier and R. Oberschmid
Phys. Stat. Sol. (a), 96, 199-210, (1986)
- (10) **Photoinduced defects in pure and Al-doped BGO single crystals**
I. Foldvari, L.E. Halliburton, G.J. Edwards and L. Otsi
Solid State Communications, 77, n°3, 181-188, (1991)
- (11) **Luminescence of Nd³⁺ ions in semiconductor BGO crystals**
S.E. Sarkisov and A.A. Kaminskii
Phys. Stat. Sol. (a), 95, 641-649, (1989)
- (12) **The luminescence of BGO doped with Dy, Ho, and Er**
T. Lukasiewicz, J. Zmija and J. Mochnick
Acta Physica Polonica, A58, n°2, 221-226, (1980)
- (13) **Light induced charge transfer process in Cr doped BGO and BSO single crystals**
W. Wardzynski, H. Szymczak, K. Pataj, T. Lukasiewicz and J. Zmija
J. Phys. Chem. Solids, 43, n°8, 767-769, (1982)
- (14) **Photochromic absorption of BGO doped with copper**
M. T. Borowiec
Physica, 132B, 223-231, (1985)
- (15) **Optical absorption and photochromic effect in Cr and Mn doped BSO single crystals**
T. V. Panchenko and N. A. Truseyeva
Ferroelectrics, 115, 73-80, (1991)
- (16) **Optimization of photorefractive Sillenites**
M.A. Powell and R.V. Wright
SPE, 812, Progress in Holography, 16-23, (1987)

- (17) **Contribution à la modélisation des propriétés photoréfractives des phases BMO (M= Ge, Ti): cristallogénèse, dopage et étude des niveaux profonds par spectroscopie optique**
C. Laulan
 Thèse Sciences des Matériaux, Bordeaux, (1990)
- (18) **Analysis of double conjugate mirror interaction in absorbing photorefractive crystals: applications to BGO:Cu**
N. Wolffer, P. Gravey, J.Y. Moisan, C. Laulan and J.C. Launay
 Optics communications, 73, n°5, 351-356, (1989)
- (19) **Growth and characterization of cubic $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ crystals**
J.Y. Wang, Q.C. Guan, J.Q. Wei, M. Wang and Y.G. Liu
 J. Cryst. Growth, 116, 27-36, (1992)
- (20) **The properties of phase conjugate in photorefractive SBN:Cu**
K. Xu, Y. Yu, H. Xu, Y. Yuan, H. Chen, Q. Zhang, Y. Xu and D. Zhu
 Conference: photorefractive materials, effects and devices, Aussois, 118-122, (1990)
- (21) **Crystal growth and photorefractive properties of Cu-doped potassium sodium strontium barium niobate**
Q. Jiang, H. Chen, Y. Song, D. Sun, K. Xu, H. Xu, Y. Yu and Y. Yuan
 Chinese Science Bulletin, 36, n°8, 637-640, (1991)
- (22) **Photorefractive material KNSBN: Cu**
Q. Jiang, Y. Song, D. Sun, X. Lu and H. Chen
 Science in China, 36, n°8, 1006-1014, (1993)
- (23) **Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $Bi_{12}GeO_{20}$**
S.C. Abrahams, P.B. Jamieson and J.L. Bernstein
 J. Ch. Phys., 47, n°10, 4034-4041, (1967)
- (24) **Conditions et limites d'existence des Sillenites $Bi_{12}[A_{\alpha}^{+x}B_{\beta}^{+y}]O_{20}$**
N. Khachani
 Thèse Sciences des Matériaux, Bordeaux, (1985)

- (25) **Growth and characterization of the perovskite $K_{1-y}Li_yTa_{1-x}Nb_xO_3:Cu$**
R. Hofmeister, A. Yariv and A. Agranat
J. Crys. Growth, 131, 486-494, (1993)
- (26) **Effective ionic radii in oxides and fluorides**
R.D. Shannon and C.T. Prewitt
Acta Cryst., B25, 925-946, (1969)

Chapitre IV

**Caractérisations physiques des cristaux
Bi₁₂GeO₂₀: Cu**

IV.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la mise en évidence des différents niveaux énergétiques présents dans la bande interdite du matériau $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, ainsi qu'à leur assignation à un défaut natif ou à une espèce chimique donnée et à ses caractéristiques (degré d'oxydation, site occupé). Les études spectroscopiques entreprises ont donc pour objet de caractériser les centres d'absorption et les pièges directement ou indirectement impliqués dans l'effet photoréfractif, ces derniers étant à l'origine de phénomènes transitoires qui peuvent être gênants pour les applications.

Deux points spécifiques sont à noter concernant les Sillénites. Premièrement, ces matériaux ont une largeur de bande interdite relativement grande : 3,2 eV. Ceci rend possible l'existence de niveaux très profonds permettant des transferts de charge, et donc l'établissement d'états de pseudo-équilibre. Deuxièmement, BMO possède un défaut intrinsèque qui impose le domaine spectral à l'effet photoréfractif. Le problème est de trouver les outils appropriés pour déterminer la nature de ce défaut.

L'idée, en introduisant des dopants, est de compenser ce défaut intrinsèque, et donc de décaler la sensibilité spectrale vers le rouge. Les métaux de transition, et notamment le cuivre, semblent être de bons candidats pour jouer ce rôle. Il faut cependant veiller à ce que le dopant n'entraîne pas une détérioration de la qualité cristalline et ne modifie pas, à la baisse, les paramètres de transport tels que la durée de vie ou la mobilité des porteurs. Malheureusement, les métaux de transition sont des poisons de la photoluminescence et de la photoconductivité.

Les expériences réalisées comprennent la mesure de l'absorption optique et du dichroïsme circulaire naturel et magnétique ainsi que l'effet de prééclaircissements monochromatiques sur ces deux propriétés. Nous avons complété les informations apportées par ces mesures par une étude de la photoconductivité. Enfin, en lien avec celle-ci, nous avons mesuré un paramètre très important pour un matériau photoréfractif, à savoir la mobilité de "drift" des porteurs de charge.

Nos études concernent surtout les cristaux BGO dopés cuivre mais aussi, à titre de comparaison, les cristaux non dopés ainsi que des cristaux dopés fer, le fer étant présent dans tous les échantillons en tant que contaminant naturel.

IV.2. TRAVAUX ANTERIEURS

De nombreux travaux ont été effectués dans le but de caractériser les niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite. Il s'agit de collecter le maximum de

renseignements et de données microscopiques sur les paramètres liés à ces niveaux tels que leur énergie d'ionisation thermique, leur section efficace, leur concentration...

Il est possible de classer ces niveaux en deux grandes catégories :

- les niveaux superficiels qui sont ionisables thermiquement et par conséquent inoccupés à 300 K. Ils sont situés à moins d'un électron-volt des bandes de conduction et de valence.

- les niveaux profonds situés à plus d'un eV des bandes.

Les techniques expérimentales utilisées pour la mise en évidence de ces niveaux diffèrent selon la catégorie à laquelle ils appartiennent. De plus, compte tenu du caractère isolant des Sillénites, certaines des techniques de caractérisation couramment employées pour les semiconducteurs ont dû être adaptées en conséquence.

Des techniques classiques telles que celles de photoluminescence (1), de thermoluminescence (2) ou de courants stimulés thermiquement (3) ont été néanmoins appliquées mais elles ne fournissent que des informations partielles sur le nombre, le type de niveaux et leurs propriétés. Plusieurs niveaux situés à moins d'un électron-volt de la bande de conduction ont ainsi pu être mis en évidence. Par la suite, des méthodes plus sensibles ont été employées. Elles sont basées sur l'étude du transitoire de courant induit par une excitation thermique ou optique. Il s'agit du PICTS (photoinduced current transient spectroscopy) et du PICOS (photoinduced current optical spectroscopy). La première méthode permet de déterminer les caractéristiques (énergie, section efficace et concentration) des niveaux situés entre 0 et 1 eV des bandes de conduction ou de valence (4). L'échantillon est illuminé à une longueur d'onde permettant d'atteindre les centres photoexcitables du matériau. Les porteurs ainsi créés passent dans la bande de conduction ou de valence et remplissent les divers niveaux pièges. La deuxième étape consiste à vider ces pièges thermiquement et à enregistrer le transitoire de courant résultant, ceci pour plusieurs températures. Par PICTS, dix niveaux d'énergie ont été obtenus entre 0 et 1 eV. Ils possèdent des sections efficaces comprises entre 10^{-13} et 10^{-18} cm² et sont présents en concentration de l'ordre de 10^{13} et 10^{15} cm⁻³ (5). L'étude des cristaux de BGO dopés montre que ces niveaux et leurs caractéristiques sont très peu influencés par l'introduction de dopant.

Les niveaux profonds sont, eux, en principe, neutres lorsqu'ils sont occupés et agissent comme pièges quand ils sont vides. Leur taux d'occupation est déterminé par la position du niveau de Fermi qui, dans BGO, est à environ 1,2 eV de la bande de conduction. D'autre part, un niveau profond peut avoir, selon sa position dans la bande interdite et selon la forme du champ cristallin au voisinage de ce centre, soit un caractère accepteur, soit un caractère donneur, soit un caractère mixte. Ces centres peuvent aussi être optiquement actifs ou inactifs (lorsqu'ils sont occupés), être des pièges (lorsqu'ils sont inoccupés). Un centre optiquement inactif est généralement indétectable. Pour un centre actif, les méthodes stationnaires les plus courantes pour le caractériser sont les mesures de l'absorption optique et de la

photoconductivité. Par mesure du coefficient d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde sur des cristaux non dopés, dopés fer et dopés cuivre, trois niveaux d'énergie à 1,1 eV (8900 cm^{-1} , 1130 nm), 2,2 eV (17750 cm^{-1} , 560 nm) et 2,9 eV (23400 cm^{-1} , 430 nm) ont été déterminés (6).

Pour les niveaux très profonds inoccupés à l'équilibre thermique et qui fonctionnent comme des pièges, il est nécessaire de les remplir par excitation optique à une longueur d'onde appropriée. Il est alors possible d'utiliser les mêmes techniques de caractérisation que précédemment mais en étudiant l'absorption et la photoconductivité photoinduites, $\Delta\alpha (h\nu)$ et $\Delta i (h\nu)$ respectivement. D'autres méthodes transitoires peuvent être employées. Elles consistent à mesurer la relaxation de $\Delta\alpha (h\nu)$ et $\Delta i (h\nu)$ en fonction du temps. Nous pouvons citer parmi celles ci le PICOS qui est une méthode analogue à celle de la PICTS mais où le vidage des pièges se fait optiquement. Par cette technique, la position énergétique des niveaux n'est pas accessible. Le transitoire de courant est ajusté en fixant à priori le nombre de niveaux profonds existants. Dans le cas de BGO, un ajustage correct de la variation du photocourant en fonction du temps se fait en prenant trois niveaux. Les sections efficaces obtenues varient entre 10^{-17} et 10^{-19} cm^2 et leur concentration entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-3} pour un cristal non dopé (7). Des analyses effectuées sur un cristal dopé cuivre conduisent à des résultats similaires. Ces résultats sont néanmoins à prendre avec prudence car la pertinence des équations utilisées pour l'ajustage des courbes reste à confirmer.

IV.3. PRELIMINAIRE AUX MESURES OPTIQUES

Les Sillénites sont des matériaux qui absorbent dans le domaine visible (400-700 nm). Or, dans bien des expériences de caractérisation réalisées sur ce cristal, un ou plusieurs éclaircissements lui sont appliqués. De même, dès la fin de sa synthèse, afin de réduire les contraintes mécaniques internes du cristal, celui-ci est recuit sous oxygène. Ces divers traitements, tant thermiques qu'optiques, ont des effets certains sur l'échantillon et notamment sur la population des différents niveaux énergétiques. Le cristal est dans un état de pseudo-équilibre. Si nous voulons effectuer des études comparatives, il est nécessaire de s'affranchir de l'histoire de l'échantillon, de partir d'un état initial reproductible. En ne prenant aucune précaution, il est possible, par exemple, pour un même échantillon d'obtenir d'une mesure à l'autre des résultats différents.

Deux types d'initialisation sont envisageables: thermique ou optique. Cette dernière apparaît partielle et de cinétique plus lente; le choix de la première est donc préférable.

Dans les expériences d'absorption optique et de dichroïsme circulaire qui suivent, le même traitement thermique a été réalisé préalablement à toute mesure. Il consiste à chauffer l'échantillon à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1/2 heure dans l'obscurité, puis à lui faire subir une trempe

jusqu'à la température de mesure. Ces conditions, bien que choisies arbitrairement, fournissent des résultats reproductibles.

IV.4. ABSORPTION OPTIQUE ET PHOTOCHROMISME

IV.4.1. Technique expérimentale

Les spectres d'absorption optique ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 5E (Varian) à double faisceau. Les faisceaux de mesure et de référence passent tous deux par des diaphragmes de diamètres identiques. Les flux utilisés sont faibles afin de ne pas entraîner de modification de l'échantillon pendant la mesure.

Les expériences ont été réalisées soit à température ambiante, soit à l'azote liquide (77 K), le spectrophotomètre étant équipé d'un cryostat à doigt froid.

Pour l'étude du photochromisme, les éclairagements se font in situ à travers une fenêtre spécialement aménagée au niveau du cryostat et permettant d'illuminer la totalité de l'échantillon. Ces éclairagements monochromatiques sont obtenus à l'aide d'une lampe halogène (250 W) et de filtres interférentiels (figure 1). L'énergie incidente est d'environ 100 μW avec le filtre à 22000 cm^{-1} .

Les cristaux étudiés sont polis soigneusement sur deux faces opposées. Leurs épaisseurs varient de quelques millimètres à quelques dixièmes de millimètres afin d'explorer à la fois les domaines de faible et de forte absorption du matériau.

IV.4.2. Résultats

a - BGO non dopé

La figure 2 représente les spectres d'absorption optique à 77 K d'un cristal de BGO non dopé obtenus respectivement après initialisation et après éclairage à 22000 cm^{-1} (2,73 eV, 455 nm). La différence entre les spectres correspondants aux deux états fait apparaître une absorption photoinduite entre 10000 (1,24 eV, 1000 nm) et 25000 (3,1 eV, 400 nm) cm^{-1} avec quatre bandes autour de 12000 (1,5 eV, 833 nm), 18000 (2,2 eV, 555 nm), 21000 (2,6 eV, 480 nm) et 24000 (3 eV, 420 nm) cm^{-1} . Des éclairagements effectués (antérieurement à 22000 cm^{-1}) à des énergies plus faibles [15400 (1,91 eV, 524 nm), 18000 (2,23 eV, 448 nm) et 19436 (2,41 eV, 514 nm) cm^{-1}] n'affectent pas de façon significative le spectre initial. En revanche, ces mêmes éclairagements réalisés après celui à 22000 cm^{-1} détruisent, en général, au moins partiellement, l'effet provoqué par la première illumination (figure 3). Soulignons, cependant, que le filtre à 19436 cm^{-1} qui peut être utilisé pour colorer un cristal initialisé, permet aussi de

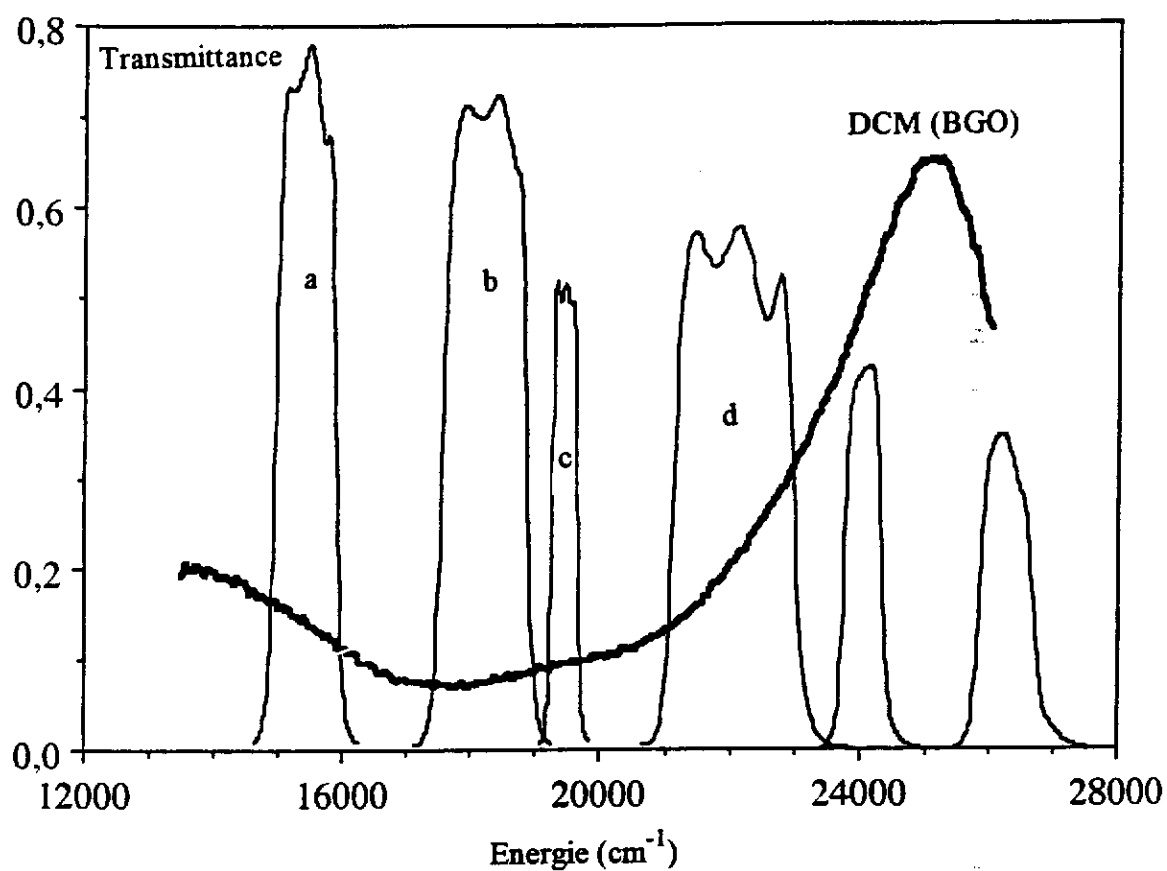


Figure 1 - Spectres de transmission des différents filtres interférentiels utilisés lors des pré-éclaircissements à :

- a-15400 cm⁻¹
- b- 18000 cm⁻¹
- c- 19436 cm⁻¹
- d- 22000 cm⁻¹

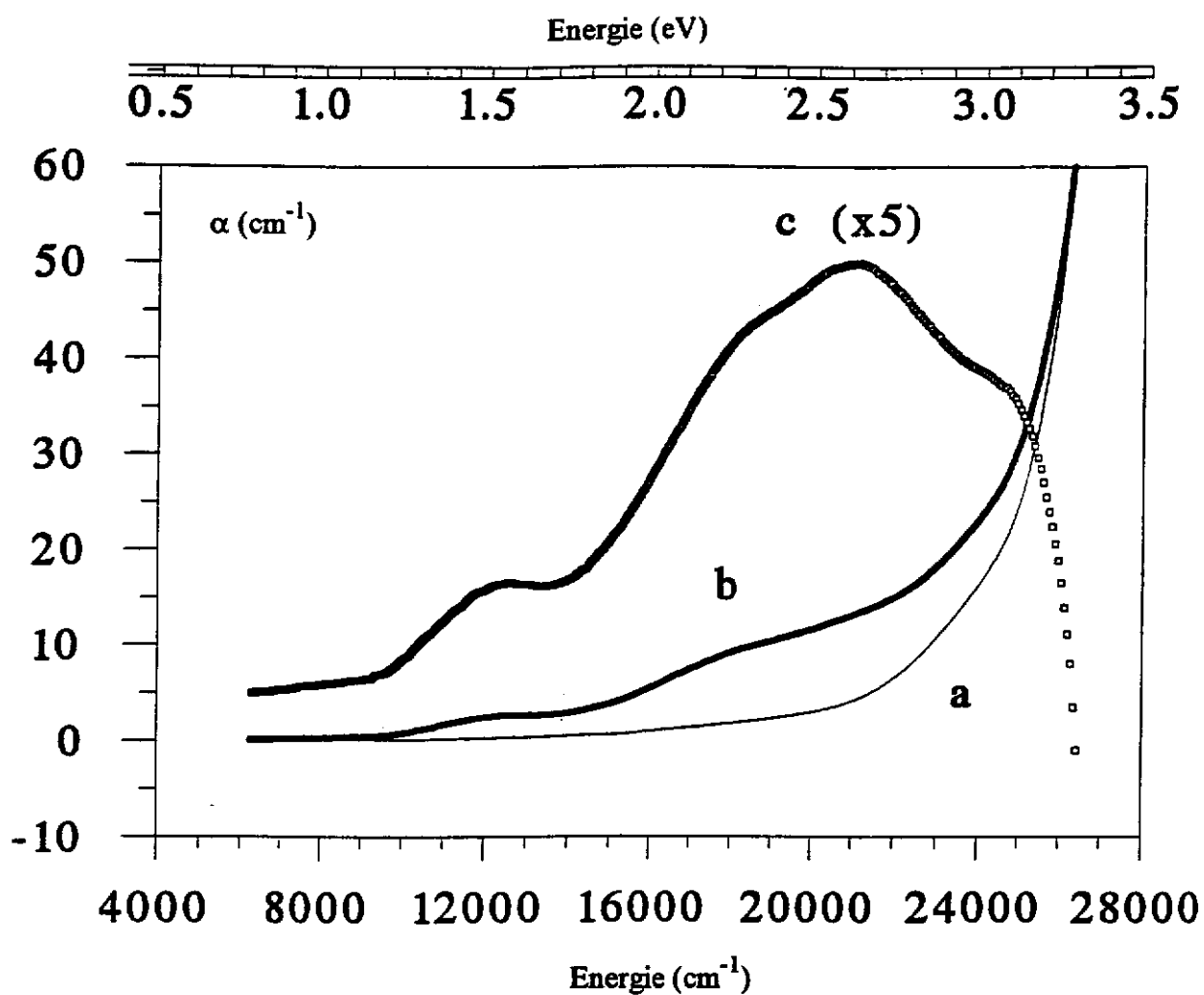


Figure 2 - Spectres d'absorption à 77 K d'un cristal de BGO non dopé (C36, $e = 0,54 \text{ mm}$) avant (a) et après (b) illumination à 22000 cm^{-1} .
L'absorption photoinduite (c) vaut au maximum 9 cm^{-1} .

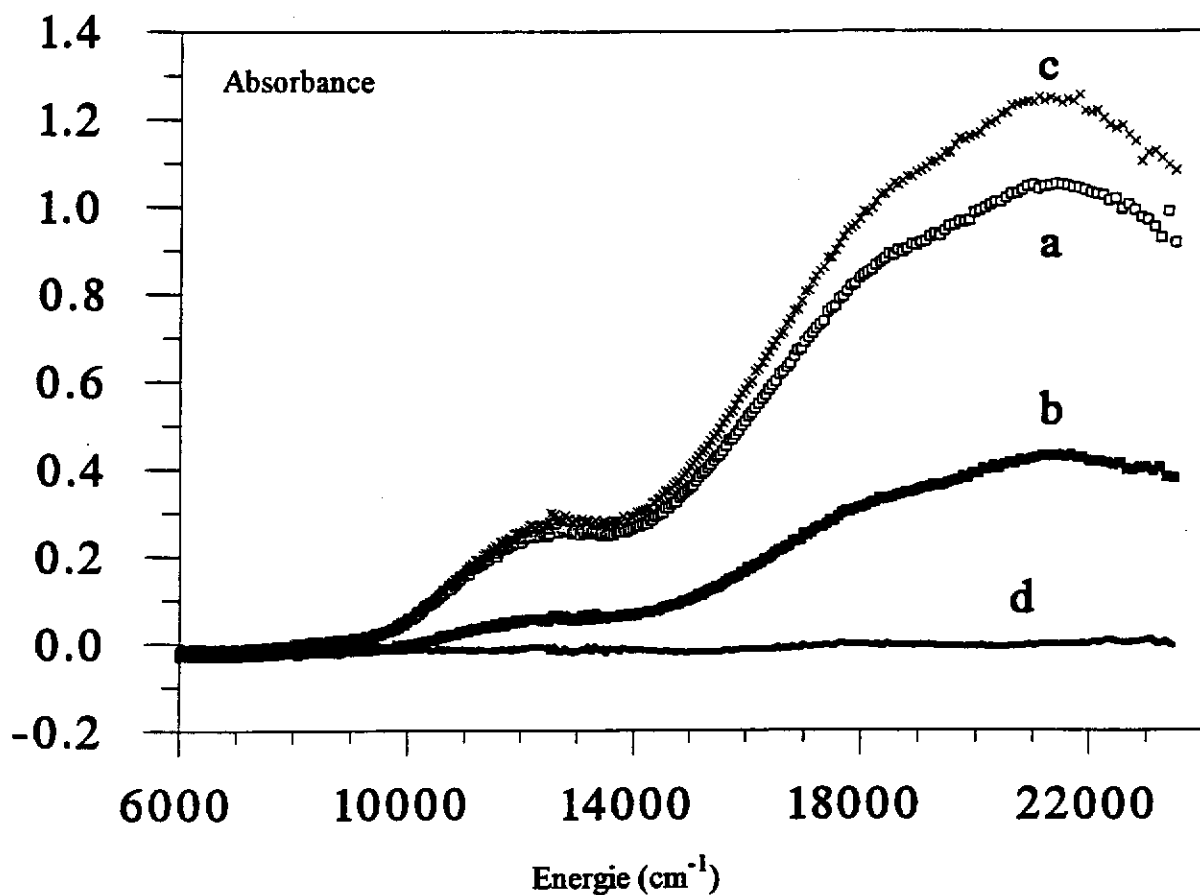


Figure 3 - Absorbance photoinduite,
à 77 K, pour un cristal BGO non dopé ($e = 4,22$ mm) après:
a- éclaircissement à 22000 cm^{-1} du cristal initialisé
b- éclaircissement ultérieur à 19436 cm^{-1}
c- nouvel éclaircissement à 22000 cm^{-1}
d- retour à la température ordinaire

le décolorer. Compte -tenu de la largeur spectrale du filtre (400 cm^{-1}), nous sommes ainsi en mesure de fixer le seuil de coloration à

$$E_s = (2,41 \pm 0,01) \text{ eV} \\ (19440 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$$

Un retour à la température ordinaire restaure complètement la situation initiale. Aucune coloration n'est observée à cette température pour des cristaux BGO initialisés thermiquement.

b - BGO dopé fer

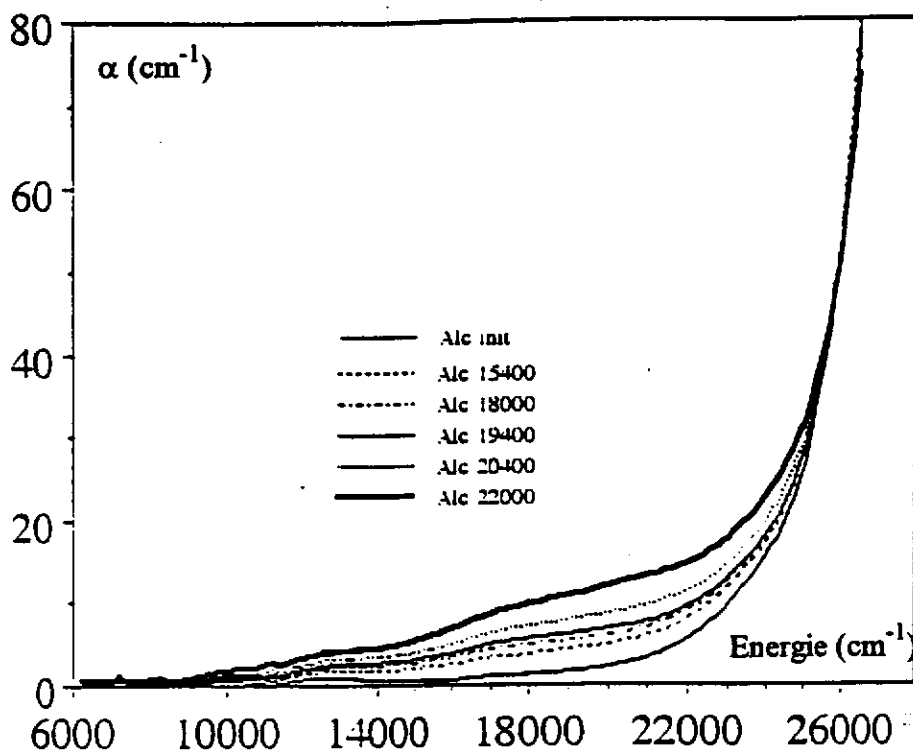
Afin de voir si, dans les bandes observées, certaines sont attribuables à l'espèce fer (toujours plus ou moins présente), nous avons étudié deux cristaux dopés fer C75 et C15 dont les concentrations respectives en fer, dans la poudre de départ, sont de 0,5 % et 0,1 % molaire. Nos résultats sont illustrés sur la figure 4 pour C75 d'épaisseur 0,80 mm à 77 K. Ils ressemblent à première vue à ceux que nous avons obtenus pour le cristal non dopé (figure 2), avec une absorption photoinduite de 10 cm^{-1} pour un éclairage à 22000 cm^{-1} . Nous notons cependant que les éclairages antérieurs du cristal initialisé, à 15400 et 18000 cm^{-1} , sont maintenant efficaces pour la coloration. Par ailleurs, un examen plus attentif de nos résultats (figure 5) montre clairement que l'intensité relative des bandes photoinduites 2 et 4 dépend de l'échantillon considéré. Cette comparaison suggère une contribution du fer à l'absorption en bord de gap.

c - BGO dopé cuivre

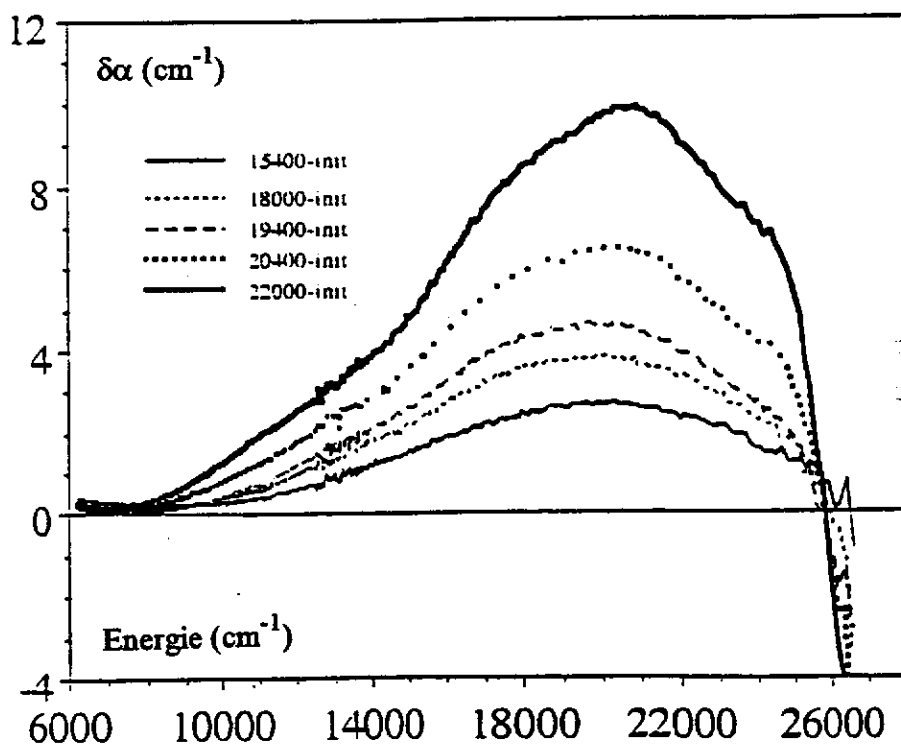
* Etat initial :

Nous avons étudié trois cristaux de concentrations différentes (1%, 1,6 % et 3,3 % molaire) et présentons leur spectre dans l'état initial sur la figure 6. Au moins jusqu'à 2,9 eV, le dopage réduit α dans le domaine visible par rapport à la situation observée pour le cristal non dopé. Nous remarquons par ailleurs que, pour $E \geq 2,8 \text{ eV}$, le cristal dopé à 1 % absorbe plus que le cristal dopé à 1,6 %. Soulignons enfin que le cristal dopé à 3,3 % présente une bande d'absorption vers 2,6 eV.

La région IR présentée en détail sur la figure 7 fournit des indications très intéressantes. Nous constatons clairement pour les cristaux les plus dopés, deux raies fines suivies d'une bande large entre 5500 et 8500 cm^{-1} . Une telle structure a déjà été observée, dans le cas de ZnS : Cu par exemple (8). Elle est caractéristique d'ions Cu^{2+} en site tétraédrique (Td) et correspond à la transition intraionique ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$. Nous constatons par ailleurs l'existence d'une seconde bande plus large vers 13000 cm^{-1} . Il s'agit très vraisemblablement de la transition ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ prévue dans cette région pour Cu^{2+} en site octaédrique fortement



a



b

Figure 4 - Spectres d'absorption à 77 K d'un cristal BGO:Fe (C75, $e = 0,8$ mm) avant et après différents éclaircissements (a) et spectres d'absorption photoinduite correspondants (b)

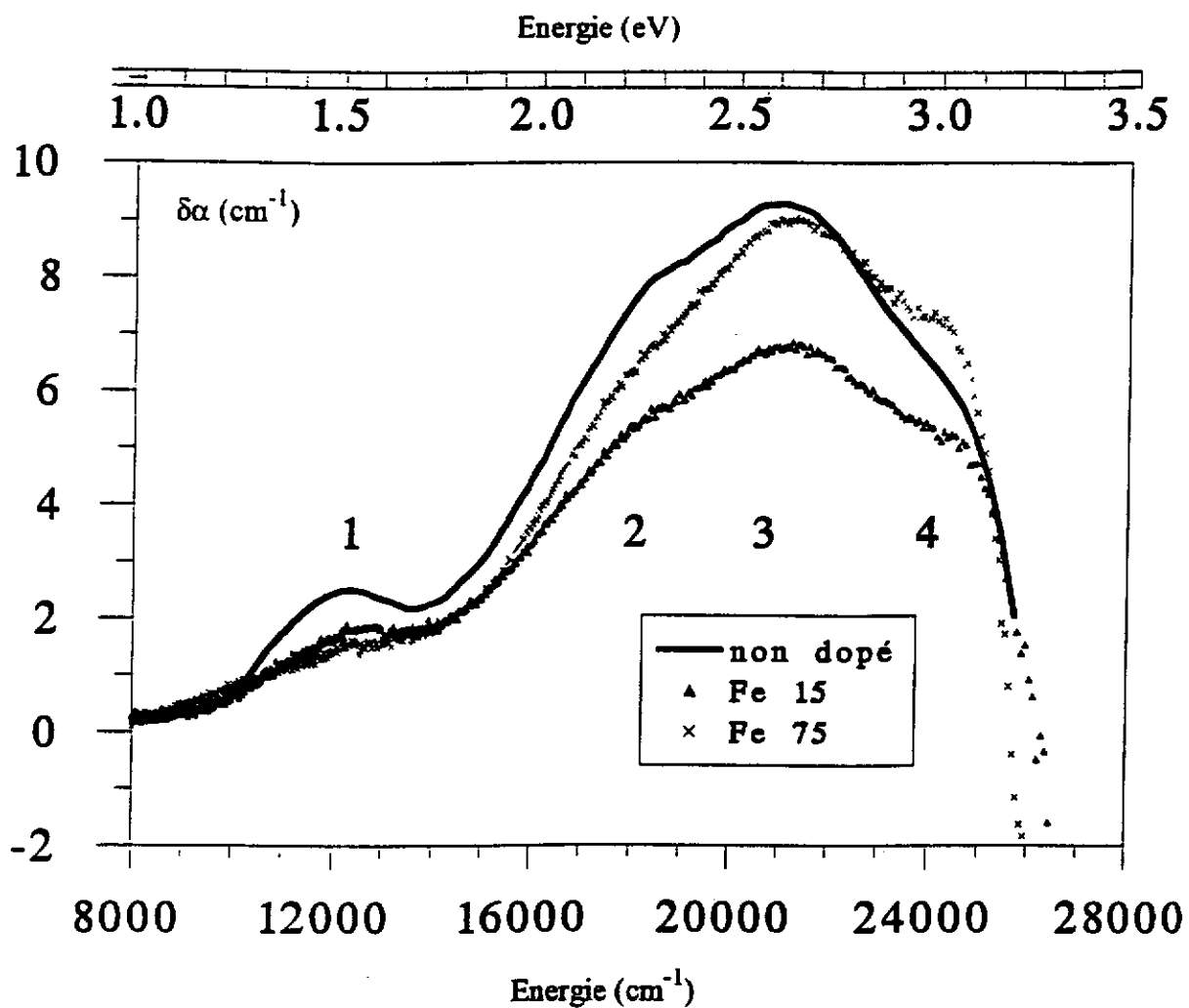


Figure 5 - Comparaison des absorptions photoinduites (22000 cm^{-1} , 77 K) dans BGO non dopé ou dopé avec différentes concentrations en fer

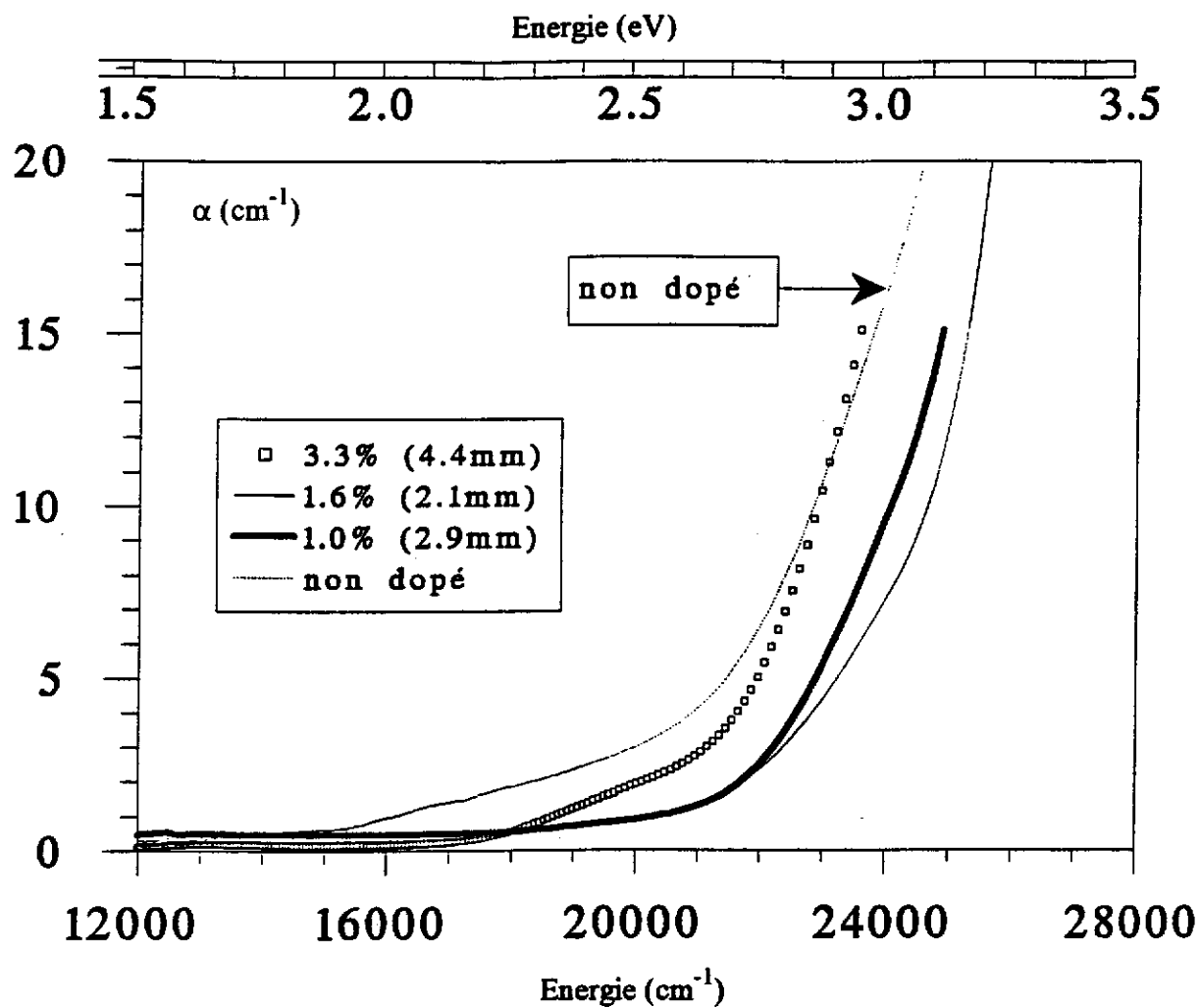


Figure 6 - Spectres d'absorption dans le domaine visible de trois cristaux BGO : Cu et du cristal non dopé, dans l'état initial, à 77 K

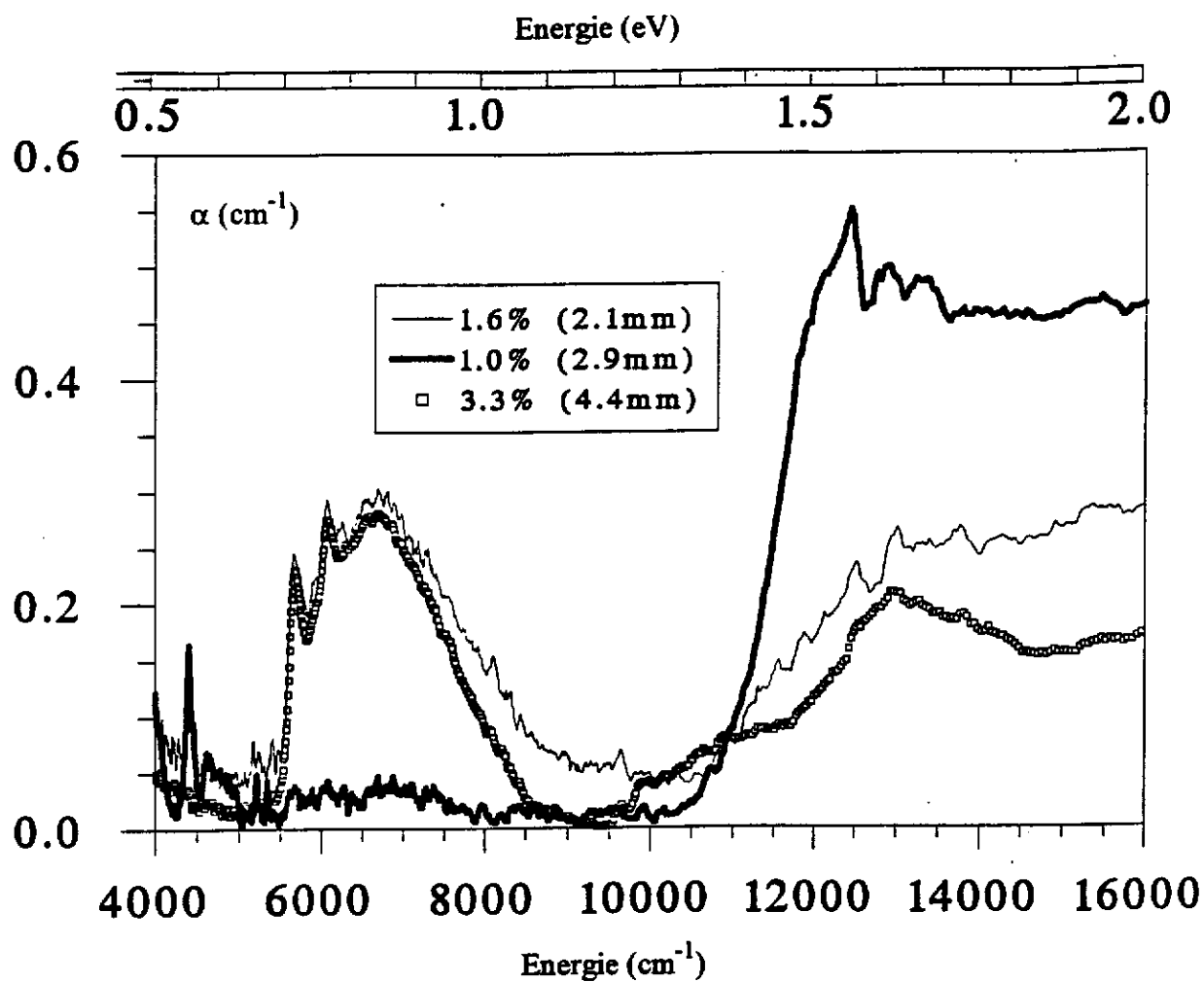


Figure 7 - Spectres d'absorption dans l'infrarouge de trois cristaux de BGO:Cu, dans l'état initial, à 77 K

distordu (Bi^{3+}). Nous avons donc un moyen de doser (en valeur relative) le dopant dans les deux sites.

A titre indicatif	1%	1,6 %	3,3 %	(% molaire)
Cu_{Ge}	0,2	1	1	
Cu_{Bi}	2,5	1	1	

* Photochromisme (figure 8) :

Pour le cristal éclairé à 22000 cm^{-1} , nous retrouvons les quatre composantes d'absorption photoinduite rencontrées pour un cristal non dopé, mais avec éventuellement des intensités relatives quelques peu différentes. Une illumination à 15400 cm^{-1} fait disparaître totalement la composante à 1,5 eV (elle n'aurait pas la même origine) et réduit les autres, de façon inégale. Un nouvel éclaircissement à 22000 cm^{-1} reproduit la situation antérieure. Le réchauffement du cristal à 300 K ne permet pas de le réinitialiser. Nos résultats pour la région proche infrarouge (figure 9) indiquent nettement que la quantité de cuivre en site germanium diminue de moitié quand le cristal est éclairé à 22000 cm^{-1} . La coloration peut être effectuée à 18000 cm^{-1} mais pas à 15400 cm^{-1} .

d - Quelques résultats complémentaires

Des mesures d'absorption optique ont aussi été réalisées à température ambiante (300 K) à l'institut d'optique de Strasbourg. Dans ces expériences, l'initialisation est faite de façon optique. Les échantillons sont éclairés pendant une demi-heure environ avec une lumière rouge ($E < 2,4 \text{ eV}$).

Dans ces conditions, les cristaux BGO non dopés et BGO:Fe ne présentent pas de photochromisme, résultats qui concordent avec ceux obtenus à l'ESPCI (voir IV.4.2.a), à savoir que les cristaux ne peuvent être colorés à l'ambiante.

Pour BGO:Cu, les courbes d'absorption optique obtenues pour des échantillons contenant des concentrations croissantes de cuivre sont données à la figure 10a. Nous notons, vers les grandes longueurs d'onde, une absorption plus faible pour BGO:Cu comparée à celle de BGO non dopé. Ceci avait déjà été observé à plus basse température pour les échantillons initialisés thermiquement (figure 6). Contrairement à BGO non dopé, un cristal BGO:Cu peut être coloré par éclaircissement dans le bleu ($E > 2,4 \text{ eV}$). Le spectre de photochromisme est reporté à la figure 10b. Cet effet photochromique semble d'autant plus important que la concentration en cuivre est grande. Il est du même ordre de grandeur que dans BGO et BGO:Fe, à 77 K, soit $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$. Le maximum se situe autour de $2,6\text{-}2,7 \text{ eV}$.

