Effet électro-optique dans les cristaux de ZnSe

J. Baillou, Marc Lemercier, G. Rivaud, B. Pavis

► To cite this version:

J. Baillou, Marc Lemercier, G. Rivaud, B. Pavis. Effet électro-optique dans les cristaux de ZnSe. *Revue de Physique Appliquée*, 1973, 8 (2), pp.121-126. 10.1051/rphysap:0197300802012100 . jpa-00243666

HAL Id: jpa-00243666

<https://hal.science/jpa-00243666>

Submitted on 1 Jan 1973

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
18.10

EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE DANS LES CRISTAUX DE ZnSe

J. BAILLOU et M. LEMERCIER

Laboratoire de Luminescence I

G. RIVAUD et B. PAVIS

Laboratoire de Métallurgie Physique (Associé au CNRS)

Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers, France

(Reçu le 22 novembre 1972)

Résumé. — Nous avons préparé par une méthode de Piper et Polich modifiée des mono cristaux cubiques de ZnSe de bonne qualité optique et qui présentent un effet électro-optique linéaire. L'étude expérimentale de cet effet a permis de constater que le coefficient électro-optique r_{41} du ZnSe varie avec la longueur d'onde ($0,5 \mu < \lambda < 0,6 \mu$), mais que par contre l'intensité de la modulation optique semble indépendante de λ et ne dépend que du champ électrique appliqué au cristal.

Abstract. — Cubic ZnSe crystals were grown by a modified Piper and Polich method. These crystals of good optical quality present a linear electro-optic effect. An experimental study of this effect shows that the electro-optic coefficient r_{41} for ZnSe varies with the wavelength ($0.5 \mu < \lambda < 0.6 \mu$), but the intensity of the optical modulation seems independent of λ and only depends on the electric field applied to the crystal.

1. Introduction. — Depuis plusieurs années déjà certains cristaux de la classe 42 m tels que le phosphate de potassium monopotassique (KDP) et le phosphate d'ammonium monoammonique (ADP) ont fait l'objet d'études pour leurs propriétés électro-optiques et leur application en tant que modulateurs optiques [1], [2], [3]. Cependant, certains auteurs [4], [5], [6], [7] ont montré que les performances de tels cristaux étaient moins intéressantes que celles réalisées avec des cristaux semi-conducteurs du type A-B, tels que GaAs, GaP, CuCl, ZnTe, ZnS, cristallisant dans le système cubique α -ZnS (blende). Nous avons étudié l'effet électro-optique linéaire (effet Pockels) dans les cristaux de ZnSe qui appartiennent au même groupe cristallin que les matériaux précédemment cités.

2. Rappels théoriques sur l'effet électro-optique dans les cristaux de ZnSe. — On désigne sous le nom d'effet électro-optique une variation de l'indice de réfraction d'un cristal produite par un champ électrique. Sous l'effet de ce champ, un cristal isotrope devient bi-axe et les deux composantes de la lumière qui se propagent dans le cristal avec deux vitesses différentes présentent à la sortie une différence de phase Φ .

Les propriétés optiques d'un cristal anisotrope sont habituellement étudiées au moyen de l'ellipsoïde des indices dont l'équation :

$$B_{ij} x_i x_j = 1 \quad (i = 1, 2, 3 ; j = 1, 2, 3) \quad (1)$$

a pour coefficients les composantes du tenseur d'imperméabilité diélectrique relative B_{ij} . (Par définition $B_{ij} = \epsilon_0 \cdot E_j / D_i$.) Quand on applique un champ électrique à travers le cristal, l'effet électro-optique se traduit par une petite variation de la forme, des dimensions et de l'orientation de l'ellipsoïde [8], [9].

