



HAL
open science

**Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR)
Ca₄TRO(BO₃)₃. Une nouvelle famille de matériaux à
fonctions multiples pour l'optique : croissance cristalline,
propriétés non linéaires et laser**

Frédéric Mougel

► **To cite this version:**

Frédéric Mougel. Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) Ca₄TRO(BO₃)₃. Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique : croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 1999. English. NNT : . pastel-00001068

HAL Id: pastel-00001068

<https://pastel.hal.science/pastel-00001068>

Submitted on 22 Feb 2005

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.

THESE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI

Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée par

Frédéric Mougel

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI

Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR)
 $\text{Ca}_4\text{TRO}(\text{BO}_3)_3$.

Une nouvelle famille de matériaux
à fonctions multiples pour l'optique:

Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser.

Soutenue le 8 juillet 1999

Devant le jury composé de:

Messieurs

M. Quarton

Président

G. Boulon

Rapporteur

M. Fontana

Rapporteur

D. Rytz

G. Aka

F. Salin

Invité

D. Pelenc

Invité

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide à l'ENSCP. Je remercie le Professeur Daniel Vivien pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de recherche. Je lui suis également reconnaissant de son intérêt dans le suivi des progrès réalisés dans ces recherches.

Le financement de cette thèse n'aurait pu être assuré sans l'engagement de la société Crismatec (groupe SAINT-GOBAIN). J'ai ainsi eu la chance de participer à deux grands congrès internationaux aux Etats-Unis et en Ecosse afin de présenter mes travaux. J'exprime donc ma reconnaissance à Mrs Jean Maréschal et Jacques Nadra pour m'avoir choisi pour mener ce travail de recherche. Je remercie également Mrs Alain-Pierre Lilot et Didier Cochet-Muchy pour avoir continué de me faire confiance. Je tiens également à remercier sincèrement le personnel de l'usine de Gières pour leur accueil lors de mon séjour en Mars 1997. J'aimerais citer tout particulièrement Mrs Jean-Louis Damelet et Gilles Turblin pour leur disponibilité, leur patience et pour avoir répondu à mes nombreuses questions. Enfin j'adresse un merci tout particulier à Denis Pelenc qui a été mon correspondant chez Crismatec. Il a suivi au jour le jour les progrès réalisés dans la caractérisation du GdCOB et du YCOB et a su orienter mes recherches sur certains points d'optique non linéaire. Le moindre de ses mérites a été sans conteste de trouver un peu de temps pour la relecture critique (dans le bon sens du terme) de ce manuscrit.

Je remercie les Professeurs G. Boulon et M. Fontana pour avoir accepté de juger ce travail. Je suis également reconnaissant au Professeur M. Quarton et à MM D. Rytz, F. Salin et D. Pelenc d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Je crois pouvoir affirmer que l'ambiance chaleureuse qui règne au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide a été un des éléments déterminants dans le bon déroulement de ce travail. Je commencerai par adresser un grand remerciement aux deux chercheurs qui m'ont encadré: Andrée Kahn-Harari et Gérard Aka. J'ai pu tout au long de ces trois années apprécier la gentillesse et la grande disponibilité d'Andrée, toujours prête à relire une publication ou à discuter de problèmes scientifiques. Ses connaissances dans des domaines aussi variés allant de la cristallographie aux curiosités touristiques de la Dordogne m'ont été d'un grand secours. Gérard a toujours su malgré ses enseignements trouver du temps pour discuter, me forcer à me lancer dans l'écriture ou orienter mon travail.

Toute ma reconnaissance va aussi aux "dames de Jussieu": Nicole Lenain et Michèle Jacquet. Leur compétence dans l'orientation des cristaux (et ce ne fut pas une mince affaire), la découpe et le polissage m'a été indispensable. Quasiment

Remerciements

tous les cristaux utilisés lors de ce travail (et il y en a eu) ont été réalisés chez elles, parfois dans des temps records.

J'ai également eu la chance durant ce travail de rencontrer de nombreux autres chercheurs de laboratoires différents:

Je remercie François Salin et Catherine Leblanc du LOA (ENSTA à Palaiseau) pour m'avoir accueilli dans leur Laboratoire et m'avoir aidé à utiliser leur source d'impulsions femtosecondes.

Je remercie Bernard Ferrand du CEA LETI nos nombreuses discussions de travail sur le COB et la cristallogénèse de cristaux de YCOB.

Ce travail a été l'occasion d'une collaboration très fructueuse avec le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique à Orsay. Je remercie Patrick Georges pour avoir su trouver un peu de temps à me consacrer, pour m'avoir fait partager ses grandes connaissances en optique et pour avoir bien voulu relire les chapitres dévolus aux matériaux dopés. Merci à François Balembois pour sa disponibilité et ses conseils pendant les TP de Sup Optique (Ah, les TP de Sup Optique: son matériel, ses...). Cette collaboration doit aussi beaucoup à Frédérique Augé. Nous avons commencé nos thèses ensemble et cela nous a permis d'avancer très vite dans la compréhension des propriétés laser et d'autodoublage du GdCOB:Nd et du GdCOB:Yb. J'ai pu apprécier sa bonne humeur, sa gentillesse, sa compétence en de nombreuses occasions. Enfin je ne voudrais pas oublier de citer les derniers acteurs de la saga du COB: Gaëlle Lucas-Leclin, Sophie Auzanneau et Frédéric Druon.

Un grand merci à Jean-Marie Bénitez pour la croissance des monocristaux dopés néodyme ou ytterbium. Il a également réalisé la majeure partie des photos présentes dans ce mémoire. Merci à Patrick Aschehoug pour son aide dans la manipulation des lasers continus ou impulsionnels, à Jean-François Engrand pour avoir réalisé ces petites bidouilles qui ne doivent être que provisoires mais qui vous facilitent tant la vie, sans oublier les parties de Volley à l'ENS. Merci à Jean-Claude Badot pour avoir consacré du temps aux mesures des constantes diélectriques du GdCOB, à Bruno Viana pour nos discussions scientifiques. J'adresse un merci particulier à Olivier Le Fol qui m'a fait découvrir les joies du montage et des réglages des cavités laser. Je remercie également tous les autres membres du Laboratoire avec une mention spéciale à tous les stagiaires de plus ou moins longue durée que j'ai pu côtoyer durant cette thèse (un grand merci à Yann Bailly qui a si bien entamé l'étude du YCOB) et tous les doctorants: Corinne, Kathy, Valérie, Alice, Astrid, Caroline, Aurélie, Gilles, Paul-Henri, Pascal,...

Sommaire

<i>Introduction</i>	<i>1</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>5</i>
<i>Chapitre I: Propriétés des matrices LnCOB (Ln=Gd ou Y) non linéaires</i>	<i>7</i>
<i>I-1 Elaboration des matrices LnCOB (Ln=Gd ou Y)</i>	<i>7</i>
I-1-1 Historique	7
I-1-2 Cristalllogénèse du matériau.	8
A) Synthèse par réaction à l'état solide.	8
B) Etude du domaine de phase	9
C) Elaboration des monocristaux.	20
I-1-3 Caractérisation chimique et structurale des composés.	25
A) Affinement structural.	25
B) Diffraction des rayons X sur poudre	31
Préparation des échantillons	31
Détermination des paramètres de maille.	33
C) Détermination de la composition par absorption atomique (ICP).	33
I-1-4 Propriétés physiques des monocristaux de GdCOB et YCOB	35
A) Propriétés thermiques	35
Comportement à la fusion	35
Dilatation thermique	36
Conductivité thermique.	38
B) Domaine de transparence des matériaux.	41
I-1-6 Conclusion	43
<i>I-2 Rappels sur l'Optique Non Linéaire (ONL)</i>	<i>43</i>
I-2-1 Généralités	44
A) Introduction	44
B) Cas d'une interaction à trois ondes	45
C) Lois de conservation	47
I-2-2 Propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope.	49
A) Généralités	49
B) Quelques définitions d'optique cristalline	52
I-2-3 Paramètres intervenant dans une interaction non linéaire.	53
A) Les paramètres non linéaires	53
B) Les paramètres d'usage	65

I-2-4 Conclusion	67
<i>I-3 Estimations des propriétés non linéaires des matrices COB.</i>	67
I-3-1 Caractérisation optique des cristaux.	68
I-3-2 Détermination des indices de réfraction	69
A) Détails expérimentaux	69
B) Résultats des mesures pour le GdCOB.	71
C) Résultats des mesures pour le YCOB.	73
I-3-3 Angles d'accord de phase théoriques pour la génération du second harmonique.	75
I-3-4 Angles d'accord de phase pour la génération du troisième harmonique.	78
I-3-5 Courbes d'accord de phase pour un oscillateur paramétrique optique.	81
I-3-6 Walk-off	83
I-3-7 Prévion de l'acceptance angulaire pour la GSH à 1064 nm.	85
<i>I-4 Détermination expérimentale de certaines caractéristiques non linéaires.</i>	87
I-4-1 Détermination expérimentale des angles d'accord de phase en type I pour la GSH.	88
A) Détails expérimentaux.	88
B) Résultats	89
I-4-2 Evaluation des coefficients d_{ij}	91
Analyse des résultats	96
I-4-3 Mesure des acceptances angulaires.	101
I-4-4 Rendement de conversion.	103
I-4-5 Seuil de dommage.	104
<i>Conclusion</i>	104
Génération du second harmonique:	104
Génération du Troisième Harmonique.	106
OPO.	106
Perspectives.	107
<i>Bibliographie du chapitre I</i>	110
<i>Chapitre II: Propriétés optiques et laser du GdCOB et du YCOB dopés néodyme.</i>	115
<i>II-1 Rappels sur les propriétés optiques des lanthanides.</i>	116
II-1-1 Propriétés optiques des ions lanthanides	116
Règles de sélection	118
II-1-2 Absorption	120

A) Généralités.	120
B) Dispositifs expérimentaux.	121
II-1-3 Fluorescence.	121
A) Généralités.	121
B) Dispositifs expérimentaux	123
II-1-4 Analyse de Judd-Ofelt	124
A) Forces d'oscillateur expérimentales	124
B) Approche théorique de Judd-Ofelt	125
C) Calcul des temps de vie radiatifs et des rapports de branchement.	126
II-2 Propriétés d'absorption du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.	127
II-2-1 Spectres en lumière polarisée à température ambiante	127
Analyse de Judd-Ofelt	132
II-2-2 Spectres d'absorption à basse température.	133
II-3 Propriétés d'émission du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.	135
II-3-1 Spectres d'émission en lumière polarisée à température ambiante.	135
II-3-2 Spectres d'émission à 77K.	143
II-3-3 Temps de vie radiatif expérimental et rapports de branchement.	144
A) Etude du temps de vie en fonction de la concentration en ions Nd ³⁺ .	145
B) Etude du temps de vie en fonction de la température.	147
II-4 Tests laser du GdCOB:Nd et du YCOB:Nd	149
II-4-1 Etude de l'émission laser vers 1060 nm	150
Tests laser en pompage saphir dopé au titane.	151
II-4-2 Autodoublage de fréquence.	160
A) Recherche de l'orientation optimale.	162
B) Résultats de l'autodoublage en pompage saphir:titane.	164
C) Conclusion	170
II-5 En route pour un laser solide miniature bleu ?	170
II-5-1 Introduction – Etat de l'art.	170
II-5-2 Etude de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.	172
II-5-3 Somme de fréquences.	177
Calcul des angles d'accord de phase.	177
Dispositif laser expérimental et résultats des tests de somme de fréquences.	178
Bilan	182
II-6 Conclusions.	183
Bibliographie du chapitre II	185

Chapitre III: L'oxoborate de calcium et de gadolinium dopé ytterbium	
$Ca_4Gd_{1-x}Yb_xO(BO_3)_3$.	191
III-1 Caractéristiques optiques de l'ion ytterbium.	191
III-2 Absorption et temps de vie de l'ytterbium dans la matrice GdCOB.	193
III-2-1 Absorption de l'ytterbium.	195
A) Spectres d'absorption en lumière polarisée à température ambiante.	195
B) Spectre d'absorption à froid.	196
III-2-2 Temps de vie théorique et expérimental.	201
III-3 Propriétés d'émission du GdCOB:Yb.	202
III-3-1 Détermination des niveaux d'énergie de l'état fondamental.	202
III-3-2 Calcul des sections efficaces d'émission en lumière polarisée.	204
III-4 Propriétés laser du GdCOB:Yb.	206
III-4-1 Paramètres laser du GdCOB:Yb.	206
A) Fraction de population dans l'état excité.	206
B) Section efficace de gain.	208
C) Rendement quantique R_Q .	210
D) Intensité de saturation I_{sat} .	210
E) Intensité minimale de pompe absorbée I_{min} .	211
F) Paramètres laser du GdCOB:Yb	211
III-4-2 Tests laser infrarouge du GdCOB:Yb.	213
Optimisation de la longueur du cristal.	217
Conclusion.	220
III-4-3 Autodoublage de fréquence.	222
Bilan	225
III-4-4 Autosomme de fréquences.	225
III-5 Conclusion.	228
Bibliographie du chapitre III	231
Conclusion	235
Annexes	243
Liste des communications et publications	255

Introduction

Depuis la découverte du premier laser par Maiman en 1960 [1], les applications des lasers se sont considérablement développées et popularisées. Ainsi ces faisceaux de lumière cohérente sont-ils utilisés dans des domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, les spectacles, la chirurgie et la médecine [2], l'usinage [3, 4, 5], les télécommunications [6], l'affichage [7, 8], le stockage optique de l'information, la photolithographie [9], l'impression laser, etc.

Pour satisfaire tous ces besoins, la longueur d'onde de l'émission laser doit couvrir un large domaine, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. Pour la majeure partie de ces dispositifs, les systèmes doivent être les plus compacts possibles, consommer peu d'énergie et si possible ne pas nécessiter de dispositifs de refroidissement par eau. C'est pourquoi les premiers laser à gaz ou à colorants sont progressivement remplacés (quand cela est possible) par des lasers solides ou par des diodes laser [10]. Ces derniers dispositifs sont beaucoup plus compacts et ont un meilleur rendement électrique/optique, de l'ordre de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents.

Cependant, il n'existe quasiment pas de lasers solides d'utilisation commode susceptibles d'émettre dans le domaine du visible mis à part quelques rares exemples de lasers solides dopés par l'ion praséodyme. Les cas de lasers solides accordables (susceptibles de couvrir un certain domaine spectral de façon continue) sont limités à l'alexandrite, la forstérite ou le LiSAF:Cr (quelques dizaines de nanomètres) et au laser à saphir dopé au titane (une centaine de nanomètres) [11].

Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est en fait apparue très peu de temps après la démonstration de l'effet laser. En 1961, Franken met en évidence le premier effet d'optique non linéaire. A l'aide d'un monocristal de quartz, il réussit à produire le second harmonique¹ de l'émission laser du rubis [12]. Un cristal non linéaire permet de réaliser la somme ou la différence de fréquences de deux lasers. A partir d'un seul laser, on peut obtenir la génération du second harmonique (doublement de fréquence) ou toute une plage continue de longueurs d'onde en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO). On a ainsi accès aux longueurs d'onde visibles (bleue, verte ou rouge) voire ultraviolettes. On peut citer

¹ Le terme second harmonique est ici utilisé abusivement. En effet, un harmonique est déjà synonyme de multiple et on devrait plutôt parler de premier harmonique. Second est ici employé dans l'acceptation de double. Dans la suite de ce mémoire, nous continuerons à utiliser cet abus de langage issu du terme anglo saxon Second Harmonic Generation.

dans ce domaine deux applications représentant un fort marché potentiel. Dans le domaine de l'ultraviolet, on utilise actuellement des lasers excimères pour réaliser par photolithographie, la gravure des circuits imprimés. Plus la longueur d'onde est courte et plus l'intégration des circuits imprimés est grande. La longueur d'onde couramment utilisée est de 248 nm et on devrait utiliser progressivement la longueur d'onde de 193 nm. Pour le domaine du visible et plus particulièrement celui du bleu et du violet, la réalisation de dispositifs compacts et fiables devrait ouvrir la voie à des systèmes de stockage de l'information sur CD-ROM ou DVD avec des capacités supérieures à celles obtenues actuellement. De plus ce domaine de longueurs d'onde peut être utilisé pour de nombreuses applications médicales.

Le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide a acquis depuis une dizaine d'années, une forte compétence dans le domaine de la cristalllogénèse de matériaux oxydes (technique Czochralski, méthodes de Verneuil, des flux, du four à concentration de rayonnements) et depuis plus longtemps encore dans l'étude spectroscopique des matériaux dopés par les terres rares et l'un des axes de recherche du Laboratoire est la découverte et la caractérisation de nouvelles matrices laser à base d'oxydes.

Un deuxième axe de recherche s'est développé plus récemment (5 ans environ) autour de l'optique non linéaire. Le Laboratoire s'est intéressé tout particulièrement à des borates à structure non centrosymétrique et dont la fusion est congruente [13, 14]. Ceci permet l'emploi de la technique Czochralski comme moyen de cristalllogénèse, et le développement de procédés d'élaboration de monocristaux en grande dimension et avec une bonne qualité optique.

Ces recherches ont abouti à la découverte des propriétés non linéaires d'une nouvelle famille d'oxoborates de calcium et de terre rare $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) présentant des caractéristiques intéressantes alliées à la possibilité de cristalllogénèse par la technique Czochralski. Un brevet a été déposé conjointement par le Laboratoire et la société Crismatec (Groupe SAINT-GOBAIN) [15]. Cette famille de matériaux, de part la diversité des substitutions cationiques qu'elle permet et la présence de sites adéquats pour les ions lanthanides luminescents, offre des perspectives de recherche autant sur le plan fondamental que sur celui des applications potentielles. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse.

La première étape de cette étude a été la caractérisation la plus exhaustive possible des propriétés physico-chimiques et des caractéristiques non linéaires de certains membres de cette famille. Dans ce mémoire, nous nous attacherons tout particulièrement à deux composés de cette famille: le GdCOB ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$) et le YCOB ($\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$). La structure de ces oxoborates, responsable de la non linéarité, peut être conservée à travers de nombreuses substitutions cationiques, totales ou partielles. Cependant, le GdCOB est rapidement apparu comme le

matériau dont la cristallogénèse était la plus aisée. Si l'on veut un matériau transparent, les seules substitutions à envisager sont celles du gadolinium par le lanthane, l'yttrium ou le lutétium. Or l'yttrium, bien qu'étant une terre rare, présente une structure électronique notablement différente de celle d'un ion lanthanide. Par conséquent son incorporation pouvait apporter des modifications notables des propriétés non linéaires et c'est ce qui nous a conduits à l'étudier simultanément avec le GdCOB.

Deux points forts se sont dégagés rapidement pour ces matériaux. Le premier avantage est lié à la fusion congruente. L'utilisation de la technique Czochralski pour la cristallogénèse conduit à l'obtention de monocristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique. Cette propriété est suffisamment rare dans le domaine des matériaux non linéaires pour être soulignée. Ainsi les matériaux les plus utilisés tels que le KDP (KH_2PO_4), le KTP ($\text{KTiO}(\text{PO}_4)_3$), le BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) ou encore le LBO (LiB_3O_5) sont-ils élaborés par la méthode du flux ou en solution. Ces techniques de croissance sont lentes et conduisent à des pièces de taille limitée (sauf pour le KDP mais ses performances sont faibles). Notons toutefois que récemment, la société NEC a développé un procédé de croissance par la technique Czochralski pour le BBO [16]. Le deuxième avantage est la totale insensibilité à l'humidité. Le matériau ne subit aucune dégradation lors d'un séjour prolongé dans une atmosphère humide.

La deuxième étape de ce travail a été l'étude de l'insertion d'ions lanthanides luminescents dans la structure du GdCOB et du YCOB. Nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur le néodyme et sur l'ytterbium. Ces deux ions sont les plus couramment utilisés pour obtenir une émission laser infrarouge vers $1\ \mu\text{m}$. Nous avons donc étudié les propriétés spectroscopiques de ces ions dans ces matrices et leurs performances laser dans l'infrarouge.

La suite logique de ce travail consistait à déterminer si les propriétés non linéaires et les propriétés laser pouvaient être combinées au sein de ces composés. Dans ce cas, le matériau génère une émission laser infrarouge qui, sous certaines conditions, peut être utilisée pour la génération du second harmonique in situ. On parle alors d'autodoublage de fréquence. Dans le cas des ions néodyme et ytterbium, cet autodoublage de fréquence conduit à une émission laser dans le visible. Les composés présentant ces propriétés sont rares mais le seul performant parmi eux est le NYAB. Sa croissance n'est cependant possible que par la technique du flux.

Le chapitre I sera consacré aux propriétés non linéaires et aux caractérisations physico-chimiques du GdCOB et du YCOB. Nous comparerons ces nouveaux matériaux à d'autres disponibles commercialement et nous envisagerons les domaines d'applications possibles.

Nous décrivons ensuite, dans le chapitre II, l'étude des matrices GdCOB et YCOB dopées par l'ion néodyme. Nous caractériserons les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission de ces matrices dopées et nous en déduirons les conditions de mise en œuvre des tests laser. Ces propriétés laser seront ensuite mises en évidence en utilisant un laser à saphir dopé au titane comme source de pompage. Nous nous attacherons tout particulièrement aux conditions permettant d'observer les phénomènes d'autodoublage de fréquence et d'auto-somme de fréquences entre l'onde de pompe et l'émission laser infrarouge pour conduire à une émission laser visible.

Enfin, nous consacrerons le chapitre III à l'étude du composé GdCOB dopé par l'ion ytterbium. Pour ce faire, nous présenterons ses propriétés spectroscopiques. Nous décrivons ensuite les tests laser réalisés puis les phénomènes d'autodoublage et d'auto-somme de fréquence.

Cette étude approfondie des matrices pures puis dopées permettra de faire le bilan de leurs propriétés optiques et de leurs applications potentielles.

Bibliographie

-
- [1] T.H. Maiman
"Stimulated optical radiation in ruby"
Nature, **187** 493-494 (1960)
- [2] R. Ignatius, M. Ignatius
"Diode sources make cancer treatments cost effective"
Laser Focus World **34**(7) 139-143 (1998)
- [3] *"Industrial laser Review: Laser solutions for manufacturing"*
Laser Focus World **34**(9) (1998)
- [4] B. Craig
"Ultrafast pulses promise better processing of fine structures"
Laser Focus World **34**(9) 79-88 (1998)
- [5] E. Wiener Avnear
"Laser micromachining creates precise 3-D structures"
Laser Focus World **34**(11) 105-112 (1998)
- [6] J.W. Scott
"Vertical cavity lasers facilitate gigabit communications"
Laser Focus World **34**(10) 75-78 (1998)
- [7] D. Hargis, A. Earman
"Diode pumped microlasers promise portable projectors"
Laser Focus World **34**(5) 243-251 (1998)
- [8] D. Hargis, A. Earman
"Lasers replace conventional technology in display designs"
Laser Focus World **34**(7) 145-149 (1998)
- [9] R.D. Mead, C.I. Miyake
"Lithography offers market for UV solid state lasers"
Laser Focus World **34** (1) 113-120 (1998)
- [10] L. Marshall
"Diode pumped lasers begin to fulfill promise"
Laser Focus World **34**(7) 139-143 (1998)
- [11] E.J. Lerner
"Tunable lasers cover the spectrum"
Laser Focus World **34**(10) 143-152 (1998)
- [12] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich
"Generation of optical harmonics"
Phys. Rev. Let. **7** 118-119 (1961).
- [13] D.A. Keszler
"Borates for optical frequency conversion"
Current opinion in solid state & material science 204-211 (1996)
- [14] C.T. Chen

"Development of a new non linear optical crystal in the borates series"

Harwood academic Publishers (1993)

[15] G. Aka, L. Bloch, J. Godard, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin et société Crismatec

"Cristaux non linéaires et leur applications"

Brevet français n° FR 95/01963 (1995), extension européenne n° 96904152. 4-2205 (1996), extension internationale en cours.

[16] H. Kouta, Y. Kuwano

"Improvement of laser induced damage threshold in CZ-BBO by reducing the light scattering center with annealing"

OSA TOPS Vol.19 Advanced Solid State Lasers W.R. Bosenberg and M.M. Fejer (Eds.) 28-31 (1998).

Chapitre I: Propriétés des matrices LnCOB (Ln=Gd ou Y) non linéaires

I-1 Elaboration des matrices LnCOB (Ln=Gd ou Y)

I-1-1 Historique

Comme il a été signalé dans l'introduction, le Laboratoire s'intéresse tout particulièrement à l'Optique Non Linéaire (notée dorénavant ONL dans ce mémoire) en étudiant des matériaux à base de borates. L'avantage des borates pour l'optique non linéaire est lié non seulement à leur seuil de dommage relativement élevé et leur fenêtre de transparence étendue dans le domaine de l'ultraviolet mais aussi à leurs caractéristiques mécaniques relativement bonnes et à leur non linéarité élevée [1, 2]. Toute structure à base de groupements borates et non centrosymétrique est donc a priori intéressante.

Au début des années 1990 sont apparues les premières références bibliographiques sur la famille du GdCOB: $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$. Khamaganova et al publient la première étude structurale sur la phase au samarium $\text{Ca}_8\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{BO}_3)_6$ à partir de petits cristaux obtenus par flux [3]. Puis il est montré que la phase existe pour d'autres lanthanides par Norrestam et al [4]. Ils démontrent que la phase $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ existe avec $\text{R} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ et Y^{3+} . La détermination structurale est réalisée sur la phase au samarium à partir d'un monocristal obtenu par flux. Tous ces composés sont présentés comme ayant une fusion congruente. Ce point est fondamental car il implique que ces phases peuvent être synthétisées sous forme de monocristaux de taille importante par la technique Czochralski. Cependant, il n'est pas fait mention de cette technique de synthèse. Enfin, Ilyukhin et Dzhurinskii publient la structure des phases au gadolinium, au terbium et au lutécium [5] qui confirme les résultats précédents sur SmCOB (groupe d'espace Cm).

Les publications suivantes vont traiter des propriétés spectroscopiques de ces phases élaborées sous forme pulvérulente et dopées soit par des ions lanthanides luminescents comme le terbium (Tb^{3+}), le cérium (Ce^{3+}) [6] ou le dysprosium (Dy^{3+}), soit par des éléments de transition comme le manganèse (Mn^{2+}) [7].

Suite à ces études, de nombreux critères suggéraient que ces phases étaient potentiellement intéressantes pour l'optique non linéaire:

A

1. La présence de groupements borates.
2. Une structure non centrosymétrique.
3. Une fusion congruente.

Les études entreprises au Laboratoire ont confirmé la fusion congruente de la phase $\text{GdCOB Ca}_4\text{GdO(BO}_3)_3$ et mis en évidence la possibilité de croissance par la technique Czochralski de monocristaux de grandes dimensions (typiquement 25 mm de diamètre sur 80 mm de longueur). D'autre part, les propriétés non linéaires ont pu être mises en évidence pour la première fois.

Compte tenu de la structure du matériau, il a été possible d'insérer des ions néodyme dans ces phases. Des échantillons élaborés par la technique de la zone flottante ont été étudiés. Un monocristal de $\text{GdCOB:Nd (Ca}_4\text{GdO(BO}_3)_3\text{:Nd}^{3+})$ a été élaboré par la technique Czochralski [8, 9].

Ces études préliminaires ont conduit au dépôt d'un brevet avec la société Crismatec (Groupe SAINT-GOBAIN) en 1995 [10].

I-1-2 Cristallogénèse du matériau.

Au cours des études menées sur ces matériaux, nous avons été amenés à utiliser différentes techniques de cristallogénèse. Nous allons brièvement les décrire. Les matériaux ont été élaborés sous deux formes différentes:

1. Sous forme pulvérulente.
2. Sous forme de monocristaux.

A) Synthèse par réaction à l'état solide.

La réalisation des frittés se fait par réaction à l'état solide.

Les différents éléments constitutifs de la phase sont pesés dans les proportions stoechiométriques, broyés sommairement dans un mortier en porcelaine puis mélangés à l'aide d'un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 10 à 15 minutes. Le but de cette opération est de réaliser un mélange homogène des différents produits de départ. Ce mélange est ensuite comprimé à l'aide d'une presse (3,5 à 4 tonnes pour un diamètre de 20 mm).

Au Laboratoire, nous ne tenons pas compte des pertes au feu des poudres utilisées du fait des faibles masses pesées.

Les pastilles ainsi obtenues sont mises dans un four afin de subir un

G

traitement thermique qui va permettre le frittage et la réaction à l'état solide. Un traitement thermique typique est représenté sur la Figure 1.

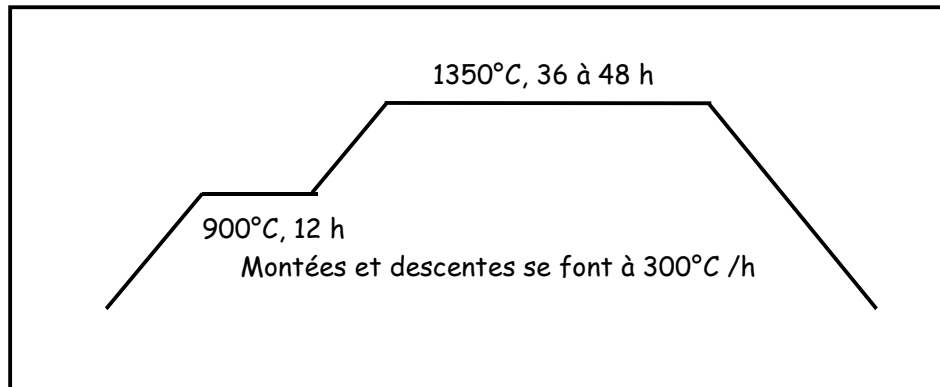


Figure 1: Traitement thermique utilisé lors de la synthèse par réaction à l'état solide des phases LnCOB.

Les poudres utilisées sont:

- CaCO₃ Rhône Poulenc Normapur 99.5%
- B₂O₃ Rhône Poulenc Ultrapur
- Gd₂O₃ Rhône Poulenc 4N
- Y₂O₃ Rhône Poulenc 4N
- Nd₂O₃ Rhône Poulenc 3N
- Yb₂O₃ Rhône Poulenc 3N

Le premier palier a pour but la décomposition du carbonate de calcium. Le second palier permet la formation de la phase LnCOB. Selon la nature de celle-ci, le deuxième palier en température se situe à plus ou moins haute température (1400°C pour le YCOB (Ca₄YO(BO₃)₃)).

Après traitement thermique on obtient des pastilles frittées (\approx 5 g). La diffraction des rayons X sur poudre montre la présence de la phase LnCOB pure.

B) Etude du domaine de phase

L'étude d'un éventuel domaine d'existence des composés GdCOB et YCOB est importante en vue de la cristallogénèse. Il est ainsi possible de prévoir la tolérance avec laquelle on peut s'écarter de la stœchiométrie tout en continuant à élaborer la phase GdCOB ou YCOB. Nous avons donc balayé une petite portion du diagramme de phase ternaire Ln₂O₃-CaCO₃-B₂O₃. Nous avons limité nos excursions à \pm 5% molaire par rapport à chaque constituant. Nous avons choisi d'utiliser une synthèse par voie liquide, ici la technique des citrates [11, 12, 13]

Celle-ci consiste à dissoudre les éléments constitutifs dans l'acide nitrique

A

puis à former un précurseur organique grâce à l'acide citrique qui va constituer un réseau tridimensionnel abritant les cations par complexation. Comme la synthèse a lieu en milieu aqueux, on est assuré d'une très bonne homogénéité du précurseur formé et ainsi tous les éléments introduits sont présents dans la quantité désirée. Dans un premier temps, le mode opératoire pour l'obtention du précurseur citrate est présenté, puis nous donnons les résultats de l'étude.

a) Mode opératoire.

Le mode opératoire décrit ci-dessous est celui qui a permis l'obtention des phases stœchiométriques pures.

Dissolution des éléments constitutifs.

Le carbonate de calcium, l'oxyde de gadolinium (ou l'oxyde d'yttrium) et l'oxyde de bore sont dissous respectivement dans une solution d'acide nitrique diluée (1/4 HNO₃ concentré 3/4 d'eau permutée en volume).

Le carbonate de calcium est dissous à froid dans 30 ml d'HNO₃ dilué.

L'oxyde de gadolinium est dissous à chaud dans 20 ml d'HNO₃ dilué (il n'y a pas de précipitation lors du refroidissement).

L'oxyde de bore est dissous à chaud dans 40 ml d'HNO₃ dilué (il précipite dès que la température baisse).

Ces volumes sont donnés pour GdCOB stœchiométrique, soit environ 4 g de CaCO₃, 1,05g de Gd₂O₃ et 1,8 g de B₂O₃.

Mélange des solutions.

Les solutions nitriques des éléments constitutifs sont mélangées à chaud puis la solution ainsi obtenue est versée dans un bécher contenant 80 ml d'une solution molaire d'acide citrique (8 moles d'acide citrique pour 1 mole de GdCOB). La solution reste limpide.

Evaporation de la solution obtenue.

Celle-ci se fait par l'intermédiaire d'un évaporateur rotatif. La solution est versée dans un ballon puis mise à évaporer, sous le vide d'une trompe à eau et à 100°C grâce à un bain marie. On forme rapidement (2-3 heures) un liquide jaunâtre très visqueux qui se transforme en meringue. Cette meringue continue de sécher pendant 24 heures.

G

Pyrolyse et formation de la phase.

La meringue (hygroscopique) est sommairement broyée puis placée dans un creuset en platine. La poudre est immédiatement pyrolysée selon le traitement thermique suivant: montée à 1250 °C à la vitesse de 125°C/h suivie d'un palier de 36 h à cette température et enfin descente à 300°C/h jusqu'à la température ambiante.

La poudre blanche obtenue est alors analysée par diffraction des rayons X et Analyse Thermique Différentielle / Thermo Gravimétrie (ATD/TG). Décrivons sommairement la technique employée lors de la caractérisation du comportement à la fusion (ATD/TG).

La méthode d'ATD/TG [14]

Cette technique d'analyse permet d'étudier le comportement en température d'une phase et de mettre en évidence les éventuelles transformations allotropiques et le comportement à la fusion. Dans un four tubulaire vertical, sont placés deux creusets en platine de telle sorte qu'ils se trouvent dans la zone chaude et homogène en température du four. Dans un creuset, on place une matière de référence qui ne doit présenter aucun changement de phase dans la zone de température explorée. Dans notre cas on utilise de l'alumine ultra pure. Dans le deuxième creuset est placée la phase à étudier. Un thermocouple situé sous chaque creuset permet de mesurer la température de ceux-ci. Le thermocouple placé sous le creuset contenant la référence est représentatif de la température à laquelle se trouvent les deux creusets.

Lors de la montée en température (température maximale 1530°C), quand un événement thermodynamique dans le creuset contenant le produit à étudier a lieu, la température ne suit plus le cycle imposé par le four. On enregistre alors une différence de potentiel entre les deux thermocouples et un pic apparaît sur un graphique représentant la différence de potentiel en fonction de la température.

L'ATD/TG permet de suivre également l'évolution de la masse en fonction de la température.

b) Résultats

Le diagramme de diffraction des rayons X et l'ATD/TG du composé obtenu pour la synthèse de la phase stœchiométrique montrent que cette technique permet de synthétiser la phase GdCOB ou YCOB pure.

Les phases synthétisées déficitaires ou excédentaires dans l'un des éléments constitutifs seront notées de la façon suivante:

A

- Excès (défaut) de 5% molaire de calcium $\text{Ca}_{4.2}$ ($\text{Ca}_{3.8}$)
 Excès (défaut) de 5% molaire de gadolinium $\text{Gd}_{1.05}$ ($\text{Gd}_{0.95}$)
 Excès (défaut) de 5% molaire d'yttrium $\text{Y}_{1.05}$ ($\text{Y}_{0.95}$)
 Excès (défaut) de 5% molaire de bore $\text{B}_{3.15}$ ($\text{B}_{2.85}$)

Cas du GdCOB

Les phases binaires formées lors du frittage intermédiaire à 900°C sont par ordre d'importance croissante:

- CaB_2O_4 (fusion: environ 1150°C),
- B_2O_3 (fusion 450°C)
- GdCOB (fusion: environ 1480°C)
- GdBO_3 (fusion: environ 1590°C)
- $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (fusion 1479°C)
- Gd_2O_3 (fusion 2420°C)

Dans tous les cas, après frittage à 1250°C, l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X montre que la phase très majoritaire formée est la phase GdCOB à laquelle sont associées parfois des phases parasites minoritaires (voir Tableau 1)

Phase étudiée	Phases parasites minoritaires
$\text{Ca}_{4.2}$	Gd_2O_3 cubique
$\text{Ca}_{3.8}$	non détectable
$\text{Gd}_{1.05}$	Gd_2O_3 cubique
$\text{Gd}_{0.95}$	non détectable
$\text{B}_{3.15}$	non détectable
$\text{B}_{2.85}$	Gd_2O_3 et CaO
stœchiométrique	non détectable

Tableau 1: Phases parasites obtenues pour les différentes phases "citrates".

Comme la phase GdCOB est la phase thermodynamiquement stable à la température de frittage, on attend les phénomènes suivants:

Lors de la synthèse d'une phase avec un élément déficitaire, on forme la phase GdCOB stœchiométrique. Il reste alors les deux autres éléments en excès qui peuvent soit former une phase minoritaire soit rester séparés sous forme d'oxydes. Ainsi:

$\text{Ca}_{3.8}$: le gadolinium et le bore restent en excès et peuvent former un borate de gadolinium $\text{Gd}(\text{BO}_3)$.

G

Gd_{0.95}: le calcium et le bore restent en excès et peuvent former un borate de calcium. Il existe trois borates possibles:

B₂O₃ + 1,2 ou 3 CaO qui donnent respectivement CaB₂O₄, Ca₂B₂O₅ et Ca₃(BO₃)₂.

B_{2.85}: le calcium et le gadolinium restent en excès et forment CaO et Gd₂O₃.

Par contre, lors de la synthèse avec un élément en excès, on forme la phase GdCOB et il reste l'oxyde en excès seul.

L'analyse des ATD/TG des phases synthétisées contribue à caractériser le comportement en température de ces phases. En effet il peut très bien y avoir une phase minoritaire indécélable par diffraction des rayons X et qui sera gênante pour la cristallogénèse (phase à fusion non congruente). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2. La congruence est définie ici par la présence d'un seul pic à la montée comme à la descente lors des deux cycles en température.

Phase étudiée	Nombre de pics
Ca _{4.2}	1
Ca _{3.8}	1
Gd _{1.05}	2
Gd _{0.95}	1
B _{3.15}	1
B _{2.85}	2
stœchiométrique	1

Tableau 2: Congruence des différentes phases "citrate".

Pour cette étude nous avons réalisé deux cycles de montée-descente à 1550°C à 10°/minute. Ces analyses sont faites immédiatement à la fin de la pyrolyse et ne montrent pas de perte ou de gain de masse lors des cycles thermiques. Les diagrammes de diffraction des rayons X ainsi que les ATD/TG caractéristiques de phase à fusion congruente ou non congruente sont donnés sur la Figure 2 et sur la Figure 3.

A

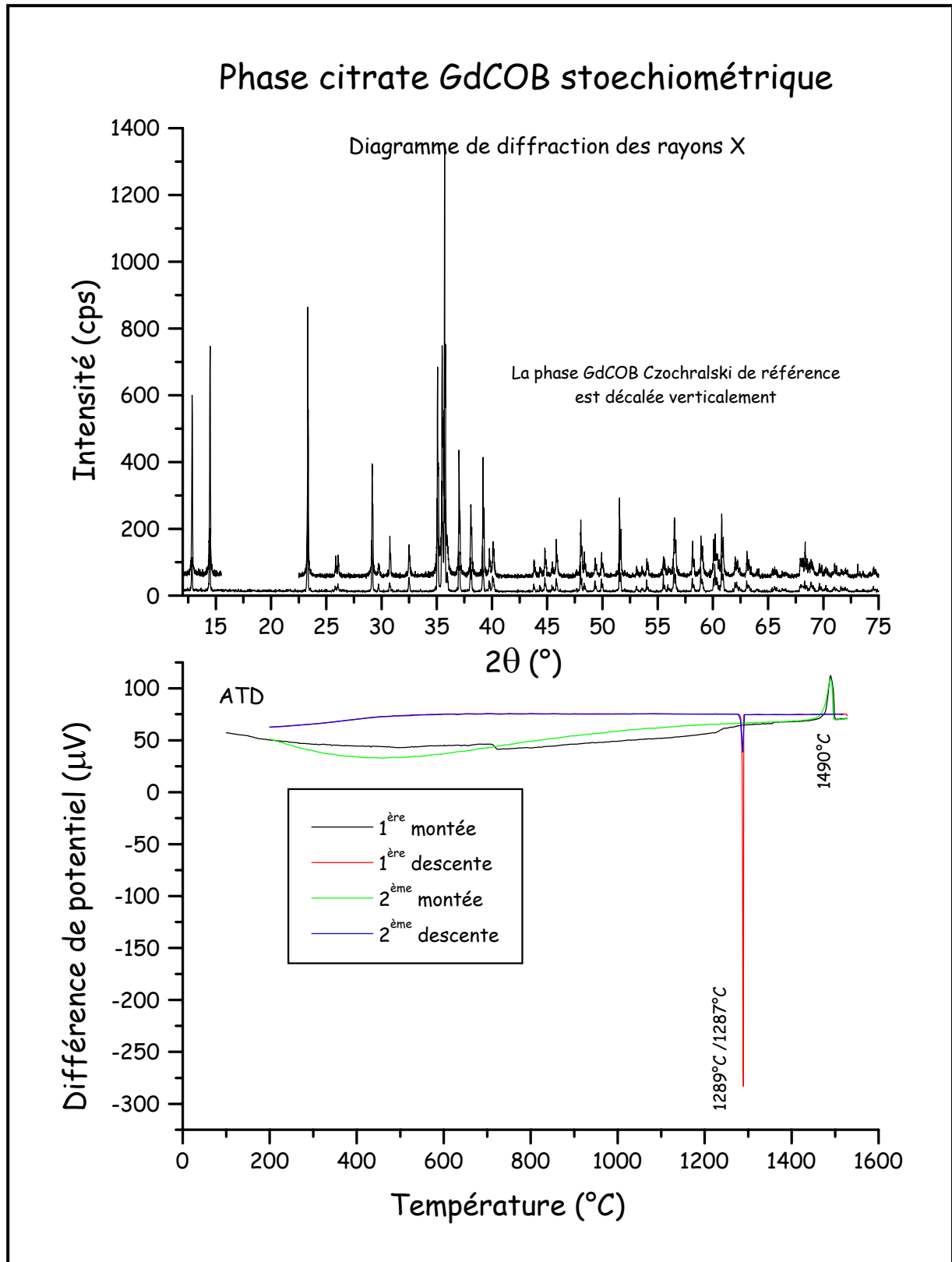


Figure 2: Exemple de comportement de phase congruente: cas de la phase stœchiométrique.

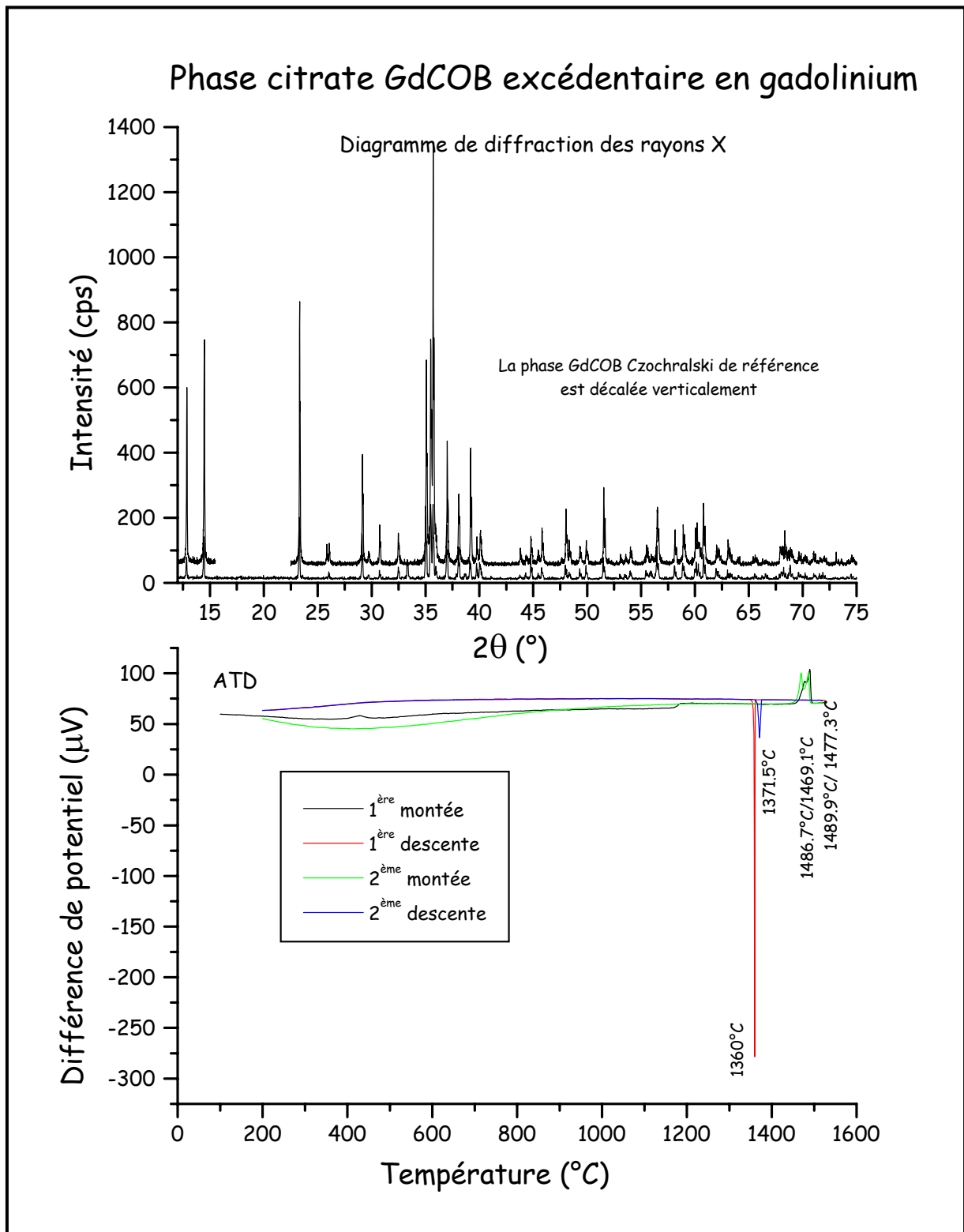


Figure 3: Exemple de comportement non congruent: cas de la phase excédentaire en gadolinium.

A

De cette étude il ressort que les deux compositions à éviter sont l'excès de gadolinium et le défaut de bore. Les autres écarts à la stœchiométrie ne semblent pas gênants au stade actuel des études.

Cas du YCOB

Les premières études réalisées au Laboratoire ont montré que la phase YCOB stœchiométrique n'avait pas un comportement de composé à fusion congruente (2 pics en ATD/TG) [8]. Malgré cela le cristal peut être élaboré par la technique Czochralski. Le premier essai de cristallogénèse a montré la cristallisation en tête de tirage d'une phase orangée (identifiée par diffraction des rayons X comme Y_2O_3) puis la phase YCOB est cristallisée. De même, des essais visant à introduire un excès de bore (de 10 à 15% en mole) diminuent l'intensité du 2^{ème} pic en ATD/TG. Un trop grand excès de bore empêche cependant la formation de la phase. Il faut rappeler que la définition de la congruence impose que la phase solide et la phase liquide aient la même composition.

Ces premières constatations démontrent la nécessité d'une étude plus approfondie de la phase YCOB. Le but serait de trouver une composition non stœchiométrique qui permette d'élaborer une phase isostructurale de GdCOB à fusion congruente.

Lors du frittage à 900°C les phases intermédiaires qui se forment sont par ordre d'importance croissante:

- YBO_3 (fusion: environ 1650°C)
- YCOB (fusion: environ 1510°C)
- $CaYBO_4$
- $Ca_3(BO_3)_2$ (fusion: 1479°C)
- Y_2O_3 (fusion 2439°C)

Les phases synthétisées ont été analysées par diffraction des rayons X et ATD/TG. Le protocole est le même, à savoir une synthèse de phases stœchiométrique et, déficitaire ou excédentaire dans l'un des éléments constitutifs (bore, calcium et yttrium).

Dans tous les cas, l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X montre que la phase très majoritaire formée est la phase YCOB à laquelle sont associées parfois des phases parasites minoritaires (voir Tableau 3).

Phase étudiée	Phases parasites minoritaires
Ca _{4.2}	CaO et Y ₂ O ₃
Ca _{3.8}	Y ₂ O ₃
Y _{1.05}	CaO et Y ₂ O ₃
Y _{0.95}	non détectable
B _{3.15}	CaO et Y ₂ O ₃
B _{2.85}	CaO et Y ₂ O ₃
stœchiométrique	CaO et Y ₂ O ₃

Tableau 3: Phases parasites obtenues pour les différentes phases "citrate".

La diffraction par rayons X montre qu'en aucun cas la phase YCOB n'a été obtenue pure, mis à part le composé déficitaire en yttrium. De plus il semblerait que la phase déficitaire en calcium ou excédentaire en bore soit moins favorable à la formation de phases parasites.

L'analyse des ATD/TG des phases synthétisées permet de caractériser le comportement en température de ces phases. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.

Phase étudiée	Nombre de pics
Ca _{4.2}	plusieurs
Ca _{3.8}	plusieurs
Y _{1.05}	2 pics
Y _{0.95}	2 pics
B _{3.15}	plusieurs
B _{2.85}	plusieurs
stœchiométrique	2 pics

Tableau 4: Congruence des différentes phases "citrate".

Pour cette étude nous avons réalisé deux cycles de montée-descente à 1550°C à 10°/minute. Ces analyses ont été réalisées immédiatement à la fin de la pyrolyse et ne montrent pas de perte ou de gain de masse lors des cycles thermiques. Des exemples de diagrammes de diffraction des rayons X et d'ATD/TG pour une phase présentant deux pics ou étant à fusion non congruente sont donnés sur la Figure 4 et sur la Figure 5.

A

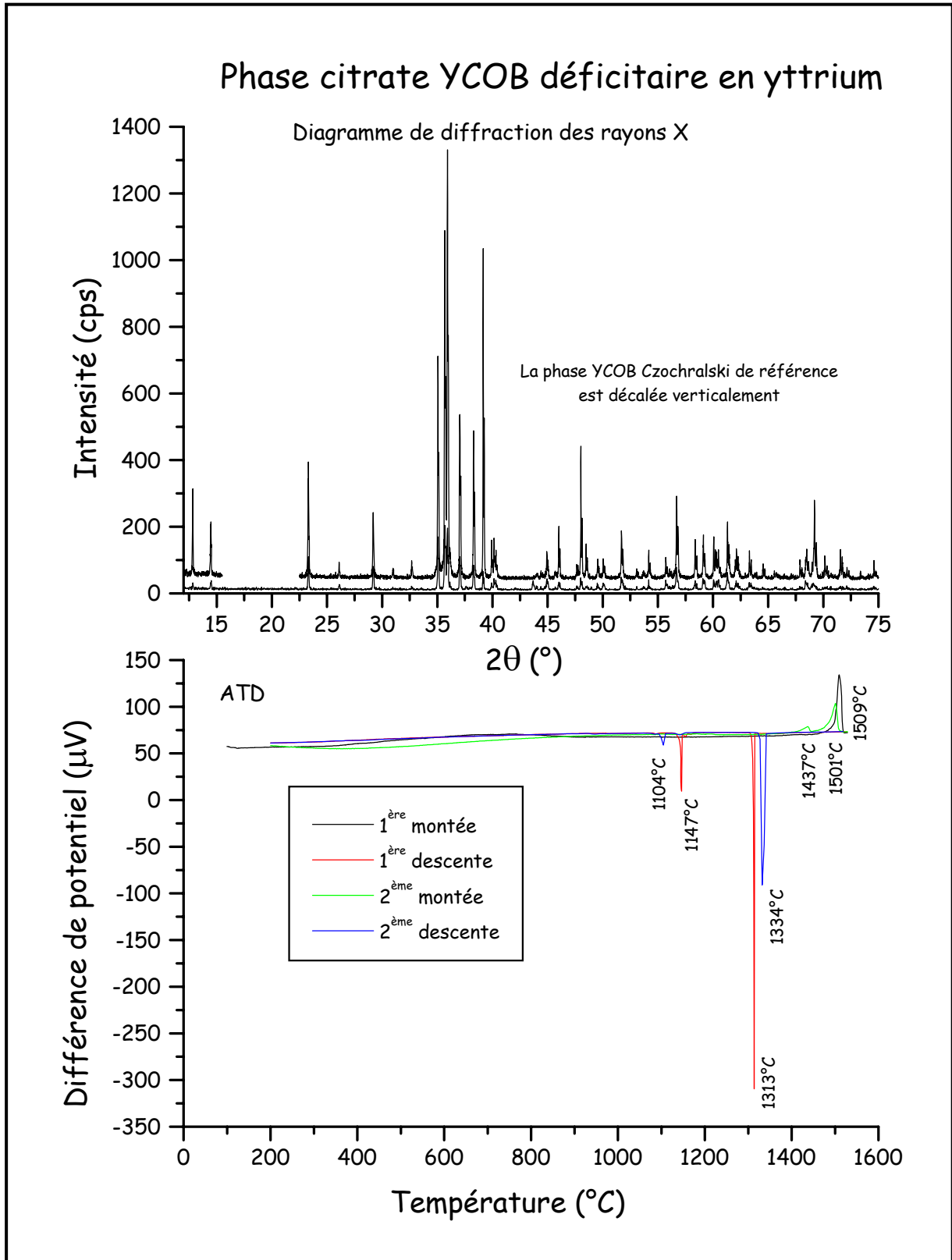


Figure 4: Exemple de comportement présentant deux pics en ATD/TG: cas de la phase déficitaire en yttrium.

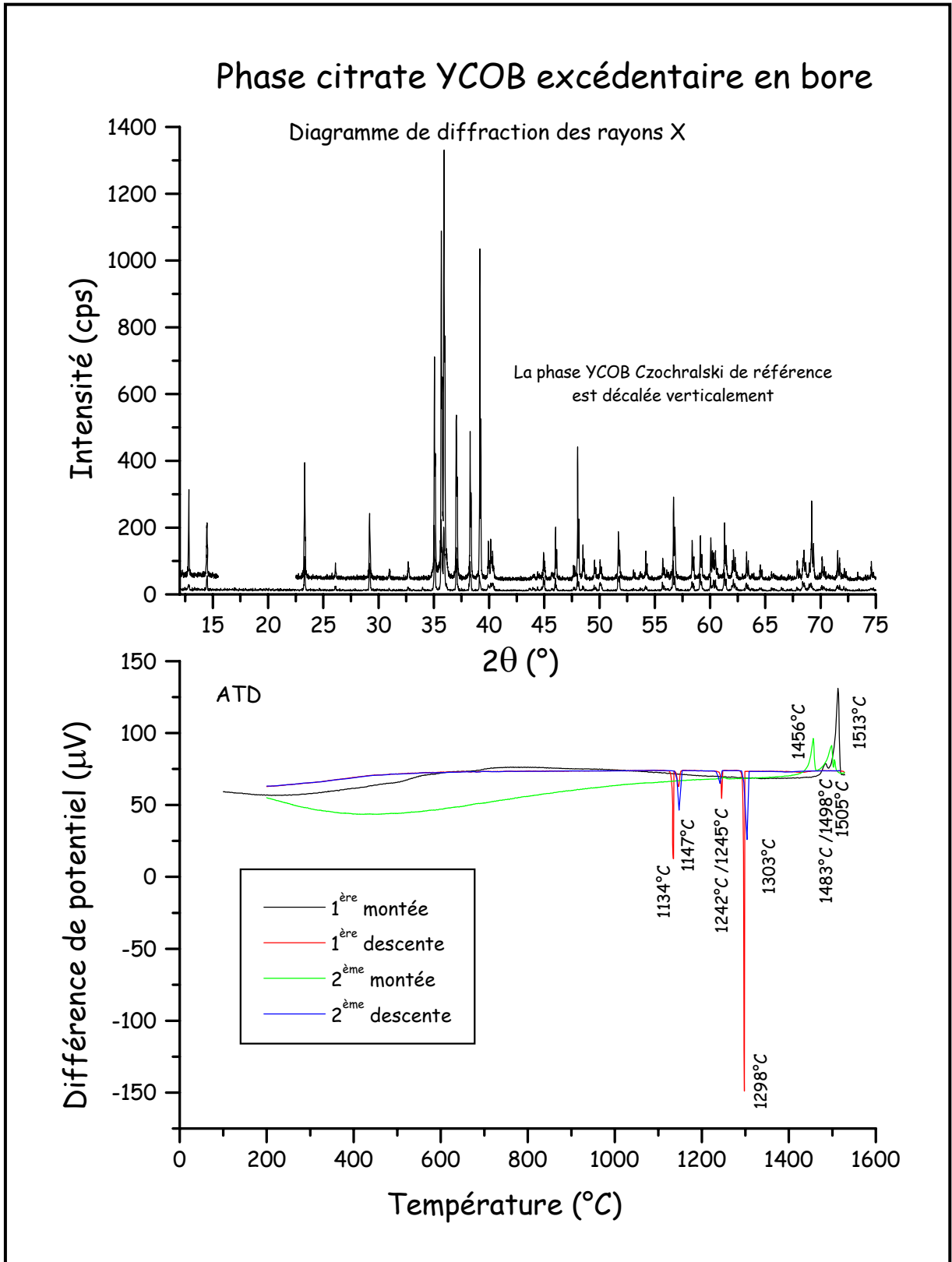


Figure 5: Exemple de comportement non congruent: Cas de la phase excédentaire en bore.

