

Université du Québec INRS- ÉNERGIE, MATÉRIAUX ET
TÉLÉCOMMUNICATIONS

La luminescence pyroélectrique médiée par l'effet Poole-Frenkel

Par

Membarka Atantawi

Mémoire ou thèse présentée pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Pr .Fiorenzo Vetrone
(INRS-EMT)

Examineur externe

Pr. Benoit Daoust
(UQTR)

Directeur de recherche

Pr. Andreas Ruediger
(INRS-EMT)

Table des matières

Remerciement	5
Résumé	6
Chapitre 1 Introduction	9
Chapitre 2 Matériaux et méthodes	26
2.1 Niobate de lithium, LiNbO_3	27
2.2 Titanate de baryum, BaTiO_3	27
2.3 Cryostat.....	28
2.4 Photomultiplicateur	30
2.5 Détecteurs photoluminescents.....	32
2.6 Configuration expérimentale.....	33
Chapitre 3 Résultats et discussion	35
3.1 Niobate de lithium, LiNbO_3	39
3.2 Titanate de baryum, BaTiO_3	46
Chapitre 4 Conclusion	59
Bibliographie.....	62

Tableau de figures

Figure 1: L'évolution du champ électrique dans un matériau pyroélectrique conducteur pour un taux d'échauffement et des propriétés de matériau constant	11
Figure 2: La loi de Paschen illustré pour des différents gaz. La courbe violette correspond à l'azote, elle est donc la plus proche de l'atmosphère ambiante.[13]	13
Figure 3: Schéma illustrant les conditions pour les différents phénotypes de la luminescence pyroélectrique	14
Figure 4: Illustration de l'effet Poole-Frenkel pour un potentiel de Coulomb. La ligne noire continue décrit le potentiel non perturbé.....	16
Figure 5: PEL de type 1 dans un cristal de coumarine présentant une étincelle uniquement dans une phase de refroidissement. Nous apercevons une perte d'intensité du signal de fond après chaque claquage [8]	23
Figure 6: PEL de type 2 dans un cristal de coumarine présentant une étincelle et une luminescence lisse dans une phase de refroidissement [8].....	23
Figure 7: Luminescence de type 3 dans un cristal de coumarine survenant lorsque la tension générée par le champ électrique dépasse le seuil nécessaire pour un effet Poole-Frenkel [8]	24
Figure 8: Organisation de classes cristallines selon leurs propriétés électriques induites pas symétrie [40]	26
Figure 9: Illustration du fonctionnement d'un photomultiplicateur[45].....	30
Figure 10: Une photo de l'installation expérimentale	33
Figure 11: Refroidissement de BaTiO ₃ : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)	36
Figure 12: Refroidissement de BaTiO ₃ : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)	37
Figure 13: Échauffement de BaTiO ₃ : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)	38
Figure 14: Échauffement de BaTiO ₃ : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)	39
Figure 15: Échauffement de LiNbO ₃ sans illumination à basse température. On aperçoit une faible émission continue autour de 230 K. Elle n'est pas visible après illumination.....	40
Figure 16: Échauffement de LiNbO ₃ après exposition à moindre énergie de à l'émission d'un DEL	41
Figure 17: Échauffement de LiNbO ₃ après exposition à une source UV à 77 K pendant 3 min.	42
Figure 18: Échauffement du LiNbO ₃ après illumination par une source UV	43
Figure 19: Refroidissement de LiNbO ₃ sans éclairage	44
Figure 20: Refroidissement de LiNbO ₃ après exposition à une source de lumière à basse température.	45
Figure 21: Échauffement de BaTiO ₃ sans illumination à basse température.....	46
Figure 22: Échauffement du BaTiO ₃ sans illumination	48
Figure 23: Échauffement de BaTiO ₃ après exposition à l'émission d'une DEL.....	49
Figure 24: Échauffement de BaTiO ₃ après exposition à l'émission d'une DEL. Les résultats ressemblent qualitativement ceux illustré en Fig. 23 dans les mêmes conditions.	50
Figure 25: Échauffement de BaTiO ₃ après exposition à une source UV	50
Figure 26: Refroidissement de BaTiO ₃ sans illumination	51
Figure 27: Élargissement de la zone entre 195K et 220 K pour illustrer la présence d'une émission continue à faible intensité.	52
Figure 28: Refroidissement de BaTiO ₃ sans illumination	53
Figure 29: Refroidissement de BaTiO ₃ après exposition à l'émission d'une DEL	54
Figure 30: Refroidissement de BaTiO ₃ après exposition à l'émission d'une DEL, veuillez noter la disparation de la luminescence continue suite à des émissions par claquage, particulièrement entre 250K et 240K. Ceci	

correspond parfaitement à l'argumentation que le champ électrique est à l'origine de l'émission continue.	55
Figure 31: Refroidissement de BaTiO ₃ après exposition à l'émission d'une source UV	56
Figure 32: Données intégrées des spectres de BaTiO ₃ pendant le cycle de refroidissement sans illumination. Les données sont identiques à celles dans la figure 28. Des anomalies sont visibles comme changement de pente autour de 200 K, à 300 K et vers 420 K.....	57
Figure 33: Données intégrées des spectres de BaTiO ₃ pendant le cycle d'échauffement sans illumination. Les données correspondent à celles présentées dans la figure 21 et on observe une anomalie vers 330 K et vers 420 K.	58

Remerciement

Je voudrais remercier mon directeur de recherche et directeur de thèse, **le professeur Andreas Ruediger**. La porte du bureau du professeur Ruediger était toujours ouverte chaque fois que je rencontrais un problème ou posais une question sur mes recherches ou mon écriture.

J'aimerais également remercier **le ministère de l'éducation libyen** qui m'a accordé une bourse d'études complète pour avoir obtenu mon diplôme de maîtrise au Canada. Cette recherche n'aurait pas été possible sans leur aide financière.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes **parents et à mon mari** de m'avoir apporté un soutien indéfectible et des encouragements constants tout au long de mes années d'études et du processus de recherche et de rédaction de cette thèse. Cet accomplissement n'aurait pas été possible sans eux. Je vous remercie.

Auteur

Membarka Atantawi

Résumé

L'émission de lumière par des matériaux révèle une richesse d'information sur la composition, la structure et l'orientation. L'ensemble de phénomènes est surnommé « luminescence » avec des préfixes qui identifient la nature de la source d'excitation. La photoluminescence est certainement la mieux connue indiquant que l'émission est excitée par une source de lumière. D'autres phénomènes de luminescence sont surnommés chimie-, électro-, cathodo-, tribo-, ou thermoluminescence. L'origine de l'émission ne provient pas toujours du volume de l'échantillon, mais pourrait p.ex. comme dans le cas de la triboluminescence venir de la surface où un champ électrique dépasse le seuil de claquage dans l'atmosphère ambiante ce qui donne suite à une éclair microscopique.[1][2]

En général, l'énergie d'excitation dépasse l'énergie d'émission, mais pour le cas de la luminescence thermique (“thermally stimulated luminescence”), l'échantillon est illuminé à basse température (typiquement à la température de l'azote liquide, 77K, ou bien l'hélium liquide, 4,2K) avec une énergie qui dépasse la bande interdite et qui crée des paires électron-trou. Les deux peuvent soit recombiner spontanément donnant une photoluminescence ou être piégés de façon métastable dans des défauts cristallins (souvent des substitutions aliovalentes)[3]. Le niveau de certains de ces défauts varient en fonction dans leur énergie par rapport au niveau de Fermi ou de la bande de valence et pour certains de ces défauts l'énergie thermique à basse température ne suffit pas pour exciter les porteurs de charge de ces défauts. En augmentant la température et l'énergie thermique (distribuée selon Boltzmann), les porteurs de charge sont thermiquement excités au fur et à mesure donnant une émission de lumière jusqu'à l'épuisement de la population de ces porteurs de charges. Ce phénomène, qui est très bien documenté dans la littérature [3][4][5] donne des émissions dans une certaine bande de température, ce qui permet de déterminer la profondeur du niveau thermique par rapport à la bande de conduction (pour les électrons) ou la bande de valence (pour les trous). Cette émission ne peut fonctionner que sur une augmentation de température, car un refroidissement diminuerait l'énergie thermique ce qui ne donnerait accès qu'aux défauts qui étaient déjà thermiquement excités. Il est possible de voir plusieurs défauts différents émettre de la lumière ce qui peut causer des émissions dans de multiples

bandes de température [3][4][5]. L'énergie des photons émis est proche des énergies de photoluminescence, c'est pourquoi il est important de constater que l'énergie d'excitation est la somme de l'énergie d'illumination à basse température et l'énergie thermique (qui est très faible comparée à celle de la photoexcitation).

Il était donc une surprise quand des chercheurs ont pu observer une émission de lumière apercevable à l'œil nu en changeant la température pour des matériaux pyroélectriques [6]. Ce changement de température peut être positif (échauffement) au négatif (refroidissement). Peu après cette première observation, il était constaté que la luminescence provenait partiellement d'un claquage électrique dans l'atmosphère ambiante qui porte la signature spectrale de l'azote (avec 80% le composant principal de l'atmosphère ambiante). La théorie décrivant ce phénomène est très bien présentée dans [7].

Un matériau pyroélectrique est une structure au moins fortement orientée (comme p.ex. le polymère PVDF-TrFE) mais plus souvent cristalline avec un axe polaire. Cet axe polaire correspond à un dipôle à l'échelle du motif cristallin et se traduit à travers le théorème de Gauss dans une densité de charge de surface (l'intégrale volumique de la polarisation se traduit dans un intégral surfacique de charges). Pour que cette propriété, qui est représentée par un tenseur de premier rang puisse exister, il est nécessaire que la structure cristalline soit non-centrosymétrique.

Patel et Hanson [8] ont ensuite découvert que la luminescence pyroélectrique décrit deux types d'émission de lumière. Un premier type d'émission, des étincelles prononcées, visible à l'œil nu, concerne les décharges du champ pyroélectrique à travers l'atmosphère ambiante. Sous vide poussé, les étincelles deviennent clairsemées et finissent par s'arrêter. Pour les échantillons préalablement éclairés (excitation bande-bande pour créer des états piégés de façon métastable), une émission continue, même très faible, est observable. Pour une plage de pression intermédiaire, les deux phénomènes coexistent également.

Nous présentons un modèle provisoire pour décrire la nature de cette émission faible qui manque encore d'interprétation plus de 30 ans après qu'il a été d'abord systématiquement étudié. Notre modèle est basé sur la superposition de l'émission

thermique (uniquement pour un changement de température positif) et une émission assistée par le champ pyroélectrique à travers l'effet de Poole-Frenkel ce qui provoque l'émission de capteurs à partir de pièges profonds. Le modèle est provisoire dans le sens qu'il prend correctement en compte toutes les observations qualitatives, y compris la dynamique de cette luminescence et sa sensibilité aux transitions de phase [9]. Le modèle ne prend pas encore en compte les dépendances en fonction de la température des propriétés de matériaux tel que la permittivité diélectrique, la susceptibilité diélectrique, la conductivité électrique, le coefficient pyroélectrique ainsi que les variations du taux de changement de température. La plus grande influence de ces paramètres soulève du coefficient pyroélectrique qui est divergeant aux transitions de phase polaires. Nous avons donc choisi deux matériaux pyroélectriques différents dans le sens que le niobate de lithium n'a aucune transition de phase entre 77K et 500K tandis que le titanate de baryum en a plusieurs. Le premier objectif de cette maîtrise est donc de vérifier la présence de cette émission due à un effet Poole-Frenkel (bien qu'on puisse s'y attendre, la présence nécessaire de défauts 'profonds' n'est pas documentée dans les spécifications des échantillons car il s'agit presque toujours des contaminations non-intentionnelles). Le deuxième objectif est de chercher une corrélation entre les températures de transition de phase dans le titanate de baryum et une augmentation de la luminescence.

Nous présentons des résultats sur le niobate de lithium et le titanate de baryum monocristallin dans une plage de température de 77 K à 500 K dans des conditions différentes : pour un échauffement et pour un refroidissement, ainsi qu'avec et sans illuminations précédente. Nous avons choisi deux sources d'illumination, une source avec et une source sans émission UV. Sur le plan théorique, nous identifions la plage de paramètres dans laquelle l'émission continue peut persister. Il s'avère dépendre de manière critique d'une variété de paramètres de matériaux incluant le coefficient pyroélectrique, la permittivité, l'indice de réfraction et la conductivité.

Chapitre 1 Introduction

1.1 La pyroélectricité et l'évolution du champ électrique

Les cristaux pyroélectriques, lorsqu'ils sont amenés à subir une variation de température, émettent de la lumière qui est appelée luminescence pyroélectrique (PEL)[10]. L'émission de PEL est due au champ électrique généré dans le cristal à la suite de l'effet pyroélectrique.

$$\Delta P_i = \gamma_i \Delta T \quad (1)$$

$$\Leftrightarrow \Delta P_i = \gamma_i \int_{T_{min}}^{T_{max}} \beta dt \quad (2)$$

Où P_i est la polarisation spontanée, γ_i est le tenseur pyroélectrique et T est la température. Le paramètre β décrit le taux de changement de température et t est le temps de l'expérience. Comme le tenseur pyroélectrique est proportionnel au changement de la polarisation avec la température, les coefficients deviennent importants près des changements de phase où la polarisation change. Le champ généré dépend fortement de la susceptibilité diélectrique.

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (3)$$

$$\Leftrightarrow E_j = \frac{P_i}{\varepsilon_0 \chi_{ij}} \quad (4)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, χ_{ij} est la susceptibilité du matériau et E_j est le champ électrique. Nous utilisons la convention d'Einstein, c'est-à-dire une somme automatique sur des indices doubles. Ceci est la version statique, mais pour mieux comprendre la

dynamique de l'évolution du champ électrique avec le temps, regardons équation (4) en tenant compte d'équation (2) :

$$dE_i = \frac{\gamma_i \beta}{\varepsilon_0 \chi_{ij}} \quad (5)$$

Équation (5) implique que le cristal soit un isolant parfait ce qui n'est jamais le cas [11], il y a toujours une conductivité de sorte que l'équation (5) se transforme en

$$dE_i = \frac{\gamma_i \beta}{\varepsilon_0 \chi_{ij}} - \frac{\sigma_{ij} E_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}} \quad (6)$$

Où σ_{ij} est la conductivité et ε_{ij} est la permittivité diélectrique. La vaste majorité de matériaux pyroélectriques ont une permittivité élevée de sorte que la relation $\varepsilon_{ij} = \chi_{ij} + 1$ permet d'approximer l'équation (6) :

$$dE_i = \frac{\gamma_i \beta - \sigma_{ij} E_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}} \quad (7)$$

Ceci est une équation différentielle linéaire de premier ordre pour laquelle on peut définir les conditions initiales. Nous partons du simple cas que le champ électrique au début soit zéro. L'équation est implicitement paramétrée par le temps qui est contenu dans le paramètre expérimental β . A ce moment, il est important de souligner que chaque propriété de matériau dans l'équation (7) est une fonction de la température, de sorte que la complexité de la solution générale est immense, mais pour comprendre l'évolution globale du champ électrique d'un matériau pyroélectrique sous changement de température, nous allons les considérer comme constants. L'équation contient deux contributions à droite, le premier terme qui fait grandir le champ électrique et nous voyons qu'un coefficient important de la pyroélectricité ainsi qu'un taux d'échauffement élevé accélèrent l'évolution du champ électrique tandis que le deuxième terme décrit une diminution du champ électrique dû à la conductivité (c.-à-d. des courants de fuite). Ici, le

claquage dans l'atmosphère externe n'est pas considéré, il s'agit d'une conductivité interne.

Avec $E_i(0) = 0$, on peut résoudre l'équation, mais on peut déjà identifier l'état stable dans lequel la croissance et la diminution du champ électrique sont en équilibre. À ce moment, dE devient zéro ce qui amène à :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} E(t) : E_{\infty} = \frac{\gamma_i \beta}{\sigma_{ij}} \quad (8)$$

Nous voyons déjà que le champ électrique qu'on peut théoriquement atteindre est déterminé par la pyroélectricité, le taux d'échauffement et la conductivité électrique.

La solution exacte de l'équation (7) est :

$$E(t) = \frac{\gamma_i \beta}{\sigma_{ij}} \left(1 - e^{-\frac{\sigma_{ij}}{\epsilon_0 \epsilon_{ij}} t} \right) \quad (9)$$

Ce qui donne le comportement illustré dans la figure suivante. Le coefficient dans l'exposant devant le temps est l'inverse de la durée de relaxation Maxwell-Wagner qui décrit la vitesse à laquelle les charges de surfaces décroissent de façon intrinsèque.

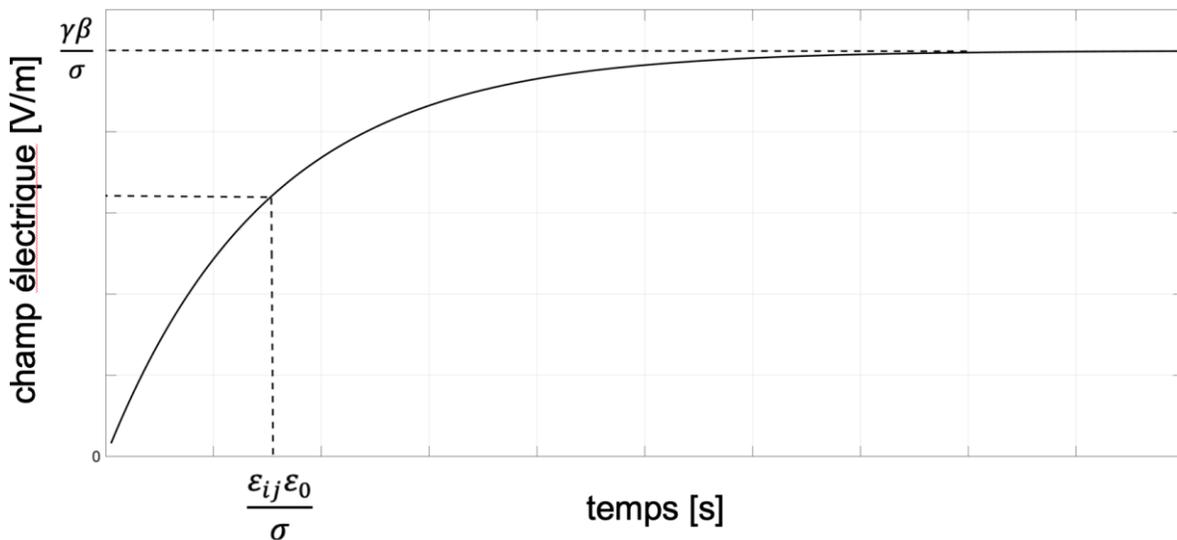


Figure 1: L'évolution du champ électrique dans un matériau pyroélectrique conducteur pour un taux d'échauffement et des propriétés de matériau constant

Pour un bon isolant et un taux d'échauffement élevé, il est facile de dépasser le seuil de claquage dans l'atmosphère ambiante qui se trouve proche de 5MV/m tout en étant une fonction du taux d'humidité et de la pression comme nous allons voir sous peu.