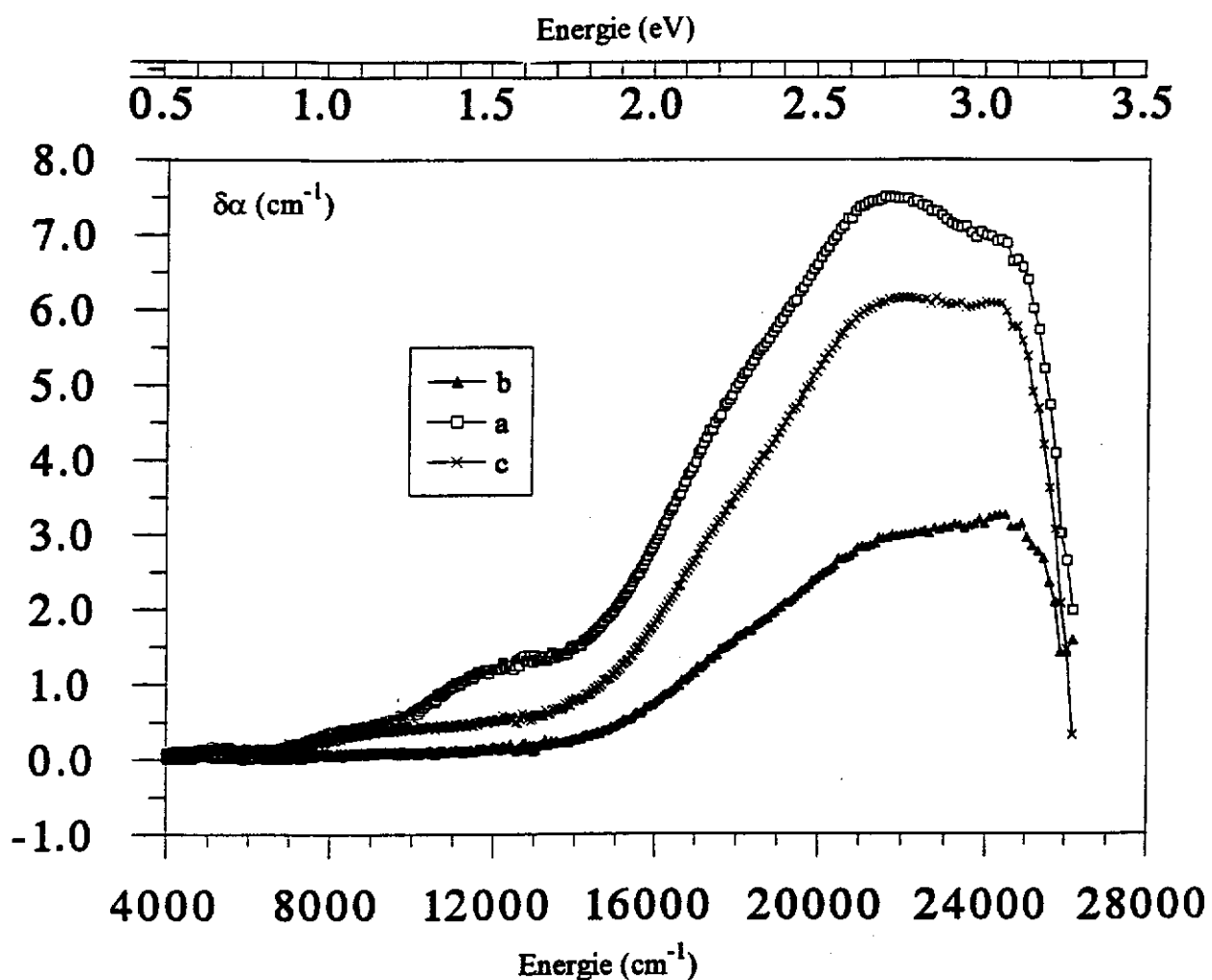


Figure 8 - Photochromisme, à 77 K, d'un cristal BGO : Cu (1,6 % molaire), dans le domaine visible :

- a- éclaircissement à 22000 cm^{-1}
- b- éclaircissement ultérieur à 15400 cm^{-1}
- c- réchauffement à 300 K après nouvelle coloration à 22000 cm^{-1}

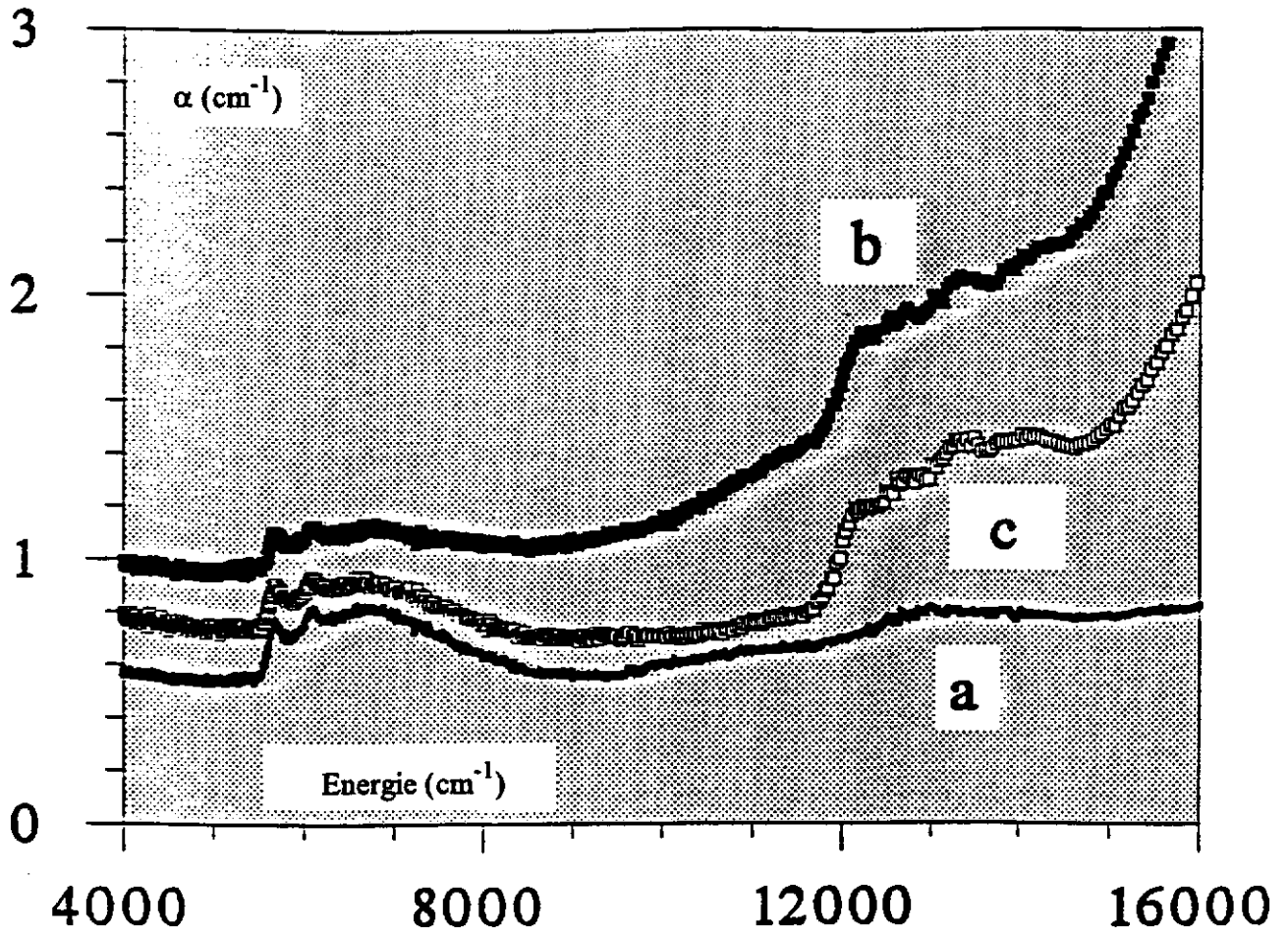


Figure 9 - Photochromisme de BGO:Cu (3,3 % Cu, C70, e = 4,4 mm)
 dans le proche infrarouge :
 -a spectre initial
 -b après éclaircissement à 22000 cm^{-1}
 -c après éclaircissement ultérieur à 15400 cm^{-1}

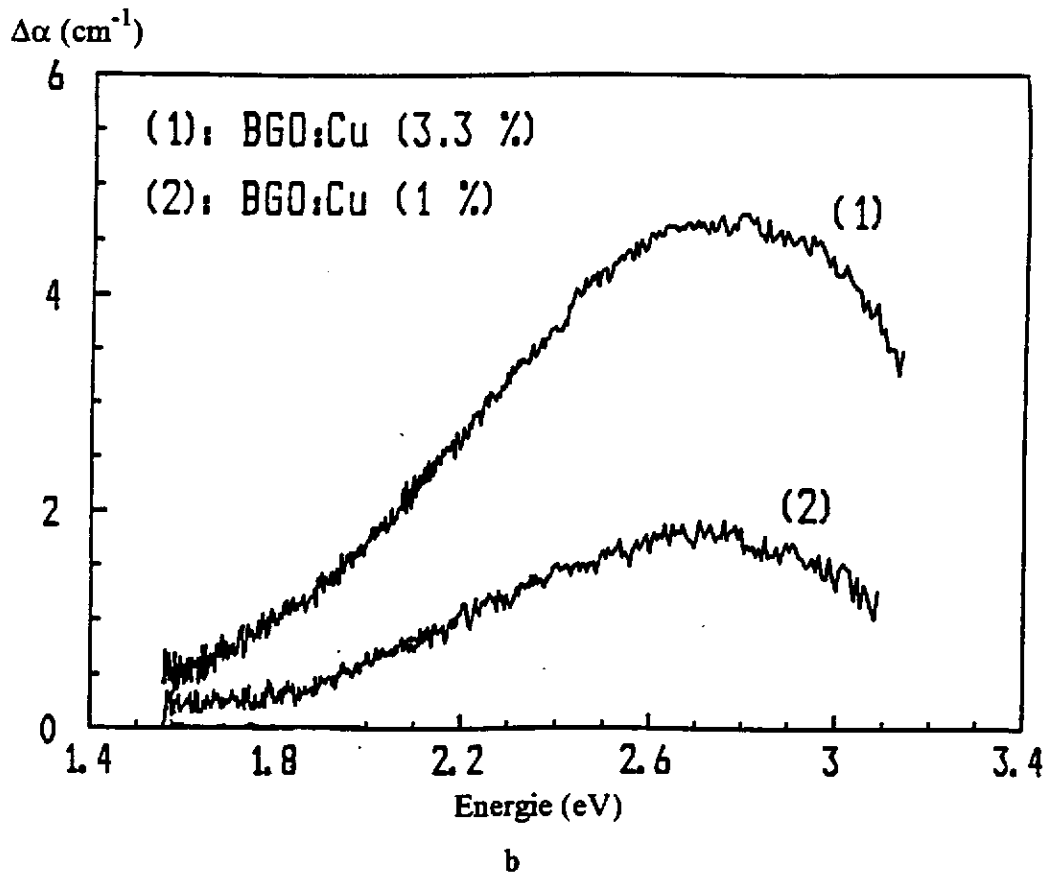
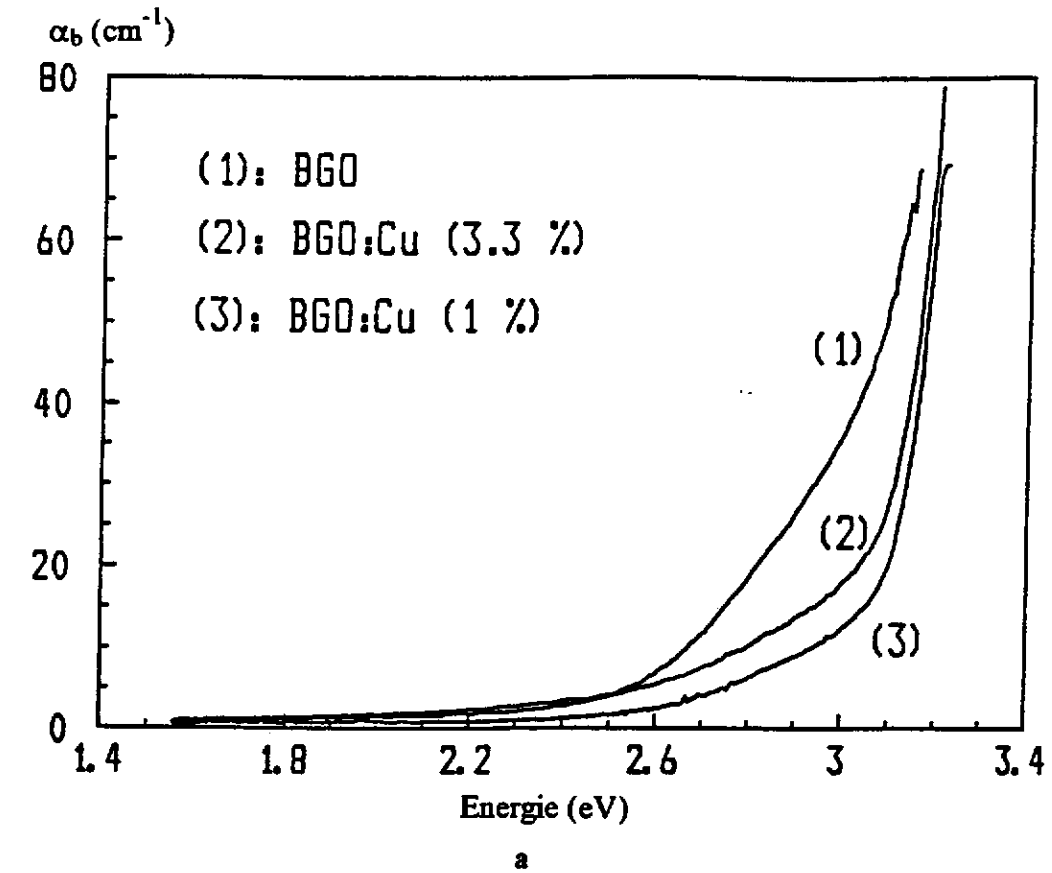


Figure 10 - Spectres d'absorption, à 300 K, de cristaux BGO non dopé et dopés cuivre après initialisation optique (a) Photochromisme des cristaux BGO : Cu, à 300 K (b)

IV.4.3. Discussion

Des résultats précédents, il est possible de tirer quelques conclusions sur l'absorption optique et le photochromisme de BGO.

Tout d'abord, il apparaît clairement la nécessité d'initialiser l'échantillon avant chaque mesure. Ceci permet d'avoir des résultats reproductibles. Il est alors possible de déterminer indépendamment les effets des différents éclairagements et de mettre en évidence les caractéristiques propres à chaque dopant. Il apparaît ainsi que les centres d'absorption sont des espèces métastables.

Nous avons montré qu'à 77 K, et en partant d'échantillons initialisés de façon thermique, les cristaux BGO non dopés et dopés cuivre ou fer présentent un photochromisme.

Pour des éclairagements à des nombres d'onde supérieurs ou égaux à 19200 cm^{-1} (2,4 eV), il y a coloration du cristal non dopé. L'absorption photoinduite peut être considérée comme composée de quatre bandes à 12000 , 18000 , 21000 et 24000 cm^{-1} . Pour des éclairagements à des nombres d'onde inférieurs à 22000 cm^{-1} , les spectres obtenus sont identiques à celui caractéristique de l'état initial.

Le phénomène de coloration est réversible. En effet, un blanchiment au moins partiel à partir de l'état coloré, c'est à dire après éclairagement à 22000 cm^{-1} , est possible en utilisant des éclairagements à 15400 cm^{-1} et 18000 cm^{-1} . Dans nos conditions expérimentales, la réaction de coloration est rapide (quelques minutes). Le blanchiment est un processus beaucoup plus long (plusieurs dizaines de minutes).

Le cristal BGO : Fe peut être coloré avec des énergies inférieures à 2,4 eV.

Les résultats pour BGO:Cu sont très complexes. La présence d'une structure vibrationnelle autour de $5000\text{-}9000\text{ cm}^{-1}$ démontre l'existence d'ions Cu^{2+} en site du germanium, et l'existence d'une bande d'absorption à 13000 cm^{-1} laisse supposer qu'une partie de ces ions sont aussi présents en site du bismuth (voir III.5.4.2.).

A 300 K, après initialisation optique ou thermique, aucun effet photochromique n'est observé pour BGO non dopé et BGO:Fe. En revanche, cet effet est important pour BGO:Cu.

Une étude bibliographique montre que la plupart des travaux concernant le photochromisme ont été consacrés aux cristaux dopés Mn (9), Cr (9, 10) et Cu (11) et que les auteurs se sont attachés à tirer des caractéristiques propres à ces éléments dopants.

Des résultats assez proches des nôtres avaient déjà été obtenus pour BGO non dopé à 80 K par Gusev et al. (12) avec l'observation de quatre bandes photoinduites à 24390 (3,0 eV, 410 nm), 20833 (2,6 eV, 480 nm), 18870 (2,34 eV, 530 nm) et 11765 (1,24 eV, 850 nm) cm^{-1} et confirmés par la suite par Martin et al (13). Ceux-ci ont observé que l'effet photochromique induit à basse température disparaît presque totalement lorsque le cristal est réchauffé jusqu'à l'ambiante.

Les travaux de Borowiec (11) ont porté sur l'étude du photochromisme de cristaux BGO:Cu. Il adopte, lui aussi, une initialisation de type thermique. Il obtient comme limite d'éclairement, pour le passage de l'état blanchi à l'état coloré, 16500 cm^{-1} ce qui est compatible avec nos résultats. Il note aussi la présence de bandes entre 5600 cm^{-1} et 6100 cm^{-1} qu'il attribue à la transition ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ du Cu^{2+} en site tétraédrique. Cependant, notre étude détaillée des cristaux BGO:Cu de trois concentrations différentes couvre un domaine spectral plus important que celui de Borowiec (notamment grâce à l'utilisation d'échantillons d'épaisseurs variées). Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence de Cu^{2+} en site bismuth - que nous avons déjà observé par R.P.E. (voir III.5.4.2.) - et un dosage relatif du cuivre dans les deux sites suivant le taux de dopant a pu être donné.

IV.5. DICHROISMES CIRCULAIRES NATUREL ET MAGNETIQUE

IV.5.1. Définition (14)

L'interaction de la lumière avec un milieu quelconque peut être définie par les deux paramètres n et k , n étant l'indice de réfraction du milieu et k son indice d'extinction. Ces deux paramètres dépendent de la longueur d'onde lumineuse λ . La variation de k avec la longueur d'onde est appelée courbe d'absorption. k est liée à l'absorbance par la relation :

$$k = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) A}{v}$$

avec A : absorbance définie par $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$, I_0 intensité du faisceau incident, I intensité transmise ($\alpha = \frac{2,3 A}{e}$, α étant le coefficient d'absorption en cm^{-1} et e l'épaisseur de l'échantillon en cm)

v : nombre d'onde

Pour un matériau optiquement actif, les valeurs de n et k varient suivant la polarisation circulaire (gauche ou droite) de la lumière incidente. Les différences

$$\Delta n = n_g - n_d$$

$$\Delta k = k_g - k_d$$

(avec g et d référant à une lumière polarisée circulairement gauche ou droite) sont appelées, respectivement, biréfringence circulaire (ou pouvoir rotatoire) et dichroïsme circulaire (les deux étant reliés par les relations de Kramers-Krönig). Ce dernier peut être mesuré directement d'après la différence d'absorbance ΔA ($\Delta A = A_g - A_d$) pour des lumières polarisées circulairement gauche ou droite. Ce dichroïsme est un dichroïsme circulaire naturel (DCN ou DC) qui est lié à une perturbation interne de la matrice. Il est possible de définir une grandeur similaire, mais en présence d'un champ magnétique appliqué dans la direction de propagation

de la lumière. Nous parlerons alors de dichroïsme circulaire magnétique (DCM). Le DCM sera donné par la différence d'absorption ΔA (DCM) = [ΔA (B=0) - ΔA (B \neq 0)]. L'activité observée est, dans ce cas, due à une perturbation externe.

IV.5.2. Quelques précisions concernant le DCM

Le DCM est une mesure indirecte de l'effet Zeeman qui a pour conséquence la levée de dégénérescence des états excités et/ou fondamental sous l'action d'un champ magnétique. Cette méthode est très sensible puisqu'il est possible de mesurer des différences d'absorbance ΔA de 10^{-5} .

Tant que $\frac{B}{T} \ll 1$, la différence d'absorbance ΔA en présence d'un champ magnétique B, peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta A = \frac{A_m}{2} B \left[a \frac{\partial f(E)}{\partial E} + \left(b + \frac{c}{kT} \right) f(E) \right]$$

a, b, c: paramètres

A_m : absorbance maximale en champ nul

k: constante de Boltzman

T: température absolue

f(E): fonction forme

B: champ magnétique

La courbe de dispersion de ΔA est donc une combinaison linéaire de la courbe d'absorption et de sa dérivée première. ΔA étant proportionnel à B, il est évident qu'il sera intéressant d'effectuer des mesures en appliquant un champ magnétique le plus important possible (maximum actuel : 3 Teslas).

Le premier terme $a \frac{\partial f(E)}{\partial E}$ provient de la séparation Zeeman des composantes, le second ($b \cdot f(E)$) est le plus souvent négligeable (mélange de fonction d'ondes sous l'influence de B), le troisième ($\frac{c f(E)}{kT}$) résulte de l'inégale répartition des électrons entre les sous-niveaux de l'état fondamental selon la loi de Boltzman. La détermination expérimentale de a et c permet, en principe, d'atteindre les facteurs de Landé des états fondamental et excités (figure 11).

Selon la nature du centre absorbant, deux types de comportement de ΔA en fonction de la température peuvent être observés.

Si le centre est diamagnétique, $\frac{\Delta A}{A}$ sera indépendant de T (car pas d'éclatement en sous niveaux de l'état fondamental, donc le paramètre c est nul) et la courbe de DCM

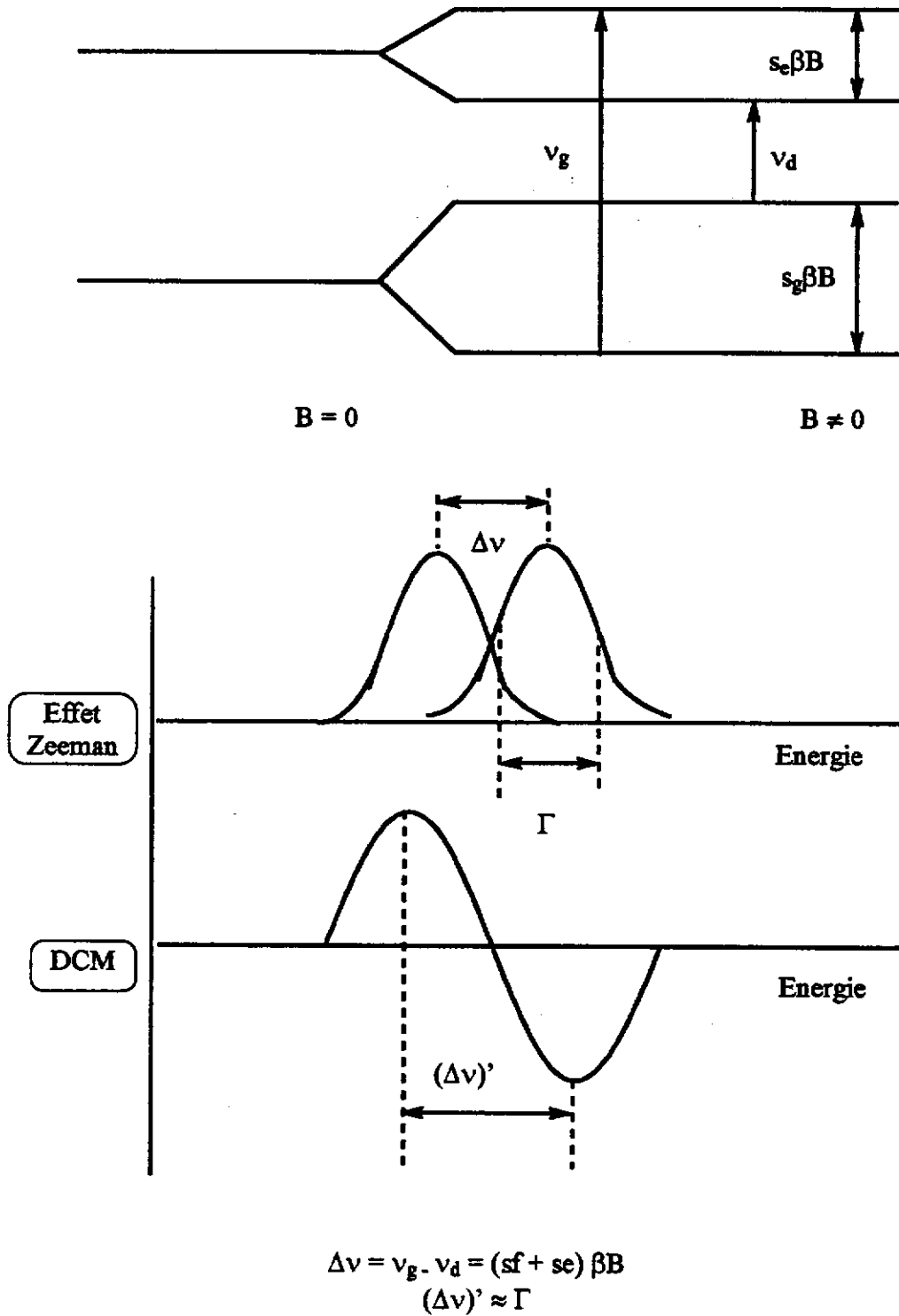


Figure 11 - Principe du DCM
 (s : facteur de décomposition spectroscopique relié au facteur de Landé
 β : magnéton de Bohr)

ressemblera à celle de la dérivée de la courbe d'absorption. Il sera alors possible de déterminer le facteur de Landé orbital des états excités.

Dans le cas d'une espèce paramagnétique, il y a dépendance du DCM avec la température. Plus celle-ci sera basse, plus le terme proportionnel à la courbe d'absorption sera dominant. En pratique, nos expériences sont réalisées à $T \leq 4,2$ K, c'est à dire que B/T n'est pas petit. L'expression ci-dessus de ΔA n'est plus strictement appropriée car elle suppose la validité du développement limité $e^{-x} = 1 - x$ avec $x = \frac{g_f \beta B}{2kT}$. Le calcul rigoureux montre que ΔA est proportionnel à l'aimantation M du centre absorbant. Une courbe de saturation en fonction de B à très basse température (à λ fixée) permettra de déterminer le spin S de l'état fondamental. Dans ces conditions, et lorsque les bandes sont larges (cas de BGO), le terme diamagnétique n'est plus observable.

En résumé, les mesures de DCN et DCM peuvent, en principe, permettre de déterminer la nature des centres absorbants (para ou diamagnétiques), de montrer la présence éventuelle de différents centres paramagnétiques (par étude des courbes de saturation), de déterminer les facteurs de Landé des états fondamental et éventuellement excités (raies fines), enfin, de connaître la valence et l'environnement des ions dopants.

IV.5.3. Procédure expérimentale

IV.5.3.1. Montage

Les expériences de dichroïsme circulaire ont été réalisées sur un dichromètre mis au point au laboratoire d'optique de l'ESCPI de Paris, en collaboration avec B. Briat. Le schéma du montage expérimental est présenté à la figure 12. Il est constitué de la source lumineuse, qui en l'occurrence est une lampe à arc Xénon (450 W), d'un monochromateur, d'un polariseur et d'un modulateur de biréfringence qui permettent d'obtenir une polarisation gauche ou droite, d'un cryostat contenant l'échantillon et enfin d'un récepteur photoélectrique et d'un photomultiplicateur qui constituent le circuit de mesure de l'intensité lumineuse transmise.

Pour les mesures de DCM, un solénoïde supraconducteur fournissant un champ magnétique parallèle à la direction du faisceau lumineux (3 teslas maximum) est utilisé. Le cryostat à immersion permet d'effectuer des mesures jusqu'à 1,3 K en pompant sur l'hélium.

Généralement, les mesures sont réalisées entre 13000-27000 cm^{-1} (370-770 nm ou 1,6-3,4 eV) à deux températures et sous un champ magnétique de 2,5 T pour les expériences de DCM.

IV.5.3.2. Initialisation

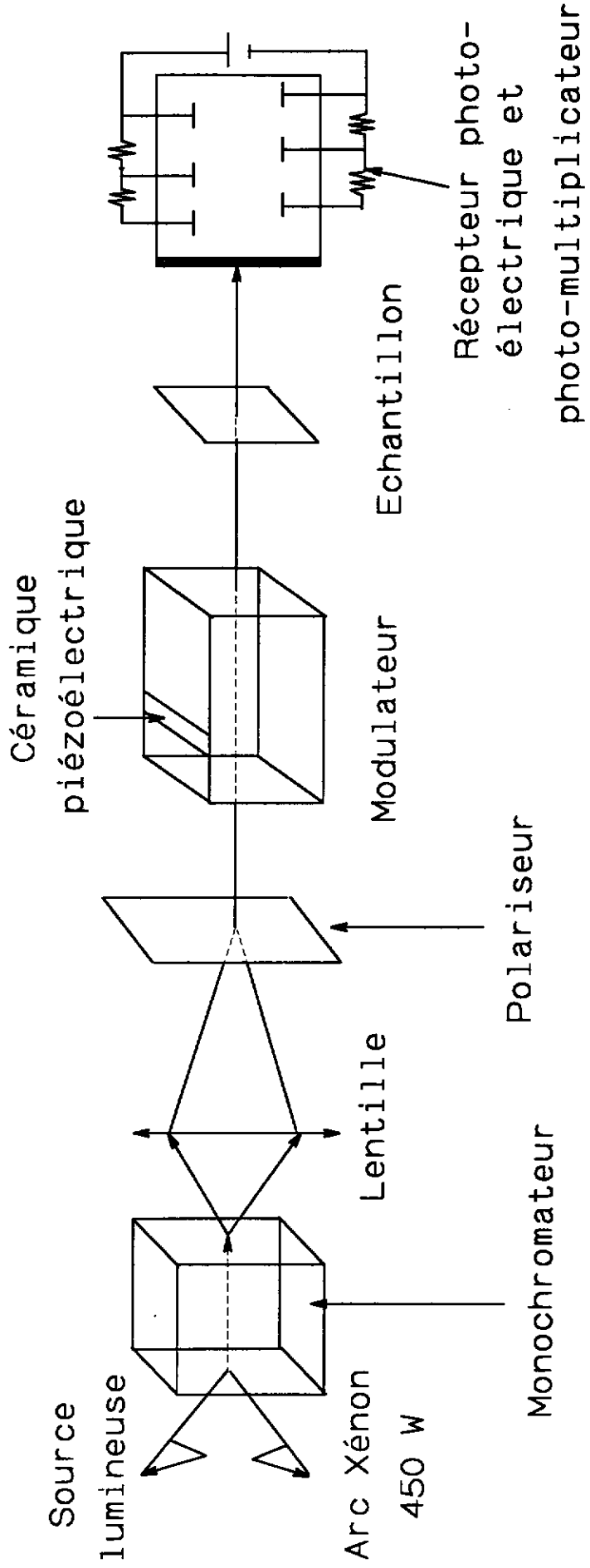


Figure 12 - Schéma du dichromètre

Afin d'étudier l'influence de divers éclairagements, les échantillons ont subi, comme lors des mesures d'absorption optique classique, une initialisation thermique (600 °C, 30 mn). Nous verrons que ce blanchiment, hormis le fait qu'il permet de partir d'un état initial reproductible, facilite la caractérisation des dopants insérés dans la matrice.

IV.5.3.3. Eclairagements secondaires

Les éclairagements secondaires sont obtenus à partir d'une lampe, en utilisant des filtres interférentiels, pour le bleu à 22000 cm^{-1} (2,73 eV, 455 nm), pour le vert à 18000 cm^{-1} (2,23 eV, 556 nm) (figure 1).

IV.5.4. Résultats expérimentaux

IV.5.4.1. Dichroïsme circulaire naturel (DCN)

a - BGO non dopé

Les spectres de dichroïsme circulaire naturel d'un échantillon de BGO non dopé initialisé, et après éclairagement (à 22000 cm^{-1} pendant 20 mn), sont présentés à la figure 13. Nous constatons la présence d'une bande négative (D1) vers 24500 cm^{-1} (3,04 eV, 408 nm) et d'une bande positive (F1) vers 26000 cm^{-1} (3,22 eV, 385 nm). L'illumination à 22000 cm^{-1} modifie peu le spectre initial.

b - BGO dopé fer

Les spectres de DCN obtenus (figure 14) présentent les mêmes bandes d'absorption D1 et F1. L'éclairagement dans le bleu provoque une réduction de l'intensité de la bande F1. Nous verrons plus loin que cette bande est, au moins en partie, corrélée à la présence de fer.

c - BGO dopé cuivre

Le dichroïsme circulaire naturel d'un échantillon de BGO dopé cuivre (figure 15) présente des analogies (bande D1) avec celui de BGO non dopé. Cependant, nous observons une composante supplémentaire positive vers 21500 cm^{-1} (déjà remarquée en absorption, figure 6). L'éclairagement à 22000 cm^{-1} entraîne une diminution substantielle de la bande D1, et une modification du spectre à plus basse température.

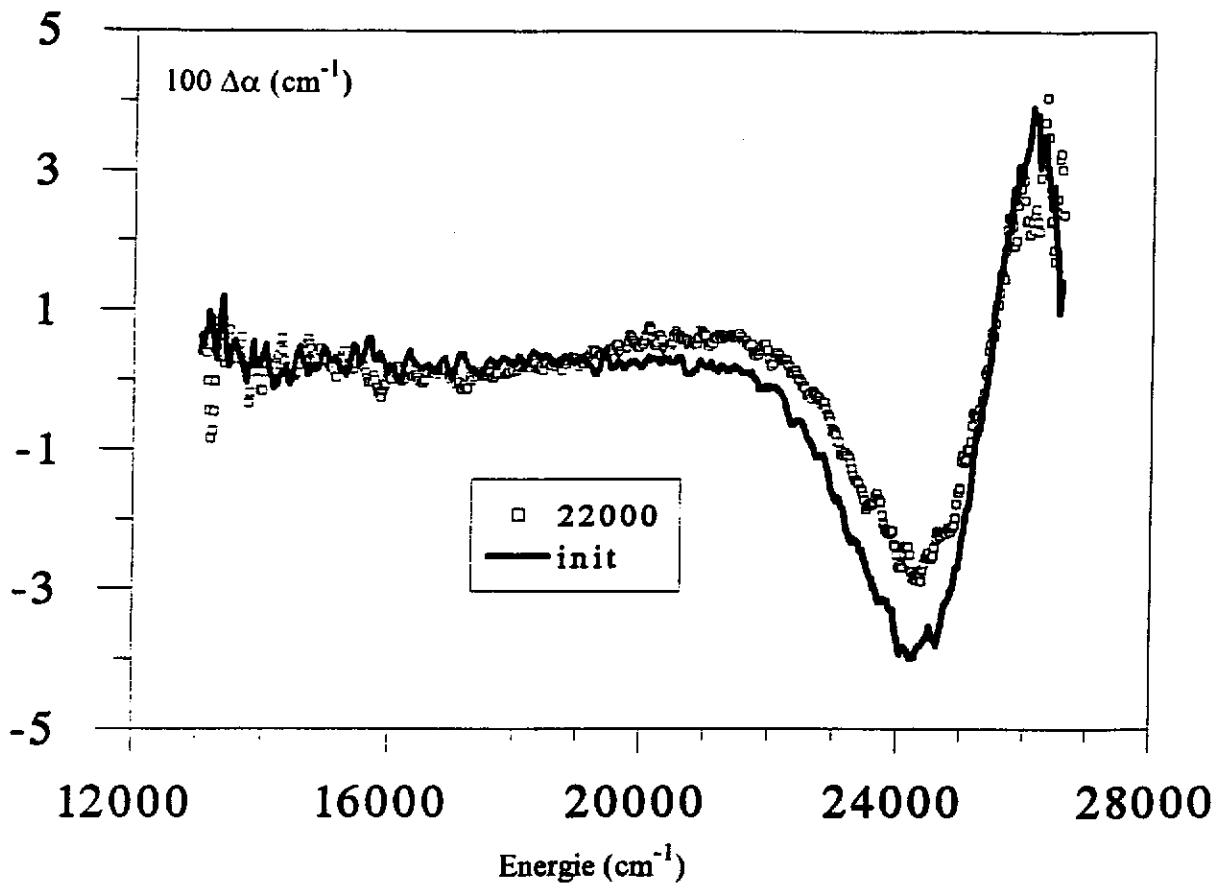


Figure 13 - Courbes de dichroïsme circulaire naturel, à 4,2 K, d'un cristal de BGO non dopé initialisé et après illumination à 22000 cm^{-1}

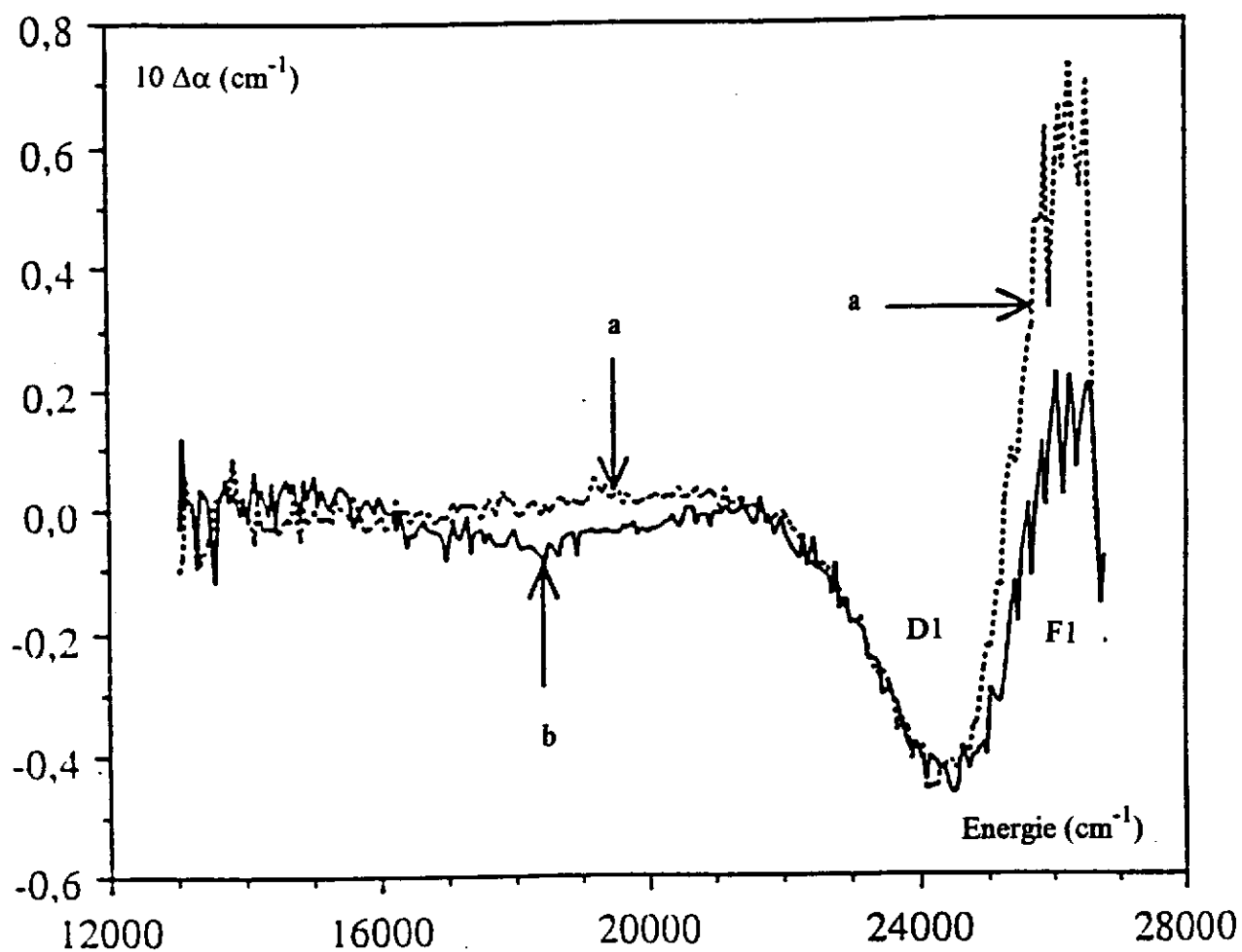


Figure 14 - Courbes de dichroïsme circulaire naturel, à 4,2 K, d'un cristal de BGO:Fe initialisé (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b)

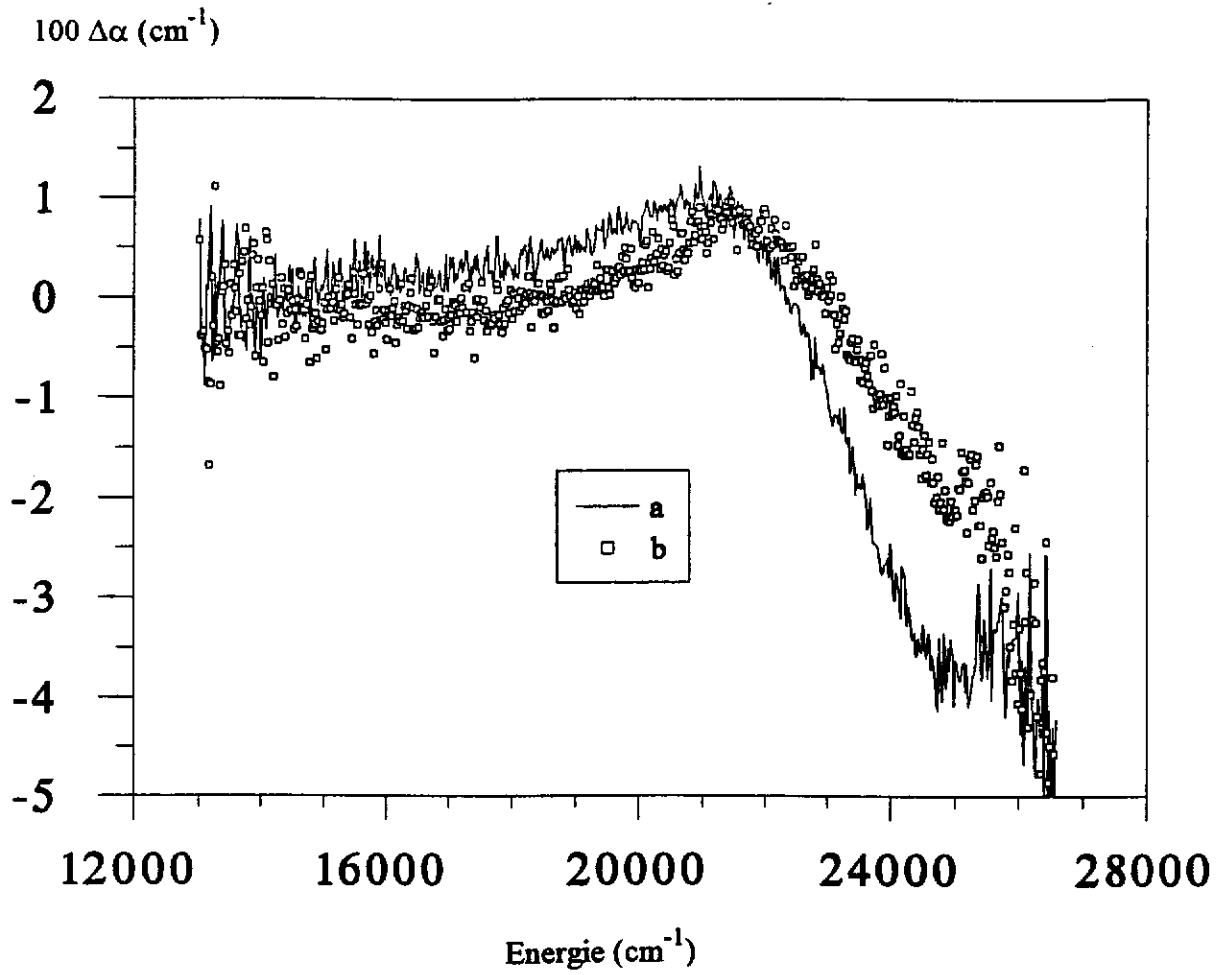


Figure 15 - Courbes de dichroïsme circulaire naturel, à 4,2 K, d'un cristal de BGO:Cu après initialisation (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b)

IV.5.4.2. Dichroïsme circulaire magnétique (DCM)

a - BGO non dopé

Comme le montrent les spectres de la figure 16, BGO non dopé ne présente aucun dichroïsme circulaire magnétique dans son état initial, si nous exceptons la bande de très faible intensité à 22500 cm^{-1} (3,16 eV, 392 nm). En revanche, après éclairage à 22000 cm^{-1} , un DCM important apparaît. Le signal peut être décomposé en trois bandes P1, P2, P3 dont les maxima se situent, respectivement, à 17600 cm^{-1} (2,18 eV, 570 nm), 21000 cm^{-1} (2,60 eV, 480 nm) et 25400 cm^{-1} (3,15 eV, 390 nm). Si cet éclairage est suivi d'un éclairage à 18000 cm^{-1} , les intensités de ces bandes diminuent de façon concomitante. Cet effet est d'autant plus grand que le temps d'éclairage est important (figure 17). Des courbes de saturation tracées à 17600 cm^{-1} (P1), 25100 cm^{-1} (P3) et tout récemment à 12000 cm^{-1} , pour des valeurs discrètes de B (attente de 5 mn entre chaque point), montrent que le (ou les) défaut(s) associé(s) à ces bandes possède un spin électronique $\frac{1}{2}$ (figure 18). Une expérience à 17600 cm^{-1} en faisant croître le champ continûment (1 T/mn), donne un résultat sensiblement différent. Ceci indique que le temps de relaxation spin-réseau est très long (plusieurs minutes) à 1,6 K. La température des spins n'est pas la même que celle du bain et la loi de Boltzman est alors inadéquate.

b - BGO dopé fer (C15)

Les spectres initial et après éclairage à 22000 cm^{-1} sont représentés à la figure 19. Après initialisation, nous observons deux bandes F1 et F2 en DCM. La bande positive F1 se situe à 26000 cm^{-1} (3,22 eV, 385 nm), la deuxième bande F2 d'intensité beaucoup plus faible apparaît à 21930 cm^{-1} (2,7 eV, 456 nm). Ces deux bandes sont absentes (ou présentes mais avec une intensité très faible) du spectre de DCM d'un échantillon de BGO non dopé initialisé. Nous les attribuons donc à l'ion Fe^{3+} , espèce paramagnétique. Une courbe de saturation, réalisée à 1,44 K à 21930 cm^{-1} et à 26000 cm^{-1} (figure 20), confirme bien que ces bandes F1 et F2 sont liées à un centre paramagnétique dont l'état fondamental a un spin 5/2, ce qui est le cas de l'ion Fe^{3+} . La bande F2 correspond à la transition ${}^6\text{A}_1 \longrightarrow {}^4\text{E}^b$ des ions Fe^{3+} en site tétraédrique (15).