Le ZnSe étant un cristal cubique de la classe 43 m, en l'absence de champ électrique appliqué l'ellipsoïde des indices est une sphère. Sous l'effet du champ E , la sphère des indices se transforme en un ellipsoïde dont la nouvelle équation est $B'_{ij} x_i x_j = 1$, la différence entre les composantes s'écrivant :

$$\Delta B_{ij} = B'_{ij} - B_{ij} = r_{ijk} E_k. \quad (2)$$

Les coefficients r_{ijk} sont appelés les coefficients électro-optiques. Le tenseur ΔB_{ij} étant symétrique, on transforme l'éq. (2) en :

$$\Delta B_i = r_{ij} E_j \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, \dots, 6 \\ j = 1, 2, 3 \end{matrix} \right). \quad (3)$$

Dans ce cas, le ZnSe possède trois indices de réfraction principaux qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} n_1 &= n_0 + \left(\frac{n_0^3}{\sqrt{3}}\right) \cdot r_{41} \cdot E \cdot \cos\left(\frac{\Gamma}{3} + \frac{2\pi}{3}\right) \\ n_2 &= n_0 + \left(\frac{n_0^3}{\sqrt{3}}\right) \cdot r_{41} \cdot E \cdot \cos\left(\frac{\Gamma}{3} + \frac{4\pi}{3}\right) \\ n_3 &= n_0 + \left(\frac{n_0^3}{\sqrt{3}}\right) \cdot r_{41} \cdot E \cdot \cos\frac{\Gamma}{3} \end{aligned} \quad (4)$$

avec

$$\cos \Gamma = - (27)^{1/2} \cdot \frac{E_1 E_2 E_3}{|E|^3}$$

n_0 est l'indice de réfraction du cristal isotrope ; E_1, E_2, E_3 sont les composantes du champ électrique E le long des axes cristallographiques (x_1, x_2, x_3). Les indices 1, 2, 3 sont choisis en supposant que E est une quantité positive et que $n_1 < n_2 < n_3$.

Les deux composantes de la vibration lumineuse qui traversent le cristal sous champ en ressortent déphasées l'une par rapport à l'autre ; pour une direction quelconque du champ appliqué, ce déphasage est maximum quand la lumière se propage dans la direction Ox_2 de l'ellipsoïde des indices (Fig. 1), [8] et s'écrit :

$$\Phi = \frac{2\pi l}{\lambda} \cdot n_0^3 \cdot r_{41} \cdot E \cdot \sin\left(\frac{\Gamma + \pi}{3}\right). \quad (5)$$

FIG. 1. — Directions du champ électrique (E), de la lumière (λ), des axes optiques (A_1, A_2) et des axes principaux (x'_1, x'_2, x'_3) de l'ellipsoïde des indices du ZnSe sous champ dans le système d'axes cristallographiques (x_1, x_2, x_3).

Expérimentalement, le champ E est appliqué sur la face (110) du cristal : dans ce cas $E_1 = E_2 = E/\sqrt{2}$; $E_3 = 0$. Nous avons fait ce choix compte tenu de

certaines considérations théoriques et pratiques : dans l'éq. (5) la valeur de Φ dépend de la direction du champ appliqué à travers le terme $\sin\left(\frac{\Gamma + \pi}{3}\right)$; Φ est donc maximum quand ce terme est égal à 1, c'est-à-dire quand l'une des composantes du champ électrique le long des axes cristallographiques est nulle. Cette condition sera effectivement réalisée si E est perpendiculaire au plan (110). D'autre part, on rend la réalisation expérimentale plus facile dans ce cas car l'axe Ox'_2 de l'ellipsoïde se trouve alors dans une direction $[1\bar{1}0]$ et la direction de la lumière devient perpendiculaire à celle du champ. De plus, le plan (110) est un plan de clivage dans le ZnSe ; la taille du cristal suivant ce plan s'en trouve facilitée. Dans ces conditions les trois indices de réfraction principaux de la relation (4) deviennent :

$$\begin{aligned} n_1 &= n_0 - \left(\frac{1}{2}\right) \cdot n_0^3 \cdot r_{41} \cdot E \\ n_2 &= n_0 \\ n_3 &= n_0 + \left(\frac{1}{2}\right) \cdot n_0^3 \cdot r_{41} \cdot E. \end{aligned} \quad (6)$$