A

On retrouve, dans tous les cas, le comportement du composé stœchiométrique, à savoir deux pics. Les phases indiquées comme non congruentes présentent une augmentation du nombre de pics en montée et en descente lors des cycles. En aucun cas il n'y a de phase présentant un comportement de composé à fusion congruente.

Au terme de cette étude, il apparaît que nous n'avons pas réussi à obtenir une phase ayant une fusion congruente et qui permettrait l'élaboration d'un composé isostructural du YCOB. La diffraction des rayons X semble indiquer que les trois phases $Y_{0.95}$, $Ca_{3.8}$ et $B_{3.15}$ sont potentiellement intéressantes. L'ATD/TG permet de ne retenir que la phase déficitaire en yttrium.

Apparemment, la phase déficitaire en yttrium donnerait des résultats intéressants. Néanmoins, seule une étude précise du diagramme de phase CaO - Y_2O_3 - B_2O_3 permettrait de savoir s'il existe une phase à fusion congruente.

C) Elaboration des monocristaux.

Nous avons utilisé deux techniques selon l'objectif souhaité. Pour des études spectroscopiques (pour les phases dopées néodyme ou ytterbium) ou pour des études de composition qui nécessitent des cristaux de petite taille, la technique de la zone flottante a été utilisée. Le principe est décrit sur la Figure 6. Une lampe au Xénon de forte puissance est placée au foyer d'un miroir elliptique. A l'autre foyer sont placés les barreaux du matériau que l'on désire fondre ou cristalliser. Au début de l'opération de tirage, le barreau fritté inférieur (ou le germe s'il existe) en rotation est amené lentement au foyer du miroir afin de le fondre. Puis on approche le barreau supérieur, en rotation en sens inverse, dans la zone du foyer et on le fond à son tour. On rapproche alors lentement les deux gouttes ainsi formées puis on les amène au contact. On forme alors une zone fondue. L'ensemble va être translaté le long de son axe. Lors de la descente, la partie liquide s'éloigne de la zone chaude et cristallise progressivement. Au dessus, le barreau supérieur fond et alimente ainsi la zone fondue.

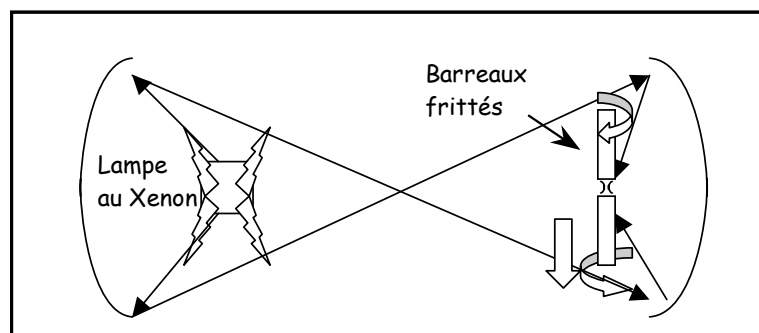


Figure 6: Schéma de principe de la technique du four à concentration de rayonnements

Cette méthode permet l'obtention rapide (quelques heures à une journée) de monocristaux (cylindre de 3 à 5 mm de diamètre sur 20 à 30 mm de long) de

G

qualité suffisante pour faire des études optiques. Cependant, du fait des forts gradients thermiques inhérents à la méthode, les monocristaux sont en général très fracturés.

Pour l'élaboration de monocristaux destinés aux expériences d'ONL et aux tests laser, nous avons employé la technique Czochralski [15, 16]. Cette méthode, connue depuis 1918, est largement employée dans le milieu industriel pour la synthèse par exemple du silicium et du grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopé par l'ion néodyme. Nous allons la présenter brièvement.

La technique Czochralski

La méthode Czochralski consiste à faire croître des monocristaux à partir d'un matériau fondu contenu dans un creuset. Une fois le bain amené à la fusion, on amène au contact de celui-ci un germe ou une tige d'iridium. Le liquide monte par capillarité sur quelques millimètres et reste accroché créant ainsi une interface triple: liquide-solide-vapeur. On tire ensuite vers le haut, à faible vitesse la tige ou le germe (typiquement 1 mm/h) tout en faisant tourner la broche où se trouve fixé le germe ou la tige.

Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de diamètre important (20 à 25 mm au Laboratoire), homogènes et avec un faible taux de défauts grâce, notamment, à l'absence de contacts entre le creuset et le solide et au contrôle des gradients thermiques radiaux et axiaux. Cependant cette méthode ne s'applique qu'aux composés à fusion congruente ou proche de la congruence, c'est à dire aux composés dont la composition chimique des phases liquide et solide est identique.

La fusion du bain est le plus souvent obtenue au moyen d'un chauffage par induction. Le creuset (jouant le rôle de suscepteur) contenant le matériau et un ensemble de réfractaires destinés à limiter les pertes thermiques du système, sont contenus dans un cuvelage fermé refroidi à l'eau qui permet de travailler en atmosphère contrôlée.

Nous avons utilisé un creuset en iridium qui est inerte chimiquement vis à vis du bain. Par ailleurs le point de fusion élevé de l'iridium (2446°C [17]) lui assure une bonne tenue mécanique jusqu'à des températures élevées (environ 2100°C). Sous atmosphère oxydante (typiquement pression partielle d'oxygène supérieure à 2%) le creuset s'oxyde rapidement. On a donc travaillé sous atmosphère d'argon ou d'azote.

Le schéma de principe et celui d'un montage type sont donnés sur la Figure 7.

A

La préparation d'une opération de tirage classique au Laboratoire est effectuée comme suit:

les éléments constitutifs sont pesés dans les proportions stœchiométriques, mélangés sommairement puis homogénéisés dans un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 15 à 20 minutes. Pour un creuset de 50 mm de diamètre sur 50 mm de haut, il faut préparer typiquement 250 à 300 g de charge (une fois frittée). Ce mélange est ensuite comprimé à l'aide d'une presse isostatique à 650 kg.cm^{-2} . On obtient alors un cylindre d'environ 5 cm de diamètre et 15 à 20 cm de long. Ce cylindre subit le traitement thermique décrit plus haut pour former la phase LnCOB. Une fois fritté, ce cylindre est cassé en petits morceaux qui servent à remplir le creuset.

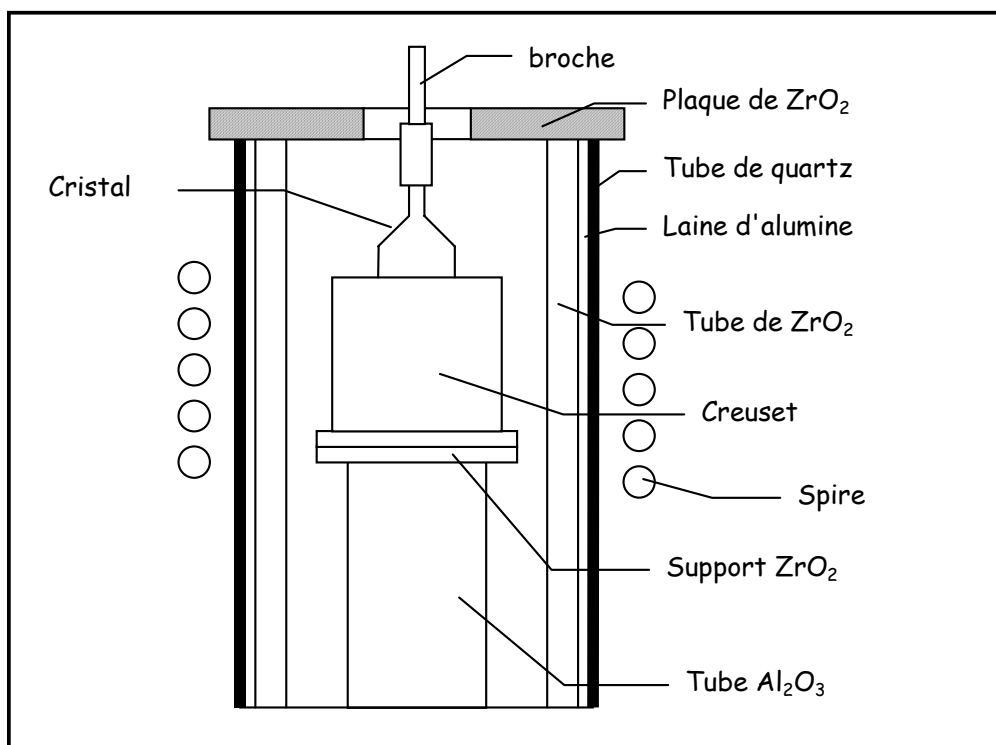


Figure 7: Schéma d'un montage utilisé pour la technique Czochralski. L'ensemble est placé dans une cuve fermée refroidie par une circulation d'eau.

Déroulement d'un tirage

Le creuset est rempli et son contenu est amené à la fusion. Le germe en rotation est approché régulièrement de la surface du bain en fusion afin de le mettre en température. Ensuite, il est amené au contact du bain. Si la température du bain est adaptée, le germe reste en contact avec le bain sans rupture du ménisque (bain trop chaud) et sans cristallisation rapide en surface (bain trop froid). Cette immersion constitue un point froid sur lequel il y a germination et où la cristallisation va pouvoir se dérouler. On passe alors en général par quatre stades:

G

1. L'affinage: on soulève l'ensemble broche + germe à une vitesse caractéristique de 0,5 à 1 mm.h⁻¹. L'élaboration du matériau se fait au diamètre du germe ou légèrement plus petit. Cette opération permet de libérer les contraintes du germe et de sélectionner l'orientation de celui-ci au cas où plusieurs cristallites se seraient développées lors de la première germination. Une régulation en température efficace est nécessaire dès ce moment.
2. La formation de la tête: durant cette étape, on passe progressivement du diamètre du germe à celui que l'on souhaite pour le cristal.
3. Le corps du cristal: On doit maintenir un taux de croissance le plus régulier possible afin de limiter les défauts (fractures, tensions,...). La régulation est très critique lors de cette étape qui est aussi la plus longue. Nous employons une régulation PI (proportionnelle, intégrale) avec l'accroissement du poids du cristal comme signal.
4. L'arrêt du tirage: Suivant sa sensibilité aux chocs thermiques, on peut soit relever rapidement le cristal, soit le relever plus lentement en réchauffant progressivement le bain afin de diminuer le diamètre du cristal jusqu'à la rupture du contact avec le bain. On va ensuite abaisser progressivement la température du bain jusqu'à la température ambiante en 24-36 h.

De nombreux facteurs peuvent affecter la qualité cristalline des monocristaux ainsi élaborés. Nous ne les développerons pas ici. Nous suggérons au lecteur de consulter par exemple la thèse de C. Borel [18] ou le livre de D.T.J. Hurlle [19]. Les monocristaux élaborés au Laboratoire sont transparents, de bonne qualité optique mais sont fracturés (au mieux une fissure longitudinale sépare le cristal en deux). Les dimensions obtenues sont classiquement de 25 mm de diamètre et 80 mm de longueur. Parallèlement à ce travail, Crismatec a mis au point un procédé de cristallogénèse permettant l'obtention de monocristaux de GdCOB transparents, entiers non fracturés et de bonne qualité optique. Les dimensions caractéristiques sont de 50 mm de diamètre pour 100 à 120 mm de longueur. De même, des monocristaux de YCOB de 25 mm de diamètre et de 120 mm de longueur de bonne qualité optique, transparents et sans fractures ont pu être obtenus au LETI (Grenoble) en collaboration avec le Laboratoire et Crismatec. Des monocristaux de GdCOB et YCOB élaborés dans des conditions industrielles et au Laboratoire sont représentés sur la Figure 8.

A

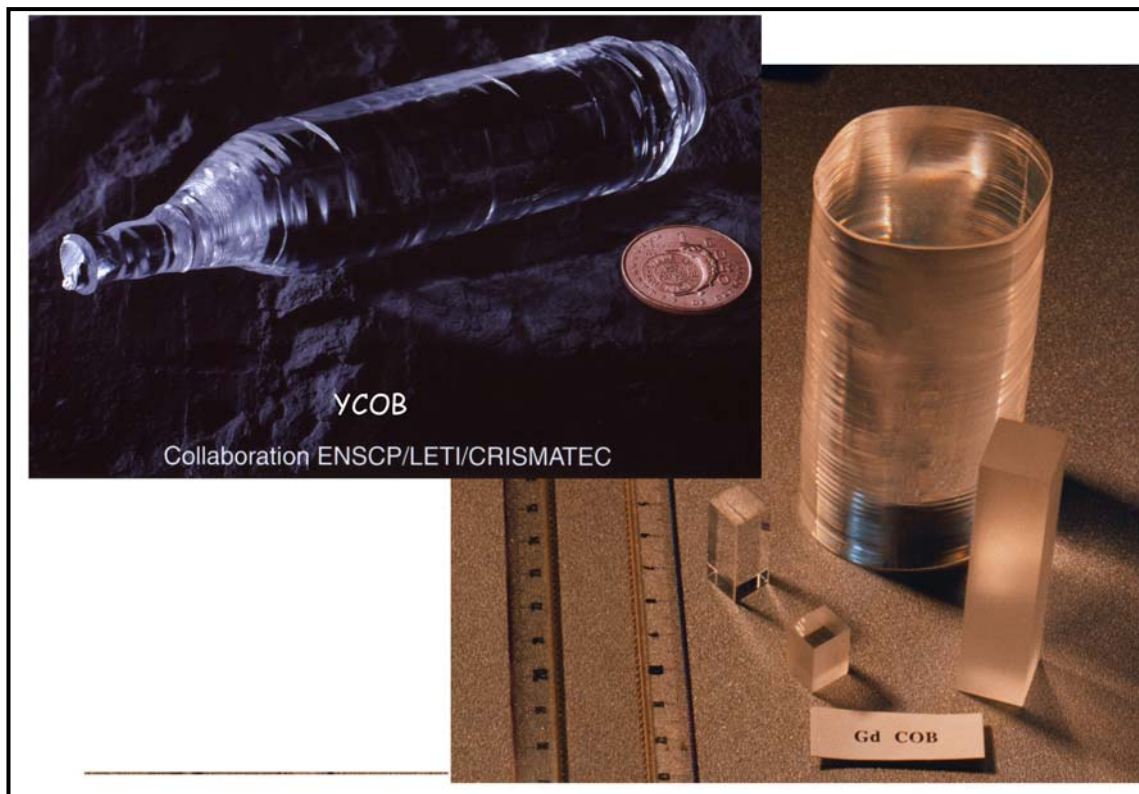
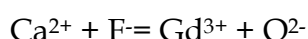


Figure 8: En haut: cristaux de GdCOB et YCOB obtenus par la technique Czochralski. Le cristal de GdCOB a été élaboré par la société Crismatec. Ses dimensions sont de 50 mm pour le diamètre et 120 mm pour la longueur. Le cristal de YCOB a pour dimensions 25 mm de diamètre et 150 mm de longueur. Ces cristaux sont parfaitement transparents et non fracturés. En bas: cristal de GdCOB élaboré au Laboratoire fracturé en deux.

I-1-3 Caractérisation chimique et structurale des composés.

La structure type des oxoborates $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ s'apparente au fluoroborate $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ et dérive de la fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ [4]. On peut en effet considérer qu'il s'agit d'une substitution, d'une part, des groupements phosphates par des borates, et, d'autre part, des ions Ca^{2+} et F^- suivant la réaction:



Le groupe d'espace est monoclinique, non centrosymétrique Cm avec $Z=2$. La maille contient un miroir (perpendiculaire à l'axe b), dans lequel se trouvent les sites Ln^{3+} (symétrie C_s). Les ions Ln^{3+} occupent un site de coordinance 6 et les ions Ca^{2+} occupent deux sites différents de coordinance 6 également. Le polyèdre de coordination autour des atomes de $\text{Ca}(2)$ tient compte des six plus proches voisins oxygène mais on ne représente pas les deux plus longues liaisons ce qui donnerait une coordinance $6 + 2$ pour ces cations.

Les premières études structurales sur les phases GdCOB et YCOB [5] ont été réalisées sur des cristaux élaborés par flux ou par refroidissement lent de la phase sans passer par sa fusion. Elles ont montré un relatif désordre structural entre les sites du calcium et de la terre rare, d'autant plus marqué que celle-ci avait un petit rayon ionique. Dans le cas du GdCOB un désordre statistique $0.86 \text{ Gd} + 0.14 \text{ Ca}$ sur le site du gadolinium est signalé [5].

Nous avons refait l'affinement structural du GdCOB et du YCOB sur des monocristaux réalisés par la technique Czochralski. Dans le cas du GdCOB cette étude a été réalisée sur des monocristaux taillés sous la forme de sphères de quelques dixièmes de millimètres¹. La détermination structurale sur YCOB a été réalisée sur un monocristal dont les dimensions étaient également de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres.

A) Affinement structural.²

Les deux plus courtes distances Ln-O sont celles formées avec les atomes d'oxygène n'appartenant pas aux groupements borates. Ces liaisons se développent parallèlement à des plans contenant les directions a et c (ce qui explique pourquoi ces paramètres sont plus sensibles au rayon ionique des ions

¹ Nous remercions Bernard Ferrand (CEA LETI Grenoble) pour son aide dans la réalisation de ces sphères.

² Nous remercions le Dr J. Vaissermann (Université Pierre et Marie Curie URA CNRS 419) pour l'enregistrement des données sur diffractomètre CAD4 Enraf Nonius.

A

des terres rares que le paramètre b).

Un aspect intéressant de cette structure est le fait que les ions Ln^{3+} forment des chaînes linéaires le long de l'axe c. La plus courte distance Ln-Ln dans cette chaîne est égale au paramètre c ce qui est très court. Par ailleurs, la plus courte distance entre ces chaînes est de $b/2$ (environ 8 Å). Par conséquent, on peut montrer que les transferts d'énergie sont unidimensionnels au sein d'une chaîne lanthanide [7].

La structure est constituée de triangles BO_3 qui assurent les liaisons entre les cations via les oxygènes et d'un oxygène non lié au bore. Les groupements borates sont triangulaires et isolés dans la matrice. Ils forment des chaînes en "zigzag" selon b. La distance B-O vaut environ 1,38Å. Un dessin de la maille et des polyèdres de coordination est donné sur la Figure 9.

Les coordonnées des atomes pour le GdCOB [20], et pour le YCOB sont données dans les Tableau 7 et Tableau 8. Les distances entre cations et oxygène pour les deux structures GdCOB et YCOB sont données respectivement dans les Tableau 5 et Tableau 6. Pour les deux structures les distances bore oxygène sont en moyenne de 1,38Å.

Site Gd	Site Ca(1)	Site Ca(2)
Gd-O(1): 2.250(6)	Ca(1)-O(1): 2.323(4)	Ca(2)-O(2): 2.331(5)
Gd-O(1): 2.257(5)	Ca(1)-O(3): 2.327(4)	Ca(2)-O(4): 2.331(4)
Gd-O(6): 2.351(7)	Ca(1)-O(5): 2.345(5)	Ca(2)-O(4): 2.355(5)
Gd-O(4): 2.394(5)	Ca(1)-O(2): 2.356(4)	Ca(2)-O(5): 2.470(5)
Gd-O(4): 2.394(5)	Ca(1)-O(3): 2.371(5)	Ca(2)-O(3): 2.476(5)
Gd-O(6): 2.448(6)	Ca(1)-O(2): 2.374(5)	Ca(2)-O(5): 2.635(4)
		Ca(2)-O(5): 2.844(4)
		Ca(2)-O(6): 2.944(2)

Tableau 5: Distances cation oxygène dans le GdCOB.

G

Site Y		Site Ca(1)		Site Ca(2)	
Y-O(1):	2.228(6)	Ca(1)-O(3):	2.302(4)	Ca(2)-O(4):	2.331(4)
Y-O(1):	2.241(5)	Ca(1)-O(1):	2.326(4)	Ca(2)-O(2):	2.339(5)
Y-O(6):	2.318(5)	Ca(1)-O(2):	2.348(4)	Ca(2)-O(4):	2.344(5)
Y-O(4):	2.353(5)	Ca(1)-O(5):	2.348(5)	Ca(2)-O(3):	2.456(5)
Y-O(4):	2.353(5)	Ca(1)-O(3):	2.356(5)	Ca(2)-O(5):	2.467(5)
Y-O(6):	2.396(5)	Ca(1)-O(2):	2.359(4)	Ca(2)-O(5):	2.624(4)
				Ca(2)-O(5):	2.834(4)
				Ca(2)-O(6):	2.935(2)

Tableau 6: Distance cation oxygène dans le YCOB.

Le désordre structural évalué sur le GdCOB et le YCOB préparés par tirage Czochralski est inférieur à 3%. Cette valeur, beaucoup plus faible que celle publiée par Ilyukhin et Dzhurinskii, peut être attribuée à la méthode de cristallogénèse employée. En effet il est fort probable que les cristaux synthétisés étaient pollués par le flux employé. Par ailleurs ce faible désordre structural ne concerne que les sites de la terre rare et du calcium Ca(1). Enfin la valeur assez élevée du coefficient d'extinction secondaire obtenue est un signe de très bonne qualité cristalline.

A

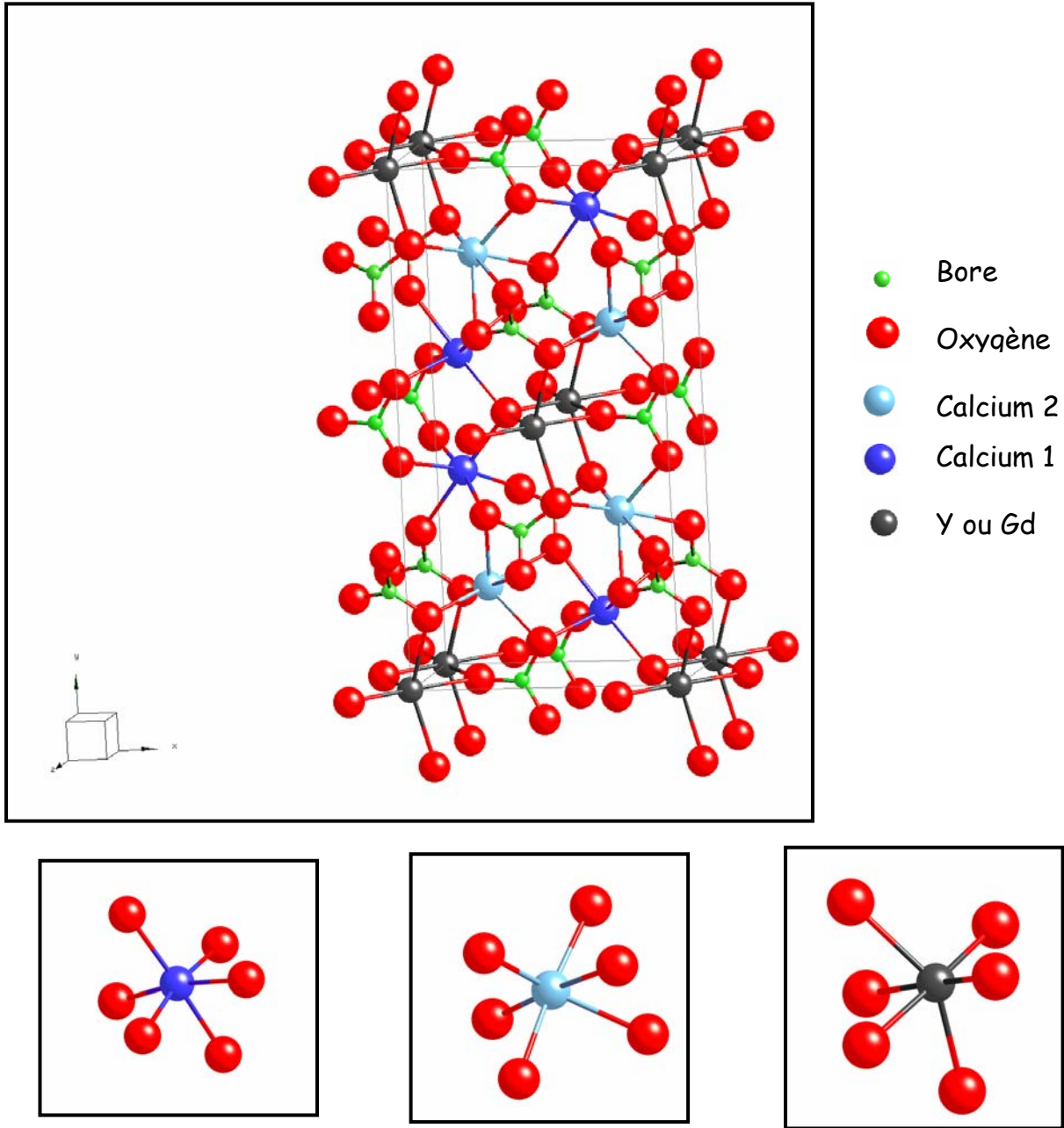


Figure 9: Schéma de la structure LnCOB (Ln=Gd ou Y) et des sites cationiques de la terre rare et des ions calcium.

atome	Position de Wyckoff groupe Cm	Coordonnées atomiques moyennes				Facteurs de température anisotropes					
		x	y	z	B/Å ²	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Gd	2a	0(0)	0(0)	0(0)	0.2	5	2	27	0	2	0
Ca(1)	4b	0.1415(1)	0.3873(1)	0.3263(3)	0.1	7	-1	40	-1	1	0
Ca(2)	4b	0.2618(1)	0.1816(1)	0.6521(3)	0.3	13	3	56	-1	10	-3
O(1)	2a	0.8259(7)	0(0)	0.4212(17)	0.15(6)						
O(2)	4b	0.4611(5)	-0.0746(3)	0.7490(12)	0.39(4)						
O(3)	4b	0.7925(5)	0.1724(3)	-0.1146(13)	0.53(5)						
O(4)	4b	0.0862(5)	0.1430(3)	0.0781(12)	0.37(4)						
O(5)	4b	0.9690(5)	0.2684(3)	0.2773(13)	0.58(5)						
O(6)	2a	0.2024(8)	0(0)	0.6087(20)	0.48(8)						
B(1)	2a	0.3762(9)	0(0)	0.7011(21)	0.47(8)						
B(2)	4b	0.9491(6)	0.1944(4)	0.0819(15)	0.54(6)						

Nombre de réflexions: 1412 R=0.021 Coefficient d'extinction 0.153E-04

Par symétrie, $\beta_{12}=\beta_{23}=0$, pour les atomes en position de Wyckoff 2a dans le groupe Cm.

Gd taux d'occupation 0.492 (0.0006) au lieu de 0.5

Ca1 taux d'occupation 1.060 (0.004) au lieu de 1

Tableau 7: Coordonnées atomiques d'un monocristal de GdCOB obtenu par la technique Czocharlski

atome	Position de Wyckoff groupe Cm			Coordonnées atomiques				Facteurs de température anisotropes					
	x	y	z	B/Å ²	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃			
Y	0(0)	0(0)	0(0)	0.5	20	6	104	0	11	0			
Ca(1)	0.1396(1)	0.3877(1)	0.3253(3)	0.2	12	0	53	-1	1	-1			
Ca(2)	0.2567(1)	0.1811(1)	0.6474(3)	0.6	23	6	106	-2	11	-5			
O(1)	0.8264(7)	0(0)	0.4207(16)	0.57(7)									
O(2)	0.4582(5)	-0.0741(3)	0.7469(11)	0.65(5)									
O(3)	0.7863(5)	0.1739(3)	-0.1198(11)	0.73(5)									
O(4)	0.0798(5)	0.1415(3)	0.0714(11)	0.61(5)									
O(5)	0.9655(5)	0.2689(3)	0.2720(12)	0.88(5)									
O(6)	0.1978(8)	0(0)	0.6024(18)	0.98(9)									
B(1)	0.3729(10)	0(0)	0.6986(21)	0.88(9)									
B(2)	0.9447(7)	0.1948(4)	0.0755(15)	0.94(6)									

Nombre de réflexions: 1422 R=0.031 Coefficient d'extinction 0.14E-04

Par symétrie, β₁₂=β₂₃=0, pour les atomes en position de Wyckoff 2a dans le groupe Cm.

Gd taux d'occupation 0.491 (0.001) au lieu de 0.5

Ca1 taux d'occupation 1.022 (0.003) au lieu de 1

Tableau 8: Coordonnées atomiques d'un monocristal de YCOB obtenu par la technique Czochralski

G

B) Diffraction des rayons X sur poudre

Pour la diffraction des rayons X sur poudre, l'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 à monochromateur secondaire en montage réflexion Bragg-Brentano. La radiation est celle d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}=1.78897\text{\AA}$). L'appareil est piloté par un micro ordinateur utilisant le logiciel Diffrac AT³ pour l'enregistrement et le traitement des données.

Préparation des échantillons

Afin de réaliser les plaques de diffraction, le fritté (ou un morceau de monocristal) est broyé très finement dans un mortier en agate pour avoir une fine couche de surface quasi plane avec toutes les orientations cristallines statistiquement présentes dans la poudre. Les conditions d'enregistrement varient selon le diagramme à réaliser:

balayage par pas de $0,02^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 2,4 s pour un diagramme de routine,

balayage par pas de $0,01^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 10 s pour un diagramme destiné à la mesure des paramètres de maille.

Nous donnons sur les Figure 10 et Figure 11 les diagrammes indexés de diffraction des rayons X sur poudre pour des monocristaux broyés de GdCOB et de YCOB. Ces diagrammes ont servi de référence dans nos études.

³ Commercialisé par la société SOCABIM

A

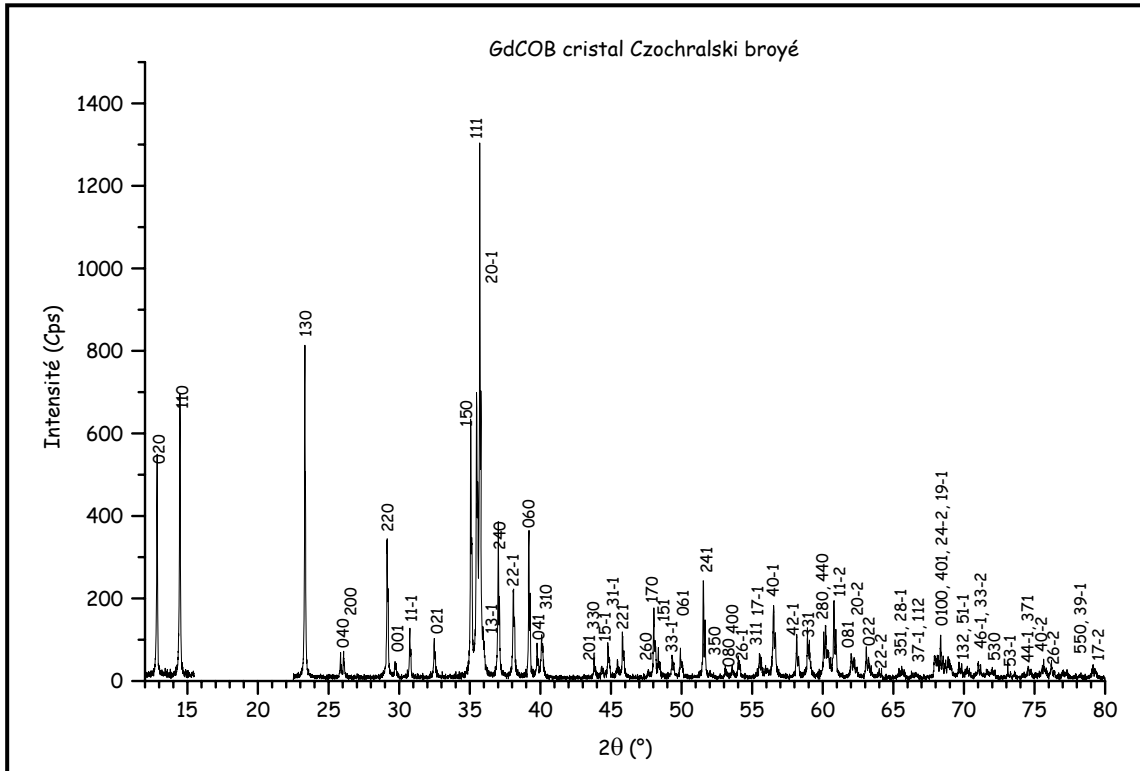


Figure 10: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un monocristal broyé de GdCOB.

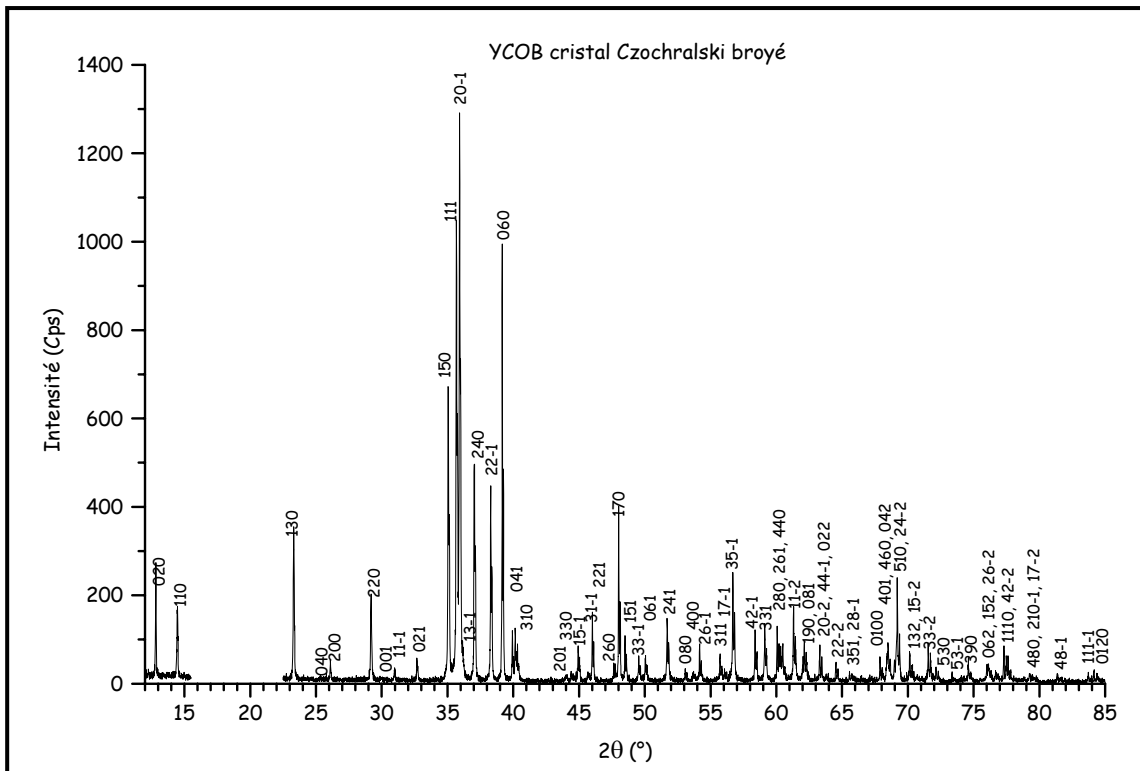


Figure 11: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un monocristal broyé de YCOB.

G

Détermination des paramètres de maille.

Les paramètres de maille ont été mesurés sur ces diagrammes (cristaux broyés) et les résultats sont regroupés dans le Tableau 9.

	a / nm	b / nm	c / nm	$\beta / ^\circ$	V / Å^3
GdCOB	0.80967(4)	1.60174(7)	0.35584(1)	101.265(4)	452.6(4)
YCOB	0.80770(3)	1.60194(5)	0.35308(1)	101.167(4)	448.1(4)

Tableau 9: Paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X sur poudre du GdCOB et de YCOB.

La détermination des paramètres est faite à l'aide du programme U-fit⁴ par affinement des moindres carrés. Les diagrammes de diffraction ont été désommés (programme Profile de Diffrac AT) en s'aidant du diagramme théorique de diffraction (obtenu d'après la position des atomes) et les raies ainsi obtenues utilisées. Les paramètres sont alors extraits d'un affinement de la position des raies sur l'ensemble du diagramme de diffraction.

C) Détermination de la composition par absorption atomique (ICP).

De nombreux échantillons de GdCOB et de YCOB élaborés par la technique Czochralski, au Laboratoire ou en milieu industriel, ont été analysés afin de déterminer leur composition chimique. La méthode utilisée est l'absorption atomique (ICP)⁵. Ces analyses ont été réalisées par le service central de microanalyse du CNRS à Vernaison. Le principe de la mesure est le suivant: le composé est dissous dans une solution acide puis nébulisé dans un fort champ électrique afin de réaliser un plasma. Selon la nature de l'élément à doser l'intensité de la lumière émise à certaines longueur d'onde est mesurée. Par comparaison avec des solutions étalons, on peut ainsi déterminer la concentration massique des différents éléments de l'échantillon de départ. Dans notre cas, nous avons analysé la teneur en bore, calcium et terre rare (gadolinium ou yttrium). L'oxygène n'est pas dosé.

A partir des concentrations massiques, il est possible de remonter à des concentrations molaires et donc à une formule chimique. Dans ce cas, nous supposons que le nombre de mole de bore ou de calcium est respectivement égal à 3 ou à 4. Enfin on peut déterminer sans hypothèse le rapport molaire Ca/Gd(Y) ou B/Gd(Y). On voit ainsi si la phase cristallisée est stoechiométrique ou pas.

⁴ Logiciel U-Fit écrit par M. Evain de l'Institut des Matériaux de Nantes.

⁵ C'est une méthode dérivée de l'analyse chimique par absorption atomique de flamme.

A

Les résultats donnant les pourcentages massiques théoriques avec les pourcentages mesurés d'un certain nombre de monocristaux de GdCOB sont donnés dans le Tableau 10 [20].

Cristal	Pourcentage massique			Rapports molaires	
	Ca %	Gd %	B %	Ca/Gd	B/Gd
Crismatec 1	31.2	30.4	6.43	4.0	3.1
Crismatec 5	31.0	30.2	6.40	4.0	3.1
Crismatec 10	32.1	30.9	6.45	4.1	3.1
Crismatec 11	32.2	30.7	6.47	4.1	3.1
Crismatec 12	31.7	30.5	6.35	4.1	3.0
Crismatec 13	31.5	30.4	6.33	4.1	3.0
Laboratoire	32.1	30.7	6.55	4.1	3.1
Théorie	31.4	30.8	6.36	4	3

Tableau 10: Composition chimique de différents monocristaux de GdCOB. Les incertitudes sont de 0,6% pour le pourcentage massique de Ca et Gd et 0,1% pour celui du bore. L'incertitude est de 0,2 et de 0,1 respectivement pour les rapports Ca/Gd et B/Gd.

La composition de la phase cristallisée est bien celle de la phase stœchiométrique compte tenu des incertitudes.

Cristal	Pourcentage massique			Rapports molaires	
	Ca %	Y %	B %	Ca/Y	B/Y
Crismatec 1	36.0	19.9	7.33	4.0	3.0
Crismatec 2	36.2	19.8	7.36	4.1	3.1
LETI 1	37.3	20.5	7.36	4.0	3.0
LETI 2	37.8	20.3	7.43	4.1	3.0
LETI 3	37.66	20.0	7.40	4.2	3.0
LETI 4	37.67	20.4	6.33	4.1	3.0
Laboratoire	36.1	20.1	7.47	4.0	3.0
Théorie	36.3	20.1	7.3	4	3

Tableau 11: Composition chimique de différents monocristaux de YCOB. Les incertitudes sont respectivement de 0,6%, 0,4% et 0,1% pour les pourcentages massiques de Ca, Y et B. L'incertitude est de 0,2 et de 0,1 respectivement pour les rapports Ca/Y et B/Y.

G

Des études semblables ont été menées sur YCOB. Dans ce cas ces études sont particulièrement cruciales étant donné le comportement à la fusion de la phase YCOB. Les pourcentages massiques de différents cristaux et les rapports Ca/Y et B/Y sont donnés dans le Tableau 11.

Là encore, on peut conclure à la cristallisation de la phase stœchiométrique pour le YCOB, compte tenu des incertitudes.

I-1-4 Propriétés physiques des monocristaux de GdCOB et YCOB

Avant d'aborder spécifiquement les propriétés optiques des matériaux LnCOB, nous allons décrire dans cette partie quelques propriétés physiques des deux composés non dopés. Nous présenterons les propriétés thermiques (tout particulièrement la température de fusion et le comportement à la fusion, les propriétés de dilatation et la conductivité thermique) puis nous étudierons le domaine de transparence de ces deux types de cristaux.

A) Propriétés thermiques

Comportement à la fusion

Comme il a été signalé dans le bref rappel historique, ces composés sont décrits comme étant à fusion congruente [4]. Si on se base sur la définition de la fusion congruente qui stipule qu'il n'y a pas de décomposition du composé lors de sa fusion, cela se traduit par un diagramme de diffraction des rayons X inchangé pour le fritté et la phase fondue. C'est bien ce qu'on observe. Cependant il faut savoir que la diffraction des rayons X n'est pas la méthode de choix pour étudier la pureté d'une phase puisqu'une impureté peut être présente jusqu'à des teneurs de 5 à 10 % sans être décelable par cette méthode. Nous avons donc couplé cette observation à l'ATD. En effet lorsque l'on réalise des cycles montée-descente, on ne doit observer que les pics liés à la fusion et à la cristallisation du matériau.

Nous avons mené ces études sur des morceaux de monocristaux de GdCOB et de YCOB. Les diagrammes de diffraction des rayons X ne montrent aucune différence avant ou après la fusion (réalisée en utilisant le four à concentration de rayonnement). Par contre l'ATD montre la différence de comportement que nous avons déjà signalée au paragraphe précédent.

❖ Le GdCOB présente uniquement un pic de fusion à la montée en température et un pic de cristallisation lors du refroidissement. On en déduit que sa fusion est bien congruente. La température de fusion est de $1480 \pm 10^\circ\text{C}$.

A

❖ Le YCOB présente un pic de fusion à la montée en température mais deux pics lors du refroidissement et ce quel que soit le nombre de cycles montée-descente. On ne peut pas conclure à une fusion congruente du matériau pourtant il s'élabore selon la technique Czochralski. Sa température de fusion est de $1510 \pm 10^\circ\text{C}$.

Dilatation thermique

Cette étude a été menée en déterminant la variation des paramètres de maille avec la température⁶. Les mesures ont été faites sur des monocristaux broyés obtenus par la technique Czochralski. Les diagrammes RX ont été enregistrés de 20°C à 1100°C par pas de 40°C . L'enregistrement a été réalisé sur un diffractomètre INEL équipé d'une chambre haute température et d'un détecteur linéaire. La radiation utilisée était la raie K_α du cuivre ($\lambda=1,548\text{\AA}$). Le pas d'échantillonnage était de 0.03° et le temps de comptage de 40 s.

Les diagrammes du GdCOB ne présentent que les pics de la phase quelle que soit la température. Une légère anomalie est détectée à partir de 900°C . Par contre dans le cas du YCOB des pics n'appartenant pas à la phase YCOB ou au porte échantillon (grille de platine) apparaissent à partir de 1000°C . Nous n'avons pas pu identifier ces pics ni refaire l'expérience pour confirmer cette observation.

Nous avons mesuré les paramètres de maille par affinement des moindres carrés en utilisant le programme U-fit après désommation des diagrammes. Les différents paramètres mesurés sont représentés en fonction de la température pour le GdCOB et le YCOB sur les Figure 12 et Figure 13. Le coefficient thermique selon la direction cristallographique p noté α_p est alors calculé selon la formule

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}.$$

⁶ Nous remercions le Dr P. Deniard de l'institut des Matériaux de Nantes pour la réalisation des diagrammes de diffraction des rayons X en température.

G

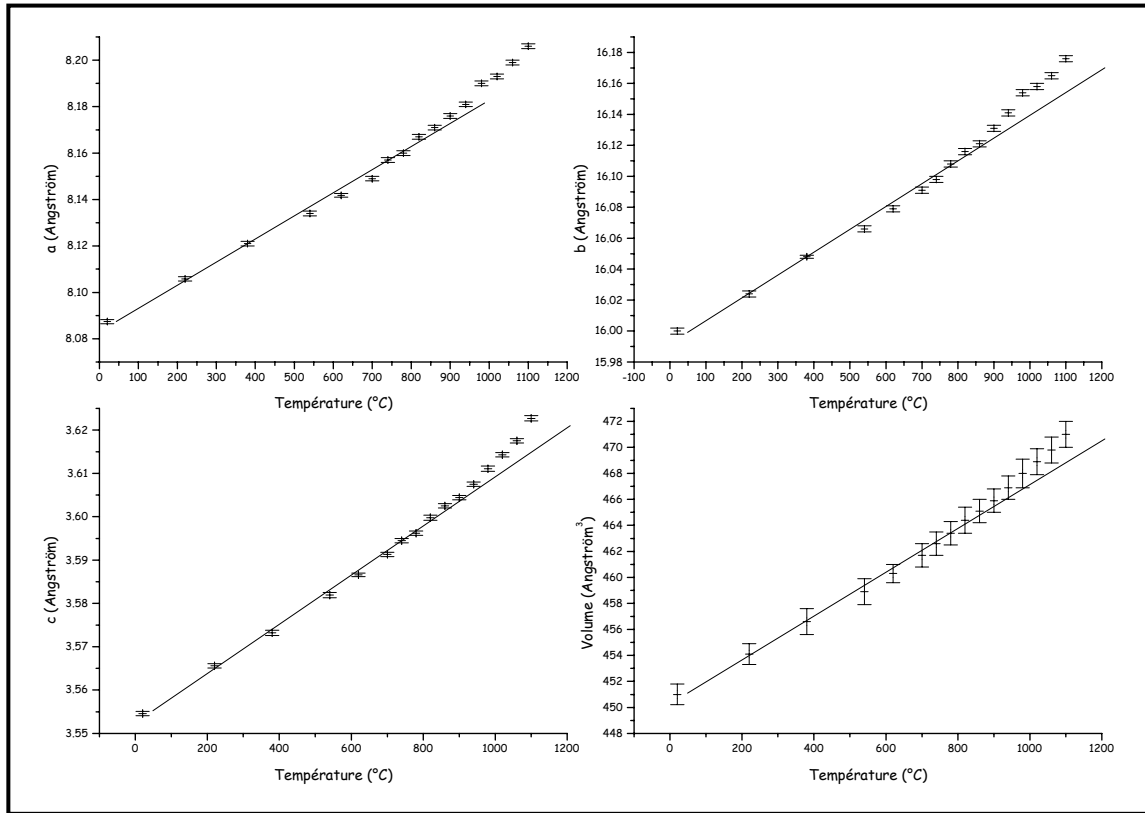


Figure 12: Paramètres de maille du GdCOB en fonction de la température.

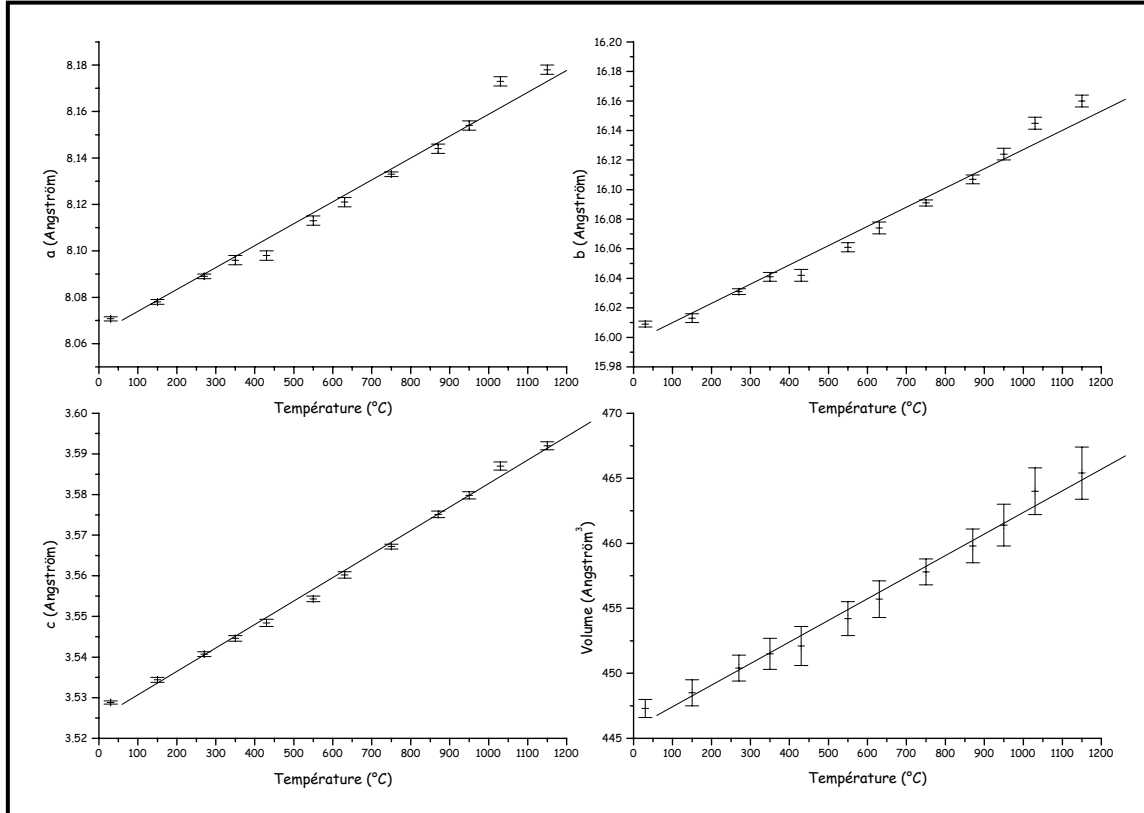


Figure 13: Paramètres de maille de YCOB en fonction de la température

A

Les coefficients de dilatation thermique du GdCOB ont été mesurés par ailleurs par dilatométrie sur monocristal selon les directions cristallographiques a, b et c. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 1000°C à 20°C/h. Les courbes ne sont pas présentées ici mais montrent aussi un très léger changement de pente à partir de 850°C. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont donc cohérents et donnés dans le Tableau 12.

Coefficients de dilatation (K ⁻¹)	Dilatométrie	Diffraction des rayons X en température	
		T<860°C	T>860°C
α_a	10,2.10 ⁻⁶	11,1(1).10 ⁻⁶	17,0(4).10 ⁻⁶
α_b	8,3.10 ⁻⁶	8,3(2).10 ⁻⁶	13,3(3).10 ⁻⁶
α_c	14,3.10 ⁻⁶	15,0(2).10 ⁻⁶	21,0(7).10 ⁻⁶

Tableau 12: Coefficients de dilatation thermiques du GdCOB.

Les coefficients de dilatation thermiques obtenus pour le YCOB sont regroupés dans le Tableau 13.

Coefficients de dilatation (K ⁻¹)	
α_a	$\alpha_a=11,6(1).10^{-6}$
α_b	$\alpha_b=8,1(2).10^{-6}$
α_c	$\alpha_c=15,8(2).10^{-6}$

Tableau 13: Coefficients de dilatation thermiques de YCOB.

Les coefficients de dilatation du YCOB et du GdCOB sont très voisins. La dilatation est plus importante selon les directions a et c que selon b (miroir perpendiculaire à b).

Conductivité thermique⁷.

Pour le GdCOB, des études de conductivité thermique ont été menées selon les directions cristallographiques X, Y et Z (qui seront définies ultérieurement) en utilisant une méthode dérivée de la technique de Cowan [21] selon laquelle la conductivité thermique κ =densité x chaleur spécifique (C_p) x diffusivité thermique (D) en fonction de la température [20].

- Chaleur spécifique C_p :

Elle a été déterminée par calorimétrie différentielle entre 20°C et 800°C

⁷ Ces mesures ont été sous traitées au CEA Saclay (DRN/DMT/SEMI/LEMA).

G

(rampe de température $3^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) sur un échantillon cylindrique issu d'un monocristal. La chaleur spécifique est donnée sur la Figure 14. La précision des mesures est de 3%. Entre 300°C et 500°C , le comportement expérimental est bien reproduit par un modèle de Debye. Avant 300°C , les données sont ajustées par un polynôme du troisième degré selon:

$$C_p = \sum a_i T^i \text{ avec } a_0 = 0,5661 \quad a_1 = 1,391 \cdot 10^{-3} \quad a_2 = 3,655 \cdot 10^{-6} \text{ et } a_3 = 4,51 \cdot 10^{-9}$$

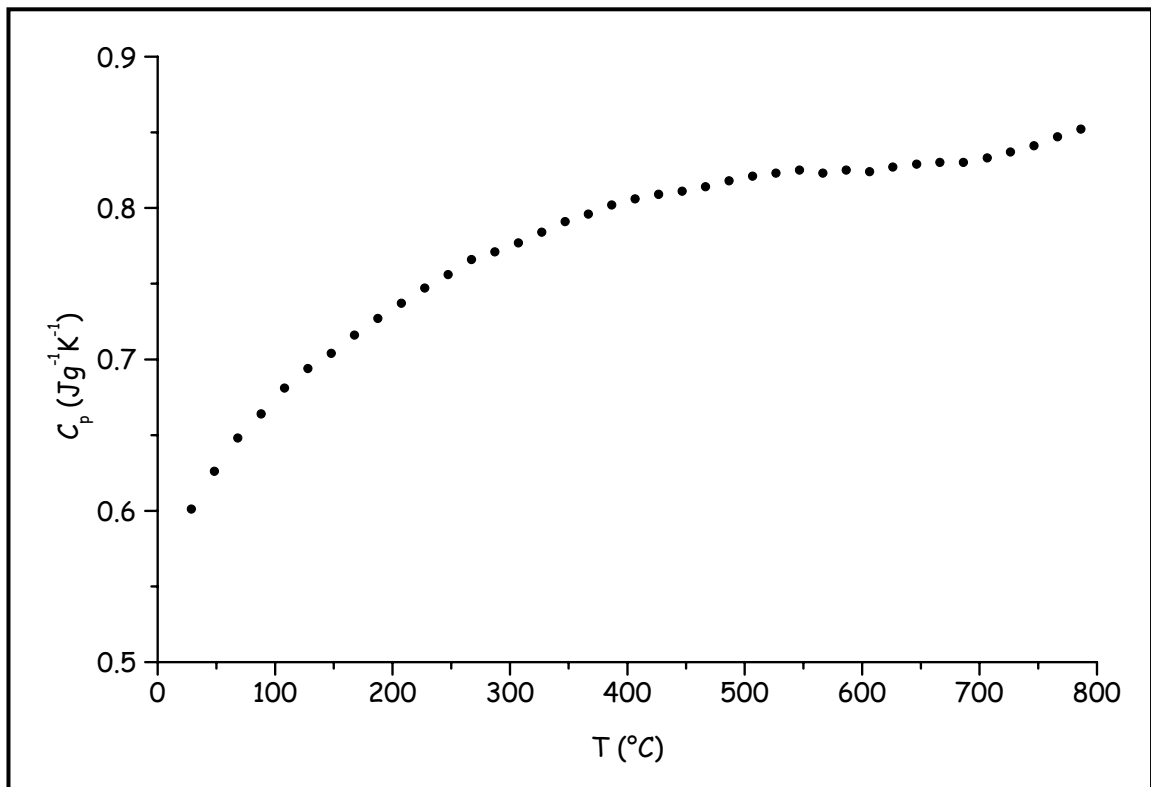


Figure 14: Evolution de la chaleur spécifique du GdCOB en fonction de la température.