Après éclairage à 22000 cm^{-1} , nous retrouvons les trois bandes déjà observées dans le cas de BGO non dopé. La bande F2 se situe dans une zone spectrale où le DCM caractéristique de la matrice BGO est proche de zéro. Une analyse plus fine de cette région (figure 21) montre que cette bande est, elle aussi, affectée par l'illumination bleue. Cette dernière réduit l'intensité de la bande F2, ce qui semble indiquer une oxydation ou une réduction d'une partie des ions Fe^{3+} . Une étude des spectres IR du cristal BGO:Fe concerné

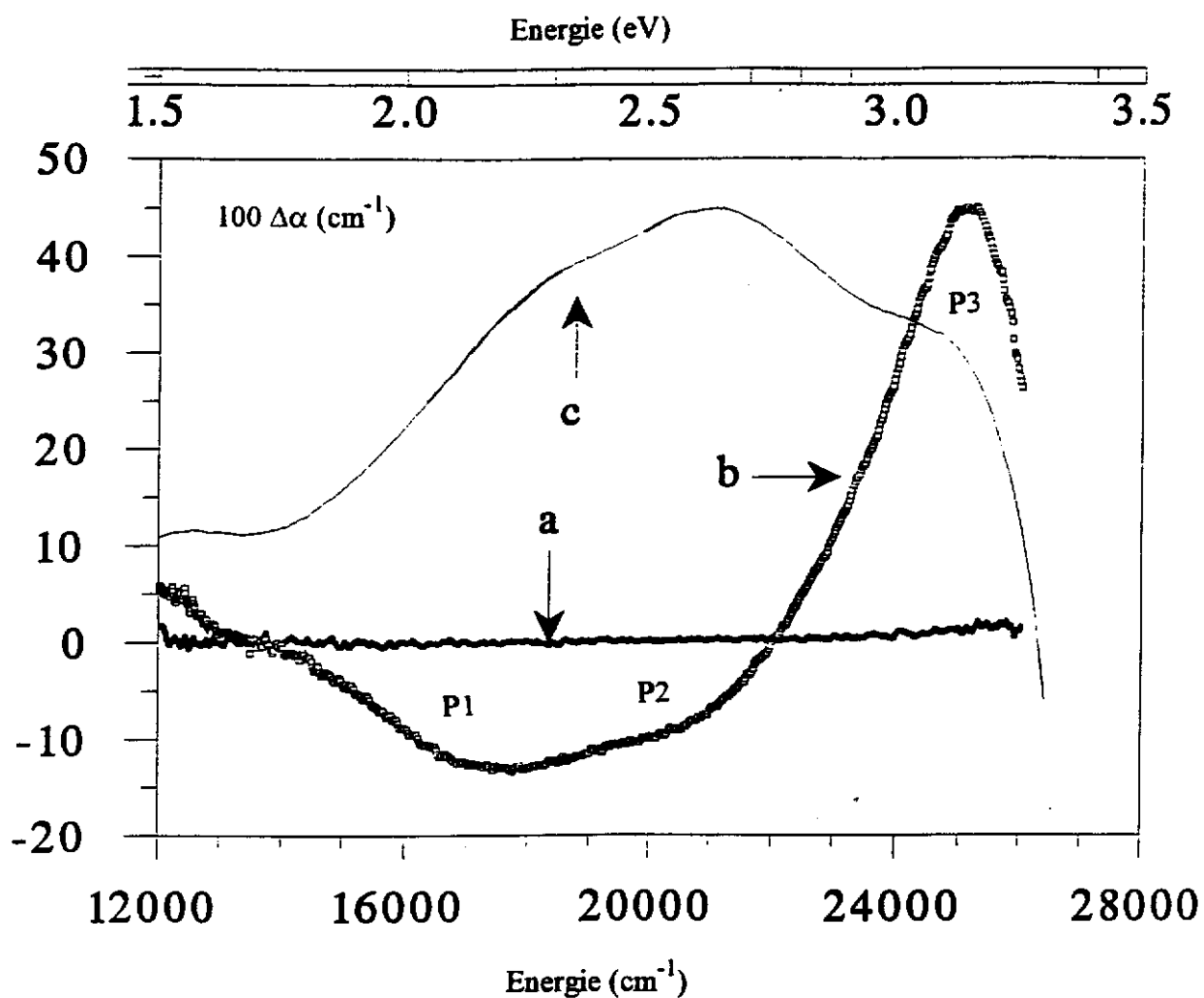


Figure 16 - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique d'un cristal de BGO non dopé, à 4,2 K, sous 2,5 T, après initialisation (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b) et spectre d'absorption photoinduite (c)

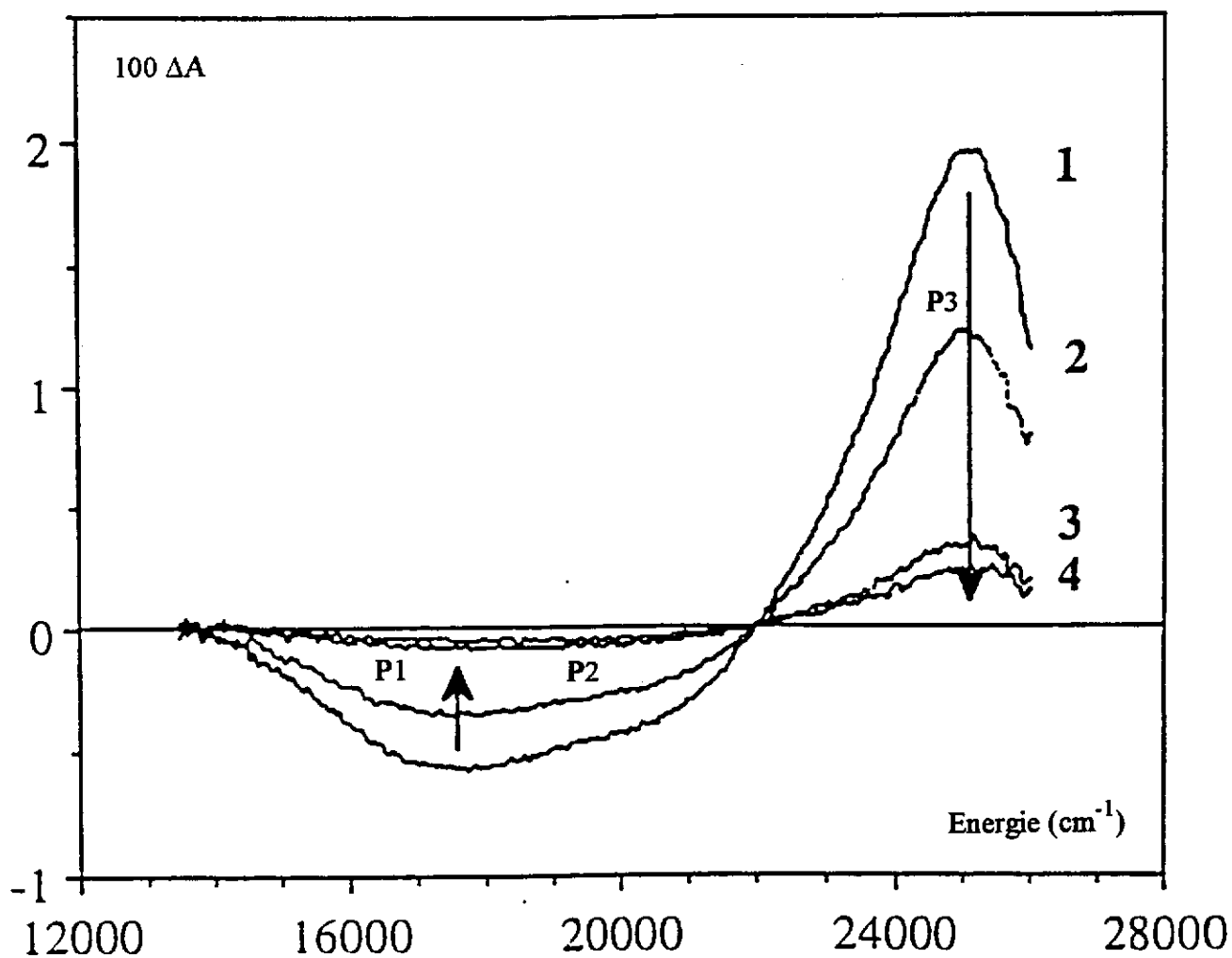


Figure 17 - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique d'un cristal de BGO non dopé à 4,2 K sous 2,5 T après initialisation (1) et après éclaircissement à 18000 cm^{-1} pendant 1 mn (2), 15 mn (3) et 45 mn (4)

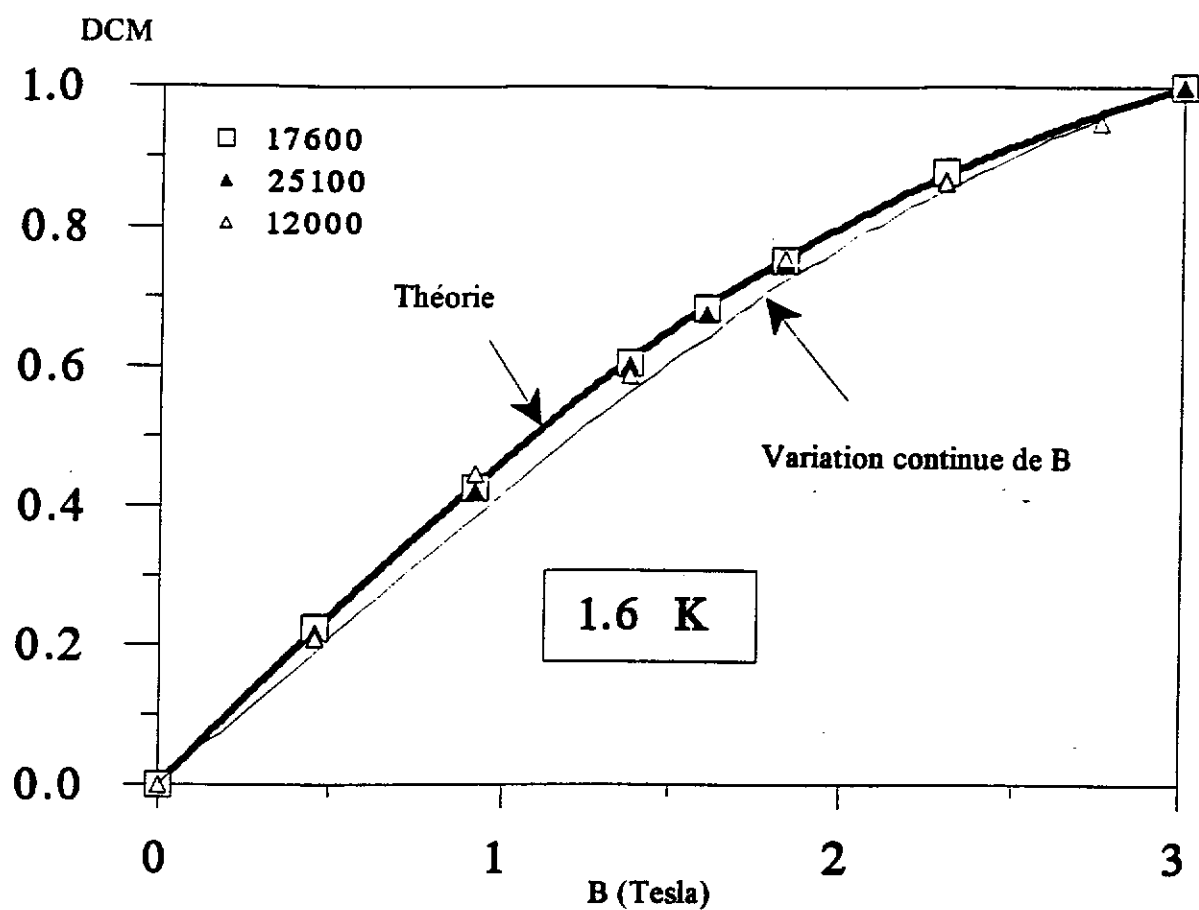


Figure 18 - Courbes de saturation à 12000, 17600 et 25100 cm⁻¹ pour un cristal de BGO non dopé

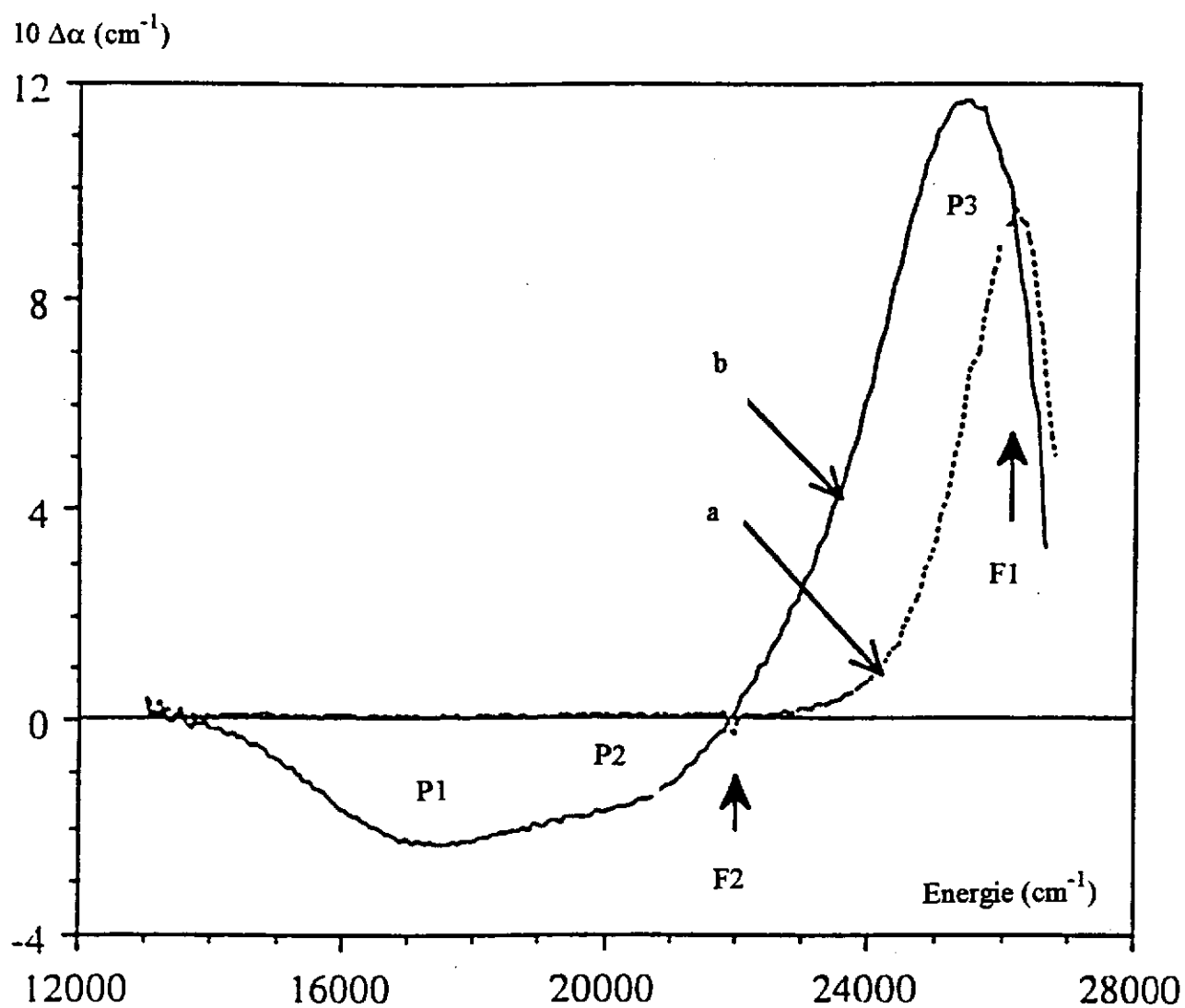


Figure 19 - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique d'un cristal de BGO :Fe (C15) à 4,2 K sous 2,5 T après initialisation (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b)

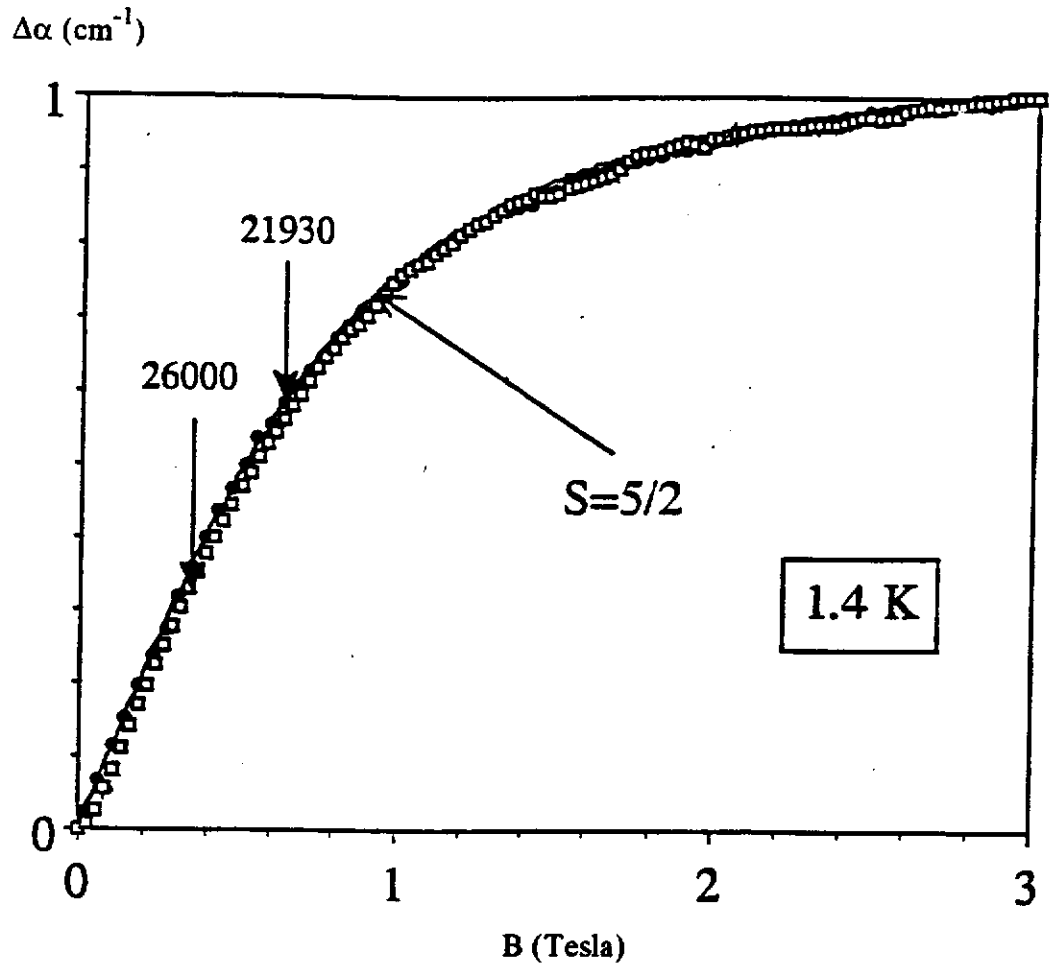


Figure 20 - Courbe de saturation à 21930 et 26000 cm^{-1}
pour un cristal BGO:Fe

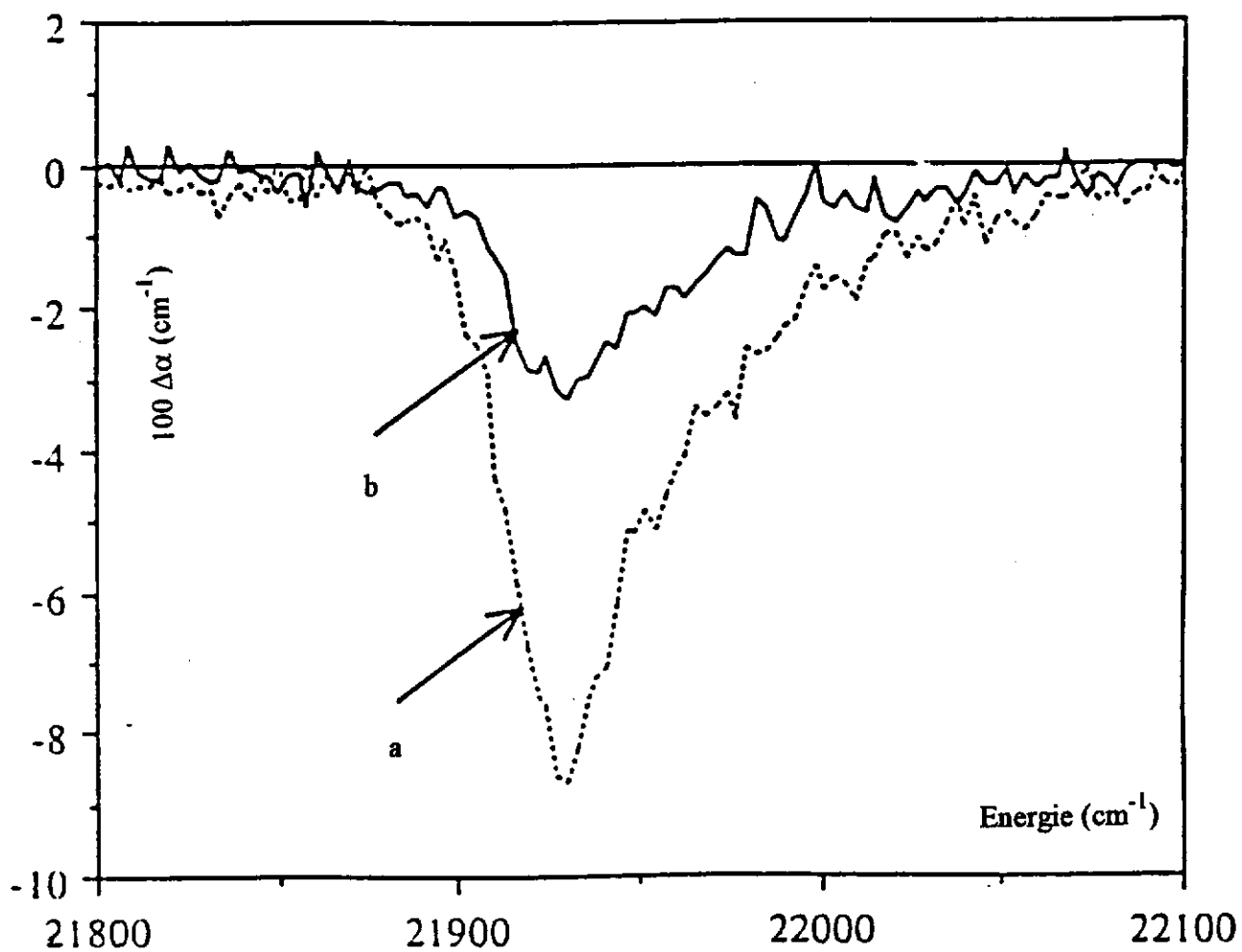


Figure 21 - Bande dichroïque F2
avant (a) et après (b) éclaircissement à 22000 cm^{-1}

révèle l'absence de la bande vers 3000 cm^{-1} prévue pour un ion Fe^{2+} (16). Nous pouvons donc conclure qu'un éclaircissement à 22000 cm^{-1} a pour effet d'oxyder une partie des ions Fe^{3+} en ions fer tétravalents.

La bande F1 observée après initialisation est maintenant masquée par la bande P3, ce qui démontre encore une fois l'avantage d'initialiser les échantillons.

c - BGO dopé cuivre

Des mesures ont été réalisées au laboratoire de l'ESPCI sur trois cristaux avec les dopages suivants : 1%, 1,6 % et 3,3 % molaire de cuivre. Nous présentons ici les résultats des mesures auxquelles nous avons participé ($c = 1,6\%$).

La figure 22 montre l'existence d'au moins une espèce paramagnétique dans l'état initial. Une analyse de ces résultats conduit à la conclusion que le facteur de Landé associé à l'état fondamental est proche de 1,4. Une valeur de ce type a déjà été mentionnée pour Cu^{2+} en site Td ; elle est tout à fait inappropriée pour Cu^{2+} en site bismuth ($g_{\parallel} = 2,5$ et $g_{\perp} = 2,04$).

La figure 23 illustre l'effet d'éclaircissements successifs sur le même cristal. Soulignons que le spectre a' est tracé immédiatement après a, sans illumination avec une source extérieure. L'échantillon est donc faiblement coloré par la lumière du monochromateur. Ce phénomène n'existait pas pour BGO et BGO:Fe, à l'échelle de temps de la mesure. Une lumière bleue crée le centre caractéristique déjà mis en évidence, tandis que le blanchiment par des éclaircissements ultérieurs à 15400 cm^{-1} ou 18000 cm^{-1} reste partiel. Comme pour l'absorption, la coloration peut être réalisée (avec moins d'efficacité) à 18000 cm^{-1} . Un réchauffement à la température ordinaire ne blanchit pas le cristal. Le fait que les quatre courbes passent par le même point est significatif. Un résultat similaire a été trouvé pour d'autres cristaux BGO :Cu (mais aussi BGO : Cr) après une grande variété de traitements lumineux ou thermiques. Ceci indique que nous avons un équilibre entre deux espèces. La coloration implique une diminution de Cu^{2+} en site Ge (conclusion supportée par nos propres mesures d'absorption) et la formation simultanée du centre paramagnétique rencontré dans le cristal non dopé.

IV.5.5. Discussion

Des mesures de dichroïsme circulaire de cristaux de BGO non dopé, nous avons montré l'existence d'une bande D1 qui n'apparaît qu'en l'absence de champ magnétique et qui par conséquent est attribuable à un centre diamagnétique insensible à tout éclaircissement. L'absence de signal DCM après initialisation thermique de l'échantillon montre qu'aucun centre paramagnétique n'existe. Après éclaircissement à 22000 cm^{-1} , nous avons création de l'un de ces centres. Il est caractérisé par trois bandes dichroïques P1, P2, P3 qui évoluent apparemment de la même façon lors des diverses illuminations. Ce centre peut être détruit, soit optiquement,

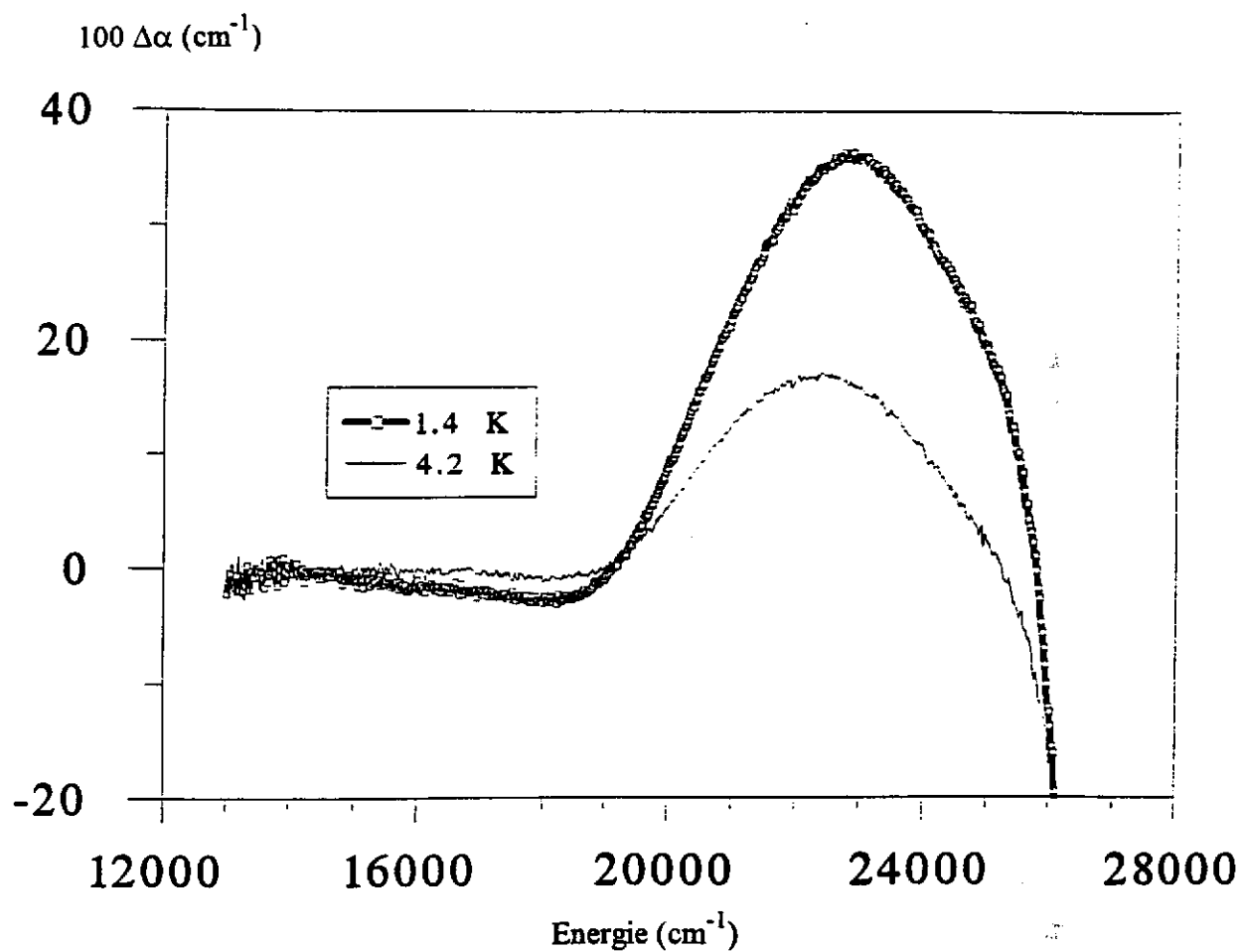


Figure 22 - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique
à 1,4 et 4,2 K sous 2,5 T
d'un cristal de BGO:Cu dans l'état initial

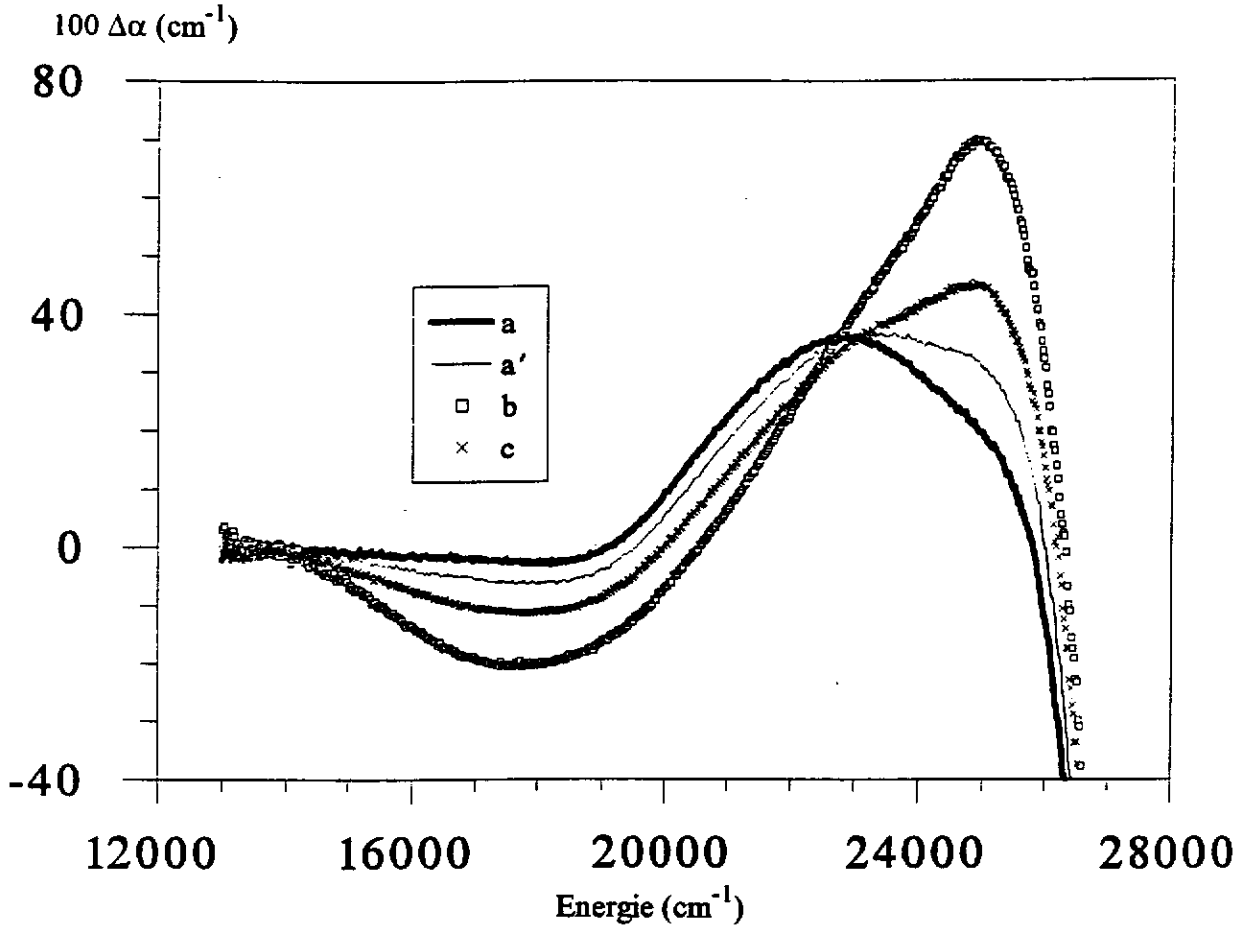


Figure 23 - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique
à 4,2 K sous 2,5 T d'un cristal de BGO:Cu :

a- initialisé

a'- immédiatement après a

b- après éclaircissement à 22000 cm^{-1}

c- après éclaircissement à 18000 cm^{-1}

soit thermiquement. Nous avons donc un processus réversible qui est bien évidemment à rapprocher de celui observé lors des mesures d'absorption optique classique. Dans les deux expériences, nous obtenons deux états différents du cristal: un état blanchi et un état coloré. L'état coloré est caractérisé en absorption par la présence de quatre bandes à 12000, 18000, 21000 et 24000 cm^{-1} dont les trois dernières apparaissent sensiblement aux mêmes endroits que les bandes dichroïques.

Des nombreux travaux menés sur BMO concernant la détermination des défauts, il semble que l'espèce que nous créons par illumination bleue soit $\text{Bi}_M^{3+} + h$, c'est à dire un ion bismuth trivalent en site germanium avec un trou délocalisé sur les quatre oxygènes formant le tétraèdre de coordination.

L'existence d'ions bismuth en site du germanium avait déjà été mentionnée par Oberschmid et al. (17). Des études plus récentes menées par Reyher et al. (18) tendent à confirmer la présence du complexe $\text{Bi}_M^{3+} + h$. Ils ont caractérisé des cristaux de BMO par résonance magnétique optiquement détectée (ODMR: optically detected magnetic resonance). C'est une méthode basée sur la mesure du dichroïsme circulaire magnétique mais en présence d'ondes hyperfréquences. Celles-ci ont pour effet d'induire des transitions paramagnétiques entre les sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental du centre à caractériser (dont la dégénérescence a été levée par le premier champ magnétique H). Pratiquement, l'expérience de ODMR est réalisée à une longueur d'onde fixe qui correspond au maximum d'une bande dichroïque. Les hyperfréquences sont, elles aussi, à une valeur constante. Un balayage en champ magnétique est effectué et les variations du signal DCM sont mesurées. Le spectre ainsi obtenu (figure 24) a été analysé en utilisant l'hamiltonien isotropique :

$$H = g\beta BS - g_n \beta_n BI + AIS$$

Toutes les transitions observées peuvent être expliquées en prenant comme valeurs $S = 1/2$ et $I = 9/2$ qui est le spin nucléaire de ^{209}Bi . A, la constante de couplage hyperfin, a une valeur relativement élevée: 19 GHz, qui indique que l'électron ou le trou du défaut n'est que partiellement localisé sur le bismuth. L'isotropie du signal RPE indique que la symétrie locale est de type cubique. Un défaut possible est donc Bi_M^{4+} . Toutefois, celui-ci est très instable. D'autre part, la valeur de A pour un bismuth libre est de 77 GHz, ce qui est quasiment quatre fois supérieure à la valeur obtenue dans le cas de BMO. Ceci indique que le trou est en fait délocalisé sur les orbitales atomiques des ligands, c'est à dire sur les atomes d'oxygène. Le défaut est donc $\text{Bi}_M^{3+} + h$ et non Bi_M^{4+} , et c'est lui qui est responsable du DCM important des Sillénites obtenu après éclaircissement dans le bleu.

Considérons maintenant l'apport du DCM pour caractériser les dopants de la matrice BGO. Grâce à l'initialisation, nous avons pu observer les bandes caractéristiques des ions Fe^{3+} en site germanium, ce qui confirme les résultats obtenus par RPE (19). D'autre part, il a été montré qu'un éclaircissement dans le bleu conduit à une oxydation de ces ions en Fe^{4+} (ou $\text{Fe}^{3+} + h$).

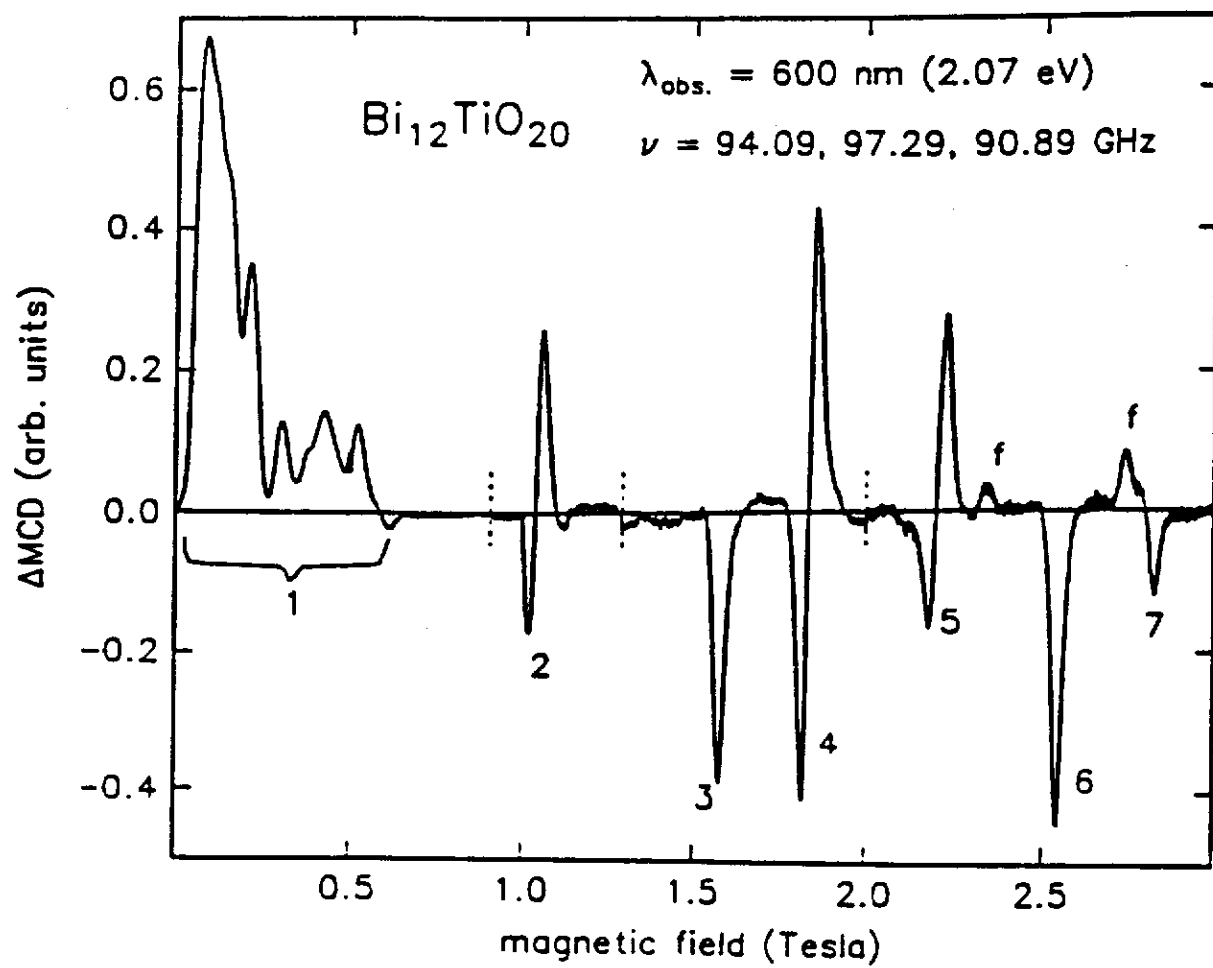


Figure 24 - Spectre de ODMR (18)

Enfin, concernant le dopage au cuivre, nous avons mis en évidence un centre paramagnétique qui existe même après initialisation thermique. Il est possible de l'attribuer aux ions Cu^{2+} en site germanium.

IV.6. ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE

IV.6.1. Principe

La mesure de la photoconductivité stationnaire est réalisée de façon tout à fait classique. Deux électrodes en platine sont disposées sur l'une des faces de l'échantillon parallélépipédique à une distance de 2 mm l'une de l'autre. La valeur du photocourant est ensuite mesurée point par point pour différentes longueurs d'onde, à 300 K.

Deux types de pré-éclairage ont été effectués permettant d'obtenir deux états différents du cristal:

- avec des photons d'énergie $E > 2,4 \text{ eV} \rightarrow$ état coloré ou excité
- avec des photons d'énergie $E < 2,4 \text{ eV} \rightarrow$ état blanchi ou désexcité

IV.6.2. Résultats

a - BGO non dopé

La figure 25 représente les spectres de photoconductivité d'un échantillon non dopé dans son état blanchi (1) et dans son état coloré (2), respectivement. La figure 26 donne le spectre obtenu par différence entre les deux. Nous constatons dans les deux cas un maximum du photocourant vers 2,6 eV (21000 cm^{-1} , 480 nm). Le prééclairage ($E > 2,4 \text{ eV}$) a pour effet d'augmenter le photocourant de façon importante (2 ou 3 ordres de grandeur) pour des énergies de photons inférieures à 2 eV (16135 cm^{-1} , 620 nm). A partir de 2,5 eV (20170 cm^{-1} , 496 nm) environ, il y a saturation de ce photocourant. La relation existant entre le photocourant et l'absorption photoinduits est:

$$\Delta i \approx d \Delta \alpha \exp(-\alpha d)$$

d'où, si αd est petit, nous devons avoir $\Delta i \propto \Delta \alpha$. Ce qui pourrait expliquer la similitude entre les spectres de ces deux grandeurs aux faibles énergies. Cependant, il faut préciser que le photocourant dépend de facteurs qui n'interviennent pas dans l'absorption tels que le rendement quantique effectif, la mobilité des porteurs et le temps de recombinaison. Or, ces deux derniers sont affectés par les éclairagements.

b - BGO dopé cuivre

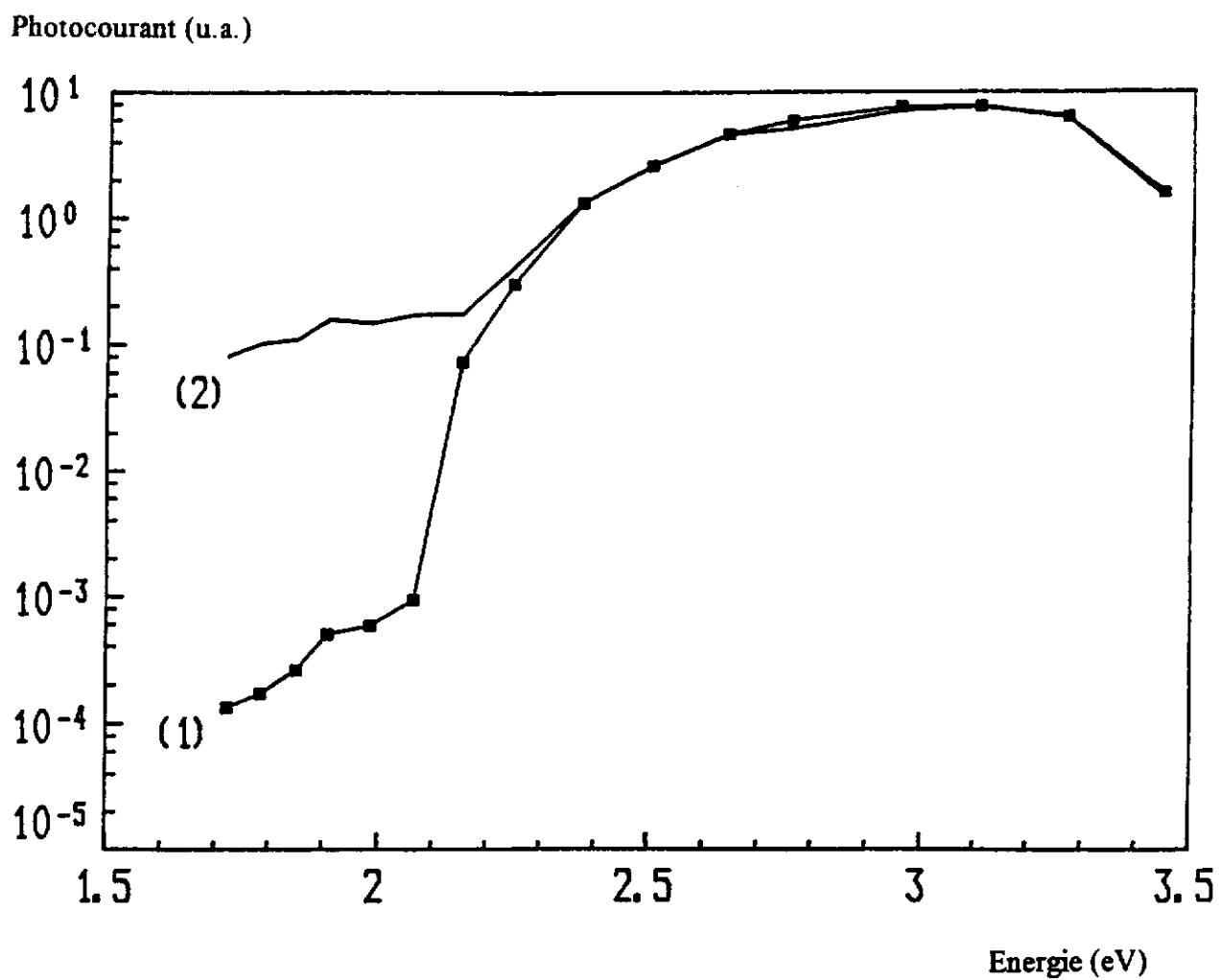


Figure 25 - Spectre de photoconductivité à 300 K
d'un cristal de BGO non dopé après initialisation optique (1)
et après éclairage dans le bleu (2)

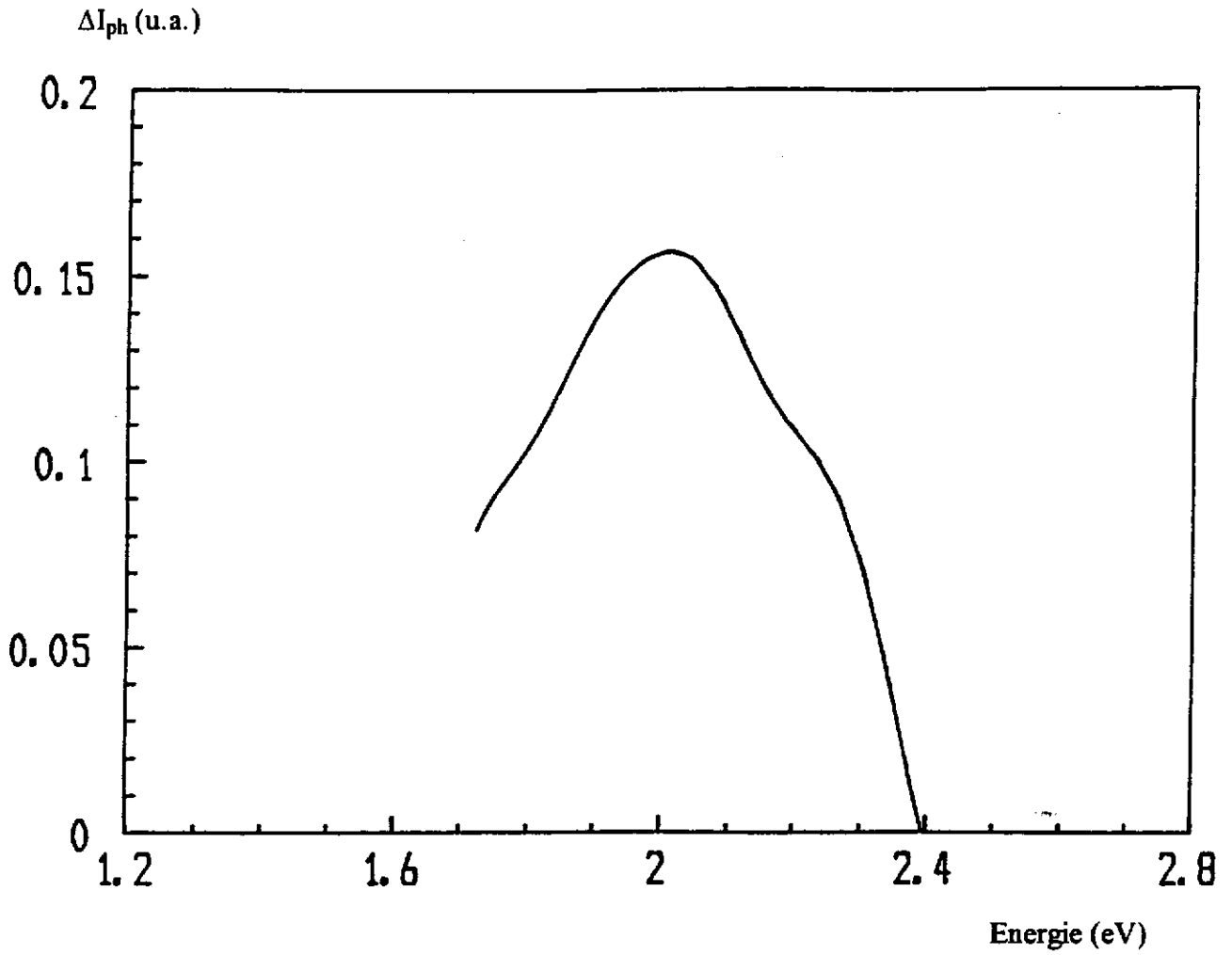


Figure 26 - Spectre du photocourant photoinduit
à 300 K d'un cristal de BGO non dopé

Les courbes de photoconductivité relatives à l'état désexcité et excité d'un échantillon de BGO dopé cuivre sont données figure 27 et leur différence figure 28.