La relation (5) s'écrit alors :

$$\Phi = \frac{2\pi l}{\lambda} \cdot n_0^3 \cdot r_{41} \cdot E. \quad (7)$$

La figure 1 donne une représentation géométrique de l'ensemble. En pratique, le cristal à étudier est placé entre un polariseur et un analyseur. L'intensité de la vibration lumineuse résultante qui sort de l'analyseur a pour valeur

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\Phi}{2} \quad (8)$$

si la lumière monochromatique incidente vibre à 45° des lignes neutres du cristal et si polariseur et analyseur sont croisés (Fig. 2).

FIG. 2. — Dispositif expérimental : S : lampe à filament de tungstène, P, A : polariseur et analyseur (spath d'Islande), Q : lame quart d'onde, PM : photomulticateur RTC 53 AVP, V : alimentation stabilisée THT CRC ALS 302. Dimensions de l'échantillon de ZnSe : $2,80 \times 2,06 \times 3,01$ mm³ respectivement dans les directions $[1\bar{1}0]$, $[001]$, $[110]$.

3. Etude expérimentale. — **3.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.** — De nombreuses méthodes de fabrication à partir de la croissance en phase vapeur sont utilisées mais elles découlent toutes de deux méthodes de base : la méthode dynamique et la méthode statique. Cette dernière méthode a été effectivement mise au point par Piper et Polich [10]. Notre méthode de fabrication, mise en œuvre au Laboratoire de Luminescence I de Poitiers, comme la plupart de celles utilisées depuis, est une méthode de Piper et Polich légèrement modifiée. Rappelons que la croissance en phase vapeur peut se résumer en trois étapes :

— La première correspond à la sublimation du produit et dépend de la pression de vapeur du produit à la température donnée $T_{\max}$.

— La deuxième correspond à la naissance d'un nucléon et dépend de la différence de température existant entre l'endroit de nucléation et la température de la charge.

— La troisième correspond à la croissance proprement dite et dépend de la vitesse de refroidissement de l'endroit de croissance.

Expérimentalement, une ampoule de quartz contenant de la poudre très pure de ZnSe (E. Merck, A. G. Darmstadt) est mécaniquement déplacée sous vide, du centre d'un four vers son extrémité de façon que sa température décroisse en suivant le gradient de température correspondant à la figure 3. Compte tenu que seule la pression de vapeur du produit intéressé (pas de gaz additionnel dans l'ampoule)

intervient, une température maximale de 1 275 °C est nécessaire ; il nous a été difficile de dépasser les 1 300 °C, température pour laquelle le quartz se ramollit. Le gradient de température est de l'ordre de 15 °C/cm et la vitesse de croissance de 0,9 cm/jour (une vitesse de 2 cm/jour nous conduisait inévitablement à une boule cristalline composée d'un très grand nombre de petits monocristaux). Ces valeurs que nous avons retenues sont comparables à celles prises par Indradev [11] pour le ZnS, par Hill et Lauer [12] pour le mélange CdS, ZnS, par Piper et Polich [10] pour le CdS et par Burr et Woods [13] pour le ZnSe. L'ampoule de quartz contenant la poudre de ZnSe (impuretés : 5×10^{-5} % de cuivre, 5×10^{-5} % de fer, 5×10^{-6} % de nickel, 5×10^{-6} % de cobalt), reliée au préalable à une pompe à vide, est chauffée dans un four à 500 °C pendant 10 à 12 h. Cette première manœuvre a pour but d'éliminer la vapeur d'eau et les impuretés dues au mauvais nettoyage de l'ampoule après sa fabrication par le verrier. L'ampoule est ensuite scellée sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr avant d'être mise dans le four selon la méthode indiquée ci-dessus.