1.2 La loi de Paschen

Dans la section précédente nous avons décrit l'évolution du champ électrique en fonction du temps qui peut amener à un claquage. Ce claquage crée un court-circuit entre les deux surfaces chargées presque instantanée, à l'échelle de quelques millisecondes et donc beaucoup plus rapide le constant de temps de la relaxation Maxwell-Wagner [10]. Le résultat de ce claquage est donc une mise à zéro du champ électrique ce qui redémarre le cycle. Mais pourquoi est-ce qu'il y a une influence de la pression atmosphérique ambiante sur le mécanisme de la luminescence pyroélectrique ? Nous allons discuter le mécanisme en détail plus tard, mais la clé est la dépendance du champ de claquage en fonction de la pression atmosphérique. Les 5MV/m mentionné plus haut varient énormément en fonction de la pression. Pour comprendre pourquoi, regardons ce qui se passe lors d'un claquage. Il y a toujours un certain taux de molécules qui sont spontanément ionisées ce qui amène à une accélération d'électrons libres sous un champ électrique. Ces électrons vont dissiper leur énergie lors de collisions avec des molécules qui sont relativement fréquentes à pression ambiante. Pour un champ électrique très élevé, les électrons peuvent gagner beaucoup d'énergie cinétique même sur une courte distance. Le libre parcours moyen ("mean free path"), avant que les collisions des électrons avec les molécules ne deviennent inélastiques, c'est-à-dire que l'électron va ioniser la molécule lors de la collision, devient petit. Par conséquent, ceci déclenche une cascade, car chaque collision crée d'autres électrons qui à leur tour seront accélérés pour ioniser d'autres atomes ce qui macroscopiquement cause le claquage. En augmentant la pression, on diminue le libre parcours moyen ce qui diminue la probabilité pour les électrons d'atteindre le seuil d'énergie nécessaire pour ioniser une molécule, les claquages deviennent moins fréquents, mais quand ils se produisent, ils sont d'autant plus prononcés. En diminuant la pression, ce qui est le cas beaucoup plus fréquent dans la littérature, on augmente le libre parcours moyen de sorte que la probabilité d'un

claquage augmente, car les électrons accumulent plus d'énergie entre deux collisions sauf que le claquage résultant est moins fort. Pour comprendre l'intensité des éclairs lors d'un claquage, on peut regarder l'énergie stockée dans le système. Soit on a des éclairs rares, mais intenses, soit ils sont nombreux, mais peu intenses. En diminuant la pression, ce transfert d'énergie de façon inélastique devient de plus en plus efficace jusqu'au point autour d'un millibar quand on atteint les conditions quasiment idéales pour générer un plasma lumineux. Le meilleur exemple se trouve dans les tubes de néon qui fonctionnent autour de cette pression pour des champs électriques modérés. Si on diminue la pression encore plus, un nouvel effet prend rapidement le dessus : l'approximation du gaz idéal. Pour des pressions inférieures à 1mbar, les collisions elles-mêmes deviennent très peu probables de sorte que le champ électrique nécessaire pour générer un claquage augmente très rapidement à nouveau. La théorie phénoménologique est résumée par la loi de Paschen [12], illustré dans la **figure 2**.

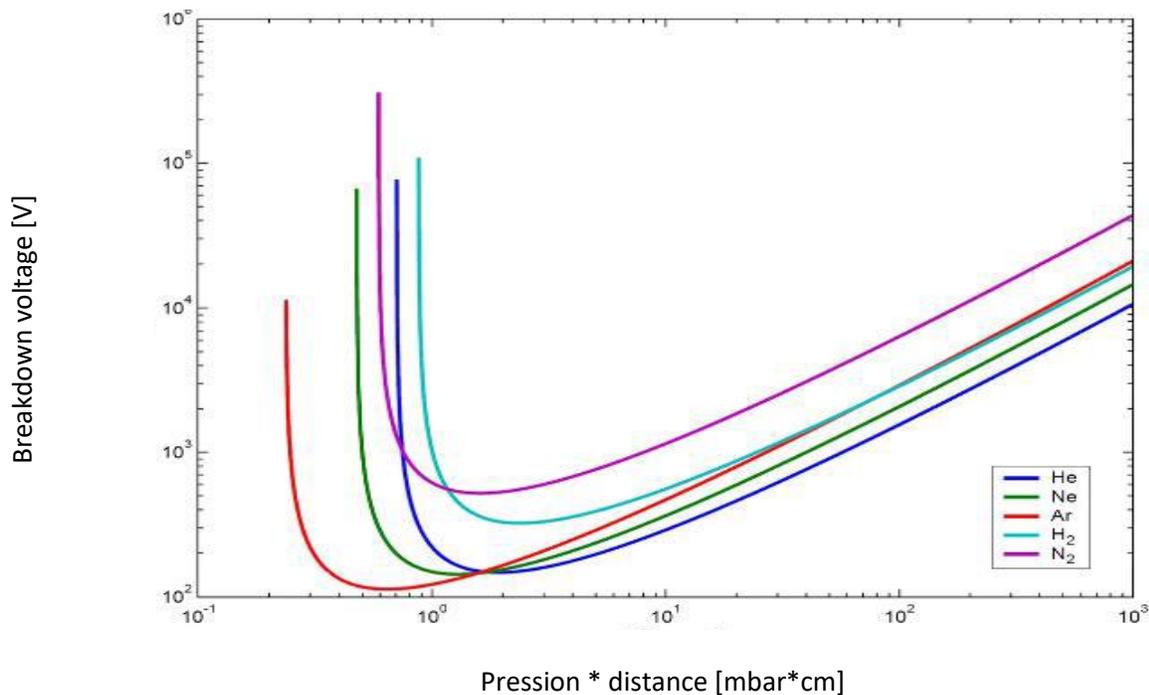


Figure 2: La loi de Paschen illustré pour des différents gaz. La courbe violette correspond à l'azote, elle est donc la plus proche de l'atmosphère ambiante.[13]

Donc, pour des faibles pressions (notre cryostat fonctionne autour de 10^{-6} mbar), le champ nécessaire pour déclencher un claquage devient tellement élevé qu'il est quasiment impossible de l'atteindre. Par conséquent, la mise à zéro du champ électrique avec chaque claquage ne se produira plus et le champ électrique n'est plus limité sauf par la conductivité interne et peut atteindre des valeurs tellement importantes que de nouveaux effets peuvent se produire.

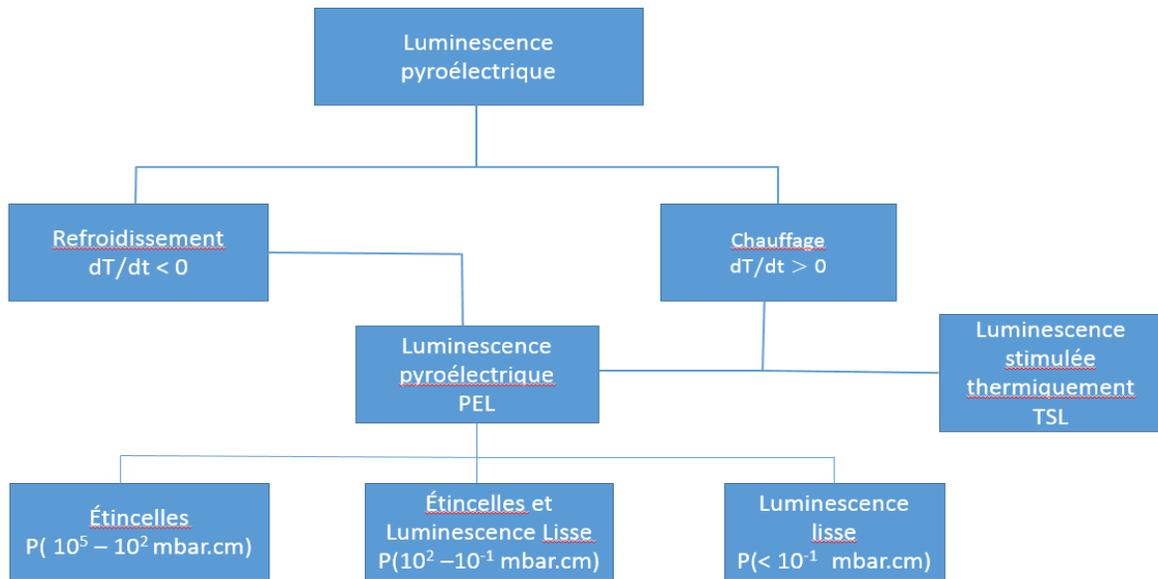


Figure 3: Schéma illustrant les conditions pour les différents phénotypes de la luminescence pyroélectrique

1.3 L'effet Poole-Frenkel

Pour simplifier la description, nous nous limitons à la description pour le cas d'électrons tout en gardant en tête que les mêmes phénomènes se produisent pour les trous près de la bande de valence.

La probabilité d'ioniser un porteur de charge d'un défaut cristallin est associée à l'énergie d'activation par la loi d'Arrhenius.

$$N(T) = N_0 e^{-\frac{W_a}{k_B T}} \quad (10)$$

Où $N(T)$ est le taux de porteur de charges ionisées à la température T , N_0 est la concentration de porteurs de charge piégés, W_a est l'énergie d'activation et k_B est la constante de Boltzmann. L'équation 10 est uniquement correcte pour un réservoir de porteur de charge inépuisable, en règle générale, N_0 est aussi une fonction de la température jusqu'au point de l'épuisement de ces porteurs. À partir de l'ionisation complète, $N(T)$ tombe à zéro, car il n'y reste plus rien à ioniser de ce piège. La description exacte, résumée dans l'expression du premier ordre du modèle Randall-Wilkins [14][15], varie déjà énormément en fonction du taux auquel les porteurs de charges sont re-piégés par rapport à la recombinaison directe.

L'effet Poole-Frenkel, publié en 1938 [16], décrit une contribution additionnelle à l'ionisation thermique grâce à un champ électrique. Dans la théorie initiale, ce champ électrique était un champ appliqué extérieurement par des électrodes, mais ce champ peut très bien être d'une origine pyroélectrique.

Si nous commençons avec le potentiel de Coulomb pour un porteur de charge dans un piège avec le niveau d'excitation (pour devenir un porteur de charge quasiment libre) au niveau de la bande de conduction, nous avons :

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (11)$$

où r décrit la distance du centre du piège. Le potentiel est attractif, d'où le signe négatif. Si nous considérons maintenant un autre potentiel électrique localement homogène qui s'ajoute au potentiel de Coulomb, nous obtenons :

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} + eEr \quad (12)$$

où e est la charge élémentaire et E est le champ électrique.

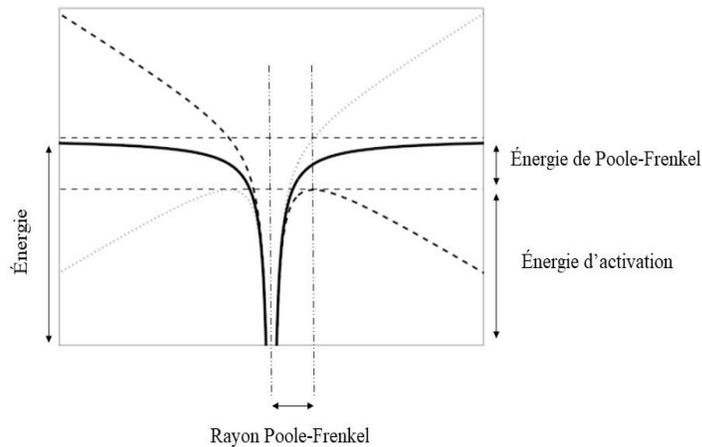


Figure 4: Illustration de l'effet Poole-Frenkel pour un potentiel de Coulomb. La ligne noire continue décrit le potentiel non perturbé.

La ligne horizontale supérieure est le niveau de la bande de conduction, la ligne horizontale inférieure est le nouveau niveau d'excitation en considérant l'effet du champ électrique ajouté. Les deux lignes en pointillés décrivent le nouveau potentiel en fonction de la direction du champ électrique. Les deux lignes en pointillés verticales encadrent le rayon Poole-Frenkel.

Équation 13 nous donne une valeur pour le rayon Poole-Frenkel pour lequel le potentiel d'excitation devient minimal :

$$r = \sqrt{\frac{e}{4\pi\varepsilon^\infty\varepsilon_0 E}} \quad (13)$$

Ici, il est très important de constater que nous introduisons ε^∞ comme la permittivité diélectrique à fréquence optique qui est très différente (inférieure) de la permittivité quasi statique utilisée dans l'équation 9. Le rayon Poole-Frenkel décrit une dimension à l'échelle atomique et le transfert de l'électron du piège à l'extérieur se passe trop rapidement pour que le cristal ionique puisse réagir de sorte que nous ne considérons uniquement ε^∞ ce qui correspond à n^2 avec n étant l'indice de réfraction. Donc au lieu d'avoir une valeur dans les centaines comme la permittivité statique, ε^∞ est de l'ordre de 5 à 6 pour la plupart de matériaux pyroélectriques. Ceci est une grande différence par

rapport à la théorie telle que présentée dans la référence [17] qui n'a pas encore la bonne solution.

En utilisant le résultat pour le rayon Poole-Frenkel dans l'équation 12, nous obtenons la diminution de l'énergie d'activation par l'effet Poole-Frenkel.

$$W_{PF} = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon^\infty\epsilon_0}} \quad (14)$$

où W_{PF} décrit l'énergie Poole-Frenkel [18]. On voit qu'un champ électrique important aide à diminuer la barrière d'activation. À ce point, il faut également souligner que le rayon Poole-Frenkel est de l'ordre de quelques nanomètres pour des champs électriques proches du claquage en atmosphère ambiante, mais qu'il devient encore plus petit pour des champs électriques à basse pression. Si le rayon Poole-Frenkel atteint des valeurs d'un nanomètre ou plus petite, le mécanisme d'excitation change fondamentalement vers un effet d'émission de champ ("Fowler-Nordheim tunneling"). Au lieu de dépasser la barrière illustrée en figure 4, le porteur de charge peut dans cette condition traverser la barrière par effet tunnel et comme la largeur de barrière est une fonction du champ électrique, il s'agit de l'effet tunnel Fowler-Nordheim [19]. L'analyse détaillée de ce processus dépasse le cadre de ce mémoire et fait partie du travail de thèse de doctorat de M. Mohamed Swaisi dans notre équipe. Le seuil pour une émission par effet tunnel Fowler-Nordheim est de l'ordre de 10 GV/m [20].

Maintenant que nous avons une contribution supplémentaire à l'excitation de porteurs de charge selon l'équation 14, nous devrions modifier l'équation 10 en fonction.

$$N(T) = N_0 e^{-\frac{(W_a - W_{PF})}{k_B T}} \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow N(T) = N_0 e^{-\frac{\left(W_a - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon^\infty\epsilon_0}}\right)}{k_B T}} \quad (16)$$

Équation 16 peut être élaborée davantage en utilisant l'expression pour le champ électrique selon équation 9 :

$$N(T) = N_0 e^{-\frac{W_a - \sqrt{\frac{e^3 \gamma_i \beta}{\sigma_{ij}} \left(1 - e^{-\frac{\sigma_{ij}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}} t}\right)}}{4\pi \varepsilon^\infty \varepsilon_0}}{k_B T}} \quad (17)$$

Équation 17 décrit donc l'évolution de l'émission de porteurs de charges d'un défaut cristallin assisté par l'effet Poole-Frenkel et nous nous rappelons quelques approximations importantes : 1) les propriétés du matériau ne dépendent pas de la température (ceci n'est certainement pas correct proche de transitions de phase et sur une grande gamme de température) 2) le réservoir de porteurs de charges piégées dans les défauts est inépuisable. Pour la solution correcte de ces approximations, il faudrait 1) utiliser les dépendances implicites ou explicites des propriétés du matériau en fonction de la température et 2) utiliser une équation différentielle pour prendre en considération l'épuisement progressif du nombre de porteurs de charge dans les pièges.

Malgré ces approximations, l'équation 17 nous permet de faire des prédictions importantes concernant l'émission pyroélectrique à basse pression.

- 1) L'effet n'est pas purement activé thermiquement, il pourrait principalement se produire lors d'un refroidissement [21]. Bien que l'effet Poole-Frenkel assiste aussi à une excitation de porteurs de charge lors d'un échauffement, il est possible que des porteurs de charge pour lesquelles l'énergie thermique ne suffisait pas pour les exciter lors de l'échauffement profitent d'une baisse de la barrière d'activation importante par effet Poole-Frenkel lors du refroidissement.
- 2) Un changement de température rapide est préférable
- 3) Si le changement de la température est arrêté (si la température est p.ex. stabilisée), l'émission décroît très rapidement. Ceci devient clair quand on se rend compte que le temps de relaxation Maxwell-Wagner se trouve dans l'argument d'une fonction exponentielle qui se trouve à son tour dans l'argument d'une fonction exponentielle (Eq. 17). Ceci est en concordance avec toutes les observations expérimentales.

- 4) L'échantillon devrait de préférence être un bon isolant, les défauts avec une énergie d'activation importante ne contribuent d'ailleurs pas beaucoup à la conductivité électrique.
- 5) Un champ électrique très élevé est important pour que l'effet Poole-Frenkel puisse devenir effectif, d'où l'intérêt de travailler sous vide.
- 6) Contrairement à une théorie précédente qui expliquait la luminescence pyroélectrique à basse pression comme une émission secondaire (photoluminescence) suite à l'illumination partiellement UV d'un claquage, notre modèle donne la prédiction correcte qu'un claquage supprime instantanément la luminescence pyroélectrique provenant de l'effet détaillé ci-dessus. car le champ électrique élevé est la condition principale pour que l'émission continue puisse être observée.[22]

Notre modèle est un progrès tangible par rapport à l'état de l'art car les tentatives à dates de fournir un modèle microscopique ne sont pas concluants [23]. La réalisation expérimentale se présente donc ainsi :

- 1) L'échantillon est mis dans un récipient de température et de pression atmosphérique contrôlable.
- 2) L'échantillon est exposé à une source de lumière avec suffisamment d'énergie pour créer des paires électrons-trous. Pour le niobate de lithium, la bande interdite est autour de 4 eV (310 nm) pour le titanate de baryum la valeur est de 3.4 eV (365 nm). Il faut donc considérer une source de lumière avec une gamme spectrale dans l'ultraviolet comme p.ex. une lampe d'halogène. Il est préférable d'utiliser une source de lumière polychrome pour la raison suivante : si on utilise une source UV monochromatique, la profondeur de pénétration dans laquelle l'intensité décroît à 1/e de la valeur de la surface, est déterminée par la loi Lambert-Beer :

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (18)$$

où $I(d)$ décrit l'intensité en fonction de la profondeur d , et α est le coefficient d'absorption. La profondeur de pénétration est donc $1/\alpha$ une valeur très faible pour l'absorption fondamentale de sorte que le volume dans lequel on excite des porteurs

de charge est très petit et les effets décrits ci-dessus deviennent trop petits pour être observables. La luminescence pyroélectrique médiée par effet Poole-Frenkel est un effet de volume, mais uniquement le volume dans lequel les porteurs de charge étaient piégés de façon métastable contribue. L'utilisation de la lumière polychrome augmente le volume d'excitation.