- Diffusivité thermique D:

Elle a été obtenue par la méthode "flash laser". La face d'un disque mince du monocristal est soumise à une impulsion laser et l'évolution de la température sur la face arrière est analysée avec un thermocouple chromel-alumel. L'échantillon est placé dans un four pouvant atteindre 1000°C sous une atmosphère d'hélium afin de mesurer la diffusivité en fonction de la température. Du fait de la transparence des échantillons à la longueur d'onde de l'impulsion laser ($1,06 \mu\text{m}$), un traitement spécifique de la surface a été réalisé afin d'améliorer l'absorption de l'impulsion laser. Une couche de poudre de graphite couverte par une feuille d'or de $5 \mu\text{m}$ a été déposée sur la face de l'échantillon soumise à l'impulsion laser. Les valeurs de la diffusivité selon les trois directions cristallographiques sont obtenues avec une précision de 5%.

Le volume et le poids des échantillons permettent de définir une densité

A

moyenne expérimentale $d=3,70(2) \text{ gcm}^{-3}$. La conductivité thermique κ est obtenue avec une précision de 8% une fois corrigés les effets de la dilatation. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

T/°C	D/mm ² s ⁻¹	$\kappa//X$ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
14	0,982	2,173
24	1,123	2,539
51	0,938	2,227
80	0,812	2,016
151	0,835	2,237
201	0,820	2,277
253	0,702	2,009

T/°C	D/mm ² s ⁻¹	$\kappa//Y$ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
18	0,603	1,32
130,2	0,473	1,22
271,9	0,419	1,18

T/°C	D/mm ² s ⁻¹	$\kappa//Z$ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
16	0,917	2,401
72	0,758	1,880
121	0,683	1,799
172	0,656	1,807
223	0,650	1,852
252	0,618	1,789

Tableau 14: Diffusivité thermique D et conductivité thermique κ en fonction de la température selon les axes cristallographiques X, Y et Z.

La conductivité thermique est faible mais de l'ordre de grandeur d'autres borates non linéaires [20] (cf Tableau 15). Elle est plus élevée selon Z et X que selon Y et légèrement dépendante de la température. Cependant si la conductivité thermique est inférieure à celle du YAG:Nd ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$), elle est de l'ordre de 3 à 4 fois meilleure que celle d'un verre.

Matériau		Conductivité W/(mK)
Non linéaire	GdCOB	2,0
	BBO	1,6
	LBO	3,5
	KTP	3,0
Laser	YVO ₄	5,0
	YAG	10,0

Tableau 15: Conductivité thermique de matériaux non linéaires ou laser couramment employés.

B) Domaine de transparence des matériaux.

L'étude de la fenêtre de transparence d'un matériau pour l'ONL est très importante dans la mesure où le matériau doit être transparent à la longueur d'onde fondamentale mais aussi aux longueurs d'onde générées.

Les courbes de transmission ont été enregistrées avec un spectrophotomètre Ultraviolet-visible-proche infrarouge Cary 5E (Varian). Les échantillons de GdCOB et de YCOB sont des monocristaux de 5 mm d'épaisseur. Les spectres de transmission sont donnés sur la Figure 15.

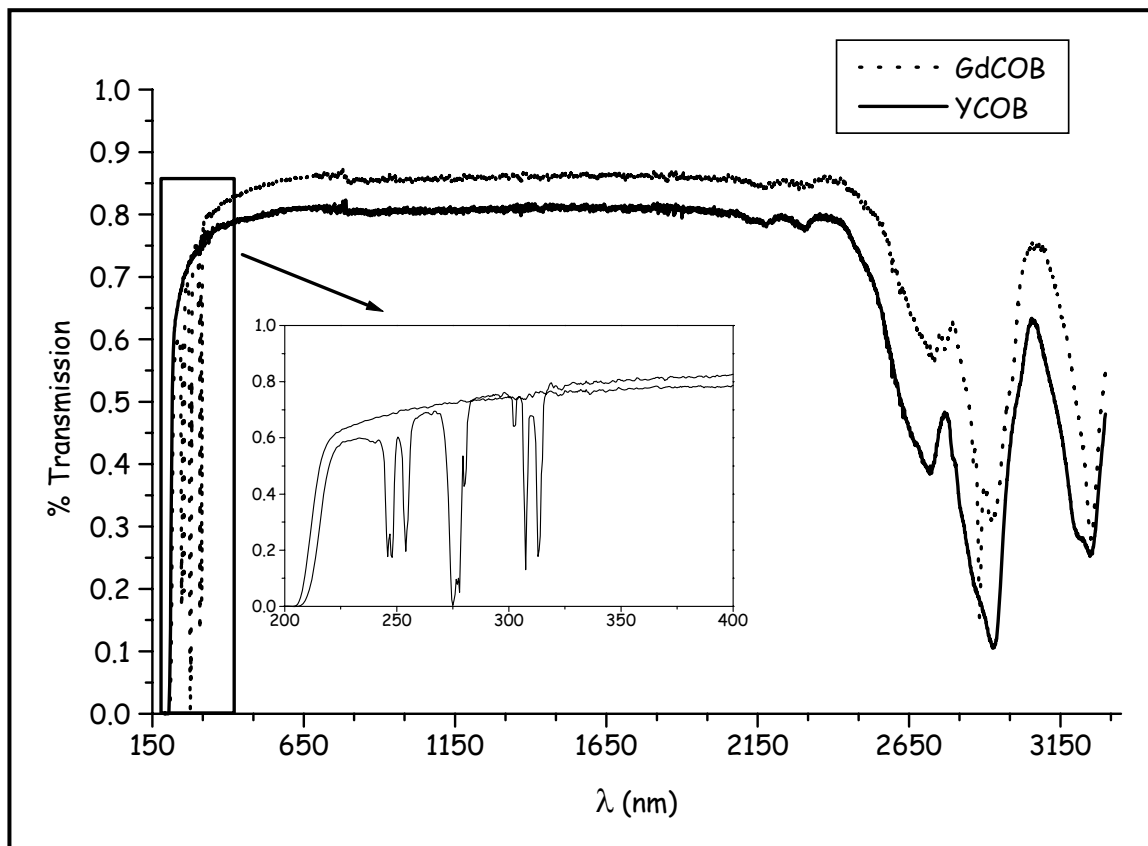


Figure 15: Spectres de transmission d'échantillon monocristallin de GdCOB et YCOB

A

Les deux échantillons présentent le même comportement dans l'infrarouge. La fenêtre de transparence du GdCOB peut être évaluée de 320 nm à 2400 nm. Dans la région de l'ultraviolet, on note trois bandes qui sont attribuées aux transitions d'absorption du gadolinium. Ainsi vers 240-260 nm le premier groupe est associé à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ ($J=9/2, 7/2, 5/2, 3/2$). Ensuite le groupe vers 270-285 nm est associé à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ ($J=7/2-17/2$). Finalement le dernier groupe vers 300-320 nm correspond à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ ($J=3/2, 5/2, 7/2$).

Le YCOB possède une fenêtre de transparence plus étendue notamment dans le domaine de l'ultraviolet. Ainsi la fenêtre de transparence est évaluée de 220 nm à 2400 nm.

Dans tous les cas les bandes d'absorption vers 2700 nm qui limitent la fenêtre de transparence dans l'infrarouge n'ont pas pu être clairement attribuées. Deux hypothèses peuvent toutefois être proposées:

1. Des fréquences de vibration dues à des groupements hydroxyles.
2. Des fréquences de vibration dues à des harmoniques des bandes de vibration des liaisons B-O.

On donne sur la Figure 16, un spectre Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) d'une pastille de GdCOB diluée dans du CsBr. Des harmoniques des fréquences de vibration des liaisons B-O ne peuvent pas être responsables des bandes d'absorption vers 2700 nm.

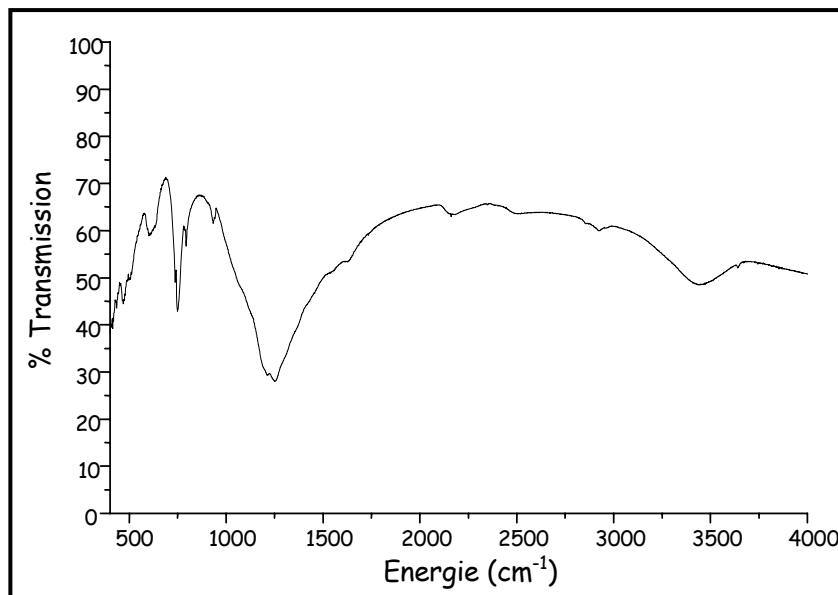


Figure 16: Spectre IRFT d'une pastille de GdCOB dans du CsBr.

Il reste alors l'hypothèse de groupements hydroxyles. Des traitements sous atmosphère contrôlée réductrice (Argon hydrogéné à 1000°C) ou oxydante (Oxygène à 900°C, 1100°C, 1300°C et 1400°C) pendant des durées croissantes (12 h,

G

puis 3,5 jours puis 1 semaine) sur des plaquettes monocristallines (section de 7x7 mm épaisseur de 1 mm) n'ont apporté aucune modification dans l'intensité de ces bandes.

Nous avons ensuite envisagé un frittage sous atmosphère oxydante. Les résultats nécessitent une méthode de caractérisation fiable. Nous avons choisi la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des frittés dans des pastilles de CsBr dans une cellule pouvant monter à 250°C sous un vide primaire dynamique ce qui permet de s'affranchir des groupements hydroxyyles liés à l'hydratation des composés (frittés et CsBr). L'exploitation reste délicate. Du fait des problèmes d'adaptation éventuelle de cette technique au milieu industriel, nous avons abandonné cette voie.

I-1-6 Conclusion

Nous avons montré que les composés de la structure LnCOB avec Ln=Gd ou Y ont une structure non centrosymétrique favorable pour la non linéarité d'ordre 2. Par ailleurs ces matériaux possèdent l'avantage de pouvoir être synthétisés sous forme de monocristaux de grandes dimensions et de bonne qualité cristalline par la technique Czochralski. Dans le cas du GdCOB, nous avons pu mener ces études assez loin [20], pour le YCOB certaines caractérisations restent à faire.

Nous allons maintenant nous attacher à décrire plus précisément les aspects concernant les propriétés optiques non linéaires.

I-2 Rappels sur l'Optique Non Linéaire (ONL)

Nous allons dans un premier temps présenter l'ONL en utilisant la polarisation induite par une onde électromagnétique traversant un milieu quelconque. Nous verrons en particulier comment un milieu non linéaire peut être la source de nouvelles fréquences. Pour se produire de manière efficace, ces processus physiques doivent respecter deux lois de conservation que nous détaillerons et nous verrons comment les cristaux peuvent être utilisés pour les satisfaire. Finalement, nous détaillerons tous les processus qui sont susceptibles d'influencer les performances non linéaires dans un milieu cristallin.

I-2-1 Généralités

A) Introduction

Avant la découverte du premier laser par Maimann et son équipe en 1960 (laser à rubis: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)[22], on ne pouvait pas imaginer l'interaction de la lumière avec elle-même. La modification de longueur d'onde ne pouvait se faire que par des phénomènes d'absorption et d'émission. Ce n'est qu'après l'invention du laser en 1961 que Franken [23] et ses collègues ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire. C'était la génération du second harmonique de l'émission laser du rubis par un cristal de quartz.

En effet seule la forte intensité lumineuse produite lors de l'émission stimulée peut permettre l'observation de ces effets non linéaires. Dans le cadre de l'expérience de Franken le flux lumineux à la longueur d'onde fondamentale était d'environ 10 MW.cm^{-2} après focalisation.

Qu'entend-on par phénomène d'optique non linéaire? Lorsqu'un milieu non linéaire est soumis à une onde électromagnétique intense comme un rayonnement laser, la lumière peut provoquer des variations des propriétés optiques du milieu et conduire à des changements de fréquence. La polarisation induite dans le milieu lors du passage d'une onde électromagnétique n'est plus linéaire. Pour un phénomène linéaire la polarisation induite a pour expression [24]:

$$P_i(t) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(t) \quad \text{Eq. I-1}$$

où $P_i(t)$ est la $i^{\text{ème}}$ composante de la polarisation induite (on choisit un repère orthonormé xyz), ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\chi_{ij}^{(1)}$ est la susceptibilité électrique linéaire du milieu et $E_j(t)$ est la composante selon j du champ électrique de l'onde incidente.

On peut traduire la réponse du milieu par un développement en série de Taylor de cette polarisation induite.

$$P_i(t) = \varepsilon_0 \left[\sum_m \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_m, t) + \sum_{mn} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_m, t) E_k(\omega_n, t) + \sum_{mnp} \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_m, t) E_k(\omega_n, t) E_l(\omega_p, t) \right] \quad \text{Eq. I-2}$$

Les variables ont le même sens que précédemment et $\chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires d'ordre 2 et 3 respectivement (tenseur du deuxième et troisième ordre). Nous allons nous intéresser dans la suite de ce mémoire plus particulièrement aux non linéarités d'ordre 2 appelées aussi effets non linéaires du $\chi^{(2)}$ ou quadratiques.

G

Pour comprendre l'importance de la polarisation dans ces processus non linéaires, on peut utiliser l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non linéaire [24]:

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c_0^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad \text{Eq. I-3}$$

où n est l'indice de réfraction du milieu à la longueur d'onde donnée et c_0 la vitesse de la lumière dans le vide. On voit donc qu'une polarisation dépendante du temps peut être source d'une nouvelle onde électromagnétique et que toutes deux sont couplées. Nous allons voir que la fréquence de l'onde peut être modifiée par la traversée du milieu non linéaire.

Il est nécessaire à ce stade de comprendre que les phénomènes non linéaires sont fondamentalement différents de l'effet laser. Dans le cas de l'ONL, les ondes électromagnétiques sont couplées par la susceptibilité non linéaire réelle du milieu et les états excités mis en jeu sont virtuels. L'effet laser met en jeu des phénomènes d'absorption et d'émission. La susceptibilité est alors complexe mais les états excités mis en jeu sont bien réels.

B) Cas d'une interaction à trois ondes

Examinons plus particulièrement les phénomènes susceptibles de se produire lors de la traversée d'un milieu non linéaire par deux ondes électromagnétiques [24]. En se limitant à la polarisation non linéaire induite du deuxième ordre:

$$P_{(2)i}(t) = \epsilon_0 \sum_{mn} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_m, t) E_k(\omega_n, t) \quad \text{Eq. I-4}$$

Les indices ijk indiquent les directions d'un trièdre orthonormé (xyz). Les ondes électromagnétiques peuvent être représentées par:

$$\vec{E}(\omega_m, t) = \vec{E}(\omega_m) e^{-j\omega_m t} + \vec{E}^*(\omega_m) e^{j\omega_m t} \quad \text{Eq. I-5}$$

avec $\vec{E}^*(\omega_m)$ l'amplitude complexe du champ électrique. Cette façon d'écrire l'onde incidente assure que le champ électrique mesurable reste réel. Si on représente $\vec{E}^*(\omega_m) e^{j\omega_m t}$ par $\vec{E}(-\omega_m) e^{-j(-\omega_m)t}$, on peut exprimer la polarisation réelle en fonction des amplitudes complexes du champ électrique:

$$P_{(2)i}(t) = \epsilon_0 \sum_{mn} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_m) e^{-j\omega_m t} E_k(\omega_n) e^{-j\omega_n t} \quad \text{Eq. I-6}$$

où m et n prennent des valeurs négatives mais non nulles. Supposons pour simplifier que le milieu est isotrope, $\chi_{ijk}^{(2)}$ devient scalaire et on a:

$$P_{(2)i}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \sum_{mn} E_j(\omega_m, t) E_k(\omega_n, t) \quad \text{Eq. I-7}$$

A

Voyons ce que devient une telle expression lorsque deux ondes planes de fréquence ω_1 et ω_2 se propagent dans le milieu.

$$\begin{aligned}
 P_{(2)i}(\omega_1, \omega_2, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left\{ E_i^2(\omega_1, t) + 2E_i(\omega_1, t) \cdot E_i(\omega_2, t) + E_i^2(\omega_2, t) \right\} \\
 &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left\{ E_i^2(\omega_1) e^{-j2\omega_1 t} + E_i^2(\omega_2) e^{-j2\omega_2 t} + \text{c.c.} \right. \\
 &\quad + 2E_i^2(\omega_1) + 2E_i^2(\omega_2) \\
 &\quad + 2E_i(\omega_1) E_i(\omega_2) e^{-j(\omega_1 + \omega_2)t} + \text{c.c.} \\
 &\quad \left. + 2E_i(\omega_1) E_i^*(\omega_2) e^{-j(\omega_1 - \omega_2)t} + \text{c.c.} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. I-8}$$

où le terme c.c. désigne le complexe conjugué.

Nous voyons donc que quatre processus distincts peuvent intervenir. Les termes $E_i^2(\omega_1) e^{-j2\omega_1 t}$ et $E_i^2(\omega_2) e^{-j2\omega_2 t}$ sont responsables de la génération du second harmonique (GSH, SHG pour Second Harmonic Generation en anglais) des ondes de fréquence ω_1 et ω_2 respectivement. C'est le doublage de fréquence. Les termes $E_i^2(\omega_1)$ et $E_i^2(\omega_2)$ conduisent à la rectification optique: on génère ainsi un champ électrique constant à partir d'un champ alternatif. Le terme en $\omega_1 + \omega_2$ correspond à la génération de somme de fréquence (GSF, SFG pour Sum Frequency Generation en anglais). On peut considérer que la génération du second harmonique est le cas particulier de la génération de somme de fréquence lorsque $\omega_1 = \omega_2$. Enfin le terme en $\omega_1 - \omega_2$ décrit la génération de différence de fréquence (GDF, DFG pour Difference Frequency Generation en anglais). On voit donc comment un milieu non linéaire peut modifier la fréquence des ondes qui le traversent.

Un phénomène particulièrement intéressant, basé sur la somme de fréquence, est l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO). En effet les trois ondes interagissent entre elles et rien a priori n'interdit le processus suivant: une onde à la fréquence ω_p appelée pompe peut générer deux ondes aux fréquences ω_s (appelée signal) et ω_i (appelée idler) vérifiant $\omega_p = \omega_s + \omega_i$. Ce phénomène est très intéressant car n'importe quel couple (ω_s, ω_i) vérifiant l'égalité précédente peut être généré. On accède donc ainsi à partir d'une seule longueur d'onde à toute une gamme accordable de longueurs d'ondes strictement supérieures à la longueur d'onde de pompe.

Tous ces processus n'auront pas lieu simultanément en général. Seul se produira celui qui, comme nous le verrons dans la partie suivante, conservera à la fois l'énergie et la quantité mouvement.

Revenons maintenant sur le cas général de la somme de fréquence. La différence de fréquence se traite d'une façon similaire. Deux ondes de fréquence ω_1, ω_2 vont traverser un milieu non linéaire et interagir avec lui pour donner naissance à une troisième onde de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Deux façons d'appréhender le phénomène sont présentées sur la Figure 17.

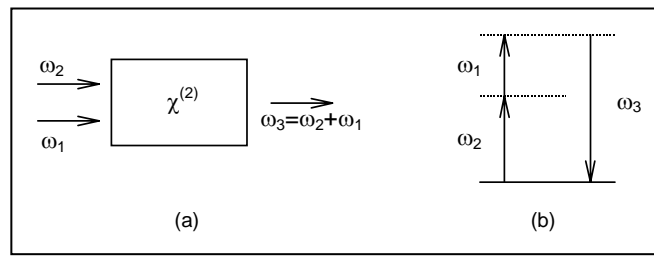


Figure 17: Schématisation de la somme de fréquence: (a) du point de vue du matériau (b) d'un point de vue énergétique.

On rappelle que les niveaux d'énergie représentés sont virtuels. Le milieu ne peut y rester qu'un temps limité par le principe d'incertitude d'Heisenberg. On peut estimer la durée de vie de ces niveaux de l'ordre de la femtoseconde, ce qui est instantané par rapport aux périodes des rayonnements visibles.

C) Lois de conservation

Pour se produire, ces processus doivent vérifier deux conditions qui sont la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité mouvement. C'est ce qu'on appelle la condition d'accord des phases⁸. En effet si l'on reprend la représentation de l'onde plane en $\vec{E} = E_0 e^{-j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + c.c.$, on voit bien que la conservation de l'énergie représente l'accord de phase temporel et la conservation de la quantité mouvement l'accord de phase spatial.

La conservation de l'énergie $E = \eta\omega$ se traduit par:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad \text{Eq. I-9}$$

La conservation de la quantité mouvement $\vec{p} = \eta\vec{k}$ se traduit par:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$$

avec

$$\vec{k}_i = \vec{k}(\omega_i) \quad \text{Eq. I-10}$$

Cette relation est vectorielle et conduit à deux solutions: soit un accord de phase spatial non colinéaire [25], soit un accord de phase colinéaire. Seul ce dernier sera considéré ici puisque c'est le seul qui permette une interaction sur une longueur importante.

On projette donc la relation sur la direction de propagation des ondes et

⁸ Le terme exact est bien accord **des phases** puisqu'il faut satisfaire les deux lois de conservation. Dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons l'abus de langage courant qui consiste à employer le terme d'accord **de phase**.

A

sachant que $\|k(\omega)\| = n(\omega)\omega / c$, avec $n(\omega)$ l'indice de réfraction à la fréquence ω et c la vitesse de la lumière dans le vide, on a:

$$n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2 = n(\omega_3)\omega_3$$

Remplaçons ω_3 par $\omega_1 + \omega_2$, on a:

$$[n(\omega_1) - n(\omega_3)]\omega_1 + [n(\omega_2) - n(\omega_3)]\omega_2 = 0$$

Or la plupart des milieux ont une dispersion normale: la variation de l'indice de réfraction avec la fréquence est monotone ($n(\omega)$ croît avec ω). Les deux différences d'indices ont le même signe (négatif) et par conséquent cette relation ne peut pas être vérifiée dans un milieu isotrope. On en déduit donc qu'il ne peut y avoir d'interactions non linéaires efficaces dans les milieux isotropes.

Différentes techniques ont été proposées pour satisfaire la condition de conservation de la quantité mouvement:

1) En 1962, Giordmaine et Maker [26, 27] proposent d'utiliser la biréfringence d'un milieu dispersif pour réaliser la condition d'accord de phase.

2) On peut également utiliser des guides d'ondes.

3) Ces dernières années est apparue une technique très séduisante qui utilise la polarisation périodique dans des milieux ferroélectriques [28, 29] (cas du KTP, et du niobate de lithium LiNbO_3 PPLN).

4) Enfin soulignons également l'utilisation de structures à biréfringence artificielle à base de GaAs/AlOx [30].

Dans notre cas, c'est la biréfringence de monocristaux inorganiques qui permet de réaliser l'accord de phase. La structure des cristaux peut être décrite par les 230 groupes d'espace. Si on prend en compte les éléments de symétrie, ces 230 groupes d'espace peuvent être classés en 32 classes cristallines réparties en 7 systèmes cristallins (par ordre de symétrie croissante triclinique, monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique, quadratique, hexagonal et cubique). Parmi ces 32 classes cristallines, 11 peuvent être éliminées car elles ont un centre de symétrie⁹.

Il reste donc 21 classes cristallines potentiellement intéressantes. On peut

⁹ On peut montrer facilement [24] que la présence d'un centre de symétrie entraîne l'absence de phénomènes non linéaires d'ordre pair donc a fortiori d'ordre 2.

G

classer les systèmes cristallins suivant les éléments de symétrie présents en trois groupes:

Groupe I: Les cristaux dans lesquels trois directions cristallographiquement équivalentes mutuellement perpendiculaires peuvent être choisies. C'est le système cubique (23, 432, $\bar{4}3m$). Les cristaux sont optiquement isotropes. Un seul indice de réfraction suffit à les caractériser.

Groupe II: Les cristaux n'appartenant pas au groupe I et dans lesquels il existe un élément de symétrie d'ordre supérieur aux autres (3, 4 ou 6). Ce sont les systèmes rhomboédrique¹⁰ (axe 3), quadratique (axe 4) et hexagonal (axe 6). Ces cristaux sont dits optiquement uniaxes. Deux indices de réfraction sont nécessaires afin de les caractériser entièrement.

Groupe III: Les cristaux ne rentrant pas dans les deux catégories précédentes. Les seuls éléments de symétrie sont au plus des miroirs ou des axes d'ordre 2. Ce sont les systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique. Ces cristaux sont dits optiquement biaxes. Trois indices de réfraction sont nécessaires à leur caractérisation.

Nous allons maintenant étudier la propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope uniaxe ou biaxe afin de déterminer la direction à utiliser pour réaliser la conservation de la quantité de mouvement.

I-2-2 Propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope.

A) Généralités

Pour étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu quelconque, on utilise les équations de Maxwell dans un milieu homogène, non conducteur ($\sigma=0$) et nous supposons que le milieu est magnétiquement isotrope (dans tous les cas l'anisotropie magnétique a une faible influence pour les phénomènes optiques et peut être négligée). On pourra se rapporter avec profit aux références [31, 32]

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0,\end{aligned}\tag{Eq. I-11}$$

De plus on a les relations (dites constitutives) suivantes:

¹⁰ Aussi appelé trigonal.

A

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \text{ et } \vec{B} = \mu \vec{H}$$

où $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_{ij}^{(1)})$ et $\mu = \mu_0(1 + \mu_m) \approx \mu_0$.

Un cristal est défini par son repère cristallographique qui représente la maille élémentaire. Ce repère n'est pas toujours orthogonal. Par ailleurs, si on examine le vecteur déplacement électrique \vec{D} , on voit qu'il est relié au champ électrique par un tenseur d'ordre deux que l'on peut noter ϵ_{ij} . Ce tenseur peut être diagonalisé. Le système orthogonal où le tenseur est diagonal sera noté par la suite (XYZ) et appelé repère cristallographique. Ce repère n'est pas, dans le cas général, confondu avec le repère cristallographique.

La première chose que nous apporte l'étude des équations de Maxwell dans un milieu anisotrope est qu'en général, les vecteurs \vec{D} et \vec{E} ne sont pas colinéaires. On peut également montrer que le front d'onde (direction de propagation définie par le vecteur unitaire s) et le front d'énergie (défini par le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$, de vecteur unitaire t) se propagent selon des directions différentes. Les différentes orientations sont résumées sur la Figure 18 [32].

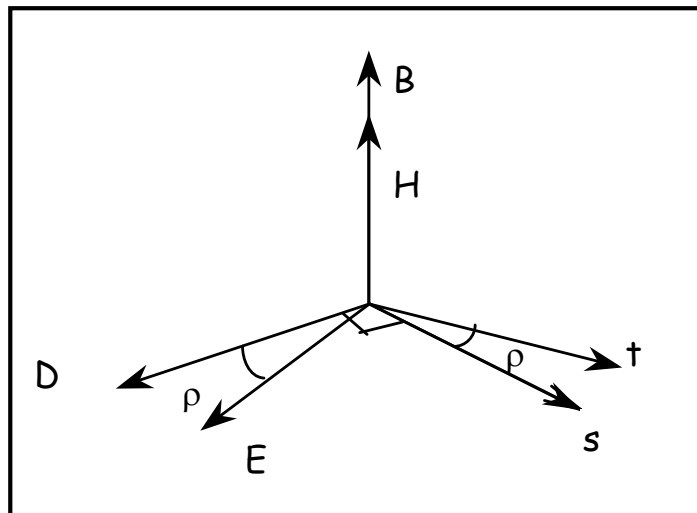


Figure 18: Orientation relative des vecteurs B, H, D, E, s et t

Désormais, nous nous placerons dans le repère cristallographique, et on définira la direction de propagation s par deux angles (θ, φ) explicités sur la Figure 19.

G

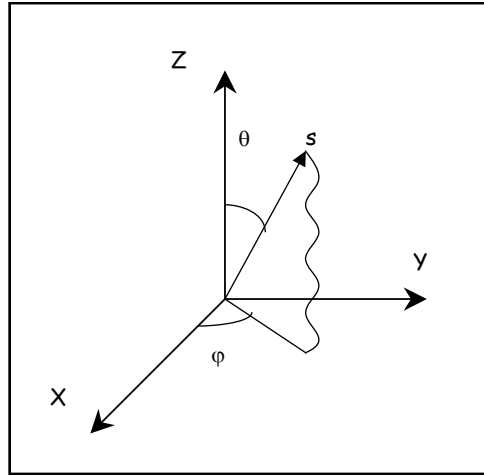


Figure 19: Définition du repère cristallographique X, Y, Z et des angles associés

Les équations de Maxwell sont utilisées pour établir une relation très utile dans le calcul de l'indice de réfraction n dans une direction (θ, φ) . C'est l'équation de Fresnel [31, 32]:

$$\frac{s_X^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_X^2}} + \frac{s_Y^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_Y^2}} + \frac{s_Z^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_Z^2}} = 0$$

$$s_X = \cos \varphi \sin \theta,$$

$$s_Y = \sin \varphi \sin \theta,$$

$$s_Z = \cos \theta.$$

Eq. I-12

Cette équation est quadratique en n^2 . Par conséquent, à chaque direction de propagation s correspondent deux valeurs d'indices donc deux vitesses de propagation du front d'onde. On peut en outre montrer le résultat important suivant [32]: dans une direction quelconque d'un milieu anisotrope se propagent deux ondes planes monochromatiques polarisées linéairement et dont les directions de polarisation sont orthogonales entre elles. Ainsi, pour une direction de propagation quelconque dans un milieu non linéaire, il existe deux directions perpendiculaires entre elles qui constituent les lignes neutres. Une onde se propageant selon une direction quelconque et polarisée linéairement selon les lignes neutre de cette direction se propagera dans le milieu en conservant sa polarisation d'où le nom de lignes neutres pour ces directions de polarisation.

De nombreux résultats sont déduits de constructions géométriques. Les composantes du vecteur déplacement électrique D dans le repère cristallographique vérifient l'équation d'un ellipsoïde:

$$\frac{D_X^2}{n_X^2} + \frac{D_Y^2}{n_Y^2} + \frac{D_Z^2}{n_Z^2} = 1$$

Eq. I-13

A

Soit s une direction quelconque de propagation. Si on trace un plan orthogonal à s et passant par l'origine, son intersection avec l'ellipsoïde est une ellipse dont les demi axes sont inversement proportionnels à la vitesse de propagation et dont les directions sont les directions de vibration de D .

Comme les demi axes d'une ellipse sont perpendiculaires on retrouve le fait que les deux directions de vibration de D et s forment un trièdre orthogonal.

Un ellipsoïde possède deux sections circulaires $C1$ et $C2$ passant par son centre. Les normales $N1$ et $N2$ à ces directions se trouvent dans le même plan que les axes principaux le plus long et le plus court (Z et X) de l'ellipsoïde. Ces deux normales sont appelées axes optiques. Comme les sections $C1$ et $C2$ sont circulaires (et de même rayon), les directions $N1$ et $N2$ sont telles qu'il y a une seule vitesse de propagation selon elles : D peut vibrer selon n'importe quelle direction perpendiculaire à $N1$ ou $N2$.

B) Quelques définitions d'optique cristalline

Nous allons donner maintenant quelques définitions concernant les cristaux uniaxes et biaxes [33]. On peut caractériser un milieu anisotrope par l'ellipsoïde des indices. On distinguera trois cas selon le groupe du cristal.

Pour **les cristaux isotropes (groupe I)**: l'ellipsoïde des indices est une sphère de rayon n . Un seul indice caractérise ce milieu.

Pour **les cristaux uniaxes (groupe II)**: l'ellipsoïde des indices est un ellipsoïde de révolution. Par convention, on oriente l'axe de révolution selon Z . Cet axe particulier est appelé axe optique. Le plan principal est le plan formé par la direction de propagation et l'axe Z . Lorsqu'une onde est polarisée perpendiculairement au plan principal, elle est appelée onde ordinaire (notée o). Sa vitesse de propagation (donc l'inverse de l'indice) est constante quelle que soit la direction de propagation et vaut $v_o=c/n_o$. L'indice o est mis pour "ordinaire".

Si maintenant l'onde est polarisée dans le plan principal, sa vitesse dépend de la direction de propagation qui fait un angle θ par rapport à l'axe optique. Cette variation est représentée par une ellipse dont les demi axes valent respectivement v_o et $v_e=c/n_e$. Une telle onde est qualifiée d'extraordinaire (d'où l'indice e).

On voit que deux indices caractérisent entièrement un cristal uniaxe. Par définition, on dit que le cristal est uniaxe négatif (positif) si $n_o > (<) n_e$.

Pour **les cristaux biaxes (groupe III)**: l'ellipsoïde des indices n'est plus de révolution. Dans tout ellipsoïde, il existe deux directions particulières telles que la section d'un plan (qui leur est perpendiculaire) avec l'ellipsoïde soit un cercle. De

G

plus, ces deux directions sont coplanaires avec le plan formé par les demi axes le plus court et le plus long. Selon ces directions, la vitesse de propagation d'une onde est constante et ne dépend pas de sa polarisation. Par analogie avec les uniaxes on appelle ces deux directions les axes optiques du cristal. C'est de là que vient la dénomination biaxe pour ces cristaux. On appelle $2V_z$, l'angle formé par les deux axes optiques. Il faut souligner que la direction de ces axes optiques n'est pas fixe mais varie avec la longueur d'onde.

A part le cas de la propagation selon les axes optiques, une direction de propagation quelconque est caractérisée par deux directions polarisées linéairement perpendiculaires entre elles et par deux vitesses de propagation. Par définition, un cristal biaxe est dit positif (négatif) si la bissectrice de l'angle aigu entre les deux axes optiques coïncide avec n_{\max} (n_{\min}).

Dans le cas particulier où la propagation a lieu dans les plans principaux (XY, YZ ou ZX), on peut considérer un cristal biaxe comme un cristal uniaxe où l'axe "optique" serait respectivement Z, X ou Y.

Le cristal uniaxe est donc un cas particulier du cristal biaxe où les deux axes optiques seraient confondus en un seul avec la même orientation pour toutes les longueurs d'onde.

I-2-3 Paramètres intervenant dans une interaction non linéaire.

Pour les phénomènes intervenant en ONL qui sont susceptibles de déterminer l'efficacité de la conversion de fréquence, les paramètres peuvent être classés en deux catégories:

1. Les paramètres purement non linéaires,
2. Les paramètres d'usage.

Les premiers déterminent les performances que l'on peut attendre d'un matériau. Les seconds rendront possible le développement industriel d'un matériau non linéaire.

A) Les paramètres non linéaires

On classera dans ce groupe l'accord de phase, la susceptibilité non linéaire, le walk-off et les acceptances spectrales, thermiques et angulaires que nous allons examiner successivement. On peut montrer que dans le cas d'un milieu idéal, avec des ondes planes et en supposant que la puissance convertie reste faible, le rendement de conversion pour la GSH est défini par [34]:

$$\eta_{2\omega} = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \eta_{2\omega}^0 \times \frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2}$$
$$\eta_{2\omega}^0 = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 I_{\omega}^2}{\epsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega} c \lambda_{\omega}^2} \text{ (SI)}$$
Eq. I-14

A

où P_i représente la puissance de l'onde à la fréquence i , n_i représente l'indice de réfraction de l'onde à la fréquence i , c est la vitesse de la lumière, L la longueur du milieu non linéaire traversé, d_{eff} la susceptibilité non linéaire effective, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, λ_ω la longueur d'onde de la radiation à la fréquence ω , I_ω est le flux de l'onde à la fréquence ω . Δk représente le désaccord de phase et a été défini plus haut. Des lois semblables existent pour les autres phénomènes non linéaires.

Les effets non linéaires seront donc d'autant plus importants que le terme d_{eff} est grand, que la longueur est importante et que le sinus cardinal au carré est grand.

A-1) L'accord de phase:

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, nous avons utilisé la biréfringence des milieux anisotropes pour réaliser l'accord de phase.

La variation en sinus cardinal au carré de la quantité $\Delta kL/2$ montre que l'influence du désaccord de phase est très importante. Cette fonction est représentée sur la Figure 20.

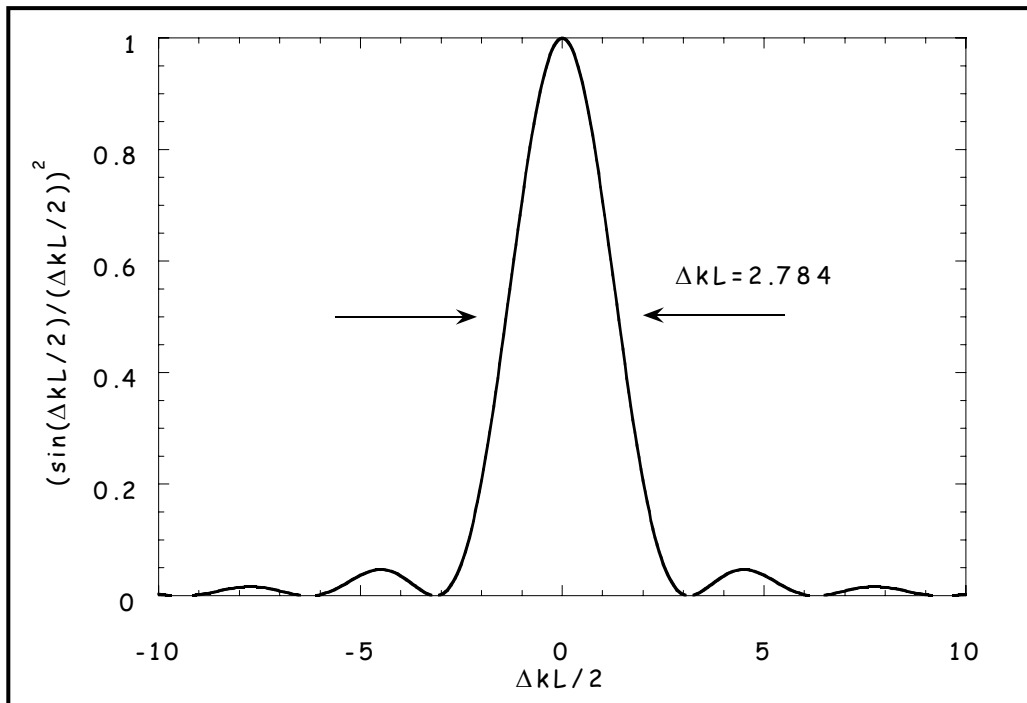


Figure 20: Représentation de la fonction sinus cardinal au carré.

La distance sur laquelle cette fonction atteint une valeur nulle est définie comme étant la longueur de cohérence et est donnée par:

G

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|} \quad \text{Eq. I-15}$$

Cette longueur s'interprète de la façon suivante [34]:

A cause de la différence de vitesse de phase des ondes à la fréquence fondamentale et à la fréquence double, le transfert d'énergie de l'onde à la fréquence fondamentale vers l'onde à la fréquence double varie lors de la propagation. Après une distance égale à L_c , la différence de phase entre les deux ondes est de $\pi/2$. Au delà, donc pour une distance parcourue comprise entre L_c et $2L_c$, l'énergie est transférée du second harmonique vers l'onde fondamentale. Ainsi lors de la propagation des ondes dans le milieu non linéaire, l'énergie est transférée de l'onde fondamentale vers le second harmonique, puis du second harmonique vers l'onde fondamentale à chaque longueur de cohérence.

Un petit calcul montre l'importance cruciale de l'accord de phase. Pour un cristal de 1 cm de longueur, $\Delta kL=5$ implique que $\Delta k=5 \text{ cm}^{-1}$. Or pour une longueur d'onde caractéristique ($k \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$), un désaccord de phase de seulement $\Delta k/k \sim 3 \cdot 10^{-4}$ suffit à réduire d'un facteur 20 le rendement de conversion par rapport au cas où l'accord de phase est réalisé.

Nous avons vu que deux ondes monochromatiques de fréquences différentes et de polarisation orthogonale, se propageant suivant une direction particulière sont susceptibles d'avoir même vitesse de phase. Nous allons voir comment déterminer cette direction particulière [35, 36, 37, 38].

Considérons le cas général d'une interaction linéaire d'ordre 2 à trois ondes notées 1, 2 et 3. Chacune de ces ondes de longueur d'onde λ_i ($i=1, 2, 3$ et telles que $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$) se propagent avec un vecteur d'onde \vec{k}_i ($i=1, 2, 3$). La conservation de la quantité mouvement se traduit par:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$$

où

$$\begin{aligned} \vec{k}_i(\lambda_i, \theta, \varphi) &= \frac{\omega_i}{c} n(\lambda_i, \theta, \varphi) \vec{\xi}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{2\pi}{\lambda_i} n(\lambda_i, \theta, \varphi) \vec{\xi}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

Eq. I-16

avec $n(\lambda_i, \theta, \varphi)$ l'indice de réfraction à la longueur d'onde λ_i dans la direction $\vec{\xi}(\theta, \varphi)$.

La conservation de l'énergie impose:

$$\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$$

A

Nous ne considérons ici que l'accord de phase colinéaire. En se plaçant à température constante, la conservation de la quantité de mouvement dans la direction $\hat{s}(\theta, \varphi)$ s'écrit:

$$\frac{n_3(\lambda_3, \theta, \varphi)}{\lambda_3} = \frac{n_2(\lambda_2, \theta, \varphi)}{\lambda_2} + \frac{n_1(\lambda_1, \theta, \varphi)}{\lambda_1} \quad \text{Eq. I-17}$$

Par ailleurs les indices $n_i(\lambda_i, \theta, \varphi)$ doivent satisfaire l'équation de Fresnel:

$$\frac{s_x^2}{n_i^{-2}(\lambda_i, \theta, \varphi) - n_{Xi}^{-2}(\lambda_i)} + \frac{s_y^2}{n_i^{-2}(\lambda_i, \theta, \varphi) - n_{Yi}^{-2}(\lambda_i)} + \frac{s_z^2}{n_i^{-2}(\lambda_i, \theta, \varphi) - n_{Zi}^{-2}(\lambda_i)} = 0 \quad \text{Eq. I-18}$$

où

$$\begin{aligned} s_x^2 &= \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \\ s_y^2 &= \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \\ s_z^2 &= \cos^2 \theta \end{aligned}$$

Eq. I-19

sont les cosinus directeurs du vecteur unitaire $\hat{s}(\theta, \varphi)$

n_{Xi} , n_{Yi} , n_{Zi} représentent les indices principaux

Posons: $x = n_i^{-2}$
 $a_i = n_{Xi}^{-2}$ $b_i = n_{Yi}^{-2}$ $c_i = n_{Zi}^{-2}$

alors l'équation de Fresnel devient:

$$x^2 + B_i x + C_i = 0$$

avec $B_i = -[s_x^2(b_i + c_i) + s_y^2(a_i + c_i) + s_z^2(b_i + a_i)]$
 $C_i = s_x^2 b_i c_i + s_y^2 a_i c_i + s_z^2 b_i a_i$

Les deux solutions réelles de cette équation sont:

$$n^\mu(\lambda_i, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{-B_i \pm \sqrt{B_i^2 - 4C_i}}} \quad \text{Eq. I-20}$$

avec $n^+(\lambda_i, \theta, \varphi) > n^-(\lambda_i, \theta, \varphi)$. L'exposant μ est appelé signe optique de l'indice de réfraction.

On retrouve le fait que pour une direction donnée, il y a deux valeurs d'indice différentes. Les vecteurs champs électriques \vec{E}^+ et \vec{E}^- associés aux indices n^+ et n^- sont calculés à partir de l'équation de propagation projetée sur XYZ. On obtient:

$$\begin{aligned} \frac{E_p^+}{n^{+2}} &= \frac{s_p(s_x E_x^+ + s_y E_y^+ + s_z E_z^+)}{n^{+2} - n_p^2} \\ \frac{E_p^-}{n^{-2}} &= \frac{s_p(s_x E_x^- + s_y E_y^- + s_z E_z^-)}{n^{-2} - n_p^2} \end{aligned} \quad \text{Eq. I-21}$$

G

avec $p=x, y, z$

La dispersion des indices détermine le nombre de combinaisons possibles vérifiant la relation d'accord de phase. Par exemple, prenons la condition d'accord de phase dans laquelle λ_3 est remplacé par son expression tirée de la conservation de l'énergie. On a alors:

$$\frac{n_3 - n_2}{n_1 - n_3} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

Le terme de droite nécessairement positif entraîne les inégalités suivantes.

$$n_1 > n_3 > n_2$$

$$\text{ou } n_2 > n_3 > n_1$$

Par ailleurs si le milieu est à dispersion normale, et sachant que $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$, on a forcément:

$$n_3^+ > n_2^+ > n_1^+$$

$$n_3^- > n_2^- > n_1^-$$

Il n'existe donc que trois solutions vérifiant la condition d'accord de phase:

$$\frac{n_3^-}{\lambda_3} = \frac{n_2^-}{\lambda_2} + \frac{n_1^+}{\lambda_1}$$

$$\frac{n_3^-}{\lambda_3} = \frac{n_2^+}{\lambda_2} + \frac{n_1^-}{\lambda_1}$$

$$\frac{n_3^-}{\lambda_3} = \frac{n_2^+}{\lambda_2} + \frac{n_1^+}{\lambda_1}$$

Chaque relation d'accord de phase sera donc satisfaite pour une unique configuration de polarisation. On peut alors définir un état de polarisation ordinaire symbolisé par (o) et un état de polarisation extraordinaire symbolisé par (e). On parle d'accord de phase de type I si les deux ondes fondamentales ont le même signe optique (directions de polarisation parallèles) et d'accord de phase de type II si le signe optique des ondes fondamentales est différent (directions de polarisation perpendiculaires). La correspondance entre le signe optique de l'indice et l'état de polarisation de chaque onde dépend du type de cristal (uniaxe ou biaxe) et va être détaillée maintenant.

Cas des cristaux uniaxes:

Dans les cristaux uniaxes, il y a toujours une correspondance directe entre le repère cristallographique (a, b, c) et le repère cristallographique (X, Y, Z) [39]. On a:

A

$$n_x = n_y = n_o$$

$$n_z = n_e$$

Dans un cristal uniaxe négatif (resp. positif), la polarisation E^+ est associée à une onde ordinaire (resp; extraordinaire) que l'on symbolise (o) (resp. (e)) et qui est contenue dans le plan XY ; la polarisation orthogonale, E^- est associée à l'onde extraordinaire (e) (resp. (o)) (voir Figure 21).

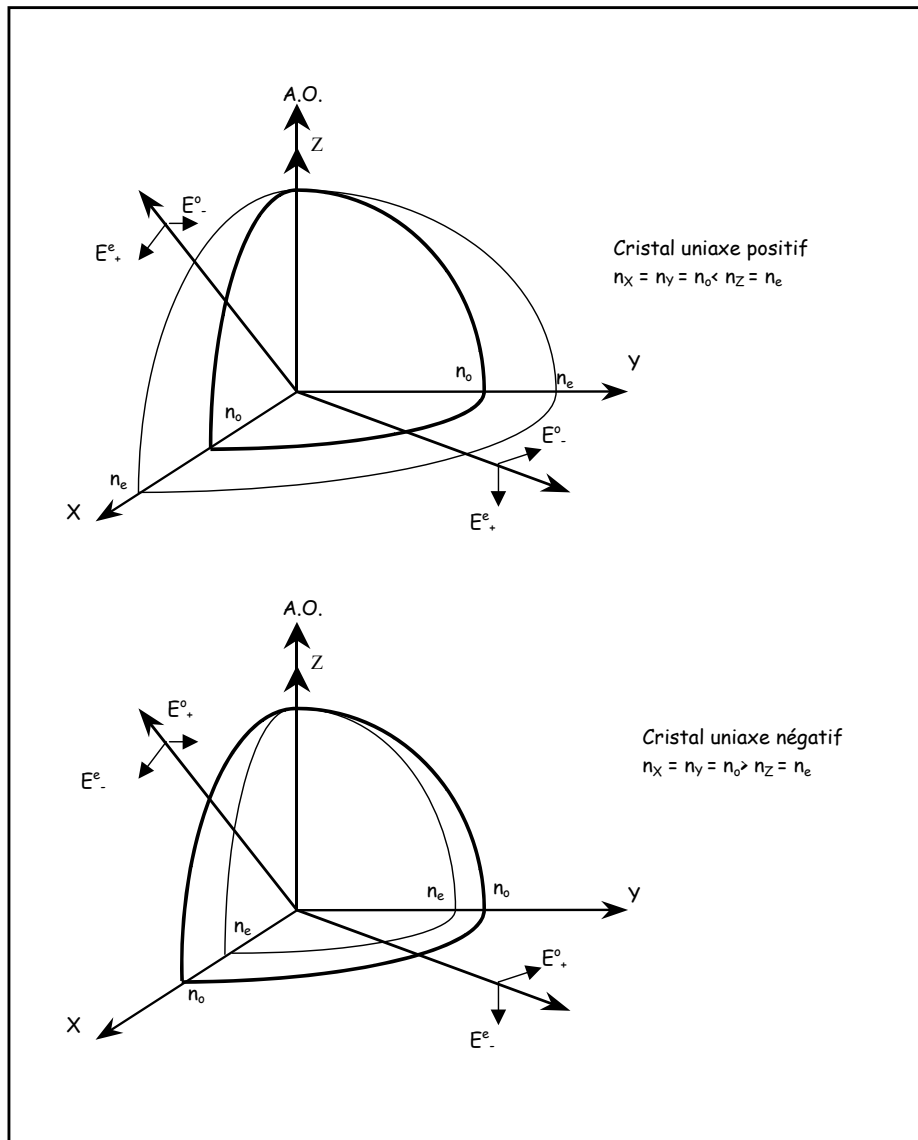


Figure 21: Surface des indices pour les cristaux uniaxes.

Les composantes du champ électrique de l'onde ordinaire, E^o , et extraordinaire E^e s'expriment de la manière suivante:

$$E^o = E^o e^o \quad \text{avec } e^o \text{ ayant pour composantes } \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$$

Et

G

$$E^e = E^o e^e \quad \text{avec } e^e \text{ ayant pour composantes } \begin{pmatrix} -\cos[\theta + \rho(\theta)]\cos\varphi \\ -\cos[\theta + \rho(\theta)]\sin\varphi \\ \sin[\theta + \rho(\theta)] \end{pmatrix}$$

Avec $E^o \cdot E^e = 0$.

E^o, e^e sont les amplitudes des ondes ordinaires et extraordinaires et e^o, e^e les vecteurs unitaires associés. Quant à $\rho(\theta)$, il correspond à l'angle de biréfringence, aussi désigné par l'anglicisme walk-off (terme qui sera utilisé dans la suite de ce mémoire)

Le problème du walk-off sera abordé plus en détail par la suite. Soulignons juste que dans le cas des cristaux uniaxes, la symétrie de révolution autour de l'axe Z permet d'éliminer la variable φ . On est amené à distinguer deux cas pour l'accord de phase:

$\theta \neq 90^\circ$, on parle alors d'accord de phase critique car le walk-off est non nul.

$\theta = 90^\circ$, le walk-off est nul et on dit que l'on a affaire à un accord de phase non critique.

Cas des cristaux biaxes

On définit les indices d'un cristal biaxe comme étant les valeurs des indices de réfraction suivant les directions principales X, Y et Z et on les note n_x , n_y et n_z . Contrairement aux cristaux uniaxes, la correspondance entre le repère cristallographique et le repère cristallographique n'est pas toujours directe mais dépend du plan cristallographique contenant les axes optiques [39]. Cette correspondance se fait de telle manière que les axes optiques soient toujours contenus dans le plan cristallographique ZX.

Dans un cristal biaxe, E^+ et E^- ne sont orthogonaux que pour les directions de propagation colinéaires aux axes principaux X, Y et Z. Cependant l'orthogonalité des vecteurs déplacement électrique D^+ et D^- est toujours vérifiée. Nous garderons donc la désignation d'ondes ordinaires et extraordinaires dans un biaxe.

Dans un biaxe positif (resp. négatif) l'onde ordinaire (o) (resp. (e)) aura un indice n^+ (resp. n^-) uniquement dans le plan ZX et pour des directions de propagation comprises entre l'axe Z et l'axe optique, et l'indice n^- (resp. n^+) partout ailleurs. L'onde extraordinaire (e) aura un indice n^- (resp. n^+) uniquement dans le plan ZX et pour des directions de propagation comprises entre l'axe Z et l'axe optique et l'indice n^+ (resp. n^-) partout ailleurs.

Il existe donc une discontinuité de la polarisation de chaque côté des axes optiques. Ces résultats sont résumés sur la Figure 22.

A

Pour chaque relation d'accord de phase, il existe une configuration de polarisation spécifique en rapport avec le signe optique de la direction de propagation. Il en résulte six configurations qui sont données dans le Tableau 16 pour la GSF. On distingue deux types d'accord de phase selon les directions de la polarisation des ondes fondamentales.

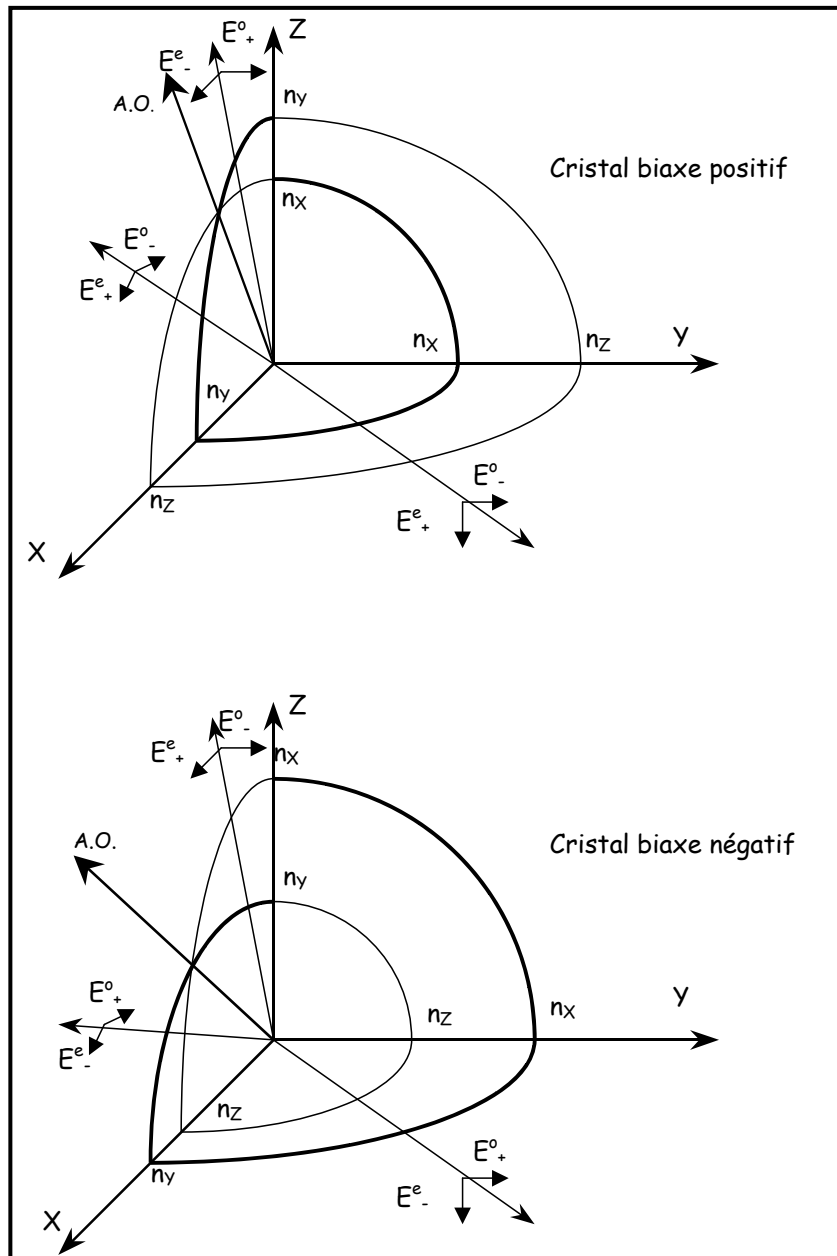


Figure 22: Surfaces des indices pour les cristaux biaxes

	Configuration de polarisation						Type d'accord de phase
	Signe -			Signe +			GSF ($\omega_3=\omega_2+\omega_1$)
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	
$\omega_3 n_3^- = \omega_2 n_2^+ + \omega_1 n_1^+$	o	o	e	e	e	o	Type I
$\omega_3 n_3^- = \omega_2 n_2^+ + \omega_1 n_1^-$	e	o	e	o	e	o	Type II
$\omega_3 n_3^- = \omega_2 n_2^- + \omega_1 n_1^+$	o	e	e	e	o	o	Type II

Tableau 16: Correspondance entre signe optique et configuration de polarisation.