Les échantillons obtenus se présentent en général sous la forme de deux ou trois monocristaux accolés, de couleur jaune clair et transparents. Le découpage et l'orientation sont faits au Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers, de manière à obtenir un parallélépipède de faces (110), (001), ($\bar{1}10$). Les faces utilisées pour les manipulations sont orientées suivant la projection stéréographique de la figure 4

FIG. 3. — Gradient de température et position de l'ampoule à l'intérieur du four de fabrication du ZnSe.

FIG. 4. — Projection stéréographique. Cristal de ZnSe.

à ± 3 degrés. Chaque face est polie chimiquement à l'aide d'un bain à base d'acide chromique et d'acide nitrique puis d'un bain de soude concentrée à chaud. Les faces (001) et $(\bar{1}\bar{1}0)$ sont polies optiquement au $\frac{1}{4}$ de micron à l'aide de pâte diamant. Les électrodes placées sur les faces (110) sont constituées d'une fine couche de laque argent parfaitement conductrice sur laquelle on a fixé un fil d'or par microsoudure. La résistivité des échantillons étudiés dans nos manipulations est de $1,5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$.

3.2 MÉTHODE DE MESURE. — L'éq. (7) montre que le déphasage Φ est une fonction du champ électrique appliqué E . Nous avons étudié les variations de ce déphasage en fonction du champ et de la longueur d'onde de la lumière incidente arrivant sur le cristal. Les résultats permettent de calculer au moyen de la relation (7) le coefficient électro-optique r_{41} du ZnSe pour différentes longueurs d'onde dans le visible. Le montage optique réalisé pour la mesure de Φ est représenté figure 2. En l'absence de champ appliqué au cristal, le ZnSe est isotrope et le faisceau polarisé rectilignement le traverse avec une vitesse constante. Il n'y a pas de déphasage : polariseur et analyseur

FIG. 5. — Représentation géométrique des vibrations lumineuses à travers le montage optique.

étant croisés, le photomultiplicateur ne détecte aucune intensité lumineuse. Lorsque le cristal est soumis à un champ électrique, il devient bi-axe et la lumière reparait en général à la sortie de l'analyseur. En effet, la lumière rectiligne incidente d'amplitude a_0 , vibrant à 45° des lignes neutres du cristal, se transforme à la sortie de celui-ci en une vibration elliptique inscrite dans un carré de côté $2a = a_0 \sqrt{2}$. Elle est ensuite reçue sur la lame quart d'onde dont les lignes neutres coïncident avec les axes de l'ellipse ; la lame rétablit dans ce cas une vibration rectiligne dont le plan de vibration n'est plus en quadrature avec celui de l'analyseur, mais en est écarté d'un angle β . On obtiendra à nouveau l'extinction en faisant tourner l'analyseur de l'angle β dans le sens qui convient pour retrouver la quadrature. Le déphasage Φ est donné par $\Phi = 2\beta$. L'ensemble des transformations subies par la vibration incidente est schématisé figure 5.

3.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Une étude optique en transmission a été faite sur les échantillons utilisés. La figure 6 montre que le ZnSe est transparent pour les longueurs d'ondes supérieures à $0,5 \mu$.

FIG. 6. — Courbe de transmission optique d'un monocristal de ZnSe.

Les monocristaux obtenus possèdent certains défauts de structure cristalline survenus au cours de la fabrication. Ces défauts sont principalement des fautes d'empilement et des macles mis en évidence par microscopie électronique et méthode de Lang [14]. De ce fait aucun des échantillons ne peut être considéré rigoureusement comme isotrope. Cette biréfringence naturelle semble varier avec le taux d'hexagonalité α de la structure [15], [16], α étant le pourcentage de plans denses qui se trouvent dans un empilement hexagonal. Pour la structure blende qui nous intéresse, α est égal à zéro. Cependant dans les monocristaux fabriqués, α n'est plus nul du fait de la présence des macles et des fautes d'empilement. Les résultats expérimentaux ont été obtenus avec des cristaux dont l'anisotropie optique était la plus faible possible. En l'absence de champ électrique appliqué au cristal, ce phénomène se traduit par l'apparition d'un fais-

ceau de lumière résiduelle très faible détectée au photomultiplicateur. Pour obtenir à nouveau l'extinction, il est nécessaire de décaler l'analyseur d'un angle β_0 . Avec un cristal faiblement maclé la valeur de β_0 varie avec la longueur d'onde incidente de 1 à 4 degrés entre 0,5 et 0,6 μ .