- 3) La température est variée d'une manière rapide et idéalement linéaire pour garder le taux d'échauffement ou de refroidissement β constant
- 4) L'échantillon et le capteur de lumière se trouvent optiquement isolés dans une chambre noire pour éviter tout signal parasite. L'émission est très faible et même la lumière d'une diode d'un écran dépasse amplement l'intensité à détecter. Pour donner une comparaison : les claquages à pression ambiante qu'on présentera dans les sections suivantes ont l'intensité de l'éclair qu'on peut apercevoir lors de l'ignition d'un briquet électrique où le claquage est provoqué par l'effet piézoélectrique.
- 5) L'échantillon doit être monté sur la porte-échantillon de sorte qu'il n'y pas de contact conducteur avec une pièce métallique (les portes-échantillons des cryostats sont souvent en métal pour une excellente conductivité thermique), mais il faut que le contact thermique soit maximal pour s'assurer que l'échantillon est à la même température que le porte-échantillon pour lequel le cryostat décrit ci-dessous indique la température. Nous utilisons une colle thermique de processeur d'ordinateur qui est à la fois un excellent conducteur thermique de quelques dizaines de microns d'épaisseur et un très bon isolant électrique.[24]
- 6) Comme mentionné ci-dessus, l'intensité de la luminescence est proportionnelle au volume qui contribue, un grand cristal est alors favorable en principe. Il faut pourtant prendre en considération que la conductivité thermique de l'échantillon fait qu'il y a un gradient de température entre l'interface de l'échantillon avec la porte-échantillon et la surface opposée du cristal. Comme notre échantillon est sous vide, il n'y a pas la possibilité de le chauffer d'une manière plus homogène par immersion dans un conducteur thermique. Nous faisons alors inévitablement face à un gradient thermique à travers l'échantillon qui nous amène à la question suivante : quelle est la différence de température entre les deux surfaces de l'échantillon ? Cette question est liée à l'incertitude minimale avec laquelle nous connaissons la température de l'échantillon. Pour des gradients importants, sur un côté de l'échantillon (le côté chauffé) les

porteurs de charge sont déjà tous excités et le piège est vide pendant qu'au côté froid, l'excitation n'a même pas encore commencé. L'équation décrivant la différence de température était publiée par Kalinowski et Dreger [10]:

$$\Delta T(d) = \frac{\beta \rho C d^2}{\sigma_T} \quad (19)$$

où $\Delta T(d)$ est la différence de température entre les deux côtés séparés de la distance d , l'épaisseur de l'échantillon, ρ est la densité volumique, c est la capacité thermique et σ_T est la conductivité thermique. Le tableau suivant (tableau 1) présente les propriétés de matériaux utilisés pour déterminer la différence de température entre les deux surfaces et donc l'incertitude de la température.

Propriété	LiNbO ₃ [8]	BaTiO ₃
Densité volumique	4.65 g/cm ³	6.02 g/cm ³
Capacité thermique	630 J/(kg K)	434 J/(kg K)
Conductivité thermique	4.6 W/mK (à température ambiante, parallèle à l'axe polaire) 4.19 W/mK (à température ambiante, perpendiculaire à l'axe polaire)	2.61 W/mK (valeur pour une céramique)
Épaisseur	5 mm	3mm
Taux d'échauffement	0.3 K/s	0.3 K/s
$\Delta T(d)$	4.8 K	2.7 K

Tableau 1: l'incertitude de la température de l'échantillon calculée à base du transfert de chaleur à travers l'échantillon. Les valeurs pour le taux d'échauffement et de refroidissement étaient déterminées expérimentalement, voir Figs. (11,12,13,14)[25]

On constate que ces valeurs sont plus importantes que la précision de notre contrôleur de température (0,1K) de sorte qu'il faut les prendre en considération pour chaque évaluation de température.

Comme mentionné avant, quand un cristal pyroélectrique est soumis à un changement de température à pression atmosphérique ambiante, il en résulte un changement continu des champs électriques qui produit à son tour des claquages électriques dans l'atmosphère appelée luminescence pyroélectrique[8].

La luminescence pyroélectrique se compose de deux phénomènes différents, à savoir la luminescence pyroélectrique qui se manifeste par une décharge du champ électrique dans l'atmosphère et une luminescence pyroélectrique continue ou « lisse » qui exige que l'échantillon soit initialement exposé à un éclairage extérieur avant d'être soumis à un changement de température. Un autre phénomène similaire à la PEL est la luminescence simulée thermiquement (TSL) qui, contrairement au PEL par cendres, nécessite une absorption préalable de l'énergie avant de déclencher thermiquement la luminescence par chauffage et ainsi le TSL ne peut pas être observé pendant le cycle de refroidissement [4][17]. La figure 5 montre les émissions possibles qui peuvent être obtenues en fonction des variations de pression et des changements de température.

La luminescence pyroélectrique relève généralement de trois catégories selon la pression, à savoir la luminescence de type 1, de type 2 et de type 3. La luminescence de type 1 se produit dans les plages de pression de 10^5 à 10^2 Pa et sont marquées par des étincelles consécutives comme le montre la figure 5 [8].

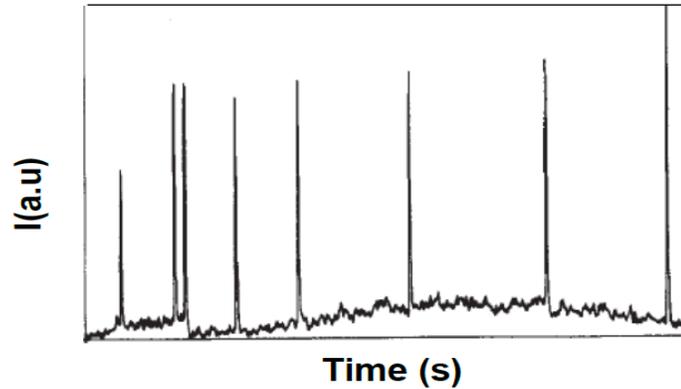


Figure 5: PEL de type 1 dans un cristal de coumarine présentant une étincelle uniquement dans une phase de refroidissement. Nous apercevons une perte d'intensité du signal de fond après chaque claquage [8]

La luminescence de type 2 se produit dans les plages de pression de $10^2 - 10^1$ Pa et est marquée par des étincelles fréquentes de faible intensité, la luminescence de type 2 a parfois aussi des étincelles, une luminescence lisse comme le montre la Figure 6.

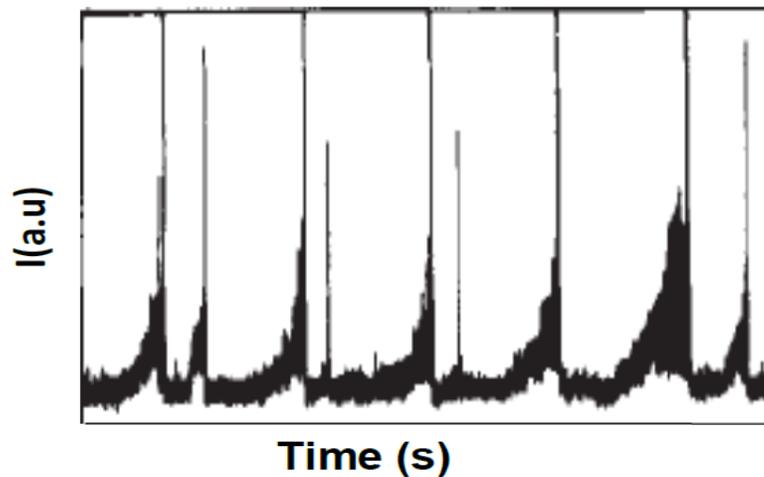


Figure 6: PEL de type 2 dans un cristal de coumarine présentant une étincelle et une luminescence lisse dans une phase de refroidissement [8]

D'autre part, la luminescence de type 3 se produit dans des plages de pression inférieures à 10^{-3} Pa et elles sont marquées par des émissions lisses ou continues qui varient avec la température. Le type 3 contrairement aux types 1 et 2 ne se produit qu'à des pressions très basses. À des pressions très basses, la tension générée ne dépasse plus la tension requise pour le claquage (voir la loi de Paschen plus haut) et, par

conséquent, les étincelles ne sont plus observées, mais on observe plutôt une émission faible et continue (voir figure 7).

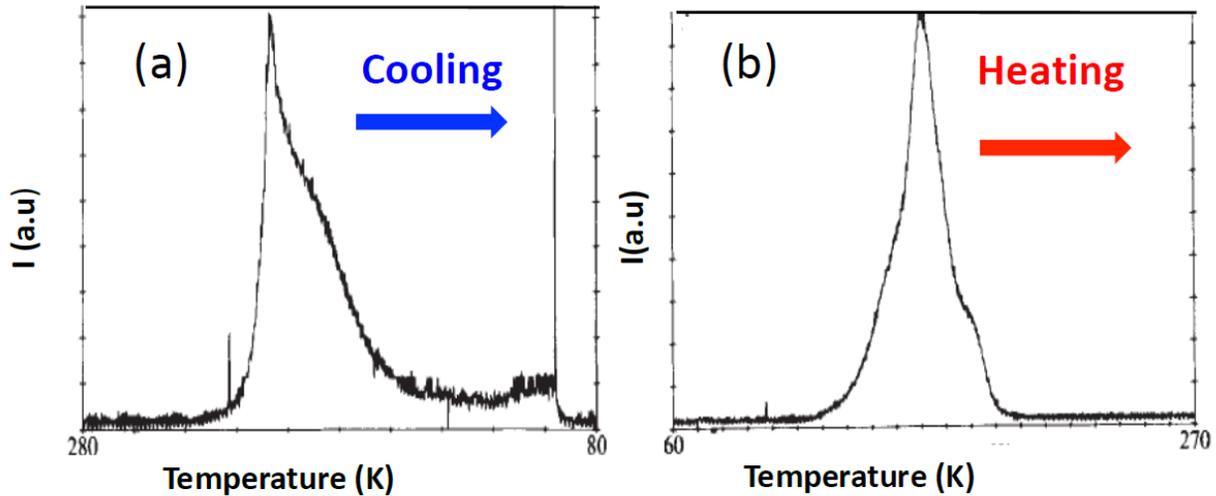


Figure 7: Luminescence de type 3 dans un cristal de coumarine survenant lorsque la tension générée par le champ électrique dépasse le seuil nécessaire pour un effet Poole-Frenkel [8]

La pyroélectricité a eu des applications dans de nombreux domaines comme les capteurs de mouvement [26], mais pour la luminescence pyroélectrique, le terrain a encore quelques défis. L'augmentation de la plage de température dans laquelle opère un dispositif pyroélectrique présente un défi : idéalement on aimerait à ce que la plage de température soit grande, mais comme le coefficient pyroélectrique est la dérivée de la polarisation avec la température, un changement sur une grande plage de température signifie un petit coefficient pyroélectrique [6].

La luminescence pyroélectrique a été étudiée dans plusieurs matériaux tels que les cristaux de niobate de lithium, les cristaux de titanate de baryum et une grande variété d'autres matériaux [7][27][28][29][30][31][32][33][34][35][36][37][38][39]. Plus récemment, l'attention a été portée sur les deux manifestations possibles de la luminescence pyroélectrique dans plusieurs matériaux. Ruediger et al [6]. dans leur étude du comportement de luminescence pyroélectrique de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ont montré que la luminescence produite résultait de la libération de porteurs de charge piégés déclenchée par le champ pyroélectrique par un mécanisme appelé effet Poole-Frenkel, ils ont également découvert que la hauteur de la barrière SPEL n'a pas été fixée contrairement à TSL, mais a été influencée par le champ pyroélectrique.

Généralement, tous les matériaux ferroélectriques présentent des effets pyroélectriques puisqu'ils subissent un changement de leur polarisation qui change de température, ce qui s'accompagne d'un champ électrique.

Dans ce travail, nous cherchons à observer le phénomène de luminescence pyroélectrique en observant LiNbO_3 et BaTiO_3 sous vide. Les échantillons de niobate de lithium ont des dimensions de 10 mm x 10 mm x 5mm (épaisseur) et ont été soumis à des cycles de refroidissement et de chauffage dans trois conditions différentes, à savoir: sans exposition à aucune forme d'éclairage, exposition à la lumière UV comme éclairage et exposition à une lampe DEL. Dans tous les cas, la luminescence pyroélectrique a été observée et pour le titanate de baryum, une corrélation avec des transitions de phase a été déterminée.

Chapitre 2 Matériaux et méthodes

Les matériaux pyroélectriques sont capables de générer temporairement une tension lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis, ce qu'ils font en modifiant la position des atomes dans le cristal et, par conséquent, la polarisation du matériau est modifiée. La quantité d'électricité générée par de tels dispositifs n'est pas suffisante pour alimenter des dispositifs électroniques, car les matériaux ont une conductivité électrique très faible due à une faible mobilité. Ces matériaux sont pourtant très utiles dans des applications de capteurs telles que dans des détecteurs de mouvement, des détecteurs d'incendie, etc. Les valeurs typiques des coefficients pyroélectriques vont de $270 \text{ } (\mu\text{C} / \text{m}^2\text{K})$ à $700 \text{ } (\mu\text{C} / \text{m}^2\text{K})$. Généralement, les matériaux présentant un comportement pyroélectrique ont une structure cristalline qui n'a pas de centre d'inversion et qui est en outre polaire. Des exemples de tels matériaux sont le tantalate de lithium, le niobate de strontium et de baryum, BaTiO_3 , LiNbO_3 et beaucoup plus encore.

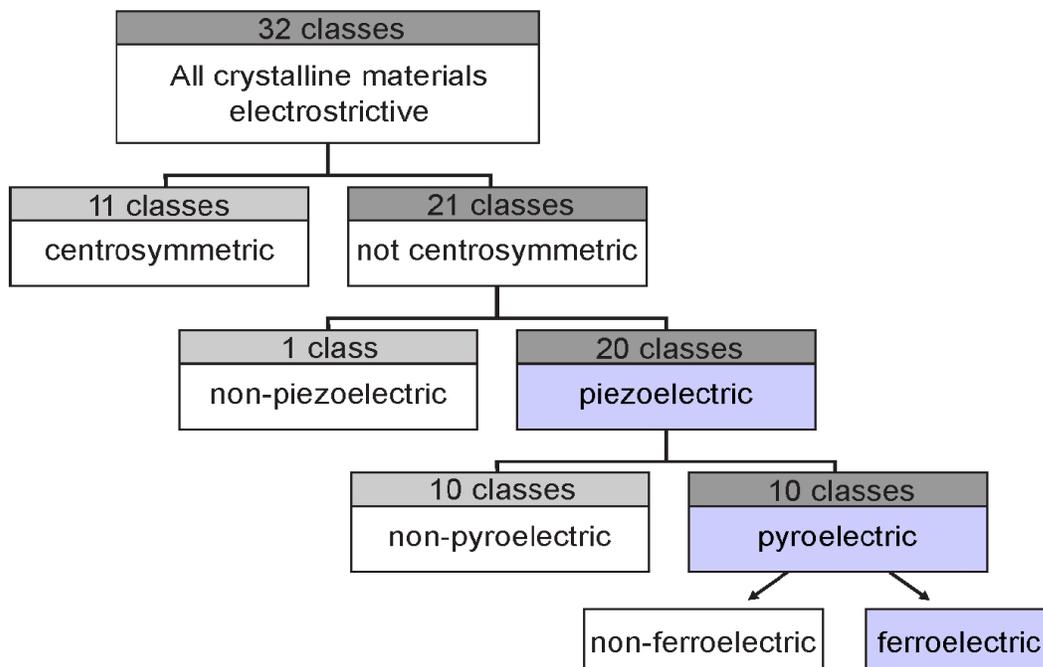


Figure 8: Organisation de classes cristallines selon leurs propriétés électriques induites pas symétrie [40]

2.1 Niobate de lithium, LiNbO_3

LiNbO_3 est largement utilisé dans le système optique intégré et à ondes guidées et dans de nombreuses autres applications. Le matériau est connu pour avoir un très grand effet photovoltaïque en volume ("bulk photovoltaic effect"). Le niobate de lithium subit un changement structural à la température de Curie autour de 1200 degrés Celsius. En dessous de la température de Curie, il fait partie du système cristallin trigonal et présente ainsi une symétrie de rotation triple autour de l'axe c . Faisant partie du système cristallin trigonal, sa cellule de réseau unitaire peut être décrite soit en termes de cellule unitaire hexagonale ou cellule unitaire rhomboédrique. Il a également un axe de rotation triple qui résulte de ses trois miroirs planés qui sont espacés de 60° basés sur ces deux opérations symétriques, c'est-à-dire une symétrie de rotation triple autour de l'axe c et des trois plans symétriques de symétrie. Le niobate de lithium est classé dans le groupe des $3m$ points [29]. Au-dessus de la température de Curie, les paramètres du réseau changent un peu. Le léger déplacement des atomes de niobate de lithium au-dessus de la température de Curie le rend non polaire dans cette phase. L'effet du changement de température influe sur les forces élastiques et entraîne le déplacement des atomes de leurs positions d'origine, ce qui conduit à une polarisation instantanée due à la nouvelle séparation entre les ions [16], inférieur à la température de Curie.

Le niobate de lithium présente également un large éventail de propriétés physiques. Outre l'effet pyroélectrique dans lequel une polarisation spontanée est observée en fonction de la température, ils présentent également un effet piézoélectrique où un changement de polarisation est observé en fonction de la contrainte appliquée. De plus, ils présentent d'autres propriétés physiques telles que la permittivité, l'effet électro-optique, l'élasticité, la photoélasticité et l'effet photovoltaïque de volume [29].

2.2. Titanate de baryum, BaTiO_3

Le titanate de baryum, semblable au niobate de lithium, présente des effets pyroélectriques. Cet effet est observé lorsque le matériau est refroidi inférieur à la température Curie qui est d'environ 120°C . Au-dessus de cette transition de phase, le titanate de baryum est connu pour posséder une structure cubique et centrosymétrique. Au sein de cette phase, la vibration thermique est suffisamment forte pour rendre

aléatoire l'orientation des ions titane dans leur position de réseau, mais après l'élimination du champ électrique appliqué, les atomes retournent à leur position d'origine et la polarisation obtenue est perdue. D'autre part, lorsque la température est abaissée, inférieure à la température de Curie, la structure passe à la structure tétragonale; il en résulte un déplacement permanent du cation de titane vers un anion d'oxygène qui conduit à une polarisation spontanée.[39]

Le titanate de baryum peut exister en cinq phases différentes, une structure hexagonale à température beaucoup très élevée, une structure cubique dans la plage de température de 125 à 1400°C, une structure tétragonale dans la plage de température de 8 à 125 °C, une structure orthorhombique dans la plage de température de -71 à 8 °C et la structure cristalline rhomboédrique dans les plages de température descendant en dessous de -71°C [41]. Les propriétés pyroélectriques du titanate de baryum sont détaillé par S.B. Lang et al [42].