Le photocourant photoinduit ΔI est plus faible pour le cristal BGO dopé cuivre.

Tout comme le non dopé, les courbes caractéristiques des deux états se rejoignent vers 2,3 - 2,4 eV.

c - Conclusion

En conclusion, l'étude de ces cristaux non dopé et dopé cuivre fait apparaître des comportements très différents, voire opposés, entre l'absorption et la photoconductivité. Les cristaux dopés cuivre (tout au moins à partir d'une certaine concentration en cuivre) sont plus absorbants que les non dopés et présentent un photochromisme important même à température ambiante, ce qui n'est pas le cas de BGO non dopé. En revanche, les cristaux BGO:Cu sont moins conducteurs que leurs homologues non dopés et les effets d'un éclaircissement dans le bleu sur cette photoconductivité sont moindres.

Cette différence peut être imputée à un changement des paramètres de transport dû au dopage, comme nous le verrons pour la mobilité dans le paragraphe suivant. Le cuivre apparaît comme un poison pour la mobilité et la durée de vie des porteurs.

IV.7. MESURE DE LA MOBILITE DES PHOTOPORTEURS

IV.7.1. Introduction

Dans un matériau photoréfractif, les porteurs générés par la lumière dans la bande de conduction (s'il s'agit d'électrons) se déplacent soit par diffusion soit par "drift". La vitesse avec laquelle ils effectuent ce déplacement est un paramètre important qui influe notamment sur la photoconductivité. Déterminer sa valeur exacte est donc primordial. Malheureusement, un rapide examen de la bibliographie à ce sujet montre une grande disparité dans les valeurs de mobilité mesurées. Elles s'échelonnent entre $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (20) et $3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (21). Il apparaît donc nécessaire de réaliser de nouvelles mesures en employant une technique plus fiable. Nous avons effectué ces mesures par une technique dite de temps de vol.

IV.7.2. Principe de la technique dite du temps de vol

La technique de temps de vol utilisée est basée sur la mesure du temps de transit moyen des porteurs libres à travers un échantillon d'épaisseur L . Pour cela, des électrodes en configuration sandwich sont déposées sur l'échantillon à étudier. Des pulses laser de longueur d'onde 337 nm (29040 cm^{-1} , 3,6 eV) sont envoyés sur l'une des deux électrodes qui est semi-

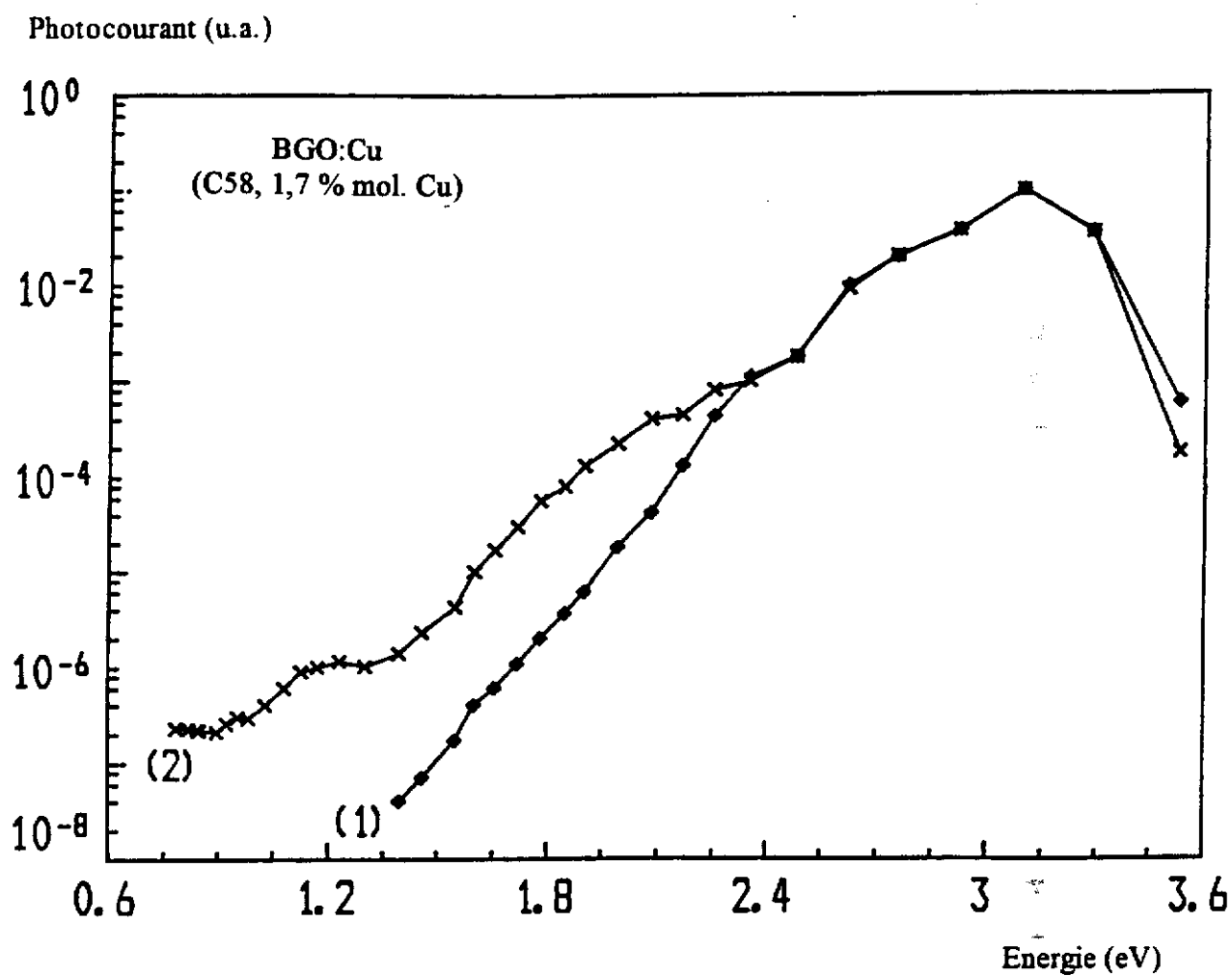


Figure 27 - Spectre de photoconductivité à 300 K d'un cristal de BGO:Cu après initialisation optique (1) et après éclairage dans le bleu (2)

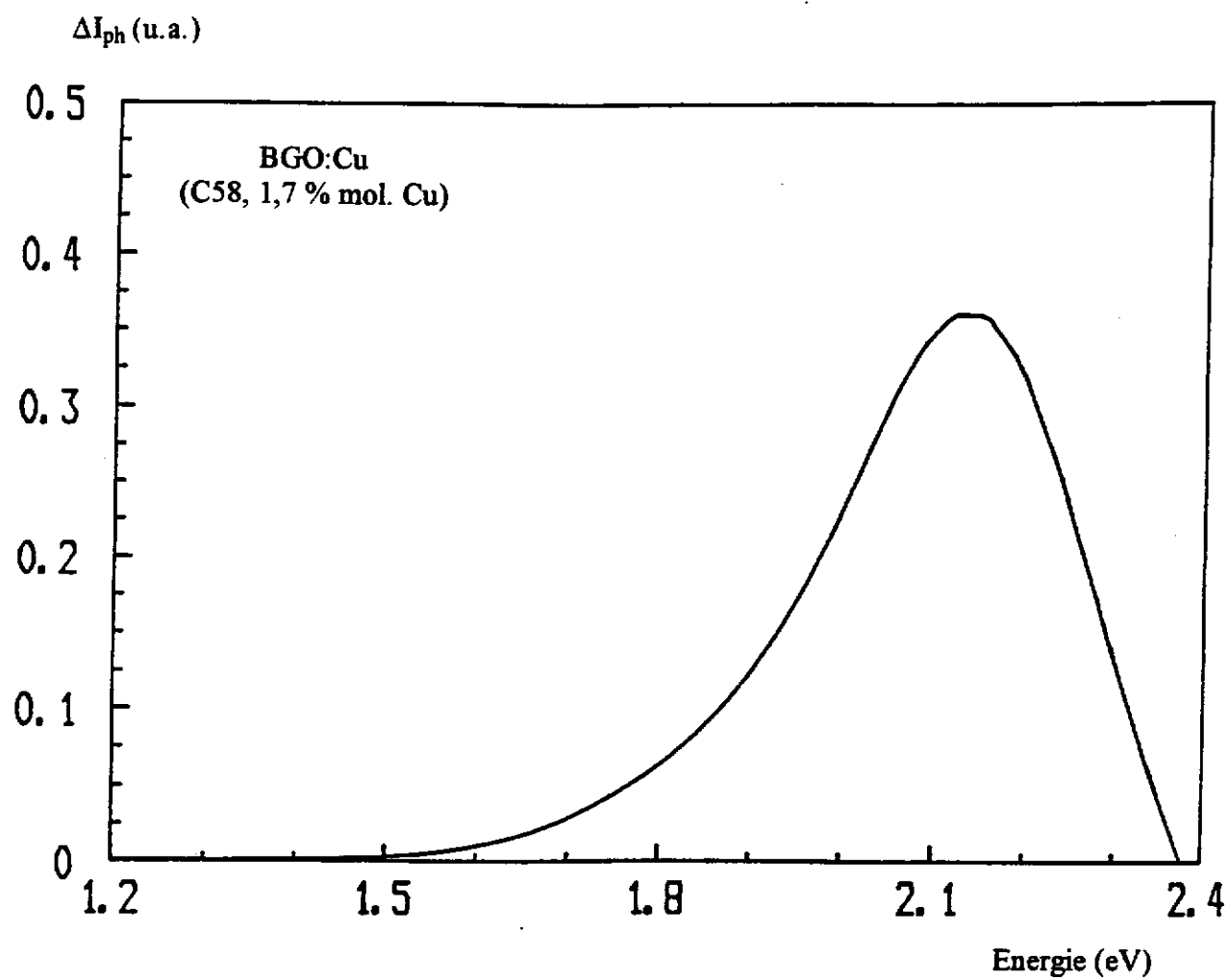


Figure 28 - Spectre du photocourant photoinduit d'un cristal de BGO:Cu

transparente. Cette excitation lumineuse a pour effet de créer un feuillet de paires électron-trous sur une épaisseur de quelques micromètres. La longueur d'onde d'excitation a été choisie dans un domaine où BGO absorbe fortement. Les électrons ainsi générés vont migrer sous l'effet du champ électrique vers l'électrode opposée. Des essais en changeant les électrodes de polarité ont montré qu'un signal n'est observé que dans le cas où l'électrode semi-transparente est portée à un potentiel négatif, ce qui confirme que les photoporteurs majoritaires sont des électrons.

Le temps de transit représente le temps mis par les électrons pour parcourir l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons alors la relation :

$$t_T = \frac{L^2}{\mu_d V} \quad (1)$$

L: épaisseur de l'échantillon

μ_d : mobilité d'entraînement (ou drift) des photoporteurs

V: tension appliquée

Il faut préciser que la mobilité ainsi mesurée est la mobilité apparente c'est à dire qu'elle prend en compte le temps de séjour des porteurs dans les pièges. Elle est liée à la mobilité microscopique μ_0 qui est la mobilité réelle des porteurs libres par la relation :

$$\mu_d = \mu_0 \frac{n}{n + n_t} \quad (2)$$

n: concentration en porteurs libres

n_t : concentration des porteurs dans les pièges

La valeur du temps de transit est déterminée à partir de la mesure en fonction du temps du courant traversant l'échantillon. Celle-ci est enregistrée à l'aide d'un oscilloscope, après amplification par un circuit RC. Typiquement, si le piégeage des porteurs est faible, le signal obtenu a la forme présentée à la figure 29. Il peut être décomposé en trois parties. La première, constituée d'un pic étroit, coïncide avec l'application du pulse laser. Elle correspond à la création et à la recombinaison rapide des paires électron-trous. La deuxième, formée d'un palier, correspond à une arrivée à débit constant d'électrons sur l'électrode positive. Sa largeur est assimilable au temps de transit des électrons à travers l'épaisseur de l'échantillon. La dernière partie, caractérisée par une décroissance rapide, est le reflet d'une certaine dispersion des porteurs dans le cristal, c'est à dire qu'elle indique l'existence de phénomènes de piégeage.

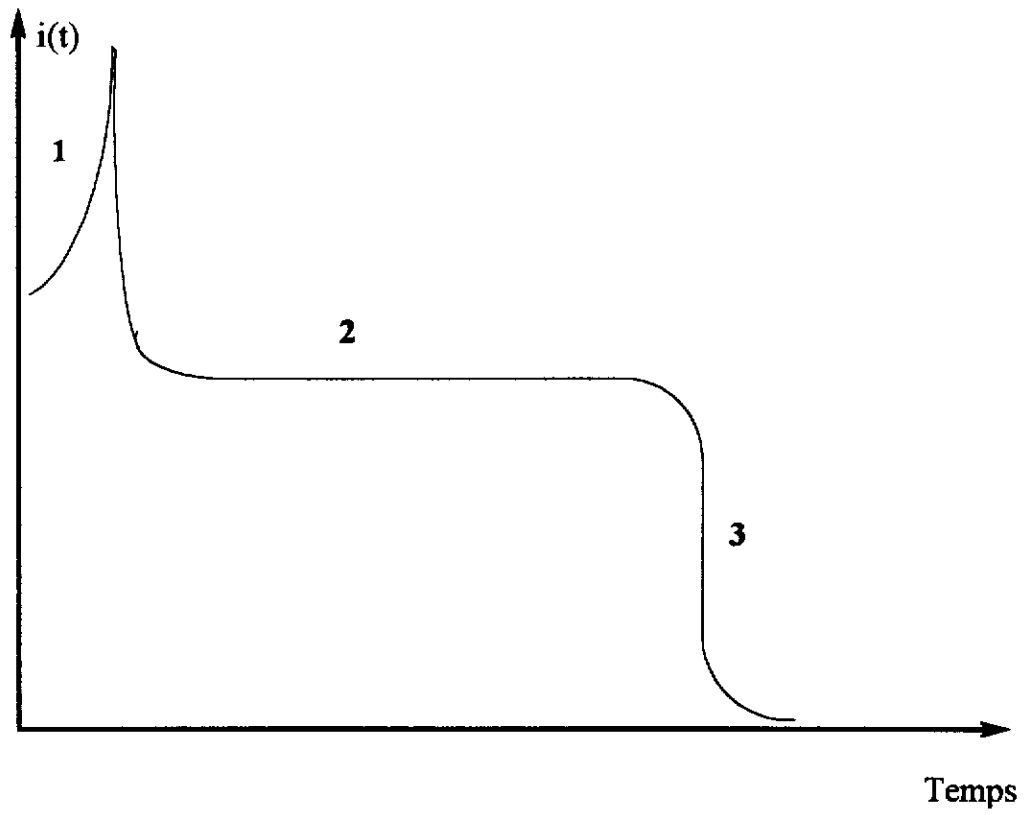


Figure 29 - Spectre $i(t)$ idéal

IV.7.3. Résultats

a - BGO non dopé

Les premières mesures effectuées dans l'obscurité ont montré que le signal ainsi obtenu est très faible. Il s'est avéré qu'un signal d'intensité raisonnable et reproductible ne peut être enregistré qu'en présence d'un éclaircissement secondaire poly ou monochromatique continu, et à condition d'espacer les pulses lasers de quelques secondes.

Deux types de réponse sont obtenus suivant la longueur d'onde de l'éclaircissement secondaire:

* $\lambda < 550 \text{ nm}$ ($E > 2,25 \text{ eV}$) ou lumière blanche

La réponse du courant mesurée pour un cristal non dopé avec un éclaircissement secondaire (lumière blanche) est représentée à la figure 30. Le signal obtenu a la forme classique décrite ci-dessus. Il est possible de mesurer la largeur de palier et donc de calculer à partir de l'équation (1) la valeur de la mobilité de "drift". Pour différents cristaux non dopés, nous trouvons des valeurs comprises entre $0,3-1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Celles-ci sont très proches de celles rapportées par Partanen et al. (22) qui ont utilisé une technique holographique. Nous avons aussi vérifié que l'inverse du temps de transit est bien une fonction linéaire de la tension appliquée.

* $\lambda > 550 \text{ nm}$ ($E < 2,25 \text{ eV}$)

Si l'éclaircissement secondaire a une longueur d'onde supérieure à 550 nm, les réponses ne présentent plus de palier (figure 31) (excepté en représentation log-log). Dans ce cas, il n'est pas possible de calculer une valeur précise de la mobilité. Le signal est caractéristique d'un transport dispersif, c'est à dire de l'existence de nombreux piègeages et dépiégeages.

L'éclaircissement secondaire a deux effets. Premièrement, il empêche la formation d'un champ de charge d'espace important. Deuxièmement, il contrôle la concentration des pièges actifs qui limite la mobilité des électrons générés par le pulse. Comparativement à un éclaircissement à $\lambda > 550 \text{ nm}$, celui à $\lambda < 550 \text{ nm}$ neutralise plus facilement les pièges. Une plus grande quantité d'électrons parvient donc à l'électrode opposée.

b - BGO dopé cuivre

Le signal réponse obtenu pour un cristal BGO:Cu est montré sur la figure 32. Quelle que soit la longueur d'onde de l'éclaircissement secondaire, la courbe ne présente pas de palier

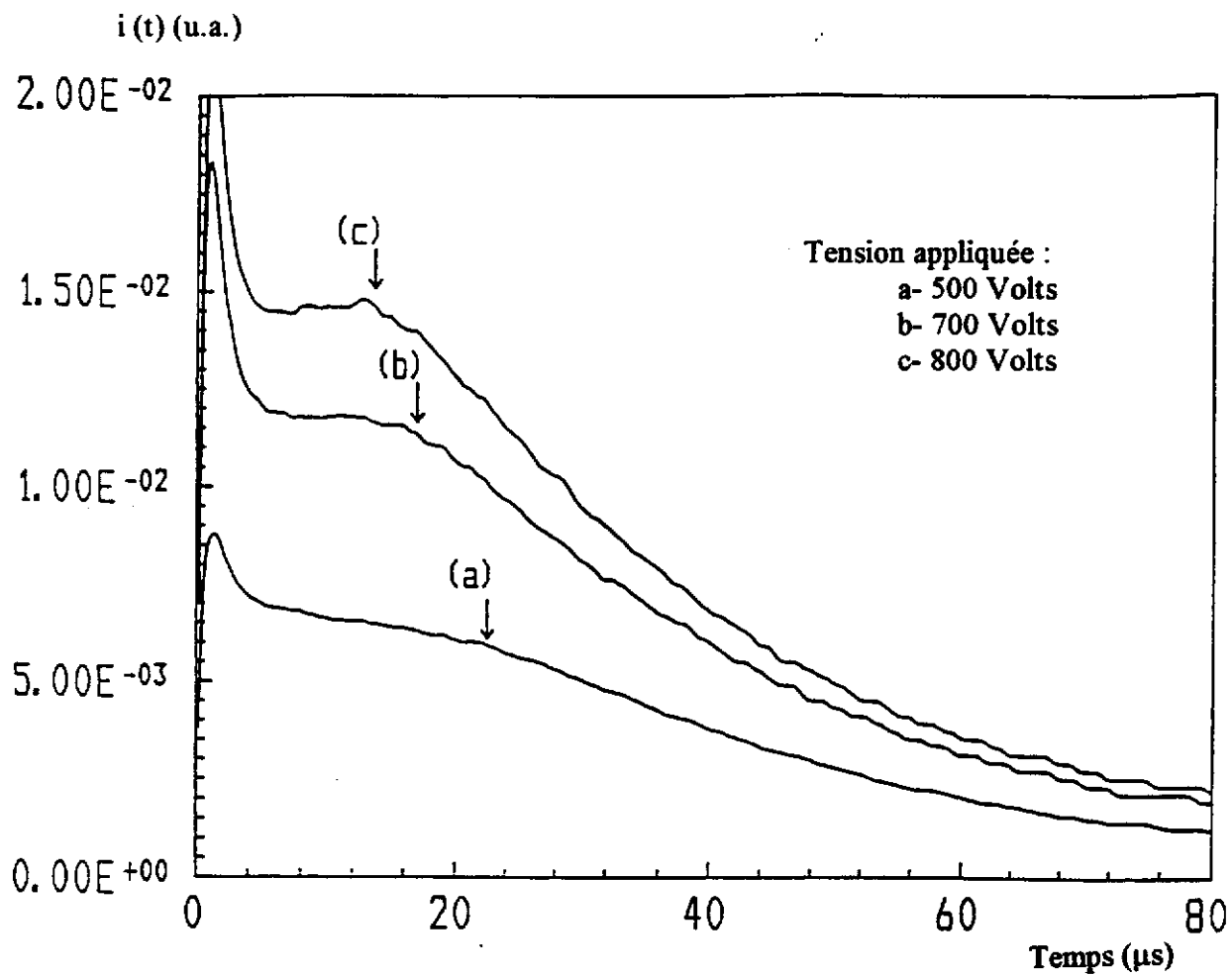


Figure 30 - Courbe $i(t)$ pour un cristal de BGO non dopé obtenue sous lumière blanche

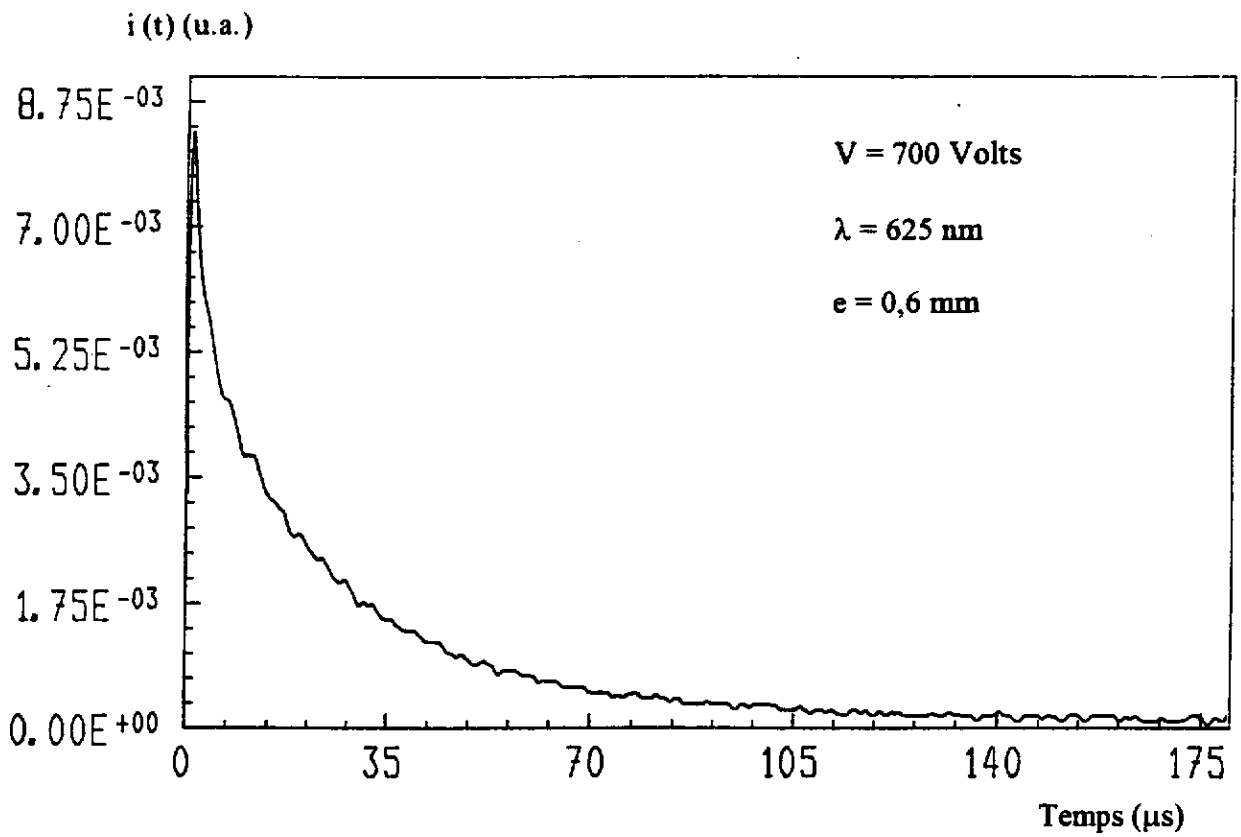


Figure 31 - Courbe $i(t)$ obtenue pour un cristal de BGO non dopé sous un éclairage secondaire à 625 nm

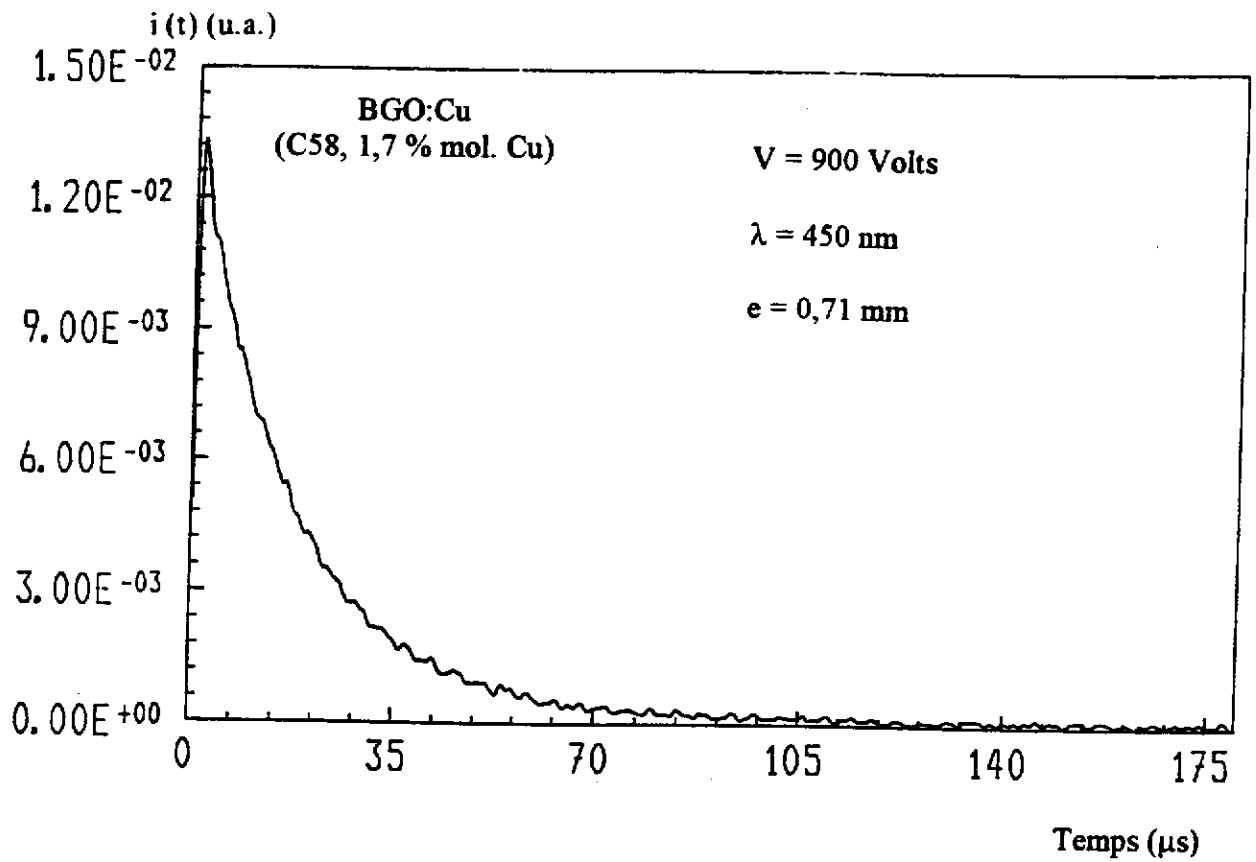


Figure 32 - Courbe $i(t)$ obtenue pour un cristal de BGO:Cu sous un éclairage secondaire à 450 nm

comme dans le cas de BGO non dopé lors d'une illumination à $\lambda > 550$ nm. Cela semble indiquer la présence de nombreux niveaux pièges. La mobilité dans le matériau dopé est sans doute limitée par des processus de type piégeage multiple.

Afin d'avoir une idée de la valeur de la mobilité, nous avons tracé la courbe $\log(i(t)) = \log t$ (figure 33). Celle-ci présente deux parties rectilignes dont l'intersection permet de déterminer un temps de transit moyen qui donne une valeur de la mobilité de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

La mobilité dans BGO:Cu est donc plus faible que celle de BGO non dopé. Le rapport entre les deux est de l'ordre de dix. Ceci n'explique pas entièrement la grande différence entre les photoconductivités de ces deux cristaux ($\frac{I_{ph}(\text{BGO non dopé})}{I_{ph}(\text{BGO:Cu})} = 500$, à $\lambda = 500$ nm). Un

autre paramètre qui doit varier de façon importante entre les deux échantillons est le temps de recombinaison des porteurs, facteur qui influe fortement sur la photoconductivité.

IV.8. DISCUSSION GENERALE

Les différentes caractérisations, thermiques ou optiques, ont permis de mettre en évidence de nombreux niveaux d'énergie dans la bande interdite du matériau BGO non dopé ou dopé.

Tout d'abord, par PICTS, une dizaine de niveaux superficiels ont été déterminés. Ils sont situés à moins d'un électronvolt de la bande de conduction ou de la bande de valence. Du fait que les photoporteurs dans BGO sont majoritairement des électrons, il est plus probable que ces niveaux soient proches de la bande de conduction. D'autre part, nous retrouvons ces mêmes niveaux avec des caractéristiques identiques (mais avec des concentrations différentes) dans les échantillons dopés. Ils sont donc attribuables à un ou plusieurs défauts intrinsèques à la matrice BGO. Une des possibilités est V_{Ge} .

Un photochromisme important de BGO a été mis en évidence en absorption optique, ainsi qu'en dichroïsme circulaire magnétique et en photoconductivité, si tant est que nous partions d'un état initial blanchi et que nous réalisons les mesures à une température appropriée (dans le cas de nos expériences : 77 K pour l'absorption optique, 4 K pour le dichroïsme, 300 K pour la photoconductivité). Ces deux paramètres: état initial et température de mesure doivent obligatoirement être précisés lorsqu'on veut établir des comparaisons entre différentes expériences.

La longueur d'onde limite qui permet de colorer l'échantillon se situe autour de 2,4 eV. Après coloration, nous observons quatre bandes en absorption optique à 12000, 18000, 21000 et 24000 cm^{-1} et trois bandes dichroïques P1, P2, P3 à 17600, 21000 et 25400 cm^{-1} en DCM. Elles pourraient être attribuées au même défaut $\text{Bi}_M^{3+} + h$. Une question est de savoir pourquoi à un défaut correspondent trois niveaux d'énergie. Plusieurs hypothèses peuvent être émises: soit le centre absorbant occupe des sites de symétrie différente, soit les ions bismuth substitués

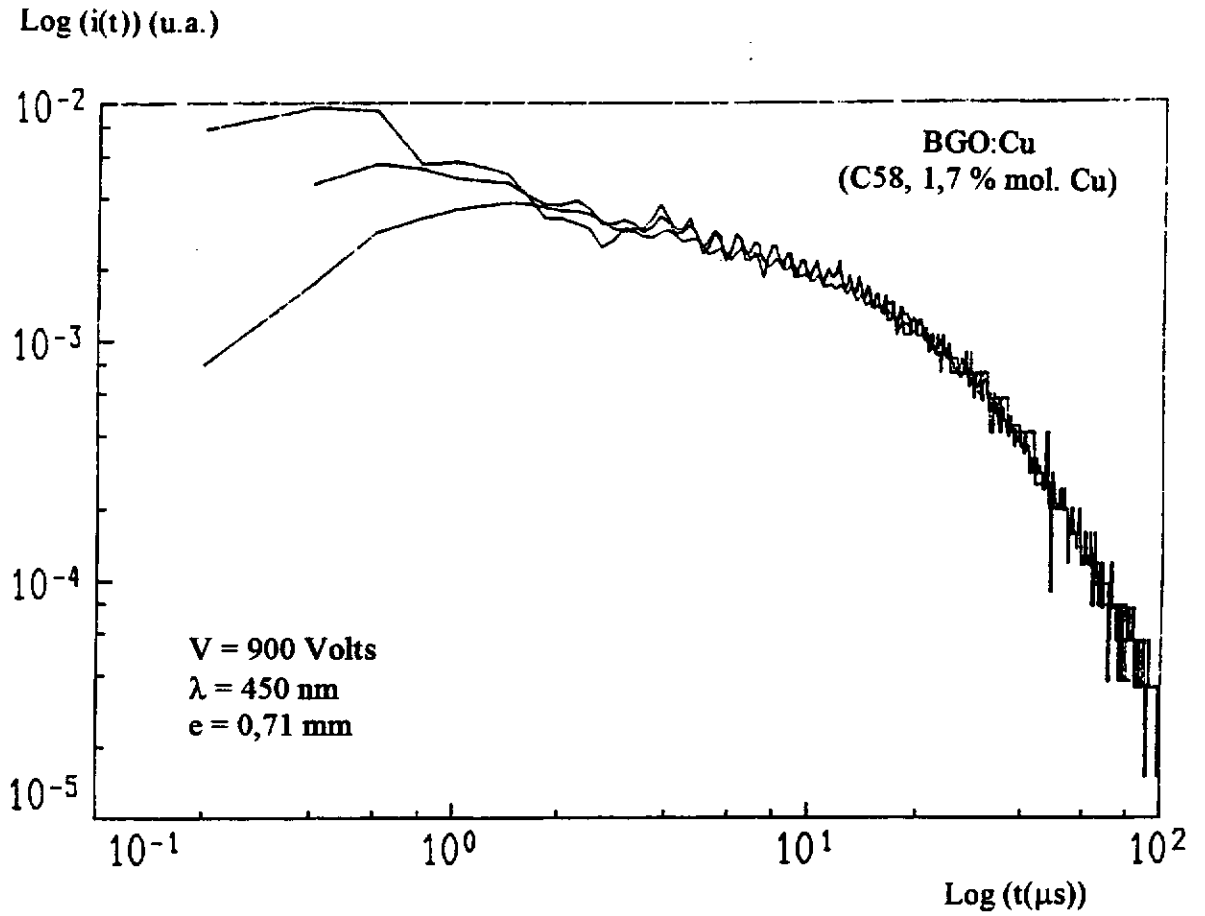
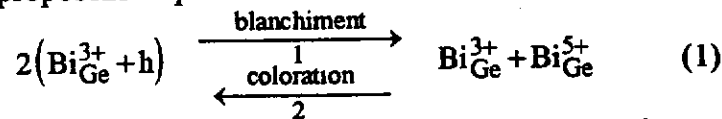


Figure 33 - Courbe $\log(i(t))=f(\log(t))$
pour un cristal BGO:Cu

aux atomes de germanium entraînent une déformation du site, site qui au départ est parfaitement isotrope puisque tétraédrique. L'anisotropie du champ cristallin provoquerait alors une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. Cependant, les travaux de Reyher (18) indiquent que l'espèce Bi_M est dans un site de symétrie cubique donc, à priori, peu différent d'un site tétraédrique. Ceci est, par conséquent, en défaveur des hypothèses précédentes. En fait, jusqu'ici nous avons considéré que les niveaux énergétiques étaient discrets. Or, il est fort probable que nous ayons en réalité des bandes d'énergie donc un spectre plus ou moins continu.

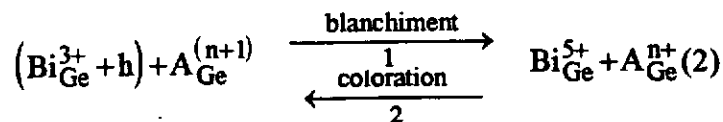
Une deuxième question est de savoir d'où est issue cette espèce qui n'apparaît qu'après éclaircissement. Nous proposons l'équilibre suivant:



Dans l'état initial (après blanchiment thermique notamment), il y aurait coexistence d'ions $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+}$ et $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{5+}$ ce qui permettrait d'assurer la neutralité électrique. Ces deux ions n'étant ni optiquement actifs, ni paramagnétiques, aucune bande n'est observée dans les spectres d'absorption optique ou de DCM des échantillons initialisés.

Le processus de création de l'espèce $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + h$ pourrait être envisagé ainsi: par illumination, il y aurait excitation bande à bande et donc passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Celui-ci, après un parcours plus ou moins long, serait piégé par le niveau correspondant à $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{5+}$ qui deviendrait alors $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{4+}$ soit $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + h$. Le trou serait, lui, piégé par l'ion $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+}$ pour donner un deuxième $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + h$. L'étape initiale est toutefois à revoir. En effet, BGO a une largeur de bande interdite à 300 K de 3,25 eV. L'excitation bande à bande nécessite donc d'utiliser un éclaircissement possédant au minimum cette énergie. Or, le phénomène de photochromisme est déjà observé pour un rayonnement d'énergie 2,4 eV. Par conséquent, l'électron "initial" doit être issu d'un niveau d'énergie situé dans la bande interdite, probablement celui d'une impureté.

Si nous considérons maintenant le cas où le matériau est dopé, il faut envisager une deuxième réaction d'échange de charges:



La réaction dans le sens 2 correspond là encore à une coloration du matériau car il y a création de l'espèce $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + h$. Dans le sens 1, nous avons un blanchiment chimique. L'équilibre peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre par éclaircissement comme précédemment mais aussi par effet de la température. Il est possible de définir une température T_A propre à chaque dopant A. Pour $T > T_A$, l'espèce $A_{\text{Ge}}^{(n+1)}$ n'est pas stable, ce qui revient à dire que l'équilibre de la réaction (2) est totalement déplacé vers la droite, c'est à dire vers l'état blanchi. Pour $T < T_A$, il

il y a réellement équilibre et celui-ci ne peut être déplacé qu'optiquement. Dans un matériau dopé, il y a donc coexistence des deux équilibres (1) et (2). Si nous supposons que la concentration en sites tétraédriques occupés par une espèce autre que le germanium est N . Lorsque nous aurons $N_A = \frac{N}{2}$ (N_A étant la concentration en ions dopants insérés en site du germanium), la réaction (1) n'aura plus lieu. Nous n'aurons plus que des paires (Bi, A). A ce moment là, si nous nous plaçons à $T > T_A$, nous déplacerons l'équilibre (2) vers la droite et plus aucun centre $Bi_{Ge}^{3+} + h$ ne subsistera. Le matériau aura donc été blanchi chimiquement et irréversiblement. Aucun effet photochromique ne sera alors observé.

En ce qui concerne le fer, d'après les mesures de DCM, son niveau énergétique est situé autour de 0,25 eV de la bande de valence. Ce qui correspond à une température T_A de l'ordre de 125 K ($E_A \cong 24 k T_A$).

Pour le cuivre, il est difficile de donner à l'heure actuelle une valeur.

Ces différentes caractérisations ont apporté quelques précisions sur les niveaux présents dans la bande interdite de BGO. Cependant, il semble encore difficile de relier ces résultats à l'effet photoréfractif c'est à dire de préciser quels niveaux interviennent dans cet effet. Le modèle de Peltier et Micheron (23) généralement utilisé pour expliquer l'effet photoréfractif est présenté à la figure 34. Le centre photoexcitable est à 2,6 eV de la bande de conduction et le centre piège à 1,3 eV ou 2,25 eV suivant qu'il est occupé par un électron ou un trou. Le premier niveau peut éventuellement correspondre à celui trouvé, à 21000 cm^{-1} , à la fois en absorption optique et en DCM et qui appartient à l'espèce $Bi_{Ge}^{3+} + h$. Ceux correspondant au centre piège semblent absents des mesures précédentes.

En conclusion, il semble que le dopant joue le rôle de centre de recombinaison électronique, hypothèse aussi émise par Jiang et al. (24) concernant le cuivre dans KNSBN:Cu.

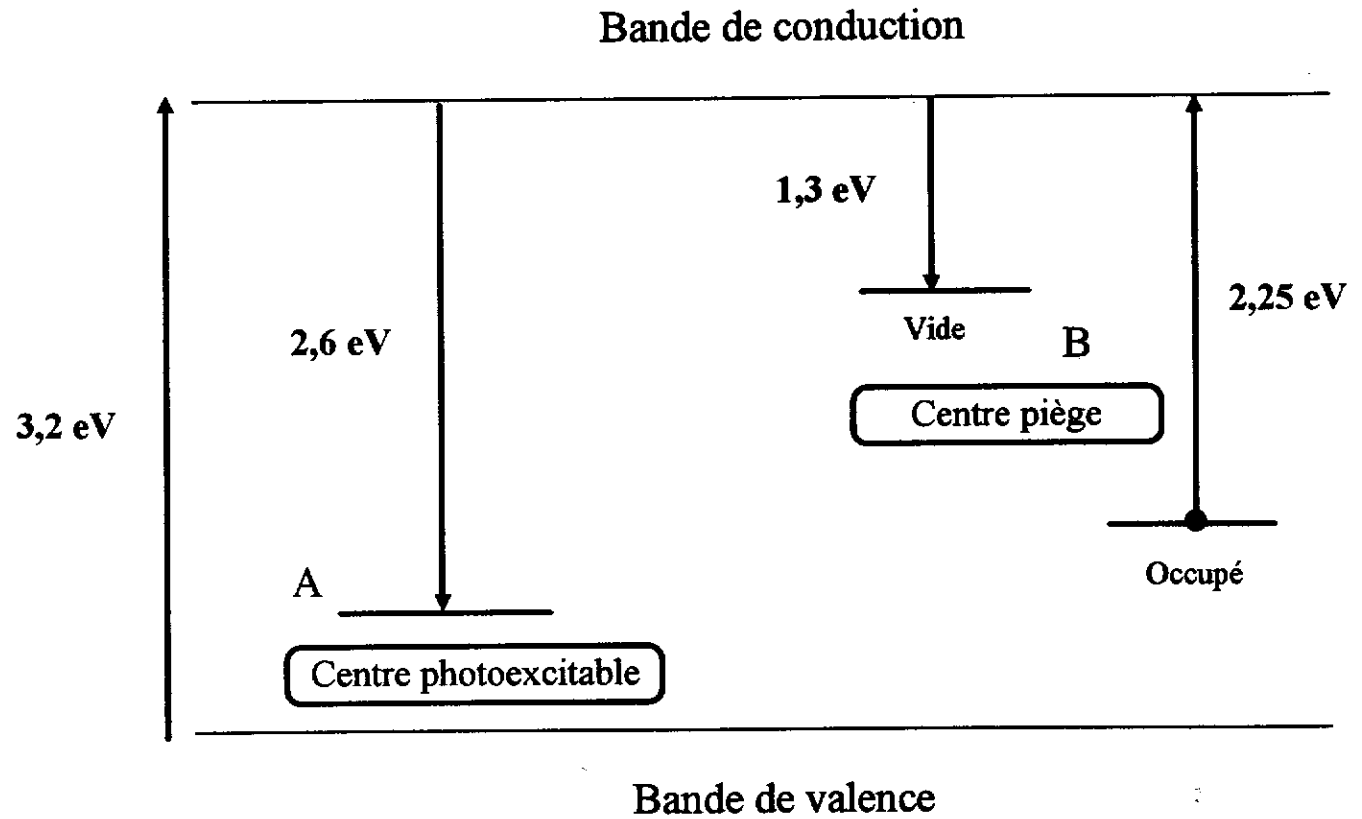


Figure 34 - Diagramme énergétique

Bibliographie
Chapitre IV

- (1) **Photoluminescence of single crystals of BGO**
V. A. Gusev and P. Eliseyev
47-52

- (2) **Croissance par la méthode Czochralski de monocristaux de BGO purs et dopés**
caractérisations physico-chimiques et optimisation des propriétés photoréfractives
F. Marsaud
Thèse Docteur Ingénieur
Université de Bordeaux I (1986)

- (3) **Thermally stimulated current studies of BGO crystal**
T. Takamori and D. Just
J. Appl. Phys., 69, n°7, 3958-3961, (1990)

- (4) **Assessment of deep levels in photorefractive materials by transient photoelectric methods**
J.P. Zielinger and M. Tapiero
J. Phys. III, 3, 1327-1344, (1993)

- (5) **Characterization of deep levels in BGO by photoinduced current transient spectroscopy**
N. Benjelloun, M. Tapiero, J.P. Zielinger, J.C. Launay and F. Marsaud
J. Appl. Phys., 64, n°8, 4013-4023, (1988)

- (6) **Contribution à la modélisation des propriétés photoréfractives des phases BMO (M= Ge, Ti): cristallogénèse, dopage et étude des niveaux profonds par spectroscopie optique**
C. Laulan
Thèse Sciences des Matériaux, Bordeaux, (1990)

- (7) **Caractérisation des niveaux profonds dans le matériau photoréfractif BGO par analyse des transitoires de courant photo-induits et détermination de la mobilité des porteurs par la méthode du temps de vol**
A. Ennouri
Thèse doctorat, physique du solide, (1991)
- (8) **Vibronic spectra and the dynamic Jahn Teller Effect of cubic ZnS:Cu²⁺**
H. Maier and U. Scherz
Phys. Stat. sol. (b), 62, 153-164, (1974)
- (9) **Optical absorption and photochromic effect in Cr and Mn doped BSO single crystals**
T.V. Panchenko and N.A. Truseyeva
Ferroelectrics, 115, 73-80, (1991)
- (10) **Light induced charge transfer processes in Cr doped BGO and BSO single crystals**
W. Wardzynski, H. Szymczak, K. Pataj, T. Lukasiewicz and J. Smija
J. Phys. Chem. Solids, 43, n°8, 767-769, (1982)
- (11) **Photochromic absorption of BGO doped copper**
M.T. Borowiec
Physica, 132B, 223-231, (1985)
- (12) **The photochromic effect and optical data recording in germanium, silicon and titanium Sillenites**
V. A. Gusev, V.A. Detimenko and A.P. Sokolov
Automatic monitoring and measuring, 5, 34-44, (1983)
- (13) **The low temperature photochromic response of BGO**
J.J. Martin, I. Foldvari and C.A. Hunt
J. Appl. Phys., 70, n°12, 7554-7559, (1991)
- (14) **Techniques de l'ingénieur**
Analyse et caractérisation chimique
P3, (1986)

- (15) Transverse and longitudinal Zeeman effect on $[\text{PPh}_4][\text{FeCl}_4]$: Assignment of the ligand field transitions and the origin of the ground state zero field splitting
J.D. Deaton, M.S. Gebhard and E.I. Solomon
Inorg. Chem., 28, 877-889, (1989)
- (16) Calibration of the Fe^{2+} intracenter absorption in InP
H. Ch. Alt and R. Treichler
Appl. Phys. Lett., 59, 3651-3653, (1991)
- (17) Absorption centers of BGO and BSO crystals
R. Oberschmid
Phys. States. Solidi (a), 89, 263-270, (1985)
- (18) Optically detected magnetic resonance of the bismuth on metal intrinsic defect in photorefractive sillenite crystals
H.J. Reyher, U. Hellwig and O. Thiemann
Phys. Rev., B47, 5638-5645, (1993)
- (19) R.P.E. of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{Fe}^{3+}$
W. Wardzynski, M. Baran, and H. Szymczak
Physica B, 111, 47-50, (1981)
- (20) Phototransport in BSO and BGO crystals
B. Kostyuk, A. Kudzin, and G. Sokolyanskii
Sov. Phys. Solid State, 22, 1429-1432, (1980)
- (21) Kinetics of photocurrent during fundamental absorption of light by BGO
I.T. Ovchinnikov and E.V. Yanshin
Sov. Phys. Solid State, 25, n°7, 1265-1266, (1983)
- (22) Comparison between holographic and transient-photocurrent measurements of electron mobility photorefractive BSO
J.P. Partanen, P. Nouchi, J.M.C. Jonathan and R.H. Hellwarth
Physical review B, 44, n°4, 1487-1491, (1991)

- (23) **Volume hologram recording and charge transfer process in BSO and BGO**
M. Peltier and F. Micheron
J. Appl. Phys., 48, n°9, 3683-3690, (1977)
- (24) **Photorefractive material KNSBN: Cu**
Q. Jiang, Y. Song, D. Sun, X. Lu and H. Chen
Science in China, 36, n°8, 1006-1014, (1993)

Partie B

Croissance et caractérisations de couches minces de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ déposées par ablation laser sur un substrat de saphir orienté suivant $[\bar{1}\bar{1}02]$

INTRODUCTION

L'évolution de notre monde est telle, tant du point de vue démographique que technologique, que le nombre d'informations à stocker et à gérer devient considérable. Des efforts énormes sont donc entrepris afin d'améliorer ou de remplacer les supports de stockage actuels tels que les disques magnétiques. Trois paramètres essentiels sont à retenir pour caractériser le matériau "idéal" : une grande densité de stockage (avec un bon rapport signal sur bruit), un temps d'accès aux données court et une durée de stockage de plusieurs années.