Rechercher la condition d'accord de phase revient à chercher le couple (θ, φ) vérifiant simultanément l'équation de Fresnel, la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement. Le calcul dans les plans principaux est relativement simple et conduit à des formules analytiques pour les uniaxes et les biaxes. Dans le cas général de la somme de fréquence on trouvera ces formules à la référence [33]. Le cas qui nous intéresse plus particulièrement est celui de la GSH dans les cristaux biaxes. Nous donnons les formules analytiques permettant de retrouver l'angle d'accord de phase dans les plans principaux en annexe. Elles sont tirées des formules pour la GSF appliquées au cas particulier où $\omega_1=\omega_2=\omega$ et $\omega_3=2\omega$. Pour les cristaux biaxes, dans les plans principaux il n'y a plus qu'un angle à déterminer car pour le plan XY $\theta=90^\circ$ et φ varie, pour YZ $\varphi=90^\circ$ et c'est θ qui varie, enfin pour le plan ZX $\varphi=0^\circ$ et θ varie.

On définit également un accord de phase non critique dans le cas où la propagation se fait selon les directions cristallographiques (walk-off nul).

A-2) La susceptibilité non linéaire

On trouvera un traitement détaillé des coefficients non linéaires dans les références suivantes [24,37]. Nous nous contenterons donc de donner ici un rapide aperçu de la définition du coefficient non linéaire effectif noté d_{eff} .

Dans le cas général des phénomènes mettant en jeu une non linéarité d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$), 324 coefficients sont à déterminer pour caractériser entièrement le phénomène. Fort heureusement plusieurs considérations permettent de réduire ce nombre. En premier lieu, ces coefficients sont réels donc il n'y en a que 162 indépendants. Des considérations physiques permettent de diminuer ce nombre à 27. Dans le cas de la GSH ce nombre se réduit encore à 18. Les considérations de symétrie de Kleinman (les fréquences optiques utilisées sont beaucoup plus faibles que la plus basse fréquence de résonance du matériau. En conséquence la susceptibilité non linéaire est essentiellement indépendante de la fréquence) réduisent ce nombre à 10 termes indépendants. Toute condition de symétrie supplémentaire, liée aux 21 classes cristallines non centrosymétriques, réduira

A

encore le nombre de coefficients indépendants [24].

On introduit alors le tenseur d tel que

$$d_{ijk} = 1/2 \chi^{(2)}_{ijk}$$

La notation contractée suivante est utilisée pour le tenseur d_{ijk} :

$$\begin{array}{cccccc} jk & 11 & 22 & 33 & 23, 32 & 31, 13 & 12, 21 \\ 1 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

Le tenseur de susceptibilité non linéaire est alors représenté par la matrice 3x6 suivante:

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

Les conditions de symétrie de Kleinman conduisent en fait à la matrice ci-dessous

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix}$$

Pour une configuration donnée, la polarisation non linéaire peut se mettre sous la forme suivante dans le cas de la GSH:

$$P(2\omega) = 2d_{\text{eff}}E^2(\omega)$$

C'est cette relation qui définit le coefficient non linéaire effectif d_{eff} . Il caractérise donc l'importance de la non linéarité.

Dans le cas particulier des cristaux de la famille du GdCOB, la structure monoclinique de classe m conduit à la forme suivante pour le tenseur d :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & 0 & d_{13} & 0 \end{pmatrix}$$

Il y a donc finalement six coefficients indépendants. Selon le type d'accord de phase et le plan principal considéré, certaines combinaisons linéaires de ces

G

coefficients interviennent. Elles sont résumées dans le Tableau 17.

Plan principal	Type I	Type II
XY	$d_{13} \sin\varphi$	$d_{31} \sin^2\varphi + d_{32} \cos^2\varphi$
YZ	$d_{13} \sin^2\theta + d_{12} \cos^2\theta$	$d_{31} \sin\theta$
ZX	$d_{12} \cos\theta - d_{32} \sin\theta$	0

Tableau 17: Coefficient non linéaire effectif dans le cas de la famille du GdCOB pour la GSH.

Dans le cas le plus général où on s'intéresserait à la GSH dans une direction hors plan principal, on se rapportera à l'article de Wyncke et Bréhat [40].

A-3) *Le walk-off*

Nous avons déjà mentionné le terme de walk-off et nous allons préciser ici ce qu'il signifie. Le walk-off est inhérent à la biréfringence utilisée pour réaliser l'accord de phase.

Rappelons que dans un milieu biréfringent, la direction de propagation d'une onde ne coïncide pas en général avec la direction du vecteur de Poynting. Pour cette raison, les directions de propagation de l'énergie de l'onde fondamentale et de l'onde du second harmonique s'écartent en faisant un angle w (d'où le terme anglais de walk-off). Cet angle est en fait l'angle entre les vecteurs D et E . Ceci limite bien évidemment le volume dans lequel les ondes peuvent interagir de manière efficace.

On constate que dans la formule donnant le rendement de conversion, on ne peut pas utiliser pleinement l'effet de la longueur. Nous avons cependant déjà mentionné que pour les cristaux uniaxes et biaxes, il existe des configurations où ce phénomène est nul.

Pour les cristaux biaxes, le calcul du walk-off est un peu plus complexe car on doit considérer le phénomène de double réfraction de deux ondes polarisées perpendiculairement. Par conséquent, le walk-off se produit dans deux plans différents avec des angles différents. On trouvera une analyse très détaillée de ce calcul dans l'article de Bréhat et Wyncke [41]. Soulignons que pour des propagations selon les directions cristallographiques, il n'y a pas de walk-off.

A-4) *Les acceptances angulaire, thermique et spectrale.*

Ces acceptances sont en fait des tolérances que l'on peut s'accorder en angle, en température et en longueur d'onde de telle sorte que l'intensité du second harmonique soit réduite de moitié par rapport à sa valeur maximale obtenue pour

A

un accord de phase parfait. Nous recommandons la lecture de la référence [36] pour le détail des calculs et nous nous contenterons de donner ici un rapide résumé.

Les acceptances angulaires:

Dans le cas des cristaux biaxes, elles sont bien évidemment au nombre de 2, une pour chacun des angles d'accord de phase θ et φ . Le principe général pour calculer ces acceptances consiste à développer en série de Taylor au voisinage des angles d'accord de phase (θ_m, φ_m) l'expression de Δk jusqu'au deuxième ordre:

$$\begin{aligned} \Delta k &= \Delta k \Big|_{\substack{\theta=\theta_m \\ \varphi=\varphi_m}} + \frac{\partial \Delta k}{\partial \theta} \Big|_{\substack{\theta=\theta_m \\ \varphi=\varphi_m}} \Delta \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta k}{\partial \theta^2} \Big|_{\substack{\theta=\theta_m \\ \varphi=\varphi_m}} \Delta \theta^2 + \dots \\ \Delta k &= \Delta k \Big|_{\substack{\theta=\theta_m \\ \varphi=\varphi_m}} + \frac{\partial \Delta k}{\partial \varphi} \Big|_{\substack{\theta=\theta_m \\ \varphi=\varphi_m}} \Delta \varphi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta k}{\partial \varphi^2} \Big|_{\substack{\theta=\theta_m \\ \varphi=\varphi_m}} \Delta \varphi^2 + \dots \end{aligned} \quad \text{Eq. I-22}$$

Bien sûr, le premier terme est nul par définition à l'accord de phase et il reste à calculer les dérivées premières et secondes si on connaît la variation des indices en fonction de la longueur d'onde et de la direction.

On obtient alors les grandeurs $(\Delta \theta)L$ et $(\Delta \varphi)L$ où intervient la longueur du cristal et que l'on appelle les acceptances angulaires.

Ces grandeurs permettent de connaître soit la tolérance lors de l'orientation des cristaux, soit (et c'est un critère important) la manière dont on peut focaliser un faisceau sur le cristal. En effet nous avons vu que l'intensité du second harmonique était dépendante du flux incident. On a donc intérêt à focaliser fortement le faisceau de l'onde fondamentale. Mais une focalisation trop forte pourrait détruire le cristal et surtout être inutile car conduisant à un faisceau dont la divergence est au delà de l'acceptance angulaire. **On recherche donc des cristaux avec des acceptances angulaires élevées.** Soulignons que dans le cas d'un accord de phase non critique, la dérivée première s'annule et que, par conséquent, c'est la dérivée seconde qui devient limitante [42]. L'acceptance angulaire est donc plus élevée que lors d'un accord de phase critique.

L'acceptance thermique

On développe cette fois l'expression de Δk en série de Taylor jusqu'à l'ordre 2 autour de la température ambiante T_0

$$\Delta k = \frac{\partial \Delta k}{\partial T} \Big|_{T=T_0} \Delta T + \frac{\partial^2 \Delta k}{\partial T^2} \Big|_{T=T_0} (\Delta T)^2 + \dots \quad \text{Eq. I-23}$$

G

Le calcul nécessite donc la connaissance de la variation des indice en fonction de la température. On obtient alors l'acceptance thermique $(\Delta T)L$.

Cette grandeur permet de connaître la variation de température tolérée par le cristal sans que l'accord de phase ne soit trop affecté. Une acceptance thermique faible nécessitera l'utilisation d'un dispositif de contrôle de la température du cristal plus ou moins pointu. **On recherche donc des cristaux avec une acceptance thermique élevée.**

En effet, même si l'on travaille dans le domaine spectral où le cristal est transparent, il existe toujours une très faible absorption. Du fait des flux d'énergie élevés nécessaires aux phénomènes non linéaires, l'apport d'énergie thermique doit être pris en compte puisqu'il peut modifier la valeur des indices.

L'acceptance spectrale

Le traitement est semblable au précédent à la différence que les ondes sont liées entre elles par la relation de conservation de l'énergie. Par conséquent une variation de la fréquence pour une onde entraîne forcément la variation des autres fréquences des ondes mises en jeu.

Là encore, on peut définir l'acceptance spectrale par un terme $(\Delta\lambda)L$. Suivant les applications on peut être amené à rechercher une acceptance spectrale importante ou une acceptance spectrale faible.

B) Les paramètres d'usage

Avoir un matériau aux propriétés non linéaires exceptionnelles ne servira strictement à rien si on ne sait pas le synthétiser sous forme de monocristaux de dimensions et de qualité optique et mécanique suffisantes. Ce sont ces paramètres d'usage qui rendent possible le développement industriel d'un composé.

On peut regrouper dans cette catégorie de paramètres: la stabilité chimique, la croissance cristalline, la dureté, la fenêtre de transparence et le seuil de dommage. Nous allons commenter brièvement ces paramètres.

B-1) La croissance cristalline

Elle détermine d'une part la taille des échantillons disponibles et d'autre part leur qualité optique. Ainsi une croissance par flux (nécessaire dans le cas d'une fusion non congruente) est souvent synonyme de croissance longue, de taille limitée et de problèmes liés à l'inclusion de flux dans le cristal. Au contraire, la croissance par la technique Czochralski permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions et de bonne qualité cristalline. C'est par ailleurs une technique très

A

intéressante en vue du développement industriel car elle permet une croissance relativement rapide (une semaine environ contre plusieurs semaines pour une croissance par flux).

Des dimensions importantes permettent de manipuler beaucoup plus facilement les cristaux lors des étapes de découpage et de polissage nécessaires à la mise en forme des échantillons. De plus, comme les phénomènes non linéaires dépendent de la longueur, on peut compenser une susceptibilité non linéaire faible par une longueur plus importante si le walk-off le permet.

B-2) La stabilité chimique

Le matériau doit être stable chimiquement, c'est à dire qu'il doit résister à l'atmosphère ambiante. Si ce n'est pas le cas, la décomposition nécessitera de le remplacer fréquemment ce qui est peu compatible avec une utilisation pratique. Un critère important est l'hygroscopie. Un matériau sensible à l'humidité ambiante nécessitera des traitements de surface afin de le protéger ce qui en augmente le coût et, souvent, limite le flux laser incident sur le cristal afin de ne pas endommager le traitement de surface.

B-3) La dureté

C'est un paramètre important également. Avec une dureté trop élevée, le polissage et la découpe seraient plus longs et coûteux. Si la dureté est trop faible, le cristal aurait une faible résistance mécanique et le polissage serait délicat. Il faut donc une dureté intermédiaire qui permette un polissage de bonne qualité. Une dureté suffisante limite les phénomènes de "tombée de bord" et assure une planéité de bonne qualité.

B-4) La fenêtre de transparence

Elle doit être la plus étendue possible (domaine spectral) et importante (transmission élevée). En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires. Par ailleurs toute absorption, aussi faible soit-elle peut conduire à des phénomènes thermiques non négligeables du fait des flux utilisés en ONL.

B-5) Le seuil de dommage

Il est caractérisé par le flux lumineux que peut supporter le matériau à une longueur d'onde donnée, sans endommagement de la surface qui pourrait conduire à la rupture. Ce paramètre est important car les phénomènes non linéaires impliquent l'utilisation de flux lumineux intenses (avec ou sans focalisation). D'une manière générale, le seuil de dommage est plus élevé dans le domaine de l'infrarouge (vers 1 μm) que dans le visible et l'ultraviolet.

G

Ce critère doit être pondéré par les flux supportés par les traitements de surface déposés sur les cristaux (anti reflets) ou des différents éléments optiques utilisés. Les seuils de dommage de ces éléments peuvent être plus faibles que celui du cristal non linéaire.

I-2-4 Conclusion

Nous avons défini un certain nombre de paramètres non linéaires qui peuvent être source de limitations pour la conversion de fréquence. Si certains sont inhérents au matériau utilisé, d'autres comme le walk-off dépendent du choix fait pour la réalisation de l'accord de phase. Le matériau idéal serait bien sûr celui qui permettrait la réalisation de l'accord de phase non critique avec un coefficient non linéaire le plus élevé possible, des valeurs d'acceptances angulaires et thermique élevées. De plus il serait à fusion congruente, stable chimiquement (non hygroscopique), se mettrait en forme facilement, aurait un seuil de dommage élevé et serait transparent dans un large domaine spectral.

Malheureusement ce matériau idéal n'a pas encore été découvert. Il faut donc souvent se contenter d'un compromis entre les paramètres non linéaires et les paramètres d'usage. De plus, il n'existe pas de matériau convenant pour toutes les applications.

Nous allons donc caractériser les matériaux de la famille du GdCOB d'un point de vue non linéaire et du point de vue des paramètres d'usage. Notons déjà qu'en raison de la cristallogénèse par la technique Czochralski, les matériaux de la famille du GdCOB ont un avantage certain dans le domaine des paramètres d'usage. De même, leur inertie chimique et leur insensibilité à l'humidité sont deux atouts notables.

I-3 Estimations des propriétés non linéaires des matrices COB.

Le premier travail de caractérisation sur ces matrices a été de déterminer le signe de ces cristaux et l'orientation relative entre trièdre cristallographique (a b c β) et trièdre cristallographique (XYZ).

Nous avons vu dans la partie précédente la nécessité de connaître les indices de réfraction des matériaux non linéaires et leurs courbes de dispersion. On détermine tout d'abord les indices de réfraction pour quelques longueurs d'onde dans le domaine du visible, de l'ultraviolet et du proche infrarouge, selon les trois directions cristallographiques. A partir de ces mesures, on modélise le

A

comportement des courbes de dispersion selon les formules empiriques dites de Sellmeier. Les courbes d'accord de phase pour différents processus non linéaires d'ordre 2 sont alors accessibles par un calcul discuté dans la partie précédente pour les deux matrices étudiées. C'est ce que nous avons réalisé pour le GdCOB et le YCOB. Nous nous sommes limités aux courbes pour la génération du second harmonique, du troisième harmonique (par la somme de fréquence du second harmonique et de l'onde fondamentale) et à l'oscillation paramétrique optique.

Les indices de réfraction permettent également de calculer le walk-off et les acceptances angulaires.

I-3-1 Caractérisation optique des cristaux.

Elle a été réalisée à Jussieu par Michèle Jacquet et Nicole Lenain en utilisant la technique conoscopique [32] couplée à la diffraction des rayons X (Laüe). La structure monoclinique de ces cristaux implique qu'ils sont biaxes (groupe III). En utilisant la technique conoscopique, on détermine qu'ils sont biaxes négatifs. L'orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallographiques est donnée sur la Figure 23.

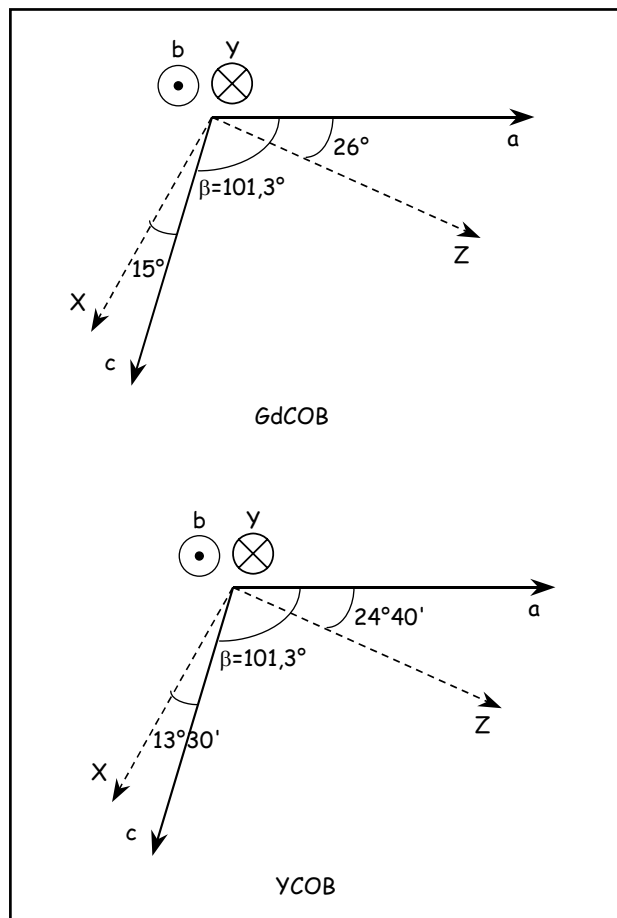


Figure 23: Orientation relative entre les trièdres cristallographiques XYZ et cristallographiques abc β pour le GdCOB et le YCOB.

G

X, Y et Z sont les directions principales de l'ellipsoïde des indices définies au paragraphe I-2. On a choisi par convention $n_X < n_Y < n_Z$.

I-3-2 Détermination des indices de réfraction

Ces mesures ont été réalisées par la méthode du minimum de déviation du prisme que nous allons rappeler brièvement avant de donner les résultats des mesures pour le GdCOB et le YCOB.

A) Détails expérimentaux

La partie théorique sur laquelle est basée la méthode du minimum de déviation est décrite en annexe. Dans le cas des cristaux biaxes il faut deux prismes pour déterminer les indices de réfraction selon les trois directions cristallographiques X, Y et Z. Ces prismes sont découpés selon l'orientation donnée sur la Figure 24. L'angle du prisme est d'environ 60° . Cette valeur correspond à l'angle de réfraction limite estimé à partir d'une valeur d'indice moyen de 1,7 déterminée à l'aide de liquides d'indice.

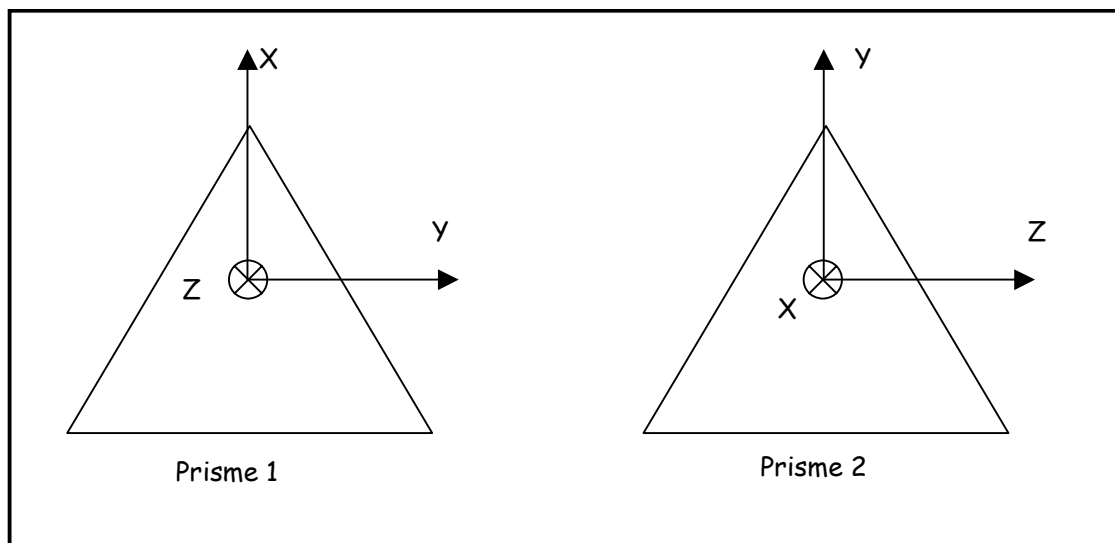


Figure 24: Orientation des prismes découpés pour les mesures d'indices.

Pour le prisme 1, au minimum de déviation, la lumière se propage exactement selon Y si le prisme est taillé de telle sorte que la bissectrice de l'angle au sommet A coïncide avec X. A l'aide d'un polariseur, on peut sélectionner soit X soit Z et ainsi déterminer l'indice selon ces deux directions. Pour le deuxième prisme le principe est le même et on détermine cette fois n_X et n_Y . Un indice de réfraction est donc déterminé deux fois. Il sert à évaluer la fiabilité des mesures réalisées. Dans tous les cas, ces indices obtenus avec deux prismes différents sont identiques aux incertitudes près.

A

Pour les mesures d'indices nous avons utilisé un goniomètre de chez BOUTY (à Paris). Il est composé d'un système fixe de collimation de la lumière (une fente réglable en largeur), d'une tourelle réglable en hauteur et en inclinaison sur laquelle le prisme est posé (les réglages permettent de s'assurer que le rayon lumineux se propage bien dans une section principale du prisme) et d'une lunette mobile réglée à l'infini équipée d'un réticule et d'un mouvement fin qui permet de repérer précisément le minimum de déviation. Cette lunette est solidaire d'une deuxième lunette qui donne sur un cercle gradué sur 360° . Une échelle graduée en minutes permet ainsi de repérer la position du minimum de déviation en appréciant $30''$ voir $15''$. La mesure est donc très précise à condition de s'assurer que l'on se propage bien dans un plan de section principale.

Pour les mesures dans le visible, nous avons utilisé des lampes à vapeur qui donnent accès à des longueurs d'ondes discrètes dans le visible: lampes à vapeur de mercure, de cadmium, de sodium, d'hélium et une lampe à vapeur de mercure-zinc-cadmium. On observe donc un ensemble de traits verticaux de différentes couleurs dont on mesure le minimum de déviation. Afin de s'assurer de la cohérence des mesures nous avons mesuré le minimum de déviation de trois façons différentes. Nous pouvons calculer le minimum de déviation en repérant l'angle du faisceau direct de la fente et en utilisant l'une des deux faces du prisme successivement, enfin on peut utiliser directement la position du minimum de déviation mesuré à l'aide des deux faces du cristal (on mesure alors $2D_m$). Dans tous les cas, la valeur des indices ainsi obtenue est constante aux incertitudes près.

Pour vérifier la qualité des prismes taillés nous avons utilisé un laser helium néon continu de quelques milliwatts de puissance. Les indices de réfraction ont été mesurés en se déplaçant verticalement dans le prisme. La valeur des indices ainsi déterminée est constante à la précision de la mesure témoignant de l'homogénéité optique des prismes utilisés.

Pour les longueurs d'onde du proche infrarouge ou dans l'ultraviolet (355 nm) nous avons utilisé des lasers continus (saphir dopé au titane pompé par un laser à argon ionisé) ou des lasers impulsionsnels (YAG:Nd pour 1064 nm et YAG:Nd triplé ou pompant un OPO afin d'avoir accès aux longueurs d'onde vers 1000 nm et 355 nm). Dans ce cas, l'utilisation d'une petite caméra CCD équipée d'un objectif de focale adéquate permet de repérer le minimum de déviation. Le diamètre du faisceau laser utilisé est réduit par une rondelle de téflon percée en son centre d'un trou d'un dixième de millimètre de diamètre qui est adapté dans la monture du système collimateur utilisé pour les expériences dans le domaine du visible.

Les prismes utilisés pour ces expériences sont représentés sur la Figure 25.

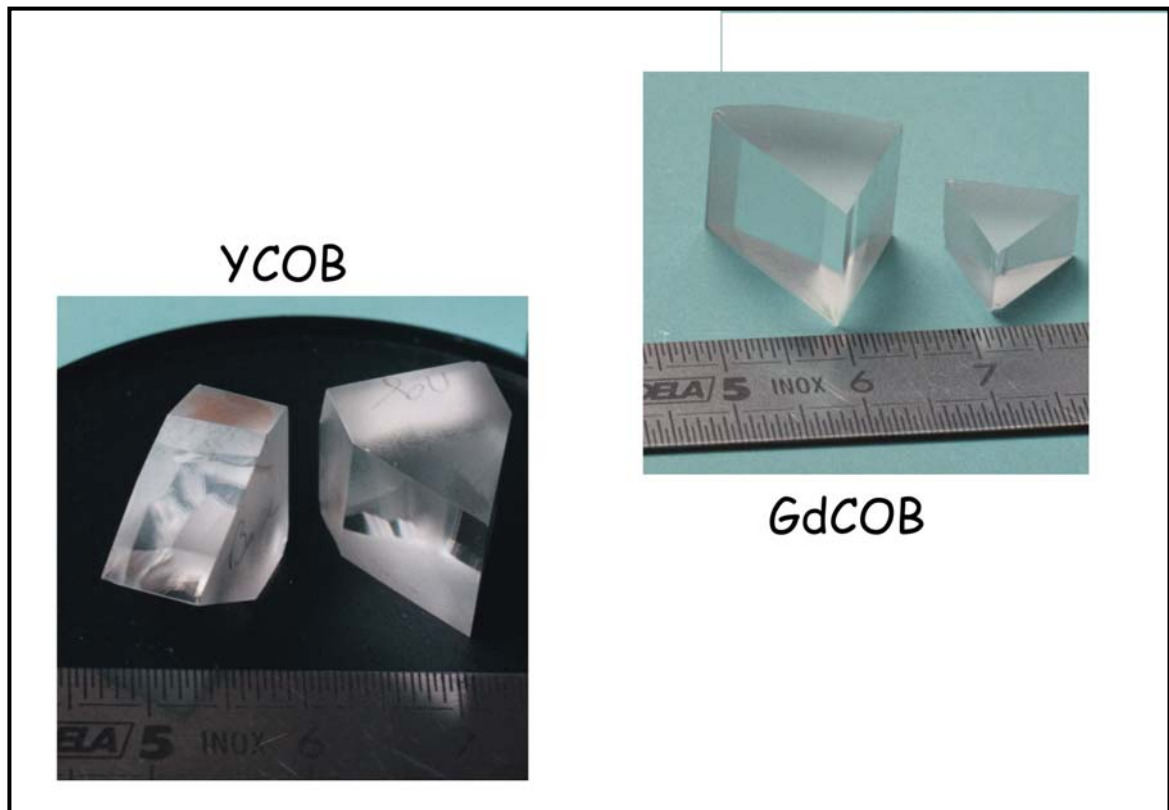


Figure 25: Prismes de GdCOB et YCOB extraits de monocristaux élaborés par la technique Czochralski. Deux prismes sont nécessaires pour déterminer les indices de réfraction selon les trois directions cristallographiques.

B) Résultats des mesures pour le GdCOB.

L'ensemble des mesures ainsi que le résultat de l'ajustement des courbes de dispersion sont regroupés dans le Tableau 19.

La variation de ces indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde est modélisée selon une équation de Sellmeier à un pôle:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad \text{Eq. I-24}$$

Les coefficients A, B, C et D pour chacune des directions cristallographiques sont regroupés dans le Tableau 18.

Direction	A	B	C	D
X	2,8130	0,02163	0,02061	0,00717
Y	2,9007	0,02278	0,01845	0,01296
Z	2,9304	0,02312	0,01906	0,01230

Tableau 18: Coefficients pour la modélisation des courbes de dispersion du GdCOB

A

$\lambda/\mu\text{m}$	n_x mes.	n_x calc.	n_y mes.	n_y calc.	n_z mes.	n_z calc.
0,355	1,7371	1,7370	1,7637	1,7638	1,7734	1,7734
0,40466	1,7212	1,7213	1,7480	1,7480	1,7573	1,7573
0,43584	1,7144	1,7145	1,7411	1,7410	1,7502	1,7502
0,46782	1,7090	1,7090	1,7353	1,7354	1,7445	1,7445
0,47222	1,7083	1,7083	1,7348	1,7347	1,7438	1,7439
0,47999	1,7072	1,7072	1,7336	1,7336	1,7427	1,7427
0,48105	1,7070	1,7070	1,7335	1,7334	1,7425	1,7425
0,50858	1,7036	1,7035	1,7297	1,7298	1,7389	1,7389
0,54607	1,6997	1,6996	1,7256	1,7258	1,7348	1,7348
0,57696	1,6970	1,6970	1,7228	1,7230	1,7320	1,7320
0,57900	1,6968	1,6969	1,7227	1,7229	1,7317	1,7319
0,58756	1,6963	1,6962	1,7222	1,7222	1,7313	1,7312
0,58930	1,6961	1,6961	1,7221	1,7221	1,7311	1,7311
0,6328	1,6933	1,6932	1,7191	1,7191	1,7281	1,7280
0,63623	1,6931	1,6930	1,7189	1,7188	1,7278	1,7278
0,64385	1,6927	1,6926	1,7183	1,7184	1,7274	1,7274
0,73969	1,6881	1,6882	1,7137	1,7137	1,7226	1,7226
0,77912	1,6869	1,6869	1,7124	1,7122	1,7211	1,7211
0,78925	1,6865	1,6865	1,7119	1,7118	1,7207	1,7208
0,89190	1,6839	1,6838	1,7090	1,7087	1,7177	1,7177
0,97410	1,6818	1,6821	1,7061	1,7067	1,7155	1,7157
1,064	1,6807	1,6806	1,7051	1,7048	1,7139	1,7138
1,1215	1,6798	1,6797	1,7037	1,7038	1,7128	1,7128

Tableau 19: Indices de réfraction selon les directions cristallophysiques X, Y et Z mesurés et calculés d'après les équations de Sellmeier pour le GdCOB.

Les indices de réfraction mesurés et les valeurs calculées d'après les équations de Sellmeier sont représentés sur la Figure 26. La biréfringence maximale du GdCOB est en moyenne de 0,033 ($n_z - n_x$). On note un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées à partir des équations de Sellmeier.

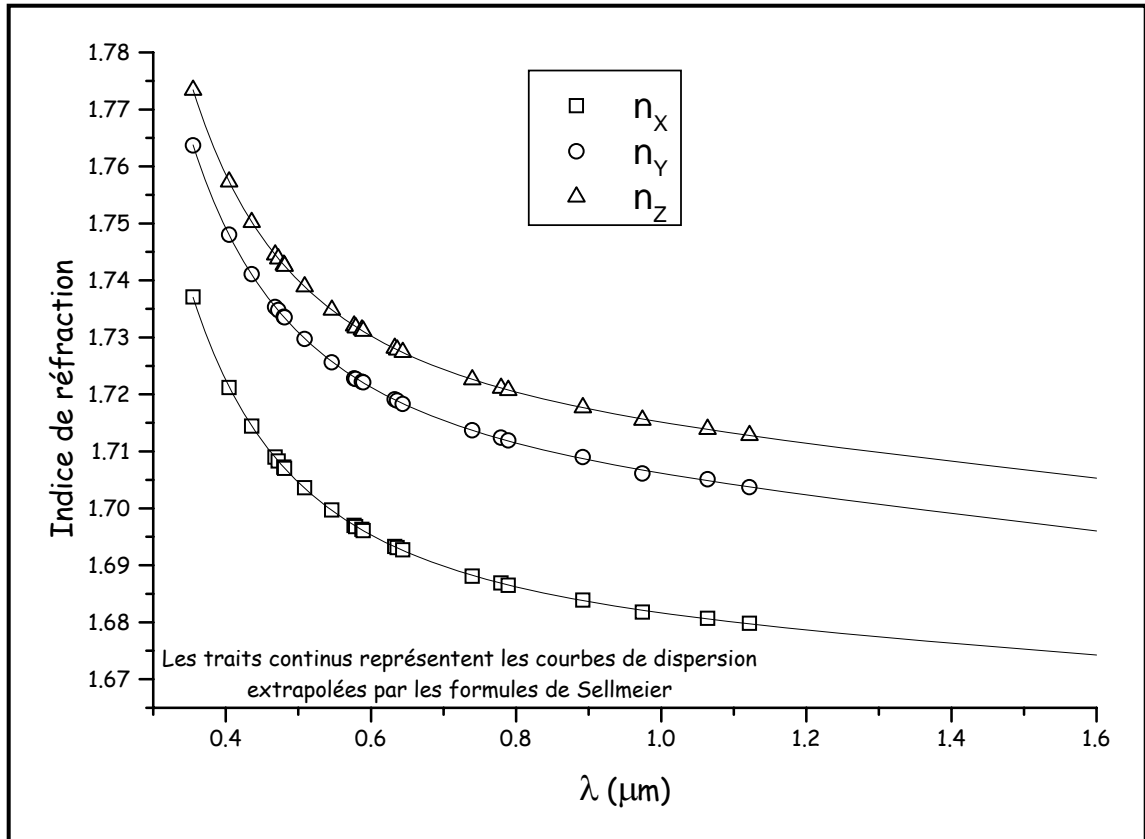


Figure 26: Indices de réfraction et courbes de dispersion du GdCOB

C) Résultats des mesures pour le YCOB.

Bien que l'yttrium, du fait de ses propriétés chimiques, soit considéré comme une terre rare il ne possède pas de couche 4f remplie. De plus le nombre d'électrons est inférieur à celui du gadolinium. Par conséquent, on s'attend à une variation des indices de réfraction par rapport au GdCOB.

Les mesures ont été faites de la même façon que pour le GdCOB; l'ensemble des mesures et le résultat de l'ajustement des courbes de dispersion sont regroupés dans le Tableau 21.

Les coefficients A, B, C et D pour chaque direction cristallographique sont regroupés dans le Tableau 20.

Direction	A	B	C	D
X	2,7663	0,02076	0,01757	0,00553
Y	2,8724	0,02281	0,01634	0,00906
Z	2,9122	0,02222	0,01930	0,01355

Tableau 20: Coefficients pour la modélisation des courbes de dispersion du YCOB

A

$\lambda/\mu\text{m}$	n_x mes.	n_x calc.	n_y mes.	n_y calc.	n_z mes.	n_z calc.
0,355	1,7196	1,7196	1,7548	1,7548	1,7659	1,7660
0,40466	1,7052	1,7051	1,7395	1,7394	1,7505	1,7504
0,43584	1,6988	1,6987	1,7326	1,7326	1,7436	1,7435
0,46782	1,6936	1,6936	1,7272	1,7272	1,7380	1,7380
0,47999	1,6919	1,6919	1,7254	1,7254	1,7361	1,7362
0,50858	1,6884	1,6885	1,7216	1,7217	1,7324	1,7325
0,54607	1,6848	1,6848	1,7177	1,7177	1,7286	1,7285
0,57800	1,6823	1,6823	1,7149	1,7150	1,7258	1,7258
0,58756	1,6816	1,6816	1,7143	1,7143	1,7249	1,7250
0,58930	1,6815	1,6815	1,7140	1,7141	1,7250	1,7249
0,63623	1,6785	1,6786	1,7110	1,7110	1,7216	1,7217
0,64385	1,6781	1,6782	1,7106	1,7105	1,7211	1,7213
0,73969	1,6743	1,6741	1,7061	1,7060	1,7168	1,7166
0,77912	1,6730	1,6728	1,7046	1,7046	1,7153	1,7152
0,78925	1,6725	1,6725	1,7044	1,7042	1,7149	1,7148
0,89190	1,6700	1,6699	1,7012	1,7013	1,7120	1,7117
0,97410	1,6679	1,6683	1,6992	1,6995	1,7093	1,7098
1,064	1,6669	1,6669	1,6978	1,6978	1,7080	1,7079
1,1215	1,6664	1,6662	1,6970	1,6969	1,7068	1,7068

Tableau 21: Indices de réfraction selon les directions cristallographiques X, Y et Z mesurés et calculés d'après les équations de Sellmeier pour le YCOB.

Les indices de réfraction ainsi que les modélisations d'après les équations de Sellmeier sont représentés sur la Figure 27. La biréfringence maximale du YCOB est en moyenne de 0,042 ($n_z - n_x$). On note que les indices de réfraction du YCOB sont plus faibles que ceux du GdCOB. Cependant la biréfringence du YCOB est plus élevée que celle du GdCOB. On peut émettre l'hypothèse que la biréfringence augmente lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue. Cependant cette hypothèse reste à confirmer en mesurant les courbes de dispersion d'autres phases LnCOB.

On peut calculer l'angle V_z entre l'axe Z et l'axe optique pour le GdCOB et le YCOB selon la formule donnée par Dmitriev et al [33]. A 546,07 nm on trouve respectivement pour le GdCOB et le YCOB un angle V_z de $59,59^\circ$ et $60,55^\circ$. Par conséquent $2V_z$ est obtus et les cristaux sont bien biaxes négatifs.

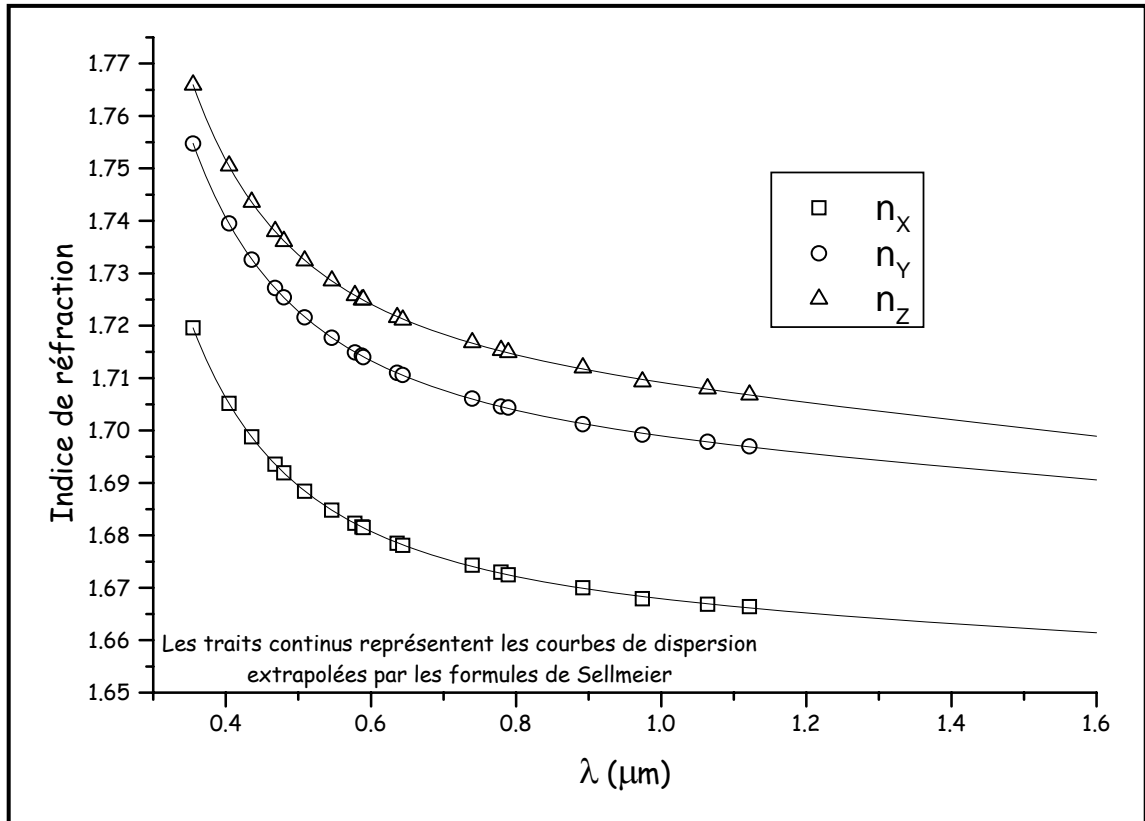


Figure 27: Indices de réfraction et courbes de dispersion du YCOB

Connaissant maintenant les équations de Sellmeier du GdCOB et du YCOB, les courbes d'accord de phase pour différentes interactions non linéaires du deuxième ordre peuvent être établies.

I-3-3 Angles d'accord de phase théoriques pour la génération du second harmonique.

Comme indiqué dans la présentation des phénomènes d'ONL, nous avons utilisé les équations données en annexe. Nous présentons tout d'abord les résultats des calculs d'angle d'accord de phase dans les trois plans principaux XY, YZ et ZX pour différentes fréquences de l'onde fondamentale. Nous présentons les résultats pour le type I et le type II sur les Figure 28 et Figure 29 pour le GdCOB et le YCOB.

Il existe des angles d'accord de phase pour le GdCOB et pour le YCOB en type I et en type II, dans tous les plans principaux (sauf le type II dans le plan ZX pour le GdCOB). Nous avons limité les calculs à 3000 nm pour la longueur d'onde du fondamental, au vu des spectres en transmission des matériaux.

En type I, l'accord de phase est possible à partir de 824 nm pour le GdCOB alors que pour le YCOB il commence à 723 nm. En type II, un comportement

A

analogue est observé. L'accord de phase commence à 1216 nm pour le GdCOB et 1025 nm pour le YCOB. Ce comportement peut être attribué à la plus forte biréfringence de YCOB qui autorise l'accord de phase pour des longueurs d'onde plus courtes.

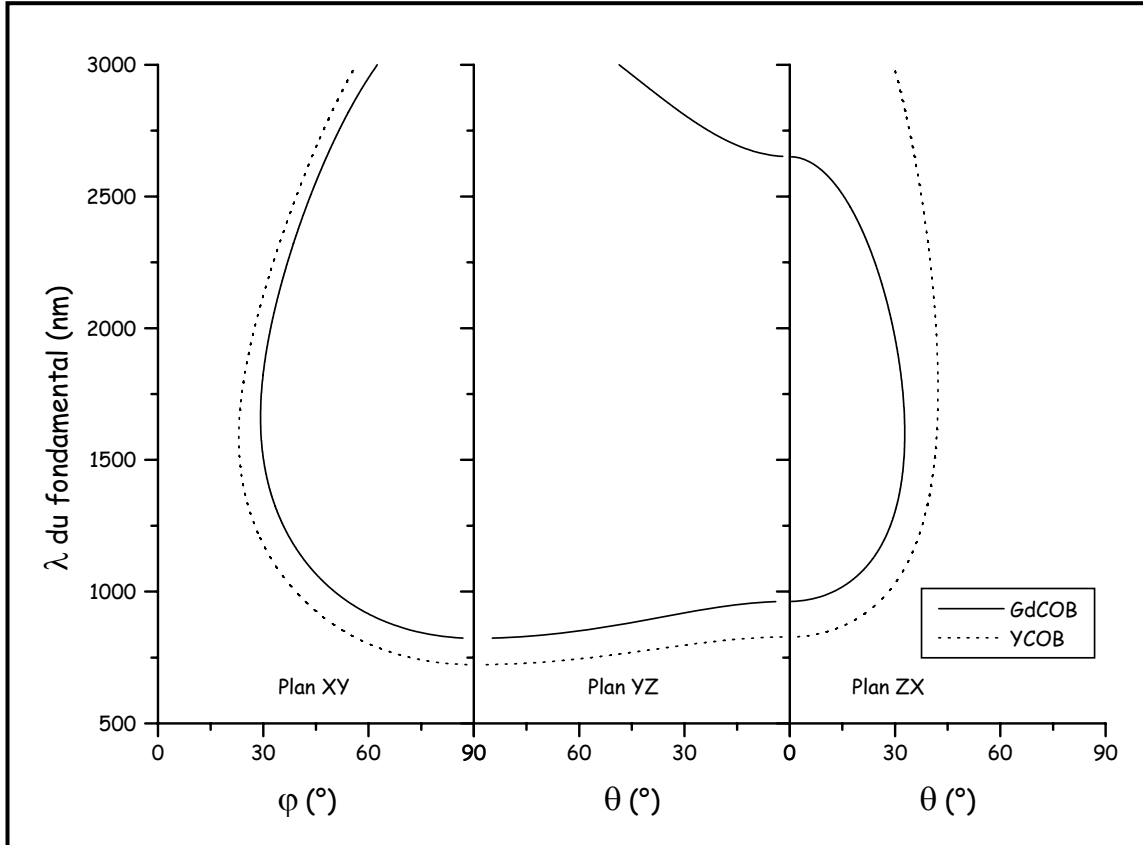


Figure 28: Courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I dans le GdCOB et le YCOB.

On constate que le GdCOB et le YCOB présentent des angles d'accord de phase à 1064 nm, longueur d'onde d'émission laser du YAG:Nd, qui est le matériau laser solide le plus répandu dans le monde actuellement.

Nous avons regroupé les configurations possibles à cette longueur d'onde dans le Tableau 22.

YCOB	Plan XY type I	$\varphi=35,3^\circ$	$\theta=90^\circ$
	Plan XY type II	$\varphi=74,5^\circ$	$\theta=90^\circ$
	Plan YZ type II	$\theta=60,8^\circ$	$\varphi=90^\circ$
	Plan ZX type I	$\theta=31,7^\circ$	$\varphi=0^\circ$
GdCOB	Plan XY type I	$\varphi=45,2^\circ$	$\theta=90^\circ$
	Plan ZX type I	$\theta=19,6^\circ$	$\varphi=0^\circ$

Tableau 22: Configurations possibles pour la GSH à 1064 nm du YAG:Nd

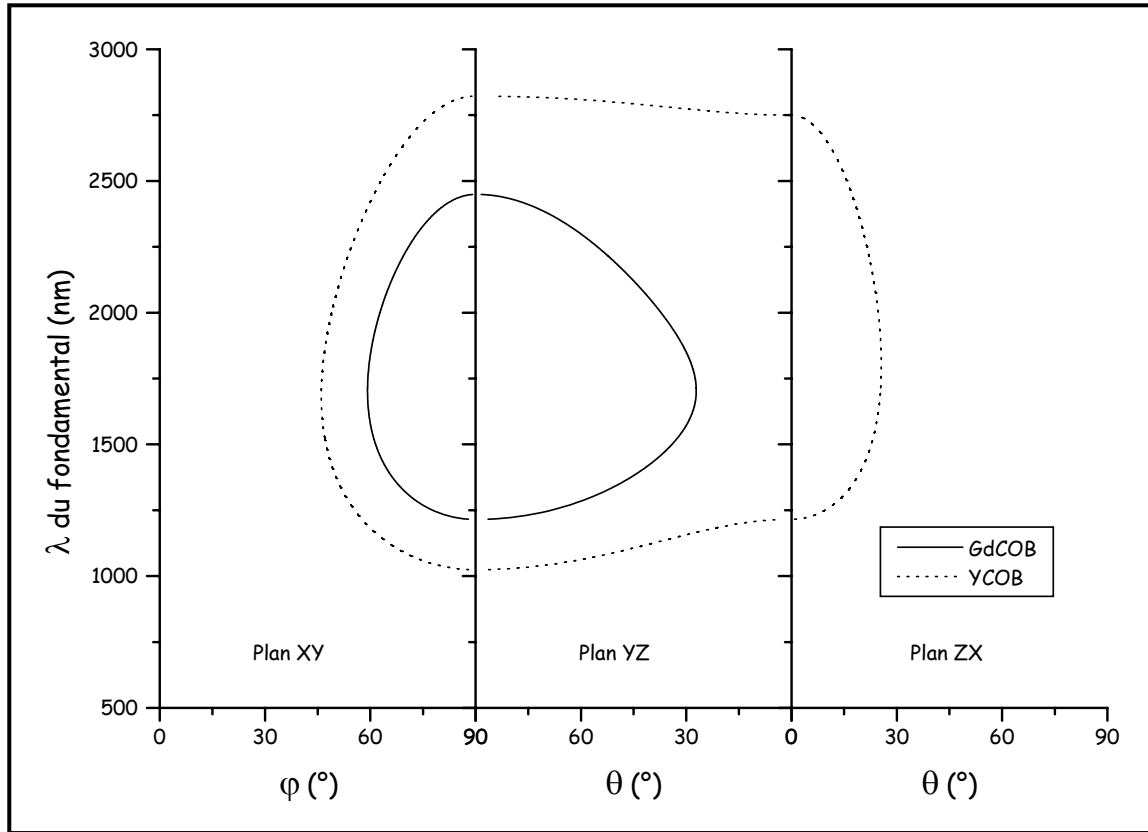


Figure 29: Courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type II dans le GdCOB et le YCOB.

Les configurations d'accord de phase non critique sont particulièrement intéressantes car dans ce cas l'acceptance angulaire est importante et le walk-off est nul. Les longueurs d'onde les plus intéressantes sont celles de l'émission laser de matériaux solides comme le YAG:Nd à 1064 nm ou 946 nm qui conduisent à des émissions lasers visibles vertes ou bleues. Une deuxième catégorie de longueurs d'onde particulièrement intéressantes est celle de l'émission des diodes lasers AlGaAs ou InGaAs émettant dans la gamme 800-840 nm ou 900-980 nm. Là encore on obtient des émissions laser visibles bleues. Les configurations les plus intéressantes sont pour le GdCOB, un accord de phase non critique en type I à 823 nm (direction Y) et 963 nm (direction Z). En type II l'accord de phase non critique a lieu à 1216 nm (direction Y). Pour le YCOB l'accord de phase non critique en type I a lieu à 723 nm (direction Y) et 829 nm (direction Z). L'accord de phase non critique en type II a lieu selon X à 1024 nm (cf Figure 28 et Figure 29).

Afin d'étudier plus en détail la GSH pour la longueur d'onde particulière que constitue l'émission laser du YAG:Nd à 1,064 μm , nous avons calculé les angles d'accord de phase en type I et en type II pour le GdCOB et le YCOB en dehors des

A

plans principaux¹¹. Les résultats de ces calculs sont donnés sur la Figure 30 dans un graphe (θ, φ) . Le but de ces calculs est de rechercher des configurations où l'acceptance angulaire et le d_{eff} seraient supérieurs à ceux des plans principaux.

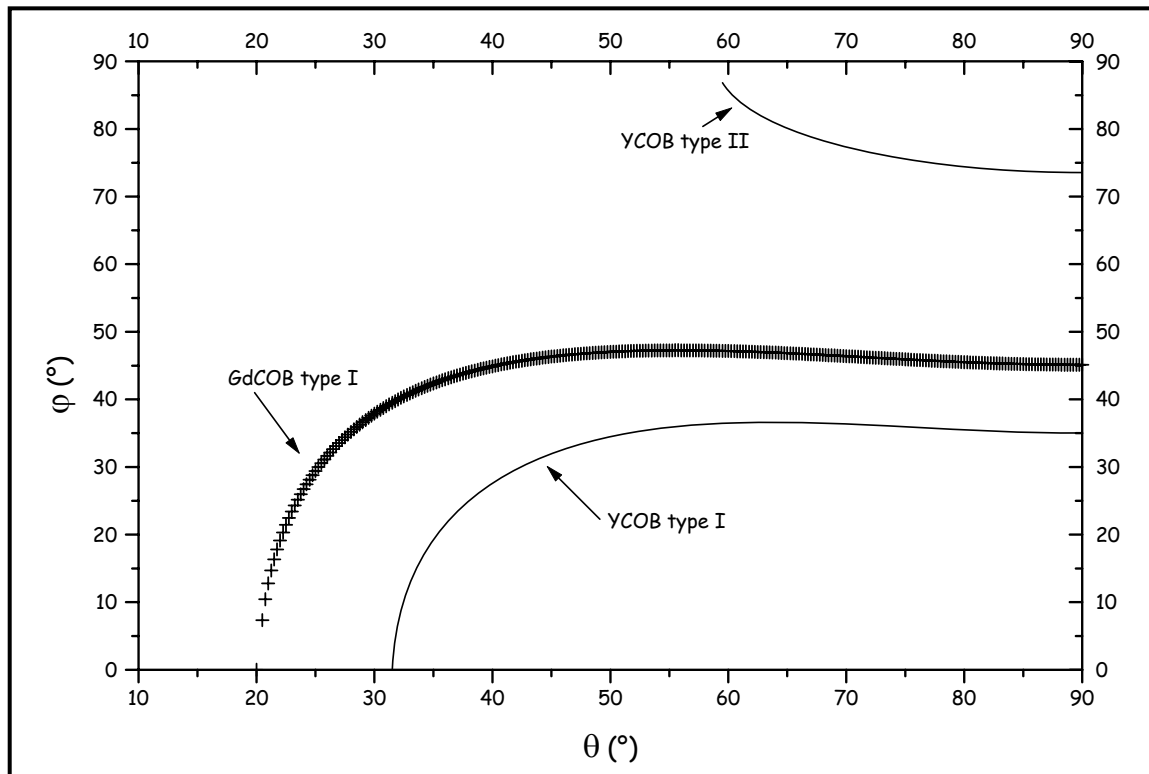


Figure 30: Courbes d'accord de phase hors plans principaux pour la GSH du YAG:Nd à 1064 nm pour le GdCOB et le YCOB.

Nous retrouvons bien sûr les angles d'accord de phase dans les plans principaux et nous observons que l'évolution de la courbe d'accord de phase pour le type I est tout à fait similaire lorsque l'on passe de YCOB à GdCOB.

I-3-4 Angles d'accord de phase pour la génération du troisième harmonique.

Ce que l'on appelle abusivement génération du troisième harmonique est en fait la somme de fréquence entre le second harmonique et l'onde fondamentale. Nous avons utilisé les formules données dans [33] afin de calculer les angles d'accord de phase dans les plans principaux. Les résultats sont donnés sur les Figure 31 et Figure 32.

Pour le type I il y a accord de phase à partir de 1176 nm pour le GdCOB et

¹¹ Nous remercions le Dr Thierry Lépine du Laboratoire Charles Fabry (Institut d'Optique à Orsay) de nous avoir communiqué le programme informatique qui a permis ces calculs.

G

1032 nm pour YCOB. Dans le cas du type II l'accord de phase commence à 1426 nm pour le GdCOB et 1235 nm pour le YCOB. Le fait marquant est que le YCOB permet d'avoir un accord de phase pour le triplage de fréquence de l'émission laser à 1064 nm du YAG:Nd conduisant à une émission à 355 nm. Le GdCOB ne présente pas d'accord de phase pour cette interaction. Les configurations sont données dans le Tableau 23.

		Angles théoriques		Angles mesurés	
YCOB	Plan XY type I	$\varphi=73,2^\circ$	$\theta=90^\circ$	$\varphi=73,2^\circ$	$\theta=90^\circ$ [43]
	Plan YZ type I	$\theta=58,8^\circ$	$\varphi=90^\circ$	$\theta=58,7^\circ$	$\varphi=90^\circ$ [43]

Tableau 23: Configuration pour la GTH théorique et mesurée.

Une explication possible à cette différence de comportement réside peut être dans la plus faible biréfringence du GdCOB par rapport au YCOB.