2.3 Cryostat

Comme la luminescence pyroélectrique se produit principalement à des températures inférieures à la température ambiante, soit 298K, les expériences nécessitent un système de refroidissement. Un refroidissement en atmosphère ambiante engendre la condensation de l'humidité ambiante qui gèle en dessous de 273K.

Les cryostats sont des dispositifs utilisés pour maintenir des objets à des températures cryogéniques. La nécessité d'un environnement cryogénique vient du besoin d'effectuer une expérience sous changement de température tout en minimisant la conductivité électrique qui augmente avec la température, il est donc favorable de refroidir au lieu de chauffer. Le refroidissement du matériau par le cryostat soumet le matériau à des changements de température extrêmes, ce changement de température affecte un large éventail de propriétés matérielles de l'échantillon. Dans le cadre du travail de thèse de doctorat de M. Mohamed Swaisi, cette dépendance de paramètres de matériau en fonction de la température est considérée par des méthodes numériques. Ceci dépasse le cadre de ce mémoire.

Pendant le cycle de refroidissement ou d'échauffement, la conductivité thermique du matériau permet d'estimer le taux de transfert de chaleur. L'énergie thermique dans

l'échantillon peut être transférée dans le matériau soit par des phonons (vibration de réseau) ou des électrons conducteurs ou les deux en fonction de la nature du matériau (métaux, isolants ou semi-conducteurs). Dans les matériaux isolants, le transfert de chaleur est entièrement attribué à la vibration du réseau, dans les semi-conducteurs il y a un mélange des deux mécanismes dans les métaux. Pendant le transport de la chaleur, il se produit quelques mécanismes de diffusion qui peuvent être causés par des impuretés ou des phonons.[43][44]

L'échantillon se contracte considérablement pendant le refroidissement, c'est-à-dire que la dilatation thermique diminue à mesure que la température approche zéro Kelvin, ce qui entraîne une augmentation de la déformation et une défaillance possible. La dilatation thermique est une conséquence de la composante anharmonique dans le potentiel de la vibration du réseau. Aux températures cryogéniques, la capacité calorifique diminue avec la diminution de la température, ce qui a pour conséquence qu'une toute petite fuite thermique se traduira par une augmentation extrême de la température. L'isolation thermique est donc un aspect primordial à prendre en compte lors de la conception d'instruments cryogéniques [44]. Les fuites de chaleur dans le cryostat se produisent par convection, par rayonnement et par des mécanismes de transfert de chaleur par conduction. La perte de chaleur par convection est généralement minimisée en créant une chambre à vide à des pressions d'environ 10^{-6} mbar, tandis que la perte de chaleur radiative est réduite en utilisant des matériaux à faible émissivité, en empilant plusieurs couches isolantes à l'intérieur de l'espace vide. D'autre part, la fuite de chaleur par conduction peut être réduite en utilisant des matériaux à plus faible conductivité et en concevant ces matériaux pour avoir une section transversale beaucoup plus petite par rapport à leur longueur [44].

Il y a deux façons d'atteindre les basses températures dans un cryostat, soit en utilisant un refroidisseur mécanique ou en utilisant des cryogènes comme l'azote ou l'hélium. L'azote a son point d'ébullition à 77 K et peut donc être utilisé dans des expériences qui doivent maintenir une température d'environ 77K. L'hélium est utilisé s'il est nécessaire de refroidir l'environnement expérimental plus bas puisqu'il a son point d'ébullition à 4.2 K.

D'autre part, les refroidisseurs mécaniques ont deux composants, un compresseur de température (refroidi à l'eau) et une chambre de détente à l'intérieur du cryostat. L'hélium liquide est comprimé à température ambiante, envoyée dans le cryostat, le gaz absorbe la chaleur dans la chambre et se dilate et refroidit la chambre, puis le gaz expansé est passé à un régénérateur pour refroidir à nouveau avant d'être réintroduit dans le cryostat sous forme de cycle.

Nous utilisons un cryostat à base d'un courant d'azote liquide qui refroidit la porte-échantillon. L'échantillon reste sous vide en tout temps.

2.4 Photomultiplicateur

Les photomultiplicateurs sont principalement utilisés pour détecter des signaux lumineux très faibles dans les longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à la lumière visible dans un processus dans lequel l'absorption d'un photon entraîne des émissions d'électrons. Ils fournissent en sortie un courant proportionnel à l'intensité de la lumière incidente et sont capables d'amplifier des signaux jusqu'à un million de fois avec un très faible bruit. Ils sont principalement utilisés dans des expériences qui nécessitent un temps de réponse rapide et un gain de sensibilité élevé.

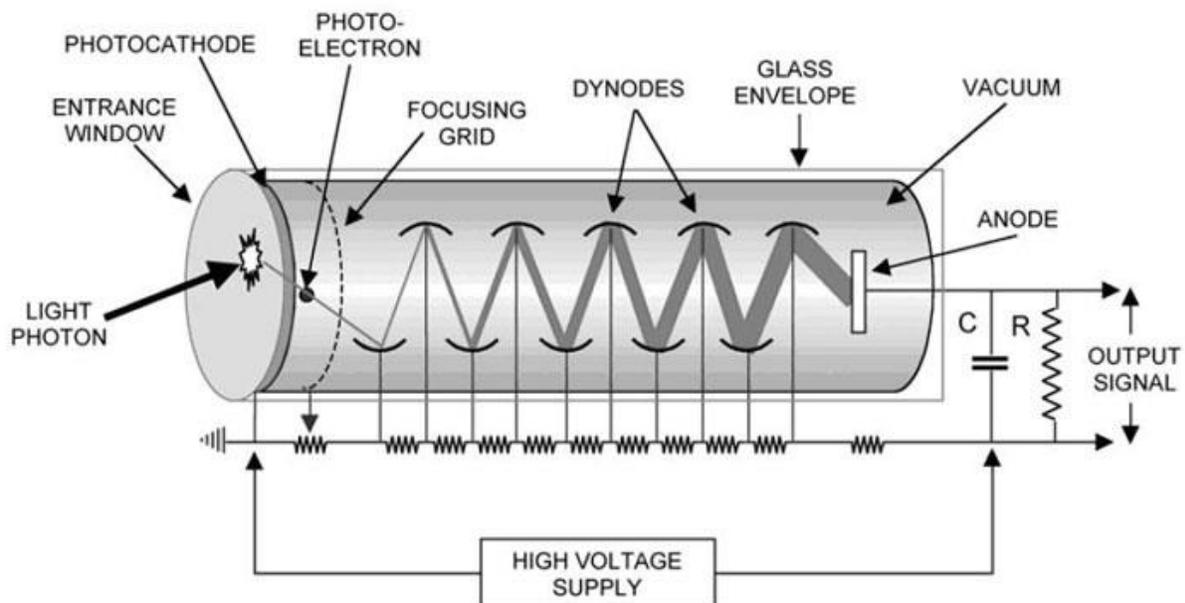


Figure 9: Illustration du fonctionnement d'un photomultiplicateur[45]

Les photomultiplicateurs sont constitués de tube de verre qui maintient le vide dans l'appareil. Le photomultiplicateur se compose de trois composants principaux : une photocathode qui est le matériau photoémissif, des électrodes émettrices secondaires (environ 8 à 14) dynodes, et une anode qui est une collection d'électrodes (voir figure 9 ci-dessus). Les électrons incidents sur la cathode avec une énergie supérieure au travail d'extraction de la cathode auront leur énergie absorbée, entraînant l'éjection d'un ou plusieurs électrons en fonction de l'effet photoélectrique.

En raison de la différence de potentiel élevée entre la cathode et les premières dynodes, les électrons éjectés accélèrent vers la première dynode, s'écrasent dans celle-ci et émettent à leur tour des électrons secondaires. Ce processus se poursuit tout au long de la chaîne dynode, ce qui se traduit par un effet multiplicateur, chaque dynode ayant un potentiel plus élevé que le précédent. A la fin de la chaîne dynode, les électrons sont collectés par une anode qui émet une impulsion de courant. Pour rendre l'impulsion de courant lisible, elle est convertie en tension; réalisé typiquement en reliant une faible résistance à travers l'anode et le sol. En principe, cette opération est très semblable au début d'un déclenchement d'un claquage.

La réponse spectrale décrit la relation entre la sensibilité de la photocathode et la longueur d'onde. De plus, en fonction de l'application, la réponse de la photocathode peut être exprimée soit en termes d'efficacité quantique, de sensibilité radiante ou de sensibilité lumineuse.

La valeur d'efficacité quantique nous informe sur le pourcentage de photons tombant sur la photocathode qui sont convertis en électrons détectables; tandis que la sensibilité radiante décrit le courant émis par Watt de rayonnement incident. Les deux paramètres sont liés par l'expression:

$$QE = \frac{S * 1240}{\lambda} \times 100\%$$

où QE est l'efficacité quantique, λ est la longueur d'onde et S est la sensibilité radiante.

L'intensité lumineuse est la quantité de lumière émise par unité de temps par unité d'angle solide. La conception du photomultiplicateur, le choix de matériau pour la fenêtre et pour la photocathode déterminent la gamme spectrale d'opération. Cette gamme spectrale peut être légèrement ajustée en changeant le matériau de la fenêtre et de la photocathode, car cela entraînera différentes fonctions de travail.

2.5 Détecteurs photoluminescents

Les détecteurs photoluminescents (PLD) fonctionnent sur le principe d'exposer l'échantillon à une source lumineuse, où il est absorbé et conduit à la photo excitation des électrons de l'échantillon et lorsque ces électrons se dés excitent à un niveau d'énergie électronique inférieur, ils émettent de la luminescence. La technique fournit beaucoup d'informations utiles telles que la détection des défauts de cristal comme les lacunes atomiques et la substitution, les contraintes internes dans les cristaux, la détermination de la bande interdite, le mécanisme de recombinaison et la structure de surface et les états excités. Les données photoluminescentes sont principalement marquées avec beaucoup de bruit de fond qui masque les résultats, mais qui peuvent être minimisés en utilisant différentes sources de longueur d'onde laser. Bien qu'il soit très pertinent d'avoir l'information spectrale de l'émission, le faible signal de quelques centaines de photons par mesure, le rend impraticable de disperser ce faible signal dans des canaux différents d'un système spectroscopique. À date, il n'y a aucune information spectrale concernant la luminescence pyroélectrique de type 3.

2.6 Configuration expérimentale



Figure 10: Une photo de l'installation expérimentale

L'expérience est composée d'une source de lumière UV, d'un contrôleur de température (Oxford Instruments, ITC 503 mercury), un photomultiplicateur (Hamamatsu), un cryostat avec accès optique) et de capteurs de température (voir figure 10). L'échantillon de 10 mm x 10 mm x 5 mm est monté sur le porte-échantillon et tenu par une colle thermique.

Cette colle thermique (c'est une pâte placée entre l'échantillon et le porte-échantillon, avec excellente conductivité thermique et faible conductivité électrique) aide en outre à la distribution uniforme de la chaleur et ensuite le cryostat est pompé pour aspirer à une pression d'environ 10^{-6} mbar pendant environ vingt minutes et à l'aide de la jauge de pirani (capteur de pression), la pression à l'intérieur du cryostat a été surveillée. Ensuite, l'azote liquide a été introduit dans la chambre pour refroidir à environ 77 K. La chambre

du cryostat est équipée de quatre fenêtres, dont trois étaient fermées et une ouverte permettant la détection des signaux par le photomultiplicateur.

Des capteurs de thermocouple ont été fixés au porte-échantillon pour aider à déterminer la température de l'échantillon, pendant que la température du cryostat était réglée avec le mercure ITC contrôlé. Par la suite, le multiplicateur de photo a été allumé pour commencer la mesure. Le cryostat était recouvert d'une boîte noire pour réduire le niveau de bruit. L'azote liquide a été rempli toutes les 30 minutes pour remplacer le gaz évaporé jusqu'à atteindre 77 K.

Chapitre 3 Résultats et discussion

Les échantillons ont été préparés dans de petites dimensions de 10 mm x 10 mm x 5mm (avec l'axe polaire perpendiculaire à la petite dimension) et placés dans un cryostat où ils étaient soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement dans trois conditions différentes, à savoir: exposés à une DEL blanche (conversion de luminescence : émission primaire à 450 nm, émission par fluorophore autour de 630 nm); à une source UV (émission autour de 360 nm), et aussi ne pas être exposé à aucune forme d'illumination. L'expérience a été réalisée sur BaTiO₃ et LiNbO₃ et les résultats sont présentés dans les sections suivantes. La vitesse d'échauffement et de refroidissement est contrôlée par un système PID et a été approximativement constante pendant la plus grande partie de l'expérience et les graphiques correspondants sont présentés ci-dessous (Figs. 11-14).

Échantillon	Chauffé sans illumination	Chauffé après illumination par DEL	Chauffé après illumination par source UV	Refroidi sans Illumination	Refroidi après illumination par DEL	Refroidi après illumination par source UV
LiNbO ₃	Figure 15	Figure 16	Figure 17,18	Figure 19	Figure 20	Non disponible
BaTiO ₃	Figures 21, 22	Figures 23,24	Figure 25	Figures 26,28	Figure 29,30	Figure 31

Tableau 2: Liste de différentes conditions d'expériences en fonction de l'échantillon, de changement de température et d'illumination.

Comme expérience préliminaire, nous avons vérifié le taux de changement de température pour l'échauffement et pour le refroidissement. Le système de contrôle de température est basé sur une balance entre le refroidissement par un réservoir d'azote liquide non-contrôlé et un élément chauffant contrôlé par un système PID. Ceci implique que lorsqu'il y avait de l'azote liquide dans le réservoir, le système a une tendance importante de refroidir qui ne peut pas être augmenté mais uniquement ralenti par un élément chauffant. Dans le cas opposé de l'échauffement, l'azote liquide a déjà assuré

un refroidissement jusqu'à la température minimale possible (typiquement inférieur à 80K) et l'élément chauffant peut varier la puissance pour maintenir un taux d'échauffement constant.

Pour assurer un régime linéaire et pour l'échauffement et pour le refroidissement, il aurait été nécessaire d'avoir un contrôle non seulement sur le taux d'échauffement par élément chauffant mais aussi sur le débit d'azote liquide p.ex. par une valve motorisée. Les résultats suivants indiquent des variations importantes dans les taux de refroidissement et d'échauffement ce qui affecte fort probablement les expériences.

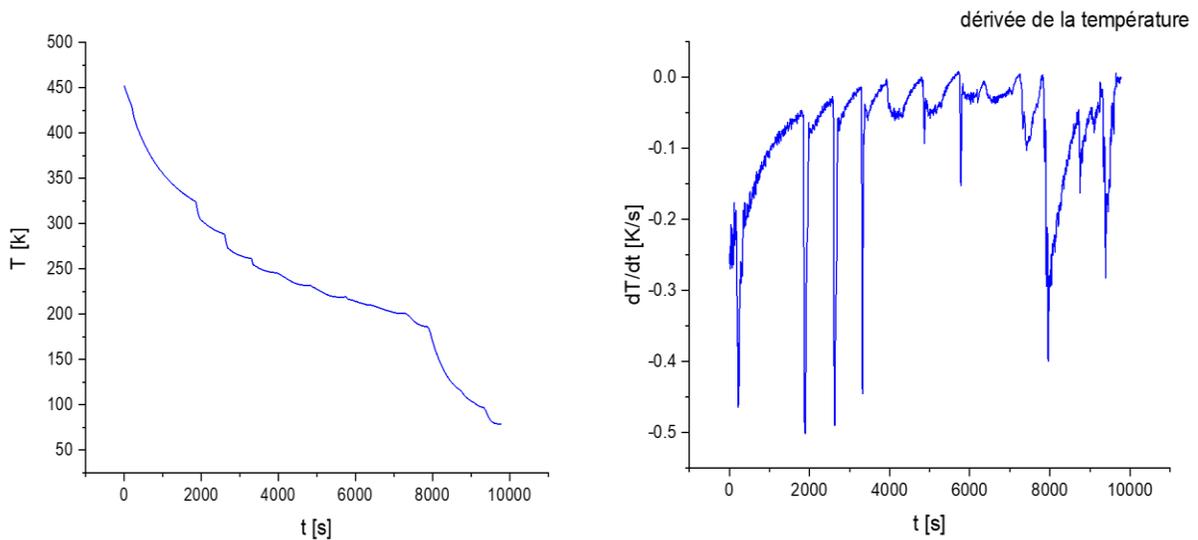


Figure 11: Refroidissement de BaTiO_3 : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)

Fig. 11 illustre la température absolue (à gauche) et le taux de refroidissement (à droit) débutant à température élevée pour désorber de l'eau des parois de la chambre sous vide. On constate que le taux varie entre -0.5K/s et 0K/s avec des changements rapides. Ces changements sont probablement dus à un déblocage du circuit d'azote liquide qui souffre d'une obstruction de la valve d'évacuation par un gèle d'humidité. Ceci empêche que l'azote liquide continue à circuler à l'intérieur du cryostat et donne suite à des bulles d'azote en phase gazeuse avec une capacité thermique réduite ce qui réduit le taux de

refroidissement. Chaque fois que la glace de la sortie d'azote brise, le gaz s'évacue et l'azote liquide amène un important taux de refroidissement à nouveau. Ceci explique l'apparition des augmentations rapides dans le taux de refroidissement comme p.ex. les trois événements entre 2000s et 4000s. Il faudrait également constater que la durée totale de refroidir le système de 450 K à la température ciblée est autour de 3 heures.