3.3.1 *Etude du déphasage.* — On constate figure 7 que pour une longueur d'onde donnée le déphasage Φ augmente linéairement avec la tension appliquée au cristal, ce qui est conforme à l'équation théorique (7).

FIG. 7. — Variations du déphasage en fonction de la ddp appliquée au cristal pour différentes longueurs d'onde du visible.

La tension de claquage de l'échantillon utilisé étant de l'ordre de 3 kV ($E \approx 10^6$ V/m), les mesures de Φ ont été faites en se fixant une tension maximale de 2 kV. La précision sur la mesure de Φ est évaluée à 2 %. La figure 7 montre également qu'à tension constante le déphasage décroît quand la longueur d'onde augmente. Cette diminution est largement supérieure aux erreurs de mesure, puisqu'elle est d'environ 20 % entre 0,5 et 0,6 μ . De telles variations ont déjà été observées sur d'autres matériaux électro-optiques, comme le ZnTe dopé à l'indium [17]. Par contre, Φ est pratiquement indépendant de λ dans le cas du ZnS cubique [5]. Si l'on étudie le produit $(\Phi \cdot \lambda)$ en fonction de la longueur d'onde, on constate que ce produit est constant pour une tension donnée V appliquée au cristal (Fig. 8).

Nous pouvons donc déduire de ces résultats que le déphasage Φ est d'une part proportionnel à V , d'autre

FIG. 8. — Etude du produit $(\Phi \cdot \lambda)$ en fonction de λ à V constant.

part inversement proportionnel à λ , c'est-à-dire que Φ peut être mis sous la forme $\Phi = KV(\lambda)^{-1}$. En comparant ce résultat avec l'éq. (7) on peut alors conclure que le produit $(n_0^3 \cdot r_{41})$ est une quantité constante, indépendante de la longueur d'onde, c'est-à-dire que le terme correctif $(\frac{1}{2}) \cdot n_0^3 \cdot r_{41} \cdot E$, qui caractérise l'intensité de la biréfringence dans les nouveaux indices de réfraction principaux définis en (6), est uniquement fonction du champ électrique. Un résultat analogue a été trouvé par Yariv, Mead et Parker [18] dans le cas du GaAs.

3.3.2 *Etude du coefficient électro-optique r_{41} .* — De l'éq. (7) on tire $r_{41} = \Phi \lambda d / 2 \pi n_0^3 IV$. Dans cette expression Φ est en radians et n_0 est l'indice de réfraction du ZnSe isotrope. En se servant des variations de n_0 données par Marple [19] entre 0,5 μ et 0,6 μ , on obtient figure 9 l'évolution du coefficient électro-optique du ZnSe en fonction de la longueur d'onde dans le domaine

FIG. 9. — Variations de r_{41} en fonction de λ dans le domaine du visible étudié pour le ZnSe.

du visible étudié : on constate que ce coefficient croît avec λ , à l'inverse de celui du ZnTe dopé [17], mais de façon analogue au coefficient du ZnS [5]. Les résultats

expérimentaux obtenus figure 9 sont en plein accord avec ceux donnés par Mc Quaid [6]

$$(r_{41} = 1,96 \times 10^{-12} \text{ m/V à } \lambda = 5\,475 \text{ Å})$$

et comparables avec la valeurs de r_{41} déterminée dans l'infrarouge par Kojima *et al.* [20]

$$(r_{41} = 2,2 \times 10^{-12} \text{ m/V à } \lambda = 10,6 \mu).$$

4. Conclusion. — Les monocristaux fabriqués et étudiés dans nos Laboratoires satisfont aux critères fondamentaux exigés [7], [18] pour la réalisation de modulateurs optiques : les échantillons obtenus sont de bonne qualité optique, transparents dans le visible depuis $0,48 \mu$ jusque dans l'infrarouge ($\lambda > 16 \mu$ Fig. 6). Ils possèdent une grande résistivité qui permet de réduire l'échauffement. Ils ont un grand indice de réfraction et un coefficient électro-optique relativement élevé, notamment par rapport aux matériaux électro-optiques du même groupe cristallin, comme l'indique le tableau I [7]. Ces deux paramètres sont particulièrement importants puisque la modulation de la lumière est proportionnelle à $n_0^3 r_{41}$.