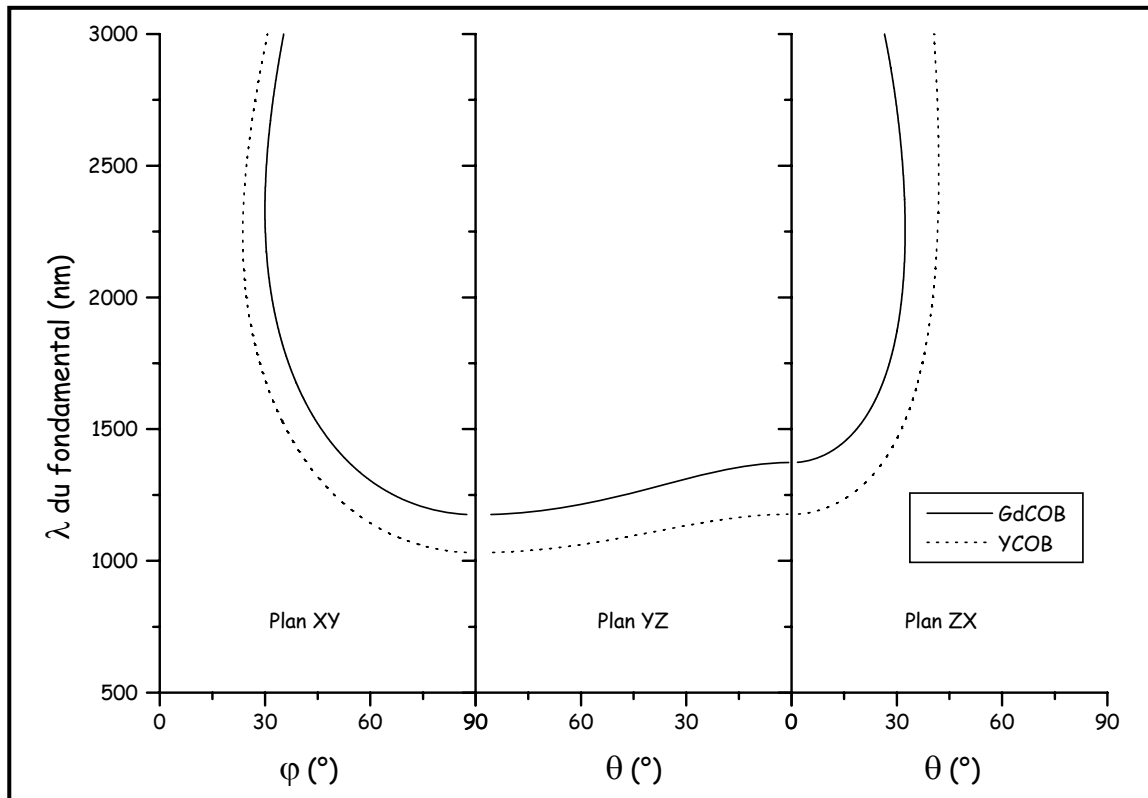


Figure 31: Courbes d'accord de phase pour la GTH en type I du GdCOB et du YCOB.

Nous nous sommes également intéressé à la GTH pour le YAG:Nd en dehors des plans principaux. La courbe d'accord de phase du YCOB dans le plan (θ, φ) est donnée sur la Figure 33.

A

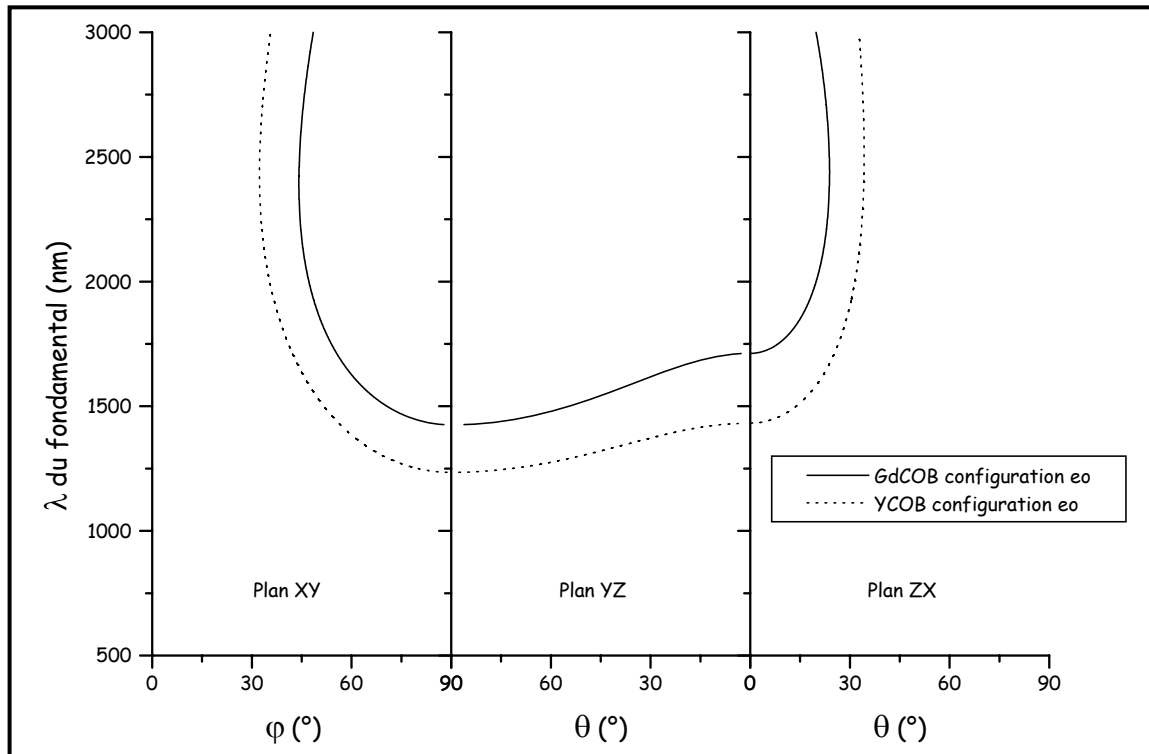


Figure 32: Courbes d'accord de phase pour la GTH en type II du GdCOB et du YCOB.

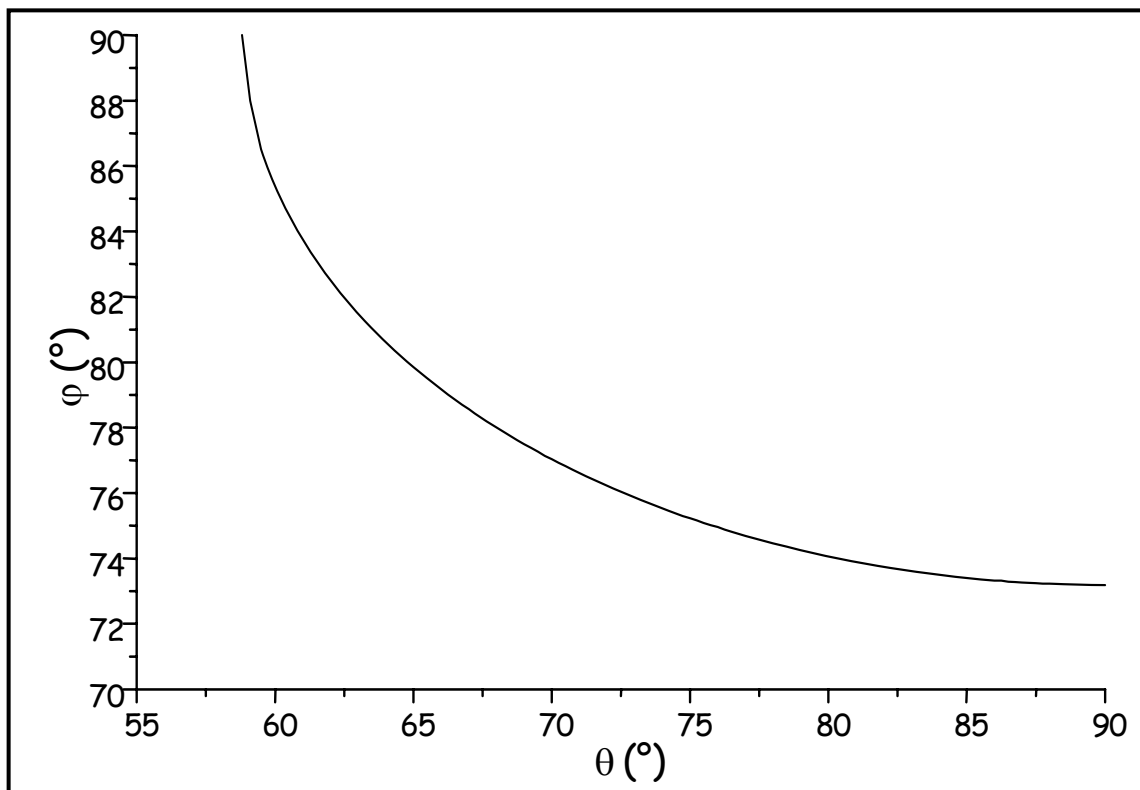


Figure 33: Courbes d'accord de phase pour la GTH du YCOB en dehors des plans principaux pour une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm.

G

I-3-5 Courbes d'accord de phase pour un oscillateur paramétrique optique.

L'Oscillation Paramétrique Optique (OPO) permet à partir d'une longueur d'onde appelée pompe de générer deux longueurs d'onde appelées signal et idler vérifiant, entre autres, la condition de conservation de l'énergie. Nous ne présenterons ici que les résultats des calculs pour deux longueurs d'onde de pompe:

- 1064 nm (longueur d'onde de l'émission fondamentale du YAG:Nd), avec pour objectif une émission à 1550 nm correspondant au domaine de sécurité oculaire.
- 355 nm (longueur d'onde de l'émission triplée du YAG:Nd), dans le but de réaliser une source accordable dans tout le domaine du visible.

Les courbes d'accord de phase sont données de la Figure 34 à la Figure 37.

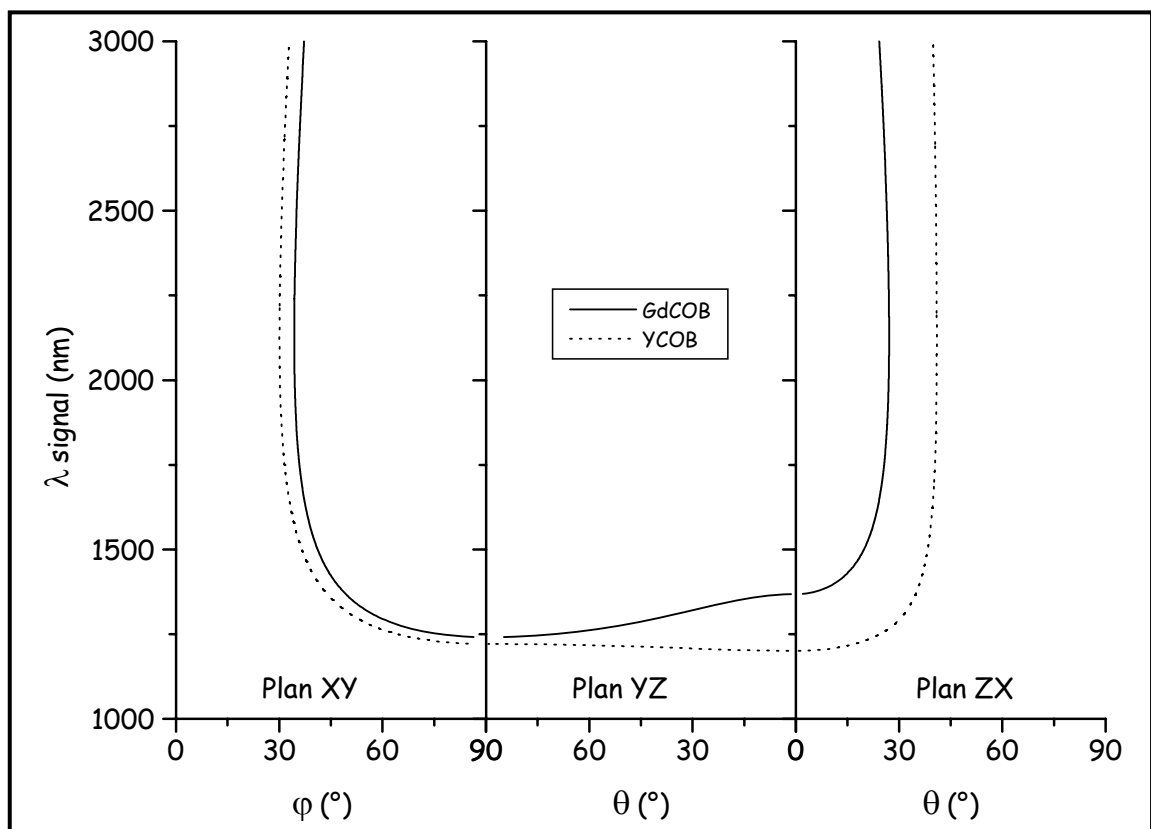


Figure 34: Courbes d'accord de phase en type I pour un OPO pompé à 1064 nm.

A

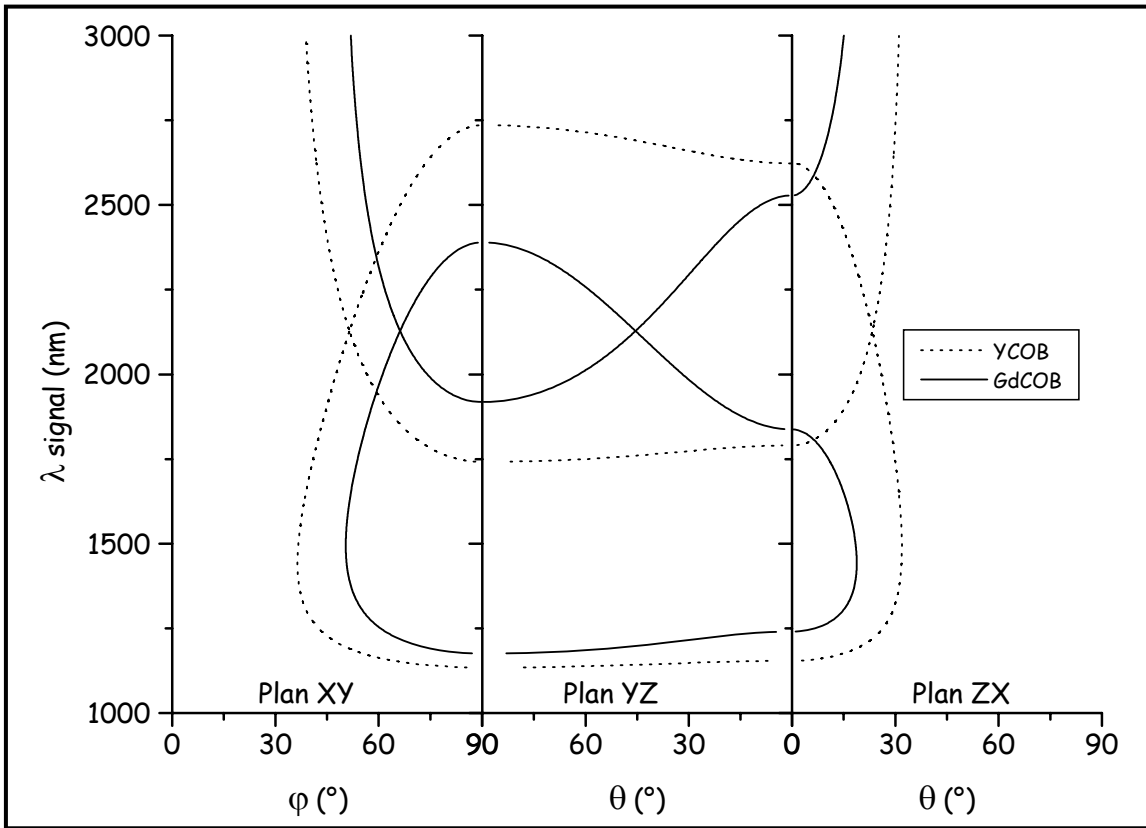


Figure 35: Courbes d'accord de phase en type II pour un OPO pompé à 1064 nm.

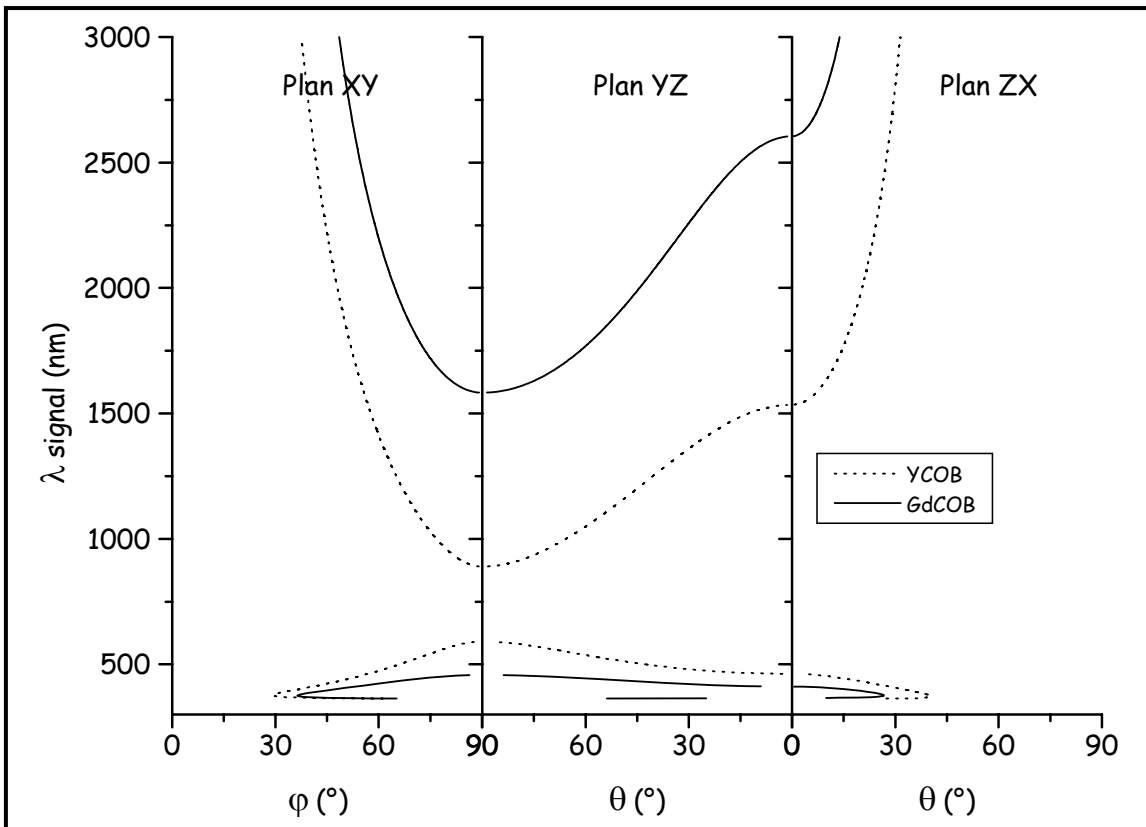


Figure 36: Courbes d'accord de phase en type I pour un OPO pompé à 355 nm.

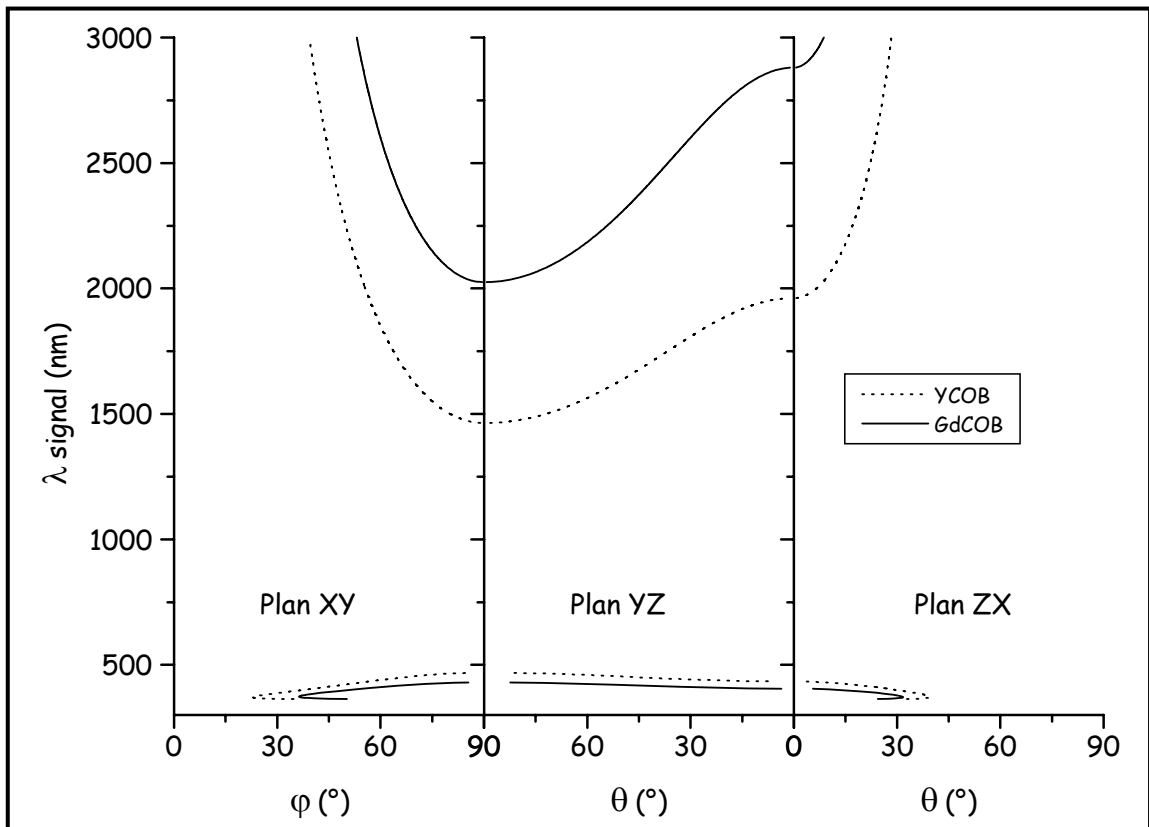


Figure 37: Courbes d'accord de phase en type II pour un OPO pompé à 355 nm.

Nous pouvons constater qu'il n'y a pas d'accord de phase possible qui couvrirait tout le domaine du visible aussi bien pour le GdCOB que pour le YCOB. Ces matériaux ne pourront donc pas servir pour des applications OPO couvrant tout le domaine du visible. Cependant un OPO basé sur le YCOB en type I couvrirait un domaine spectral plus étendu dans le visible.

Par contre il y a accord de phase à 1550 nm (domaine de sécurité oculaire) aussi bien pour le GdCOB que pour le YCOB. Nous sommes dans une partie verticale de la courbe et par conséquent l'acceptance spectrale sera très grande.

Pour des raisons de temps et d'équipement, aucune expérience d'OPO n'a été mise en œuvre.

I-3-6 Walk-off

Comme mentionné précédemment, l'angle de walk-off peut être un paramètre limitatif pour les interactions non linéaires. Comme une des applications les plus intéressantes du GdCOB et du YCOB est le doublage de fréquence de l'émission laser à 1064 nm du YAG:Nd, nous avons calculé l'angle de

A

walk-off selon la méthode décrite par Bréhat et Wyncke [41] pour tous les couples (θ, φ) d'accord de phase à cette longueur d'onde. Les résultats sont représentés sur la Figure 38 en fonction de l'angle θ .

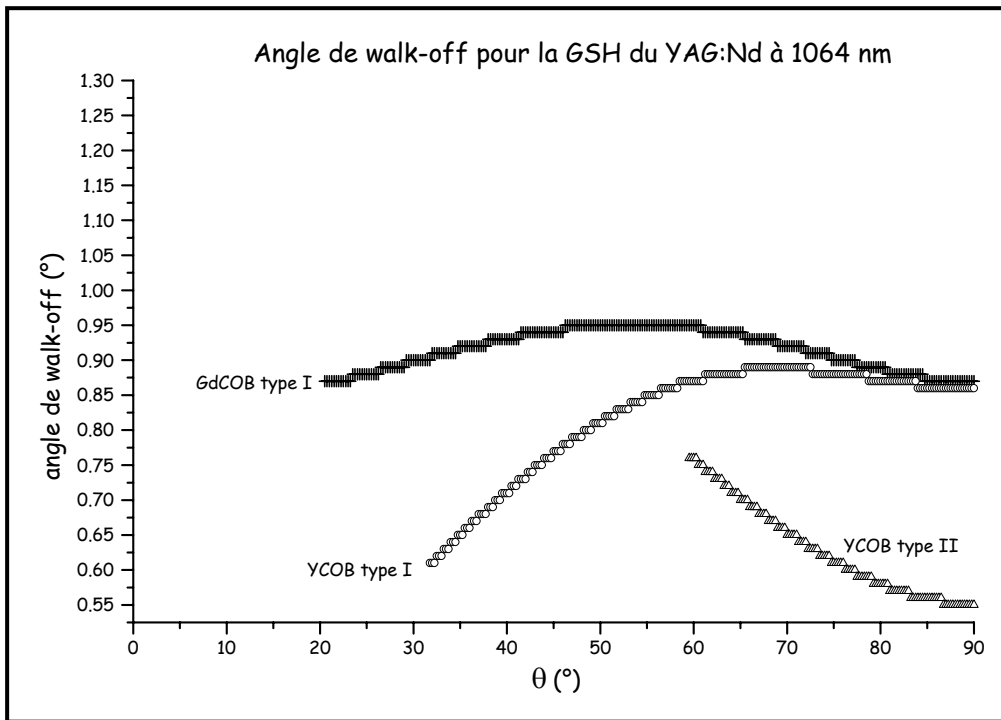


Figure 38: Angles de walk-off pour la GSH de l'émission à 1064 nm du YAG:Nd.

Les angles de walk-off pour les plans principaux sont regroupés dans le Tableau 24.

Matrice	Type de l'interaction	Angle de walk-off
GdCOB	Plan XY type I	0,87°
	Plan ZX type I	0,87°
YCOB	Plan XY type I	0,86°
	Plan XY type II	0,55°
	Plan YZ type II	0,76°
	Plan ZX type I	0,61°

Tableau 24: Angles de walk-off pour la GSH du YAG:Nd à 1064 nm dans les plans principaux.

On constate d'après ce tableau que le YCOB semble plus intéressant que le GdCOB, en particulier pour les interactions dans les plans ZX (type I) et XY (type II) car il présente un angle de walk-off plus faible.

G

I-3-7 Prévision de l'acceptance angulaire pour la GSH à 1064 nm.

Nous avons cherché à déterminer l'acceptance angulaire pour la GSH d'une longueur d'onde de 1064 nm. Ces calculs ont été faits pour le GdCOB et pour le YCOB. Les équations de Sellmeier pour ces deux matrices sont utilis es pour calculer le désaccord de phase $\Delta k(\theta, \varphi)$ pour des valeurs d'angles comprises entre 0 et 90 .

Ainsi, pour le type I on calcule:

$$\Delta k(\text{I}) = 2 \left(\frac{2\pi c}{\lambda 10^{-9}} \right) (n_{2\omega}^- - n_{\omega}^+)$$

et pour le type II, on évalue:

$$\Delta k(\text{II}) = \frac{2\pi c}{\lambda 10^{-9}} (2n_{2\omega}^- - n_{\omega}^- - n_{\omega}^+)$$

où c représente la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde du fondamental en nm (1064 dans notre cas). Les valeurs des indices sont d etermin es pour la direction (θ, φ) d'après l'Eq. I-20. On obtient ainsi une nappe du désaccord de phase qui est utilis e pour évaluer le sinus cardinal au carré de $\Delta kL/2$. Dans notre cas, les grandes valeurs du désaccord de phase (de l'ordre de 10^{13}) n'ont pas permis de calculer le sinus sans erreur. Nous avons donc divisé le désaccord angulaire par 10^{12} et calculé son sinus cardinal au carré. En projetant cette valeur dans le plan (θ, φ) et en ne représentant en noir que les valeurs supérieures à 0,5, une estimation qualitative de l'acceptance angulaire est obtenue. Ces résultats sont présentés sur les Figure 39 (GdCOB type I), Figure 40 (YCOB type I) et Figure 41 (YCOB type II).

On constate que l'acceptance angulaire du GdCOB est meilleure hors plan principal que dans les plans principaux. Si on compare l'acceptance angulaire du GdCOB et du YCOB pour une configuration en type I, il semble que l'acceptance angulaire du GdCOB soit meilleure que celle du YCOB. Par ailleurs, l'acceptance angulaire du YCOB pour une configuration de type I ne présente pas d'amélioration en dehors des plans principaux. Le point remarquable est l'acceptance angulaire nettement meilleure du YCOB pour une configuration en type II par rapport à une configuration en type I aussi bien dans le GdCOB que dans le YCOB.

Bien évidemment, on retrouve les courbes d'accord de phase calcul es en dehors des plans principaux pour les deux matériaux ($\Delta k=0 \rightarrow$ sinus cardinal au carré égal à 1).

A

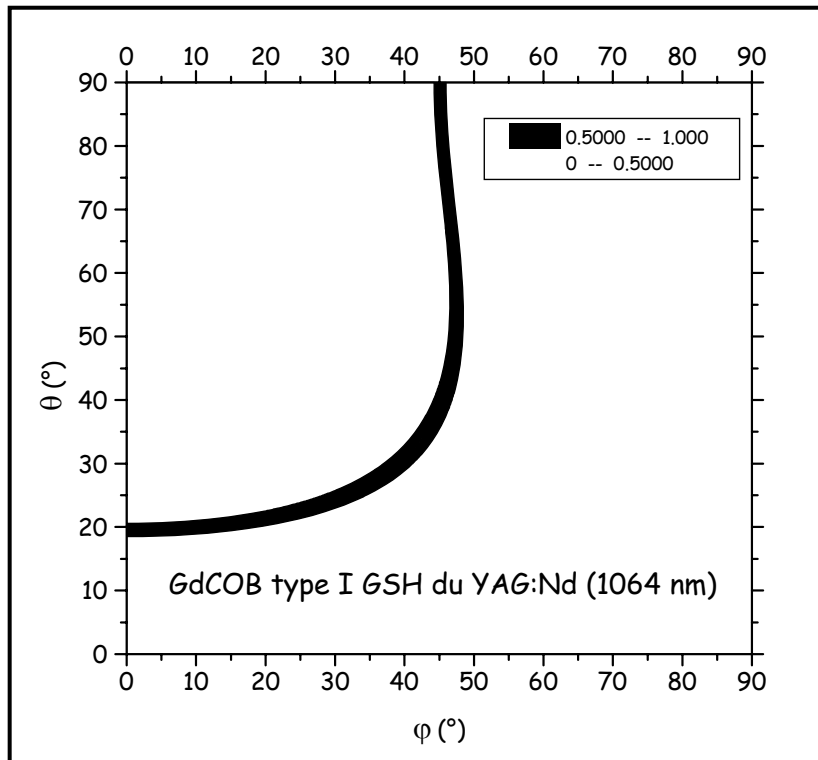


Figure 39: Evaluation de l'acceptance angulaire du GdCOB (GSH type I, 1064 nm).

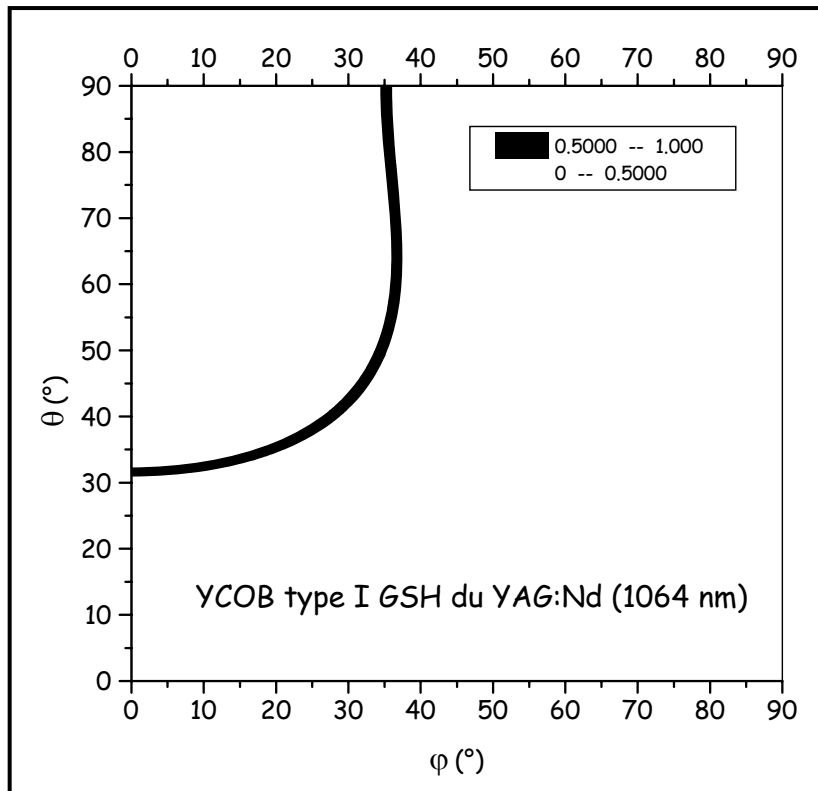


Figure 40: Evaluation de l'acceptance angulaire du YCOB (GSH type I, 1064 nm).

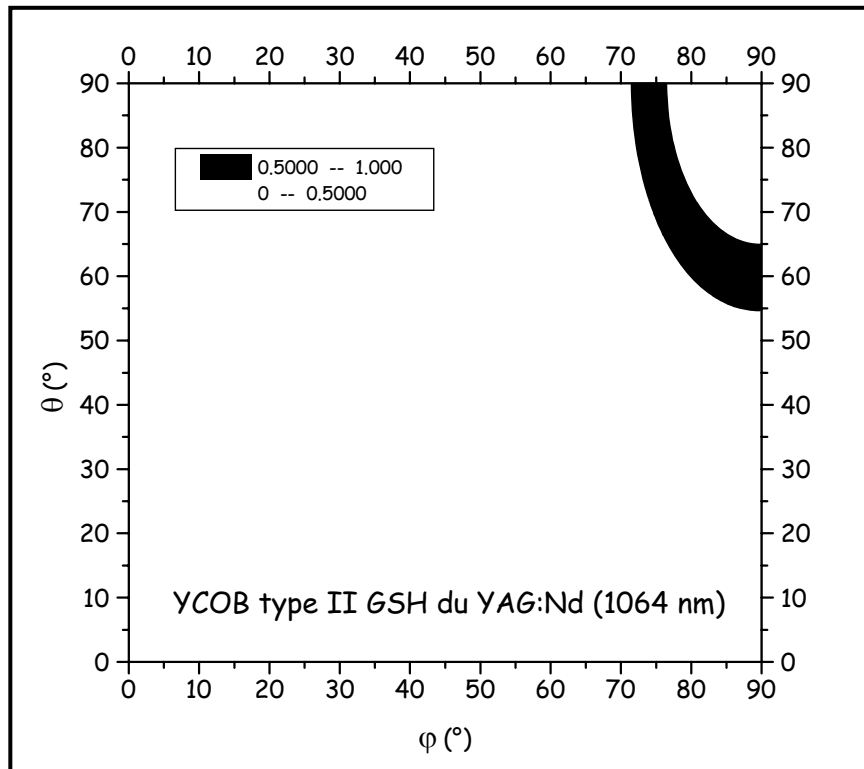


Figure 41: Evaluation de l'acceptance angulaire du YCOB (GSH type II, 1064 nm).

Dans le cas général, compte tenu du fait que pour un biaxe deux acceptances angulaires sont à définir, on constate qu'au voisinage des plans principaux (θ ou φ égal à 0 ou 90°) une des acceptances angulaires supérieure à l'autre (tangente verticale ou horizontale). Par conséquent, pour une focalisation importante, la répartition spatiale du second harmonique risque d'être elliptique. On peut cependant trouver des orientations hors plan principal où les deux acceptances angulaires sont quasiment égales ce qui conduirait à conserver une répartition spatiale relativement circulaire. De plus, ces configurations ont des acceptances angulaires plus élevées ce qui va dans le bon sens. Le cas le plus évident est le GdCOB pour les angles $(\theta, \varphi) = 30-35^\circ, 40^\circ$. Il faut cependant vérifier que la susceptibilité non linéaire ne soit pas trop faible. Le walk-off est néanmoins un peu plus élevé que dans les plans principaux d'après le paragraphe précédent.

I-4 Détermination expérimentale de certaines caractéristiques non linéaires.

Tous les résultats précédents sont fondés sur des mesures expérimentales des indices dans un domaine assez restreint de longueurs d'onde et sur leur extrapolation en dehors du domaine des mesures. Il existe un moyen expérimental

A

commode de vérification. C'est l'utilisation des impulsions femtosecondes qui permet de mesurer expérimentalement les angles d'accord de phase pour la GSH en type I pour le GdCOB et le YCOB.

Nous avons par ailleurs tenté d'évaluer les coefficients d_{ij} du tenseur non linéaire. Ces coefficients connus, on peut alors prédire le coefficient non linéaire effectif dans n'importe quelle direction pour n'importe quelle interaction. C'est un paramètre déterminant pour d'éventuelles applications.

Un autre paramètre important est l'acceptance angulaire. Nous avons donc mesuré ces acceptances angulaires pour la GSH de l'émission à 1064 nm du YAG:Nd. Des expériences de mesures de rendement de conversion ont été réalisées sur le GdCOB. Enfin, nous avons évalué les seuils de dommage à 1064 nm et 532 nm.

I-4-1 Détermination expérimentale des angles d'accord de phase en type I pour la GSH.

A) Détails expérimentaux.

Toutes ces expériences ont été réalisées au Laboratoire d'Optique Appliquée de l'ENSTA à Palaiseau avec François Salin puis Catherine Leblanc. Le principe de l'expérience [44] est le suivant:

On utilise des impulsions femtosecondes à 800 nm (typiquement 50-fs avec une énergie de 800 μ J) qui sont focalisées dans un cristal de saphir. On génère alors un continuum spectral qui s'étend de 250 nm à 1,5 μ m. L'intensité de ce continuum diminue lorsque l'on s'éloigne de 800 nm. Bien que l'énergie moyenne des impulsions puisse paraître modeste, les puissances crêtes sont très élevées (16 GW environ) et suffisantes pour générer des effets non linéaires. Le continuum est alors envoyé sur le cristal à étudier. Des filtres passe-bas sont utilisés avant le cristal pour couper les parties visible et ultraviolette du continuum.

Si l'accord de phase est réalisé, le cristal génère le second harmonique qui est détecté par un spectromètre. Pour une orientation donnée, le cristal ne se trouve en accord de phase qu'avec une faible partie spectrale du continuum. En enregistrant la longueur d'onde du second harmonique en fonction de l'orientation du cristal, on reconstitue expérimentalement les courbes d'accord de phase. La précision de ces mesures est de l'ordre de 1 nm pour la longueur d'onde et 0,1° pour l'angle.

Des échantillons de GdCOB et de YCOB ont été taillés dans chacun des trois

G

plans principaux XY, YZ et ZX à 45° des axes (section de 7 mm pour une épaisseur de l'ordre de 1,5 mm) afin de pouvoir explorer une large gamme d'accord de phase autour de 45°. Comme le continuum est polarisé linéairement, seuls les accords de phase en type I sont accessibles facilement et ont été mesurés.

B) Résultats

Les résultats sont présentés sur les Figure 42 et Figure 43 pour le GdCOB et le YCOB respectivement. Dans les deux cas, dans le plan YZ il existe un angle pour lequel il y a absence d'accord de phase. Nous verrons par la suite comment exploiter ce phénomène et quelle est son origine.

On constate que les angles d'accord de phase expérimentaux sont en bon accord avec les résultats des calculs basés sur les équations de Sellmeier jusqu'à 1,5 μm environ pour la longueur d'onde fondamentale.

Par exemple, les angles d'accord de phase expérimentaux en type I pour la GSH à 1064 nm sont de 46,2° pour le GdCOB et 34,3° pour le YCOB dans le plan XY et 19,9° pour le GdCOB et 31,5° pour le YCOB dans le plan ZX.

Par ailleurs toutes les configurations ont pu être étudiées simultanément au Laboratoire à l'aide d'un laser YAG:Nd impulsif (10 Hz, BMI). Les angles d'accord de phase ont été mesurés et on obtient les résultats suivants:

GdCOB: $(\theta, \varphi) = 20,4^\circ, 0^\circ$
 $(\theta, \varphi) = 90^\circ, 46^\circ$
YCOB: $(\theta, \varphi) = 90^\circ, 36,4^\circ$ pour le type I
 $(\theta, \varphi) = 90^\circ, 74,1^\circ$ et $90^\circ, 74,8^\circ$ [45] pour le type II
 $(\theta, \varphi) = 31,6^\circ, 0^\circ$
 $(\theta, \varphi) = 63,5^\circ, 90^\circ$ et $61,1^\circ, 90^\circ$ [45].

Ces résultats sont très proches des prévisions théoriques. Ces valeurs expérimentales valident non seulement les indices de réfraction mesurés précédemment mais aussi confirment la fiabilité des équations de Sellmeier entre 320 et 1500 nm.

A

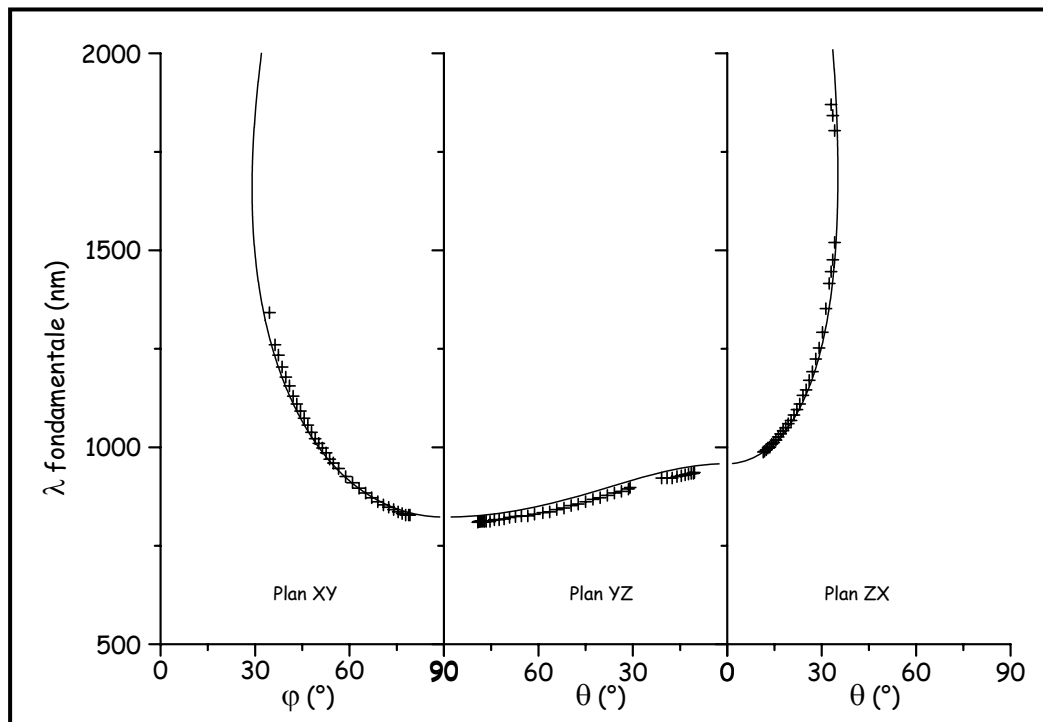


Figure 42: Courbes d'accord de phase pour la GSH en type I du GdCOB. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

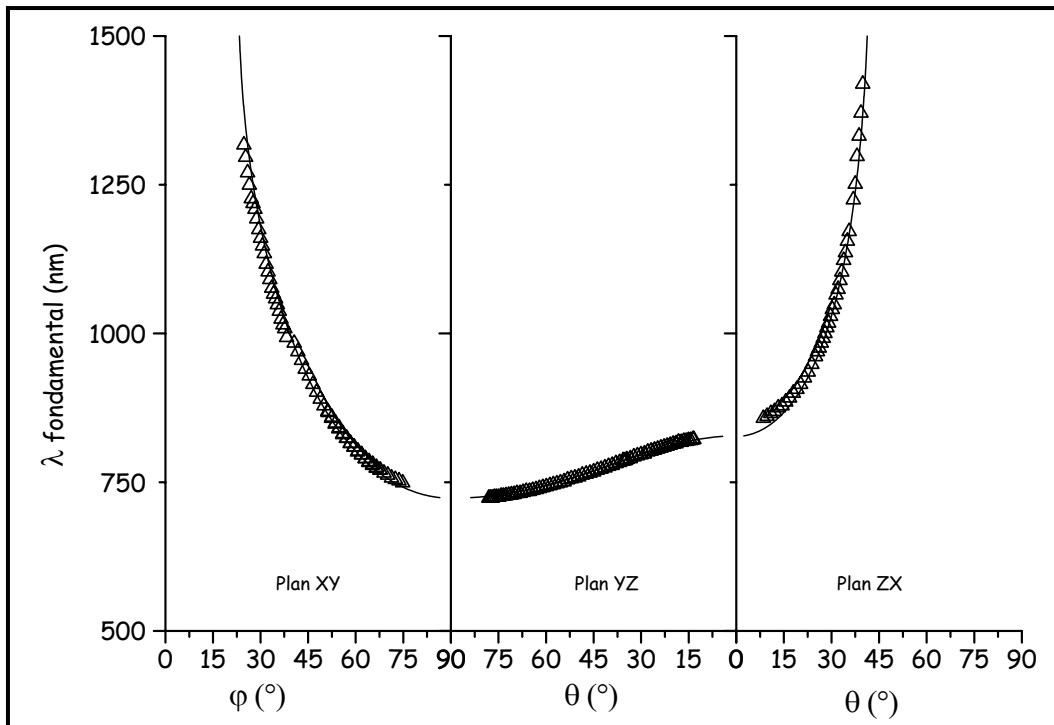


Figure 43: Courbes d'accord de phase pour la GSH en type I du YCOB. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les triangles les points expérimentaux.

G

Les angles calculés pour le type II ou pour le type I (pour des grandes longueurs d'onde du fondamental) sont très sensibles à de faibles variations des coefficients des équations de Sellmeier utilisés. Ainsi une faible variation de ces coefficients peut-elle avoir une répercussion importante sur les angles d'accord de phase. Il faudrait reprendre les mesures soit en type II soit en type I pour des longueurs d'ondes plus élevées (cependant on va se heurter à la limite supérieure des longueurs d'onde accessibles). De plus, il faudrait également mesurer les indices de réfraction pour des longueurs d'ondes plus élevées.

I-4-2 Evaluation des coefficients d_{ij}

La détermination absolue des coefficients non linéaires est très délicate, aussi avons nous utilisé un cristal de BBO comme référence. L'intensité du second harmonique donnée par le cristal de BBO est comparée à celle générée par le cristal de GdCOB ou de YCOB à la même longueur d'onde. Les échantillons utilisés sont les mêmes que ceux taillés pour la détermination expérimentale des courbes d'accord de phase pour la GSH en type I.

Si l'on se rapporte au Tableau 17 et à la partie I-2-3 A-2, on voit que pour les matériaux de la famille du GdCOB, il existe six coefficients non linéaires indépendants. Les processus de la GSH font intervenir quatre de ces coefficients et seulement trois seront accessibles en étudiant les configurations en type I. Nous avons utilisé la variation angulaire du d_{eff} donnée dans le Tableau 17 afin d'évaluer les coefficients non linéaires.

Rappelons brièvement le principe de ces mesures. Nous utilisons une source d'impulsions brèves (environ 50 fs) disponible au LOA et décrite précédemment.

Pour les mesures de d_{ij} , il faut cependant avoir des énergies d'impulsions suffisamment fortes pour permettre des mesures sans ambiguïté. Ceci s'obtient en injectant le continuum généré précédemment dans un cristal de BBO taillé en type I pour de l'OPG¹² (OPO simple passage pompé par la source d'impulsions brèves à 800 nm). On obtient alors un signal compris entre 1 et 1.6 μm (dégénérescence) et un idler entre 2.9 et 1.6 μm . Du fait de la verticalité de la courbe d'accord de phase du BBO, ces longueurs d'onde sont générées simultanément. On peut alors mettre en série un deuxième OPG à base de BBO, en type II cette fois, qui va jouer à la fois le rôle d'OPG mais aussi celui d'amplification pour le premier signal si les passages des impulsions dans ce deuxième cristal sont bien synchronisées avec celles issues du premier cristal. On peut donc ainsi extraire du spectre large issu du premier cristal de BBO un signal plus fin spectralement et amplifié grâce au deuxième cristal de BBO.

¹² OPG est l'acronyme anglais de Générateur Paramétrique Optique (Optical Parametric Generator)

A

Mais quels sont au juste les besoins pour ces expériences? Dans le Tableau 25 sont regroupés les domaines de longueurs d'onde (fondamentale) où la génération du second harmonique est attendue pour le GdCOB en type I et II. Par ailleurs, on indique le type de l'interaction mise en jeu ainsi que la variation angulaire du d_{eff} avec l'angle d'accord de phase et le domaine angulaire où la GSH est attendue.

GdCOB		Plan XY	Plan YZ	Plan ZX
Type I	λ fondamentale	824-3255 nm	824-963 nm	963-2651 nm
	Angles d'accord de phase	29,2°-90°	0°-90°	0°-32,8°
	d_{eff}	$d_{13} \sin\varphi$	$d_{13} \sin^2\theta + d_{12} \cos^2\theta$	$d_{12} \cos\theta - d_{32} \sin\theta$
	interaction	ooe	eeo	ooe
Type II	λ fondamentale	1216-2449 nm	1216-2449 nm	
	Angles d'accord de phase	59,2°-90°	27,1°-90°	
	d_{eff}	$d_{31} \sin^2\varphi + d_{32} \cos^2\varphi$	$d_{31} \sin\theta$	$d_{\text{eff}} = 0$
	interaction	oeo, oee	oeo, eoo	

Tableau 25: Caractéristiques de la GSH pour le GdCOB dans les plans principaux.

Pour étudier les variations angulaires de d_{eff} , le plan YZ est le plus intéressant puisque l'angle d'accord de phase varie de 0 à 90°. Le type I est le plus facile à étudier mais la bande spectrale nécessaire ne peut pas s'obtenir facilement à la sortie de l'OPG/OPA¹³ puisque l'on obtient environ 1 μm comme longueur d'onde la plus faible. Si l'on double en fréquence les longueurs d'onde en sortie on obtient 500-800 nm pour le signal et 1450-800 nm pour l'idler. On a donc utilisé un BBO taillé pour le doublage de fréquence à 800 nm en type I placé à 45° des lignes neutres afin de pouvoir doubler « simultanément » le signal et l'idler et de couvrir ainsi toutes les longueurs d'onde accessibles dans le plan.

Nous mesurons l'intensité du doublage de fréquence pour différentes plaquettes de GdCOB et YCOB dans les différents plans principaux, en les comparant systématiquement à un cristal de BBO. Pour mesurer ces intensités, on utilise un spectrophotomètre afin de séparer les différentes contributions. En effet les impulsions brèves sont très énergétiques et comme les cristaux sont placés à 45° de l'axe (par exemple pour le plan XY, on utilise une plaquette taillée à 45° de X dans le plan XY. On tourne autour de l'axe Z mais la polarisation du signal ou

¹³ OPA est l'acronyme anglais pour Amplificateur Paramétrique Optique (Optical Parametric Amplifier).

G

de l'idler doublés sont à 45° de Z), on peut obtenir du doublage en type I, II, et des interactions de somme de fréquence,... Cependant le pourcentage de conversion reste faible et on peut donc appliquer l'Eq. I-14 donnant l'intensité du second harmonique. De plus, malgré des interactions non linéaires multiples, on peut supposer que l'intensité de l'onde fondamentale reste constante. On réalise une accumulation de 50 spectres et on fait 5 mesures. On prend la moyenne de ces 5 mesures et l'écart maximum à la moyenne est utilisé comme mesure de l'erreur expérimentale.

Bien évidemment, les mêmes considérations s'appliquent au YCOB. Les caractéristiques pour la GSH sont regroupées dans le Tableau 26.

YCOB	Plan XY	Plan YZ	Plan ZX	
	λ /nm	724-3387 nm	724-832 nm	832-3617 nm
Type I	Angles d'accord de phase	23,2°-90°	0°-90°	0°-42°
	d_{eff}	$d_{13} \sin\varphi$	$d_{13} \sin^2\theta + d_{12} \cos^2\theta$	$d_{12} \cos\theta - d_{32} \sin\theta$
	interaction	ooe	eeo	ooe
	λ /nm	1029-2810 nm	1029-1224 nm	
Type II	Angles d'accord de phase	46,3°-90°	0°-90°	
	d_{eff}	$d_{31} \sin^2\varphi + d_{32} \cos^2\varphi$	$d_{31} \sin\theta$	$d_{\text{eff}} = 0$
	interaction	oeo, oee	oeo, eoo	

Tableau 26: Caractéristiques de la GSH pour le YCOB dans les plans principaux

Nous avons été obligés d'introduire des facteurs correctifs à ces mesures:

i) Une première correction concerne l'angle d'incidence pour l'accord de phase. Pour le BBO on travaille en incidence normale ou légèrement décalée (quelques degrés de part et d'autre). Or pour les plaquettes sur lesquelles les mesures sont réalisées, on a des variations d'incidence beaucoup plus importantes (jusqu'à 70°).

Pour calculer cette correction notons que:

$P(2\omega)$ est proportionnel à $L^2 d_{\text{eff}}^2 I(\omega)^2$ avec L la longueur du milieu non linéaire traversé, et $I(\omega)$ l'intensité de l'onde fondamentale. Cette dernière peut s'écrire E/S avec E l'énergie des impulsions et S la surface irradiée. Evaluons le

A

rapport $d_{\text{eff}}^2 L^2/S^2$ en fonction de l'incidence θ (les autres paramètres étant constants). On supposera un faisceau incident circulaire de rayon r_0 à l'incidence normale (cf Figure 44).

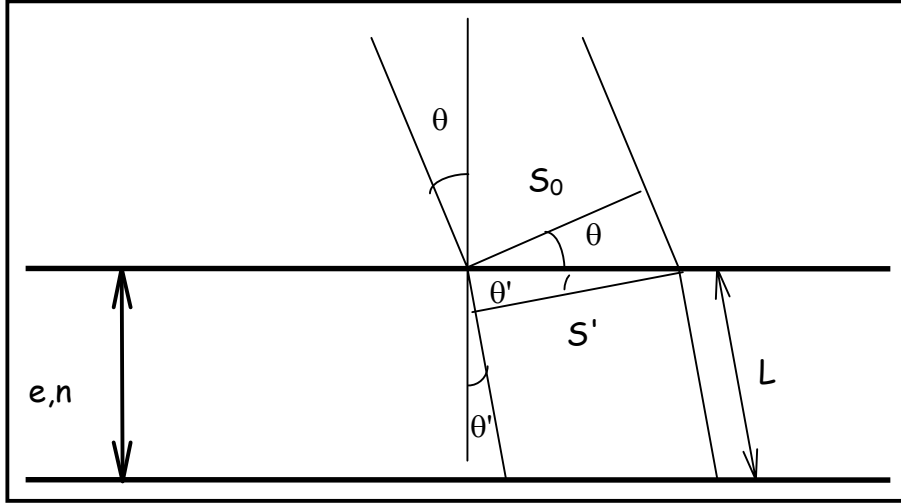


Figure 44: Définition des différentes variables liées au changement d'angle d'incidence.

Pour une incidence θ , la surface circulaire initiale $S_0 = \pi r_0^2$ se projette sur la lame à face parallèle en une ellipse de demi axes r_0 et $r_0/\cos\theta$. A l'intérieur de la lame, la surface normale qui se propage est une ellipse de demi axes r_0 et $r_0 \cos\theta'/\cos\theta$. La longueur traversée est $L = e/\cos\theta'$. La relation entre θ et θ' est donnée par $\sin\theta = n \sin\theta'$ avec n l'indice de réfraction de la lame.

Par conséquent:

$$\frac{L}{S'} = \frac{e/\cos\theta'}{\pi r_0 r_0 \cos\theta'/\cos\theta} = \frac{e}{S_0} \times \frac{\cos\theta}{\cos^2\theta'} = \frac{e}{S_0} \times \frac{\cos\theta}{1 - \frac{1}{n^2} \sin^2\theta} = \frac{e}{S_0} \times \text{corinc}$$

Eq.I-25

Comme le montre la Figure 45 ce facteur correctif (corinc) est loin d'être négligeable pour des angles d'incidence élevée.

ii) Une autre correction prend en compte les pertes par réflexion dues à la traversée de l'interface air/lame, car ces cristaux n'étaient pas traités antireflet. Les coefficients de perte par réflexion en fonction de l'incidence et de la polarisation sont donnés par les formules suivantes:

$$R_{//} = \frac{F_r}{F_i} = \left(\frac{\tan(\theta' - \theta)}{\tan(\theta' + \theta)} \right)^2$$

$$R_{\perp} = \frac{F_r}{F_i} = \left(\frac{\sin(\theta' - \theta)}{\sin(\theta' + \theta)} \right)^2$$

Eq.I-26

G

où F_r et F_i sont les flux réfléchis et incidents. Le rapport du flux transmis sur le flux incident, noté T , est égal à $1-R$. Tenant compte de ces paramètres et sachant que, pour les interactions non linéaires, une configuration de polarisation o fait intervenir R_{\perp} et e le coefficient $R_{//}$, on peut évaluer la correction.