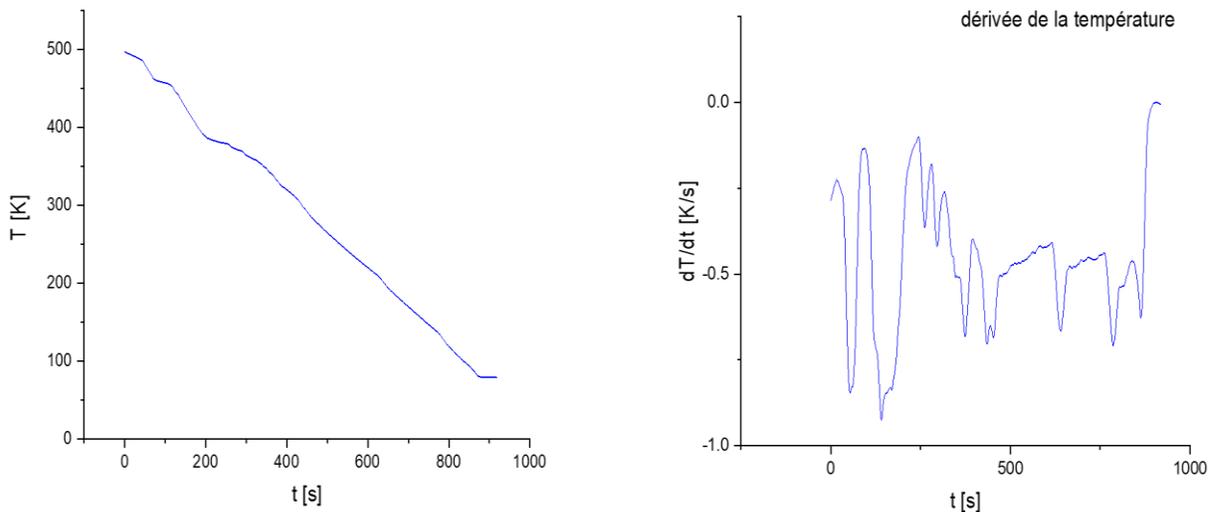
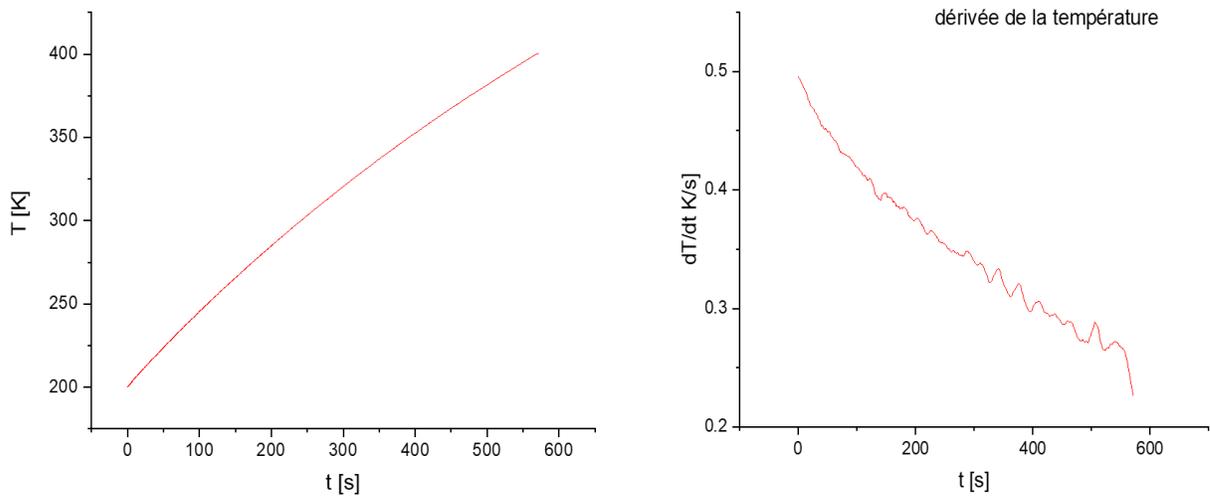


Figure 12: Refroidissement de BaTiO_3 : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)

Fig. 12 décrit le changement de température (température absolue à gauche et taux de refroidissement à droite) dans des conditions nominale-ment identiques à ce qui est présenté dans Fig. 11. Ici, le changement de température paraît beaucoup plus homogène et n'a pris que 15 minutes. Bien que la variation dans le taux de refroidissement soit au moins aussi importante que dans l'expérience précédente, les changements abrupts ne sont pas présents ce qui est important pour l'expérience car ces changements abrupts favorisent des forts changements dans le champ pyroélectrique.



1

Figure 13: Échauffement de BaTiO₃ : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)

L'échauffement tel qu'illustré dans les figures 13 et 14 (température absolue à gauche et changement de température à droite) démontre un comportement beaucoup plus linéaire que pour le refroidissement. Ceci est accompli par le contrôleur PID qui assure un taux de changement de température constant dans certaines limites. Ces limites sont données par la résolution de mesure de température pour les faibles changements d'échauffement (il est impossible d'imposer des changements de température inférieurs à ce qu'on est capable de résoudre expérimentalement) et la puissance de l'élément chauffant pour des taux de chauffage important. Pour les mesures indiquées ici (Figs. 13 et 14), le taux d'échauffement ciblé était de 0.3 K/s. Le système n'était pas capable d'assurer un taux constant mais il n'y a aucune indication d'un changement abrupte comme pour certains cas de refroidissement. Un échauffement prend autour de 10 minutes.

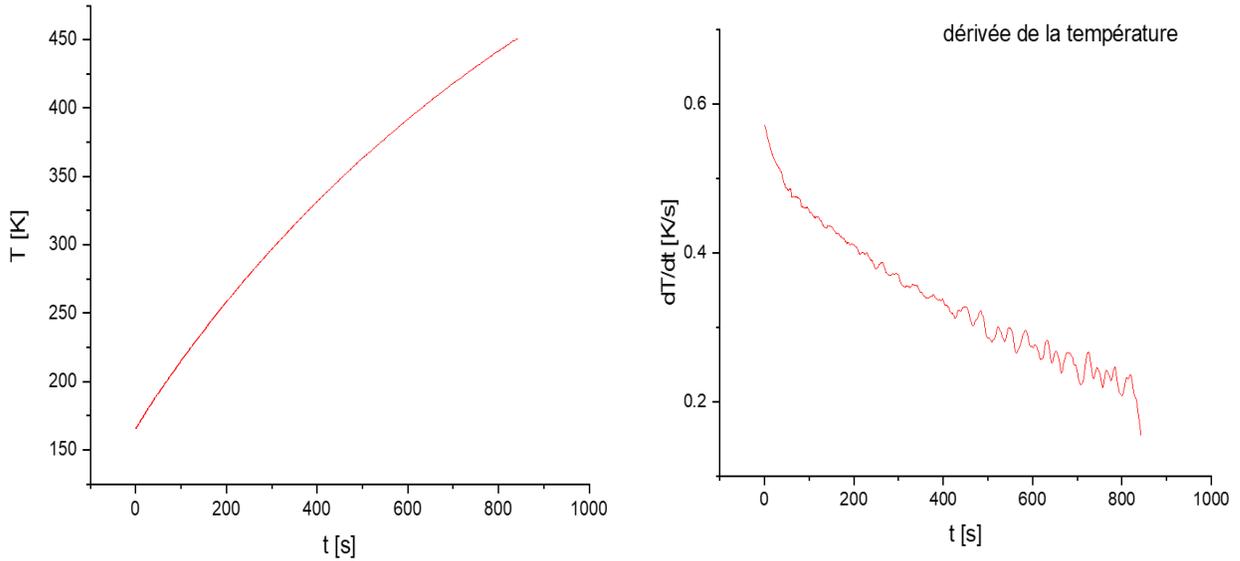


Figure 14: Échauffement de BaTiO_3 : température absolue en fonction du temps (à gauche) et le taux de changement de température (à droite)

3.1 Niobate de lithium, LiNbO_3

Pour faciliter la compréhension des mesures, les courbes d'échauffement seront en rouge tandis que les courbes de refroidissement seront en bleu.

Nous commençons la présentation de résultats par le niobate de lithium qui devrait être plus facile à interpréter dans le sens qu'il n'y a pas de transition de phase polaire dans la gamme de température analysée.

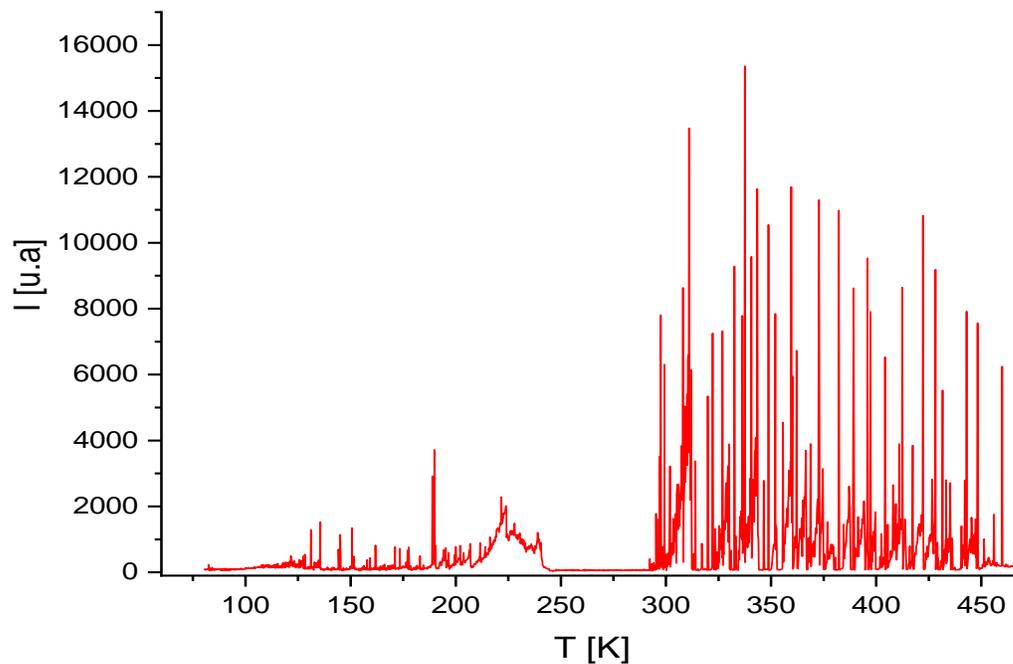


Figure 15: Échauffement de LiNbO_3 sans illumination à basse température. On aperçoit une faible émission continue autour de 230 K. Elle n'est pas visible après illumination.

Fig. 15 présente l'émission faible d'un cristal de LiNbO_3 qui n'a pas été exposé à une illumination à basse température et qui donc n'a pas eu une population renouvelée de capteurs de charges dans des pièges profonds. Nous observons plusieurs choses : a) l'émission continue visible p.ex. entre 200K et 250K est faible et ne dépasse pas 2000 u.a. en intensité. Entre 250 K et 300 K il n'y a aucune émission et pour des températures au-dessus de la température ambiante, il y a de nombreuses émissions par claquage. Entre 300 K et 450 K, il y a également une émission continue et nous constatons qu'elle disparaît après des émissions par claquage.

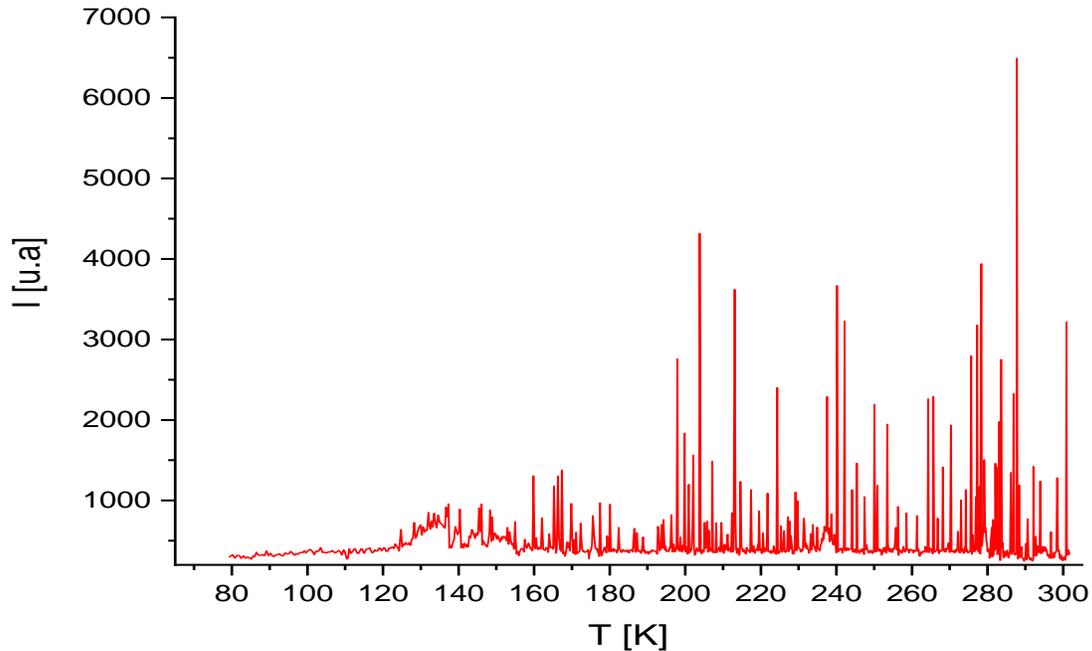


Figure 16: Échauffement de LiNbO_3 après exposition à moindre énergie de à l'émission d'un DEL

Figure 16 illustre l'émission du même échantillon après illumination à basse température par un DEL pendant 2-3 min à une distance de 2 cm. Nous observons que le signal reste faible mais l'émission entre 200 K et 250 K n'est plus visible. Nous constatons la présence d'émissions par claquage pour toutes les températures, également entre 250 K et 300 K. Ceci indique que a) l'illumination par DEL n'a pas d'effet majeur sur la photo-excitation de charge dans cet échantillon et que b) les résultats ne sont pas particulièrement reproductibles. Il reste pourtant à souligner qu'il y a également la coexistence de la luminescence continue et de l'émission par claquage.

Fig. 17, qui démontre l'émission dans le même échantillon après illumination à basse température par une source UV, est très différente : Il y a une émission prononcée entre 100 K et 200 K qui est presque 100 fois plus importante que celle observée dans des conditions de Figs. 15 et 16. Il s'agit fort probablement d'une émission stimulée thermiquement. Nous constatons que les courbes d'émission thermiquement stimulée ont normalement une pente plus raide vers les températures élevés (donc une asymétrie

de la courbe) tandis que nous observons le contraire. L'asymétrie dans le cas idéal provient de l'épuisement rapide de charge dans un piège [5]. L'observation de l'asymétrie inverse qui décroît moins rapidement que prédit par la théorie peut avoir deux origines : a) une distribution de température inhomogène à travers l'échantillon ce qui correspond à un décalage dans le temps car un côté de l'échantillon (vers le détecteur) n'atteint la température qu'un certain temps après la surface en contact direct avec le porte-échantillon. Mais comme on peut le voir dans le tableau 1, la différence en température n'est que de 5 K maximale tandis que l'asymétrie observée dans la figure 17 couvre environ 50 K ce qui nous amène à l'option b) une distribution de pièges, c'est-à-dire des pièges de la même origine (e.g. une substitution aliovalente permettant de capturer une charge électrique) mais avec une faible distribution de profondeur de sorte que les émissions sont décalées en température. Ceci pourrait expliquer notre observation. Même à l'échelle de ce que nous présentons, il est évident qu'au-dessus de la température ambiante, l'émission par claquage est présente.

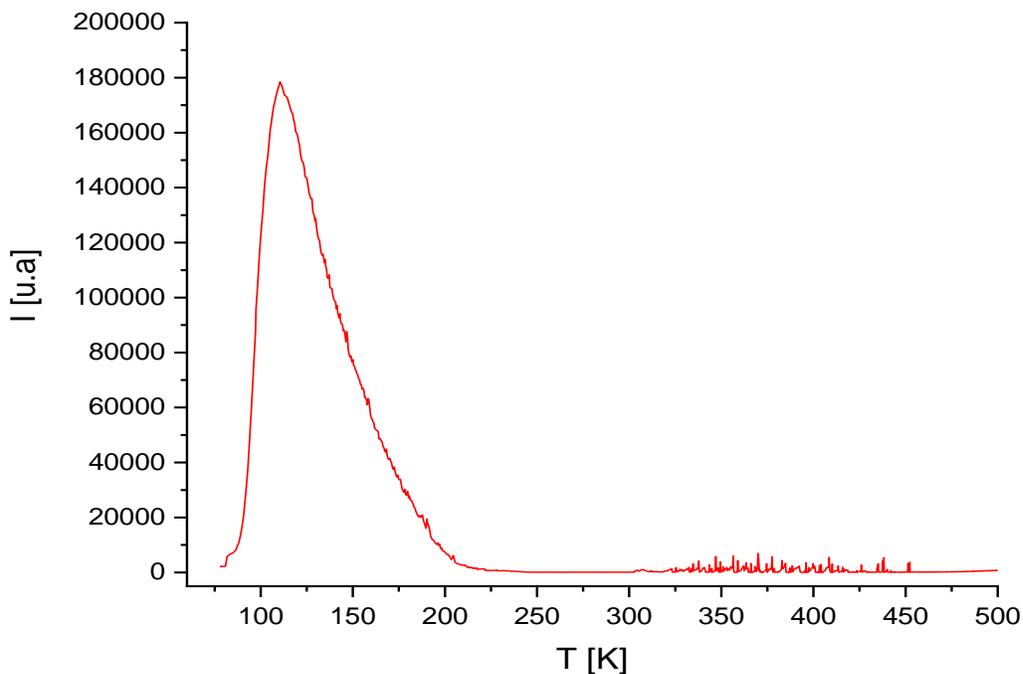


Figure 17: Échauffement de LiNbO₃ après exposition à une source UV à 77 K pendant 3 min.

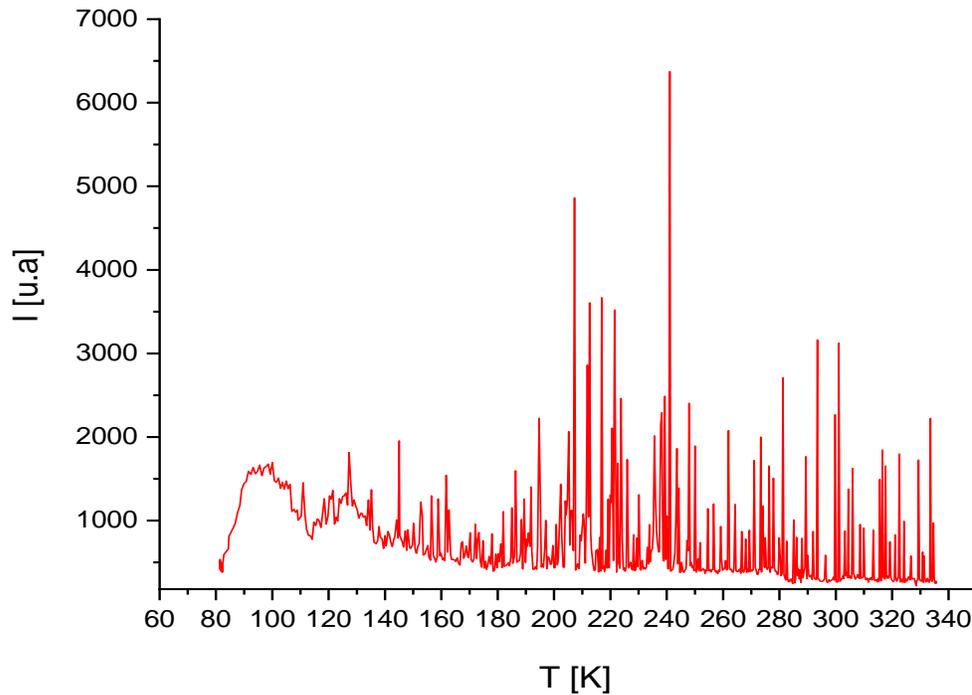


Figure 18: Échauffement du LiNbO₃ après illumination par une source UV

L'émission illustrée dans la figure 18 était obtenue dans les mêmes conditions que pour la figure 17. Nous observons également une émission prononcée autour de 100 K qui devient de moins en moins importante jusqu'à ce qu'elle ne soit plus au-dessus du bruit autour de 170 K. Elle ressemble donc beaucoup à ce que nous avons observé en Fig. 17 mais à moindre intensité.