Dans ce domaine, les matériaux photoréfractifs ont une carte importante à jouer. Force est de constater, néanmoins, que deux obstacles majeurs s'opposent à une utilisation rapide de ces matériaux en tant que mémoires holographiques. Le premier provient du fait qu'aucun matériau photoréfractif existant à l'heure actuelle ne possède simultanément tous les critères précités. Le deuxième problème qui se pose bien souvent, est l'obtention de cristaux de bonne qualité optique pour lesquels les pertes en diffraction soient minimales.

Une voie à explorer pour tenter de résoudre ces problèmes est la préparation de ces matériaux non plus sous forme de cristaux massifs mais sous forme de couches minces. Hormis leur dimension qui en font des candidats potentiels pour l'optique intégrée, les films peuvent présenter de multiples avantages par rapport aux cristaux. L'efficacité et la sensibilité (c'est à dire la densité énergétique minimale à partir de laquelle est observée l'effet photoréfractif) du matériau peuvent être améliorées. Les vitesses d'inscription et de lecture peuvent être réduites. Enfin, avec les progrès réalisés concernant les techniques de croissance des couches minces, il peut être plus facile pour certains matériaux de les préparer sous forme de films que sous forme de monocristaux massifs.

Un dernier avantage, et non le moindre, est la possibilité de faire croître des multicouches. Ceci ouvre de larges horizons, à savoir, la création de nouveaux matériaux artificiels (2). Dans le domaine des photoréfractifs, l'idée serait d'alterner des couches d'un matériau à fort coefficient optique tel que BaTiO_3 avec celles d'un matériau très rapide tel que BMO.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ déposées sur un substrat de saphir $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$. Le premier objectif que nous nous sommes fixés a été la croissance de couches minces de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ qui soient à la fois stoechiométriques, monocristallines et possédant une bonne qualité optique. L'étape suivante a été consacrée à démontrer la similitude des propriétés entre couches et cristaux au niveau de leurs propriétés optiques.

La technique de croissance utilisée a été la déposition par laser pulsé. Ce choix a été motivé par le bon "savoir-faire et l'équipement présents au sein des laboratoires Bellcore. De

plus, cette méthode a déjà été employée avec succès pour la croissance de multicouches YBaCuO/ PrBaCuO (3).

Le premier chapitre est donc consacré à la croissance des films de BGO sur des substrats de saphir. Les différentes caractérisations physiques et les résultats correspondants sont exposés dans le chapitre II. Enfin, le dernier chapitre traite des caractérisations optiques des couches, notamment des mesures de photoconductivité et d'effet électrooptique ainsi que de la mise en évidence d'un doublage de fréquence possible dans ces films.

**Bibliographie
Introduction**

- (1) **Limitation on holographic storage in photorefractive waveguides**
M. Segev, A. Yariv and J. Shamir
J. Optical Society America, 17, n°15, 1076-1078, (1992)

- (2) **Photopolymer-based stratified volume holographic optical elements**
G.P. Nordin and A.R. Tanguy
Optics Letters, 17, n°23, 1709-1711, (1992)

- (3) **Superconducting properties of epitaxial YBaCuO thin films and YBaCuO/PrBaCuO/YBaCuO heterostructures grown by PLD**
A. Inam
Thèse de doctorat
Rutgers University, (1992)

Chapitre I

Croissance de couches minces de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ par ablation laser

L1. TRAVAUX ANTERIEURS

Un grand nombre de processus de croissance différents a été utilisé pour l'obtention de couches minces de matériaux de type Sillénite $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (avec $M = \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Ti}$) (Voir tableau récapitulatif 1). Nous pouvons cependant les classer en trois grandes catégories:

- la première comprend essentiellement l'épitanie en phase liquide (Liquid phase epitaxy ou L.P.E.) (1-4) qui est l'une des plus simples à mettre en oeuvre. Elle comporte néanmoins une grande limitation: le dépôt ne peut être réalisé que sur un substrat possédant des propriétés structurales très proches de la couche à déposer (15). C'est pourquoi, dans le cas des Sillénites, le substrat utilisé est en général une lamelle coupée, orientée et polie issue d'un monocristal de BMO obtenu par la technique classique de tirage ou Czochralski.

- le deuxième type de technique de croissance utilise le transport chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition, C.V.D. ou metalorganic chemical vapor deposition, M.O.C.V.D.), (5-7). La différence avec la technique précédente réside dans la nature des matériaux sources qui ne sont plus un mélange stoechiométrique $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ mais les éléments Bi et M sous forme métallique ou sous forme de composés organométalliques. Cependant, là encore, apparaît la même limitation à savoir que le substrat employé ne peut être qu'un monocristal de BMO.

- le dernier groupe est constitué des techniques faisant appel à l'ablation sous vide du matériau source par divers moyens (rf- sputtering, ECR plasma sputtering), (8-14). Pour de telles croissances, le substrat peut différer de façon conséquente du matériau à déposer. Ainsi ont été utilisés pour la croissance de films de BMO, des matériaux aussi divers que des verres borosilicatés, du saphir, du quartz, de la zircone ou encore du silicium.

De part la nature du substrat, il apparaît évident que la croissance de couches épitaxiales est plus aisément réalisable à partir des deux premiers types de techniques.

En ce qui concerne la troisième méthode de croissance, la réalisation de couches monocristallines épitaxiées s'avère beaucoup plus difficile (sauf dans le cas où le substrat est un cristal de BMO). Il n'est bien souvent possible d'obtenir qu'une direction préférentielle pour les couches et ceci nécessite parfois un traitement post croissance (12).

Un autre point à noter, qui n'est pas spécifié dans le tableau récapitulatif, est l'état de surface des films. Beaucoup d'auteurs ont examiné les couches par microscopie électronique à balayage. La tendance qui se dégage est une plus grande uniformité des films préparés par pulvérisation. Ce fait peut s'expliquer par la plus faible température de chauffe du substrat pendant la croissance. En effet, celle-ci est de l'ordre de 500 à 600 °C alors que pour les croissances de type L.P.E. ou C.V.D., des températures de 700 à 900 °C sont nécessaires. Cette particularité peut aussi laisser penser que les tensions dans ces films seront moindres.

Film	Méthode de croissance	Matériau source	Substrat (orientation)	Temp. du substrat °C	Vitesse de dépôt $\mu\text{m}/\text{min}$	Épaisseur du film μm	Orientation des couches	Caractérisations optiques	Réf.
BSO:Ca BSO:Ga	L.P.E.	Bain fondu BSO:Ca BSO:Ga	BSO (100)	905-907		40-80	(001)	Mesure en guide d'onde (perte = 10 dB/cm) Photoconductivité	1
BTO BGaO	L.P.E.	Bain fondu BTO BGaO	BSO (100) (110)	870 820	0,1-1	10-200	(100) (110)	Photoconductivité (max. à 380 nm)	2
BZnO BFeO BSO BGaO	L.P.E.	Bain fondu BZnO BFeO BSO BGaO	BGO (110) (100) (111)		1-2	2	(110) (100) (111)	Mesure guide d'onde	3
BTO	L.P.E.	Bain fondu BTO	BGO (100) (110)	850-870	3-5	5-100	(100) (110)	Mesure en guide d'onde (perte=5-10 dB/cm)	4
BSO	C.V.D.	Bi métal Si(OCH ₃) ₄	BSO (111)	750-800	0,033-0,13	4	(111)		5
BGO	C.V.D.	Bi ou BiCl ₃ GeCl ₄	Quartz MgO BGO (110)	800			poly.		6
BSO	M.O.C.V.D.	Bi(CH ₃) ₃ Si(OCH ₃) ₄ Si(OC ₂ H ₅) ₄	BSO (100)	550-700	0,05	10	(100)	Photoconductivité	7

Tableau 1 - Récapitulatif des travaux concernant

la croissance de couches minces de BMO par différentes méthodes

Film	Méthode de croissance	Matériau source	Substrat (orientation)	Température du substrat °C	Vitesse de dépôt $\mu\text{m}/\text{min}$	Épaisseur du film μm	Orientation des couches	Caractérisations optiques	Réf.
BGO	rf-sputtering	BGO polycristallin	Verre borosilicaté ou Si (111)	400-500	0,0007-0,025	0,15-3	Polycrist.		8
BTO	rf-sputtering	BTO pastilles frittées	BGO (110)	400-450	0,008	1,5-4	(110)	Mesures guide d'onde	9
BGO	rf-sputtering		Quartz			0,8-8			10
BGO BSO	rf-sputtering	monocristal broyé de BMO	Si	180	0,083	5-6	Polycrist.		11
BSO	ECR plasma sputtering	Bi métal Si métal	Verre borosilicaté	400-600		1,5	Après traitement thermique (310) orientat préférentielle	Photoconductivité (importante entre 380 et 460 nm)	12
BSO	ECR plasma sputtering	Bi métal Si métal	saphir (0001)	600	0,001-0,006	0,3-3	Polycrist. avec (310) direction préférentielle	Effet électrooptique quadratique	13
BGO	Excimer laser ablation	BGO pastilles frittées	ZrO ₂ (100)	500-600	0,012	0,2-0,5	(310)	Mesure guide d'onde	14

Tableau 1 (suite) - Récapitulatif des travaux concernant la croissance de couches minces de BMO par différentes méthodes

Les films de BMO préparés par les différentes méthodes et répertoriés dans le tableau 1 présentent un potentiel non négligeable d'être utilisés comme guide d'ondes ; plusieurs auteurs ont observé les différents modes de propagation prévus par la théorie (1, 3, 4, 9, 14) Cependant, les couches déposées sur un substrat de BMO ont des capacités limitées du fait de la faible différence d'indice de réfraction entre le film et la couche ($\Delta n_{\max} = 0,03$) (nombre de modes de propagation faible). Youden et al. (14) ont, eux, réalisé un dépôt de BGO sur de la zircone par ablation laser. La différence d'indice est là de 0,38. Malheureusement les pertes n'ont pu être mesurées, ce qui s'avère nécessaire en vue d'applications éventuelles.

Quelques travaux ont fait l'objet d'une étude de la photoconductivité des couches de BMO (2, 7, 12). Ils ont montré la similitude de comportement de celle-ci avec celle des cristaux. Le maximum de photocourant est observé autour de 380 nm.

L'effet électrooptique, l'une des caractéristiques propres aux matériaux photoréfractifs, n'a été mis en évidence que par Nomura et al. (13). Ceux ci ont trouvé une variation quadratique de cet effet en fonction du champ électrique appliqué, ce qui semble peu raisonnable. En effet, la variation est de type linéaire dans les cristaux de BMO. Les auteurs eux mêmes ont du mal à donner une explication valable à cette différence de propriété qui pourrait exister entre couches minces et cristaux, si ce n'est la mauvaise qualité de leurs couches.

A la lumière de ces travaux, il apparaît clairement que, jusqu'à présent, aucun des films de BMO ne présente les qualités requises pour être utilisé en tant que mémoire optique.

I.2. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE DE DEPOT PAR ABLATION LASER

I.2.1. Méthode générale

La croissance de couches minces par déposition laser est une méthode simple à mettre en oeuvre mais relativement récente. Bien qu'utilisée pour la première fois dans les années soixante, cette technique n'a réellement pris son essor que depuis les années quatre-vingts; ceci étant lié en grande partie à l'évolution des lasers disponibles (16).

Le dépôt est réalisé à l'intérieur d'une chambre à vide dans laquelle il est possible d'introduire des gaz tels que l'oxygène (celui-ci permet de contrôler le dépôt des espèces volatiles et de conserver ainsi la bonne stoechiométrie) à des pressions partielles relativement élevées (figure 1).

Un faisceau issu d'un laser pulsé entre par une fenêtre de quartz et est focalisé, à l'aide d'une lentille, sur le matériau source encore appelé la cible. L'énergie apportée par les photons permet l'évaporation de quelques centaines d'angströms à la surface du solide créant ainsi une

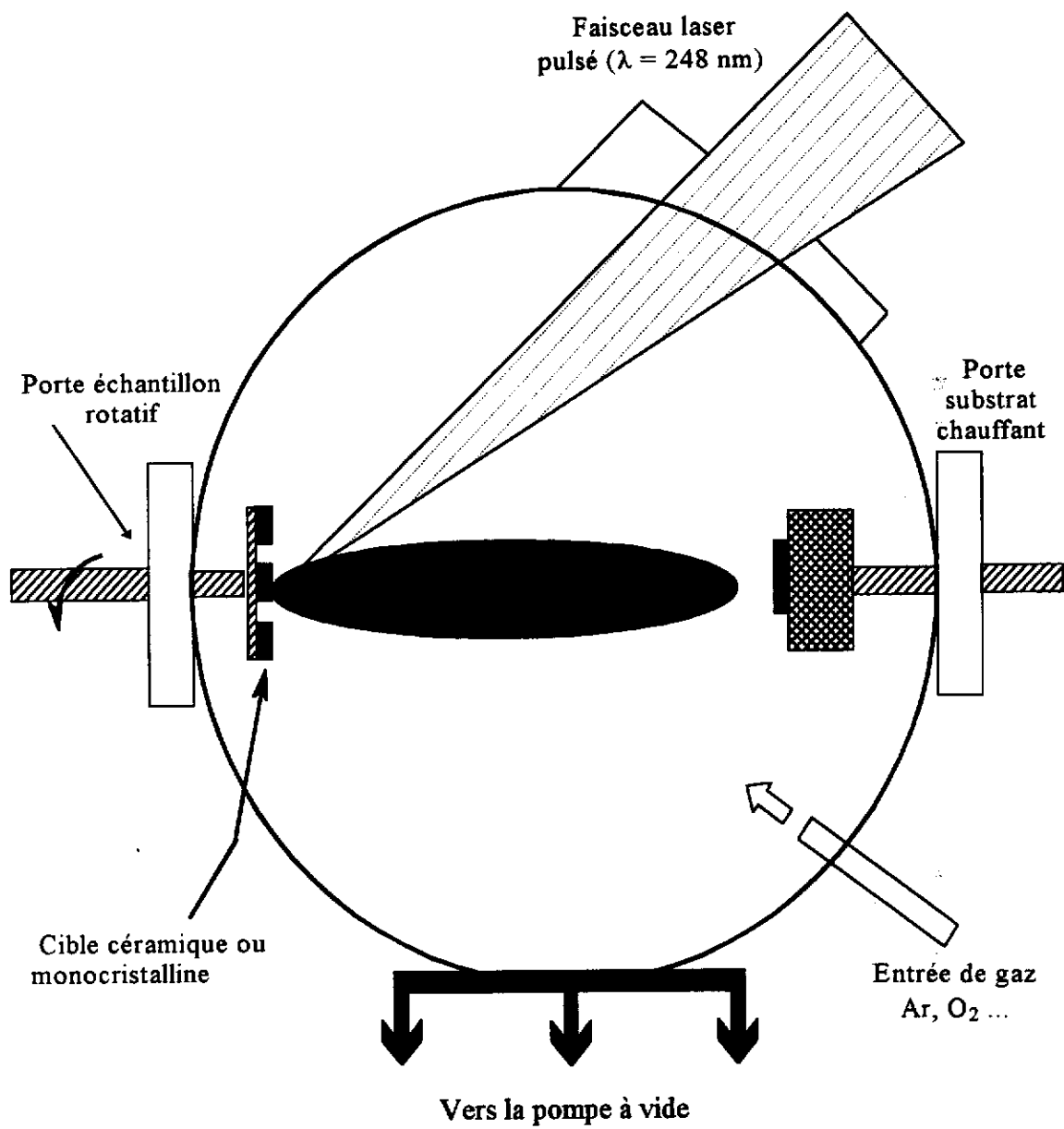


Figure 1 - Schéma de la chambre de croissance

plume de particules. Ces particules, qui peuvent aussi bien être des atomes neutres, des ions ou des molécules, possédant une certaine énergie cinétique, peuvent se déposer sur le substrat. Ce dernier est en général chauffé afin d'augmenter l'énergie des particules incidentes permettant ainsi leur déplacement à la surface du substrat ; le but est d'améliorer les propriétés des couches déposées.

La simplicité apparente de mise en application de ce type de croissance ne doit pas occulter la complexité des phénomènes physiques entrant en jeu lors de la croissance (17), notamment au niveau de l'interaction au cours de l'ablation entre le solide et le faisceau laser. Ceux-ci sont encore loin d'être connus et donc maîtrisés. Parmi les facteurs influant sur le dépôt, nous pouvons citer la longueur d'onde du laser utilisé pour l'ablation, la densité d'énergie apportée à la cible, la distance entre le substrat et la cible, la pression du gaz et la température du substrat. Mais le fait est que l'ablation laser a déjà permis de synthétiser des couches de matériaux aussi divers que les supraconducteurs (YBaCuO), les ferroélectriques (PZT), les ferrites (Fe_2O_3)... Ces exemples font ressortir l'un des avantages de la croissance par ablation laser, à savoir, la possibilité de reproduire avec fidélité dans la couche la composition de la cible, même si celle-ci est complexe.

1.2.2. Montage expérimental

Le laser utilisé pour la croissance des films de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ est un laser excimer KrF (Lambda Physik LPX300). Les pulses émis ont une longueur d'onde de 248 nm, une largeur totale à mi-hauteur de 30 ns et une fréquence pouvant aller de 1 à 10 Hertz. L'énergie incidente sur la cible est, après focalisation par la lentille, d'environ 1-2 J/cm^2 . Pour une fréquence de 1 Hz, les vitesses de croissance ainsi obtenues sont de l'ordre de 2 $\text{Å}/\text{pulse}$ soit 120 $\text{Å}/\text{mn}$.

Le matériau source est placé sur un support rotatif permettant la mise en place simultanée de quatre échantillons. Ceci s'avère très utile lors de la croissance de couches dopées ou de multicouches.

L'angle entre le faisceau laser et la surface de la cible est de 45° . La plume de particules est alors émise à 90° de cette surface.

Le substrat est, quant à lui, placé sur un support chauffant permettant des températures de 30 à 900 $^\circ\text{C}$. Il est collé sur son support à l'aide de pâte d'argent qui est retirée après croissance avec HNO_3 dilué.

Pour toutes les expériences, la distance entre substrat et cible a été maintenue constante à 6 cm.

La croissance se déroule en quatre grandes étapes:

- après avoir mis en place les porte-échantillons contenant le matériau source et le substrat, un vide poussé de 10^{-7} T est établi à l'intérieur de l'enceinte. Simultanément, le substrat est mis en chauffe jusqu'à la température désirée.

- après stabilisation de la pression et de la température, l'oxygène est introduit jusqu'à une pression de quelques dizaines de mT.

- avant la croissance, le porte-échantillon de la cible est ajusté de façon à optimiser l'alignement du faisceau laser. La fenêtre de protection, placée devant le substrat jusqu'à présent, est retirée et ainsi débute le dépôt. Le faisceau laser est coupé après un temps qui est fonction de l'épaisseur souhaitée pour le film.

- la dernière étape consiste à refroidir le substrat (10 °C/min.) jusqu'à l'ambiante, sous une pression d'oxygène de 500 T.

I.3. Conditions de croissance des films $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

I.3.1. Matériaux sources

Les couches déposées sont des couches de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ non dopé. Le matériau source est un bloc monocristallin issu d'un cristal de BGO synthétisé par la méthode Czochralski (décrite dans la partie A) au sein du laboratoire de Chimie du Solide de Bordeaux. Une expérience a été réalisée à partir d'une pastille de BGO d'un mélange en quantités stoechiométriques des oxydes de Bi_2O_3 et GeO_2 fritté pendant plusieurs heures à la température de 800 °C. La couche mince synthétisée à partir de ce type de pastille ne présente pas de différences notables avec celles préparées dans les mêmes conditions à partir du monocristal de BGO.

I.3.2. Substrat

Le substrat doit répondre à plusieurs critères afin d'obtenir à la fois une couche épitaxiée mais aussi un ensemble substrat/film compatible avec les applications potentielles. En l'occurrence, dans le cas des couches de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, le substrat désiré doit:

- être bon marché et facilement disponible tant en surface qu'en qualité cristalline.

- ne pas réagir chimiquement avec BGO dans le domaine de température utilisé.

- avoir un coefficient d'expansion thermique relativement proche de celui de BGO afin d'éviter la formation de fissure lors du refroidissement post croissance.

- avoir une structure et un paramètre de maille proches de la couche à déposer.

- être transparent dans le domaine de longueur d'onde utile pour le matériau soit pour BGO, dans le visible (400-800 nm).

- posséder un indice de réfraction plus faible que celui du matériau, si l'utilisation en tant que guide d'ondes est envisagée.

Dans notre cas, le choix s'est porté sur le saphir Al_2O_3 α ou corindon. Ce matériau est transparent dans le visible. De plus, il possède un indice de réfraction qui varie entre 1,7-1,8 dans les longueurs d'onde comprises entre 300 et 1000 nm (18) ; indice largement inférieur à celui de BGO qui, dans ce domaine, varie entre 2,5 et 2,8.

Le saphir cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace R_{3C} ; il est toutefois possible de le décrire par une maille hexagonale de paramètres $a = 4,8 \text{ \AA}$ et $c = 13 \text{ \AA}$ (19). Le plan de coupe du substrat est $(\bar{1}\bar{1}02)$ encore appelé plan-r. Suivant cette orientation, il existe une distance de 5.11 \AA entre atomes ce qui est un bon multiple du paramètre de la maille cubique centrée de BGO qui est de 10.14 \AA (figure 2), (20). L'orientation attendue pour les couches de BGO déposées sur un tel substrat est donc (001). L'épaisseur des lamelles de Al_2O_3 α utilisées comme substrat est de 500 \mu m . Avant dépôt, elles sont nettoyées successivement avec du trichloroéthylène, de l'acétone puis du méthanol et séchées à l'air comprimé.

I.3.3. Optimisation des paramètres de croissance: pression partielle d'oxygène et température du substrat

Tous les paramètres de croissance qui permettent de contrôler la stoechiométrie et la qualité cristalline des couches ont été fixés au préalable en raison des moyens disponibles (laser, dimension de la chambre à vide) (voir paragraphe I.2.2.), exceptées la pression partielle d'oxygène et la température du substrat. Nous avons fait varier ces deux paramètres afin de les optimiser, c'est à dire afin d'obtenir des couches stoechiométriques et monocristallines. Après chaque croissance, ces deux propriétés ont été étudiées à l'aide de différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie par diffusion de Rutherford, le phénomène de canalisation et les microscopies électroniques. Le principe de ces techniques et les résultats correspondants aux films seront présentés dans le chapitre II.

La figure 3 représente la morphologie des films préparés en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température du substrat. Les points importants à retenir de ce schéma sont les suivants :

- pour des pressions d'oxygène inférieures à 1 mT, les couches présentent une déficience en bismuth qui est due à une réévaporation de ce dernier.
- de même, pour des pressions supérieures à 100 mT, un déficit en bismuth est observé.

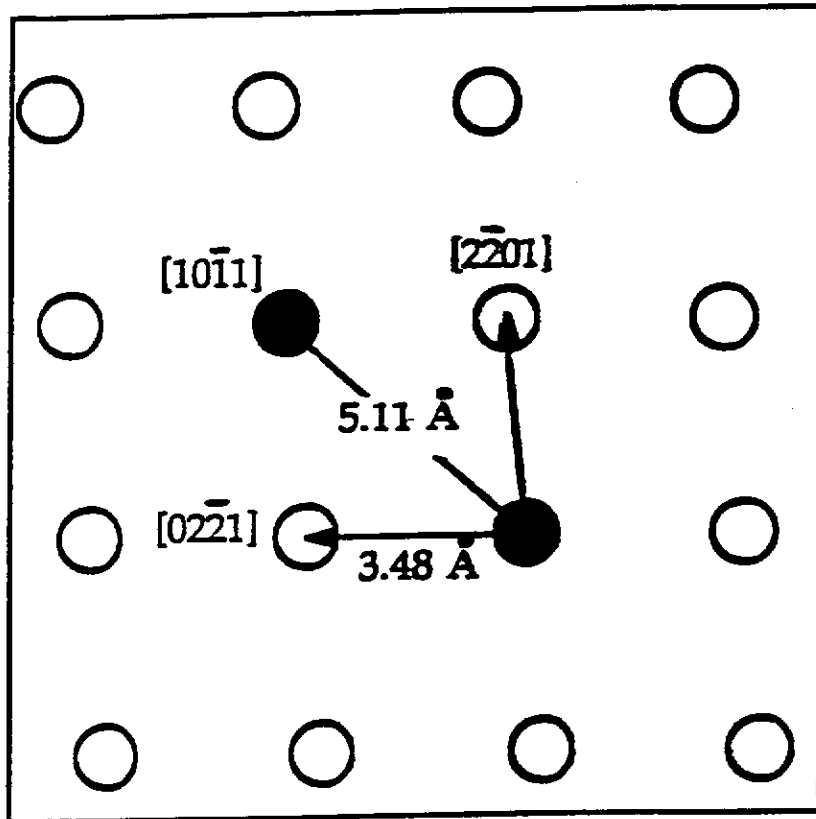


Figure 2 - Projection de la maille de Al_2O_3 suivant $[1\bar{1}02]$

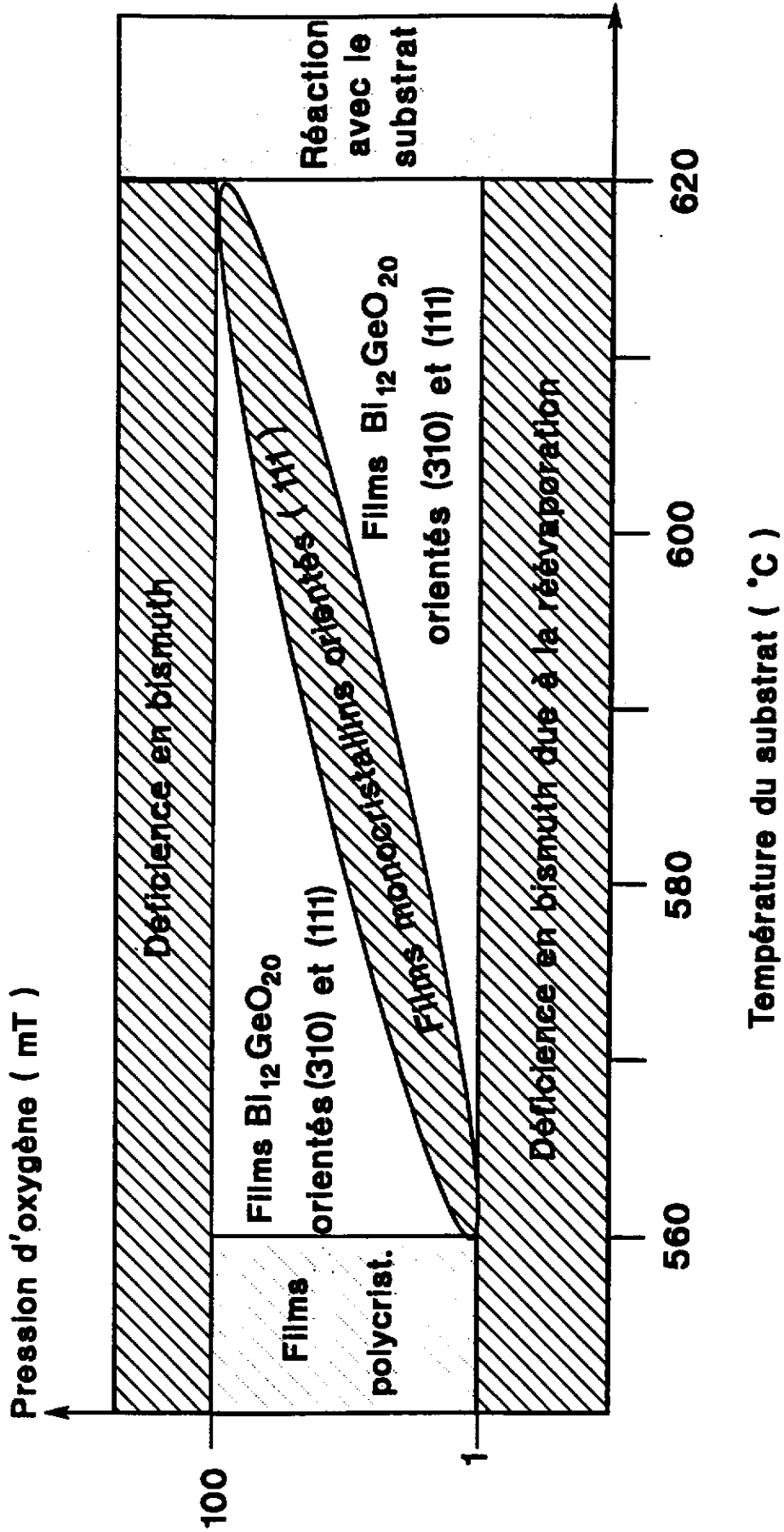


Figure 3 - Diagramme PO_2 et T_{subs}

- pour une température du substrat trop faible ($< 560\text{ °C}$), les couches sont polycristallines. L'énergie thermique apportée est insuffisante pour permettre un arrangement correct des atomes.

- pour des températures trop élevées, une réaction entre le substrat et la couche a lieu.

- le domaine pour lequel les films synthétisés sont stoechiométriques s'avère relativement étroit : $1\text{ mT} < P_{\text{O}_2} < 100\text{ mT}$ et $560\text{ °C} < T_{\text{subs}} < 620\text{ °C}$. Il est à noter que ce domaine de température est en bon accord avec celui trouvé par d'autres auteurs qui ont utilisé le même type de technique de croissance (13, 14).

Le domaine où les films sont de bonne composition et, de plus, monocristallins est très fin (21, 22).

I.4. CONCLUSION

Ce chapitre avait pour objet de décrire la méthode de déposition par laser pulsé et, plus précisément, les conditions expérimentales nécessaires à la croissance de couches minces stoechiométriques et monocristallines de BGO. Les différentes caractérisations physiques effectuées sur ces couches sont développées au chapitre suivant.

Bibliographie
Chapitre I

- (1) Liquid-phase epitaxial growth of BSO single-crystal film: a new optically activated optical switch
K. Tada, Y. Kuhara, M. Tatsumi and T. Yamaguchi
Applied Optics, 21, n°16, 2953-2959, (1982)

- (2) Synthesis and study of the optical and photoelectric properties of heteroepitaxial films of bismuth titanate and gallate
A.D. Bondarev, N.I. Katsavets, I.E. Kudrik; E.I. Leonov and S.E. Khabarov
Sov. Tech. Phys. Lett., 11, n°6, 296-298, (1985)

- (3) The growth of single crystalline waveguiding thin films of piezoelectric Sillénites
A. Ballman, H. Brown, P.K. Tien and R. J. Martin
J. Cryst. Growth, 20, 251-255, (1973)

- (4) Optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ epitaxial waveguides on a $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ substrate
E.I. Leonov, S.E. Khabarov, M.S. Vershinin, V.A. Gusev, V.M. Orlov and L.G. Khokha
Sov. Phys. Tech. Phys., 30, n°11, 1307-1308, (1985)

- (5) Epitaxial growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ films by chemical vapor deposition
Y. Nagao and Y. Mimura
Japanese Journal of Applied Physics, 24, n°12, L954-L955, (1985)

- (6) Vapor growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and BiOCl
V.J. Silvestri, T.O. Sedgwick and J.B. Landermann
J. Cryst. Growth, 20, 165-168, (1973)

- (7) Growth and characterization of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ films by metalorganic chemical vapor deposition
Y. Nagao and Y. Mimura
IEEE Journal of Quantum Electronics, QE23, n°12, 2152-2158, (1987)

- (8) Structures and optical properties of rf-sputtered $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ films
T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa
J. Electrochem. Soc., 23, 94-96, (1976)
- (9) RF-sputtered epitaxial films of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ on $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ for optical waveguiding
T. Mitsuyu, K. Wasa and S. Hayakawa
J. Cryst. Growth, 41, 151-156, (1977)
- (10) Investigation of localized levels in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ thin films
M.A. Osman
Indian Journal of Pure and Applied Physics, 28, 724-726, (1990)
- (11) Infrared spectra of thin films of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
W. Wojdowski
Phys. Stat. Sol. (b), 123, K101-K104, (1984)
- (12) Structures and electrical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ thin films prepared by ECR
Plasma Sputtering
K. Nomura and H. Ogawa
J. Electrochem. Soc., 138, n°12, 3696-3700, (1991)
- (13) Electro-optic effects of electron cyclotron resonance plasma sputtered $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
thin films on sapphire
K. Nomura and H. Ogawa
J. Appl. Phys., 70, n°6, 3234-3238, (1991)
- (14) Epitaxial growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ thin films optical waveguides using excimer laser
ablation
K.E. Youden, R.W. Eason, M.C. Gower and N.A. Vainos
Appl. Phys. Lett., 59, n°16, 1929-1931, (1991)
- (15) Trends in liquid phase epitaxy
J.C. Brice
Crystal growth and materials, edited by E. Kaldis and H.J. Scheel, (1976)
- (16) Pulsed laser deposition
MRS Bulletin, XVII, n°2, (1992)

- (17) **Physics of in-situ laser deposition of superconducting thin films**
H.S. Kwok, D.T. Shaw, Q.Y. Ying, J.P. Zheng, S. Witanachchi, E. Petrou and H.S. Kim
SPIE, 1187, Processing of films for High Tc Superconducting Electronics, 161-171, (1989)
- (18) **Refraction and dispersion of synthetic sapphire**
L.H. Malitson
Journal of the Optical Society of America, 52, n°12, 1377-1379, (1962)
- (19) **A structural investigation of Al₂O₃ at 2170 K**
N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo and S. Iwai
Acta Cryst. , B36, 228-230, (1980)
- (20) **Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide Bi₄GeO₂₀**
S.C. Abrahams, P.B. Jamieson and J.L. Bernstein
The Journal of Chemical Physics, 47, n°10, 4034-4041, (1967)
- (21) **Epitaxial growth and optical properties of BGO single crystalline thin films deposited on (1 $\bar{1}$ 02) Al₂O₃ substrate by the pulsed laser deposition (P.L.D.) technique**
V. Chevrier, A. Inam, S. Etemad, D. Harris and J.C. Launay
Photorefractive materials, effects and devices
Topical meeting, Kiev (1993)
Proceedings (en cours de parution)
- (22) **Epitaxial growth of BGO single crystalline thin films for artificially engineered photorefractive media**
A. Inam, V. Chevrier, S. Etemad, B. Wilkens, K. Rastani, D. Reitze, D. Harris, J.C. Launay and T. Sands
Applied physics letters (sous presse)

Chapitre II

Caractérisations physiques des couches minces de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ déposées sur un substrat de saphir orienté suivant $[1\bar{1}02]$

La détermination des conditions optimales de croissance des films de BGO nécessite, qu'après chaque synthèse, la qualité de la couche obtenue soit contrôlée ; ceci afin d'orienter le choix des paramètres pour les croissances futures. Pour cela, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées permettant de connaître la composition, l'épaisseur, la qualité cristalline et la morphologie des couches.

II.1. SPECTROSCOPIE PAR DIFFUSION DE RUTHERFORD (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROSCOPY : R.B.S.) ET PHENOMENE DE CANALISATION

II.1.1. But

Cette technique, nécessitant un appareillage assez conséquent, a l'avantage de fournir à elle seule et rapidement plusieurs renseignements sur les propriétés physiques des couches. Elle permet d'en déterminer la composition, donc de vérifier la stoechiométrie et de calculer leur épaisseur. Le phénomène de canalisation, lui, a pour objet de caractériser la qualité cristalline du matériau déposé.

II.1.2. Principe (1)

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de particules accélérées, en l'occurrence des ions He^{++} d'énergie 2.2 MeV, sur l'échantillon selon un certain angle d'incidence. Certaines de ces particules entrent en collision avec les atomes constituant le film à la surface ou à l'intérieur et sont rétrodiffusées (figure 1a). Un détecteur permet de les collecter et de les trier selon leurs énergies. Un spectre du taux de particules rétrodiffusées χ en fonction de l'énergie est ainsi obtenu (voir exemple figure 1b).

La rétrodiffusion est un processus de collision élastique entre deux corps pour lequel le transfert d'énergie peut se calculer à partir des lois de conservation de l'énergie et du moment. Ainsi, l'énergie des particules rétrodiffusées dépend à la fois de la masse et de la profondeur des atomes avec lesquels elles sont entrées en collision. En pratique, la nature des différents éléments présents est obtenue par analyse de la position en énergie des pics. L'épaisseur de la couche est calculée à partir de la largeur de ces pics et la proportion de chaque élément, donc la composition du film, est donnée par la surface relative de ces pics.

Le phénomène de canalisation est un cas particulier de la méthode précédente. Pour des solides cristallins, il existe un angle particulier d'incidence du faisceau de particules pour lequel

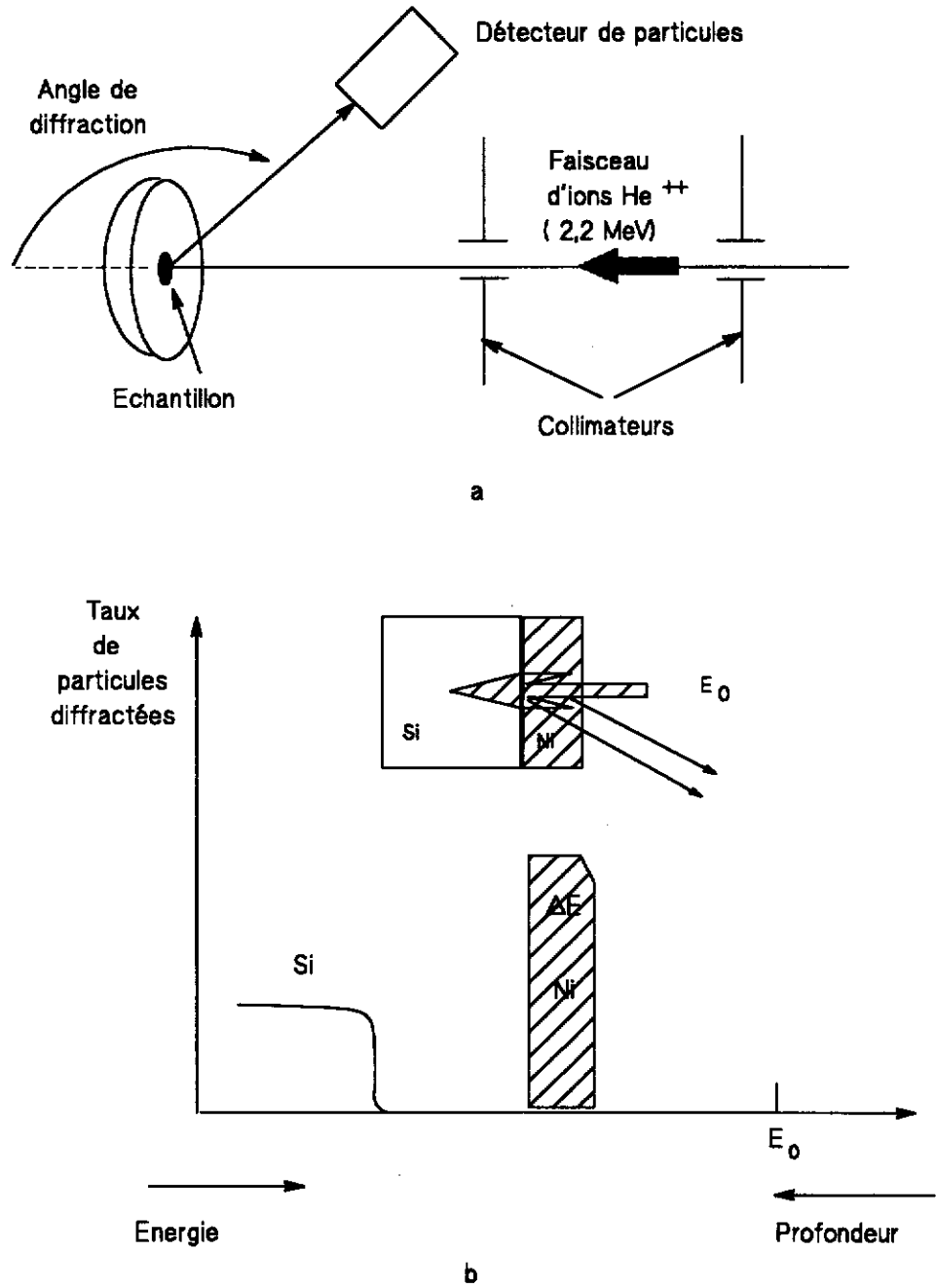


Figure 1 - Schéma de principe de la RBS (a)
Exemple d'un spectre de RBS pour un film de Ni/Si (b)

la direction de propagation des ions He^{++} coïncide avec un axe cristallographique du matériau (figure 2). Les particules chargées pénétrant dans la couche peuvent être canalisées c'est à dire que leur trajectoire peut être guidée par des collisions successives le long des rangées ou des plans sur lesquels elles rebondissent. La probabilité d'interaction, donc le nombre de particules rétrodiffusées, diminuent. Le taux de comptage est, dans ce cas là, plus faible que pour une incidence quelconque du faisceau. Le degré de cristallinité peut être exprimé quantitativement par le taux minimum χ_{\min} défini comme le rapport des taux de comptage obtenus pour les deux types de configuration ; faisceau aligné et non aligné.

II.1.3. Spectres de diffusion de Rutherford des couches de BGO déposées sur le saphir

La figure 3 représente les spectres R.B.S. expérimental et simulé d'une couche de BGO déposée sur du saphir. La courbe simulée correspond au cas où le film a la composition stoechiométrique $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$; le paramètre épaisseur restant le paramètre à ajuster. Du fait de la faible masse des éléments constituant le substrat (O : 16 g.mol^{-1} , Al : 27 g.mol^{-1}), la rétrodiffusion due à celui-ci est facilement séparable de celle imputable au film (Bi : 209 g.mol^{-1} , Ge : 72,6 g.mol^{-1}). L'accord entre courbes expérimental et simulée démontre bien la stoechiométrie du film et permet d'en estimer l'épaisseur ; soit pour ce film 2000 Å.

Sur cette figure est aussi rapporté le spectre caractéristique du phénomène de canalisation. Le χ_{\min} calculé est de 4 %; ce qui indique une très grande qualité cristalline. Des valeurs similaires ont été observées pour des films d'épaisseurs différentes préparés dans les mêmes conditions de pression d'oxygène et de température du substrat (figure 4).

Il est bien entendu que ce type de spectres n'a été obtenu que dans le domaine de pression et de température optimaux (voir paragraphe I.3.3.). Pour des paramètres autres, il y a écart entre spectres expérimental et simulé si le film n'est pas stoechiométrique, et une valeur de χ_{\min} beaucoup plus élevée est observée si le film est non cristallin. Les spectres correspondants n'ont pas été présentés ici.

L'étude par RBS a été l'étude préliminaire à toute autre caractérisation et a permis d'orienter le choix des paramètres de croissance et donc de les optimiser. Par la suite, seuls les films de composition stoechiométrique ont fait l'objet d'études complémentaires.

II.2. DIFFRACTION DES RAYONS X

II.2.1. But

La diffraction par les rayons X permet la vérification du caractère monphasé de la couche, le calcul du paramètre de maille et la détermination de l'orientation des films.