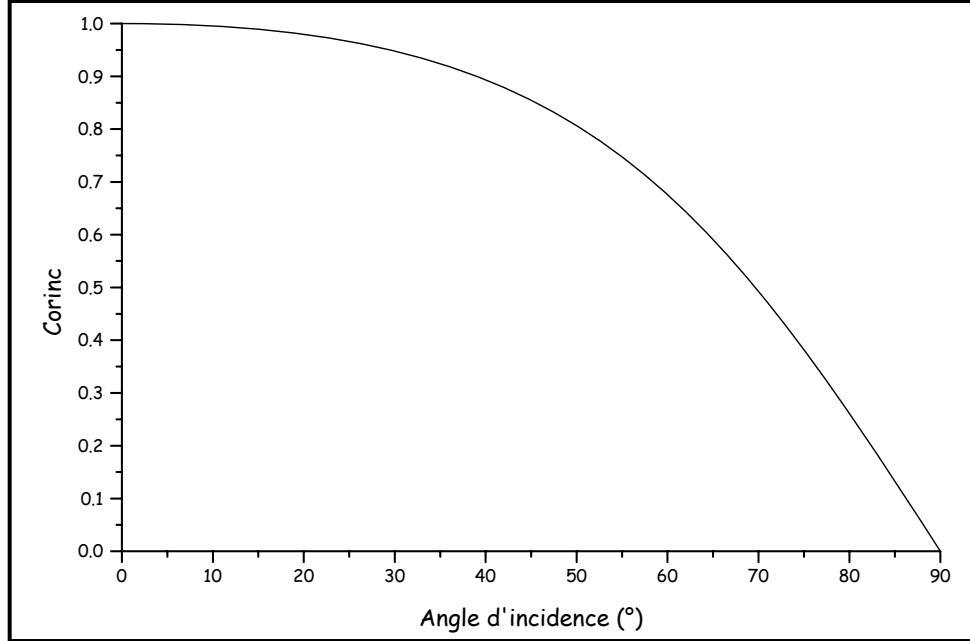


Figure 45: Facteur correctif lié au changement de profil du faisceau en fonction de l'incidence.

Le rendement de conversion est obtenu en utilisant l'Eq. I-14 du paragraphe I-2-3 A). En faisant le plus petit nombre possible d'approximations on a l'expression suivante pour le d_{eff} du COB dans un plan principal pour une configuration de type I.

$$d_{\text{eff}}(\text{COB}) = d_{\text{eff}}(\text{BBO}) \times \frac{e_{\text{BBO}}}{e_{\text{COB}}} \times \sqrt{(\text{corinc} \times \text{corind} \times \text{corref})} \times \left(\frac{I_{2\omega}(\text{COB})}{I_{2\omega}(\text{BBO})} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. I-27}$$

avec

$$\text{corinc} = \frac{\left(\frac{\cos\theta}{1 - \frac{1}{n_{\omega}^2} \sin^2\theta} \right)_{\text{BBO}}}{\left(\frac{\cos\theta}{1 - \frac{1}{n_{\omega}^2} \sin^2\theta} \right)_{\text{COB}}} \quad \text{Eq. I-28}$$

$$\text{corind} = \frac{n_{\omega}^3(\text{COB})}{n_{\omega}^3(\text{BBO})} \quad \text{Eq. I-29}$$

et

A

corref = $\frac{T_{//BBO} T_{\perp BBO}^2}{T_{//COB} T_{\perp COB}^2}$ pour les plans XY et ZX. Pour le plan YZ le dénominateur

$$\text{vaut } T_{\perp COB} T_{//COB}^2$$

$$T_{//} = 1 - \left(\frac{\tan(\theta' - \theta)}{\tan(\theta' + \theta)} \right)^2$$

$$T_{\perp} = 1 - \left(\frac{\sin(\theta' - \theta)}{\sin(\theta' + \theta)} \right)^2$$

e_{BBO} et e_{COB} correspondent aux épaisseurs des plaquettes utilisées.

Corinc correspond à la correction liée à la variation de l'angle d'incidence du faisceau. L'intersection du faisceau n'est plus circulaire (incidence normale) mais devient elliptique. De même, l'épaisseur traversée par le faisceau varie. **Corind** correspond au cube du rapport des indices des deux matériaux à la longueur d'onde fondamentale. Enfin **corref** correspond à la prise en compte des pertes par réflexion/transmission liées à la traversée d'un milieu d'indice différent de celui de l'air sous une incidence quelconque. Cette correction se décompose en deux parties: les pertes par transmission de l'onde fondamentale lors de l'entrée dans la lame utilisée et les pertes par transmission lors de la sortie de la lame par le faisceau du second harmonique. Toutes ces corrections sont prises en compte pour le COB et pour le BBO.

Analyse des résultats

Les mesures dans le plan XY donnent accès au coefficient d_{13} (qui intervient seul) avec une bonne précision grâce à un traitement statistique (entre 15 et 20 mesures pour chacun des composés). On utilise ensuite le fait que pour les deux composés, il y a absence de génération du second harmonique pour un angle donné dans le plan YZ comme on l'avait observé au paragraphe I-3-2. Ceci est attribué à l'annulation du d_{eff} ($d_{\text{eff}} = d_{13} \sin^2 \theta + d_{12} \cos^2 \theta$) pour une valeur de l'angle d'accord de phase. On déduit, d'une part qu'il existe une relation entre les coefficients d_{13} et d_{12} et d'autre part que ces coefficients sont de signe opposé. Finalement nous exploitons les mesures réalisées dans le plan ZX en fixant l'ordonnée à l'origine à la valeur trouvée grâce à la relation obtenue via le plan YZ. A priori nous ne connaissons pas le signe absolu des deux coefficients d_{13} et d_{12} , ce qui implique deux jeux de coefficients pour chaque composé. Les valeurs de d_{ij} résultant de ces mesures pour le GdCOB et le YCOB, dans les différents plans principaux, sont représentées de la Figure 46 à la Figure 53.

G

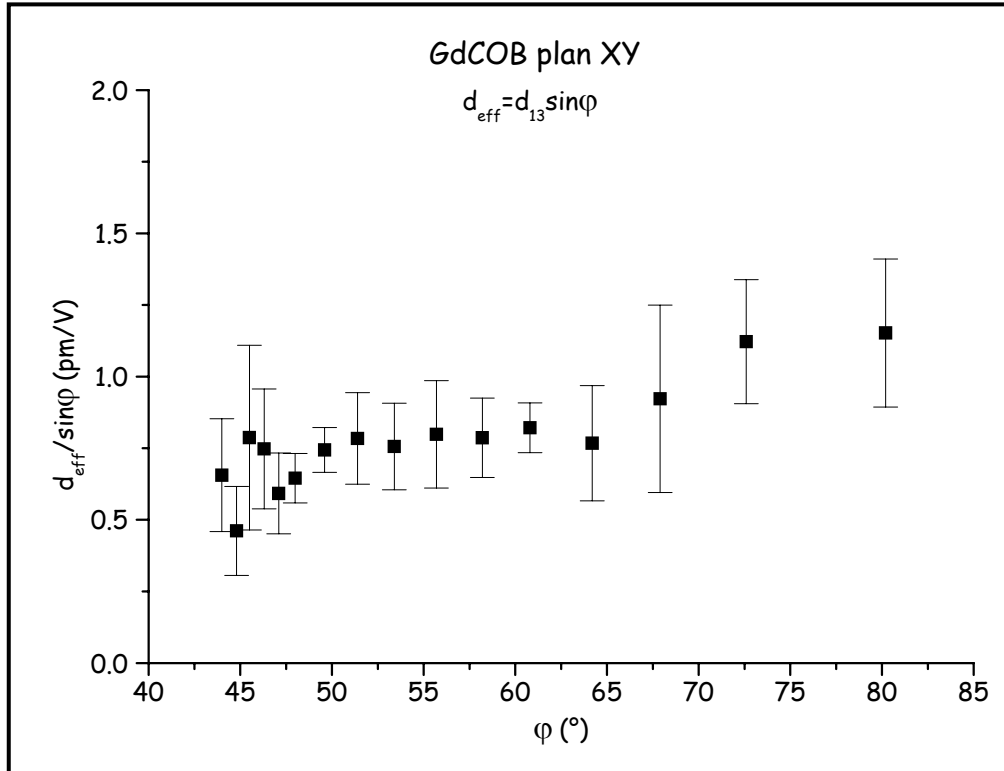


Figure 46: Valeur de d_{eff} pour le GdCOB dans le plan XY.

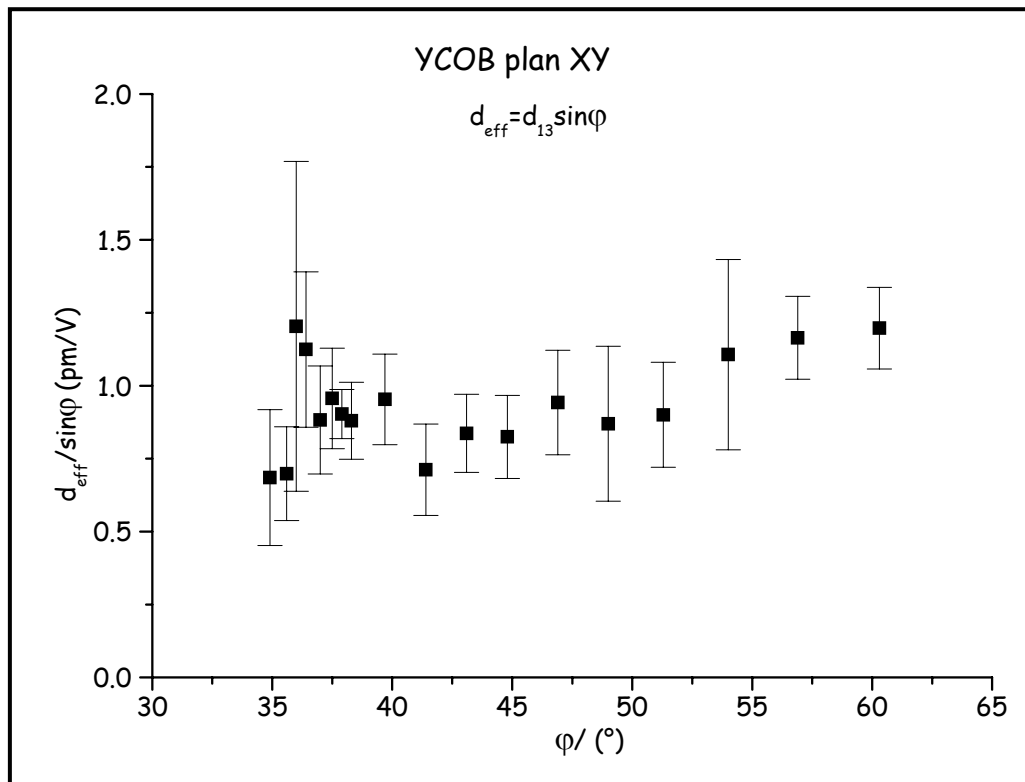


Figure 47: Valeur de d_{eff} pour le YCOB dans le plan XY

A

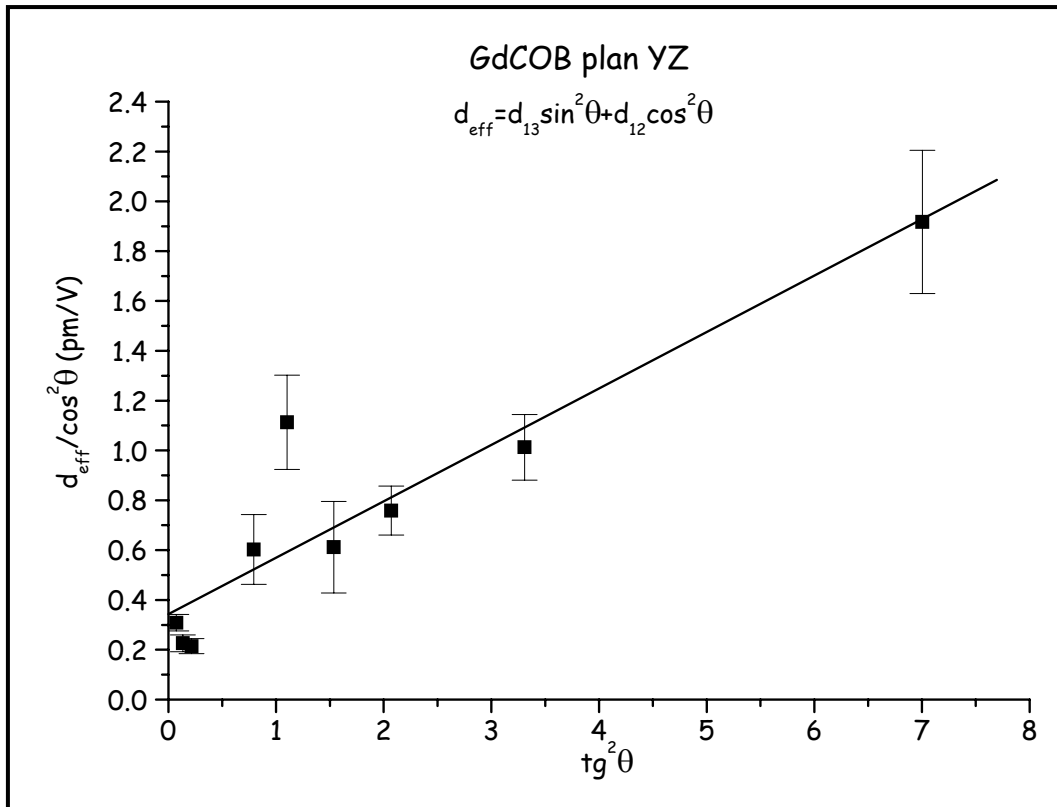


Figure 48: Valeur de d_{eff} pour le GdCOB dans le plan YZ.

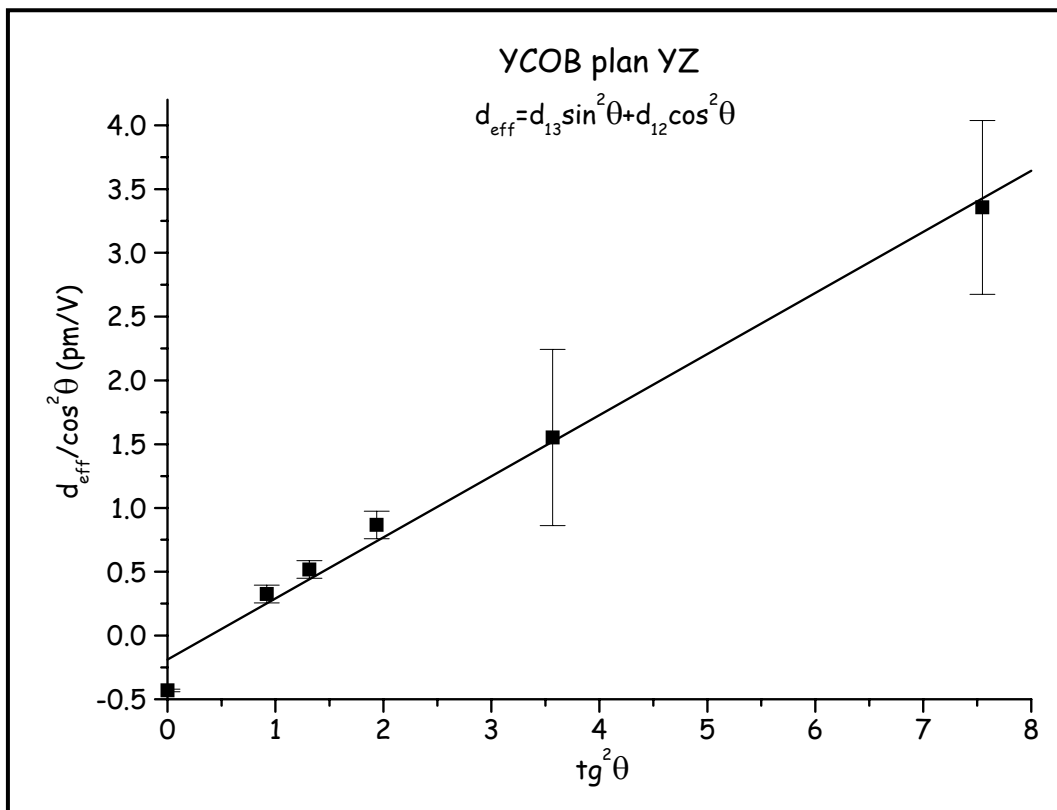


Figure 49: Valeur de d_{eff} pour le YCOB dans le plan YZ.

G

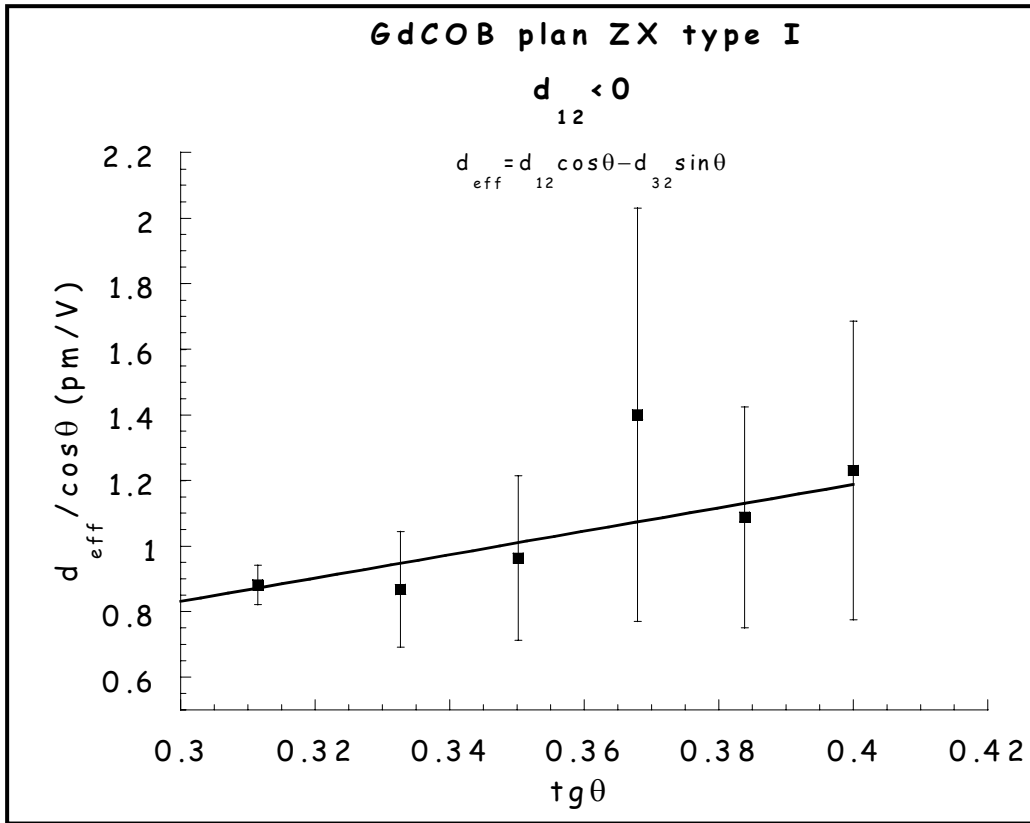


Figure 50: Valeur de d_{eff} pour le GdCOB dans le plan ZX ($d_{12} < 0$).

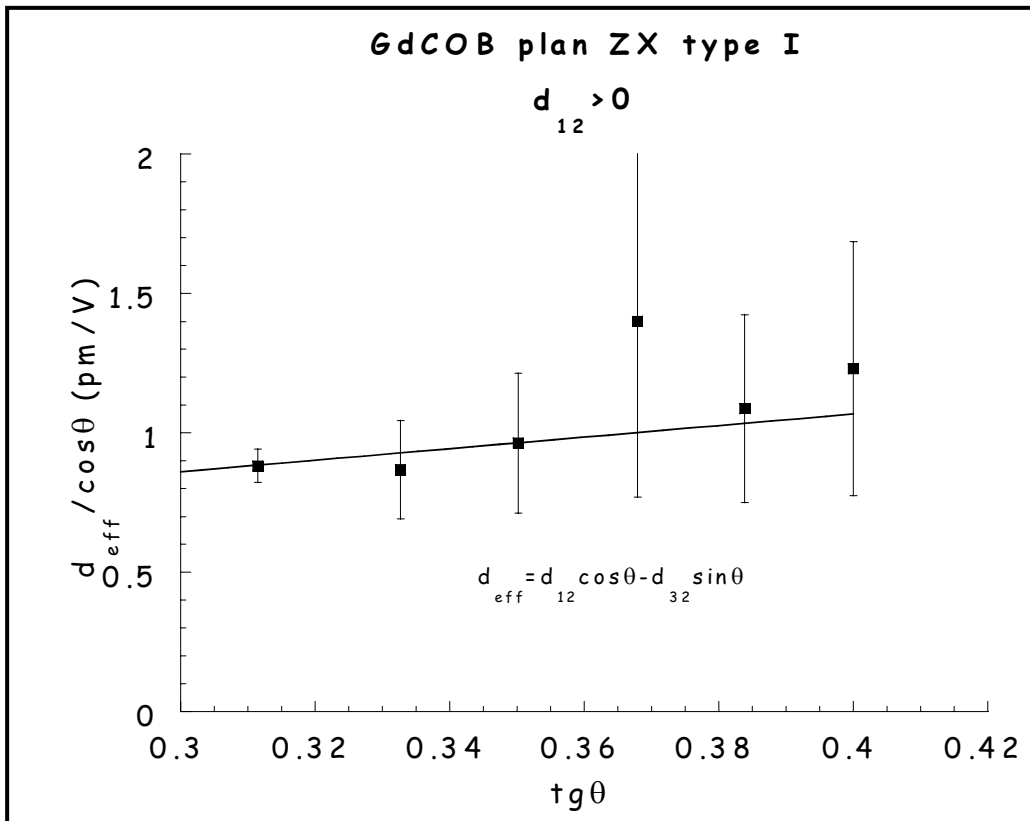


Figure 51: Valeur de d_{eff} pour le GdCOB dans le plan ZX ($d_{12} > 0$).

A

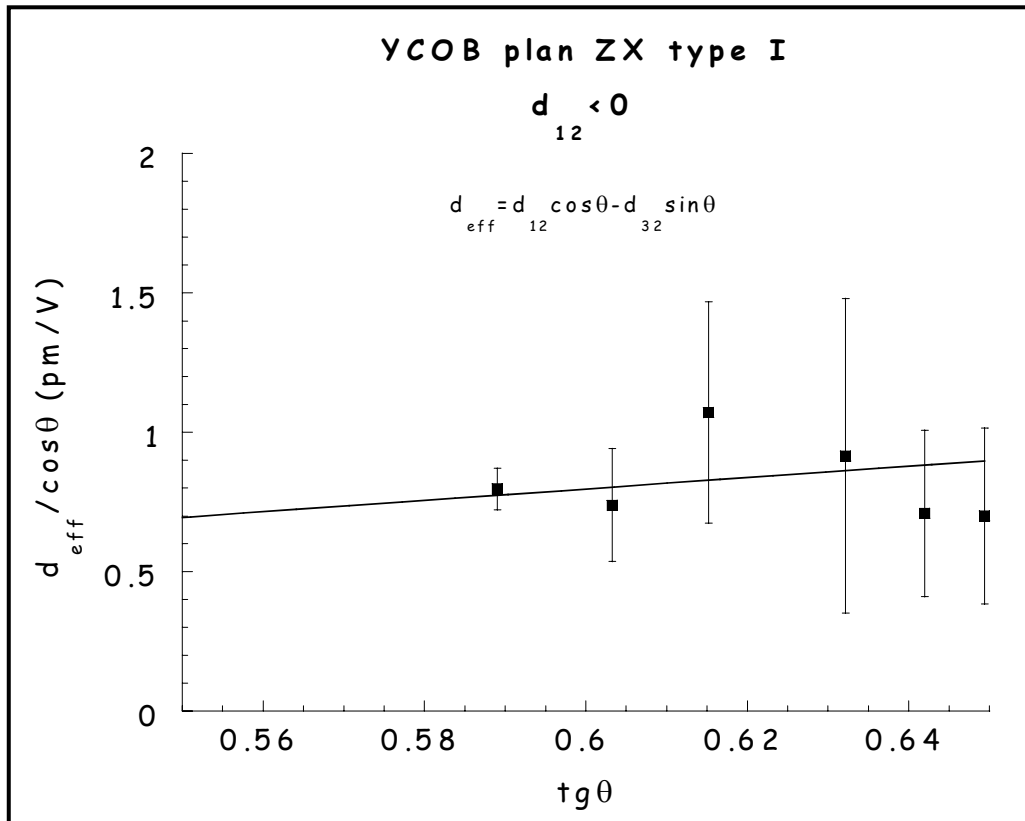


Figure 52: Valeur de d_{eff} pour le YCOB dans le plan ZX ($d_{12} < 0$).

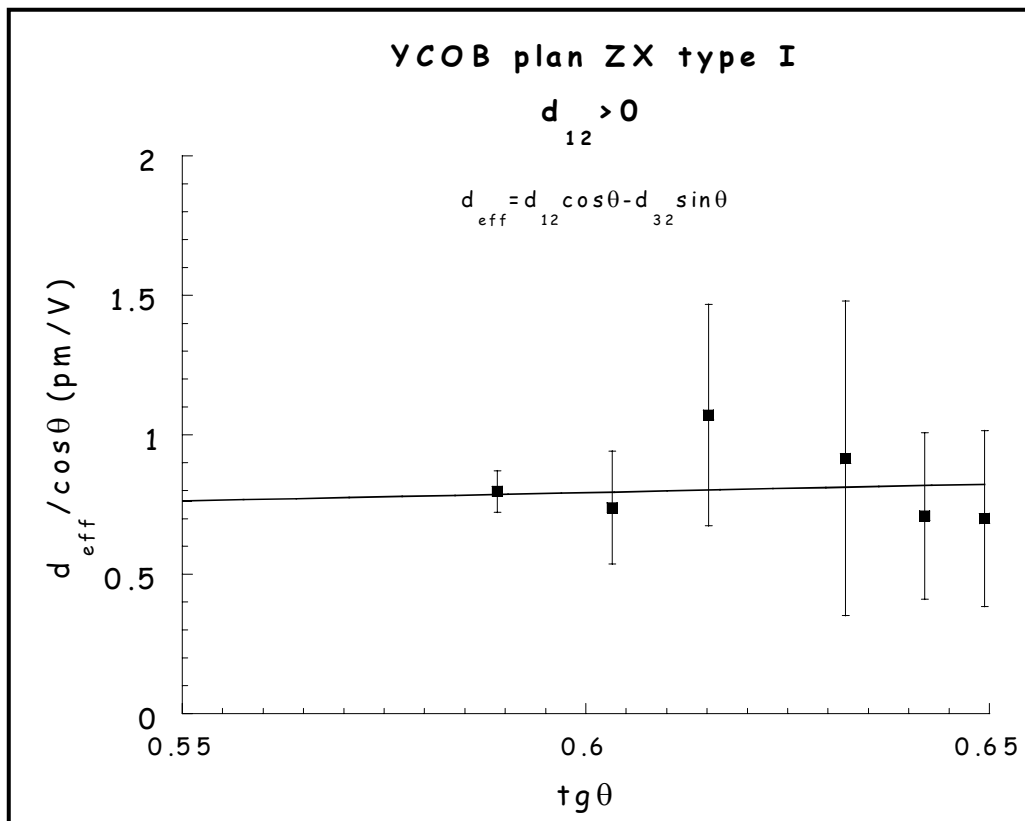


Figure 53: Valeur de d_{eff} pour le YCOB dans le plan ZX ($d_{12} > 0$).

G

Les résultats pour les coefficients d_{ij} sont rassemblés dans le Tableau 27.

	GdCOB		YCOB	
d_{13}	0.741 ± 0.001 pm/V	-0.741 ± 0.001 pm/V	0.916 ± 0.001 pm/V	-0.916 ± 0.001 pm/V
d_{12}	-0.24 pm/V	$+0.24$ pm/V	-0.43 pm/V	$+0.43$ pm/V
d_{32}	-0.6 ± 0.08 pm/V	-2.39 ± 0.08 pm/V	-0.6 ± 0.1 pm/V	-2.0 ± 0.1 pm/V

Tableau 27: Valeurs des coefficients d_{ij} pour le GdCOB et YCOB.

La valeur élevée de d_{13} et peut être de d_{32} est à noter. En effet les mesures montrent que pour la GSH de la longueur d'onde 1064 nm dans le GdCOB [44], l'intensité la plus forte est obtenue dans le plan ZX. Le plan XY donne une intensité plus faible. Ceci suggère que le coefficient d_{32} doit être relativement important, vu la valeur de l'angle d'accord de phase (20° environ) et la forme du d_{eff} .

Bien entendu ces valeurs de d_{ij} ne constituent qu'une première estimation et des mesures supplémentaires sont nécessaires pour affiner ces résultats. Notamment des mesures absolues de d_{eff} à des longueurs d'onde fixes par exemple. Dans le cas du YCOB, nous pourrions mettre en œuvre la méthode décrite par Rysvan Maleek Rassoul pour obtenir la valeur des d_{ij} en utilisant une interaction de doublage de fréquence proche de l'accord de phase à 800 nm [38].

I-4-3 Mesure des acceptances angulaires.

Dans les cristaux biaxes, il existe deux acceptances angulaires: une en θ ($\Delta\theta.L$) et une en φ ($\Delta\varphi.L$). Nous avons utilisé des lames minces de GdCOB et de YCOB pour mesurer directement les acceptances angulaires à la longueur d'onde d'émission du YAG:Nd à 1064 nm. Les lames utilisées sont les mêmes que celles employées dans les expériences précédentes. Leur faible épaisseur (1,5 mm) permet de négliger les phénomènes de walk-off.

Nous avons utilisé le faisceau d'un laser YAG:Nd impulsif (10Hz de marque BMI, diamètre du faisceau 10 mm). Ce faisceau non focalisé, limité à un diamètre de 3 mm, arrive sur les plaquettes de GdCOB ou de YCOB fixées sur une platine graduée permettant de mesurer les angles de rotation à la minute près.

Nous observons la tache du second harmonique sur un écran situé à quelques mètres derrière les cristaux et nous relevons les angles, de part et d'autre de la direction d'accord de phase, pour lesquels la première annulation est observée. Nous en déduisons l'acceptance angulaire qui limite la conversion de fréquence. La deuxième acceptance angulaire n'est pas mesurable

A

expérimentalement car trop élevée ($> 15 \text{ mrad.cm}$). Enfin nous avons mesuré l'intensité du second harmonique et l'avons reportée en fonction de l'angle de rotation du cristal afin de vérifier que cette évolution suit bien une loi en sinus cardinal au carré. Nous donnons sur la Figure 54 un exemple des résultats obtenus pour une acceptation angulaire élevée ou faible.

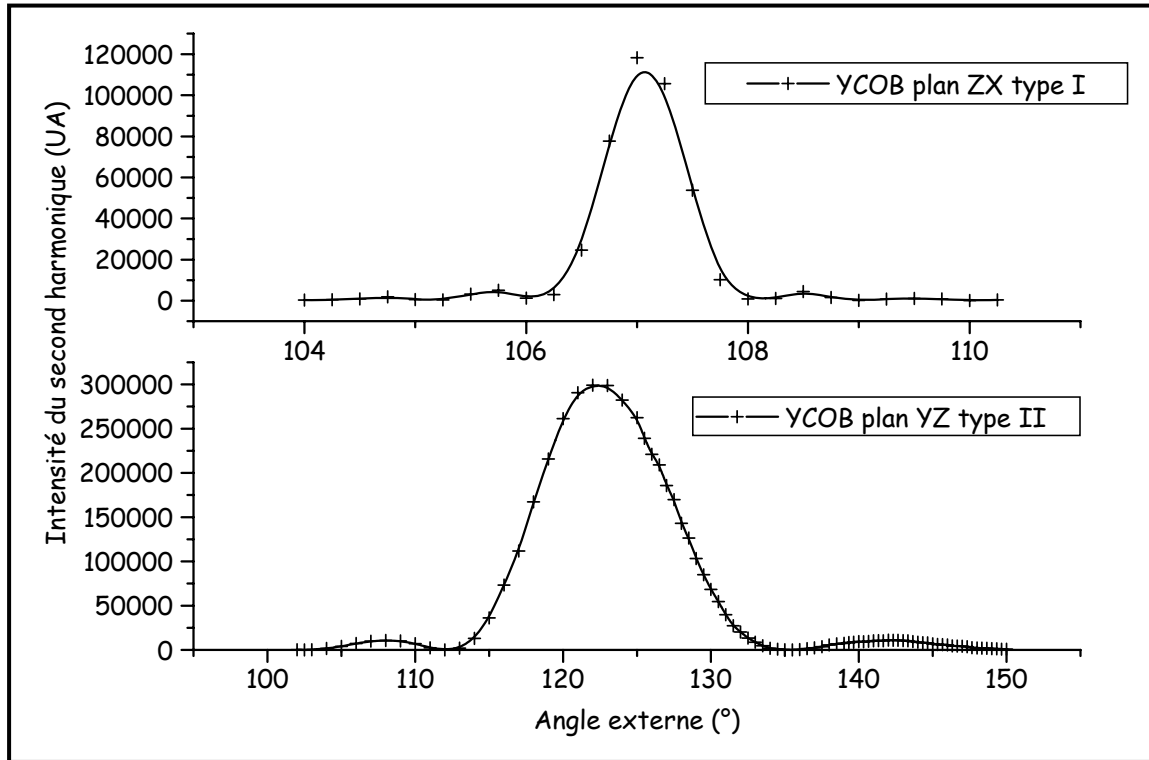


Figure 54: Exemples de courbes obtenues lors de la mesure des acceptances angulaires.

Les résultats des mesures pour l'acceptance angulaire (**FWMH**¹⁴) **interne** sont donnés dans le Tableau 28.

GdCOB	XY type I	$\Delta\phi.L=1,7 \pm 0,5 \text{ mrad.cm}$
	ZX type I	$\Delta\theta.L=2,6 \pm 0,3 \text{ mrad.cm}$
YCOB	XY type I	$\Delta\phi.L=1,6 \pm 0,3 \text{ mrad.cm}$
	ZX type I	$\Delta\theta.L=1,3 \pm 0,3 \text{ mrad.cm}$
	YZ type II	$\Delta\theta.L=12,9 \pm 0,3 \text{ mrad.cm}$
	XY type II	$\Delta\phi.L=5,6 \pm 0,4 \text{ mrad.cm}$

Tableau 28: Acceptances angulaires internes mesurées (FWMH) pour le GdCOB et le YCOB pour la GSH de l'émission à 1064 nm du YAG:Nd.

Les acceptances angulaires sont élevées pour les configurations en type II dans les plans XY et YZ. Par contre, les acceptances angulaires pour les configurations en type I sont relativement faibles mais comparables à d'autres

¹⁴ FWMH est l'acronyme anglais pour largeur à mi hauteur (Full Width at Mid Height).

G

borates non linéaires comme le BBO (1,0 mrad.cm d'après la documentation de la société Castech) ou le LBO (6,5 mrad.cm pour la configuration en type I d'après la documentation de la société EKSMA). A titre de comparaison les acceptances angulaires pour le KTP en type II sont $\Delta\phi.L=19$ mrad.cm et $\Delta\theta.L=75$ mrad.cm d'après la documentation technique de la société Crystal laser. Ces résultats sont en accord avec les observations qualitatives faites au paragraphe I-3-7.

I-4-4 Rendement de conversion.

Le rendement de conversion du GdCOB a été mesuré par François Salin sur un laser commercial. Un cristal de GdCOB de 30 mm x 25 mm x 15 mm taillé à l'angle d'accord de phase dans le plan ZX pour la GSH de l'émission à 1064 nm d'un laser YAG:Nd a été utilisé. Comme source fondamentale nous avons utilisé un laser YAG:Nd commercial de chez BMI (10 Hz). La durée des impulsions est de 6 ns avec une énergie maximale de 400 mJ à 1064 nm. L'intensité du second harmonique en fonction de l'énergie incidente est donnée sur la Figure 55. Un rendement de conversion de 55% a pu être obtenu.

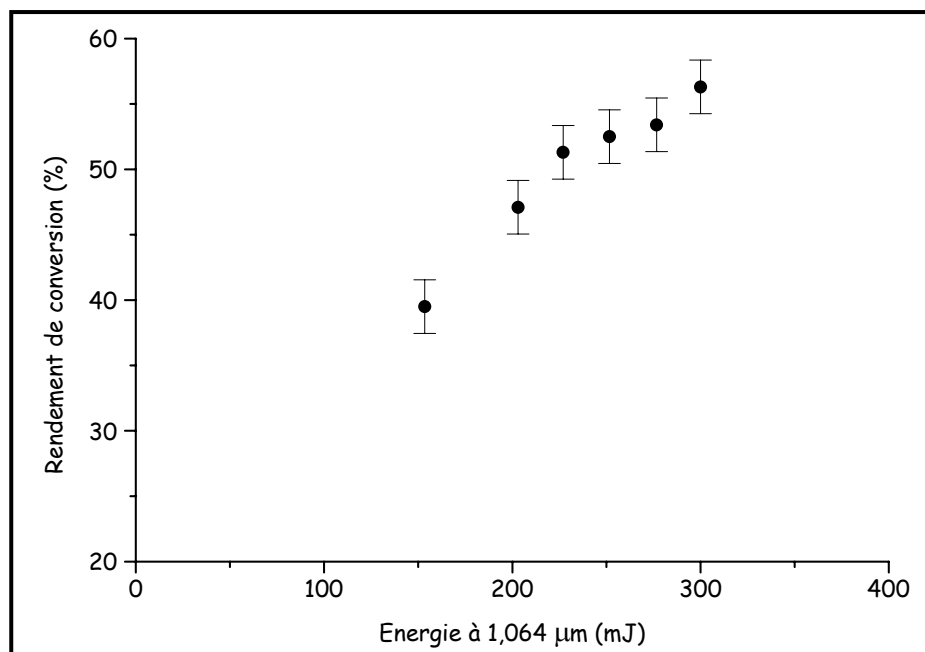


Figure 55: Rendement de conversion pour la GSH du GdCOB. Accord de phase dans le plan ZX.

Il faut souligner que ces expériences sont très dépendantes des conditions expérimentales, notamment des paramètres spatiaux du faisceau. Le but de ces essais était de tester le GdCOB comme doubleur de fréquence dans un laser commercial en sachant que les possibilités de réglages étaient limitées.

I-4-5 Seuil de dommage.

Le seuil de dommage du GdCOB a été mesuré à 532 nm en focalisant le faisceau doublé en fréquence d'un laser YAG:Nd impulsif, sur une lame non traitée anti reflet de 7 mm x 5 mm x 2 mm. La durée des impulsions était de 7 ns à 532 nm avec un profil spatial super gaussien d'environ 1 mm. Un endommagement de la surface a été observé pour un flux de 1 GW/cm². Cette valeur est tout à fait semblable à celle du BBO.

Cette valeur a été confirmée lors des tests de mesures de rendement de conversion décrits précédemment. Un endommagement de la surface de sortie a été obtenu pour un flux de 1 GW/cm² à 532 nm. Aucun dommage n'a été observé sur la face d'entrée du cristal bien que le flux à 1064 nm sur cette face soit plus important. On en déduit donc que le seuil de dommage à 1064 nm est probablement supérieur à 1 GW/cm².

Conclusion

Nous avons mis en évidence et caractérisé les propriétés non linéaires du GdCOB et du YCOB qui, associées à leur propriétés d'usage, (élaboration par la technique Czochralski donc monocristaux de dimensions importantes, non hygroscopie et stabilité chimique) font de ces matériaux de bons candidats pour la conversion de fréquence des lasers YAG:Nd émettant soit à 1064 nm soit à 946 nm.

Génération du second harmonique:

Le GdCOB possède des avantages certains pour la GSH de l'émission laser à 1064 nm du YAG:Nd:

- 1) Possibilité de pièces de grandes dimensions en longueur et en section avec une bonne planéité.
- 2) Un accord de phase de type I qui permet par exemple de générer le second harmonique avec la bonne polarisation pour faire du triplage de fréquence en type II.
- 3) Seuil de dommage élevé.
- 4) Propriétés thermiques favorables.

Revenons sur ce dernier point. Des mesures de variations d'indices en fonction de la température (dn/dT) réalisées sur le GdCOB [46] ont mis en évidence une dépendance très faible (un ordre de grandeur plus faible que la majorité des cristaux non linéaires utilisés). De plus, la biréfringence reste quasiment constante même quand la température varie. Ainsi, le calcul montre une acceptation thermique énorme de 1000°C.cm. Ceci constitue à notre connaissance un cas exceptionnel pour les matériaux non linéaires. Des mesures

G

expérimentales sur un monocristal ont montré que l'acceptance thermique était supérieure à 50°C.cm. Ceci fait du GdCOB un matériau adapté à la GSH de l'émission à 1064 nm pour de fortes puissances incidentes, sans nécessiter un système de régulation de la température. A titre d'exemple une variation de 0,1°C de la température dans un cristal de LBO "commercial" suffit à perdre l'accord de phase.

GSH extracavité:

Actuellement le matériau non linéaire le plus utilisé pour la GSH extracavité du YAG:Nd à 1064 nm est le KDP malgré son coefficient non linéaire effectif assez faible. Ses principaux atouts sont la disponibilité en cristaux de grandes dimensions et un seuil de dommage élevé. Le KTP bien que meilleur d'un point de vue non linéaire, n'est pas utilisé en raison du coût des pièces de dimensions importantes. Le GdCOB et le YCOB se situent favorablement par rapport au KDP. Leur coefficient non linéaire effectif est 3 à 4 fois supérieur à celui du KDP. Par ailleurs les acceptances angulaires sont comparables mais le walk-off est plus faible. L'accord de phase peut se faire en type I. Cependant l'acceptance angulaire est plus faible que celle du LBO par exemple qui a en outre un walk-off plus faible mais des propriétés d'usage moins bonnes.

Nous donnons en annexe pour chaque composé GdCOB et YCOB, l'ensemble des propriétés linéaires et non linéaires. Pour comparaison, les différentes caractéristiques physico-chimiques et non linéaires du GdCOB et du YCOB et celles d'autres matériaux non linéaires performants tels que le KDP (KH_2PO_4), le LBO (LiB_3O_5), le BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) et le KTP ($\text{KTiO}(\text{PO}_4)_3$) pour la GSH de l'émission du YAG:Nd à 1064 nm sont regroupées dans les Tableau 29 et Tableau 30. Ces renseignements ont été extraits de la référence [33]

GSH intracavité:

Dans le cas d'un accord de phase intracavité, le flux de photons est beaucoup plus intense que pour un accord de phase extracavité. Le KTP est largement employé en Laboratoire. Cependant la configuration en type II impose l'utilisation du cristal avec une orientation à 45° des axes. Par conséquent celui-ci se comporte comme une lame de phase pour les deux polarisations perpendiculaires de l'onde fondamentale. Il est alors nécessaire de placer le cristal dans un four avec une régulation en température très précise. En effet, l'accord de phase est peu sensible en température et on peut faire varier l'épaisseur du cristal afin de compenser le déphasage induit. Dans le cas des lasers Verdi (Coherent) et Millénia (Spectra-Physics), c'est un cristal de LBO qui est utilisé. Le LBO malgré un coefficient non linéaire effectif plus faible que celui du KTP, possède une acceptation angulaire importante et une configuration d'accord de phase en type I. De plus il peut être utilisé en configuration d'accord de phase non critique (donc

A

pas de walk-off) en le plaçant dans un four à 149°C.

Le GdCOB et le YCOB peuvent être utilisés en tant que doubleurs intracavité car ils offrent des accords de phase en type I. Cependant ils seront handicapés par une acceptation angulaire trop faible par rapport au KTP ou au LBO. De plus le walk-off est plus grand que ceux du KTP ou du LBO. Les configurations en type II du YCOB sont par contre plus intéressantes que les configurations en type I du fait d'une acceptation angulaire qui est entre deux et quatre fois supérieure.

Les mesures de rendement de conversion pour le YCOB (en type I et en type II) restent à réaliser. De même, il serait intéressant de caractériser les matrices COB en doublage intracavité pour une émission laser à 1064 nm, en comparant les résultats avec ceux obtenus pour un cristal de KTP.

La possibilité de GSH d'une émission laser à 1064 nm en type I est potentiellement intéressante pour réaliser la somme de fréquence entre l'onde fondamentale et le second harmonique généré conduisant à une émission laser à 355 nm (GTH). En effet c'est le KDP qui est le plus souvent utilisé et l'accord de phase est en type II. Il faut donc que les polarisations des ondes soient perpendiculaires, ce qui est forcément le cas après un doublage de fréquence en type I. Le rendement de conversion de la GSH ne doit pas être trop élevé afin que les intensités des ondes aux deux fréquences soient égales. Le LBO est aussi utilisé avec un accord de phase de type I ou de type II.

Génération du Troisième Harmonique.

Le YCOB pourrait être utilisé pour la GTH d'une émission à 1064 nm. L'accord de phase est de type I et peut être rendu non critique en utilisant un cristal mixte Gd/YCOB (24% Gd) [43, 45, 47]. Les performances obtenues situent le YCOB et le mixte Gd-YCOB au niveau du LBO. En revanche, les propriétés d'usage des matrices COB sont meilleures. Cependant aucune étude n'a porté sur l'influence du vieillissement sous flux UV. Nous avons mis en évidence au Laboratoire que la focalisation d'un faisceau ($\lambda=355$ nm) sur un cristal de GdCOB entraînait l'apparition de centres colorés. Ces centres colorés disparaissent au bout d'une dizaine d'heures. Ces expériences soulignent l'intérêt d'une étude semblable sur le YCOB et les mixtes Gd-YCOB.

OPO.

Un autre domaine d'applications potentielles des matrices COB est celui des OPO. L'étude n'a pas été abordée. Nous avons pu mettre en évidence des possibilités d'accord de phase pour des OPO pompés à 1064 nm en vue de générer

G

par exemple une émission à 1550 nm. Un problème est lié à la fenêtre de transparence des matrices. La présence de bandes d'absorption vers 2700 nm peut être gênante suivant la longueur d'onde de pompe de l'OPO et celle recherchée pour le signal.

Perspectives.

Les propriétés d'usage du GdCOB et du YCOB en font un candidat idéal pour la réalisation de microlasers. Des plaques de grandes dimensions peuvent être orientées, découpées et polies à l'angle d'accord de phase. Ces plaques peuvent alors être utilisées pour la fabrication collective de microlasers émettant dans le vert (doublage d'un YAG:Nd émettant à 1064 nm) ou dans le bleu (doublage d'un YAG:Nd émettant à 946 nm). Ces microlasers peuvent émettre en continu (doublage intra cavité) ou en régime impulsionnel (doublage extra cavité).

Les composés mixtes Gd-YCOB permettent également de réaliser le doublage de fréquence en type II en accord de phase non critique pour l'émission laser à 1064 nm [43]. Ceci illustre la potentialité de cette famille de matériaux. En effet de nombreuses substitutions sont envisageables aussi bien du point de vue de l'alcalino-terreux que du point de vue du lanthanide. Le composé contenant du lanthane à la place du gadolinium par exemple, est encore peu étudié en raison d'une cristallogénèse difficile.

A

	LBO		BBO		KDP		KTP
Croissance	Flux		Flux ou CZ		Solution		Flux ou hydrothermal
Fenêtre de transparence	0,16→2,6 μm		0,19→3,5 μm		0,18→1,5 μm		0,35→4 μm
Dureté (échelle de Mohs)	6		4		2,5		5
Type de cristal	Biaxe négatif		Uniaxe négatif		Uniaxe négatif		Biaxe positif
Accord de phase	ooe	eoo	ooe	eo	ooe	eo	eo
θ	90°	20,5°	22,8°	32,5°	41°	59°	90°
φ	10,7°	90°					23-25°
$\Delta\theta^{\text{int}}$ pour 1 cm	2,6°	3,1°	0,03°	0,04°	0,07°	0,13°	1,82°
$\Delta\varphi^{\text{int}}$ pour 1 cm	0,3°	0,8°					0,58°
ΔT pour 1 cm	6°C	6,2°C	37°C	37°C	23°C	18,3°C	25°C
Walk-off	0,4°	0,35	3,2°	3,8°	1,6°	1,4°	0,27°
Rendement de conversion maximal publié	70%		68%		82%		60%
Inertie chimique	Légère hygroscopie		hygroscopie		Légère hygroscopie		inerte
Seuil de dommage /GW.cm ²	0,5		1		8		2,4
Figure de mérite ¹⁵ *10 ²⁶ m ² /V ²	22	25	87	61	2	4	190
Conductivité thermique /Wm ⁻¹ K ⁻¹	3,5		1,4		1,3		2,8

Tableau 29: Principales propriétés du LBO, BBO, KDP, et KTP pour la GSH à 1064 nm.

Seuil de dommage: LBO @1064 nm 8 ns, BBO @1064 nm 1,3 ns, KDP @1064 nm 1,3 ns, KTP @1064 nm 11 ns.

Rendement de conversion: LBO type I 9 ns L=14 mm, BBO type I 1 ns L=6,8 mm, KDP type I 0,03 ns L=14 mm, KTP type II 30 ns L=5,1 mm.

¹⁵ La figure de mérite est définie par $d_{\text{eff}}^2/n^2(\omega)n(2\omega)$

G

	GdCOB		YCOB			
Croissance	CZ		CZ			
Fenêtre de transparence	0,32→2,6 μm		0,22→2,6 μm			
Dureté (échelle de Mohs)	6,5					
Type de cristal	Biaxe négatif		Biaxe négatif			
Accord de phase	ooe	ooe	ooe	oeo	oeo	ooe
θ	90°	19,6°	90°	90°	60,8°	31,7°
φ	45,2°	0°	35,3°	74,5°	90°	0°
Δθ ^{int} pour 1 cm		0,15°			0,74°	0,07°
Δφ ^{int} pour 1 cm	0,1°		0,09°	0,32°		
ΔT pour 1 cm		300°C				
Walk-off	0,87°	0,87°	0,86°	0,55°	0,76°	0,61°
Rendement de conversion maximal publié		55%				
Inertie chimique	inerte		inerte			
Seuil de dommage /GW.cm ²	> 1					
Figure de mérite *10 ²⁶ m ² /V ²	5	20,2	5,4			20,4
Conductivité thermique /Wm ⁻¹ K ⁻¹	2					

Tableau 30: Principales propriétés du GdCOB et du YCOB pour la GSH à 1064 nm.

Seuil de dommage: @1064 nm 6ns.

Rendement de conversion: type I ZX 6 ns L=15 mm.

Bibliographie du chapitre I

- [1] D. A. Keszler
"Borates for optical frequency conversion"
 Current opinion in solid state & material science 204-211 (1996)
- [2] C.T. Chen
"Development of new nonlinear optical crystals in the borates series"
 Harwood academic publishers (1993)
- [3] T.N. Khamaganova, V.K. Trunov, B.F. Dzhurinskii
"The crystal structure of calcium samarium oxide borate $Ca_8Sm_2O_2(BO_3)_6$ "
 Russian Journal of Inorganic Chemistry 36(4) 855-857 (1991)
- [4] R. Norrestam, M. Nygren, J-O Bovin
"Structural investigations of new calcium rare earth oxyborates with composition $Ca_4RO(BO_3)_3$ "
 Chem. Mater. 4 737-743 (1992)
- [5] A.B. Ilyukhin, B.F. Dzhurinskii
"Crystal Structures of binary oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($Ln=Gd, Tb, \text{ and } Lu$) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$ "
 Russian Journal of Inorganic Chemistry 38(6) 917-920 (1993)
- [6] G.J. Dirksen, G. Blasse
"Tetracalcium gadolinium oxoborate ($Ca_4GdO(BO_3)_3$) as a new host lattice for luminescent materials"
 Journal of Alloys and Compounds 191 121-126 (1993)
- [7] W. van Schaik, MME Heek, W. Middel, G. Blasse
"Luminescence and energy migration in a one dimensional Gd^{3+} compound $Ca_4GdO(BO_3)_3$ "
 J. of luminescence 63 103-115 (1995)
- [8] Laurence Bloch
**"Synthèse et étude spectroscopique de borates mixtes pour l'autodoublage de fréquence:
 $Ca_4LaO(BO_3)_3:Nd^{3+}$, $Ca_4YO(BO_3)_3:Nd^{3+}$ et $Ca_4GdO(BO_3)_3:Nd^{3+}$ "**
 DEA de chimie inorganique de la molécule au matériau (1994)
- [9] Hélène Hubert
"Les matrices $Ca_4LnO(BO_3)_3$, matériaux pour l'autodoublage de fréquence."
 DEA de sciences des matériaux (1995)
- [10] G. Aka, L. Bloch, J. Godard, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin and Crismatec company,
"Cristaux non linéaires et leurs applications"
 Brevet français n° FR 95/01963 (1995), extension européenne n° 96904152. 4-2205 (1996), extension internationale en cours.
- [11] Ph Courty, H Ajot, Ch Marcilly, B Delmon
"Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes"
 Powder technology 7 21-38 (1973)

-
- [12] N Kaufherr, L Mendelovici, M Steinberg
"The preparation of Cerium (III) aluminate at lower temperatures. IR, X-Ray and Electron Spin Resonance study"
J of the Less-Common metals **107** 281-289 (1985)
- [13] Gérard Philippe Aka
"Alumino-gallates de sodium-lanthanides de type alumine β , magnétoplombite ou mixte: cristallographie, étude spectroscopique et propriétés physiques"
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (1988)
- [14] Robert F. Speyer
"Thermal analysis of materials"
Marcel Dekker inc (1994)
- [15] D.T.J. Hurle
"The evolution and modeling of the Czochralski growth technique"
J. Crystal Growth **85** 1-8 (1987)
- [16] D. Milan, R. Kokta
"Czochralski growth of oxide laser crystals"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **329** 33-43 (1994)
- [17] D.R. Lide
"Handbook of chemistry and physics 78th edition 1997-1998"
CRC Press (1998)
- [18] C. Borel
"Cristallogénèse et caractérisation d'hexaaluminates de lanthane dopés aux ions chrome et titane pour la réalisation de nouveaux laser solides accordables"
Thèse de l'université de Paris VI 43-63 (1990)
- [19] D.T.J. Hurle
"Crystal pulling from the melt"
Springer Verlag (1993)
- [20] F. Mougel, A. Kahn-Harari, G. Aka, D. Pelenc
"Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals"
J. Mater. Chem. **8** (7) 1619-1623 (1998)
- [21] R.D. Cowan
J. Appl. Phys. **34**, 926 (1965)
- [22] T.H. Maiman
"Stimulated optical radiation in Ruby"
Nature **187** 493-494 (1960)
- [23] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich
"Generation of optical harmonics"
Phys Rev Let **7** 118-119 (1961)
- [24] R.W. Boyd
"Nonlinear optic"
Academic Press (1992)
- [25] G.C. Bhar, U. Chatterjee

-
- "Analyses of phase matching for noncollinear three wave mixing in uniaxial crystal"**
Jap. J. of Appl. Phys. **29**(6) 1103-1107 (1990)
- [26] J.A. Giordmaine
"Mixing of light beams in crystal"
Phys. Rev. Lett **8** (1) 19-20 (1962)
- [27] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Visenoff, C.M. Savage
"Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics"
Phys. Rev. Let. **8** (1) 21-22 (1962)
- [28] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt R.L. Byer
"Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances"
IEEE J. Quantum Electron. QE **28** 2631-2654
- [29] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe
"First-order quasi-phase-matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second harmonic generation"
Appl. Phys. Lett. **62** 435-436 (1993)
- [30] V. Berger
"Structures à biréfringence artificielle GaAs/AlOx pour mélange de fréquences"
GDR n°1181 Matériaux pour l'Optique non linéaire Marly leRoi 28-30 octobre 1998
- [31] A.Yariv, P. Yeh
"Optical waves in crystals"
Ed. Wiley Toronto (1984)
- [32] M. Born, E. Wolf
"Principles of Optics, Electromagnetic theory of propagation interference and diffraction of light"
6th edition Cambridge University Press (1980)
- [33] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan
"Handbook of nonlinear optical crystals"
Ed. Springer Verlag 1991
- [34] R. L. Sutherland
"Handbook of non linear optics"
Ed. Dekker New York 1996
- [35] H Ito, H Naito, H Inabo
"Generalized study on angular dependence of induced second order non linear optical polarizations and phase matching in biaxial crystals"
J of Appl Physics **46**(9) 3992-3998 (1975)
- [36] J. Yao, W. Sheng, W. Shi
"Accurate calculation of the optimum phase matching parameters in three wave interactions with biaxial non linear crystals. "
J. Opt. Soc. Am. B **9**(7) 891-902 (1992)
- [37] Jennifer Mary Watson

"Amplification paramétrique en régime femtoseconde. Application au développement de sources femtosecondes accordables dans le visible et à l'imagerie en milieu diffusant."