Rappelons-nous que le modèle de l'émission thermiquement stimulée ne peut en aucun cas expliquer une émission autre que par claquage lors du refroidissement. Donc, pour appuyer le modèle d'émission assistée par l'effet Poole-Frenkel, il faudrait trouver des traces d'une émission continue lors d'un refroidissement.

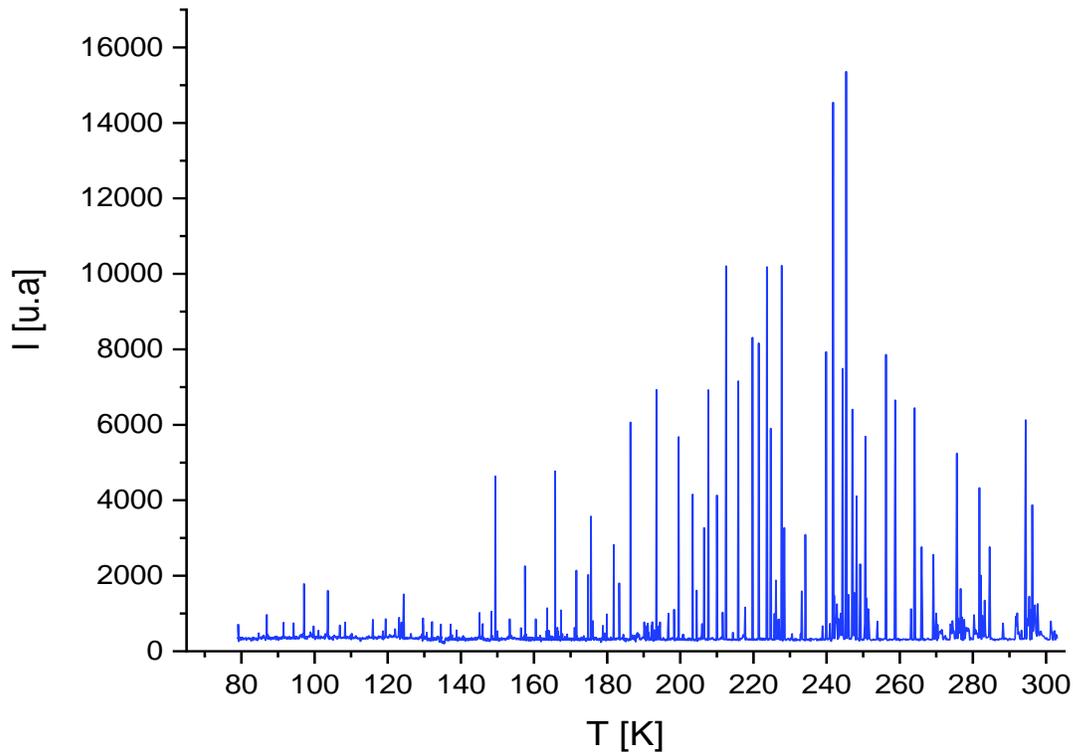


Figure 19: Refroidissement de LiNbO_3 sans éclairage

Dans le cas de l'émission sans illumination, nous n'observons que de très faibles traces d'une émission continue. L'émission démontrée dans la figure 19 est dominée par l'émission par claquage mais on peut apercevoir quelques émissions continues très faibles avec une intensité inférieure à 500 u.a. La forte présence de cette émission par claquage dans toutes nos expériences n'est pas prévue selon la littérature. Pour des pressions inférieures à 1 mbar nous devrions nous trouver dans le régime d'une émission principalement continue et selon la loi de Paschen, le champ de claquage est très élevé. Mais le mécanisme de claquage change pour une pression aussi basse que la nôtre qui permet d'atteindre des champs pyroélectriques de l'ordre de GigaVolt par mètre. Pour un champ électrique de cette ampleur, les électrons de l'échantillon sont éjectés par émission de champ ("field emission"), un régime dans lequel la barrière Schottky pour l'émission thermionique (comme pour le claquage conventionnel) devient tellement mince

que les électrons puissent s'évader par effet tunnel à travers cette barrière ce qui cause des claquages fréquents. Autrement dit, notre système de vide paraît trop performant pour le régime de type 2, soit l'émission continue de sorte que nous observons davantage de claquage bien que par un autre mécanisme qu'à moindre vide.

Néanmoins, malgré la présence de cette émission par claquage, nous sommes capables de détecter un effet d'illumination pour les expériences en refroidissement illustré dans figure 20. Ici, nous observons clairement une émission lisse qui ne peut pas être expliquée ni par un effet thermique ni par un effet de claquage. Entre 260 K et 230 K ainsi qu'inférieur à 150 K, il y a une émission continue clairement visible et ceci même plus intense (de l'ordre de 5000 u.a.) que pour la même expérience en chauffant (Fig. 16, de l'ordre de 1000 u.a.).

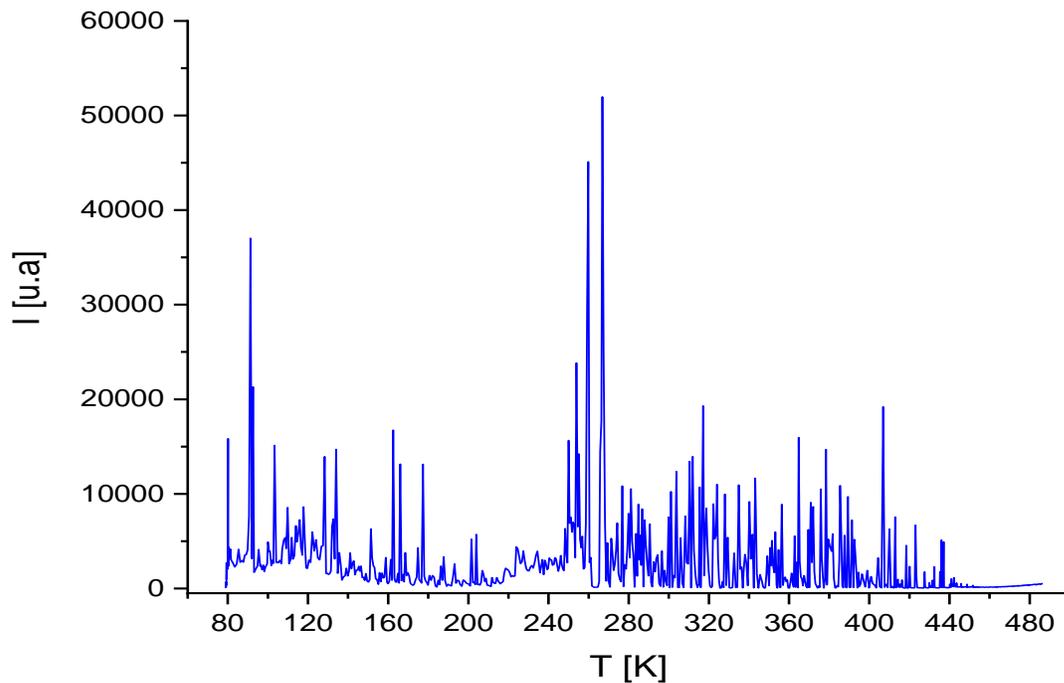


Figure 20: Refroidissement de LiNbO_3 après exposition à une source de lumière à basse température.

3.2 Titanate de baryum, BaTiO₃

Dans le titanate de baryum, nous avons les transitions de phases structurelles indiquées dans le chapitre 2 qui devraient donner un comportement de l'émission pyroélectrique différent en fonction de la structure cristalline (la structure cubique au-dessus de 390 K est cubique et donc non pyroélectrique) et particulièrement prononcé aux transitions de phase ou l'effet pyroélectrique devient très grand suivant l'équation (1). Dans la figure 21, nous observons des zones différentes. On pourrait donc d'attendre à des observations particulières vers 390 K, vers 280 K et vers 180 K.

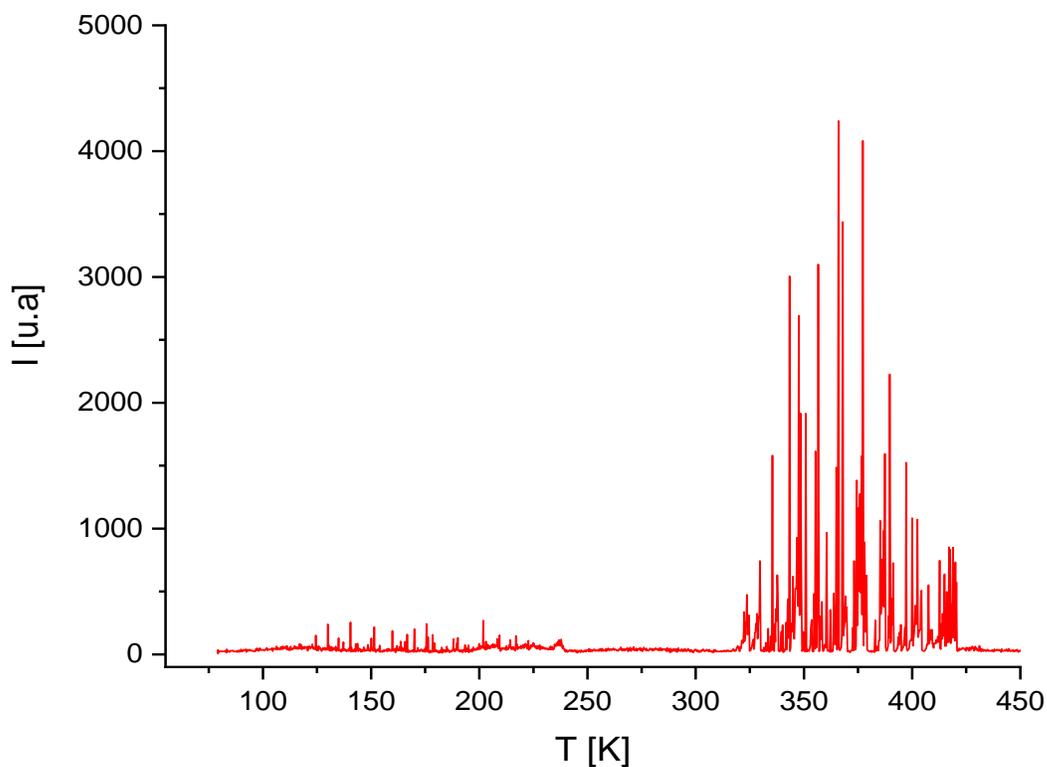


Figure 21: Échauffement de BaTiO₃ sans illumination à basse température

La figure 15 présente le cycle d'échauffement de BaTiO₃ dans la plage de température de 79 K à 450 K pour l'échantillon qui n'était auparavant exposé à aucune forme d'illumination, donc les pics observés sont probablement dus à la luminescence pyroélectrique de surface plutôt qu'à la luminescence simulée thermiquement (TSL). Au-dessus d'une température de 400 K, aucun signal n'est détecté, probablement en raison de la transition de phase. Comme décrit dans la section sur les matériaux, le titanate de baryum est dans une phase avec centre d'inversion pour une température supérieure à 390 K. Cette phase n'est plus pyroélectrique. Contrairement au niobate de lithium, le titanate de baryum a plusieurs transitions de phase dans la gamme de température de 78 K à 450 K. Un regard sur la figure 21 montre un changement dans l'intensité à des valeurs de température autour de 240 K, 320 K et 420 K ce qui ne correspond pas exactement aux températures de transitions de phase de rhomboédrique à orthorhombique, orthorhombique à tétragonale et tétragonale à cubique respectivement mais qui sont proches. Les différences indiquent pourtant une erreur systématique plus grande que ce que nous avons estimé dans le chapitre 2 à cause de la conductivité thermique et nous le considérons comme la vraie incertitude pour la température de nos expériences qui se trouve donc plutôt autour de 15 K. Les valeurs intégrées des cycles de refroidissement montrent également une transition de phase à des valeurs de température presque similaires (voir plus bas). Ici, la disparition des pics à des températures supérieures à 420 K est définitivement à cause de la phase non pyroélectrique. La température à laquelle nous observons la disparition de la phase pyroélectrique varie dans les prochaines figures entre 405 K et 420 K ce qui indique aussi une reproductibilité limitée de notre système d'échauffement. Ce manque de reproductibilité ne provient pas nécessairement du système de contrôle mais peut aussi être cause par des montages différents de l'échantillon sur le porte échantillon assurant des contacts thermiques différents.

Nous constatons que la plage approximative de températures de la phase tétragonale a une émission par claquage très prononcée. La plage approximative de température de la phase orthorhombique n'a pourtant aucune émission du tout ce qui ne peut pas s'expliquer par un manque de pyroélectricité qui est pourtant présente dans cette phase.

Pour la phase rhomboédrale à basse température, nous observons à nouveau une émission prononcée.

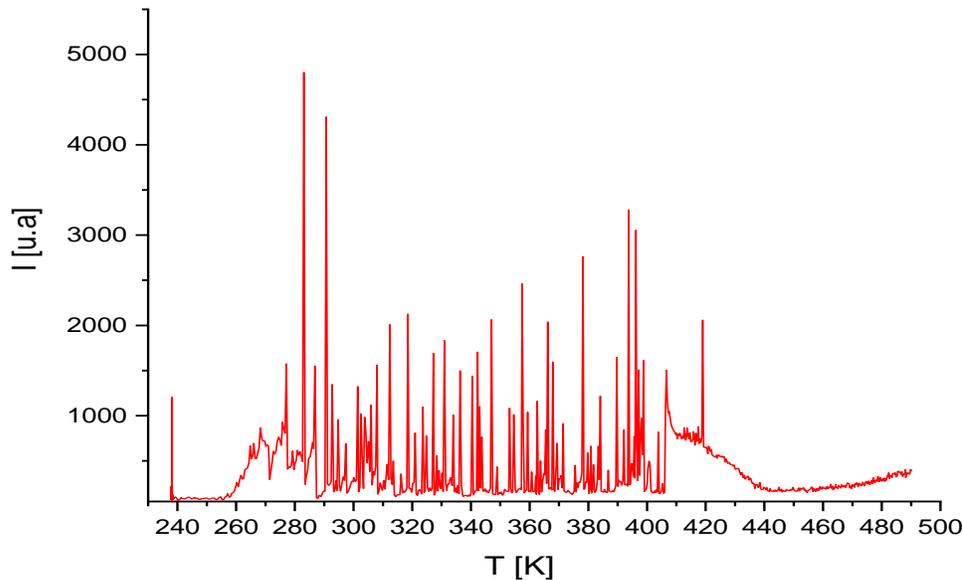


Figure 22: Échauffement du BaTiO₃ sans illumination

L'augmentation du signal au-dessus de 450 K est dû à l'émission infrarouge de l'échantillon pour laquelle le photomultiplicateur est également susceptible.

L'argumentation précédente quant aux plages de températures doit être relativisée en regardant Fig. 21 qui présente des résultats dans les mêmes conditions entre 240 K et 490 K. Contrairement à Fig. 20, les plages de température que l'on aurait possiblement pu associer à des phases structurales ne sont plus présentes. Nous n'avons pas assez d'information sur les expériences pour expliquer ce manque de reproductibilité.

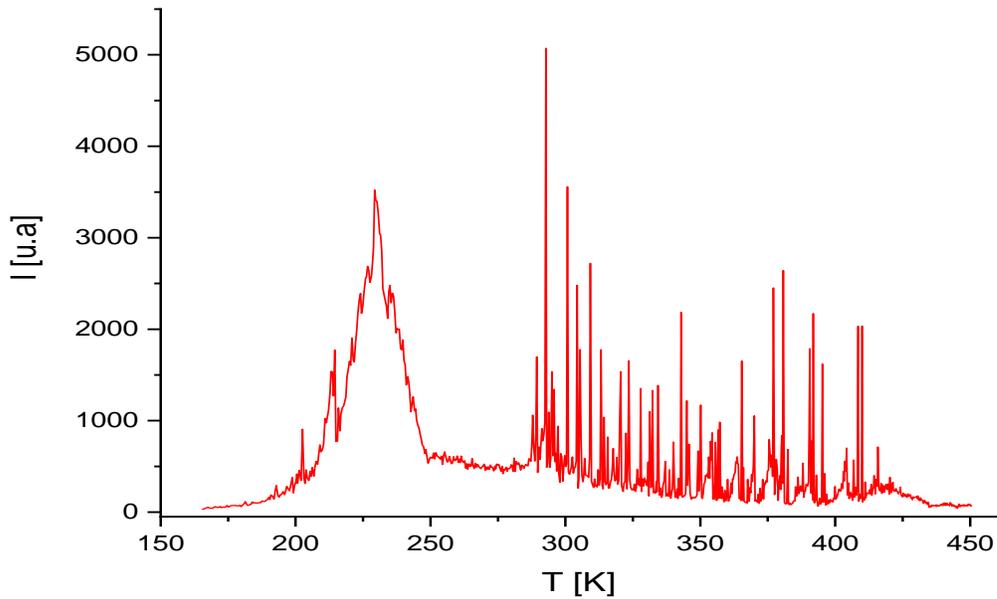


Figure 23: Échauffement de BaTiO₃ après exposition à l'émission d'une DEL

Figs. 23 et 24 illustrent l'émission suite à une illumination à faible température par une DEL. Nous observons une forte émission entre 200 K et 250 K suivi par une émission par claquage. Cette émission intense est fort probablement de nature thermique car elle ne se produit pas lors d'un refroidissement comme illustré plus loin. Pour des températures au-dessus de la température ambiante, la forte émission par claquage est accompagnée par une luminescence continue.