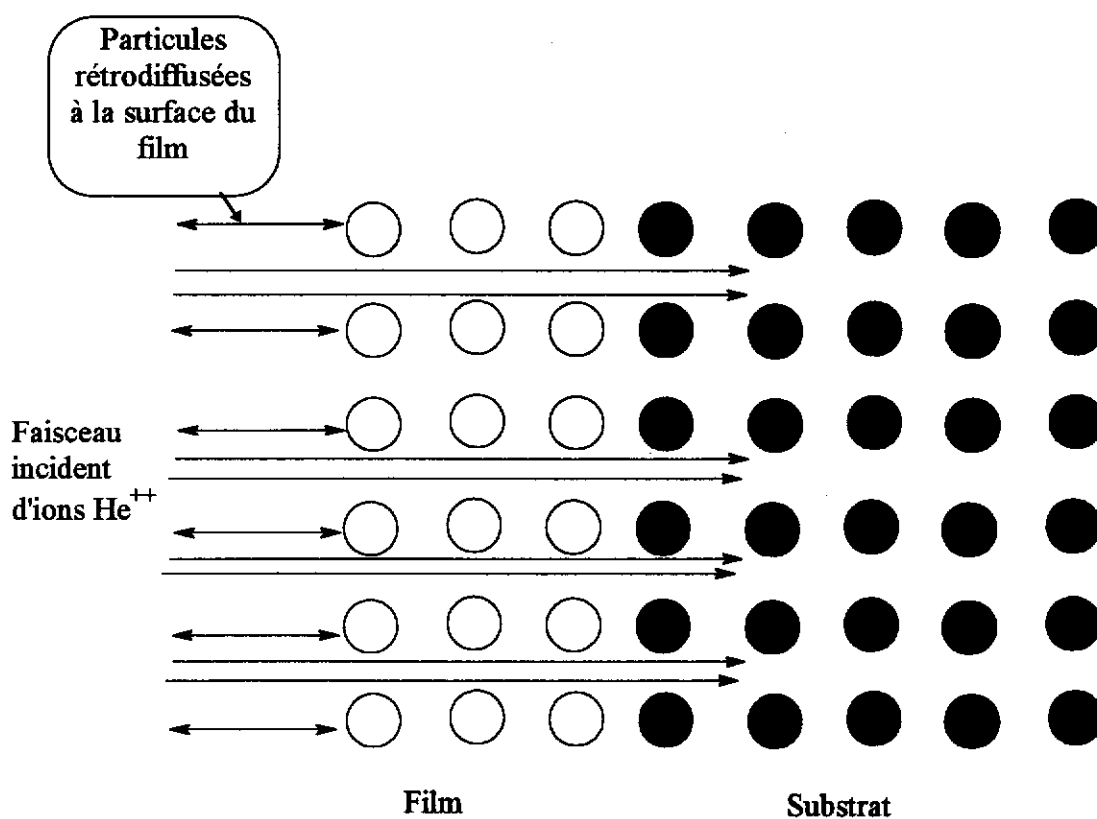


Figure 2 - Principe du phénomène de canalisation

Taux normalisé

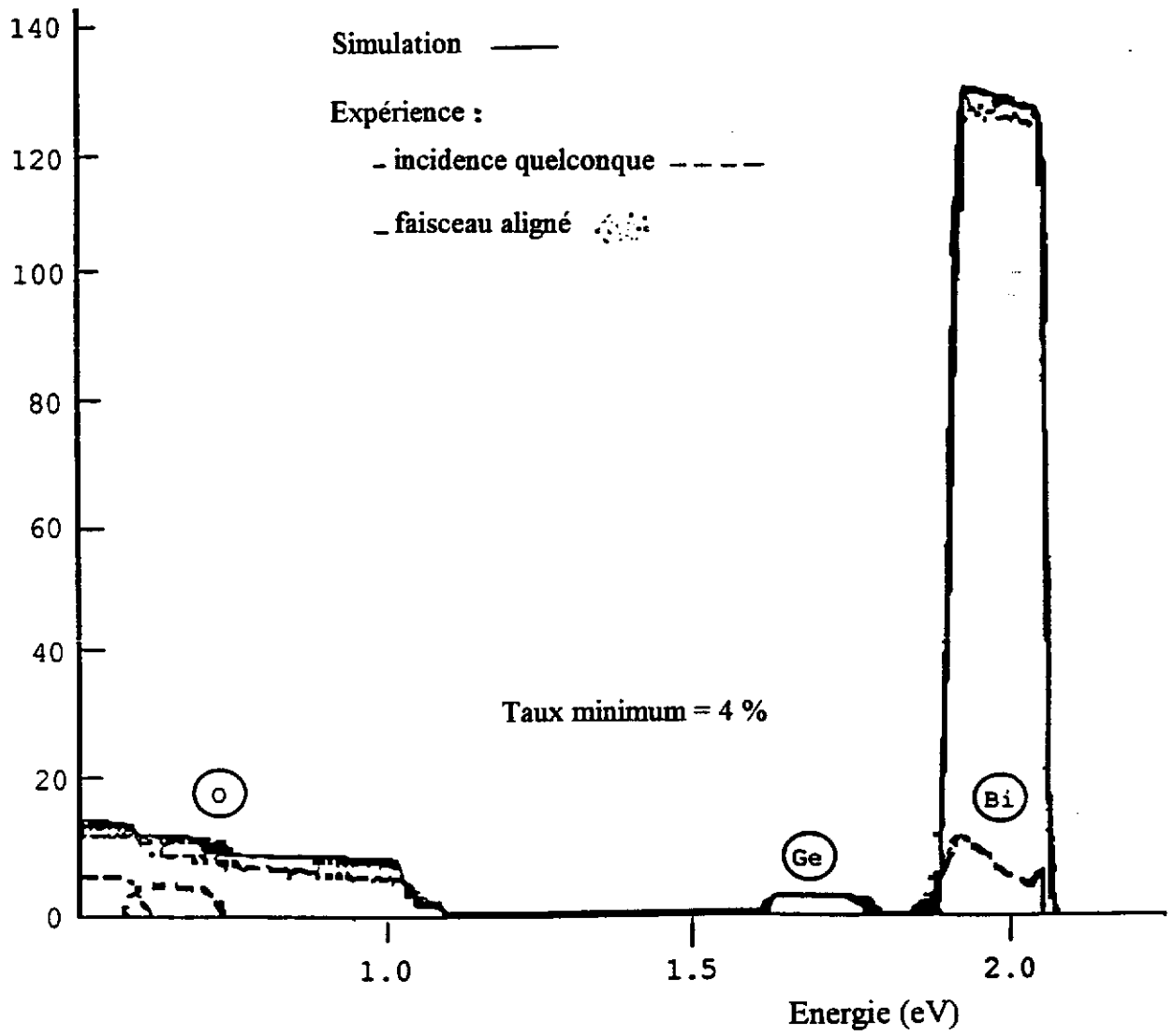


Figure 3 - Spectres RBS d'un film BGO/Al₂O₃

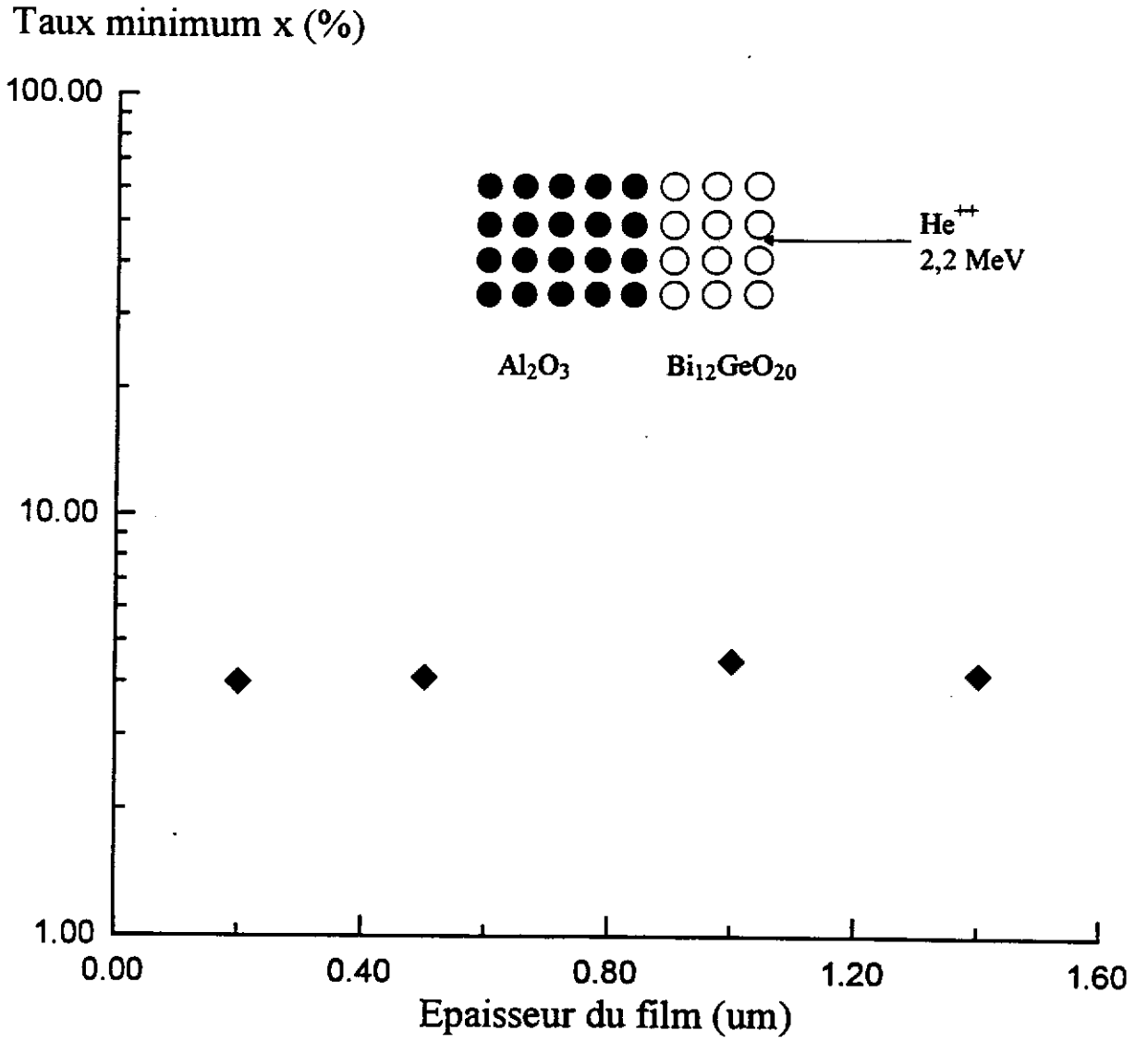


Figure 4 - Variation de χ_{\min} en fonction de l'épaisseur du film

II.2.2. Principe et appareillage

L'étude par diffraction des rayons X fait appel à la loi bien connue de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ (d : distance entre plans réticulaires, θ : angle de diffraction, λ : longueur d'onde du faisceau incident, n : entier) qui caractérise la condition d'interférence constructive des rayons X diffractés par les plans atomiques du matériau. Nous avons utilisé un diffractomètre Philips à quatre cercles. L'échantillon peut donc être orienté en contrôlant les quatre angles χ , φ , θ , 2θ , (figure 5). Dans notre cas, nous avons optimisé la valeur de ces angles afin de nous aligner sur l'axe cristallographique du substrat soit l'axe $[1\bar{1}02]$ du saphir. La longueur d'onde du faisceau incident est celle de la raie $K\alpha$ du cuivre à savoir $1,54178 \text{ \AA}$. La radiation est générée par un courant électrique de 15 kV et 5 mA. La largeur des fentes utilisées à l'entrée du détecteur est de 0,1 mm. Les informations obtenues avec cette géométrie de type Bragg-Brentano concernent les axes perpendiculaires au plan de l'échantillon.

II.2.3. Résultats

A titre d'exemple, à la figure 6, sont représentés trois spectres de diffraction X (" θ - 2θ scan") correspondant à trois films préparés dans les mêmes conditions de pression d'oxygène mais pour trois températures différentes du substrat. Sur tous ces spectres, les pics correspondants à la diffraction des plans $(1\bar{1}02)$ et $(2\bar{2}04)$ du saphir apparaissent aux angles $2\theta = 25,586^\circ$ et $2\theta = 52,552^\circ$ respectivement (2). Au fur et à mesure que la température de chauffe du substrat augmente, nous passons d'une couche polycristalline (figure 6a), à une couche possédant deux directions préférentielles de croissance $[310]$ et $[111]$ (figure 6b), à, enfin, une couche monocristalline orientée $[111]$ (figure 6c).

Contrairement à ce que nous pouvions penser lors du choix du substrat, les couches monocristallines de BGO ne croissent donc pas suivant $[001]$ mais $[111]$.

BGO cristallisant dans le système cubique, il est possible de remonter au paramètre de maille à partir des différents spectres. Nous trouvons une valeur moyenne du paramètre a de $10,119 \text{ \AA}$ qui est légèrement inférieure à celle d'un monocristal de BGO qui est de $10,145 \text{ \AA}$ (3).

Pour ces films monocristallins, nous avons aussi effectué les balayages suivant l'angle θ (les courbes obtenues sont appelées "rocking curves") autour du pic de diffraction principal du film. Pour cela, les angles χ , φ , 2θ , sont fixés ; seul l'angle θ varie autour de $30,6^\circ$, angle de diffraction du plan (222) de BGO. La largeur totale à mi-hauteur (FWMH) de ces courbes de $0,3^\circ$ ($\pm 0,03^\circ$) (figure 7) confirme la bonne qualité cristalline des couches déposées.

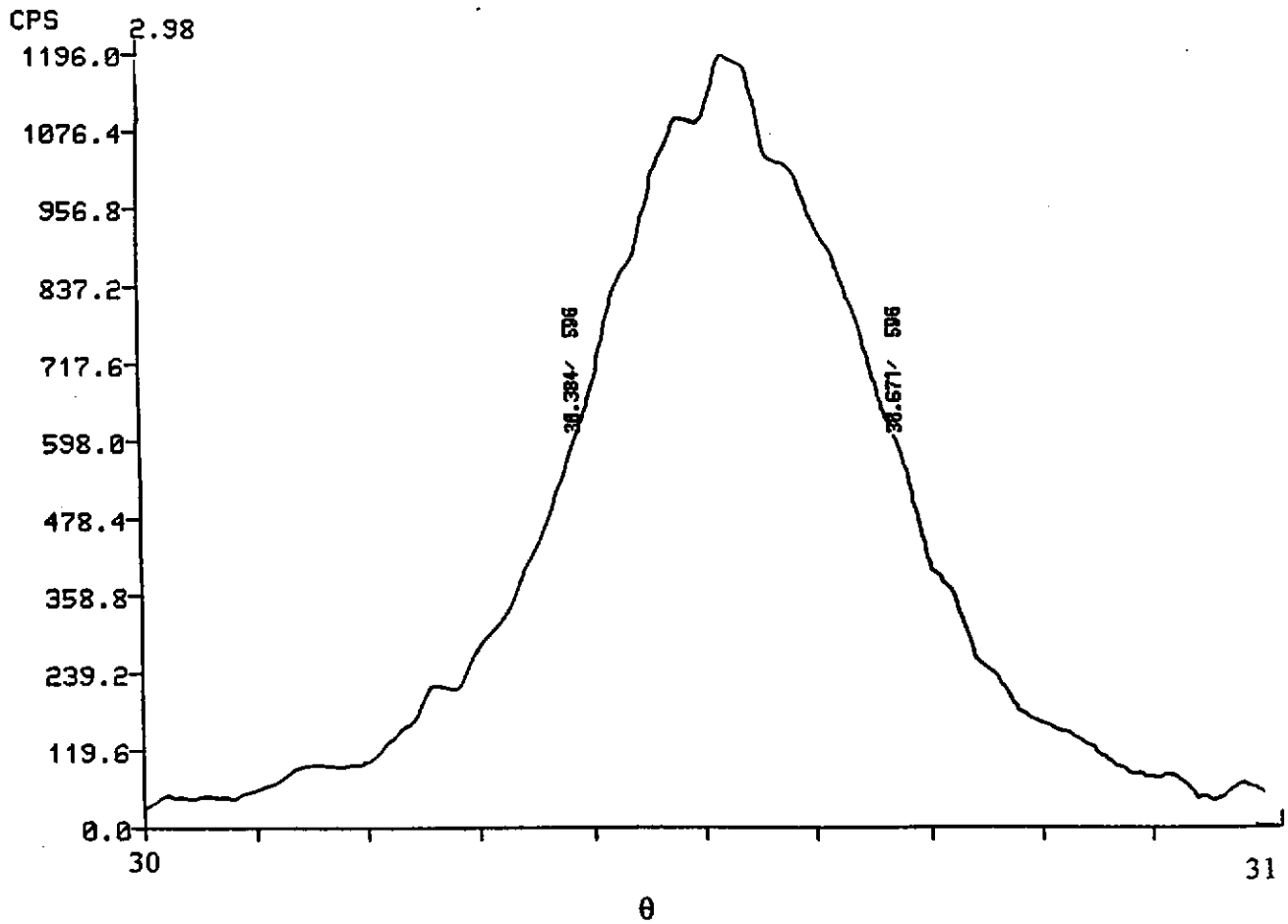


Figure 7 - Rocking curve correspondant
au pic de diffraction du plan (222) de BGO ($\theta_{\max} = 30,6^\circ$)

II.3. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION (M.E.T.)

II.3.1. But

La microscopie électronique par transmission fournit des images d'une très haute résolution, à l'échelle atomique. Il est donc possible d'observer les défauts structuraux, les joints de grain, la qualité de l'interface entre le substrat et le film. L'avantage de la microscopie électronique par transmission est de fournir une image de la structure de l'échantillon dans l'espace réel avec une gamme de grossissement allant de 100 à plus d'un million de fois mais aussi de sonder localement l'arrangement des atomes par diffraction électronique. Ces clichés de diffraction donnent l'orientation des couches et permettent de confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X.

II.3.2. Principe (4)

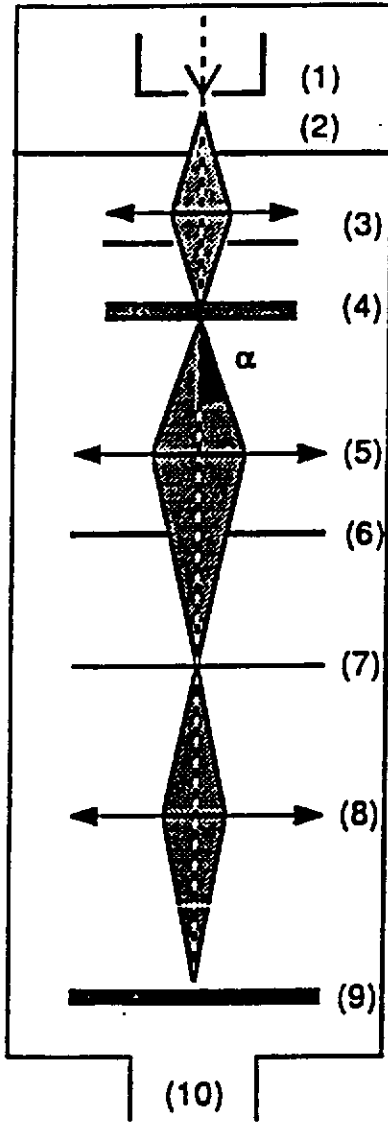
La microscopie électronique utilise une série de lentilles magnétiques afin de focaliser un faisceau d'électrons qui est accéléré par une haute tension, à travers l'échantillon et ceci sous vide. L'image obtenue est stigmatique, c'est à dire que chacun de ses points correspond à un seul point de l'échantillon (figure 8).

L'appareil utilisé est un JEOL 4000 FX fonctionnant à une tension de 400 kV et dont la constante de caméra utilisée pour l'enregistrement du cliché de diffraction est de 1,5 nm * mm.

II.3.3. Résultats

Peu de couches ont fait l'objet d'une étude par microscopie électronique par transmission, et ceci à cause de la difficulté à préparer les échantillons. L'épaisseur requise pour cette analyse ne doit pas excéder quelques centaines d'angströms, afin de permettre aux électrons d'être transmis sans subir de diffusion inélastique. Cette technique peut donc être considérée comme destructive et n'autorisant plus aucune autre caractérisation.

Les figures 9 et 10 représentent la coupe transversale d'un échantillon pour deux grossissements différents. L'image à faible grossissement permet d'avoir un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de BGO déposée sur la lamelle de saphir. Dans ce cas précis, elle est de l'ordre de 3000 Å ; valeur qui concorde avec celle obtenue par RBS. Le deuxième cliché donne l'arrangement des atomes. Aucun joint de grain n'est visible. La transition substrat/film est progressive et uniforme. L'arrangement atomique apparaît uniforme, confirmant là la bonne



- (1) Source d'électrons à un potentiel V_0
- (2) Anode
- (3) Système de focalisation
- (4) Echantillon
- (5) Lentille
- (6) Diaphragme
- (7) Plan image
- (8) Lentilles
- (9) Ecran fluorescent ou film photographique
- (10) Pompes à vide

Figure 8 - Schéma de principe du microscope électronique par transmission (M.E.T.)



Figure 9 - Image de microscopie électronique par transmission d'une coupe transversale d'un film de BGO (faible grossissement)

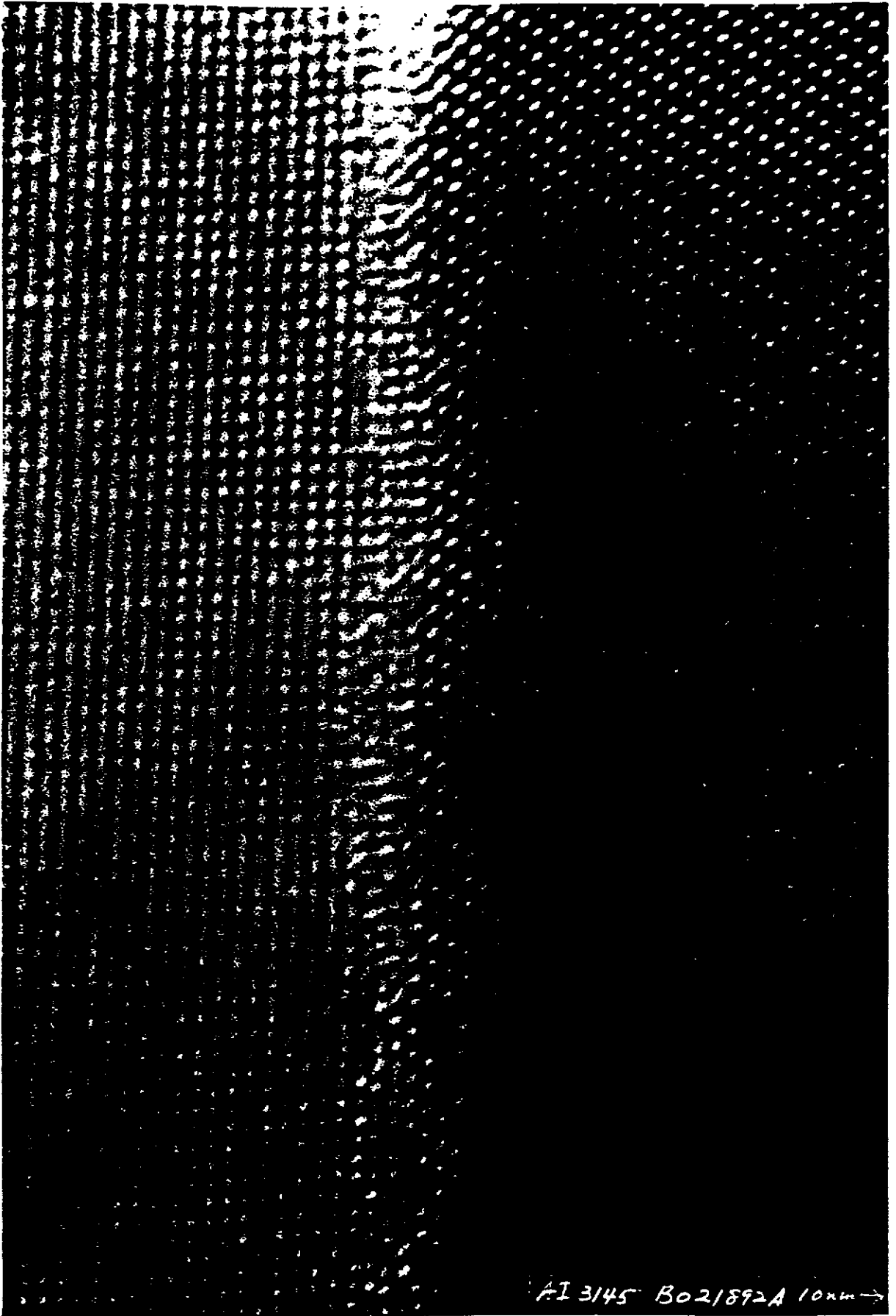


Figure 10 - Image de microscopie électronique par transmission
d'une coupe transversale d'un film de BGO (haute résolution)

crystallinité du film.

Celle-ci est aussi mise en évidence dans le cliché de diffraction électronique présenté à la figure 11. L'indexation des spots fournit l'orientation de la couche par rapport au substrat. Tout comme par diffraction des rayons X, l'axe de croissance (c'est à dire l'axe parallèle à la direction $[1\bar{1}02]$ du saphir) s'avère être $[111]$.

II.4. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B.)

II.4.1. But

La microscopie électronique à balayage permet l'analyse de l'état de surface des échantillons.

II.4.2. Principe (5)

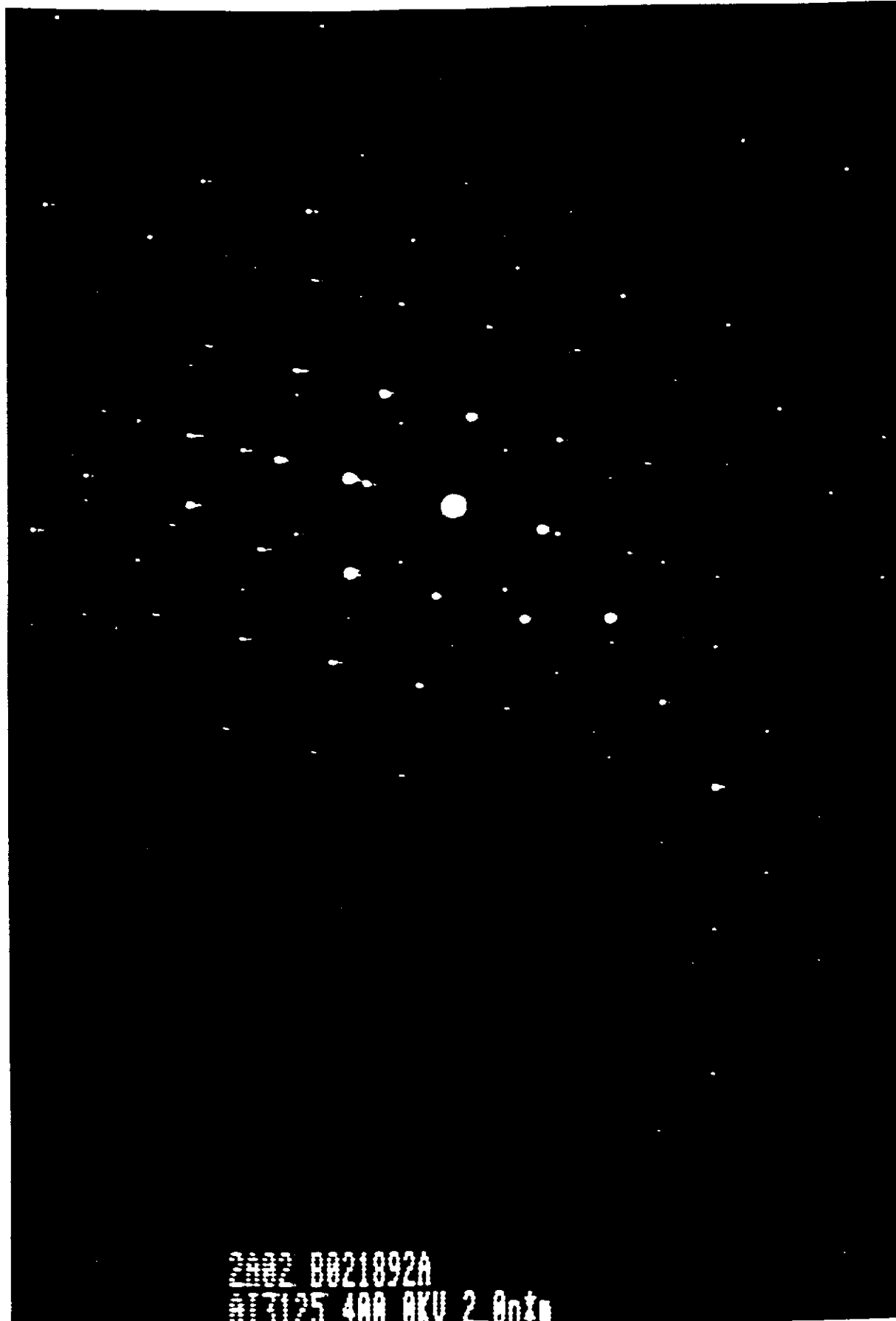
L'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons focalisés très finement et qui balaie la surface du solide. L'impact des électrons entraîne l'émission d'électrons secondaires à des énergies caractéristiques. L'amplitude du signal collecté renseigne sur la topographie de la surface.

L'appareil utilisé est le modèle S-800 d'Hitachi dont la résolution est de 20 Å environ (6).

La microscopie électronique à balayage contrairement à celle par transmission (MET), ne nécessite en principe aucune préparation préalable de l'échantillon. Toutefois, si le matériau étudié possède une conductivité électrique surfacique trop faible, l'émission électronique, donc l'image, peuvent en être altérées; du fait de la concentration locale des charges électriques. Bien que BGO soit un pauvre conducteur, nous avons réussi à obtenir des images de qualité correcte. Nous avons, dans tous les cas, voulu éviter de recouvrir les films d'une couche conductrice - qui est la solution au problème évoqué précédemment - l'échantillon devenant de ce fait presque inutilisable pour d'autres caractérisations.

II.4.3. Résultats

Les figures 12a et 12b illustrent les deux types de morphologie caractéristiques observés pour des films BGO/ Al_2O_3 stoechiométriques et monocristallins. Aucune différence n'a été notée entre les films préparés sous des pressions et/ou des températures de substrat différentes (toujours en restant dans le domaine de stoechiométrie et de monocristallinité). Les variations d'état de surface apparaissent avec le changement d'épaisseur.



2002 B021892A
017125 400 OKU 2 00x0

Figure 11 - Cliché de diffraction électronique

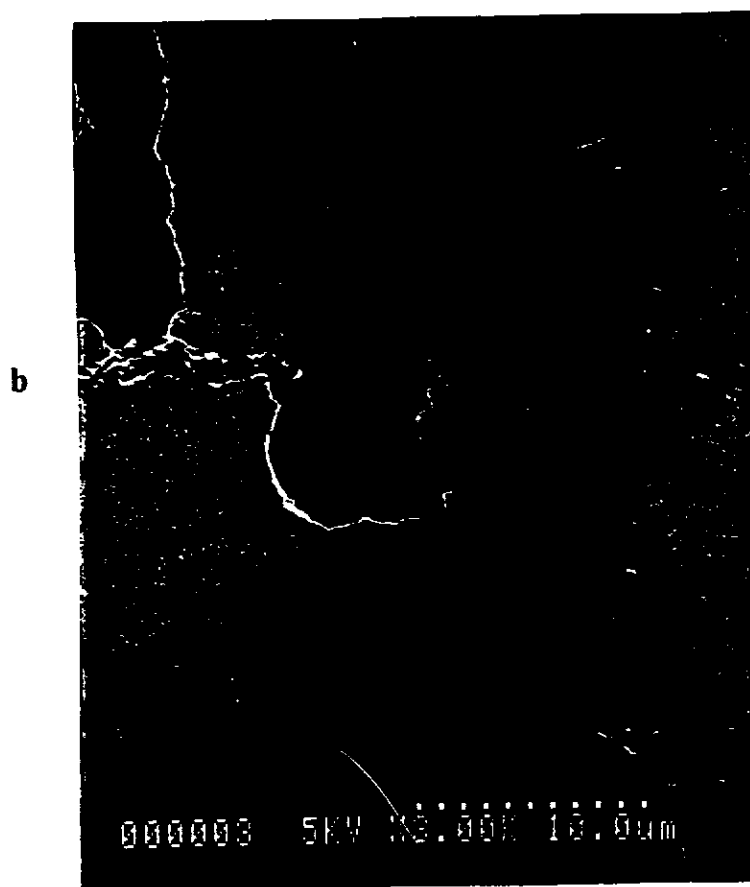
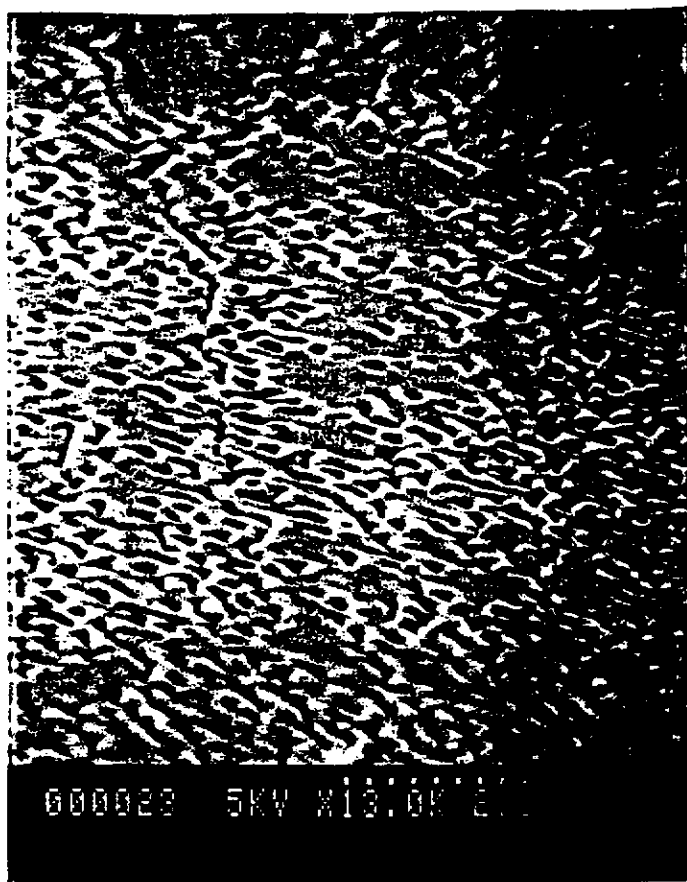


Figure 12 - Photographies par microscopie électronique à balayage
a - d'un film BGO de 0,2 μm d'épaisseur
b - d'un film BGO de 0,5 μm d'épaisseur

Les couches de $0,2 \mu\text{m}$ présentent une structure de type mosaïque. Aucune aspérité à la surface ou particule n'est observée. Lorsque l'épaisseur atteint $0,5 \mu\text{m}$, le dépôt est beaucoup plus uniforme et tous les cratères sont comblés.

Bibliographie
Chapitre II

- (1) **Fundamentals of surface and thin films analysis**
L.C. Feldman and J.W. Mayer
Elsevier Science Publishing Co., Inc., (1986)
- (2) **V. S. Stubican, R.C. Hink and S.P. Ray**
J. Am. Ceram. Soc., 61, 17, (1978)
- (3) **Crystal structure of piezoelectric BGO**
S.C. Abrahams, P.B. Jamieson and J.L. Bernstein
J. Chem. Phys., 47, n°10, 4034-4041, (1967)
- (4) **Electron microscopy of materials : an introduction**
M. Von Heimendhal
Academic Press, (1980)
- (5) **Structural and chemical analysis of materials**
J.P. Eberhart
Ed. John Wiley and sons
- (6) **Instruction manual for Model S-800 field emission scanning electron microscope**
HITACHI, (1986)

Chapitre III

**Caractérisations optiques des couches minces
de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ déposées sur un substrat de
saphir orienté suivant $[1\bar{1}02]$**

La bonne qualité structurale et cristalline des films de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ déposés sur saphir par ablation laser, comme démontrées dans les chapitres précédents, a permis d'envisager l'étude de leurs propriétés optiques.

Dans un premier temps, nous avons procédé à la mesure de l'absorption optique. A partir de cette mesure, nous avons pu estimer l'épaisseur de matériau déposé. Pour cela, il a été nécessaire de confirmer que l'indice de réfraction des films était bien identique à celui du cristal massif. A cette fin, nous avons utilisé la technique de couplage par prisme.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à mettre en évidence l'existence dans ces films des deux propriétés caractéristiques d'un matériau photoréfractif : la photoconductivité et l'effet électrooptique. Nous nous sommes, enfin, intéressés au phénomène de doublage de fréquence, cette propriété ayant été peu étudiée, même dans les cristaux.

III.1. MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION A 633 nm

III.1.1. Principe

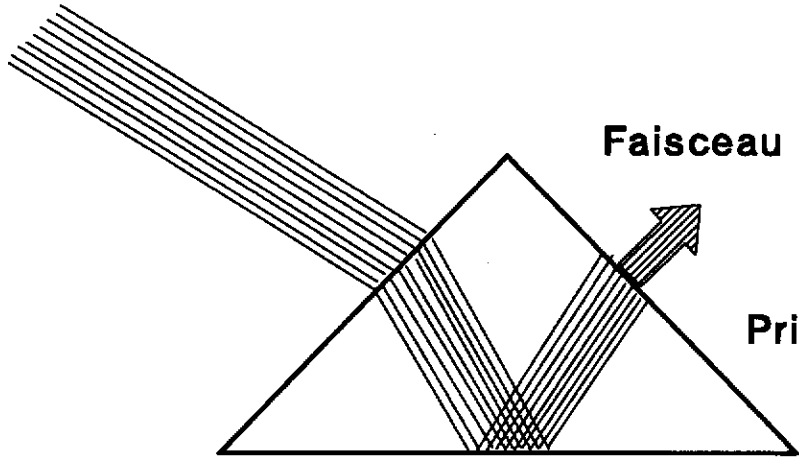
L'indice de réfraction des couches de BGO à 633 nm a été mesuré par la technique de couplage à travers un prisme, à l'aide d'un appareil de type Metricon modèle 2010.

La figure 1 représente le principe de cette mesure (1). Le prisme est mis en contact indirect avec la surface du film, un espace libre étant laissé entre les deux. Un faisceau issu d'un laser He-Ne est alors envoyé à l'intérieur du prisme et se trouve, en principe, totalement réfléchi à sa base. L'intensité réfléchie est ensuite détectée. Pour certains angles d'incidence θ , une partie des photons traverse la couche d'air et pénètre dans le film, se propageant suivant l'un des modes du guide formé par l'ensemble substrat/film. Une chute dans l'intensité réfléchie détectée est alors enregistrée. En faisant varier θ par rotation du prisme, il est possible d'observer les différents modes de propagation. La détermination des angles θ correspondants (s'il y en a plusieurs) permet de remonter à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film.

III.1.2. Résultats

L'exemple d'une courbe, "intensité réfléchie détectée en fonction de l'angle d'incidence θ " obtenue pour un film de BGO sur Al_2O_3 α , est donnée à la figure 2. Pour ce film d'épaisseur $0,6 \mu\text{m}$, nous observons trois modes de propagation. L'indice de réfraction calculé est de $2,5454 (\pm 0,005)$. Une mesure analogue, effectuée sur une lamelle d'un monocristal de BGO, nous donne, toujours à 633 nm, une valeur de n de $2,5445$, identique à celle trouvée dans la littérature (2). Nous pouvons donc assumer que, quelle que soit la longueur d'onde, l'indice de réfraction de la couche de BGO peut être assimilé à celui du cristal massif.

Faisceau incident



Faisceau réfléchi

Prisme

Vide

Guide d'onde

Substrat

Figure 1 - Schéma de principe du couplage prismatique

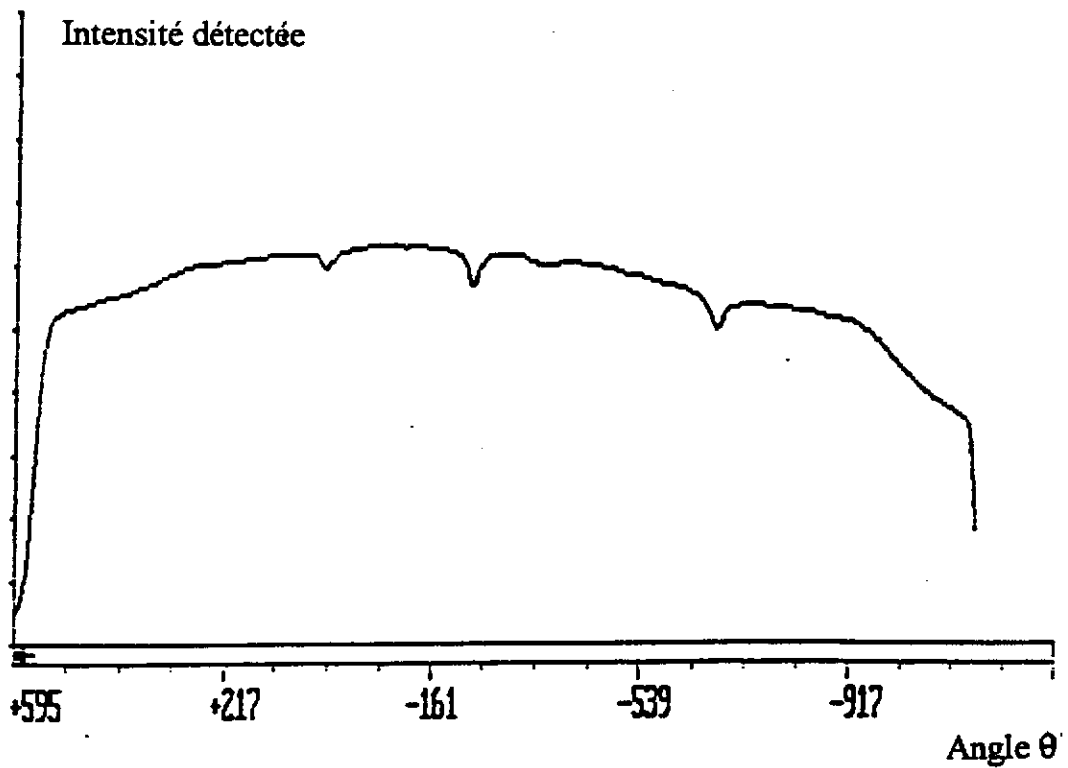


Figure 2 - Courbe de l'intensité détectée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de mesure, pour un film de BGO (méthode du couplage prismatique)

III.2. MESURE DE L'ABSORPTION OPTIQUE

Les mesures d'absorbance (ou transmittance) ont été réalisées avec un spectrophotomètre à double faisceau de type Cary. Le faisceau de photons monochromatique arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le domaine spectral exploré est 360-800 nm.

Le bord d'absorption des couches de BGO est observé vers 380 nm, comme dans le cas du cristal massif (3). Il est à noter que le substrat n'intervient en rien dans cette absorption, le saphir étant transparent pour ces longueurs d'onde.

Le trait caractéristique des courbes d'absorption des couches minces de BGO préparées est la présence d'oscillations entre 400 et 800 nm ; domaine où l'absorption du matériau est faible. Ces oscillations ont pour origine les interférences, constructives ou destructives suivant la longueur d'onde, entre les faisceaux transmis après les réflexions multiples à l'intérieur du milieu. Trois types de réflexions (une à chaque interface: air/film, film/substrat et substrat/air) existent, ce qui a pour conséquence de compliquer assez nettement le calcul de l'intensité transmise.

Les longueurs d'onde auxquelles apparaissent les maxima et les minima du spectre d'absorption dépendent des propriétés optiques du matériau (indice de réfraction), de l'épaisseur du film et de l'angle d'incidence du faisceau lumineux. La relation existant entre les paramètres précités est la suivante :

$$\bar{n} d \frac{4}{j} = \frac{\lambda_{(i+j)} \lambda_j}{\lambda_{(i+j)} - \lambda_j} \quad (1)$$

\bar{n} : indice de réfraction moyen du film entre les longueurs d'onde λ_j et $\lambda_{(i+j)}$

d : épaisseur du film

λ_j et $\lambda_{(i+j)}$: longueur d'onde correspondant au $j^{\text{ème}}$ et au $(j+i)^{\text{ème}}$ extrema

j : ordre de l'extremum

Il apparaît que la mesure des longueurs d'onde correspondant aux différents extrema permet de déterminer soit l'indice de réfraction soit l'épaisseur du film, le second paramètre étant connu.

Pour notre part, nous avons voulu recalculer les épaisseurs. Nous nous sommes basés sur l'hypothèse faite au paragraphe III.1., à savoir, que l'indice de réfraction du film BGO est connu puisque identique à celui du cristal.

A titre d'exemple, les figures 3 a, b et c représentent les spectres d'absorption optique (absorbance en fonction de la longueur d'onde) de trois films d'épaisseurs différentes : 0,07, 0,2 et 0,5 μm (valeurs estimées par RBS). Plus le film est épais, plus le nombre d'extrema

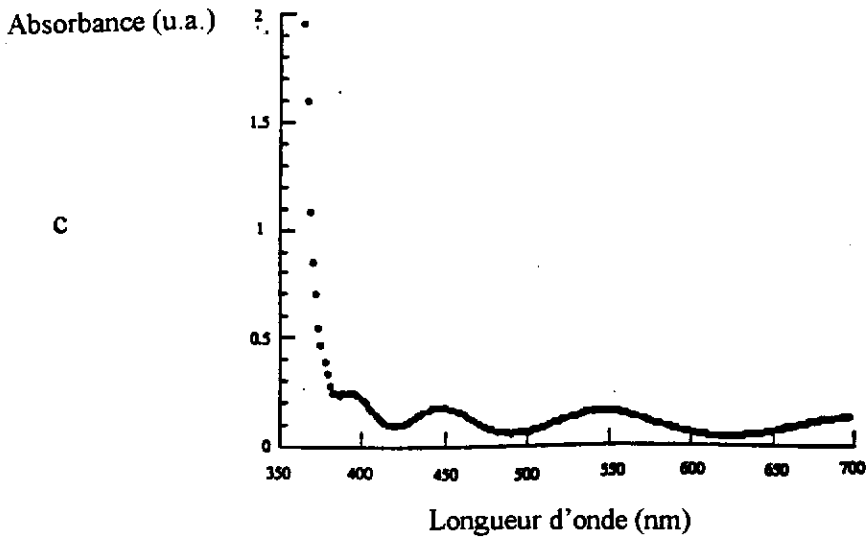
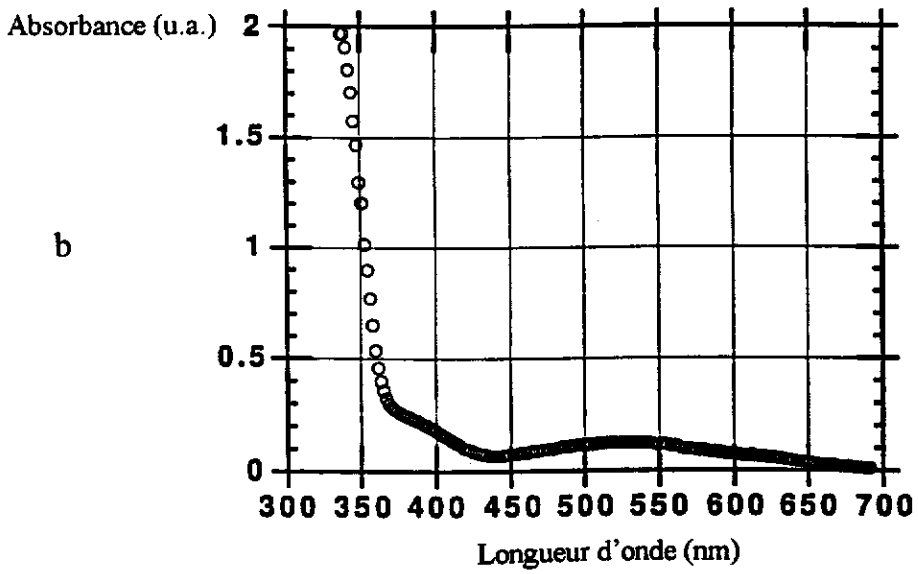
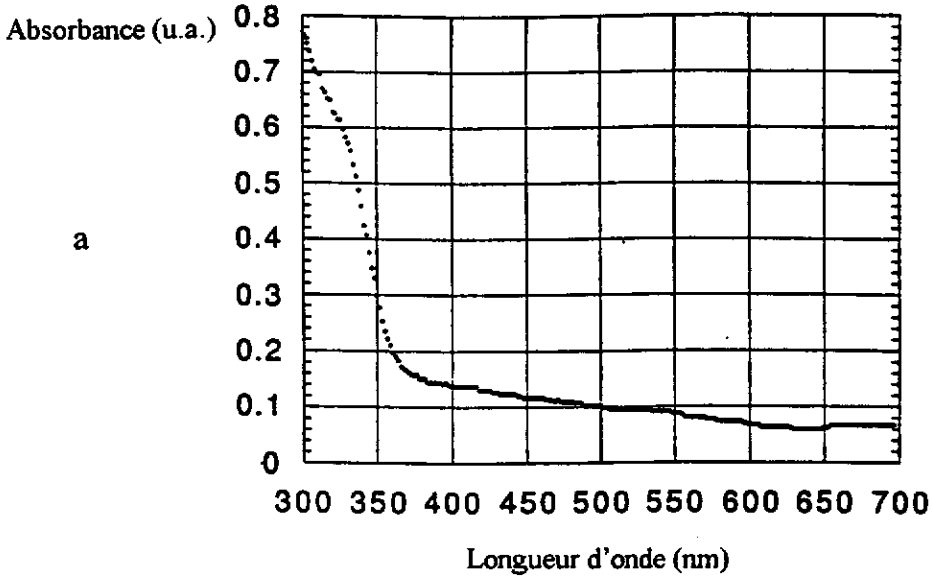


Figure 3 - Spectres d'absorption optique de trois films d'épaisseur différente ($0,06 \mu\text{m}$ (a), $0,2 \mu\text{m}$ (b), $0,5 \mu\text{m}$ (c))

observés dans un même domaine spectral est grand. A partir de l'équation (1), nous avons trouvé, pour les deux derniers films des valeurs de 0,24 et 0,49 μm .