Thèse de doctorat de l'université Paris Sud Orsay (1994)

[38] Rysvan Maleek Rassoul

"Génération de second harmonique d'impulsions femtosecondes intenses. Application au pompage d'un amplificateur paramétrique femtoseconde fonctionnant dans le domaine visible et injecté par un continuum de lumière"

Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I (1997)

[39] D.A. Roberts

"Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions"

IEEE J. Quantum. Electron. **28**(10) 2057-2074 (1992)

[40] B. Wyncke, F. Brehat

"Calculation of the effective second order non linear coefficients along the phase matching direction in acentric orthorhombic biaxial crystals."

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22** 363-376 (1989)

[41] F. Brehat, B. Wyncke

"Calculation of double refraction walk off angle along the phase matching directions in non linear biaxial crystals"

J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **22** 1891-1898(1989)

[42] M.V. Hobden

"Phase matched second harmonic generation in biaxial crystals"

J. of Appl. Phys. **38**(11) 4365-4372 (1967).

[43] M. Yoshimura, H. Furuya, K. Murase, I. Yamada, H. Nakao, Y. Mori, T. Sasaki

"Noncritically phase-matched ultra-violet generation in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal"

A paraître dans OSA Trends in Optics and Photonics Advanced Solid State Laser, M.M. Fejer, H. Injeyan and U. Keller Eds., Vol 26 (1999).

[44] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougél, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J.L. Damelet

"Linear and non linear optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $Ca_4GdO(BO_3)_3$ "

J. Opt. Soc. Am. B **14**, (9) 2238-2247 (1997)

[45] M. Yoshimura, H. Furuya, I. Yamada, K. Murase, H. Nakao, M. Yamazaki, Y. Mori, T. Sasaki

"Noncritically phase-matched second harmonic generation of a Nd:YAG laser in $GdYCOB$ crystal"

A paraître dans OSA Trends in Optics and Photonics Advanced Solid State Laser, M.M. Fejer, H. Injeyan and U. Keller Eds., Vol 26 (1999).

[46] J. Mangin, P. Strimer, A. Claverie, D. Pelenc

Soumis à IEEE J. Quant. El.

[47] M. Yoshimura, T. Kobayashi, H. Furuya, K. Murasi, Y. Mori, T. Sasaki

"Crystal growth and optical properties of yttrium calcium oxoborate ($YCa_4O(BO_3)_3$)"

Trends in Optics and Photonics TOPS Vol 19, Advanced Solid State Laser, W.R. Bosenberg and M.M. Fejer Eds pp 561-564 (1998).

Chapitre II: Propriétés optiques et laser du GdCOB et du YCOB dopés néodyme.

Nous avons montré au chapitre précédent les nombreux avantages que présentent le GdCOB et le YCOB en tant que matériaux non linéaires. Leur structure offre par ailleurs des sites d'accueil pour des ions lanthanides luminescents. En effet, le gadolinium ou l'yttrium peuvent être substitués totalement ou partiellement par d'autres terres rares. Toutefois, si le rayon ionique de la terre rare est grand (La, Ce), la structure accommode difficilement l'insertion. De même si le rayon ionique est faible (Yb, Lu), la structure se conserve difficilement. Cela se traduit par un désordre croissant pour l'occupation des sites du calcium et de l'ion lanthanide [1, 2]. En outre, les publications du groupe de Blasse soulignent l'intérêt de ce matériau en tant que matrice d'accueil pour des ions luminescents [3, 4].

Un des axes de recherches du Laboratoire est l'étude de nouveaux matériaux laser. Nous avons donc tout naturellement envisagé l'insertion de l'ion néodyme dans ces nouvelles matrices LnCOB afin d'étudier leurs propriétés optiques.

En raison des propriétés non linéaires de ces matrices, nous avons également envisagé et étudié l'association des caractéristiques laser et non linéaires au sein d'un même cristal. En effet, le matériau dopé par des ions luminescents et présentant l'effet laser peut, s'il est orienté de façon à satisfaire la condition d'accord de phase, générer le second harmonique in situ de sa propre émission laser. On parle alors d'autodoublage de fréquence. De tels matériaux ont un grand potentiel d'applications puisque les fonctions de deux cristaux différents sont obtenues à l'aide d'un seul cristal, ce qui simplifie les réglages de la cavité laser et diminue les coûts de mise en œuvre. Enfin, de par l'élaboration par la technique Czochralski des monocristaux, ces matériaux se prêtent fort bien à la fabrication collective de microlasers (à partir de tranches de grandes dimensions) émettant dans le domaine du visible (dans le cas où l'émission laser est observée avec de bonnes caractéristiques).

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude des propriétés de luminescence des matériaux LnCOB dopés par le néodyme. Après un rappel des propriétés optiques des terres rares, nous aborderons l'étude de l'absorption et de l'émission du GdCOB:Nd et du YCOB:Nd ($\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$). Nous consacrerons la suite de ce mémoire à la mise en évidence des propriétés laser infrarouges de ces composés. Nous caractériserons ensuite les propriétés d'autodoublage de fréquence du GdCOB:Nd. Finalement, nous terminerons ce

chapitre par l'étude des solutions visant à générer une émission laser bleue à partir d'un seul cristal.

II-1 Rappels sur les propriétés optiques des lanthanides.

Le terme "lanthanide" recouvre les quatorze éléments suivant le lanthane dans le tableau périodique, c'est à dire les éléments allant du cérium (Ce) au Lutécium (Lu). Il est habituel de considérer le lanthane lui-même comme un lanthanide. L'yttrium, par ailleurs, possède des propriétés chimiques et physiques comparables à celles des lanthanides avec lesquels il coexiste souvent dans la nature. C'est pourquoi le terme "terre rare" recouvre généralement seize éléments: les quatorze lanthanides, le lanthane et l'yttrium.

En fait ces éléments ne sont pas rares et le lanthane, le cérium et le néodyme sont, par exemple, plus abondants que le plomb dans l'écorce terrestre. Le thulium qui est le plus rare des lanthanides, existe, quant à lui en plus grande quantité que le mercure ou le sélénium. Cette appellation vient en fait de ce qu'ils se trouvent à l'état naturel sous forme très dispersée: il n'existe pas de mines de terre rare comme il en existe pour la plupart des autres métaux et leur isolement nécessite le traitement d'énormes quantités de terre. Il existe néanmoins des endroits où les terres rares sont plus abondantes qu'ailleurs: d'importantes réserves se trouvent notamment en Inde, au Brésil, en Scandinavie, en Australie, en Chine, dans l'ex Union Soviétique ainsi qu'aux Etats-Unis.

II-1-1 Propriétés optiques des ions lanthanides

La structure électronique des ions lanthanides est $[Xe]4f^N$ où N varie de 0 à 14 du lanthane au lutécium pour les ions trivalents. Les électrons 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides.

Les spectres optiques des ions des terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f. Les orbitales 4f se comportent comme des orbitales de cœur, elles sont resserrées sur le noyau et les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p (cf Figure 1). Ceci implique que ces électrons participent peu à la liaison chimique et sont peu sensibles au champ cristallin. Les orbitales 4f ayant un caractère non liant, les transitions entre niveaux 4f sont caractérisées par des raies fines en émission et en absorption et la position de ces raies varie peu d'une matrice à l'autre si bien que l'on peut attribuer ces signaux sans ambiguïté. Dans certains cas, (Eu^{2+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}) des transitions

interconfigurationnelles 4f-5d sont observées. Les orbitales 5d étant elles très sensibles au champ cristallin, les bandes d'absorption et d'émission seront beaucoup plus larges et leur intensité considérablement plus élevée (100 fois plus intenses) puisque les orbitales 4f et 5d sont de parité opposées.

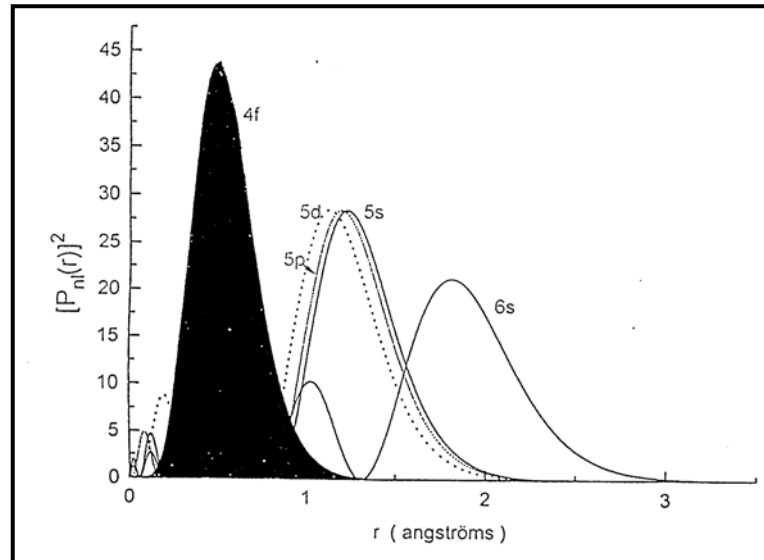


Figure 1: Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p, 5d et 6s [5].

Les niveaux d'énergie des ions lanthanides sont dégénérés en $14!/(14-N)!N!$ microétats. Cette dégénérescence est partiellement levée sous l'effet de diverses interactions:

- ✓ La répulsion coulombienne ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) qui conduit aux **termes** de l'ion libre $2S+1L$ dégénérés chacun $(2S+1)(L+1)$ fois.
- ✓ Le couplage spin-orbite ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) qui éclate les termes de l'ion libre en **états** $2S+1L_J$.
- ✓ Le champ cristallin ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) qui peut, selon sa symétrie, partiellement lever la dégénérescence de chaque état: si J est entier, il y aura au maximum $(2J+1)$ **niveaux**, si J est demi-entier, il y aura $(J+1/2)$ doublets de Kramers. On utilise le terme générique de niveaux Stark.

Pour un ion à plusieurs électrons, nous définissons le moment orbital total $\overset{P}{L} = \sum \overset{P}{l}_i$ et le moment de spin total $\overset{P}{S} = \sum \overset{P}{s}_i$ où l_i est le nombre quantique orbital et s_i le nombre quantique de spin de l'électron i. Les niveaux d'énergie de l'ion libre sont désignés par la valeur de leur moment orbital L (L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6..., états S, P, D, F, G, H, I...) et par leur multiplicité de spin 2S+1. L'ordre des états $2S+1L_J$ pour les ions Ln^{3+} dans les matrices chlorures donné par Weber [6] peut être utilisé pour les matrices oxydes (orbitales 4f peu sensibles à leur environnement).

Dans le cas de l'ion Nd^{3+} (structure électronique $[\text{Xe}] 4f^3$), il y a 41 états $2S+1L_J$

qui sous l'effet de la répulsion coulombienne et du couplage spin-orbite éclatent sur un domaine d'énergie d'environ 50000 cm⁻¹.

Règles de sélection

Certaines règles de sélection régissent l'intensité des transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques (transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques). Pour les lanthanides, **les transitions dipolaires électriques** sont interdites puisqu'il s'agit de transitions entre niveaux de même parité ($\Delta l=0$). En effet l'opérateur associé au moment dipolaire électrique est un opérateur impair qui impose aux transitions de se produire entre deux niveaux de parités opposées ($\Delta l=\pm 1$). De plus les relations suivantes doivent être vérifiées:

$$|\Delta L| \leq 2l, \quad \Delta S=0 \text{ et} \quad |\Delta J| \leq 2l$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité:

$$\Delta l=0 \quad \Delta L=0 \quad \Delta S=0 \quad |\Delta J| = 0, \pm 1 \text{ (la transition } 0 \leftarrow \rightarrow 0 \text{ est interdite).}$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques.

Dans l'ion libre, les fonctions d'ondes de tous les niveaux issus de la configuration $4f^N$ ont la même parité. Par conséquent, seules les transitions dipolaires magnétiques sont permises. En revanche, comme nous l'avons déjà mentionné, les transitions dipolaires électriques sont théoriquement interdites. Si le plus souvent elles existent, c'est que l'interdiction est levée par un mélange de la configuration $4f^N$ avec d'autres configurations de parité différente, ($4f^{N-1}5d$ notamment). Cela est possible lorsque l'environnement de l'ion lanthanide ne possède pas de centre de symétrie et le mélange se fait d'autant mieux que la symétrie du site d'accueil de l'ion lanthanide est plus basse.

Dans le cas particulier de l'ion néodyme, les niveaux d'énergie mis en jeu dans les phénomènes d'absorption et d'émission sont donnés sur la Figure 2 avec l'effet de l'éclatement de la configuration $4f^3$ sous l'action des différents termes du hamiltonien.

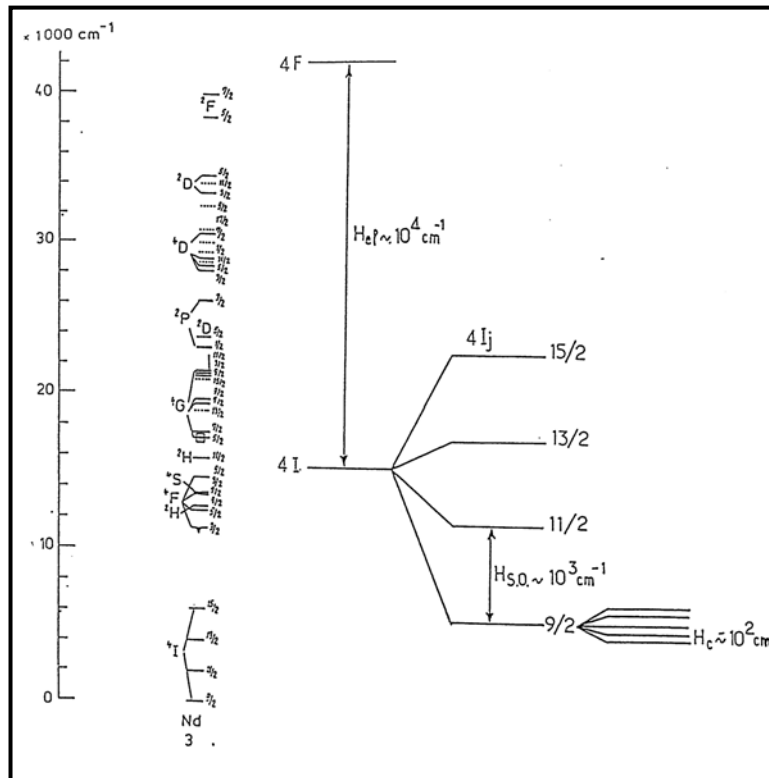


Figure 2: Diagramme d'énergie des niveaux de l'ion Nd^{3+} . Eclatement de la configuration $4f^3$ sous l'effet des différents termes du hamiltonien.

Lorsque l'on étudie un matériau luminescent (constitué, pour simplifier, de deux niveaux d'énergie E_f et E_i soumis à un flux de photons $h\nu = E_f - E_i$) trois processus peuvent se produire:

- 1) L'absorption: l'ion va utiliser certaines énergies pour passer de l'état fondamental vers un état excité.
- 2) L'émission spontanée: l'ion dans un état excité est instable et il regagne l'état fondamental en libérant son excès d'énergie via l'émission d'un photon.
- 3) L'émission stimulée: dans ce processus, un photon d'énergie donnée va provoquer la désexcitation de l'ion. On obtient ainsi deux photons de même énergie et dont les ondes associées ont les mêmes caractéristiques (direction de propagation, phase, polarisation).

C'est ce dernier processus qui est mis en jeu dans l'effet laser. L'émission stimulée permet la production d'un flux de photons cohérents.

Ces trois processus sont caractérisés par les coefficients d'Einstein B_{if} , A_{fi} et B_{fi} qui régissent l'évolution des populations. Prenons le modèle d'atome à deux niveaux E_f et E_i , respectivement niveau final et initial. Soient n_f et n_i les populations respectives de ces niveaux à un instant t . Posons $\nu = (E_f - E_i)/h$ et $\rho(\nu)$ la densité de photons de fréquence ν .

Nous avons pour l'absorption,

$$dn_i/dt = -B_{if} \cdot n_i(t) \cdot \rho(\nu) \quad \text{Eq. II-1}$$

pour l'émission spontanée

$$dn_f/dt = -A_{fi} \cdot n_f(t) \quad \text{Eq. II-2}$$

et pour l'émission stimulée

$$dn_f/dt = -B_{fi} \cdot n_f(t) \cdot \rho(\nu) \quad \text{Eq. II-3}$$

B_{if} et B_{fi} sont les probabilités de transition par seconde, par atome et par unité d'énergie pour l'absorption et l'émission stimulée. Le coefficient A_{fi} est la probabilité de transition par seconde et par atome pour l'émission spontanée. On démontre que [7]:

$$\begin{aligned} B_{if} &= B_{fi} \\ A_{fi} &= B_{fi} \cdot 4\pi^2 \nu^3 / c^3 \end{aligned} \quad \text{Eq. II-4}$$

II-1-2 Absorption

A) Généralités.

L'état fondamental de l'ion néodyme est le niveau $^4I_{9/2}$. La transition du niveau $^4I_{9/2}$ vers les niveaux $^4G_{5/2}$, $^4G_{7/2}$ est dite transition hypersensible. Elle est généralement la plus intense et se situe vers 590 nm. Toutefois dans certains matériaux, on observe une transition intense autour de 800 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$). Cette transition est particulièrement intéressante pour le pompage par diode laser des matériaux dopés néodyme. En effet, ce domaine de longueur d'onde correspond à l'émission des diodes laser de puissance à base d'AlGaAs qui présentent des rendements électrique/optique élevés (de l'ordre de 50%) et des durées de vie très longues (plus de 10000 h). Le pompage par diode laser des matériaux laser est de plus en plus utilisé car il permet la fabrication de systèmes plus compacts et souvent miniaturisables même pour des puissances élevées.

L'étude de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ permet d'obtenir des renseignements sur le nombre de sites occupés par l'ion Nd^{3+} . En effet, cet état n'est pas décomposé en niveaux Stark par le champ cristallin puisque $J+1/2=1$. Or l'état fondamental $^4I_{9/2}$ est lui décomposé en 5 niveaux Stark. A température ambiante, on observe au maximum 5 raies pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ par type de site. A très basse température, seul le niveau Stark de base de l'état $^4I_{9/2}$ est peuplé et l'on n'observe

plus qu'une seule raie par type de site de Nd^{3+} ou de nombre "d'environnements" vus par l'ion. L'étude de la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ permet donc de déterminer le nombre de sites de Nd^{3+} dans la matrice étudiée. Dans la pratique, on utilise également la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ qui ne doit présenter que deux raies par type de site à basse température.

B) Dispositifs expérimentaux.

Les spectres d'absorption ont été réalisés en transmission sur des échantillons monocristallins des matériaux.

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre UV-visible-IR double faisceau CARY5 (Varian) qui peut travailler dans la gamme 180-3300 nm avec une résolution pouvant aller jusqu'à 0,01 nm dans l'UV-visible et 0,04 nm dans l'IR selon la taille des fentes utilisées. Un cryostat Oxford Instrument à circulation d'hélium, adapté au spectrophotomètre, permet de réaliser des spectres à des températures comprises entre 8 K et 300 K.

Les matériaux étudiés sont anisotropes; nous avons utilisé un polariseur (cube de Glan-Thomson) et un dépolariseur (prismes de LiF et MgF_2 accolés) afin d'enregistrer les spectres d'absorption en lumière polarisée. Le polariseur est inséré sur le trajet du faisceau avant l'échantillon et le dépolariseur est placé après l'échantillon avant le système de détection, car celui-ci peut être sensible à la polarisation.

II-1-3 Fluorescence.

A) Généralités.

L'émission de lumière d'un corps sous l'effet d'une excitation peut être observée expérimentalement en enregistrant les spectres de fluorescence.

Lorsqu'un ion optiquement actif est porté dans un état excité, il subit une succession d'émissions non radiatives jusqu'au niveau fluorescent c'est à dire jusqu'au niveau qui est séparé du suivant par un écart en énergie suffisamment grand (environ 5000 cm^{-1} pour les matrices oxydes) [8]. Il y a alors émission radiative.

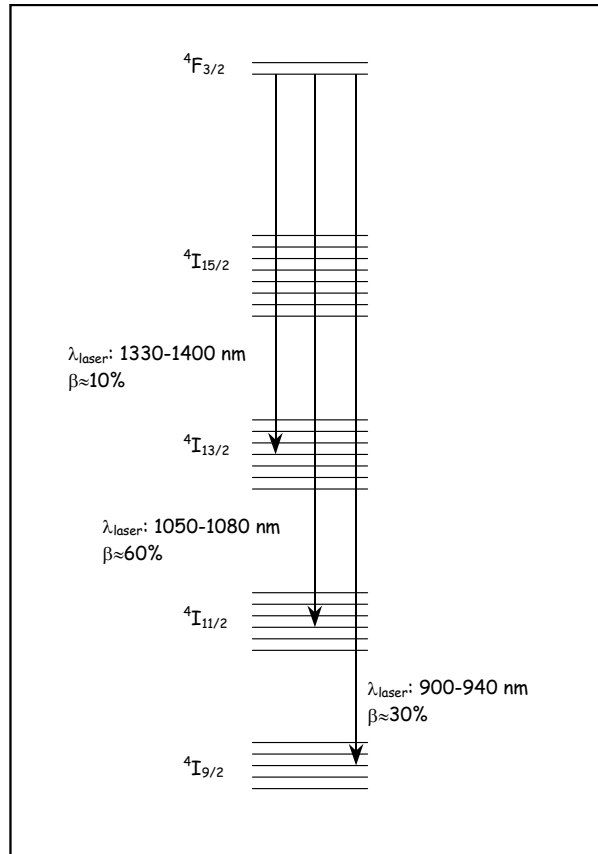


Figure 3: Diagramme schématique des niveaux d'énergie du néodyme montrant l'éclatement en niveaux Stark des termes de l'état fondamental et du niveau fluorescent et donnant les longueurs d'onde approximatives de l'émission laser avec le rapport de branchement caractéristique.

Dans le cas de l'ion Nd^{3+} , le niveau fluorescent est l'état $^4F_{3/2}$. Plusieurs transitions sont possibles à partir de l'état $^4F_{3/2}$ vers les états $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$. Chacune d'elle est caractérisée par une probabilité et par un rapport de branchement β . En général c'est la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ qui présente le rapport de branchement le plus élevé. Ces informations sont regroupées sur la Figure 3.

A basse température, seul le sous niveau Stark de base de l'état $^4F_{3/2}$ est peuplé. Par contre, à température ambiante, il est possible d'observer certaines raies supplémentaires: elles correspondent aux transitions à partir du sous niveau Stark supérieur de $^4F_{3/2}$.

B) Dispositifs expérimentaux

Spectres de fluorescence

Pour les études de fluorescence, l'excitation de l'ion optiquement actif est réalisée grâce à un laser saphir dopé au titane continu (Coherent 890) accordable dans la gamme 740-980 nm. Ce laser est lui même pompé par un laser à argon ionisé (Coherent Innova 90 puissance 7 W toutes raies). La fluorescence est émise de manière isotrope mais on ne récupère que la partie émise à 90° de la direction d'excitation (afin de ne pas saturer le détecteur avec la pompe résiduelle) par un système de lentilles. Ce système permet d'imager la fluorescence sur les fentes d'entrée d'un monochromateur ARC SpectraPro-750. Cet appareil est équipé de trois réseaux différents:

1. Un réseau blazé à 500 nm (1200 traits/mm).
2. Un réseau blazé à 750 nm (1200 traits/mm).
3. Un réseau blazé à 1600 nm (600 traits/mm).

Les réseaux avec 1200 traits/mm permettent d'explorer une gamme de longueurs d'onde allant de 185 nm à 1400 nm. Le réseau avec 600 traits/mm permet d'explorer la gamme de longueur d'onde au delà de 1400 nm jusqu'à 2800 nm.

La résolution de cet appareil est de 0,023 nm à 435,8 nm (en utilisant un réseau de 1200 traits/mm et des fentes de 10 μ m de largeur et de 4 mm de hauteur). La précision de la mesure de la longueur d'onde est de $\pm 0,1$ nm et la reproductibilité du positionnement de $\pm 0,05$ nm avec un réseau de 1200 traits/mm.

La fluorescence est détectée soit par une cellule PbS soit par un photomultiplicateur (PM). La cellule PbS est sensible dans le domaine 800-3000 nm. Elle a un temps de réponse long mais sa sensibilité est bonne et le diamètre du détecteur élevé (> 5 mm). Le faisceau laser excitateur est modulé par un hacheur de faisceau. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur à détection synchrone (EG&G) afin d'améliorer le rapport signal/bruit puis enregistré sur un micro-ordinateur. Le balayage automatique des longueurs d'onde permet de parcourir le spectre d'émission $I(\lambda)$.

Le PM (Hamatsu R632-01) refroidi par un élément Peltier à -5°C est sensible dans la gamme 400-1100 nm avec un très bon rapport signal/bruit.

Les spectres peuvent être enregistrés à température ambiante, à 77 K ou à 15 K.

Nous avons utilisé le PM pour enregistrer des spectres de fluorescence dans le visible ou pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ du néodyme. Dans tous les autres cas, nous avons employé la cellule PbS.

Déclins de fluorescence.

Les courbes de déclin de fluorescence sont obtenues en excitant directement l'ion optiquement actif dans le niveau étudié. On utilise un OPO pompé par le troisième harmonique d'un laser YAG:Nd impulsif (durée de l'impulsion 8 ns, $\lambda=355$ nm, cadence 10 Hz). La fluorescence est focalisée sur les fentes d'entrée d'un monochromateur HR250 (Jobin Yvon) par un système de lentilles. Le signal est détecté au moyen d'une photodiode rapide en InGaAs, puis visualisé sur un oscilloscope numérique TDS 420 (Tektronix). Les données sont ensuite stockées sur un micro-ordinateur pour être traitées.

Afin d'éviter les réflexions et les raies parasites (harmonique de la longueur d'onde d'excitation), des filtres optiques adéquats sont placés à l'entrée du monochromateur. Les déclin peuvent être enregistrés à différentes températures.

En intégrant l'expression relative à l'émission spontanée (Eq II-2), on trouve:

$$n_f(t) = n_f(0) \exp(-A_{fi}t) \quad \text{Eq. II-5}$$

et on pose $A_{fi}=1/\tau_{fi}$ avec τ_{fi} le temps de vie radiatif du niveau d'énergie E_f .

La forme théorique du déclin de fluorescence est donc celle d'une exponentielle décroissante.

II-1-4 Analyse de Judd-Ofelt

A) Forces d'oscillateur expérimentales

La force d'oscillateur $f_{JJ'}$ associée à une bande d'absorption donnée caractérise la probabilité d'absorption de la transition ($\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$) correspondante. $f_{JJ'}$ peut s'exprimer à partir de quantités accessibles expérimentalement, par la relation suivante (système ues-cgs):

$$f_{JJ'}^{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{1}{N\lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. II-6}$$

où m désigne la masse de l'électron ($9,1 \cdot 10^{-28}$ g), e la charge de l'électron ($4,8 \cdot 10^{-10}$ ues), c la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^{10}$ cm s⁻¹), $k(\lambda)$ le

coefficient d'absorption (en cm^{-1}), λ la longueur d'onde moyenne de la transition (en cm), N le nombre d'ions optiquement actifs (en cm^{-3}).

La quantité accessible expérimentalement est la surface de la bande d'absorption $\int \text{DO}(\lambda) d\lambda$ ($\text{DO} \times \text{cm}$), on a alors pour un matériau isotrope:

$$f_{JJ'}^{\text{exp}} = \frac{2,3mc^2}{\pi e^2} \frac{1}{NL\lambda^2} \int \text{DO}(\lambda) d\lambda = 2,6 \times 10^{12} \frac{1}{NL\lambda^2} \int \text{DO}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. II-7}$$

où L désigne l'épaisseur du cristal (en cm).

Comme les matériaux étudiés sont anisotropes, les spectres d'absorption ont été enregistrés selon les polarisations X, Y et Z correspondant aux directions des axes cristallographiques définis précédemment. Les surfaces des bandes d'absorption sont ensuite moyennées selon la relation [9, 10]:

$$\int^{\text{mesurée}} \text{DO}(\lambda) d\lambda = \frac{1}{3} (\int^{E//X} \text{DO}(\lambda) d\lambda + \int^{E//Y} \text{DO}(\lambda) d\lambda + \int^{E//Z} \text{DO}(\lambda) d\lambda) \quad \text{Eq. II-8}$$

Dans le cas de l'ion néodyme qui nous intéresse ici, nous négligerons systématiquement la composante dipolaire magnétique.

B) Approche théorique de Judd-Ofelt

Les forces d'oscillateur dipolaires électriques se calculent dans le cadre du modèle de Judd-Ofelt [11, 12]. Nous n'allons donner ici qu'une brève description de cette méthode.

Les transitions dipolaires électriques entre deux états $\langle A/ \text{ et } /A' \rangle$ de la configuration $4f^N$ d'un ion lanthanide sont permises si l'ion n'est pas situé sur un centre d'inversion. Comme le moment dipolaire électrique $D_q^{(1)}$ anticommute avec l'opérateur parité, l'élément de matrice $\langle A/ D_q^{(1)} /A' \rangle$ est non nul seulement entre des états de parité opposée. Pour avoir des probabilités de transition dipolaires électriques non nulles, il faut mélanger aux états $\langle A/ \text{ et } /A' \rangle$ impairs, construits à partir de la configuration $4f^N$, des états de configuration de parité paire tels que $4f^{N-1}5d$. Ce mélange conduit aux états $\langle \Psi_J |$ et $|\Psi_J \rangle$.

En considérant ces mélanges, Judd [11] a développé une expression de la force de transition entre les deux états $\langle \Psi_J |$ et $|\Psi_J \rangle$ qui implique plusieurs approximations:

- La différence d'énergie entre les états $\langle A/ \text{ et } /A' \rangle$ est faible devant la différence d'énergie entre les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}5d$.
- Les états de la configuration $4f^{N-1}5d$ mélangés aux états de la configuration $4f^N$ sont dégénérés.

- Tous les sous-niveaux Stark du niveau de base ont la même probabilité d'occupation.

Les deux premières hypothèses supposent que l'éclatement des configurations électroniques est faible devant la différence d'énergie entre les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}5d$.

La force d'oscillateur dipolaire électrique $f_{JJ'}$ est reliée à la force de transition $S_{JJ'}$ d'une bande d'absorption par la relation:

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{Eq. II-9}$$

où

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \Psi_J || U^{(t)} || \Psi_{J'} \rangle \right|^2 \quad \text{Eq. II-10}$$

avec h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg s), n l'indice de réfraction du matériau et $J(J')$ le moment orbital du niveau fondamental (excité) et $\bar{\lambda}$ la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption. $\langle \Psi_J || U^{(t)} || \Psi_{J'} \rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ de rang t ($t=2, 4, 6$). Ils dépendent principalement de l'ion lanthanide et de la transition $\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$ considérée, leurs valeurs sont données dans la littérature [13]. Les paramètres Ω_t sont des paramètres phénoménologiques d'intensité (paramètres de Judd-Ofelt), ils caractérisent l'ion et son environnement [14, 15].

L'objectif de la théorie de Judd-Ofelt est de prédire la valeur des probabilités de transition entre les différents états de la configuration $4f^N$ à partir des paramètres Ω_t .

Chaque transition observée expérimentalement donne lieu à une équation à 3 inconnues Ω_t ($t=2, 4, 6$). En utilisant les forces d'oscillateurs expérimentales et les éléments de matrice $\langle \Psi_J || U^{(t)} || \Psi_{J'} \rangle$ relevés dans la littérature, les paramètres de Judd-Ofelt Ω_t sont ajustés par la méthode des moindres carrés. Ils sont réutilisés pour calculer les forces d'oscillateur dipolaires électriques théoriques.

C) Calcul des temps de vie radiatifs et des rapports de branchement.

Le temps de vie radiatif $\tau_{R,J}$ d'un état excité Ψ_J est égal à l'inverse de la somme de toutes les probabilités d'émission radiative spontanée $A_{JJ'}$ à partir de cet état vers les états $\Psi_{J'}$ d'énergie inférieure.

Le rapport de branchement $\beta_{JJ'}$ représente la probabilité d'émission de l'état Ψ_J vers l'état $\Psi_{J'}$ normalisée par rapport à la totalité des émissions observées à

partir de cet état.

Pour un niveau émetteur Ψ_J , le calcul de son temps de vie radiatif $\tau_{R,J}$ et des rapports de branchement $\beta_{JJ'}$ nécessite la connaissance des probabilités d'émission radiative $A_{JJ'}$. Celles-ci comportent une contribution dipolaire électrique $A_{JJ'}^{DE}$ et magnétique $A_{JJ'}^{DM}$:

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM}$$

Elles sont directement reliées aux forces d'oscillateur par les relations suivantes:

$$A_{JJ'}^{DE(DM)} = \frac{g_{J'}}{g_J} \frac{8\pi^2 e^2 n^2}{mc\lambda^2} f_{JJ'}^{DE(DM)} = \frac{64\pi^4 e^2}{(2J'+1)\eta\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^3}{9} S_{JJ'}^{DE(DM)} \quad \text{Eq. II-11}$$

où g_J et $g_{J'}$ sont les dégénérescences des états Ψ_J et $\Psi_{J'}$.

D'après les relations précédentes, les probabilités des transitions dipolaires électriques $A_{JJ'}^{DE}$ et magnétiques $A_{JJ'}^{DM}$ à partir de chaque état excité Ψ_J de l'ion vers les états d'énergie inférieure $\Psi_{J'}$ peuvent être calculées à partir des valeurs Ω_i et des éléments de matrice d'émission $\langle \Psi_{J'} || U^{(t)} || \Psi_J \rangle$ et $\langle \Psi_{J'} || L+2S || \Psi_J \rangle$ fournis dans la littérature. Le programme, écrit par J.X. Caird, dont nous disposons au laboratoire, permet de calculer les probabilités $A_{JJ'}^{DE}$ et $A_{JJ'}^{DM}$.

Pour un niveau émetteur Ψ_J , le temps de vie radiatif et les rapports de branchement sont ensuite calculés à partir des relations suivantes:

$$\tau_{R,J} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM}}$$

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad \text{Eq. II-12}$$

II-2 Propriétés d'absorption du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.

II-2-1 Spectres en lumière polarisée à température ambiante

Des monocristaux de GdCOB:Nd ($\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$) avec différentes concentrations initiales de néodyme dans le bain (4%, 7% et 10%) ont été élaborés par la technique Czochralski au Laboratoire. Des exemples de monocristaux ainsi que des échantillons extraits de ces monocristaux sont présentés sur la Figure 4. Dans le cas du YCOB:Nd ($\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$), seuls des monocristaux avec une concentration initiale de 7% en néodyme dans le bain ont été élaborés.

En vue des études spectroscopiques, des échantillons de GdCOB:Nd et YCOB:Nd ont été découpés et polis selon une forme cubique, les arêtes du cube étant orientées selon les trois axes cristallographiques X, Y et Z. Les dimensions de ces cubes sont en moyenne de 10 mm pour les concentrations en néodyme de 4%, 7 mm pour les concentrations de 7% et 5 mm pour les concentrations de 10%.

Pour caractériser l'absorption optique d'un matériau, différentes grandeurs peuvent être utilisées. La grandeur qui est accessible expérimentalement est la densité optique DO (sans unité) définie par $\log_{10}(I/I_0)$ où I et I_0 représentent respectivement l'intensité du faisceau après et avant la traversée de l'échantillon. A partir de cette donnée, on définit le coefficient d'absorption k par $k=2,3DO/L$ (cm^{-1}) où L est la longueur de l'échantillon traversée par le faisceau en cm. Cette grandeur permet de comparer l'absorption de deux matériaux différents à longueur égale. Si on veut une grandeur intrinsèque qui permette de comparer deux échantillons différents, on utilise la section efficace d'absorption σ_{abs} définie par:

$$\sigma_{\text{abs}}=k/N \text{ (cm}^2\text{)}$$

où N est la concentration en ions par cm^3 d'ions luminescents. Cette grandeur σ_{abs} ne dépend ni de la longueur de l'échantillon ni de sa concentration en ions actifs.

Les sections efficaces d'absorption en lumière polarisée du GdCOB:Nd et du YCOB:Nd sont données sur les Figure 5 et Figure 6.

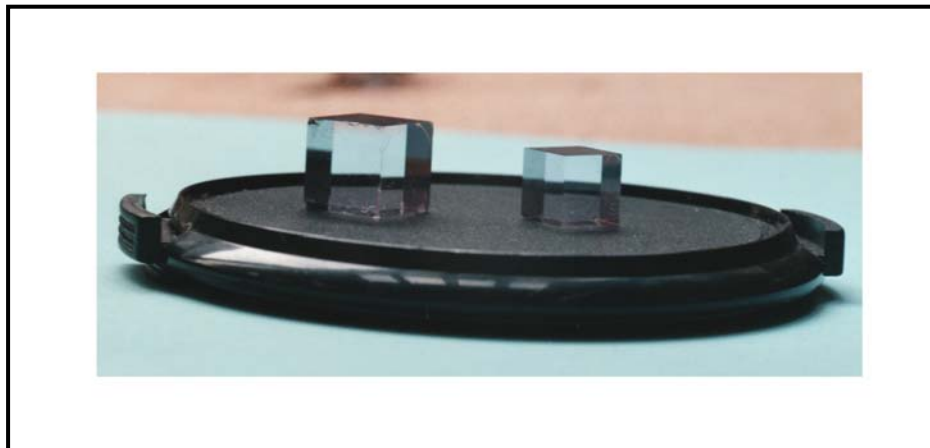
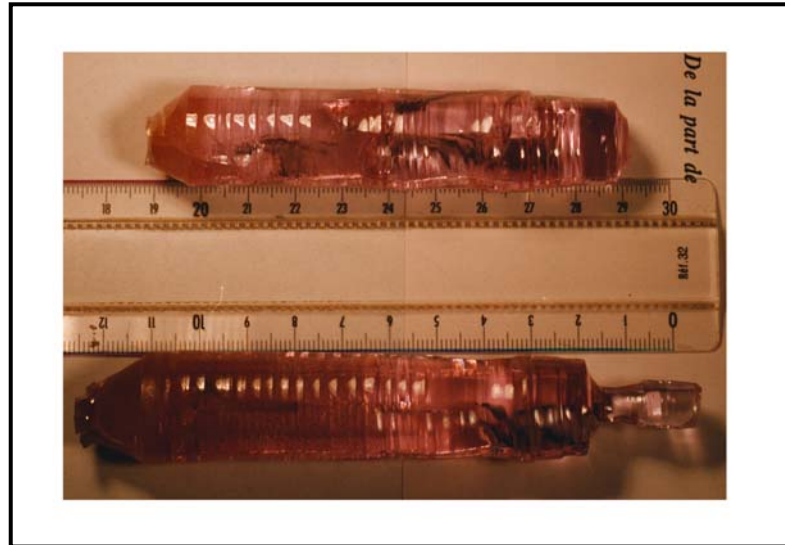


Figure 4: Exemples de monocristaux de $GdCOB:Nd$ de différentes concentrations en néodyme élaborés au Laboratoire ainsi que des échantillons cubiques orientés selon les directions cristallographiques.

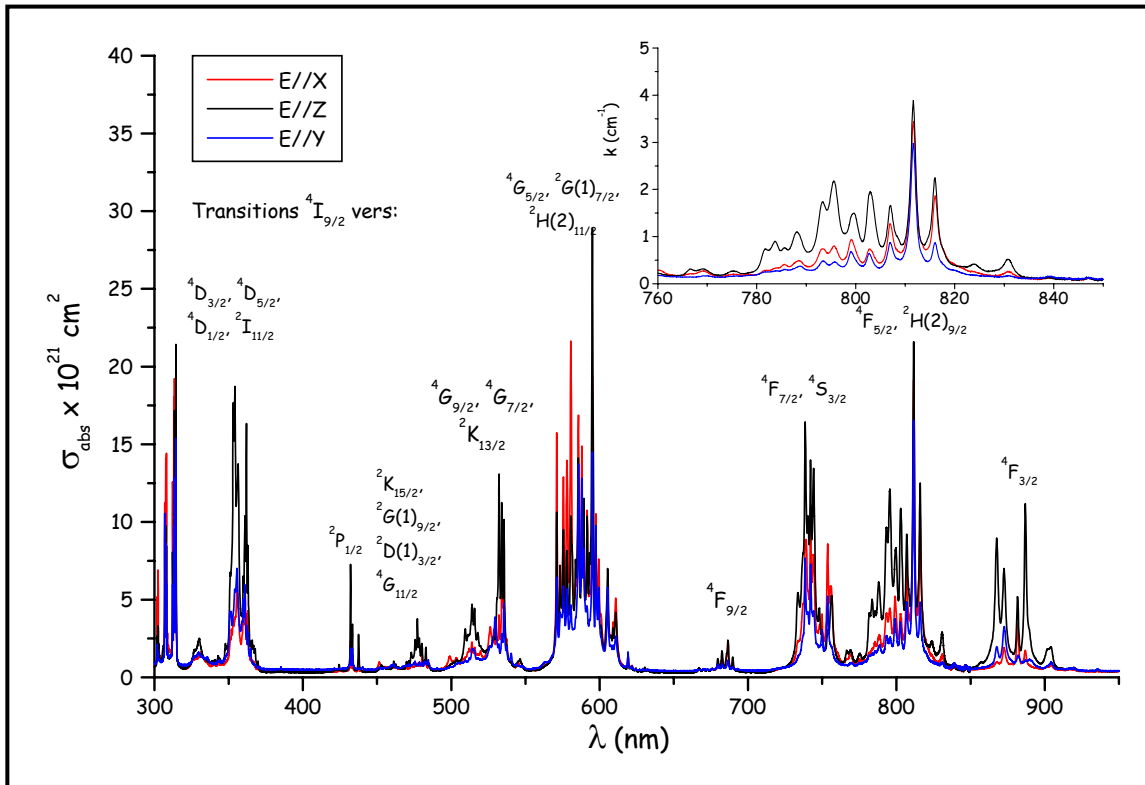


Figure 5: Section efficace d'absorption en lumière polarisée du GdCOB:Nd.

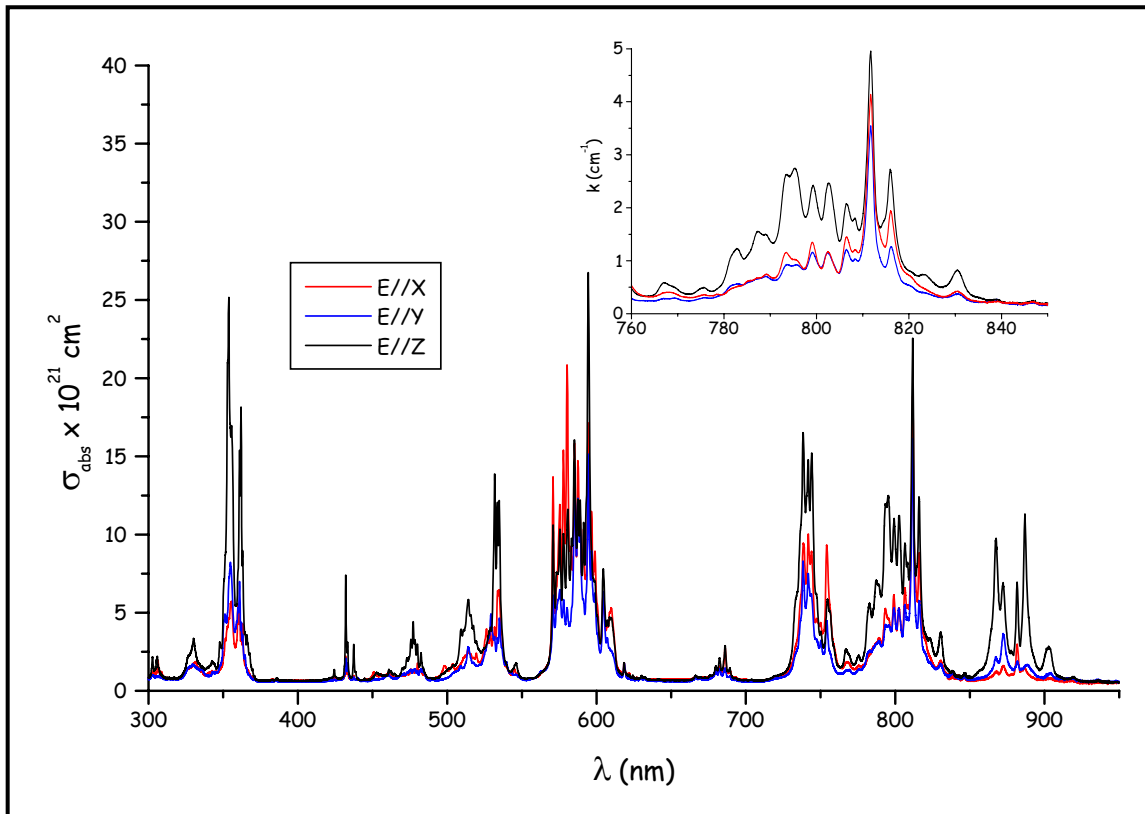


Figure 6: Section efficace d'absorption en lumière polarisée du YCOB:Nd.

On retrouve les bandes d'absorption fines classiques de l'ion néodyme. Cependant, dans le cas du GdCOB:Nd, vers 300 nm il y a superposition avec les bandes d'absorption propres au gadolinium.

Globalement, le GdCOB:Nd présente une absorption un peu plus importante que son homologue à l'yttrium. Cependant, les deux matrices ont un comportement très voisin. C'est la polarisation parallèle à Z qui donne l'absorption la plus intense, puis celle parallèle à X et à Y. Cette forte absorption obtenue pour la polarisation parallèle à Z pourrait qualitativement s'expliquer par la répartition des ions Nd³⁺ dans la structure monoclinique des cristaux. En effet si on se reporte à l'orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallographiques, on constate que Z est proche de la direction c, selon laquelle les lanthanides forment une chaîne d'ions distants de 3,5 Å seulement. En première approximation les ions néodymes insérés se répartissent statistiquement le long de ces chaînes. Par conséquent les interactions le long de c (c=3,5 Å environ) et donc de Z seront plus efficaces. Puis viendra X (proche de a: a=8,09 Å environ) et finalement Y (confondu avec b: b=16,01 Å environ). C'est selon cette dernière direction que les interactions seront les plus faibles puisque les distances entre chaînes sont les plus longues.

En encart des deux figures, on a reporté un agrandissement de la transition vers 800 nm qui correspond au domaine de longueurs d'ondes accessible pour le pompage par diode laser AlGaAs classique. C'est le coefficient qui est présenté sur ces deux encarts et non plus la section efficace d'absorption. Le pic le plus intense se trouve à 811,7 nm avec une section efficace d'absorption de $2,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $2,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ respectivement pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd, ce qui correspond à des coefficients d'absorption respectifs de $4,75 \text{ cm}^{-1}$ (dopage 4%) et $4,96 \text{ cm}^{-1}$ (dopage 7%). Ces spectres ont été corrigés des pertes dues à l'absence de traitements antireflets sur les faces des cristaux (pertes de Fresnel calculées à partir des indices de réfraction provenant des équations de Sellmeier déterminées pour les matériaux non dopés).

Pour calculer les sections efficaces d'absorption, la teneur réelle en ions néodyme des matériaux a été mesurée par absorption atomique (ICP). Pour les teneurs initiales du bain de 10% et 7% en ion néodyme, la quantité véritablement insérée dans le cristal est plus faible (respectivement 7% et 5%). Pour les teneurs du bain plus faibles (5% et 4%), la quantité insérée est bien la même. Ces mesures semblent en contradiction avec les lois classiques de la ségrégation. Cependant ces valeurs ne sont représentatives que du cristal utilisé et non pas d'une fraction cristallisée identique. Une première approche de l'évaluation du coefficient de partage a été faite pour du GdCOB:Nd 4% (dans le bain) et du GdCOB:Nd 7% (dans le bain). Les quantités de néodyme (% massiques) insérées au début et à la fin de ces cristaux sont respectivement de 1,16% (1,58%) et 1,49% (1,73%) pour le

GdCOB:Nd 4% (GdCOB:Nd 7%). On constate qu'il y a un enrichissement progressif du cristal en néodyme au cours du tirage. Dans le cas du GdCOB:Nd 7% la teneur massique en néodyme du bain a été mesurée à 2,12%. Des déterminations de paramètres cristallins sur les échantillons de GdCOB:Nd et YCOB:Nd par diffraction des rayons X ont permis de calculer le volume de la maille dans chaque cas. Nous avons donc accès à la concentration N (nombre d'ions par cm³) effective pour chaque échantillon.

Analyse de Judd-Ofelt

Les spectres d'absorption en lumière polarisée ont été utilisés pour réaliser une analyse de Judd-Ofelt des deux matrices GdCOB et YCOB. Dans le Tableau 1 sont regroupées les forces de transition S_{JJ}^{DE} pour chaque groupe de transitions avec les valeurs obtenues par un affinement des moindres carrés. Dans le Tableau 2 sont donnés les paramètres Ω_t (t=2, 4, 6).

λ / nm	E//X				E//Y				E//Z			
	GdCOB:Nd		YCOB:Nd		GdCOB:Nd		YCOB:Nd		GdCOB:Nd		YCOB:Nd	
	S_X	S_{calc}	S_X	S_{calc}	S_Y	S_{calc}	S_Y	S_{calc}	S_Z	S_{calc}	S_Z	S_{calc}
$^4I_{9/2}\Pi$												
$^4D_{1/2}$ $^4D_{5/2}$ $^4D_{3/2}$	359	0.852 0.804	0.946 0.884		0.969 0.904	1.180 1.099			2.529 2.473	2.654 2.614		
$^2P_{1/2}$	434	0.043 0.052	0.050 0.057		0.057 0.062	0.070 0.075			0.145 0.168	0.165 0.158		
$^2D_{3/2}$ $^2G_{9/2}$ $^4G_{11/2}$ $^2K_{11/2}$	476	0.165 0.116	0.152 0.124		0.136 0.099	0.141 0.123			0.367 0.288	0.304 0.257		
$^4G_{9/2}$ $^4G_{7/2}$ $^2K_{13/2}$	532	0.776 0.651	0.730 0.656		0.530 0.501	0.577 0.606			1.349 1.312	1.224 1.183		
$^4G_{5/2}$ $^2G_{7/2}$	585	3.302 3.312	2.867 2.872		1.730 1.732	1.919 1.918			2.981 2.987	2.730 2.733		
$^4F_{9/2}$	685	0.106 0.075	0.106 0.079		0.046 0.046	0.074 0.057			0.165 0.143	0.116 0.118		
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	744	1.009 1.017	1.045 1.063		0.498 0.524	0.677 0.690			1.594 1.785	1.400 1.430		
$^4F_{5/2}$ $^2H_{9/2}$	803	1.110 1.117	1.181 1.161		0.822 0.709	1.003 0.968			2.650 2.375	2.048 2.008		
$^4F_{3/2}$	880	0.197 0.410	0.218 0.444		0.209 0.301	0.320 0.526			0.787 1.206	0.944 1.105		

Tableau 1: Force de transition S ($\times 10^{-20}$ cm²) pour les matrices GdCOB et YCOB en lumière polarisée.

Paramètres Ω_t	GdCOB:Nd	YCOB:Nd
$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	1.07	0.81
$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	2.64	2.61
$\Omega_6 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	1.52	1.38

Tableau 2: Paramètres de Judd Ofelt pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd.

En général, les forces de transition du GdCOB sont légèrement supérieures à celles du YCOB.

Les erreurs entre forces de transition mesurées et calculées sont de l'ordre de 10^{-21} (RMS). C'est tout à fait classique pour ce genre de calcul et comparable aux erreurs que l'on peut trouver dans la littérature pour d'autres matériaux.

La force de transition autour de 585 nm (transition hypersensible) est la plus intense aussi bien pour le GdCOB que pour le YCOB, quelle que soit la polarisation envisagée. Cependant, lorsque l'on considère la force de transition autour de 803 nm avec la polarisation parallèle à Z, celle-ci est presque aussi intense que la transition hypersensible, en particulier pour le GdCOB. Ceci permet d'envisager un pompage par diode laser efficace de ces matériaux.

II-2-2 Spectres d'absorption à basse température.

Les spectres d'absorption à basse température (10 K) ont été enregistrés pour des échantillons de GdCOB:Nd dopés par 4%, 5% et 7% de néodyme et pour un échantillon de YCOB:Nd dopé par 7% de néodyme (teneurs dans le bain). Nous avons exploré la zone du visible et proche infrarouge (250-950 nm) et les zones infrarouges correspondant aux transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1500-1900 nm) et $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (2200-2700 nm).

On constate un affinement des raies et une simplification des massifs dus au fait que seul le sous niveau Stark de base du niveau $^4I_{9/2}$ est peuplé. Afin d'étudier le nombre d'environnements pour les ions néodyme, nous nous sommes focalisés sur la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. Cette transition ne doit présenter qu'un seul pic par environnement. Nous parlons ici d'environnement et non pas de site. Par site nous entendons site cristallographique. Pour un site cristallographique donné (Nd^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ca^{2+}) l'environnement va être défini par les premiers voisins (anions) voire les seconds voisins (cations). La transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ est représentée sur la Figure 7.

Nous constatons qu'à partir de 5% en néodyme aussi bien pour le GdCOB que pour le YCOB, il existe plusieurs environnements pour l'ion dopant. Il y a en

effet un pic intense qui doit correspondre au néodyme dans le site du gadolinium ou de l'yttrium, et un à trois pics de faible intensité. Ces pics doivent correspondre à des environnements minoritaires. Deux hypothèses peuvent être envisagées:

- 1) Le néodyme est sur le site du gadolinium ou de l'yttrium avec un néodyme premier voisin. Sur la chaîne de lanthanides le long de c, deux néodymes sont voisins.
- 2) Le néodyme est sur le site du calcium (même taille mais charge différente). Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre I, le désordre structural sur les cristaux non dopés est très faible. Par conséquent la proportion de néodyme dans ce cas doit être, elle aussi, très faible.

C'est la première hypothèse qui nous paraît la plus valide compte tenu de l'intensité des raies satellites du pic central intense qui doit correspondre au néodyme dans le site du gadolinium, et vu que le phénomène augmente avec la concentration en néodyme.

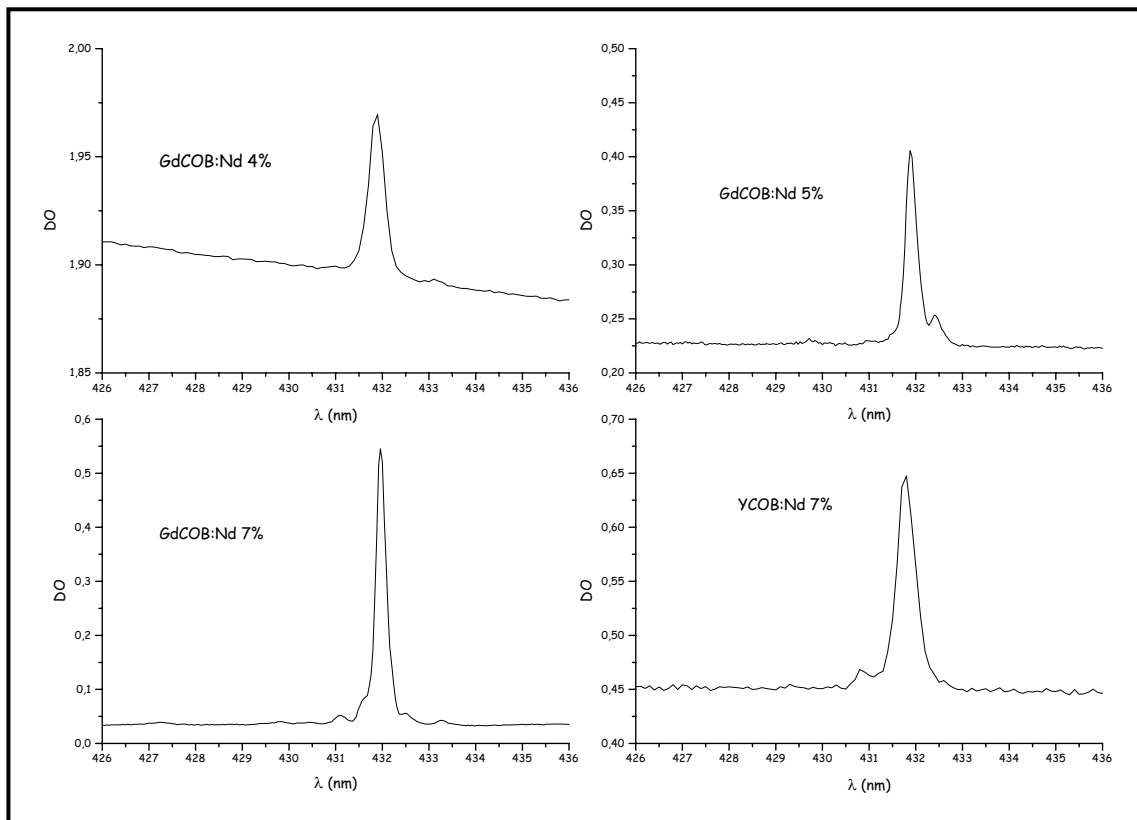


Figure 7: Transition $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ pour différents taux de concentration en néodyme et pour les deux matrices GdCOB et YCOB.