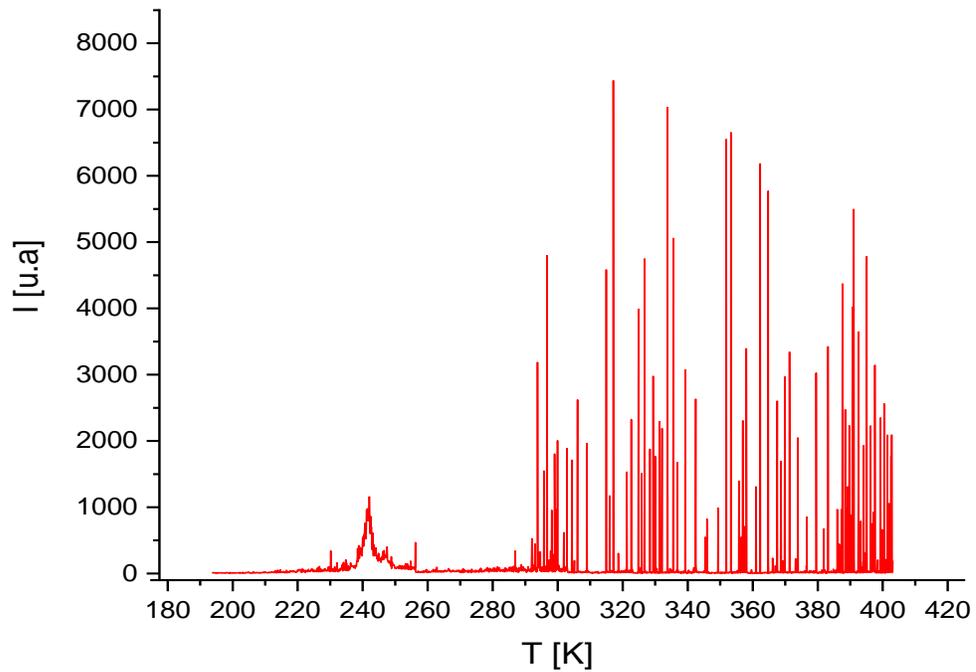


Figure 24: Échauffement de BaTiO_3 après exposition à l'émission d'une DEL. Les résultats ressemblent qualitativement ceux illustré en Fig. 23 dans les mêmes conditions.

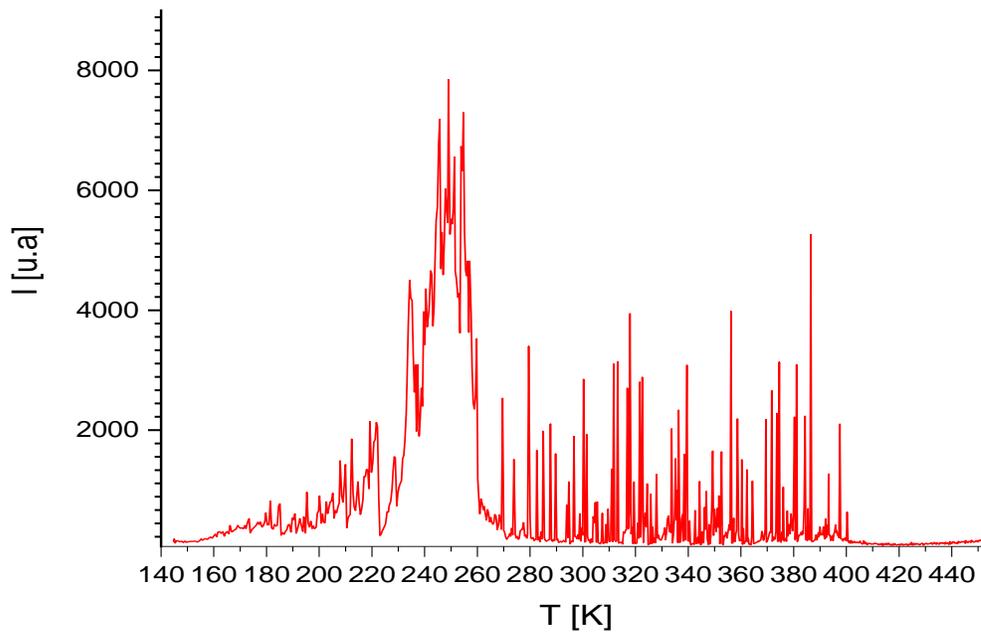


Figure 25: Échauffement de BaTiO_3 après exposition à une source UV

Les résultats pour une illumination à basse température par source UV, illustrés dans la figure 25, ressemblent beaucoup ceux par illumination avec DEL avec une émission continue forte entre 200 K et 250 K et des émissions par claquage pour des températures au-dessus. Rappelons-nous que pour le LiNbO_3 , il y avait une différence importante entre les deux sources d'illumination. Ceci s'explique par la bande interdite du titanate de baryum qui est moins importante que celle du niobate de lithium ce qui a comme conséquence que la distribution spectrale de la lumière DEL suffit déjà pour créer un grand nombre de paires électron-trou de sorte que la fraction supplémentaire en UV par la lampe à halogène de change plus grande chose.

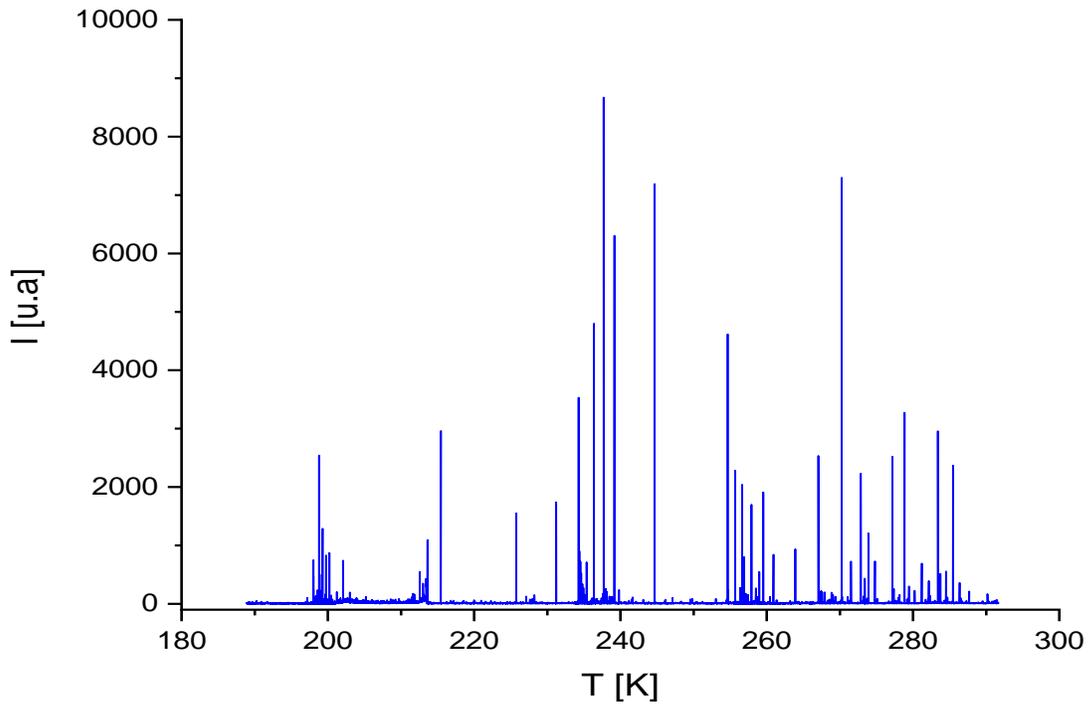


Figure 26: Refroidissement de BaTiO_3 sans illumination

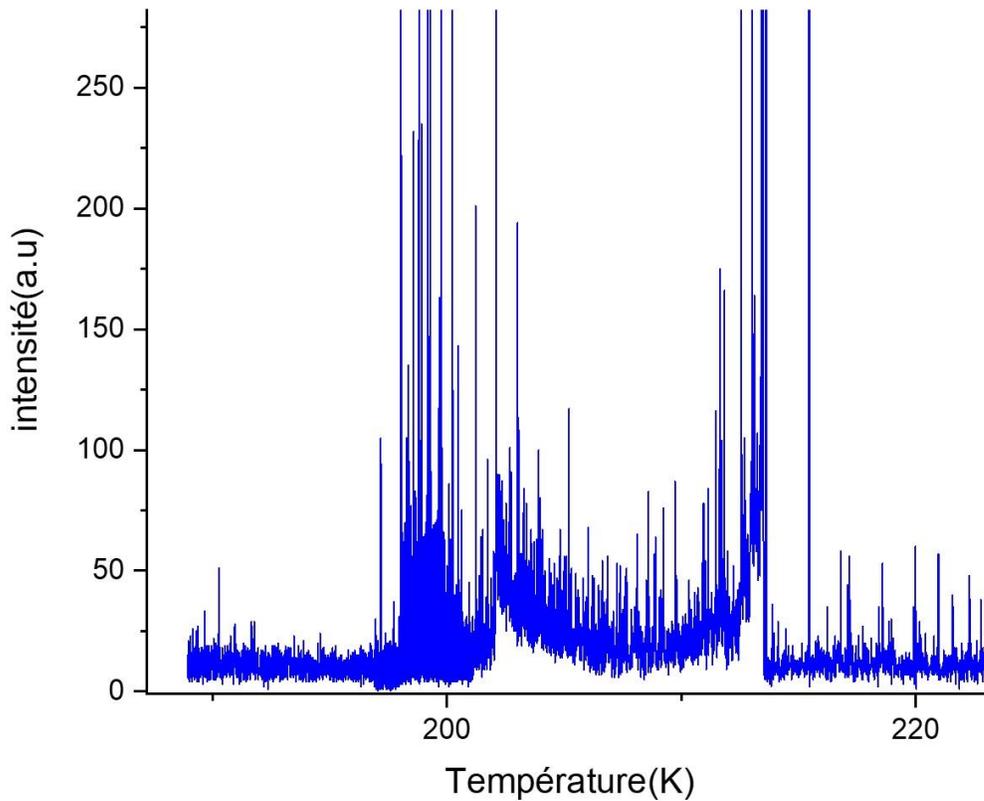


Figure 27: Élargissement de la zone entre 195K et 220 K pour illustrer la présence d'une émission continue à faible intensité.

Pour les mesures suivantes, nous constatons surtout les intensités importantes comparé aux mesures lors du refroidissement dans le niobate de lithium. Souvent, à cause de l'intensité importante des claquages, il est difficile de se rendre compte de la présence de la luminescence continue mais un agrandissement de la plage de température entre 195 K et 210 K dans la Fig. 26 indique clairement la présence de ce type d'émission.

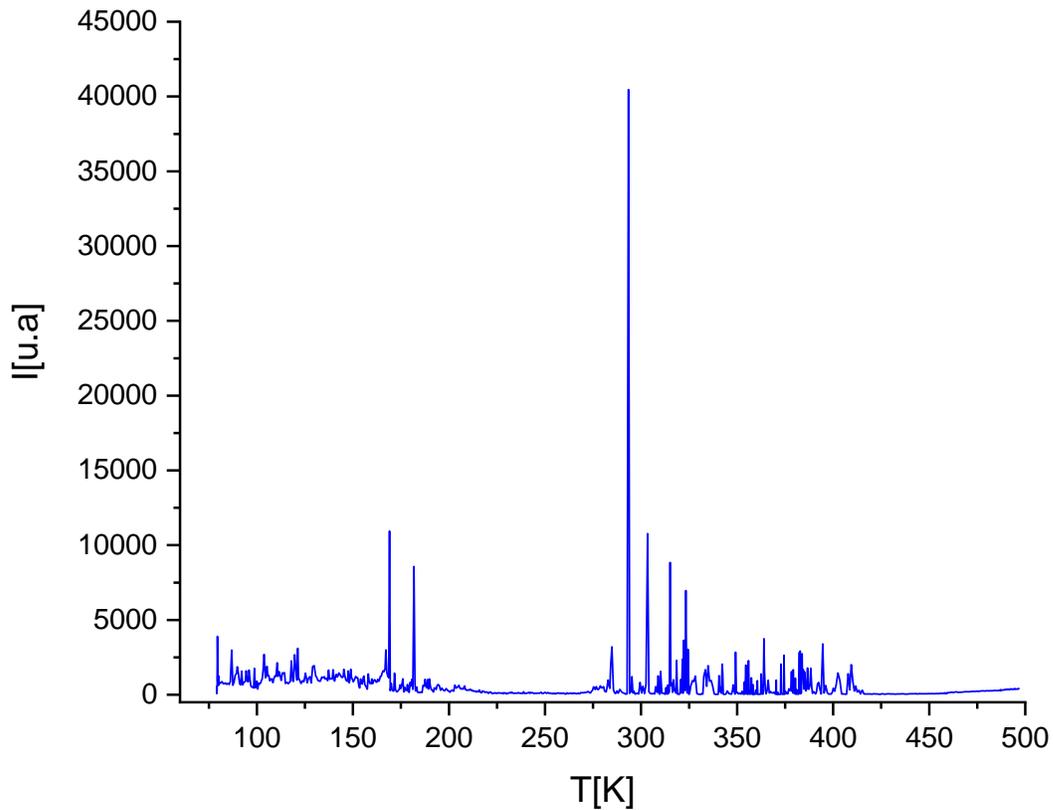


Figure 28: Refroidissement de BaTiO_3 sans illumination

Figure 28 est une répétition de l'expérience présentée dans la Fig. 26 mais nous n'observons pas beaucoup de similitude quant aux températures avec des caractéristiques d'émission particulières. Nous remarquons pourtant une grande ressemblance avec les données dans Fig. 20, prises dans les mêmes conditions sauf pour l'échauffement du cristal. Ceci est surprenant et indique que l'émission est très liée aux propriétés du cristal, particulièrement à sa structure cristalline.

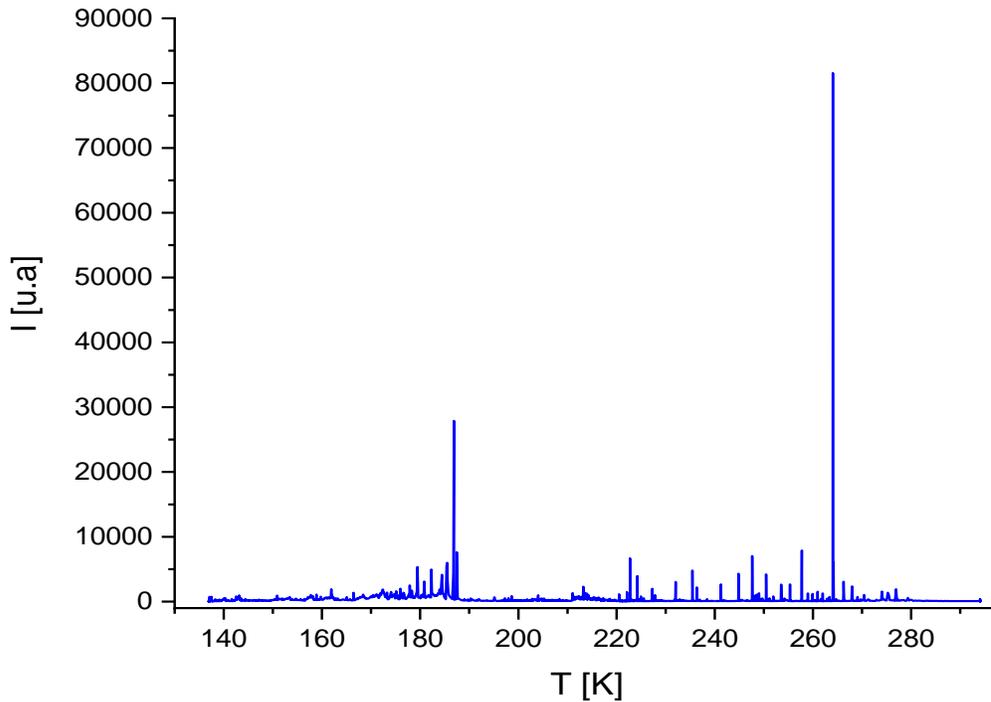


Figure 29: Refroidissement de BaTiO₃ après exposition à l'émission d'une DEL

L'illumination par DEL dans le cas du refroidissement du titanate de baryum provoque une émission continue intense qui peut atteindre des valeurs au-dessus de 1000 a.u. ce qui est presque aussi intense que les émissions lors de l'échauffement. Ceci indique que la contribution de l'effet Poole-Frenkel à l'ionisation de capteurs de charge est presque aussi important que l'énergie thermique. Selon la théorie décrite dans le chapitre 1, une des prévisions est qu'un claquage mettra fin à la luminescence continue en neutralisant partiellement ou intégralement les charges de surface nécessaire pour l'effet Poole-Frenkel. Ceci est parfaitement visible dans la figure 30, obtenue dans les conditions nominalement identiques que pour la figure 29. Comme il s'agit d'un refroidissement, le temps de l'expérience se déroule de la droite vers la gauche dans le diagramme. Particulièrement entre 240 K et 250 K, on observe que suite à un claquage, la luminescence continue disparaît instantanément.

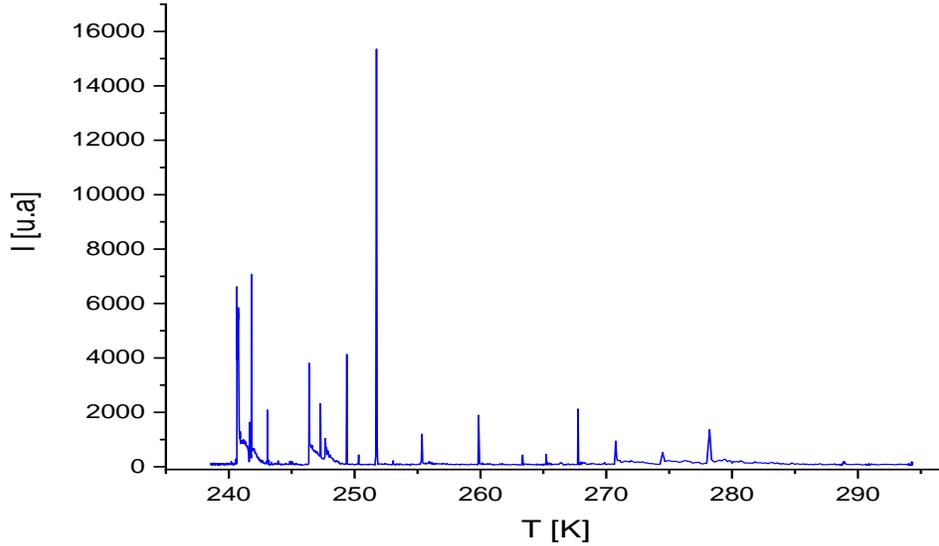


Figure 30: Refroidissement de BaTiO₃ après exposition à l'émission d'une DEL, veuillez noter la disparition de la luminescence continue suite à des émissions par claquage, particulièrement entre 250K et 240K. Ceci correspond parfaitement à l'argumentation que le champ électrique est à l'origine de l'émission continue.

Pour conclure la série d'expériences, nous avons également exposé le titanate de baryum à une source UV avant le refroidissement. Pour l'échauffement, il n'y avait pas une grande différence entre les deux sources d'illumination, soit DEL ou lampe d'halogène ce qui se confirme pour la comparaison des données dans les figures 30 et 31. Une source DEL comme celle qu'on a décrit dans le chapitre 2 suffit donc amplement pour la création d'états électroniques metastables.