Nous avons d'autre part mis en évidence les varia-

tions de r_{41} avec λ dans la région du visible étudié, alors que plusieurs auteurs [6], [20] n'ont étudié ce coefficient que pour une longueur d'onde donnée. De plus nous avons constaté que dans le cas du ZnSe la modulation est sensiblement indépendante de la longueur d'onde pour le domaine étudié et ne dépend que du champ électrique appliqué au cristal.

TABLEAU I

	n_0	λ (Å)	$r_{41} \times 10^{12}$ (m/v)	λ (Å)
ZnSe	2,66	5 475	1,96	5 475
ZnS	2,364	6 000	2	5 460
	2,471	4 500		
ZnTe	3,1	5 700	4,55	5 900
CuCl	1,996	5 350	1,6	
	1,933	6 710	6,1	
CuBr	2,16	5 350	0,85	
GaP	3,46	5 400	1,06	6 300
			0,5	
GaAs	3,60	9 000	0,27	10 000

Bibliographie

- [1] BILLINGS, B. H., *J. Opt. Soc. Am.* **39** (1949) 797-801.
- [2] CARPENTER, R. O., *J. Opt. Soc. Am.* **40** (1950) 225-229.
- [3] FROOME, K. D. and BRADSELL, R. H., *J. Sci. Instrum.* **38** (1961) 458-462.
- [4] WEST, C. D., *J. Opt. Soc. Am.* **43** (1953) 335.
- [5] NAMBA, S., *J. Opt. Soc. Am.* **51** (1961) 76-79.
- [6] MC QUAID, R. W., *Proc. IRE* **50** (1962) 2484 and *Proc. IEEE* **51** (1963) 470.
- [7] KAMINOW, I. P. and TURNER, E. H., *Proc. IEEE* **54** (1966) 1374-1390.
- [8] STERZER, F., BLATTNER, D. B. and MINITER, S., *J. Opt. Soc. Am.* **54** (1964) 62-68.
- [9] Nombreuses références à NYE, J. F., *Propriétés Physiques des cristaux* (Dunod éditeur) et à BORN, M. and WOLF, E., *Principles of Optics* (Pergamon Press éd.).
- [10] PIPER, W. W. and POLICH, S. J., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1278-1279.
- [11] INDRADEV, *Mat. Res. Bull.* **1** (1966) 173-183.
- [12] HILL, R. and LAUER, R. B., *Mat. Res. Bull.* **2** (1967) 861-864.
- [13] BURR, K. F. and WOODS, J., *J. of Cryst. Growth.* **9** (1971) 183-188.
- [14] RIVAUD, G., PAVIS, B., LEMERCIER, M., GRILHE, J., *Journal de microscopie électronique* (à paraître).
- [15] BIRMAN, J. L., *Phys. Rev.* **115** (1959) 1493.
- [16] BRAFMAN, O., STEINBERGER, I. T., *Phys. Rev.* **143** (1966) 501.
- [17] SLIKER, T. R., JOST, J. M., *J. Opt. Soc. Am.* **56** (1966) 130-131.
- [18] YARIV, A., MEAD, C. A., PARKER, J. V., *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE 2** (1966) 243-245.
- [19] MARPLE, D. T. F., *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 539.
- [20] KOJIMA, C., SHIKAMA, T., KUNINOBU, S., KAWABATA, A., TANAKA, T., *Japan J. Appl. Phys.* **8** (1969) 1362.