La dernière remarque que nous pouvons faire sur ces courbes d'absorption est l'impossibilité, du fait des oscillations, de savoir si les bandes à 430 et 560 nm rapportées dans les cristaux massifs de BMO (3) sont présentes ou non.

III.3. MESURE DE L'EFFET ELECTROOPTIQUE

III.3.1. Généralités sur l'effet électrooptique dans les cristaux de BMO

L'effet électrooptique est lié à la variation de l'indice de réfraction du matériau en présence d'un champ électrique. Ce champ peut aussi bien être d'origine externe (application d'une tension) ou d'origine interne (création d'un champ de charges d'espace par interférence de deux ondes cohérentes à l'intérieur du cristal). De la relation tensorielle liant ces deux grandeurs (voir partie A, paragraphe I.3.2.), nous pouvons tirer, suivant les directions relatives des axes cristallographiques, de la polarisation de la lumière et de celle du champ électrique, la relation suivante (4) :

$$\Delta n \propto r_{41} n^3 E \quad (2)$$

La variation de l'effet électrooptique dans les Sillénites est donc linéaire avec le champ électrique (effet du 1^{er} ordre ou effet Pockels).

III.3.2. Mesure de l'effet électrooptique dans les couches BGO/Al₂O₃

III.3.2.1. Principe et montage expérimentaux

Le principe de la mesure est d'appliquer un champ électrique variable à l'échantillon et de pouvoir déterminer la variation d'indice de réfraction Δn résultante. La technique que nous avons utilisée a déjà été employée par Nomura et al. (5) et Preston et al. (6) pour l'étude de couches minces. Le montage expérimental est présenté à la figure 4.

Le principe est le suivant:

un faisceau issu d'un laser He-Ne (633 nm) est polarisé rectilignement à 45° de la verticale. Il passe ensuite à travers l'échantillon auquel est appliquée une tension électrique variable (de 0 à 2 kV/cm). Du fait de l'effet électrooptique, le faisceau à la sortie de l'échantillon se trouve polarisé elliptiquement. L'utilisation d'une lame quart d'onde permet de revenir à une polarisation linéaire. La direction de celle-ci a varié d'un angle ϕ par rapport à celle du faisceau incident. En dernier lieu, le faisceau sortant est séparé en deux composantes polarisées linéairement et perpendiculairement l'une à l'autre. Ceci se fait à l'aide d'un prisme de

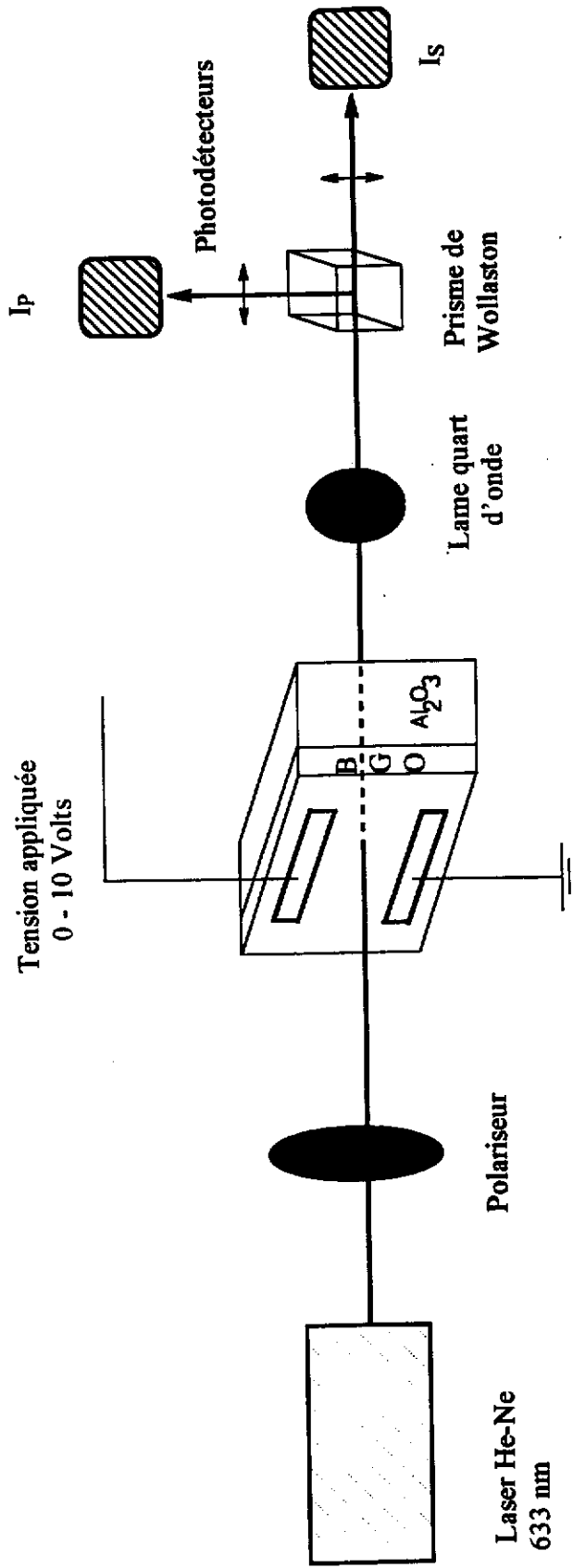


Figure 4 - Montage pour la mesure de l'effet électrooptique

Wollaston. L'intensité des deux composantes est ensuite mesurée par deux photodiodes au silicium.

Le signal enregistré en final provient de la différence entre ces deux intensités. Celui-ci étant faible, il est nécessaire d'utiliser un amplificateur "lock-in". La référence est la fréquence du "chopper" qui module le faisceau lumineux à la sortie du laser.

Les relations permettant de remonter à la variation d'indice de réfraction sont:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \sin 2\Phi \quad (3)$$

$$\Delta\delta = 2\Phi \quad (4)$$

$$\Delta n = \frac{\lambda_0}{2\pi e} \Delta\delta \quad (5)$$

d'où
$$\Delta n = \frac{\lambda_0}{2\pi e} \sin^{-1} \left(\frac{\Delta I}{I_0} \right) \quad (6)$$

avec

I_0 : intensité du faisceau incident

ΔI : différence d'intensité entre les deux composantes du faisceau sortant

$\Delta\delta$: variation du retard de phase

ϕ : angle de rotation de la direction de polarisation

e : épaisseur du film

λ_0 : longueur d'onde du faisceau (633 nm)

III.3.2.2. Quelques précisions

a - Configuration champ électrique-direction de propagation de la lumière-direction des axes cristallographiques du film

Nous avons utilisé pour ces mesures une géométrie dite transverse à savoir que les directions du champ électrique et de propagation de la lumière sont perpendiculaires. Des électrodes interdigitales en argent ont été déposées à la surface des films, l'espace interélectrodes étant de 100 μm (figure 5). Le champ électrique est donc, en principe, parallèle à la surface du film. Il reste cependant difficile de connaître avec précision le profil des lignes d'isopotential et notamment la profondeur de pénétration du champ.

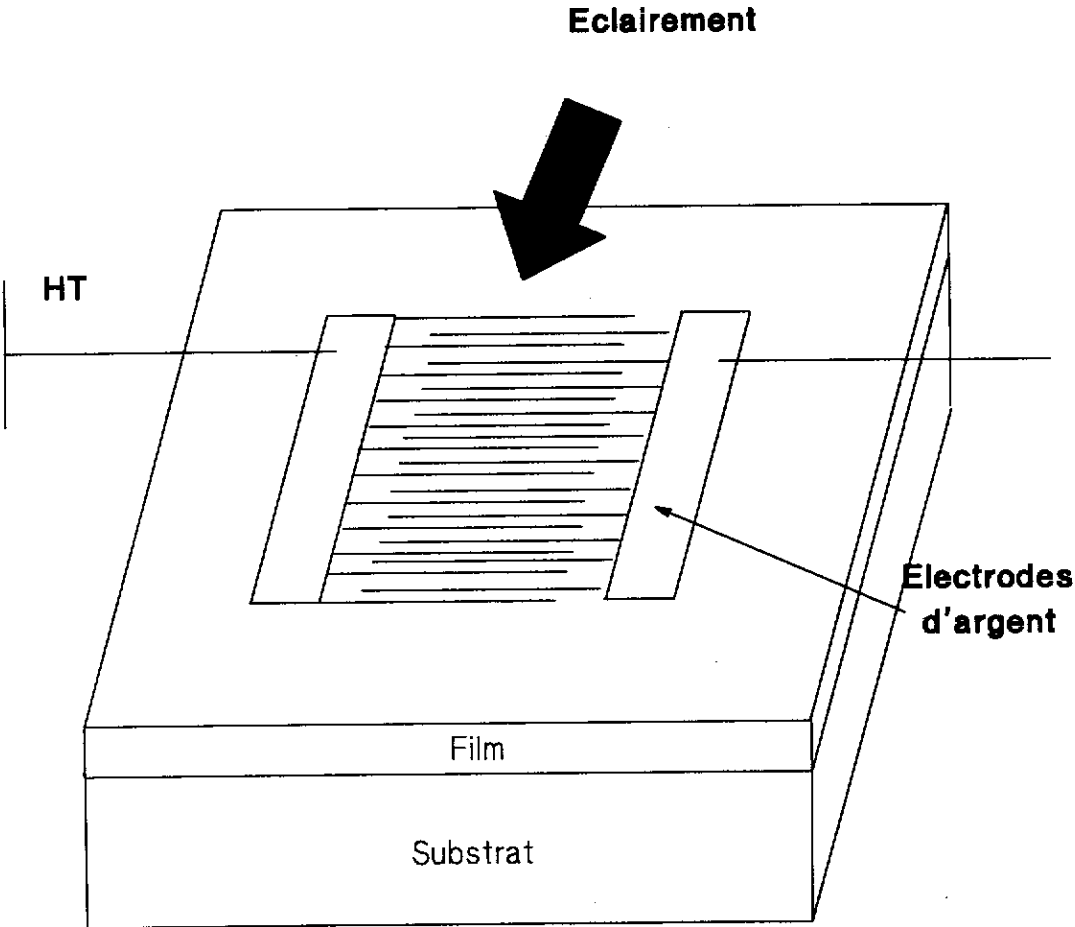


Figure 5 - Schéma des électrodes

Un autre problème se pose dans ce type de configuration coplanaire : l'impossibilité d'avoir une connaissance exacte de l'orientation de la direction du champ électrique et de celle de la polarisation de la lumière avec celles des axes cristallographiques de la couche. Les électrodes sont en fait placées de façon quelconque par rapport à ces axes. Il est donc impossible de donner une relation (2) correcte. Ces deux points soulignent la difficulté de pouvoir tirer des résultats quantitatifs (comme la valeur du coefficient électrooptique), d'une telle mesure.

b - L'activité optique

Un autre phénomène agissant sur le faisceau lumineux qui traverse l'échantillon et qui ne peut être négligé dans BGO est l'activité optique. A la longueur d'onde considérée (633 nm), elle est de $22^\circ/\text{mm}$ (7). Pour en tenir compte, nous avons équilibré les deux détecteurs ($\Delta I = 0$) lorsque aucun champ électrique n'était appliqué à l'échantillon. Des mesures effectuées par Vacchs et Hesselink (8) et confirmées par Tayag et al. (9) ont montré que cette activité optique ne varie pas lorsqu'une tension est appliquée. Ce phénomène n'influe donc pas sur les résultats obtenus dans les mesures de l'effet électrooptique ($E \neq 0$).

c - Le substrat

Une lamelle de saphir identique à celles utilisées comme substrat pour le dépôt des couches a fait l'objet de mesure. Aucune variation du signal n'a été notée lorsque le champ électrique appliqué change d'intensité.

III.3.3. Résultats

Les résultats de la variation d'indice de réfraction en fonction du champ électrique pour un cristal massif et trois films BGO/ Al_2O_3 d'épaisseurs différentes sont présentés à la figure 6.

Ces courbes démontrent que dans les films, tout comme dans le cristal massif, l'effet électrooptique est linéaire. C'est, à notre connaissance, la première fois qu'un tel résultat est obtenu pour des couches minces de Sillénites. Les seuls qui ont fait état d'une mesure de l'effet électrooptique dans BSO, Nomura et al. (5), ont observé une variation quadratique qui reste inexplicée.

Avec toutes les réserves formulées au paragraphe précédent concernant les résultats quantitatifs susceptibles d'être extraits de ces mesures, la variation d'indice semble d'autant plus importante que le film est mince.

III.4. ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE

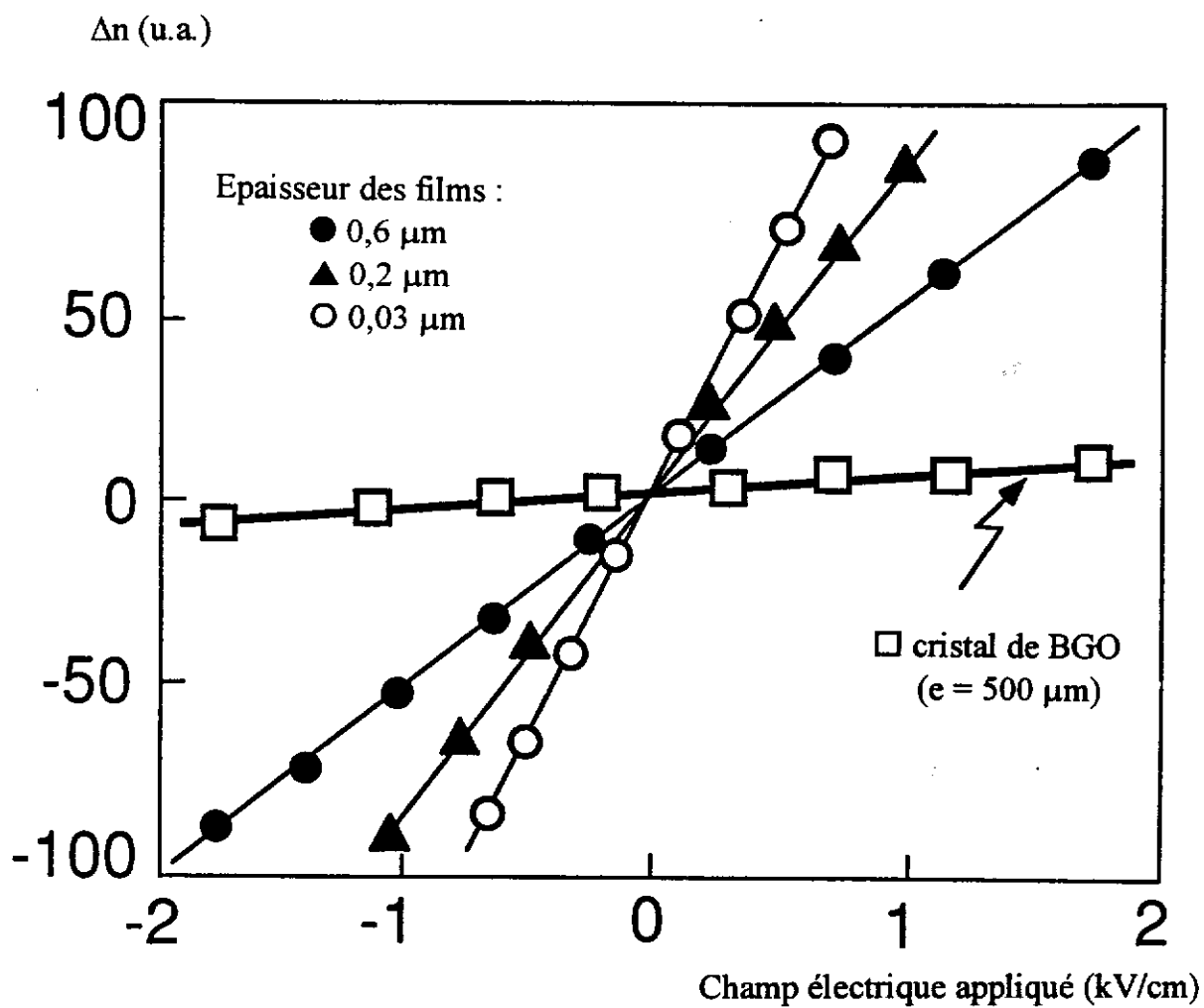


Figure 6 - $\Delta n=f(E)$ pour un cristal de BGO
et trois films BGO/ Al_2O_3

III.4.1. Bref rappel de la photoconductivité des cristaux de type BMO

Les Sillénites présentant une bande interdite relativement large (3,2 eV pour BGO), sont bien souvent considérées comme isolants. Il en découle que leur conductivité électrique dans l'obscurité est faible, de l'ordre de 10^{-14} - $10^{-15} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (10). Cependant, cette conductivité augmente de façon conséquente lorsque le matériau est éclairé.

Des études de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde (11, 12) font ressortir un maximum de photocourant autour de 380 nm (voir partie A, paragraphe I.3.1.).

III.4.2. Principe et montage expérimentaux

III.4.2.1. Principe

La mesure de la photoconductivité consiste en fait à mesurer la variation de la résistance de l'échantillon lorsque celui-ci est éclairé. Pour cela, une tension lui est appliquée et le courant résultant est enregistré.

Des électrodes identiques à celles déposées pour l'étude de l'effet électrooptique (voir paragraphe III.3.2.2. a) ont été employées.

III.4.2.2. Montage

Les mesures ont été effectuées en régime pulsé et non en stationnaire. Le montage expérimental est présenté à la figure 7. Il comprend trois parties distinctes :

- a - le circuit électrique
- b - la partie éclairement
- c - le système d'acquisition des données

a - Le circuit électrique

Un circuit fermé est formé par l'échantillon de résistance R_e , la tension appliquée V_a et la résistance de mesure R_m . C'est la tension V_m aux bornes de cette seconde résistance qui est enregistrée.

La relation liant ces différentes grandeurs est :

$$V_m = \frac{R_m}{R_m + R_e} V_a$$

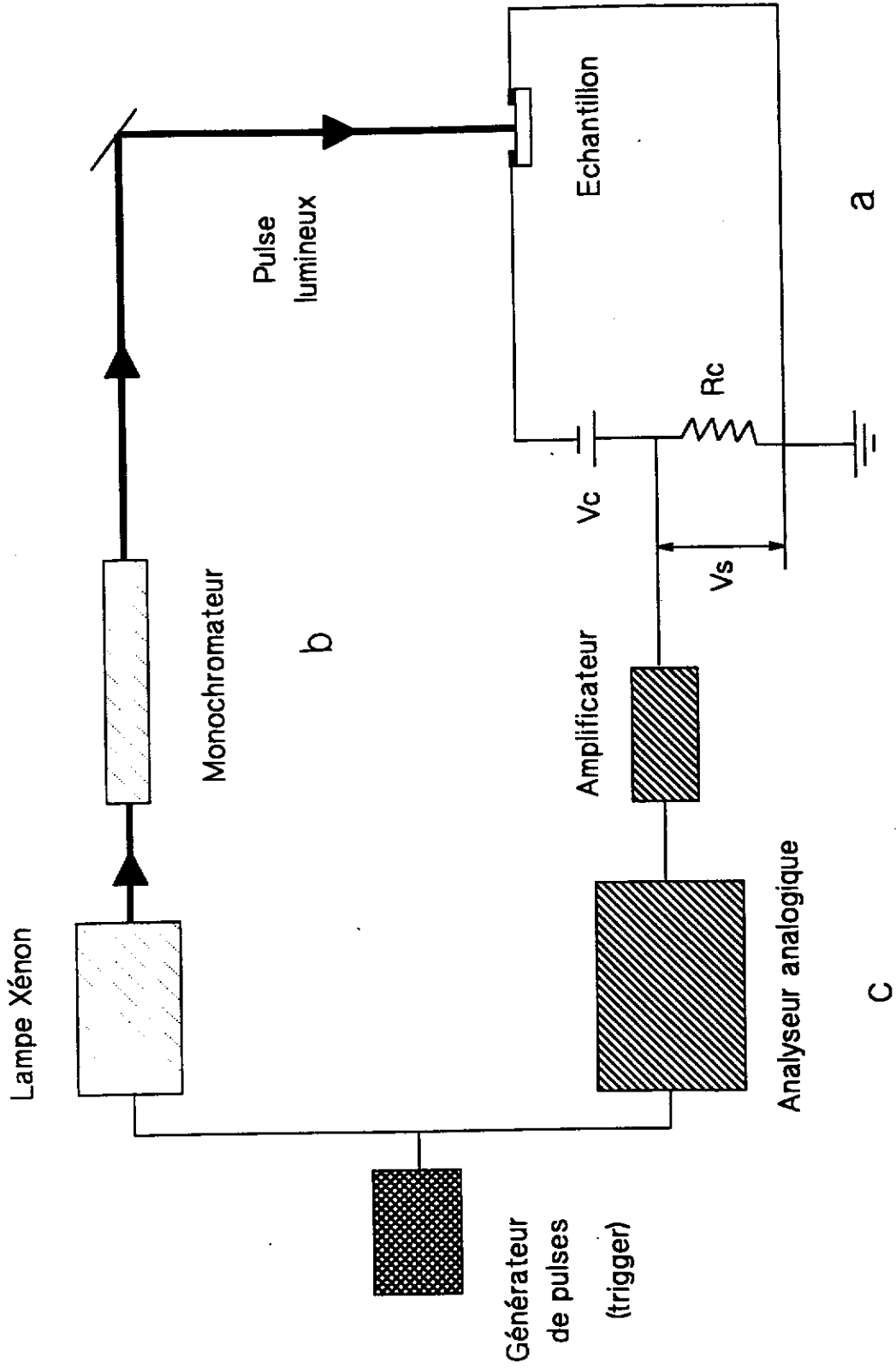


Figure 7 - Montage pour les mesures de photoconductivité

La valeur de la tension appliquée est de 22 V. La majorité des expériences a été effectuée avec une résistance R_m de 1 M Ω . Une gamme de 10 k Ω à 9 M Ω a été balayée pour l'étude du transitoire de courant en fonction de la résistance de mesure.

b - La partie éclairement

La source lumineuse est une lampe à Xénon pilotée par un générateur de pulses. Typiquement, les pulses ont une largeur de 10 μ s et une période de 25 ms. Le faisceau est focalisé à l'entrée d'un monochromateur à réseaux puis, à sa sortie, sur l'échantillon.

c - Le système d'acquisition

L'amplitude du signal attendu étant faible, il est nécessaire d'utiliser un préamplificateur à large bande passante (Gain = 100). Le signal est ensuite recueilli par un analyseur analogique. La référence permettant l'échantillonnage des mesures est le générateur de pulses.

III.4.3. Résultats

Des couches minces de plusieurs épaisseurs ainsi qu'une lamelle d'un cristal massif de BGO ont fait l'objet de mesure.

III.4.3.1. Mesure de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde

Dans toutes ces mesures, la résistance R_m est de 1 M Ω ; valeur relativement importante et qui ne peut en aucun cas donner des transitoires résolus en temps (constante de temps RC du circuit de mesure dominante) mais qui s'avère nécessaire pour observer un signal vers les plus grandes longueurs d'onde.

La forme des réponses aux pulses lumineux, pour une longueur d'onde fixe, est la même pour les films et le cristal (figure 8). Il a été vérifié que si le faisceau est coupé, aucun signal n'existe.

Les figures 9 a, b, c et d représentent la variation de la photoconductivité (hauteur des pics) en fonction de la longueur d'onde. Des comportements similaires sont observés pour les films et le cristal. Malheureusement, à cause de la faiblesse du signal, pour certains échantillons, les mesures n'ont pu être réalisées que jusqu'à 420 nm. Le maximum de photocourant se situe autour de 380 nm, ce qui est classique dans les Sillénites. Les seuls travaux concernant la photoconductivité de films BMO déposés sur un substrat non isotype sont ceux de Nomura et al. (14). Ils ont noté l'existence d'une photoconductivité importante entre 380-460 nm avec un maximum autour de 380-400 nm.

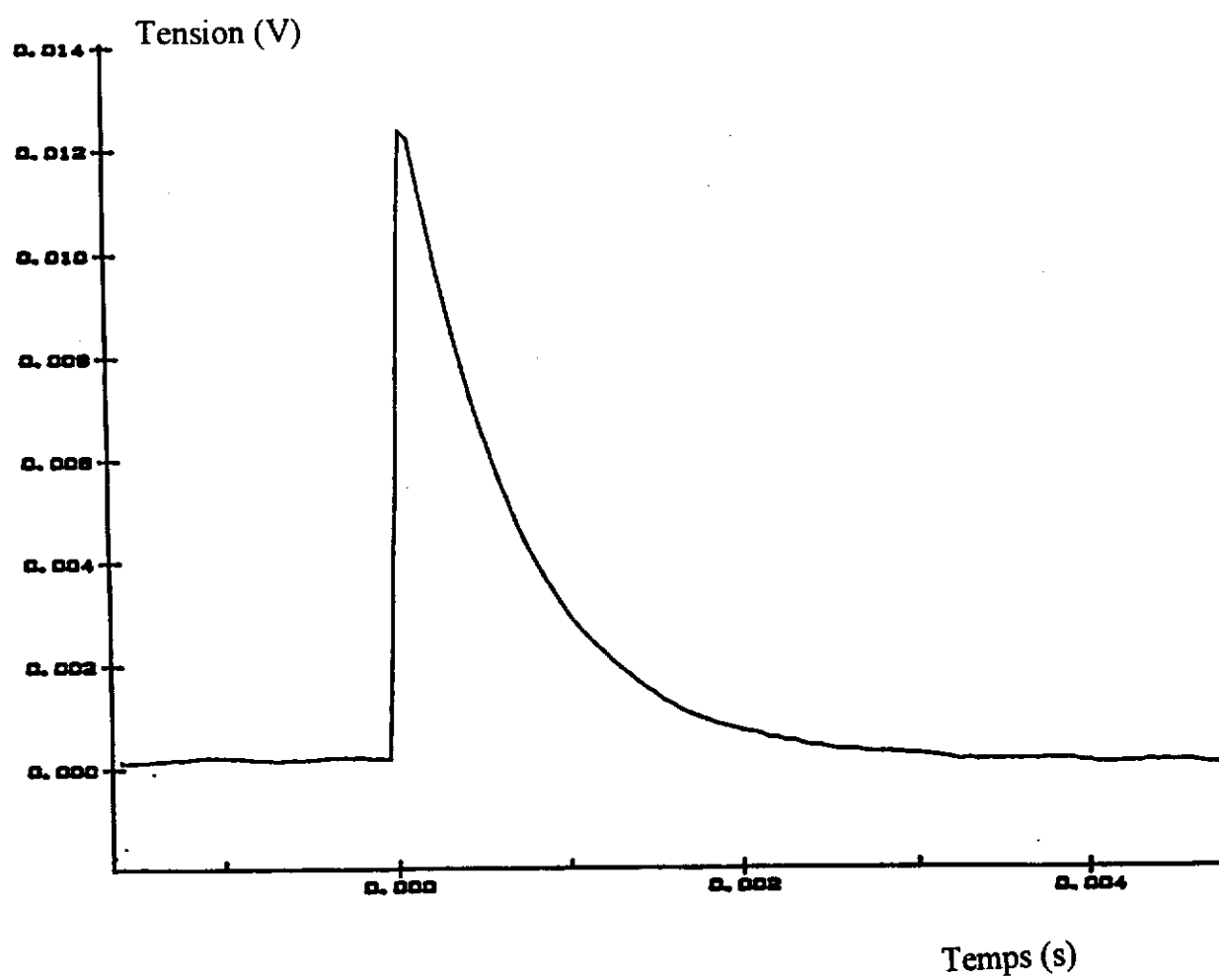


Figure 8 - Exemple de transitoire de courant obtenu

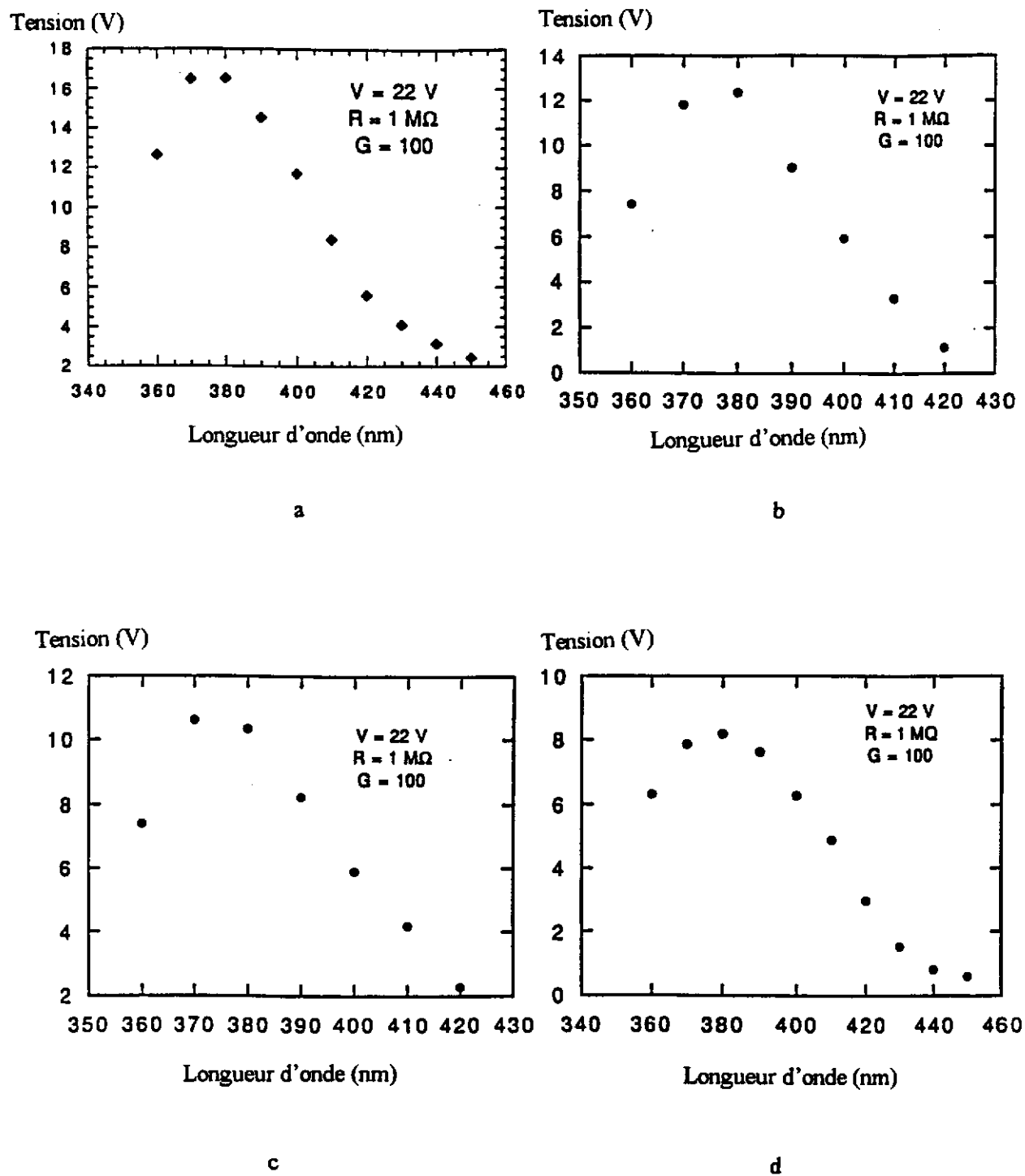


Figure 9 - Variation de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde pour trois films (a,b et c) et pour le cristal (d)

III.4.3.2. Influence de l'intensité du faisceau incident

La variation de l'intensité du faisceau incident issu du monochromateur a été réalisée à l'aide de filtres de densité neutres. Pour ces expériences, nous avons fixé la longueur d'onde de l'éclairement à 380 nm. La figure 10 montre la décroissance du signal avec celle de l'intensité. Cette variation est linéaire dans un certain domaine.

III.4.3.3. Influence de la valeur de la résistance de mesure R_m

Là encore, nous nous sommes placés à 380 nm afin d'avoir la réponse de plus grande amplitude. Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'une résistance trop élevée donne un transitoire de courant qui reflète plus la constante RC du circuit de mesure que les constantes de temps propres au matériau. Partant d'une résistance de 9 M Ω , nous sommes descendus jusqu'à une valeur de 10 k Ω , limite en deçà de laquelle le signal n'est plus observable.

La figure 11 montre l'évolution du signal en fonction de la valeur de la résistance R_m . Cette variation (figure 12) n'est pas linéaire. Si nous nous intéressons à l'aire du pic, celle-ci présente bien une variation linéaire en fonction de R_m (figure 13). En fait, il y a à la fois changement de la hauteur du pic mais aussi de sa largeur. Ceci prouve que nos mesures ne sont pas résolues dans le temps.

Des expériences complémentaires s'avèrent nécessaires si nous voulons en tirer les constantes de temps propres au matériau. Il apparaît que le temps de décroissance réelle du phénomène de photoconduction est très rapide.

III.5. DOUBLAGE DE FREQUENCE

III.5.1. Généralités

Certains matériaux, utilisés en particulier dans les lasers, ont la possibilité de générer, à partir d'une onde lumineuse de fréquence ω , l'onde harmonique de fréquence 2ω . Ce phénomène est d'autant plus important que les coefficients de susceptibilité non linéaire du second ordre sont élevés (15). Cette propriété est observée, en général, dans des solides biréfringents tels que le quartz, KTiOPO₄, LiNbO₃. La non centrosymétrie du milieu est l'une des conditions nécessaires mais non suffisante pour obtenir un doublage de fréquence. Cette caractéristique est bien vérifiée par les cristaux BMO. Il faut cependant noter que ceux-ci sont optiquement isotropes (un seul indice de réfraction). La classe de symétrie à laquelle ils appartiennent, I_{23} conduit à un tenseur des coefficients non linéaires du deuxième ordre de la forme :

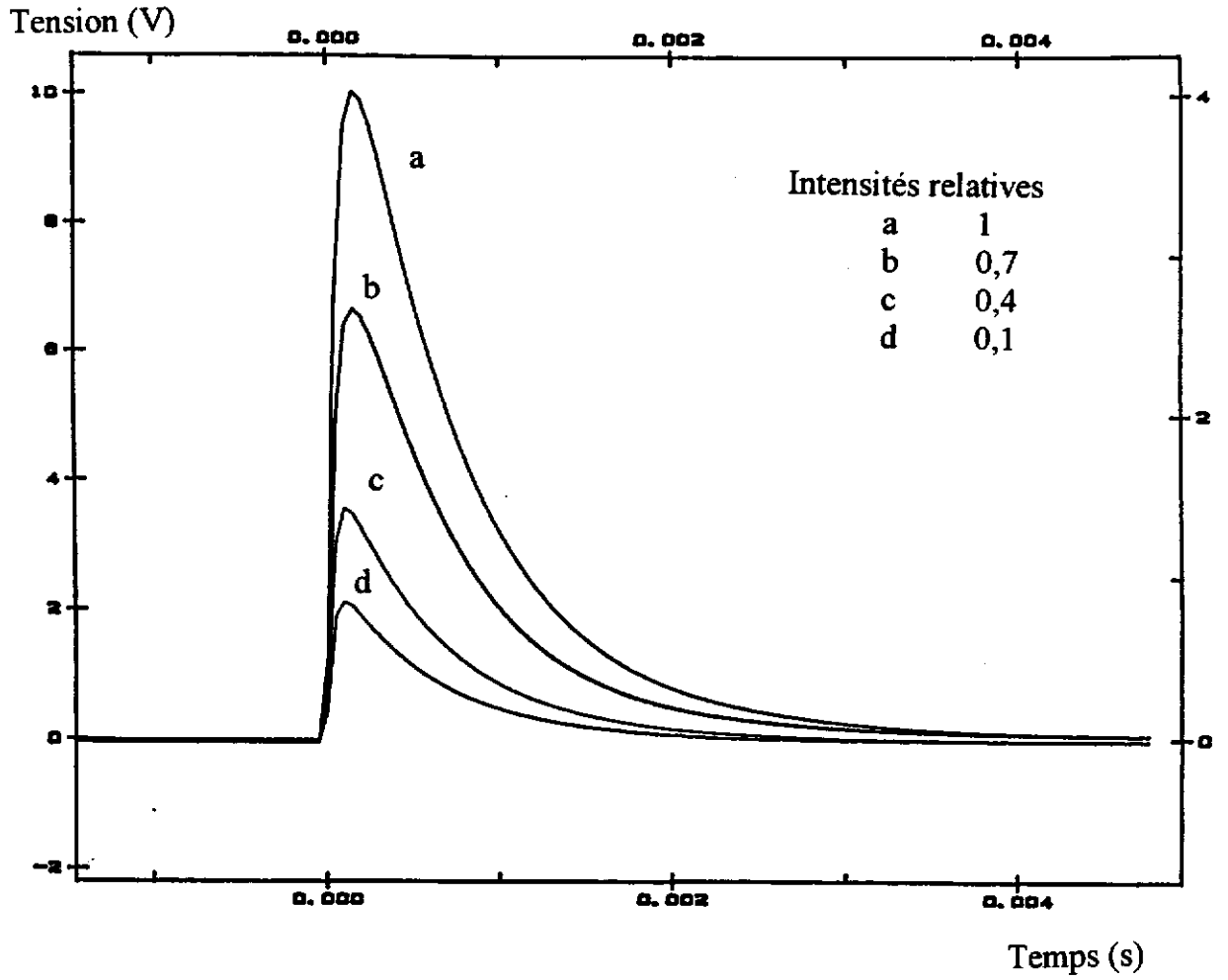


Figure 10 - Signaux obtenus pour différentes intensités du faisceau incident

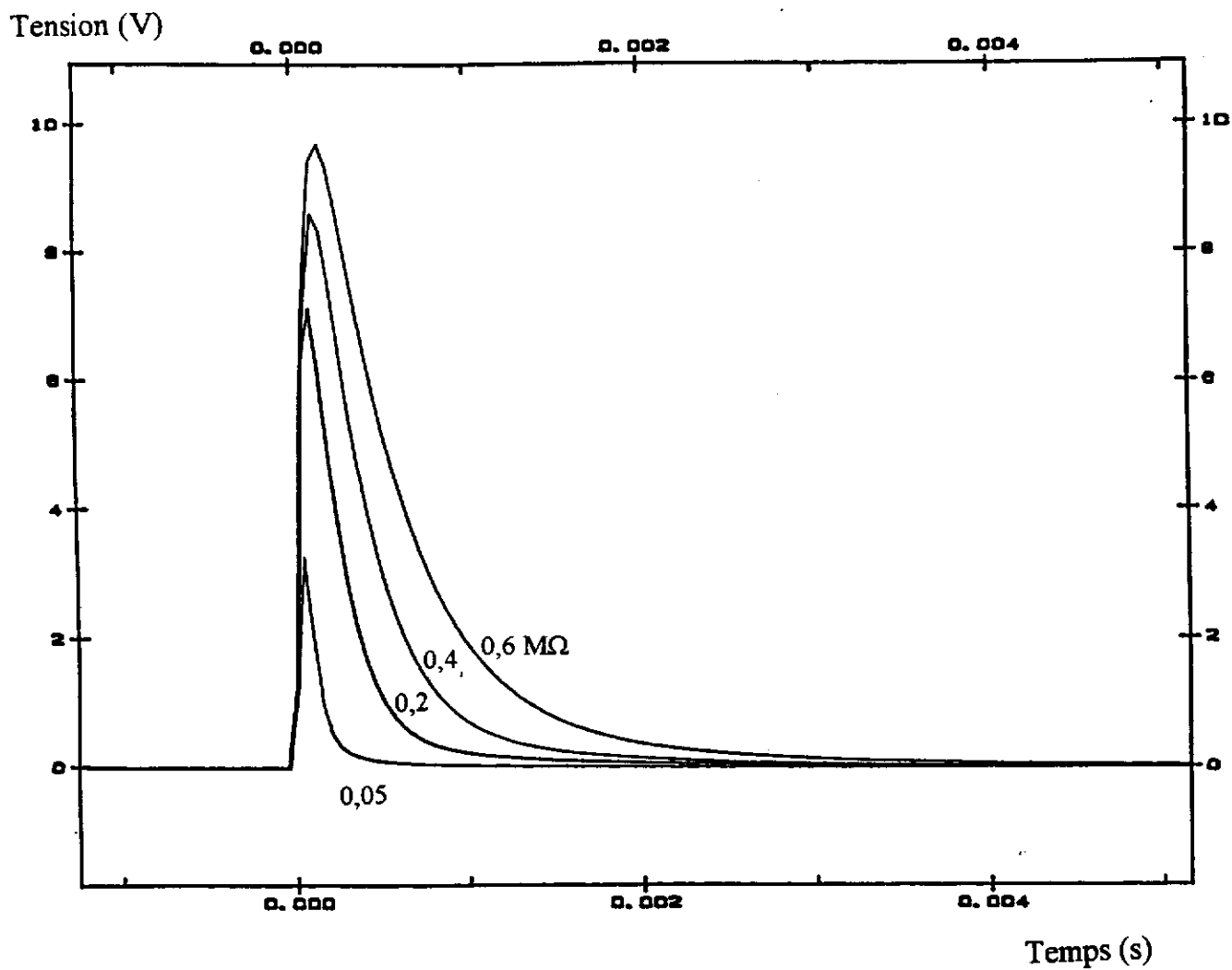


Figure 11 - Signaux obtenus pour différentes valeurs de la résistance R_m

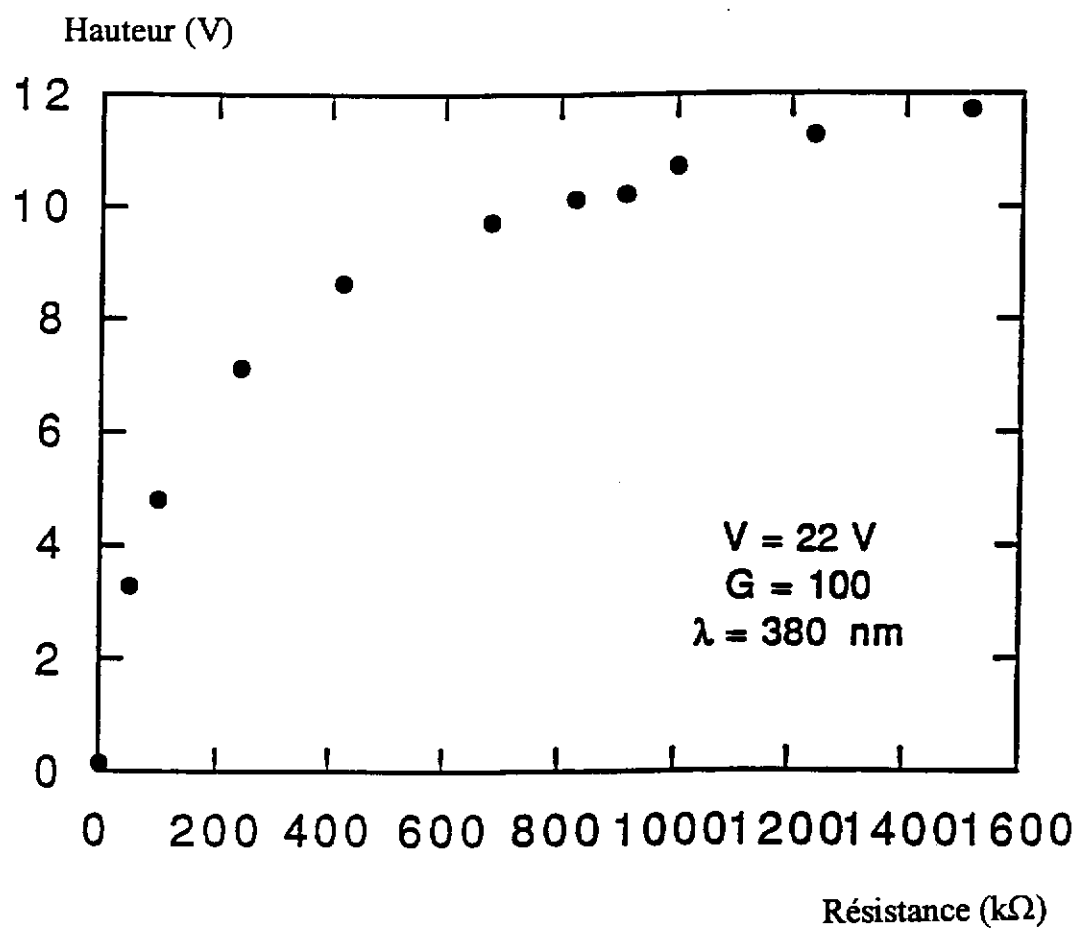


Figure 12 - Variation de l'amplitude du signal en fonction de la valeur de la résistance R_m

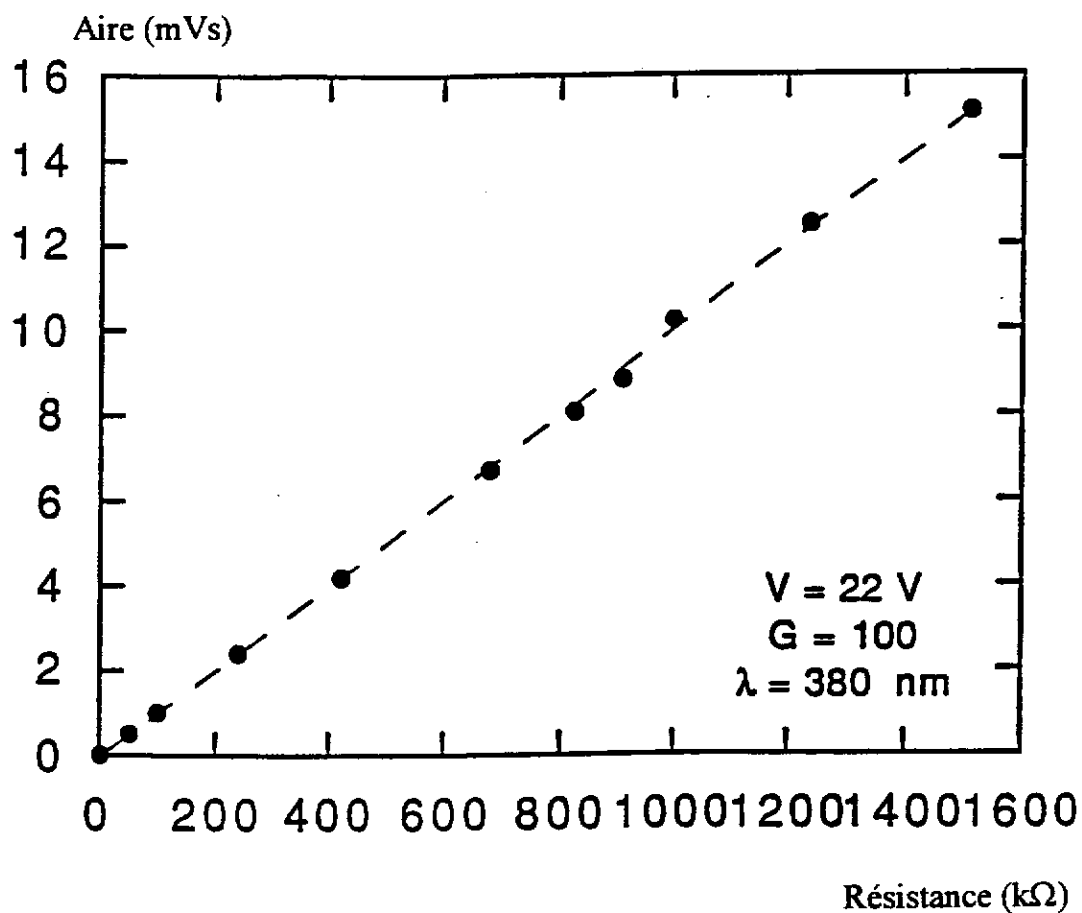


Figure 13 - Variation de l'aire du signal en fonction de la valeur de la résistance R_m

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$$

Le vecteur polarisation de l'onde de fréquence 2ω dans le film est donc :

$$\vec{P}_{2\omega} = \begin{pmatrix} 2 d_{14} E_x^\omega E_y^\omega \\ 2 d_{14} E_x^\omega E_x^\omega \\ 2 d_{14} E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix}$$

où $E^\omega = (E_x^\omega \quad E_y^\omega \quad E_z^\omega)$ est le champ électrique de l'onde fondamentale.