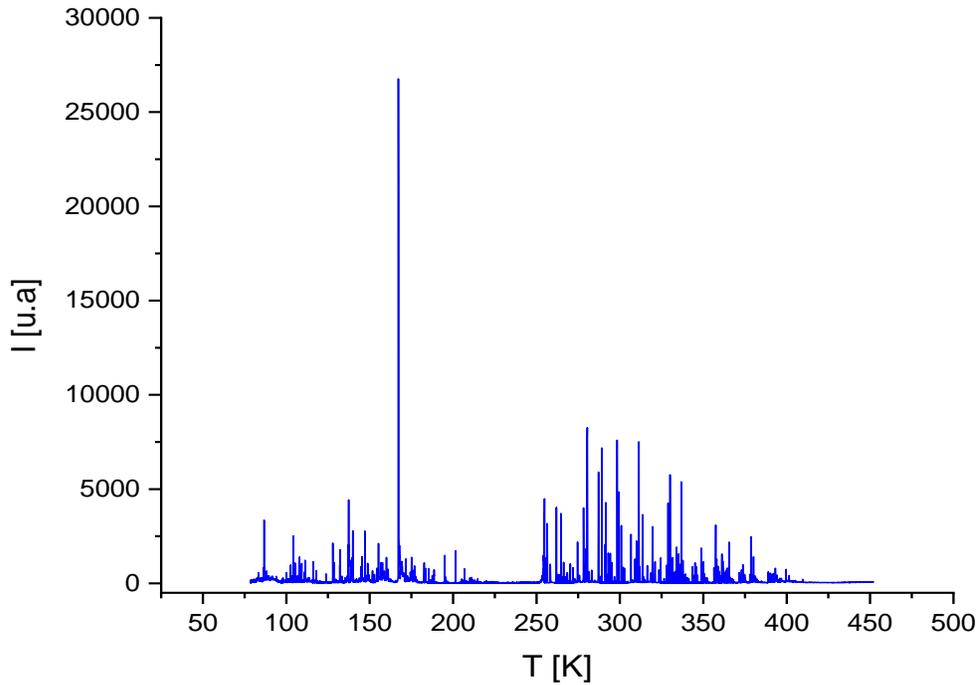


Figure 31: Refroidissement de BaTiO₃ après exposition à l'émission d'une source UV

L'expérience de refroidissement du cristal de BaTiO₃ conclut donc la série qui a varié l'échantillon, la direction du changement de température ainsi que trois conditions d'illumination différente. Ceci n'est qu'un premier pas vers une analyse plus approfondie en variant d'autres paramètres possibles. Il y a des paramètres à contrôler selon les propriétés de l'échantillon (la conductivité par p.ex. dopage) mais certains d'autres propriétés sont très difficiles à modifier car elles sont plus directement liées à la structure même comme la permittivité ou bien le coefficient pyroélectrique. Concernant l'exécution des expériences, le paramètre le plus important à varier systématiquement est le taux de changement de température car il rentre directement dans les équations élaborées dans le chapitre 1. On pourrait également envisager de varier p.ex. la durée d'illumination ou bien développer des mesures avec des phases de stabilisation de température (donc $\beta=0$) dans une plage de température qui démontre une émission continue. La stabilisation de la température permettrait de mesurer le temps de décroissance de cette luminescence continue et de la comparer avec les prédictions du modèle décrit dans le chapitre 1.

L'idée de l'expérience, malgré la complexité des composants, reste relativement simple : Nous avons mesuré une émission de lumière en fonction de la température. Ce qui restera à surveiller de façon simultanée est le champ électrique. Des ajouts d'équipement et les mesures respectives font partie du travail de thèse de M. Swaisi, également membre de notre équipe.

Sans ajouter de nouvelles données, nous suggérons maintenant une autre façon de présenter les résultats dans les graphiques suivantes, soit figures 32 et 33. Elles sont basées sur l'intensité intégrée en cours de l'expérience de sorte qu'une forte émission se prononce comme une pente raide dans ces diagrammes. De cette façon, il est des fois plus facile à visualiser des transitions ou d'autres anomalies que dans les présentations de l'émission même. L'intensité *négative* dans la figure 32 est uniquement un résultat de la méthode numérique, il n'y a pas de signification scientifique.

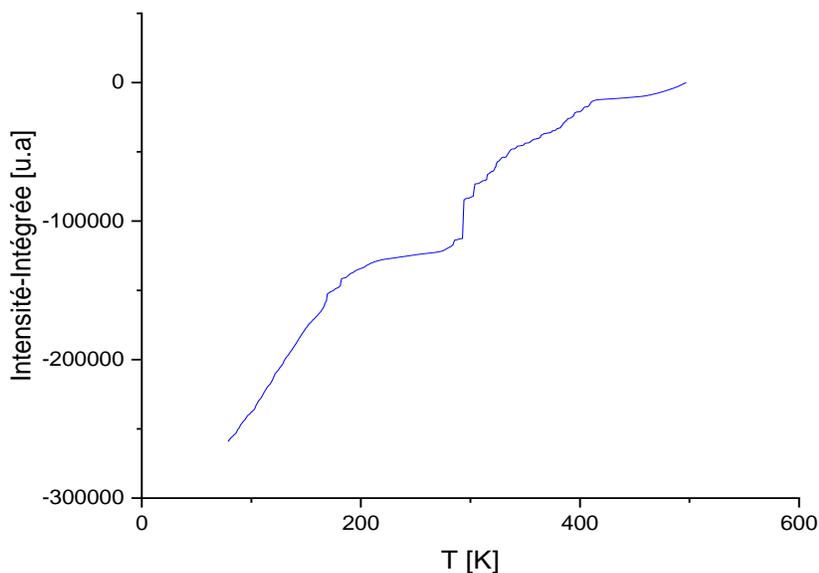


Figure 32: Données intégrées des spectres de BaTiO_3 pendant le cycle de refroidissement sans illumination. Les données sont identiques à celles dans la figure 28. Des anomalies sont visibles comme changement de pente autour de 200 K, à 300 K et vers 420 K.

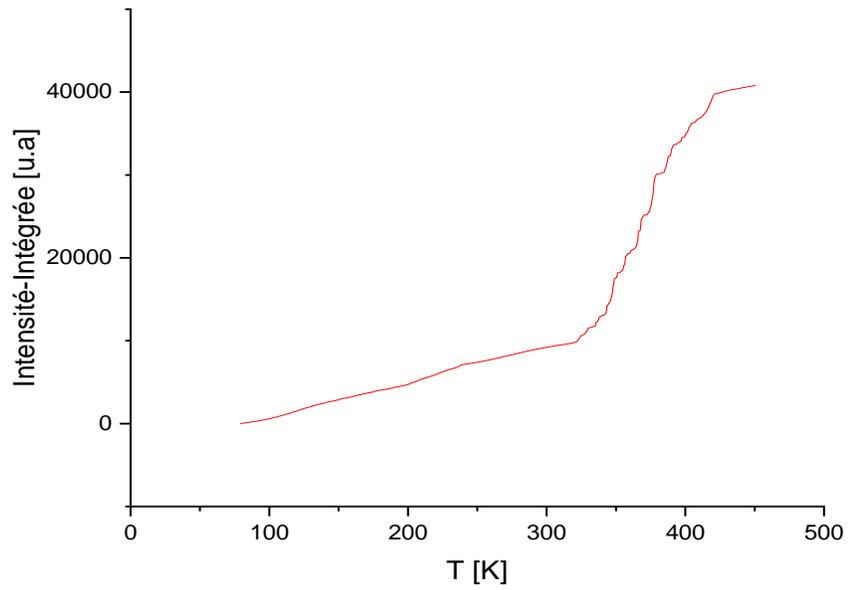


Figure 33: Données intégrées des spectres de BaTiO₃ pendant le cycle d'échauffement sans illumination. Les données correspondent à celles présentées dans la figure 21 et on observe une anomalie vers 330 K et vers 420 K.

Chapitre 4 Conclusion

Nous avons commencé ce travail avec un modèle microscopique pour expliquer une faible émission continue dans des matériaux pyroélectriques lors d'un changement de température sous vide. Notre modèle est basé sur la formation d'un champ pyroélectrique suffisamment important pour déclencher l'effet Poole-Frenkel, une diminution de la barrière d'ionisation de porteurs de charge piégés dans des défauts cristallins.

Le modèle nous a permis de faire quelques prédictions concernant la nécessité d'un vide, concernant l'existence de cette émission lors d'un refroidissement, concernant l'importance de ce champ électrique pour l'observation de l'émission continue et concernant le taux de changement de température. Ce projet était donc la première tentative d'adapter un système de cryostat optique couplé à un photomultiplicateur aux mesures de cette faible émission.

Le système était mis en place et les mesures ont réussi par rapport à l'observation de cette émission dans toutes les conditions sous vide explorées dans cette maîtrise.

- 1) Nous avons particulièrement observé une émission continue lors d'un refroidissement ce qui ne peut pas être expliqué par une émission thermiquement stimulée.
- 2) Nous avons observé qu'un claquage supprime instantanément l'émission continue ce qui souligne l'importance du champ électrique pour ce type d'émission (p.ex. Fig. 30).
- 3) Nous avons observé une corrélation entre les températures de transition de phase dans le titanate de baryum et des anomalies dans l'émission, surtout par rapport à l'intensité d'émission. Ceci n'était pourtant pas très reproductible.
- 4) Pour le niobate de lithium, nous avons également observé une forte émission thermiquement stimulée après illumination à basse température ce qui indique la présence d'un défaut cristallin à haute concentration dans un cristal nominale pur. Comme le niobate de lithium n'existe pas dans une composition

stoichiométrique, ces défauts sont fort probablement associé au déséquilibre entre Li^+ et Nb^{5+} dans la composition congruente.[46]

- 5) Pour le titanate de baryum, contrairement au niobate de lithium, il n'y a pas de nécessité d'une illumination avec contribution UV, ce qui s'explique par la bande interdite des deux matériaux.
- 6) La reproductibilité des mesures reste à améliorer. Dans ce contexte, nous constatons que les composants expérimentaux fournissent une meilleure précision et reproductibilité que nos observations expérimentales. Le manque de reproductibilité doit donc s'expliquer par l'exécution des expériences. Dans ce contexte, il y a surtout le contact thermique et possiblement même électrique entre l'échantillon et le porte-échantillon qui paraît problématique. Il paraît que ce contact est très sensible car il définit le transfert thermique vers l'échantillon et les décalages de températures entre les transitions de phases connues pour le titanate de baryum et les températures des anomalies observées sont 4 à 5 fois plus élevés que l'incertitude intrinsèque estimée par les paramètres de l'échantillon (voir tableau 1).

Donc, pour les deux matériaux étudiés, il a été observé que les signaux produits pendant les cycles de refroidissement étaient dus à des effets de luminescence pyroélectrique et non à une luminescence simulée thermiquement, car aucune excitation thermique n'était fournie aux matériaux dans les cycles de refroidissement.

En outre, la température à laquelle les signaux ont été observés, indique que d'autres phénomènes doivent être impliqués tels que les transitions de phase à la fois dans le cycle de refroidissement et dans le cycle d'échauffement, surtout pour le cas de titanate de baryum. Ceci est concordant avec la divergence du coefficient pyroélectrique qui est dominant pour le champ pyroélectrique près des transitions de phase.

Nous avons également observé un effet de la source d'illumination : sans illumination, nous ne voyons presque que l'émission par claquage. L'excitation par UV est nécessaire pour le LiNbO_3 tandis que le BaTiO_3 peut aussi être excité par une DEL.

Il n'est pas clair d'où proviennent les éclairs, car notre pression dans la chambre devrait être suffisamment basse pour supprimer les claquages. Des analyses approfondies à ce sujet sont actuellement en cours.

Bibliographie

- [1] K. A. Mirza, P. D. Townsend, and G. L. Destefanis, "Light emission from the surface of LiNbO₃," *Phys. Status Solidi*, vol. 47, no. 1, pp. K63–K66, May 1978.
- [2] H. P. Yockey and C. L. Aseltine, "Development of high voltages in potassium dihydrogen phosphate irradiated by γ rays," *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 11, pp. 4373–4382, Jun. 1975.
- [3] S. W. S. Mckeever and R. Chen, "LUMINESCENCE MODELS," 1997.
- [4] A. J. J. Bos, "Theory of thermoluminescence," *Radiat. Meas.*, vol. 41, pp. S45–S56, Dec. 2006.
- [5] P. Kelly, M. J. Laubitz, and P. Bräunlich, "Exact solutions of the kinetic equations governing thermally stimulated luminescence and conductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 6, pp. 1960–1968, Sep. 1971.
- [6] B. Andreas, "Light induced charge transfer processes and pyroelectric luminescence," 2001.
- [7] A. K. Kadashchuk, N. I. Ostapenko, Y. A. Skryshevskii, and M. T. Shpak, "Features of the temperature-dependent behavior of the pyroelectric luminescence of organic crystals," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 50, no. 1, pp. 33–36, 1989.
- [8] J. S. Patel and D. M. Hanson, *Pyroelectric luminescence*, vol. 293, no. 5832. Nature Publishing Group, 1981, pp. 445–447.
- [9] K. S. V. Nambi, S. M. D. Rao, and M. P. Chougankar, "Luminescence and field emission associated with heating and cooling of pyroelectric materials: Pyroelectroluminescence," *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 243–247, Jan. 1985.
- [10] J. Kalinowski and Z. Dreger, "Simple model for pyroelectric luminescence," *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 15, pp. 7840–7848, Nov. 1987.
- [11] G. Akuetey and J. Hirsch, "Thermal depolarisation measurements on PVK films," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 1, pp. 174–181, Jan. 1989.
- [12] F. Paschen, "Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz," *Ann. Phys.*, vol. 273, no. 5, pp. 69–96, Jan. 1889.
- [13] M. A. (Michael A. . Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley-Interscience, 2005.
- [14] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, "Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 184, no. 999, pp. 365–389, 1945.
- [15] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, "Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 184, no. 999, pp. 390–407, Nov. 1945.
- [16] J. Frenkel, "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors," *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 8, pp. 647–648, Oct. 1938.

- [17] A. Ruediger, O. F. Schirmer, A. K. Kadashchuk, and Y. A. Skryshevskii, "Pyroelectric luminescence via internal Poole-Frenkel effect," *Europhys. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 592–596, 2002.
- [18] J. Kraft, A. Schrimpf, B. Schweitzer, K. Ibbeken, and H.-J. Stöckmann, "Poole-Frenkel ionization of excitons in solid Kr," *Europhys. Lett.*, vol. 39, no. 4, pp. 459–464, Aug. 1997.
- [19] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 119, no. 781, pp. 173–181, 1928.
- [20] S. D. Ganichev, E. Ziemann, W. Prettl, I. N. Yassievich, A. A. Istratov, and E. R. Weber, "Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 15, pp. 10361–10365, Apr. 2000.
- [21] J. S. Patel and D. M. Hanson, "Pyroelectric luminescence from ionic compounds," *Ferroelectrics*, vol. 38, no. 1, pp. 923–924, Oct. 1981.
- [22] M. C. Nelson, D. M. Hanson, and J. S. Patel, "The phenomenon of pyroelectric luminescence," *Chem. Phys.*, vol. 116, no. 3, pp. 311–318, Sep. 1987.
- [23] I. Tale, V. Tale, and J. Rosa, "The field fluctuational model of thermally stimulated processes in ferroelectric LiNbO₃," *Solid State Commun.*, vol. 48, no. 2, pp. 135–137, Oct. 1983.
- [24] "Thermally Conductive," *Epoxies, Etc.* .
- [25] "INRAD Lithium Niobate page 2 of 5 OPTICAL AND ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES."
- [26] M. H. Lee, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Pyroelectric sensors," *J. Electroceramics*, vol. 2, no. 4, pp. 229–242, 1998.
- [27] A. P. Yelisseyev, L. I. Isaenko, and M. K. Starikova, "Optical study of defects in lithium iodate α -LiIO₃," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 29, no. 6, p. 1430, Jun. 2012.
- [28] A. Pandey and P. D. Sahare, "Pyroelectroluminescence in LiNaSO₄: Eu (particle size effect)," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 19, pp. 2742–2745, Oct. 2004.
- [29] R. S. Weis and T. K. Gaylord, *Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. Applied Physics A Solids and Surfaces*. 1985.
- [30] B. Rosenblum, P. Bräunlich, and J. P. Carrico, "Thermally stimulated field emission from pyroelectric LiNbO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–19, Jul. 1974.
- [31] D. W. Cooke, B. L. Bennett, R. E. Muenchausen, and D. M. Wayne, "Pyroelectrically induced optical emission from potassium titanyl phosphate crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 10, p. 1338, Jun. 1998.
- [32] Z. Dreger, J. Kalinowski, R. Nowak, and J. Sworakowski, "Pyroelectric luminescence of N-isopropylcarbazole single crystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 116, no. 2–3, pp. 192–196, May 1985.
- [33] Z. Dreger, J. Kalinowski, R. Nowak, and J. Sworakowski, "The luminescence stimulated by temperature change of crystalline films of N-isopropylcarbazole," *Chem. Phys.*, vol. 126, no. 2–3, pp. 417–424, Nov. 1988.

- [34] I. Głowacki and J. Ulański, "Simultaneous measurements of thermoluminescence and thermally stimulated currents in poly(N-vinylcarbazole)/polycarbonate blends," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 1019–1025, Jul. 1995.
- [35] S. L. Bravina, N. V. Morozovsky, A. K. Kadashchuk, and V. S. Manzharova, "Low-temperature pyroelectric and luminescence phenomena in Sn₂P₂S₆ single crystals," *Ferroelectrics*, vol. 192, no. 1–4, pp. 197–201, Feb. 1997.
- [36] S. L. Bravina and N. V. Morozovsky, "Pyroelectricity in some ferroelectric semiconductors and its applications," *Ferroelectrics*, vol. 118, no. 1, pp. 217–224, Jun. 1991.
- [37] K. S. V. Nambi, "Pyroelectroluminescence induced by tourmaline," *Phys. Status Solidi*, vol. 82, no. 1, pp. K71–K73, Mar. 1984.
- [38] S. L. Bravina, A. K. Kadashchuk, N. V. Morozovsky, N. I. Ostapenko, and Y. A. Skryshevsky, "Pyroelectric luminescence of proustite and pyrargyrite in the ferroelectric-semiconductors temperature range 4.2-300 K," *Ferroelectrics*, vol. 83, no. 1, pp. 119–125, Jan. 1988.
- [39] M. B. Smith *et al.*, "Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 22, pp. 6955–63, Jun. 2008.
- [40] F. Peter, *Information Technology*, vol. 157. 2004.
- [41] J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu, and L. Q. Chen, "Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO₃ from first-principles Related Articles Effects of frequency and temperature evolution of polar nanoregions on susceptibility dispersion and polarization mechanism in relaxors," *Cit. J. Appl. Phys*, vol. 108, p. 124108, 2010.
- [42] S. B. Lang, L. H. Rice, and S. A. Shaw, "Pyroelectric Effect in Barium Titanate Ceramic," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 4335–4340, Oct. 1969.
- [43] A. L. Woodcraft, "An introduction to cryogenics," 2007.
- [44] J. G. Weisend, "Introduction to Cryostat Design," 2014.
- [45] H. P. K. K, "PHOTOMULTIPLIER TUBES," 2007.
- [46] R. L. Byer, J. F. Young, and R. S. Feigelson, "Growth of High-Quality LiNbO₃ Crystals from the Congruent Melt," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 6, pp. 2320–2325, May 1970.