Une recherche bibliographique assez poussée ne nous a permis de trouver qu'une seule publication très succincte concernant le doublage de fréquence dans les matériaux Sillénites (16). Batog et al. ont employé comme faisceau incident celui d'un laser ruby qui a une longueur d'onde de 695 nm. L'harmonique correspondante a donc une longueur d'onde de 347,5 nm qui se trouve dans la région où le cristal est très absorbant. Cependant, des valeurs de susceptibilité non linéaire ont été extraites. Pour BGO, la valeur de d_{14} mesurée est de $4,3 \cdot 10^{-8}$ (CGSE).

III.5.2. Montage expérimental

La figure 14 représente le dispositif utilisé pour les expériences de doublage de fréquence. Celui-ci est similaire à ceux employés par d'autres auteurs, que ce soit pour l'étude de cristaux (17), ou de couches minces (18).

La source de lumière fondamentale est un laser pulsé YAG : Nd "Q-switched". Les pulses fournis ont une longueur d'onde de 1060 nm, un taux de répétition de 80 MHz, une largeur de 100 ps et une puissance de 10 W environ.

Une série de polariseur, diaphragmes et lentilles permet, d'une part, de diminuer l'intensité du faisceau incident qui risquerait d'endommager le cristal, d'autre part, de focaliser soigneusement celui-ci à l'intérieur de l'échantillon. Une lame demi-onde est aussi placée sur le trajet de la lumière afin de pouvoir en changer la direction de polarisation.

A la sortie, le faisceau est filtré afin de ne recueillir sur le photomultiplicateur que l'harmonique à 530 nm.

Comme nous l'avons vu, la lame demi-onde permet de faire l'étude de l'intensité du signal de fréquence double en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale. D'autre part, une étude de la variation de ce signal en fonction de l'angle d'incidence du

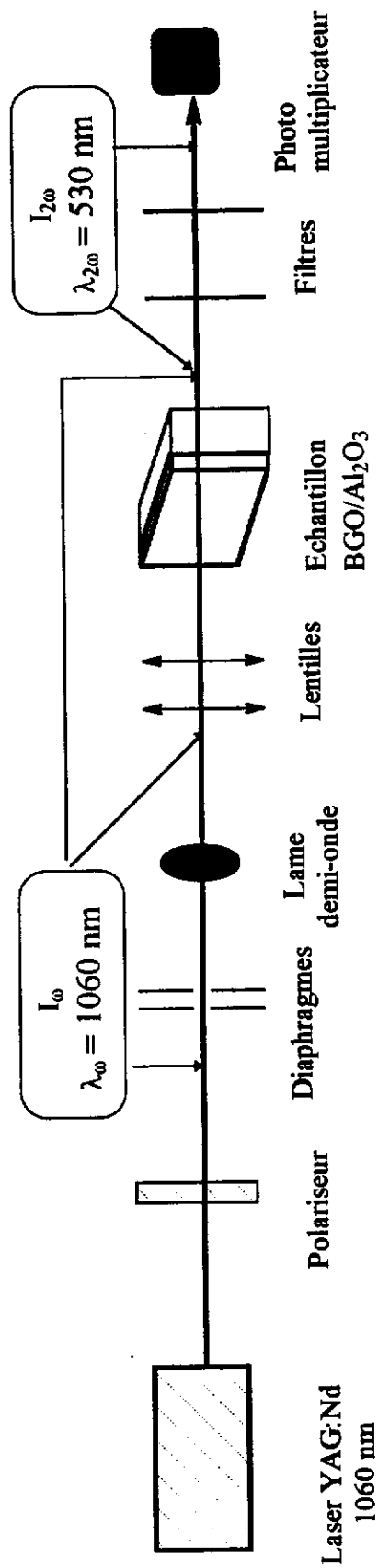


Figure 14 - Montage pour les expériences de doublage de fréquence

faisceau par rapport à la normale à l'échantillon est rendue possible, ce dernier étant placé sur une tête goniométrique.

III.5.3. Résultats

L'un des attraits de cette expérience tient dans le fait que le résultat est visible à l'oeil nu. En effet, à l'entrée de l'échantillon aucune lumière n'est perçue (1060 nm étant une longueur d'onde qui ne fait pas partie du domaine visible par l'oeil humain) et à sa sortie apparaît un faisceau vert (correspondant au faisceau harmonique de 530 nm).

Nos expériences nous ont donc prouvé qu'un doublage de fréquence était possible aussi bien dans les cristaux massifs de BGO que dans les couches minces de ce même matériau déposées sur le saphir.

III.5.3.1. Variation de l'intensité du signal en fonction de l'angle d'incidence

Par rotation de l'échantillon, nous avons fait varier l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface du film entre -40° et $+40^\circ$. Le spectre obtenu est pratiquement plat. Par comparaison, nous avons réalisé la même expérience avec des lamelles de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur issues d'un cristal massif de BGO (orientées (001)). La figure 15 montre la variation angulaire obtenue. Cette différence de comportement entre les films et les lamelles peut provenir à la fois de la différence d'orientation entre eux et surtout de l'épaisseur des couches qui est inférieure à la longueur de cohérence du faisceau laser.

III.5.3.2. Variation de l'intensité du signal en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale

La variation du signal SHG en fonction de la direction de polarisation du faisceau incident pour un film est donnée à la figure 16. Elle présente une périodicité tous les 90° , identique à celle obtenue pour les lamelles de BGO (figure 17).

III.5.3.3. Variation de l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur des films

La valeur de l'intensité de l'onde harmonique mesurée en fonction de l'épaisseur est donnée à la figure 18 en fonction de l'épaisseur des films de BGO. Cette variation est linéaire, tout au moins, pour des épaisseurs supérieures ou égales à $0,1\ \mu\text{m}$. Par manque de mesure de référence (sur du quartz, par exemple), il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats quantitatifs tels que le taux de conversion ou la valeur des coefficients non linéaires du 2^e ordre.

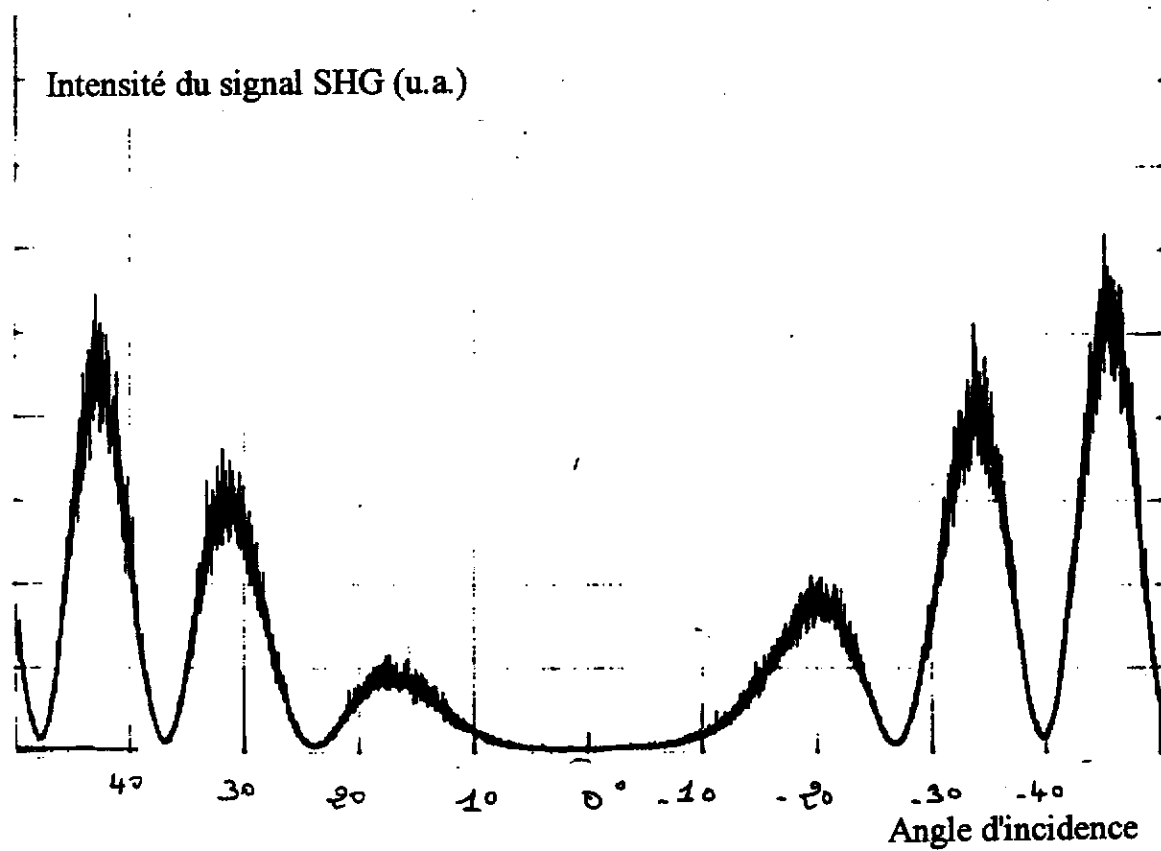


Figure 15 - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de l'angle d'incidence pour le cristal BGO

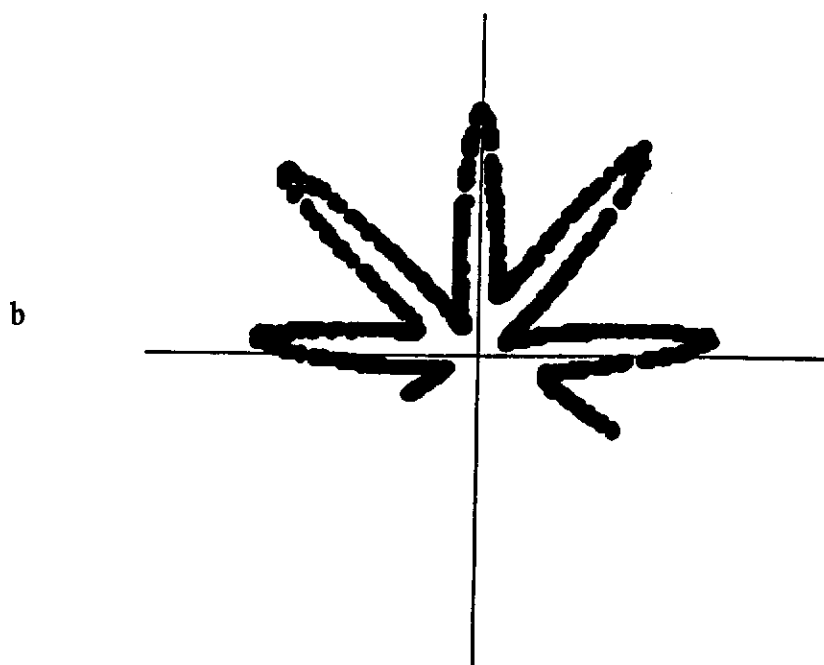
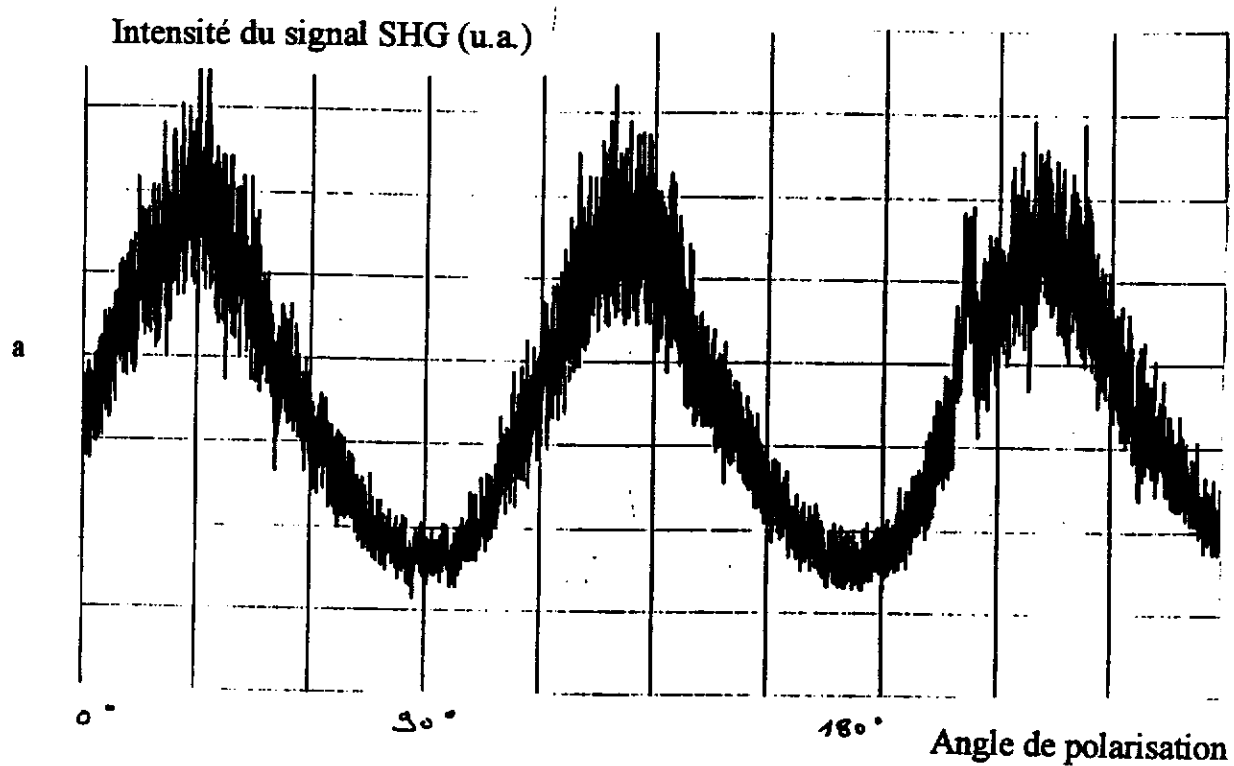


Figure 16 - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale pour un film de BGO (a), représentation polaire (b)

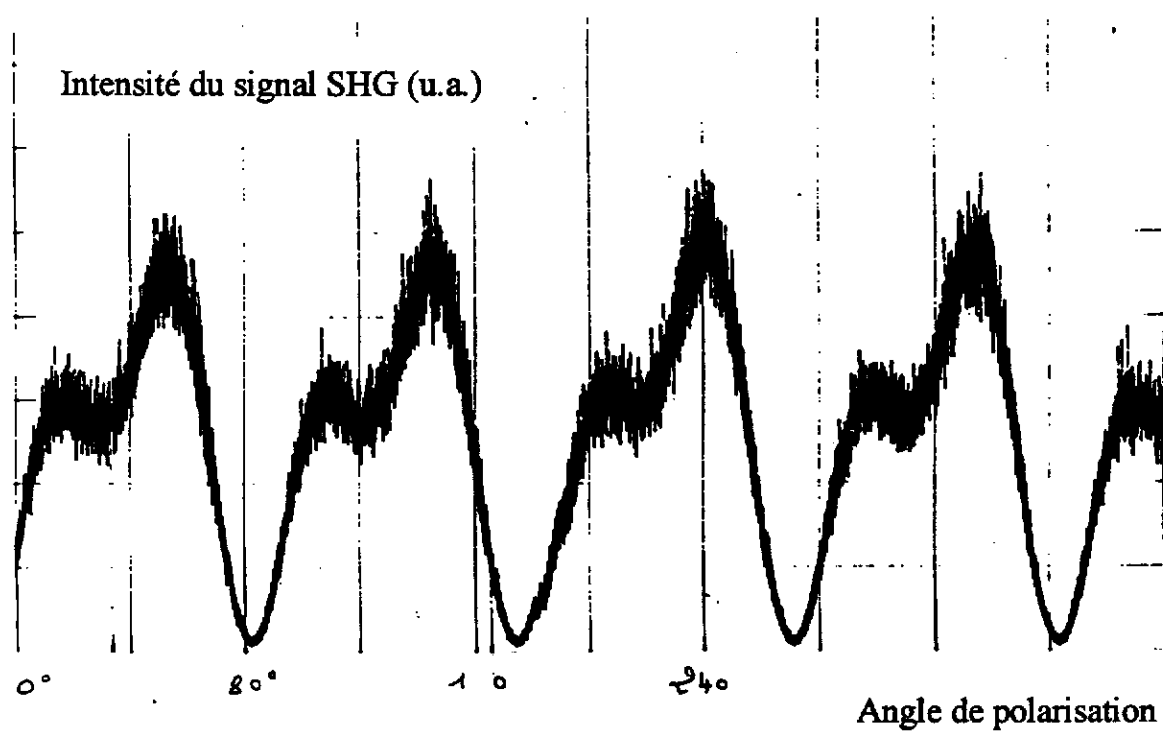


Figure 17 - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale pour un cristal de BGO

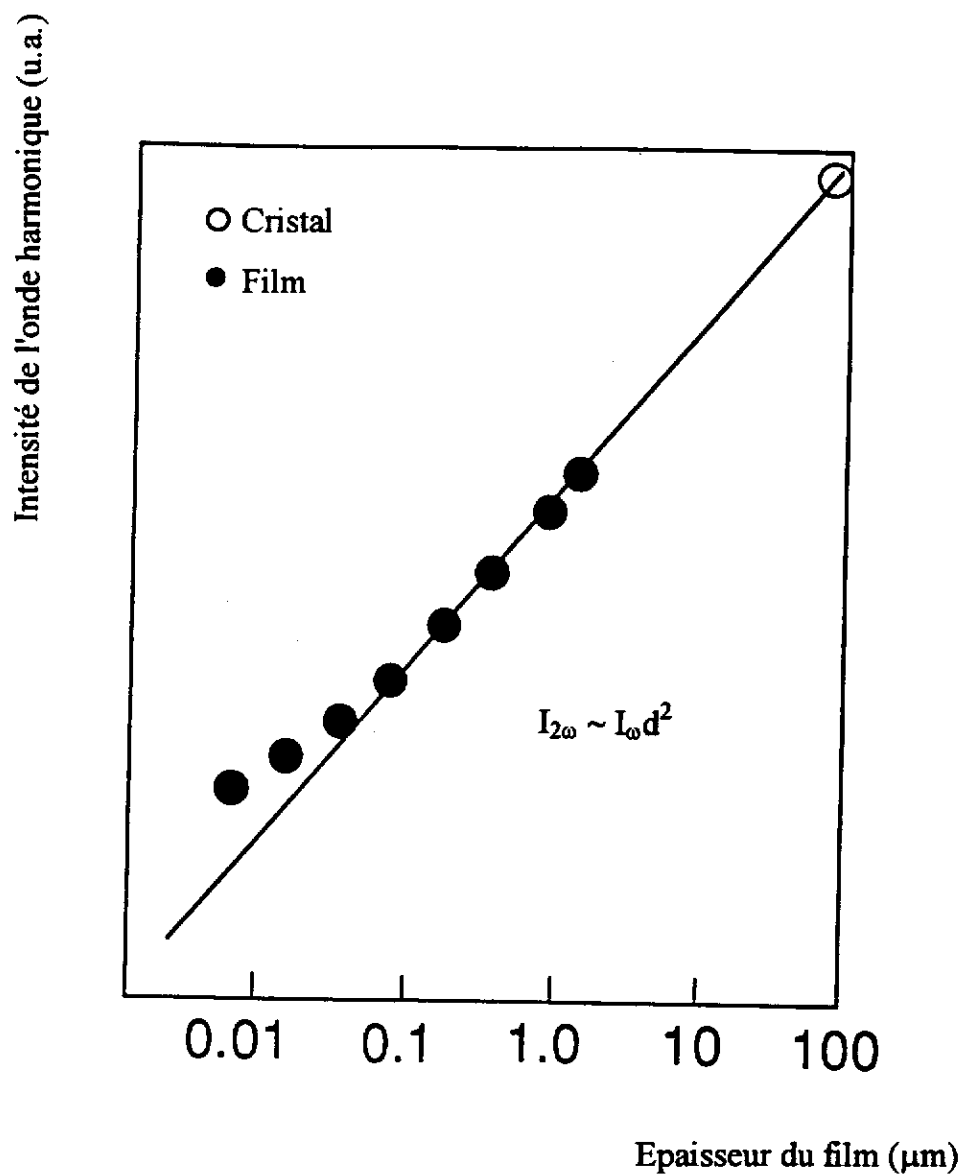


Figure 18 - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de l'épaisseur du film de BGO

Bibliographie Chapitre III

- (1) Numerical solution of the mode-equation of planar dielectric waveguides to determine their refractive index and thickness by means of a prism-film coupler
R.TH. Kersten
Optics communications, 9, n°4, 427-431, (1973)

- (2) Electrical and optical properties of BSO
R.E. Aldrich, S.L. Hou and M.L. Harvill
J. Appl. Phys. , 42, 493-494, (1971)

- (3) Electrical and optical properties of BSO
R.E. Aldrich, S.L. Hou and M.L. Harvill
J. Appl. Phys., 42, 493-494, (1971)

- (4) Thèse docteur en sciences (Université de Paris Sud)
Etude des propriétés photoréfractives des oxydes de bismuth silicium et germanium en régime d'excitation nanoseconde : photoconduction, holographie dynamique, couplage d'onde
G. Le Saux
(1986)

- (5) Electrooptic effects of electron cyclotron resonance plasma-sputtered BSO thin films on sapphire
K.Nomura and H. Ogawa
J. Appl. Phys., 70, n°6, 3234-3238, (1991)

- (6) Comparison of electrooptic lead-lanthanum zirconate titanate films on crystalline and glass substrates
K.D. Preston and G.H. Haertling
Appl. Phys. Lett., 60, n°23, 2831-2833, (1992).

- (7) **Piezo- and thermo- optical properties of BGO**
I-Optical rotatory dispersion
P. Hennessey and K.Vedam
J. Op. Soc. Am., 65, n°4, 436-441, (1975).
- (8) **Measurement of the electrogyratory and electrooptic effects in BSO and BGO**
F. Vachss and L. Hesselink
Optics communications, 62, n°3, 159-165, (1987)
- (9) **Direct measurement of the electrogyratory effect in BSO**
T.J. Tayag, T.E. Batchman and J.J. Sluss
Applied Optics, 31, n°5, 625-629, (1992)
- (10) **High sensitivity read-write volume holographic storage in BSO and BGO crystals**
J.P. Huignard and F. Micheron
Applied physics letters, 29, n°9, 591-593, (1976)
- (11) **Transport process of photoinduced carriers in BSO**
S.L. Hou, R.B. Lauer, and R.E. Aldrich
J. Appl. Phys., 44, n°6, 2652-2658, (1973)
- (12) **Transport process of photoinduced carriers in BGO**
G.G. Douglas and R.N. Zitter
J. Appl. Phys., 39, n°4, 2133-2135, (1968)
- (13) **Phototransport in BSO and BGO single cryatals**
B.Kh. Kostyuk, A.Y. Kudzin and G.Kh. Sokolyanskii
Sov. Phys. Solid State, 22, n°8, 1429-1432, (1980)
- (14) **Structures and electrical properties of BSO thin films prepared by ECR plasma sputtering**
K. Nomura and H. Ogawa
J. Electrochem. Soc., 138, n°12, 3696-3700, (1991)

- (15) **Optical waves in crystals**
A. Yariv and P. Yeh
Jhon Wiley and sons
New York, (1984)
- (16) **Nonlinear optical properties of single crystals of the Sillenite type**
V.M. Batog, V.I. Burkov, V.A. Kizel, V.M. Kovalchuk and G.M. Sofronov
Soviet Physics Crystallography, 16, n°5, 914-915, (1972)
- (17) **A novel crystal growth technique for organic crystal-cored fibre for Second-harmonic generation**
S. Inuzuka, O. Sugihara and N. Okamoto
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., 3, 239-245, (1992)
- (18) **Second harmonic generation from sol-gel derived ferroelectric and piezoelectric thin films**
J.M. Boulton, G. Teowee, W.M. Bommersbach and D.R. Uhlmann
SPIE, 1758, (1992)



**Conclusion
générale**

Notre travail a porté sur l'étude du matériau photoréfractif $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ sous deux formes : sous forme de monocristaux préparés par la technique de tirage (ou Czochralski) et sous forme de couches minces épitaxiées synthétisées par ablation laser. La première partie de nos recherches s'inscrit dans la poursuite des efforts entrepris, voilà plus de dix ans, au sein du laboratoire de chimie du solide. Ceux-ci ont eu pour but, dans un premier temps, de mettre au point et de maîtriser la croissance de cristaux de BGO, puis, par la suite, de comprendre et d'optimiser l'effet photoréfractif. La deuxième partie de nos travaux a été réalisée en collaboration avec les laboratoires Bellcore (USA). L'intérêt d'élaborer des couches minces photoréfractives réside dans le fait de pouvoir utiliser toutes leurs applications potentielles dans le domaine de l'optique intégrée.

Afin d'améliorer la qualité optique de nos cristaux, nous avons entrepris une modélisation de leur croissance par simulation numérique. S'il est vrai que les calculs ne peuvent remplacer l'expérience, ils peuvent, cependant, permettre d'orienter l'expérimentateur dans le choix des conditions de croissance. L'étude de l'hydrodynamique du bain fondu ainsi réalisée a montré que, suivant les valeurs du gradient thermique et de la vitesse de rotation du cristal ainsi que de la hauteur du liquide, trois types de régimes peuvent exister. Ce sont un régime stationnaire dominé par la convection naturelle, un régime stationnaire dominé par la rotation et un régime instationnaire dominé par la convection naturelle. Ce dernier apparaît dans la phase initiale de la croissance. La présence de ces instabilités a été confirmée, puisque le haut des cristaux présente, bien souvent, des inclusions liées à des inversions de la forme de l'interface (concave - convexe). La modélisation indique qu'une augmentation de la vitesse de rotation du cristal permet le passage à un régime stationnaire. Ceci a été, depuis, vérifié expérimentalement.

L'étude du dopage au cuivre de la matrice BGO, abordée dans les deux derniers chapitres de la première partie de notre mémoire, a fourni de nombreux résultats intéressants.

Les caractérisations physico-chimiques menées sur poudres et cristaux ont permis de situer la limite d'insertion du cuivre dans BGO. La préparation de poudres frittées et fondues conduit à un taux de cuivre possible d'environ 1 % massique. Mais, expérimentalement, il s'avère que des cristaux, exempts d'inclusions, ne peuvent être obtenus que pour des concentrations en cuivre dans la poudre de départ de 0,7 % massique. Le taux de ségrégation du cuivre a été estimé à $6 \cdot 10^{-2}$.

La résonance paramagnétique électronique a mis en évidence l'existence d'ions Cu^{2+} en site du bismuth (avec $g_{//} = 2,5$ et $g_{\perp} = 2,04$). Elle a aussi montré, lors de l'étude sur poudres, que, pour des concentrations en cuivre faibles, nous avons superposition de deux signaux : un signal dû aux ions Cu^{2+} , un autre attribuable aux ions Fe^{3+} (le fer est l'impureté usuelle des Sillénites). Le signal fer a tendance à diminuer, jusqu'à disparaître, lorsque le taux en cuivre augmente.

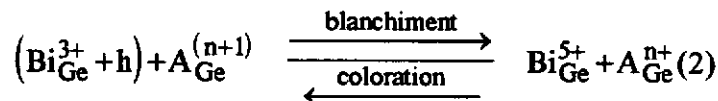
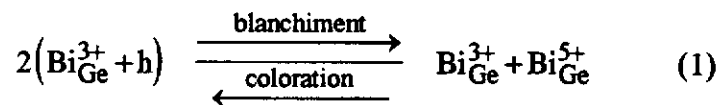
Les études spectroscopiques, absorption optique et dichroïsme circulaire ont été réalisées sur des cristaux de BGO non dopés et dopés fer et cuivre. Une investigation poussée du photochromisme a été menée. Le premier point à retenir est la nécessité d'initialiser les échantillons afin de s'affranchir de leur "histoire" thermique et optique. Cette initialisation a permis, non seulement d'obtenir des résultats reproductibles, mais aussi de faire ressortir, plus nettement, les caractéristiques des dopants. Après initialisation, le cristal se trouve dans un état qualifié de blanchi, même si ce blanchiment n'est que partiel. Nous pouvons alors passer à un second état dit coloré par illumination de l'échantillon.

Dans le cas de BGO non dopé, le seuil de coloration se trouve à 2,4 eV. Dans son état coloré, le matériau présente un spectre d'absorption constitué de quatre bandes à 12000, 18000, 21000 et 24000 cm^{-1} . En dichroïsme circulaire magnétique, nous trouvons trois bandes à 17600, 21000 et 25400 cm^{-1} . Aucune bande n'est observée lorsque le cristal est initialisé. Ce photochromisme pour les cristaux non dopés est presque nul à température ambiante.

Les résultats pour BGO:Fe sont très proches de ceux du non dopé. L'étude de DCM fait apparaître deux bandes F1 et F2 propres aux ions Fe^{3+} en site germanium.

Les cristaux BGO:Cu présentent, eux, un photochromisme important, même à 300K. De plus, dans son état initial, le DCM fait apparaître l'existence d'une bande, donc l'existence d'une espèce paramagnétique qui pourrait être des ions Cu^{2+} en site germanium. Cette hypothèse est confirmée par les mesures d'absorption optique. Le spectre d'absorption des cristaux BGO:Cu présente, en effet, une structure vibrationnelle autour de 5500-8500 cm^{-1} , caractéristique d'ions Cu^{2+} dans un site de symétrie Td. De plus, une autre bande à 13000 cm^{-1} semble indiquer la présence d'ions Cu^{2+} aussi en site du bismuth. Les spectres d'absorption et de dichroïsme des cristaux BGO:Cu, dans l'état coloré, se rapprochent fortement de ceux de BGO non dopé.

L'hypothèse, quasi-certaine maintenant, est que la coloration des cristaux de BGO est due à la création de l'espèce $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + h$. Dans tous les cristaux, nous avons coexistence des deux équilibres suivants :



(avec A qui peut être une impureté ou un dopant).

Le déplacement des deux réactions dans un sens ou l'autre est provoqué soit par illumination soit par changement de température.

Enfin, des mesures de photoconductivité, il ressort que BGO:Cu est moins photoconducteur que le non dopé et que la photoconductivité photoinduite est plus faible.

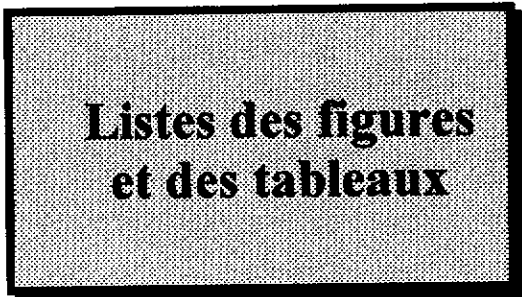
Cette différence s'explique, en partie, par une diminution de la mobilité des porteurs dans BGO:Cu comparé au cas de BGO non dopé, comme nous l'ont prouvé nos mesures de temps de vol.

Malgré ce dernier constat plutôt négatif quant à l'utilisation du cuivre comme dopant dans BGO, les cristaux BGO:Cu possèdent un gain photoréfractif plus élevé que BGO non dopé et des expériences de couplage sont possibles à des longueurs d'onde plus grandes.

La deuxième partie de notre mémoire a pour objet l'élaboration de couches minces de BGO. La technique de croissance utilisée -l'ablation par laser pulsé- a permis d'obtenir des couches minces stoechiométriques et monocristallines. Le substrat employé pour ces dépôts est le saphir, et les couches sont orientées suivant (111).

Les mesures d'indice de réfraction, de photoconductivité et d'effet électrooptique ont montré que ces propriétés étaient semblables à celles d'un cristal massif. Nous avons obtenu, pour la première fois, un film de BMO présentant un effet électrooptique linéaire avec le champ. Enfin, nous avons observé la possibilité de réaliser un doublage de fréquence dans notre matériau, tant au niveau du cristal massif que des couches BGO/Al₂O₃.

Ces résultats prometteurs engagent à poursuivre l'investigation de ces couches. Il serait bon de reprendre ces différentes mesures et de les aborder d'un point de vue plus quantitatif. L'étape suivante serait, bien entendu, de montrer l'inscription d'hologrammes dans ces films.



**Listes des figures
et des tableaux**

Liste des figures

Partie A

Chapitre I

- Figure 1** - Principe de formation d'un réseau d'indice dans un cristal photoréfractif
- Figure 2** - Modèle de bande de l'effet photoréfractif (2, 3)
- Figure 3** - Photoconductivité de BGO et BSO en fonction de l'énergie des photons incidents, à température ambiante (22)
- Figure 4** - Configurations électrooptiques :
 a - dite de couplage
 b - dite de rendement

Chapitre II

- Figure 1** - Diagramme de phase du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$
- Figure 2** - Schéma du four de croissance
- Figure 3** - Exemple d'un profil thermique du four de croissance ($T_1=985\text{ °C}$, $T_2=923\text{ °C}$)
- Figure 4** - Profil du cristal
- Figure 5** - Schéma des configurations correspondant à trois étapes typiques de la croissance avec $H_m = 1,54, 0,92$ et $0,31$
- Figure 6** - Diagramme des solutions obtenues numériquement pour $H_m = 1,54$ en fonction des nombres de Grashof et de Reynolds
- Figure 7** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour $H_m = 1,54$, $Re = 80$ et $Gr = 40000$ et 20000 (régime de type S-BDR)
- Figure 8** - Variation de la composante axiale de la vitesse en fonction du temps pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 80$ et $Gr = 60000$
- Figure 9** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 80$ et $Gr = 60000$ à quatorze instants caractéristiques d'une période d'oscillation
- Figure 10** - Variation de la fréquence des solutions oscillatoires pour $H_m = 1,54$ et

Gr = 60000 lorsque Re varie de 29 à 300

- Figure 11** - Variation de la composante axiale de la vitesse en fonction du temps pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 116$ et $Gr = 60000$
- Figure 12** - Variation de la composante de la vitesse axiale en fonction du temps pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 300$ et $Gr = 60000$
- Figure 13** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 116$ et $Gr = 60000$ à quatorze instants caractéristiques d'une période d'oscillation
- Figure 14** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 1,54$, $Re = 300$ et $Gr = 60000$ à quatorze instants caractéristiques d'une période d'oscillation
- Figure 15** - Diagramme des solutions obtenues numériquement pour les trois rapports de forme $H_m = 1,54, 0,92$ et $0,31$ en fonction des nombres de Grashof et de Reynolds
- Figure 16** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 0,92$ avec différentes valeurs du Gr et du Re
- Figure 17** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 0,31$, $Re = 29, 58$ et 116 et $Gr = 4790$ et 21000
- Figure 18** - Lignes de courant (a) et isothermes (b) pour la configuration $H_m = 0,31$, $Re = 58$ et $Gr = 2000, 10000$ et 100000
- Figure 19** - Variation de l'amplitude de la vitesse en fonction du rapport Gr/Re pour $H_m = 0,31$, $Re = 29, 58$ et 116
- Figure 20** - Effet d'un gradient thermique le long des parois latérales du creuset pour $H_m = 0,31$

Chapitre III

- Figure 1** - Variation de l'absorption optique en fonction de la longueur d'onde des cristaux BGO non dopé et BGO:Cu (sans blanchiment préalable du cristal)
- Figure 2** - Structure de $Bi_{12}GeO_{20}$
- Figure 3** - Diffractogrammes de la phase Sillénite (a) et du produit décomposé (b)
- Figure 4** - Variation du paramètre de maille des poudres BGO:Cu,V en fonction du taux de cuivre
- Figure 5** - Variation du paramètre de maille des poudres BGO:Cu en fonction du taux de cuivre

- Figure 6** - Spectre R.P.E. d'un cristal broyé de BGO non dopé, enregistré à température ambiante
- Figure 7** - Spectre R.P.E. de la poudre $\text{Bi}_{11,9}\text{Cu}_{0,1}[\text{Ge}_{0,9}\text{V}_{0,1}]\text{O}_{20}$ frittée, enregistré à température ambiante
- Figure 8** - Spectres R.P.E. de la poudre $\text{Bi}_{11,8}\text{Cu}_{0,2}[\text{Ge}_{0,8}\text{V}_{0,2}]\text{O}_{20}$ frittée (a) et fondue (b), enregistrés à température ambiante
- Figure 9** - Spectre R.P.E. du cristal broyé de référence C87, enregistré à température ambiante
- Figure 10** - Schéma des échantillons orientés du cristal C87
- Figure 11** - Spectres R.P.E. du cristal C87: variation angulaire dans le plan (001)
- Figure 12** - Spectres R.P.E. du cristal C87: variation angulaire dans le plan (110)
- Figure 13** - Projection de la structure de BGO sur (001) (a) et (110) (b)

Chapitre IV

- Figure 1** - Spectres de transmission des différents filtres interférentiels utilisés lors des pré-éclaircissements à: 15400 cm^{-1} (a), 18000 cm^{-1} (b), 19436 cm^{-1} (c) et 22000 cm^{-1} (d)
- Figure 2** - Spectres d'absorption à 77 K d'un cristal de BGO non dopé (C36, $e = 0,54\text{ mm}$) avant (a) et après (b) illumination à 22000 cm^{-1} . L'absorption photoinduite (c) vaut au maximum 9 cm^{-1} .
- Figure 3** - Absorbance photoinduite, à 77 K, pour un cristal BGO non dopé ($e = 4,22\text{ mm}$) après:
 a- éclaircissement à 22000 cm^{-1} du cristal initialisé
 b- éclaircissement ultérieur à 19436 cm^{-1}
 c- nouvel éclaircissement à 22000 cm^{-1}
 d- retour à la température ordinaire
- Figure 4** - Spectres d'absorption à 77 K d'un cristal BGO:Fe (C75, $e = 0,8\text{ mm}$) avant et après différents éclaircissements (a) et spectres d'absorption photoinduite correspondants (b)
- Figure 5** - Comparaison des absorptions photoinduites (22000 cm^{-1} , 77 K) dans BGO non dopé ou dopé avec différentes concentrations en fer
- Figure 6** - Spectres d'absorption dans le domaine visible de trois cristaux BGO : Cu et du cristal non dopé, dans l'état initial, à 77 K

- Figure 7** - Spectres d'absorption dans l'infrarouge de trois cristaux de BGO:Cu, dans l'état initial, à 77 K
- Figure 8** - Photochromisme, à 77 K, d'un cristal BGO : Cu (1,6 % molaire), dans le domaine visible :
 a- éclaircissement à 22000 cm^{-1}
 b- éclaircissement ultérieur à 15400 cm^{-1}
 c- réchauffement à 300 K après nouvelle coloration à 22000 cm^{-1}
- Figure 9** - Photochromisme de BGO:Cu (3,3 % Cu, C70, $e = 4,4\text{ mm}$) dans le proche infrarouge :
 -a spectre initial
 -b après éclaircissement à 22000 cm^{-1}
 -c après éclaircissement ultérieur à 15400 cm^{-1}
- Figure 10** - Spectres d'absorption, à 300 K, de cristaux BGO non dopé et dopés cuivre après initialisation optique (a)
 Photochromisme des cristaux BGO:Cu, à 300 K
- Figure 11** - Principe du DCM
- Figure 12** - Schéma du dichromètre
- Figure 13** - Courbes de dichroïsme circulaire naturel, à 4,2 K, d'un cristal de BGO non dopé initialisé et après illumination à 22000 cm^{-1}
- Figure 14** - Courbes de dichroïsme circulaire naturel, à 4,2 K, d'un cristal de BGO:Fe initialisé (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b)
- Figure 15** - Courbes de dichroïsme circulaire naturel, à 4,2 K, d'un cristal de BGO:Cu après initialisation (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b)
- Figure 16** - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique d'un cristal de BGO non dopé, à 4,2 K, sous 2,5 T, après initialisation (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b) et spectre d'absorption photoinduite (c)
- Figure 17** - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique d'un cristal de BGO non dopé à 4,2 K sous 2,5 T après initialisation (1) et après éclaircissement à 18000 cm^{-1} pendant 1 mn (2), 15 mn (3) et 45 mn (4)
- Figure 18** - Courbes de saturation à 12000 , 17600 et 25100 cm^{-1} pour un cristal de BGO non dopé
- Figure 19** - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique d'un cristal de BGO :Fe (C15) à 4,2 K sous 2,5 T après initialisation (a) et après éclaircissement à 22000 cm^{-1} (b)
- Figure 20** - Courbe de saturation à 21930 et 26000 cm^{-1} pour un cristal BGO:Fe
- Figure 21** - Bande dichroïque F2 avant (a) et après (b) éclaircissement à 22000 cm^{-1}

- Figure 22** - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique à 1,4 et 4,2 K sous 2,5 T d'un cristal de BGO:Cu dans l'état initial
- Figure 23** - Courbes de dichroïsme circulaire magnétique à 4,2 K sous 2,5 T d'un cristal de BGO:Cu :
 a- initialisé
 a'- immédiatement après a
 b- après éclairnement à 22000 cm^{-1}
 c- après éclairnement à 18000 cm^{-1}
- Figure 24** - Spectre de ODMR (18)
- Figure 25** - Spectre de photoconductivité à 300 K d'un cristal de BGO non dopé après initialisation optique (1) et après éclairnement dans le bleu (2)
- Figure 26** - Spectre du photocourant photoinduit à 300 K d'un cristal de BGO non dopé
- Figure 27** - Spectre de photoconductivité à 300 K d'un cristal de BGO:Cu après initialisation optique (1) et après éclairnement dans le bleu (2)
- Figure 28** - Spectre du photocourant photoinduit d'un cristal de BGO:Cu
- Figure 29** - Spectre $i(t)$ idéal
- Figure 30** - Courbe $i(t)$ pour un cristal de BGO non dopé obtenu sous lumière blanche
- Figure 31** - Courbe $i(t)$ obtenue pour un cristal de BGO non dopé sous un éclairnement secondaire à 625 nm
- Figure 32** - Courbe $i(t)$ obtenue pour un cristal de BGO:Cu sous un éclairnement secondaire à 450 nm
- Figure 33** - Courbe $\log(i(t))=f(\log(t))$ pour un cristal BGO:Cu
- Figure 34** - Diagramme énergétique

Partie B

Chapitre I

- Figure 1** - Schéma de la chambre de croissance
- Figure 2** - Projection de la maille de Al_2O_3 suivant $[1\bar{1}02]$
- Figure 3** - Diagramme P_{O_2} et T_{subs}

Chapitre II

- Figure 1** - Schéma de principe de la RBS (a)
 Exemple d'un spectre de RBS pour un film de Ni/Si (b)

- Figure 2** - Principe du phénomène de canalisation
- Figure 3** - Spectres RBS d'un film BGO/Al₂O₃
- Figure 4** - Variation de λ_{\min} en fonction de l'épaisseur du film
- Figure 5** - Schéma du diffractomètre quatre cercles
- Figure 6** - Spectres de diffraction RX
 a film polycristallin
 b film orienté (310) et (111)
 c film orienté (111)
- Figure 7** - Rocking curve correspondant au pic de diffraction du plan (222) de BGO ($\theta_{\max} = 30,6^\circ$)
- Figure 8** - Schéma de principe du microscope électronique par transmission (MET)
- Figure 9** - Image de microscopie électronique par transmission d'une coupe transversale d'un film de BGO (faible grossissement)
- Figure 10** - Image de microscopie électronique par transmission d'une coupe transversale d'un film de BGO (haute résolution)
- Figure 11** - Cliché de diffraction électronique
- Figure 12** - Photographies par microscopie électronique à balayage
 a - d'un film BGO de 0,2 μm d'épaisseur
 b - d'un film BGO de 0,5 μm d'épaisseur

Chapitre III

- Figure 1** - Schéma de principe du couplage prismatique
- Figure 2** - Courbe de l'intensité détectée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de mesure, pour un film de BGO (méthode du couplage prismatique)
- Figure 3** - Spectres d'absorption optique de trois films d'épaisseur différente (0,06 μm (a), 0,2 μm (b), 0,5 μm (c))
- Figure 4** - Montage pour la mesure de l'effet électrooptique
- Figure 5** - Schéma des électrodes
- Figure 6** - $\Delta n=f(E)$ pour un cristal de BGO et trois films BGO/Al₂O₃
- Figure 7** - Montage pour les mesures de photoconductivité
- Figure 8** - Exemple de transitoire de courant obtenu

- Figure 9** - Variation de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde pour trois films (a, b et c) et pour le cristal (d)
- Figure 10** - Signaux obtenus pour différentes intensités du faisceau incident
- Figure 11** - Signaux obtenus pour différentes valeurs de la résistance R_m
- Figure 12** - Variation de l'amplitude du signal en fonction de la valeur de la résistance R_m
- Figure 13** - Variation de l'aire du signal en fonction de la valeur de la résistance R_m
- Figure 14** - Montage pour les expériences de doublage de fréquence
- Figure 15** - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de l'angle d'incidence pour le cristal BGO
- Figure 16** - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale pour un film de BGO (a), représentation polaire (b)
- Figure 17** - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de la direction de polarisation de l'onde fondamentale pour un cristal de BGO
- Figure 18** - Variation de l'intensité du signal SHG en fonction de l'épaisseur du film de BGO

Liste des tableaux

Partie A

Chapitre I

Tableau 1 - Paramètres physiques de quelques matériaux photoréfractifs (16, 17)

Chapitre II

Tableau 1 - Propriétés physiques de $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ à l'état liquide

Tableau 2 - Conditions expérimentales pour la croissance des cristaux de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Tableau 3 - Exemples de quelques formes d'interface obtenues lors de la croissance de cristaux de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Tableau 4 - Conditions expérimentales pour les trois configurations $H_m = 1,54, 0,92$ et $0,31$

Chapitre III

Tableau 1 - Valeurs des gains photoréfractifs mesurées par couplage deux ondes pour les cristaux BGO non dopé, BGO:Cu et BTO

Tableau 2 - Récapitulatif des poudres BGO:Cu, V synthétisées

Tableau 3 - Récapitulatif des poudres BGO:Cu synthétisées (uniquement frittées)

Tableau 4 - Rayons ioniques (26)

Tableau 5 - Récapitulatif des cristaux BGO:Cu, V et BGO:Cu synthétisés

Partie B

Chapitre I

Tableau 1 - Récapitulatif des travaux concernant la croissance de couches minces de BMO par différentes méthodes