De la position des raies pour les faibles concentrations, il est possible de remonter à la position des niveaux d'énergie quand plusieurs transitions ne se superposent pas.

II-3 Propriétés d'émission du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.

II-3-1 Spectres d'émission en lumière polarisée à température ambiante.

Pour chaque matrice nous avons enregistré les spectres de fluorescence du néodyme en lumière polarisée pour les transitions:

- 1) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (840-960 nm)
- 2) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1020-1150 nm)
- 3) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1270-1500 nm)

Nous avons ensuite calculé les sections efficaces d'émission en lumière polarisée.

Il existe deux méthodes de calcul des sections efficaces d'émission: la méthode de réciprocité [16,17] et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg [18].

La méthode de réciprocité nécessite de connaître les sections efficaces d'absorption et la position des niveaux d'énergie. La section efficace d'émission est directement reliée à la section efficace d'absorption par la relation:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(\frac{E_{ZL} - 1/\lambda}{kT}\right) \quad \text{Eq. II-13}$$

où k est la constante de Boltzmann ($0,6955 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température (en K), E_{ZL} caractérise l'énergie qui sépare le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental de l'état excité (en cm^{-1}), Z_f et Z_e désignent les fonctions de partition respectivement de l'état fondamental et de l'état excité. Elles sont données par les relations:

$$\begin{aligned} Z_f &= \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \\ Z_e &= \sum_i g_i \exp\left(\frac{-(E_i - E_{ZL})}{kT}\right) \end{aligned} \quad \text{Eq. II-14}$$

où g_i et g_j représentent les dégénérescences respectives de chaque sous niveau i et j de l'état excité et de l'état fondamental et E_i et E_j correspondent à l'énergie des sous niveaux i et j (en cm^{-1}).

Lorsque les spectres d'absorption et d'émission à basse température ne

permettent pas d'observer tous les sous niveaux d'un état, on calcule sa fonction de partition Z à l'aide de la fonction de partition Z_{cal} obtenue à partir des sous niveaux observés, en supposant que les niveaux manquants ont une énergie voisine de l'énergie moyenne des sous niveaux connus:

$$Z = Z_{\text{cal}} \times \text{nombre de sous niveaux attendus} / \text{nombre de sous niveaux observés.}$$

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg est fondée sur le spectre de fluorescence mesuré expérimentalement. On utilise la relation suivante:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{\beta}{\tau_R} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. II-15}$$

avec $I(\lambda)$ l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde λ (cm), β le rapport de branchement de la transition et τ_R le temps de vie radiatif de l'état excité. Dans notre cas, comme les matériaux sont anisotropes, on intégrera non pas l'intensité de fluorescence selon une polarisation mais la moyenne des intensités selon les trois polarisations X, Y et Z ($1/3[I_X(\lambda) + I_Y(\lambda) + I_Z(\lambda)]$) [10]. On utilisera les rapports de branchement et les temps de vie radiatifs déterminés par la théorie de Judd-Ofelt.

Notons que, dans le cas de l'ion néodyme, on peut tenir compte de la fraction de population du sous niveau Stark responsable de l'émission à la longueur d'onde correspondante, en divisant les sections efficaces ainsi obtenues par un facteur correctif f_e défini par:

$$f_e = \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{\sum_i \exp(-\Delta E_i/kT)} \quad \text{Eq. II-16}$$

où ΔE est l'écart d'énergie entre le niveaux Stark responsable de l'émission et le niveau Stark inférieur de l'état excité (soit environ 190 cm^{-1} pour nos matériaux).

Nous utiliserons ici la méthode de Füchtbauer-Ladenburg car la connaissance précise des niveaux d'énergie est très délicate.

Une correction a été effectuée à l'aide d'une lampe calibrée pour s'affranchir de la "fonction d'appareillage" due à l'ensemble du système d'enregistrement. Les résultats de ces calculs pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd pour les trois transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J=9/2, 11/2$ et $13/2$) sont donnés sur les Figure 8, Figure 9 et Figure 10.

Pour ces trois transitions et pour les deux matrices, c'est en général la polarisation selon Z qui donne lieu à la section efficace d'émission la plus forte. On donne dans le Tableau 3 les principaux pics d'émission avec leur intensité pour les transitions principales du néodyme dans les deux matrices GdCOB et YCOB. Le coefficient f_e défini auparavant n'a pas été pris en compte.

Les sections efficaces d'émission comparées aux sections efficaces d'émission de matériaux laser performants comme le YAG:Nd ou YVO₄:Nd sont faibles (un ordre de grandeur par rapport au YAG:Nd et 2 ordres de grandeurs par rapport à l'orthovanadate d'yttrium en moyenne). Dans tous les cas, c'est la matrice GdCOB qui semble donner lieu aux sections efficaces d'émission les plus élevées par rapport au YCOB.

	λ/nm	FWHM /nm	GdCOB:Nd	YCOB:Nd
			σ_{emission} * 10^{20} cm^2	σ_{emission} * 10^{20} cm^2
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	886,8	4	X: 0,30	X: 0,26
			Y: 0,27	Y: 0,40
			Z: 2,28	Z: 1,90
	902,6	6	X: 0,33	X: 0,23
			Y: 0,42	Y: 0,45
			Z: 1,48	Z: 1,40
	919,5	4	X: 0,27	X: 0,18
			Y: 0,34	Y: 0,41
			Z: 0,59	Z: 0,45
	935,5	4	X: 0,16	X: 0,12
			Y: 0,44	Y: 0,70
			Z: 0,54	Z: 0,38
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1060,5	3,5	X: 2,25	X: 2,0
			Y: 0,46	Y: 1,46
			Z: 3,16	Z: 1,50
	1067,5	4+3*	X: 2,18	X: 1,66
			Y: 0,52	Y: 1,12
			Z: 1,27	Z: 0,54
1091,5	7	X: 0,48	X: 0,58	
		Y: 0,21	Y: 0,21	
		Z: 2,10	Z: 2,10	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1332	4	X: 0,46	X: 0,12
			Y: 0,32	Y: 0,70
			Z: 1,14	Z: 0,38
	1342	5	X: 0,67	X: 0,36
			Y: 0,23	Y: 0,18
			Z: 0,46	Z: 0,34
1422	10	X: 0,21	X: 0,15	
		Y: 0,05	Y: 0,03	
		Z: 0,28	Z: 0,21	

Tableau 3: Principaux pics d'émission avec leur section efficace d'émission en lumière polarisée et leur largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les trois transitions principales du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.

* Deux largeurs de raies sont données car le pic résultant est la superposition de deux raies.

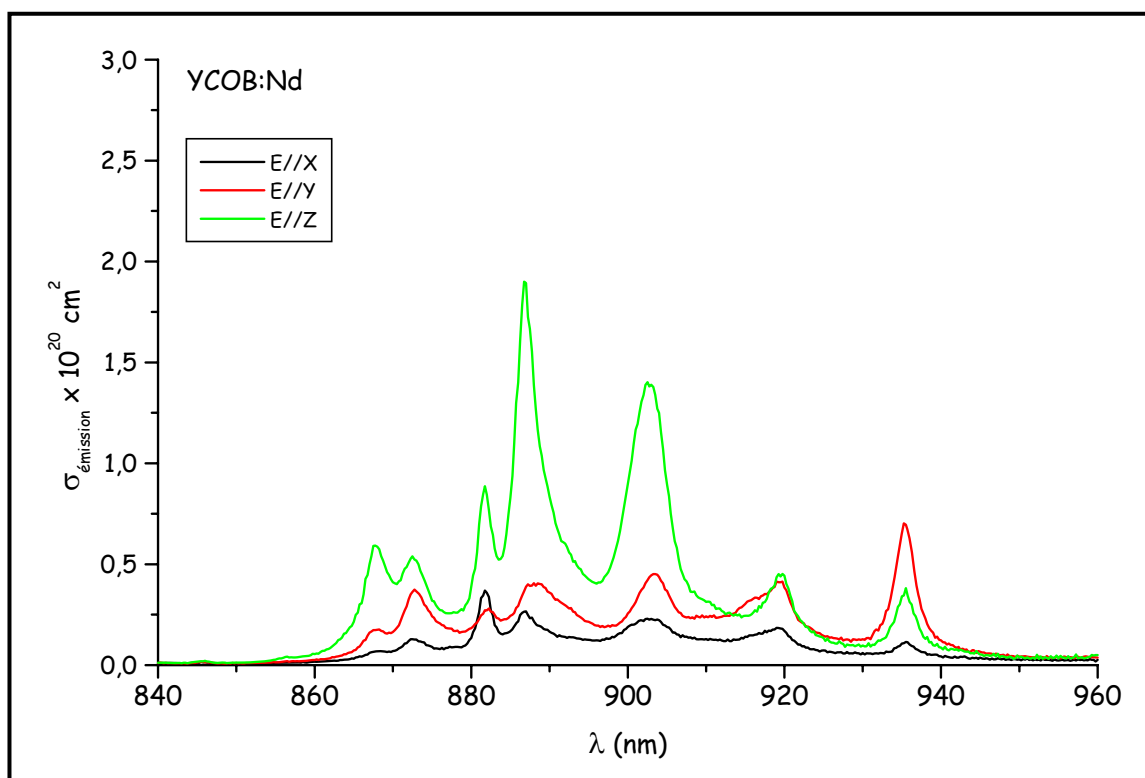
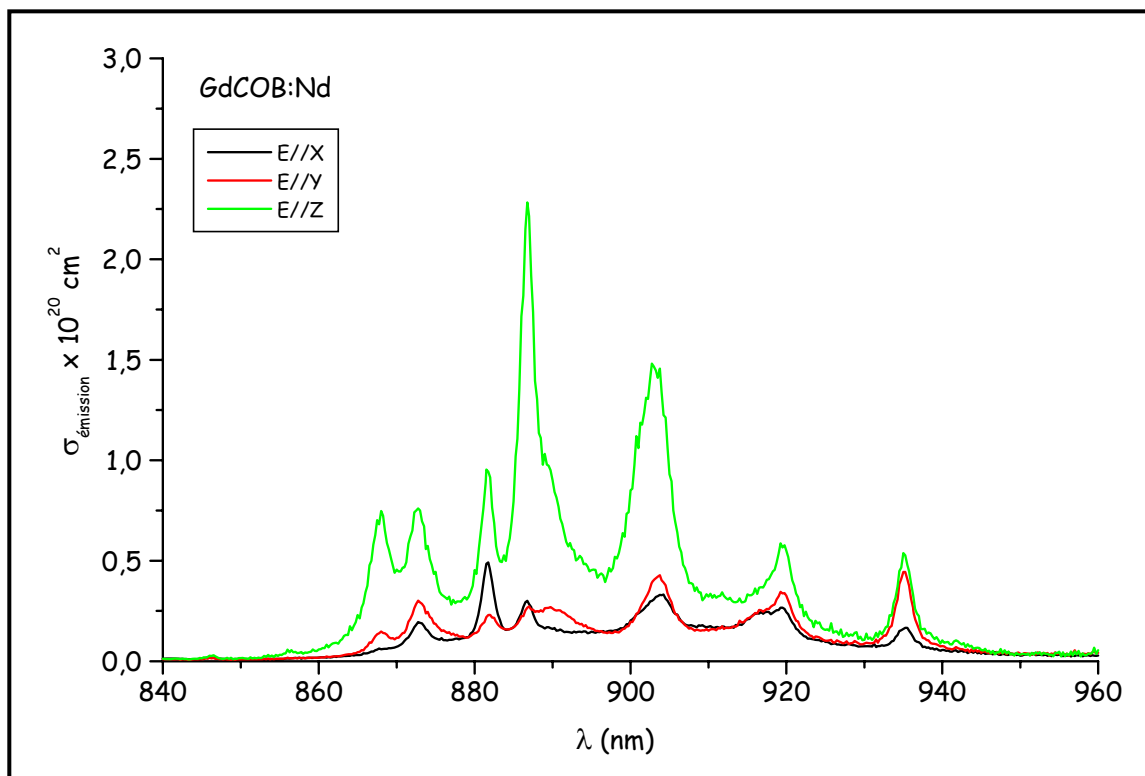


Figure 8: Section efficace d'émission en lumière polarisée pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

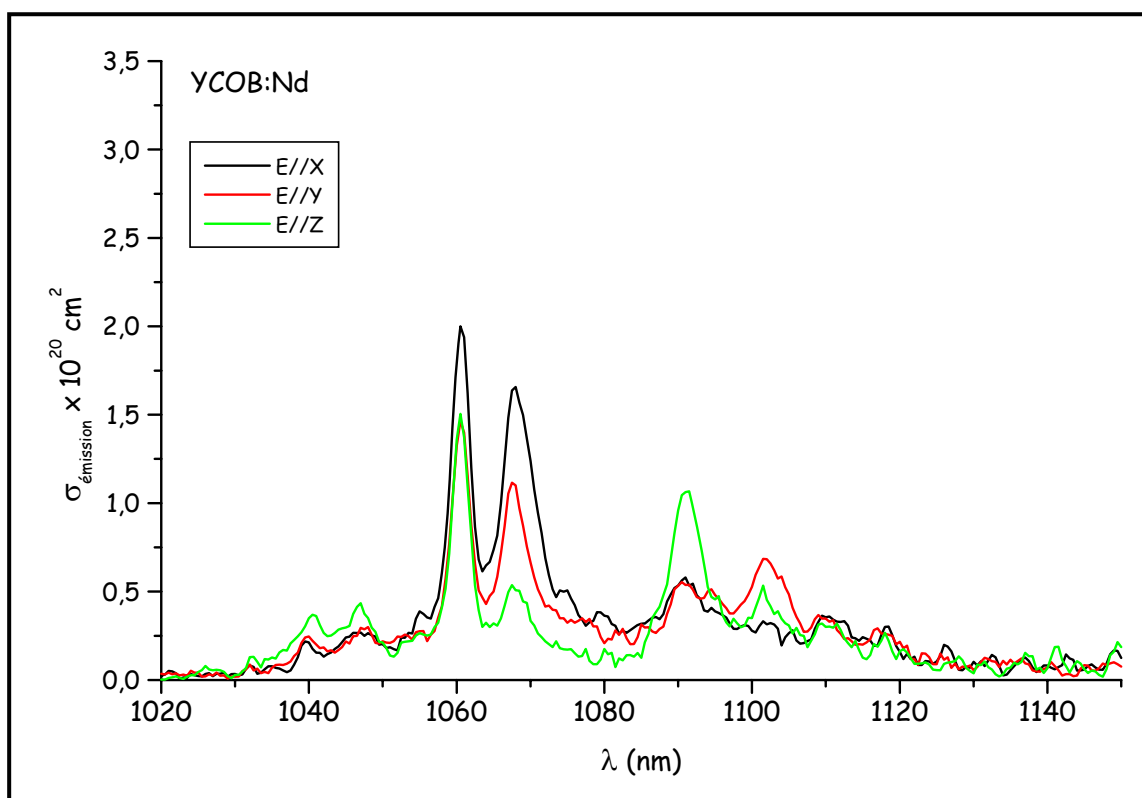
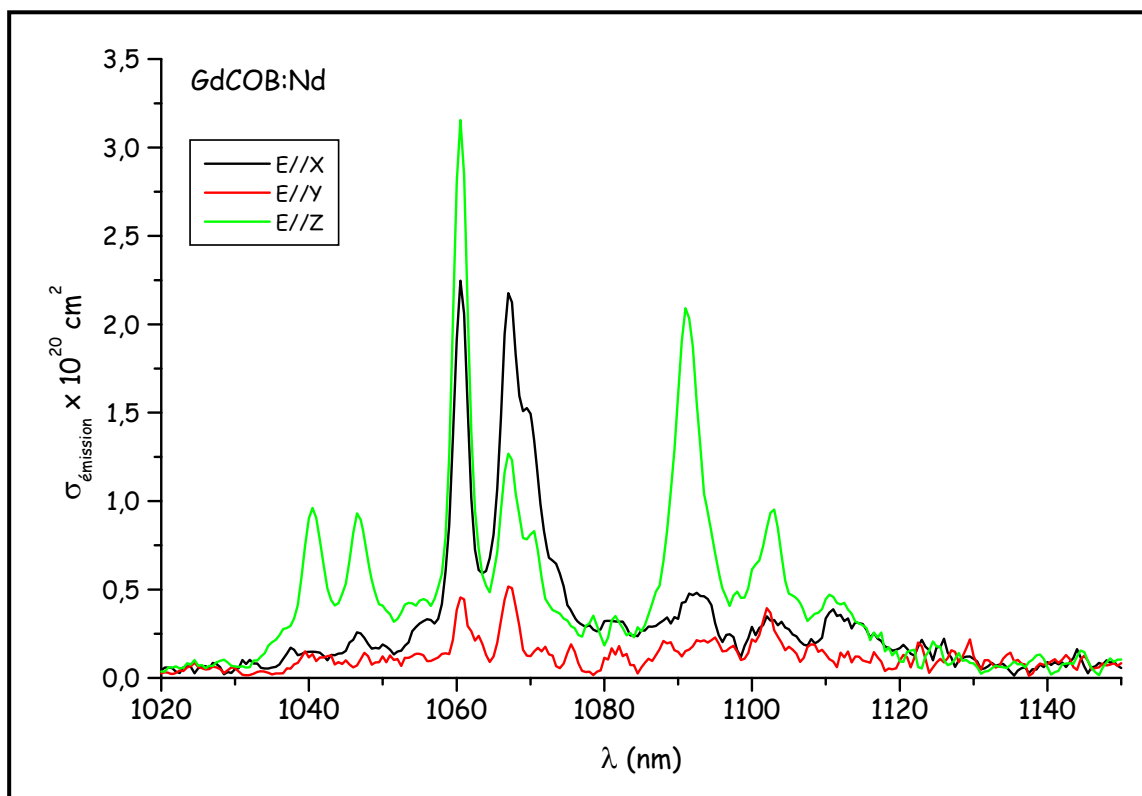


Figure 9: Section efficace d'émission en lumière polarisée pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

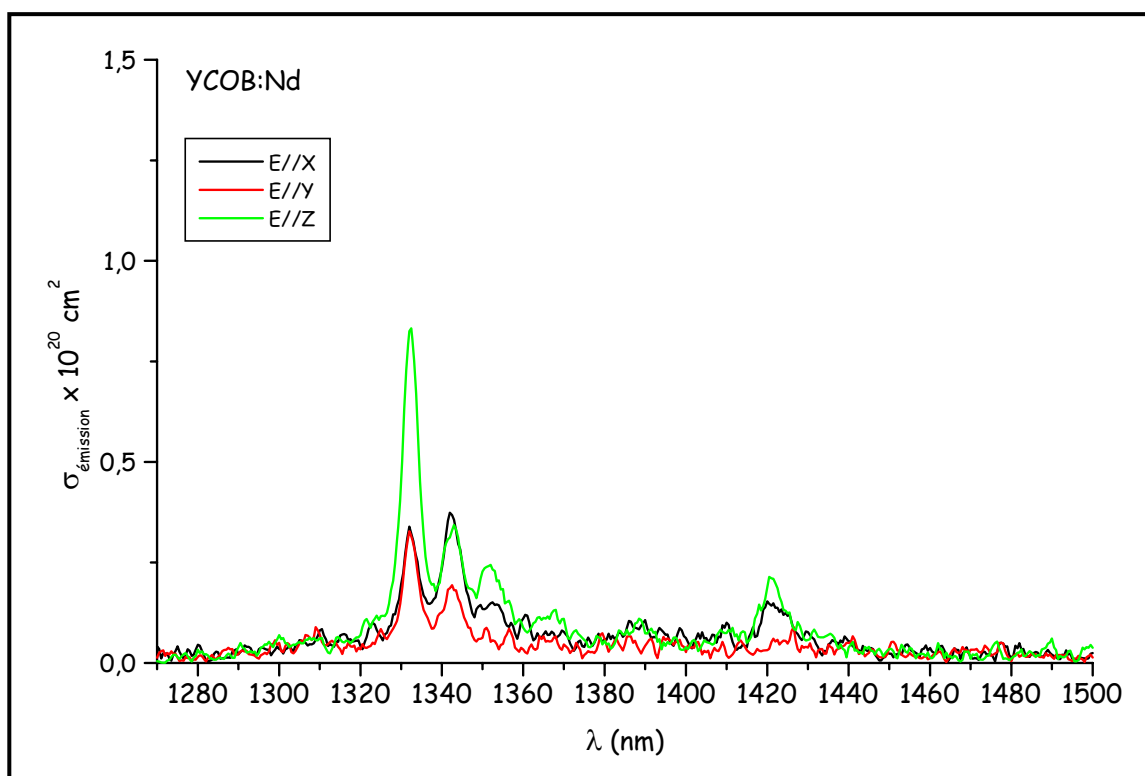
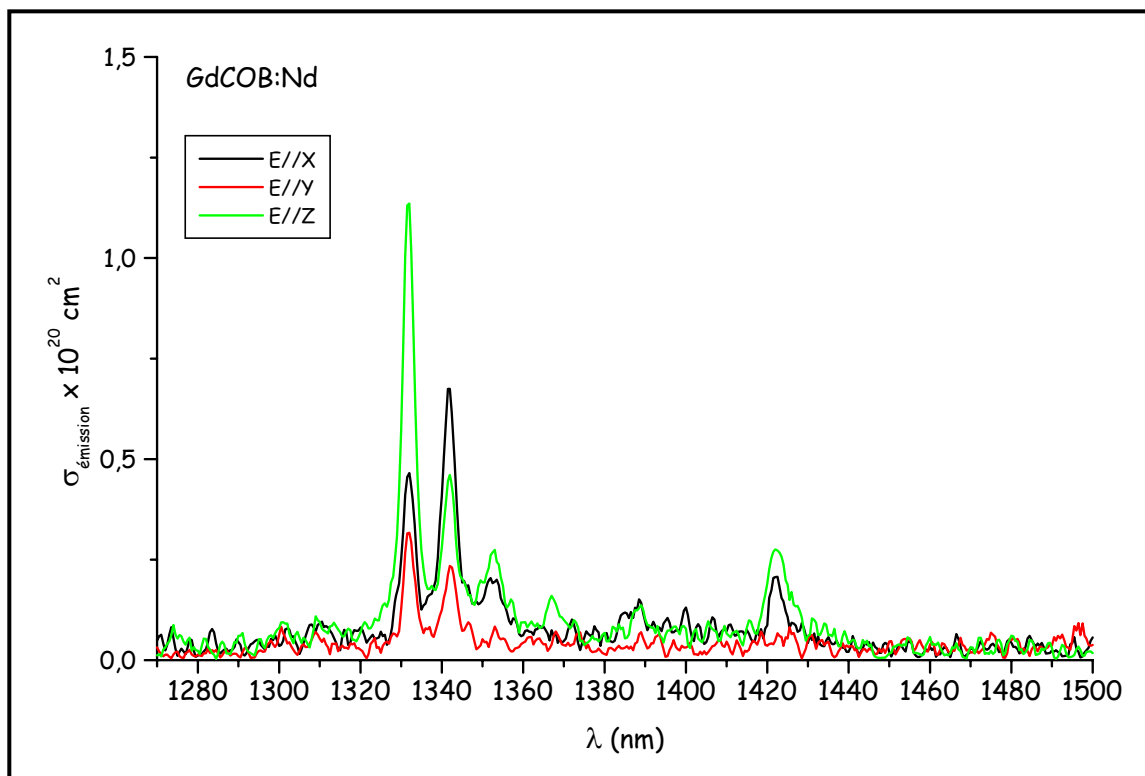


Figure 10: Section efficace d'émission en lumière polarisée pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

Pour la *transition* ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, la polarisation selon Z donne la section efficace d'émission la plus forte dans le domaine 840-920 nm pour les deux matrices. Le YCOB présente un comportement différent de celui du GdCOB au delà de 920 nm pour le pic à 936 nm. En effet, à cette longueur d'onde, c'est l'émission polarisée selon Y qui devient prédominante. Dans le cas du GdCOB, les émissions polarisées selon Z et Y sont d'intensités voisines, mais c'est encore avec la polarisation selon Z que la section efficace d'émission la plus importante est obtenue.

On pourrait prévoir une émission laser à 887 nm ou 903 nm polarisée selon Z mais l'absorption dans ce domaine est relativement forte ce qui induit des pertes supplémentaires. Par contre, à 920 nm et 936 nm, l'absorption est plus faible et dans ce cas l'émission laser pourrait être obtenue selon une polarisation parallèle à Z pour le GdCOB:Nd et parallèle à Y pour le YCOB:Nd. Dans les deux cas, la propagation de la pompe dans le cristal pour réaliser les tests laser devra être selon X.

Pour l'émission classique du néodyme selon la *transition* ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, l'émission laser doit se faire pour la configuration qui donne la section efficace d'émission la plus élevée (pas de réabsorption dans ce domaine de longueur d'onde). Dans le cas du GdCOB:Nd l'émission laser est prévue à 1061 nm avec une polarisation parallèle à Z. Il faut noter la section efficace d'émission élevée selon cette même polarisation de la raie à 1092 nm. La direction de propagation de la pompe pour étudier l'effet laser devra donc se faire selon Y ou X. Si la propagation se fait selon Z, l'émission laser est prévue avec une polarisation selon X à 1061 nm ou 1067,5 nm.

Dans le cas du YCOB:Nd, c'est l'émission polarisée selon X qui donne la section efficace d'émission la plus élevée à 1061 nm. Cependant si on envisage une direction de propagation dans le cristal selon X, l'émission laser se fera à 1061 nm avec une polarisation Z ou Y (sections efficace d'émission quasiment égales pour ces deux polarisation à cette longueur d'onde). Il faut également noter que les émissions polarisées selon Z à 1092 nm et selon Y à 1067,5 nm sont comparables et presque aussi intenses que l'émission à 1061 nm.

La *transition* ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ n'a pas été étudiée en détail. Elle présente un rapport de branchement relativement faible comme nous l'avons vu au paragraphe II-1-3 A). Cette transition se trouve dans une zone où il n'y a pas d'absorption et par conséquent l'émission laser se fera pour la configuration qui donne la section efficace d'émission la plus élevée. C'est à 1332 nm avec une polarisation selon Z pour les deux matrices (pompe se propageant selon X ou Y).

II-3-2 Spectres d'émission à 77K.

Les spectres d'émission réalisés à 77 K ont été suffisants pour déterminer la position des niveaux Stark des états $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$. A titre d'exemple nous donnons sur la Figure 11 un spectre enregistré pour le YCOB:Nd en fonction de la température. Les niveaux d'énergie des états $^4F_{3/2}$ (obtenus à partir des spectres d'absorption à froid) et des états 4I_J ($J=9/2, 11/2$ et $13/2$) sont donnés dans le Tableau 4. On a également indiqué les niveaux d'énergie de matériaux laser commerciaux: le YAG:Nd et l'orthovanadate d'yttrium YVO₄:Nd. Ce dernier est de plus en plus utilisé en raison de ses propriétés d'absorption et d'émission exceptionnelles qui en font un matériau idéal pour les lasers puces pompés par diode laser.

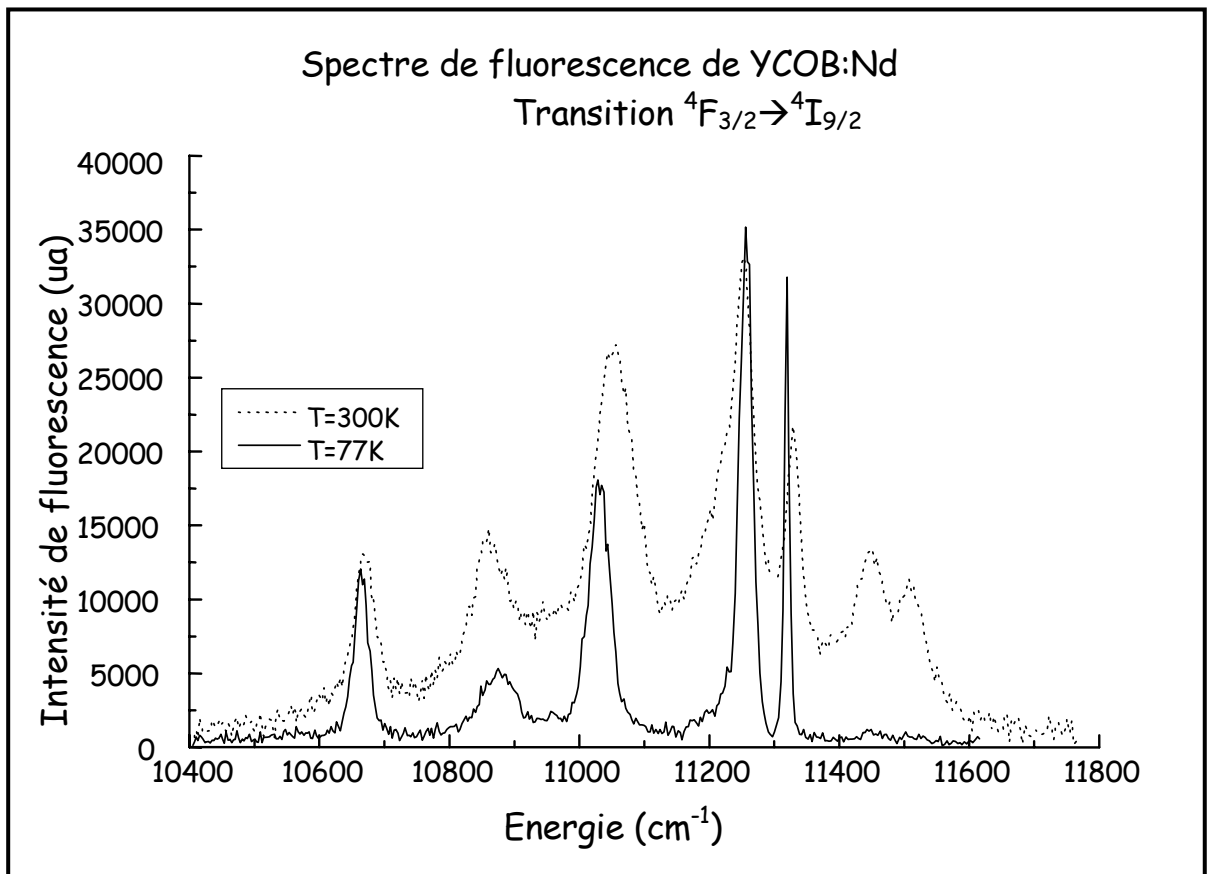


Figure 11: Exemple de spectres de fluorescence en fonction de la température (YCOB:Nd transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$).

Dans le cas de la transition vers le niveau $^4I_{13/2}$, l'analyse des spectres est délicate car on observe seulement quatre pics au lieu des sept possibles. Cela est certainement dû à la très faible intensité de ces pics.

Niveau	YVO ₄ :Nd	YAG:Nd	GdCOB:Nd	YCOB:Nd
$^4F_{3/2}$	11384	11513	11539	11541
	11365	11429	11344	11349
$^4I_{15/2}$	5833	5762	5724	
	5868	5817	5799	
	5915	5938	6121	
	6067	5971	6193	
	6261	6578	6406	
	6318	6594	6440	
		6647	6483	
		6735		
$^4I_{13/2}$	3907	3926	3827	3772
	3932	3936	3886	3824
	3979	4035	4147	3880
	4040	4050	4223	3943
	4088	4437	4326	4069
	4159	4501	4372	4132
	4167			4300
$^4I_{11/2}$	1967	2002	1898	1903
	1988	2029	1962	1963
	2046	2110	2186	2172
	2062	2147	2275	2261
	2154	2468	2347	2327
	2181	2521	2386	2381
$^4I_{9/2}$	439	859	662	654
	227	310	441	462
	175	199	302	277
	109	133	72	66
	0	0	0	0

Tableau 4: Niveaux d'énergie pour les états fondamentaux et le niveau émetteur de l'ion néodyme dans différentes matrices.

II-3-3 Temps de vie radiatif expérimental et rapports de branchement.

Le temps de vie radiatif théorique peut être modélisé par la théorie de Judd-Ofelt comme nous l'avons indiqué au paragraphe II-1-4 C). A partir des valeurs des paramètres de Judd-Ofelt données dans le Tableau 2, on calcule le temps de vie radiatif théorique et les rapports de branchements. Le résultat est

donné dans le Tableau 5.

Niveau	GdCOB:Nd		YCOB:Nd	
	$A_{\text{eff}} (s^{-1})$	β (%)	$A_{\text{eff}} (s^{-1})$	β (%)
${}^4I_{9/2}$	720	52	780	53.1
${}^4I_{11/2}$	620	40.9	590	40.2
${}^4I_{13/2}$	104	7	95	6.5
${}^4I_{15/2}$	2.63	0.1	2.4	0.2

Tableau 5: Probabilité de transition A_{eff} et rapports de branchements théoriques du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.

Il faut souligner la valeur exceptionnellement élevée du rapport de branchement pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Cette valeur est même supérieure à celle du rapport de branchement pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Le temps de vie radiatif théorique du néodyme dans le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd, déduit du Tableau 5, est de 659 μs et 681 μs respectivement. Les temps de vie expérimentaux ont été mesurés sur des échantillons monocristallins dopés par 5% de néodyme. De l'analyse des déclins, il ressort que le temps de vie radiatif expérimental est de 98 μs pour le GdCOB:Nd et de 91 μs pour le YCOB:Nd. L'écart par rapport aux valeurs théoriques peut être attribué à des processus non radiatifs.

A) Etude du temps de vie en fonction de la concentration en ions Nd^{3+} .

Cette étude a été faite pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. L'excitation est réalisée vers 811 nm par l'OPO et la fluorescence à 1061 nm est analysée. Des échantillons frittés de GdCOB:Nd et YCOB:Nd ont été préparés pour des concentrations en néodyme variant de 0,5% à 30% (molaire). Les déclins de fluorescence sont purement exponentiels pour des concentrations inférieures ou égales à 7%. Au delà, le déclin est non exponentiel. Le temps de vie aux faibles concentrations est de l'ordre de 100 μs . Dès que la concentration augmente le temps de vie radiatif diminue. Ceci s'explique simplement par la structure des matrices LnCOB. Du fait de la courte distance entre ions lanthanides (environ 3,56Å), aux fortes concentrations, une extinction de la fluorescence est observée à cause des phénomènes de relaxation croisée (interactions entre ions néodyme pour de fortes concentrations dues à des processus dipôle-dipôle).

Un modèle simple [19] basé sur la théorie de Dexter [20] a été utilisé pour prévoir le temps de vie radiatif théorique dans le cas d'une extinction de fluorescence due à des interactions dipolaires électriques. Le temps de vie radiatif de l'ion néodyme est calculé selon la formule:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (N_{\text{Nd}}/N_0)^2}$$

Eq. II-17

avec $\tau_0 = 100 \mu\text{s}$ et $N_0 = 11,1 \cdot 10^{20} \text{ ions/cm}^3$. τ , τ_0 , N_{Nd} , et N_0 sont respectivement le temps de vie du niveau émetteur ${}^4F_{3/2}$, le temps de vie aux faibles concentrations, la teneur en ions néodyme et la teneur en ions néodyme pour laquelle le temps de vie est la moitié du temps de vie aux faibles concentrations. Le résultat de ce modèle est présenté sur la Figure 12 pour le GdCOB:Nd. Le résultat est tout à fait analogue pour le YCOB:Nd.

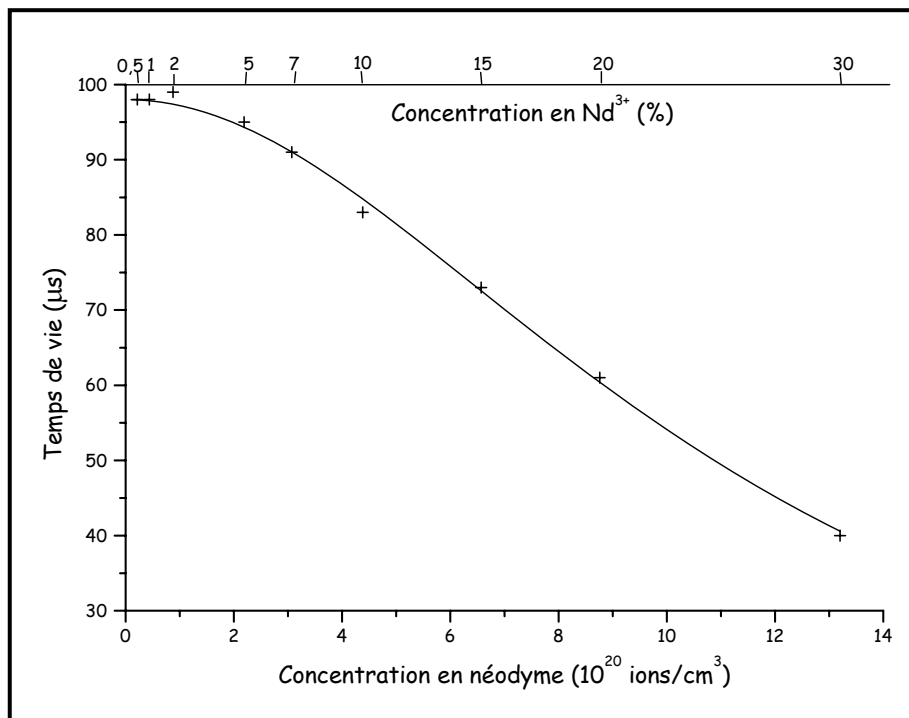


Figure 12: Temps de vie en fonction de la concentration en néodyme pour le GdCOB:Nd. Les croix représentent les mesures expérimentales et le trait continu le modèle de Dexter.

Le modèle est en bon accord avec les points expérimentaux. Ceci suggère que la diminution du temps de vie est bien due à l'augmentation des processus de transfert dipôle-dipôle entre ions néodyme.

Même pour les plus basses teneurs en Nd^{3+} , le temps de vie radiatif expérimental est de $98 \mu\text{s}$ pour le GdCOB:Nd et de $91 \mu\text{s}$ pour le YCOB:Nd. Ceci conduit à un rendement quantique $R_q = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{th}} = 14\%$ environ ce qui est faible. A titre d'exemple, le temps de vie radiatif du Nd dans le YAG est de $225 \mu\text{s}$. Le rendement quantique dans ce cas est de 98%.

Ce faible rendement quantique du GdCOB et du YCOB peut être attribué à des processus non radiatifs. Les processus non radiatifs [21] sont généralement dus à deux phénomènes: les relaxations multiphonons et les interactions entre

ions. Pour les lanthanides, bien que le couplage électron phonon soit beaucoup moins grand que pour les éléments de transition d, les phonons peuvent parfois affecter considérablement les probabilités de désexcitation d'un niveau excité. Par ailleurs, dans les solides, les interactions entre ions dopants peuvent être fortes surtout lorsque leur concentration est supérieure à 10^{20} ions/cm³ ce qui est le cas ici.

Cependant, dans le cas du GdCOB et du YCOB dopés néodyme, les déclin de fluorescence sont purement exponentiels pour les faibles concentrations (inférieures ou égales à 7%). Nous pouvons donc exclure les phénomènes de relaxation croisée et étudier les processus non radiatifs par relaxation multiphonons dans ces matériaux en suivant l'évolution du temps de vie en fonction de la température. Cette évolution peut également être utile pour la modélisation laser dans un cristal (profil du faisceau de pompe, gain,...).

B) Etude du temps de vie en fonction de la température.

Le spectre IRFT du GdCOB donné au chapitre précédent montre que la fréquence de phonons la plus élevée est centrée autour de 1250 cm⁻¹ et liée à l'oscillation des groupements (BO₃)³⁻. On considère habituellement que la fréquence de phonons la plus élevée est majoritairement responsable des phénomènes de relaxation multiphonons. En effet, pour avoir une émission non radiative entre deux niveaux séparés par une énergie E, le processus mettant en jeu le plus petit nombre de phonons possible sera le plus probable [8].

Ainsi pour un processus de désexcitation avec une seule fréquence de phonon $\omega = \omega_{\max}$ on définit l'ordre du processus p par $p = \frac{\Delta E}{\eta\omega}$ avec ΔE l'écart en énergie entre les deux niveaux mis en jeu par le processus de désexcitation. Dans le cas du GdCOB:Nd et du YCOB:Nd, l'écart en énergie entre l'état émetteur ⁴F_{3/2} et l'état ⁴I_{15/2} est d'environ 4900 cm⁻¹. On prédit donc 4 phonons pour un processus de désexcitation.

L'approche théorique des phénomènes de relaxation multiphonons permet de définir W_{nr} le taux de désexcitation non radiatif. W_{nr} dépend de la température selon l'expression:

$$W_{nr}(T) = W_0(n_{\text{eff}} + 1)^p \quad \text{Eq. II-18}$$

avec W_0 le taux de transition spontané ($W(T)=W_0$ à $T=0K$ avec $n_{\text{eff}}=0$) et n_{eff} le taux d'occupation du mode de phonon impliqué donné par:

$$n_{\text{eff}} = [\exp(\eta\omega_{\text{eff}} / kT) - 1]^{-1} \quad \text{Eq. II-19}$$

Si on suppose qu'il n'y a pas de phénomènes de relaxation croisée (ce qui est le cas pour les concentrations en Nd^{3+} inférieures à 7% puisque les déclin de fluorescence sont purement exponentiels), on a:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}(T)} = W_{\text{nr}}(T) + \frac{1}{\tau_{\text{calc}}} \quad \text{Eq. II-20}$$

avec les indices exp et calc pour indiquer respectivement les valeurs expérimentales et calculées.

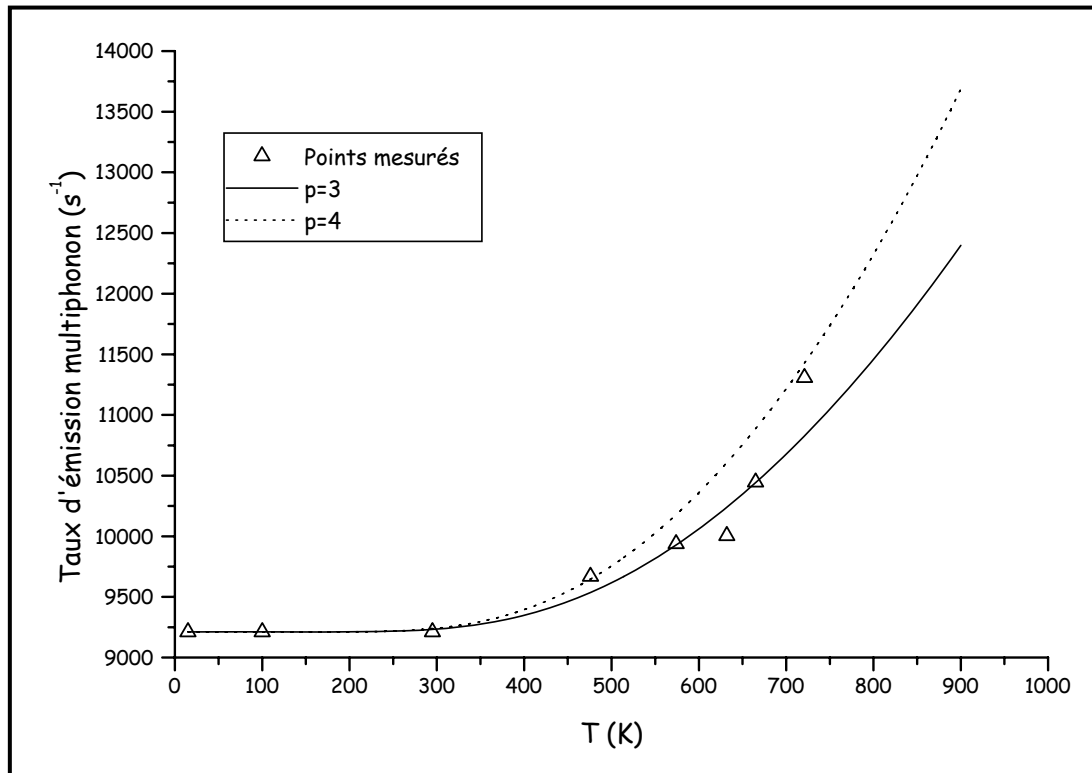


Figure 13: Taux d'émission multiphonons en fonction de la température pour le GdCOB:Nd

Le temps de vie radiatif a donc été mesuré entre 13K et 750K sur un échantillon monocristallin de GdCOB:Nd avec une concentration de $4,4 \cdot 10^{19}$ ions / cm^3 . $W_{\text{nr}}(T)$ a été obtenu en soustrayant à chaque température le temps de vie calculé du temps de vie mesuré. Le résultat est représenté sur la Figure 13. Les points expérimentaux peuvent être modélisés par l'Eq. II-18 pour laquelle W_0 a été évalué en utilisant le temps de vie mesuré à 15K. Nous obtenons un bon accord si l'on prend pour fréquence de phonon 1472 cm^{-1} au lieu de la valeur centrée sur la bande correspondant aux phonons de plus haute énergie du GdCOB (1250 cm^{-1}); nous trouvons un processus d'ordre 3 ou 4 qui est donc fortement probable.

Ces mesures n'ont pas été faites pour le YCOB:Nd par manque de temps. Cependant, vu le comportement identique à celui du GdCOB:Nd relevé jusqu'à maintenant, nous supposons que le résultat est semblable. Ainsi, le faible rendement quantique de Nd^{3+} dans le GdCOB et le YCOB peut s'expliquer par des

processus de relaxation non radiatifs multiphonons.

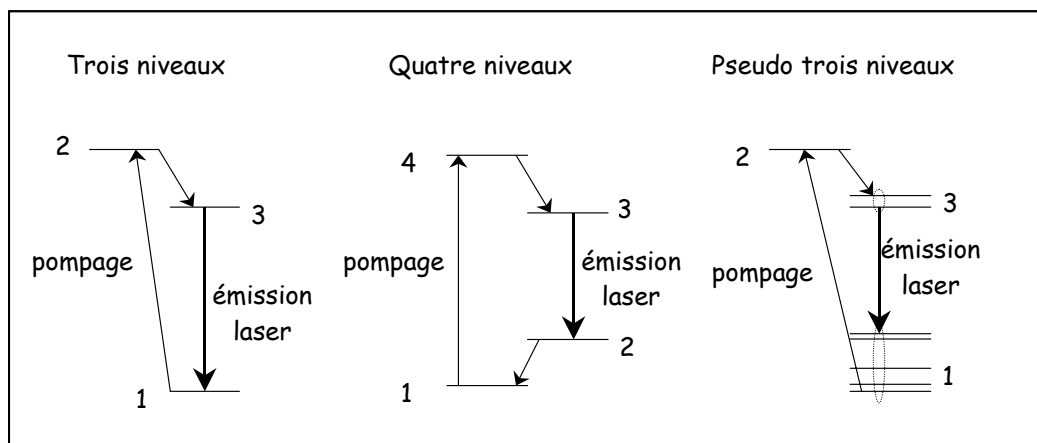
II-4 Tests laser du GdCOB:Nd et du YCOB:Nd

Ayant caractérisé le comportement des matrices LnCOB:Nd en absorption et en émission, nous avons abordé leur comportement en tant que matrices laser.

Nous avons réalisé des tests laser sur le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd pour la transition classique du néodyme: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Cette transition conduit à une émission laser vers 1060 nm. C'est la plus facile à obtenir car c'est un schéma laser quatre niveaux. Nous présenterons les résultats obtenus pour les deux matériaux.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'autodoublage de fréquence pour cette transition, ce qui a conduit à une émission laser visible verte.

Pour que l'émission laser puisse exister, il faut qu'il y ait inversion de population, c'est à dire que la population du niveau excité E_f soit supérieure à la population du niveau inférieur E_i mis en jeu. Sur la Figure 14 sont représentés les principaux schémas laser. Dans tous les cas, le niveau émetteur 3 est peuplé par relaxation non radiative à partir des niveaux supérieurs vers lesquels a lieu le pompage.



Dans le **système à quatre niveaux**, le niveau terminal de l'émission laser (2) est suffisamment séparé de l'état fondamental pour que sa population thermique (statistique de Boltzmann) soit faible. Cependant il ne faut pas un écart en énergie trop important afin que les phénomènes de relaxation non radiatifs soient très rapides et que le dépeuplement vers le niveau fondamental (1) soit efficace. Il suffit en fait que le dépeuplement du niveau 2 vers le niveau 1 soit beaucoup plus rapide que la désexcitation donnant lieu à l'effet laser. L'inversion de population

s'obtient donc facilement.

Dans le **système à trois niveaux** , la transition laser aboutit sur le niveau fondamental (1). Pour qu'il y ait émission laser (ce qui implique une inversion de population) il faut que plus de la moitié des ions optiquement actifs se trouvent dans le niveau 3. Cette condition est très restrictive et nécessite une forte énergie de pompage.

Dans le **système pseudo trois niveaux** , on prend en compte l'éclatement du niveau fondamental par le champ cristallin. On se rapproche donc d'un schéma laser quatre niveaux. L'inversion de population est alors liée à la température et à la force du champ cristallin. Un champ cristallin fort favorise l'éclatement entre sous niveaux Stark et diminue le peuplement thermique du niveau laser terminal. On se rapproche donc d'un système laser quatre niveaux ou trois niveaux suivant l'éclatement du niveau mis en jeu.

Le milieu amplificateur est en général placé dans une **cavité résonnante** à la longueur d'onde que l'on souhaite émettre. Cette cavité est constituée par deux miroirs. Le miroir d'entrée doit être transparent à la longueur d'onde de pompe et parfaitement réfléchissant à la longueur d'onde de l'émission laser. Le miroir de sortie possède une certaine transmission à la longueur d'onde de l'émission laser afin d'extraire de la puissance. Le nombre d'allers et retours dans la cavité doit être grand et donc seuls les rayons qui se propageront le long de l'axe optique seront amplifiés.

II-4-1 Etude de l'émission laser vers 1060 nm

La longueur d'onde de pompe favorable pour le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd. est celle qui correspond à la section efficace d'absorption la plus élevée. Nous avons choisi comme longueur d'onde de pompe 811,7 nm avec une polarisation parallèle à Z. La transition hypersensible (longueur d'onde moyenne 580 nm) du néodyme ne sera pas utilisée bien que la section efficace d'absorption soit plus importante. La longueur d'onde de pompe choisie est facilement obtenue soit à l'aide d'une diode laser (passage quasiment obligé pour la réalisation de dispositifs commercialisables) soit par un laser saphir dopé au titane dont nous disposons au Laboratoire.

On rappelle que l'émission laser devrait se produire à 1061 nm avec une polarisation parallèle à Z, qui correspond à la section efficace d'émission la plus élevée. Ceci est valable parce qu'il n'y a pas de processus de réabsorption pouvant induire des pertes supplémentaires et susceptible de décaler la longueur d'onde d'émission.

On peut évaluer l'épaisseur optimale du cristal. En effet, l'absorption (pour une concentration fixée) dépend de la longueur traversée par le faisceau laser et bien sûr de la longueur d'onde. Il faut une longueur suffisante pour absorber suffisamment d'énergie. Si la longueur est trop importante, cela n'apporte rien pour l'absorption et peut induire des pertes supplémentaires. Pour un laser quatre niveaux, on convient de l'utilisation d'une longueur telle que 95% de la pompe soit absorbée.

Tests laser en pompage saphir dopé au titane.

Comme source de pompage, nous avons utilisé un laser saphir dopé au titane pompé par un laser à argon ionisé (7W toutes raies). L'avantage de ce système est sa grande plage d'accordabilité qui permet de se placer exactement à la longueur d'onde donnant la meilleure absorption. Une photo du montage utilisé est donnée sur la Figure 15.

Cas du GdCOB:Nd

Les tests laser ont été réalisés sur des échantillons cubiques orientés selon les axes cristallographiques X, Y et Z. Un premier cristal était dopé par 7% d'ions néodyme dans le bain. La concentration réelle (mesurée par absorption atomique) pour ce cristal était de 5% d'ions néodyme soit $2,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³. La longueur de l'échantillon était de 6,8 mm. Le deuxième échantillon a une concentration de $1,8 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ (soit 4% dans le bain et dans le cristal). Sa longueur est de 9,4 mm.

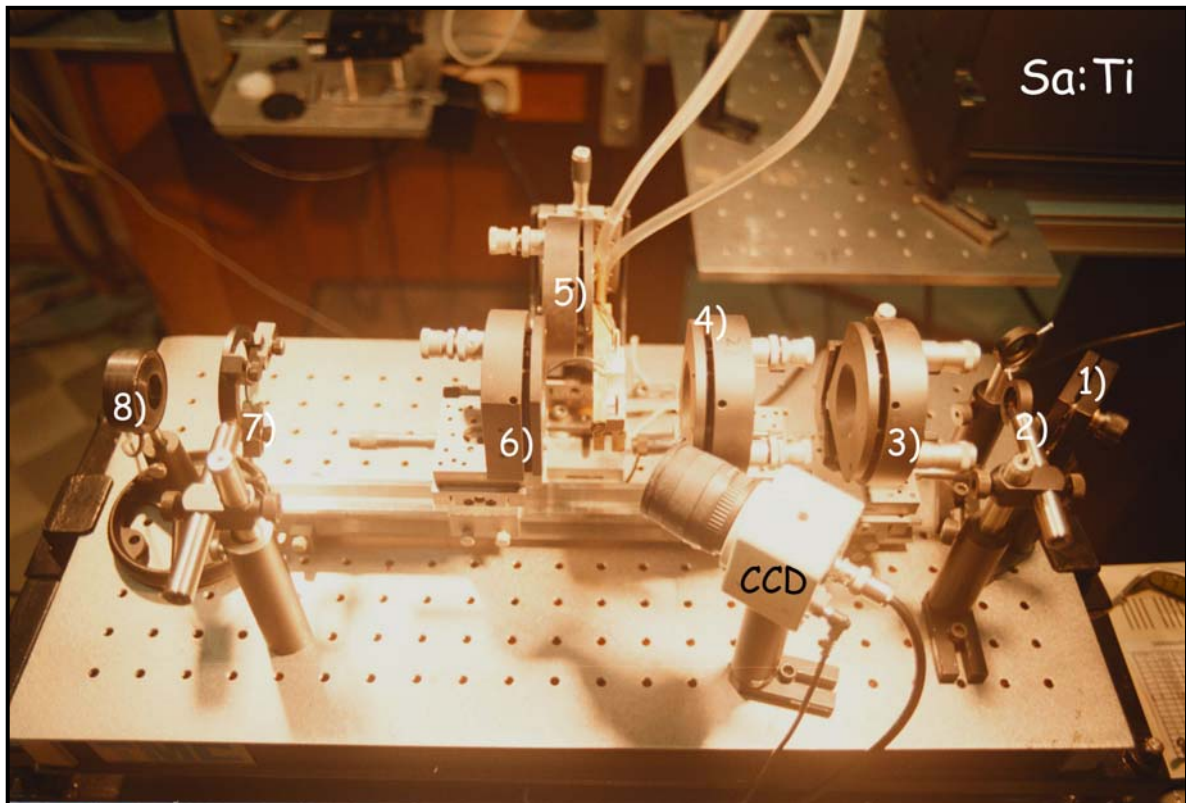


Figure 15: Vue d'ensemble de la table optique utilisée pour les tests laser au Laboratoire. A l'arrière plan en haut à droite on devine le laser saphir dopé au titane utilisé comme pompe. On voit au premier plan de droite à gauche:

- 1) Un miroir de renvoi du faisceau de pompe.
- 2) Un diaphragme utilisé lors de l'autocollimation.
- 3) La monture de la lentille avec possibilité de rotation selon deux axes perpendiculaires et réglages xyz.
- 4) La monture du miroir d'entrée avec des butées différentielles permettant une orientation fine du miroir.
- 5) La monture du cristal. Elle est fixée sur un élément Peltier permettant un refroidissement efficace. Le cristal peut être réglé selon les trois axes xyz et deux axes de rotations perpendiculaires.
- 6) La monture du miroir de sortie identique à celle du miroir d'entrée.
- 7) Un système pour tenir le filtre qui coupe le faisceau de pompe résiduel et laisse passer l'émission laser.
- 8) Le détecteur qui permet de mesurer l'énergie à la longueur d'onde de l'émission laser et à la longueur d'onde de pompe.

On peut également voir la caméra CCD qui permet de réaliser l'autocollimation et la visualisation de la tache laser sur le miroir de sortie.

Nous avons utilisé une cavité concave plan présentée sur la Figure 16. Le miroir d'entrée concave a un rayon de courbure de 50 mm. Sa transmission à la longueur d'onde de pompe (812 nm) est de 97%. Sa réflectivité à la longueur d'onde d'émission laser est de 99,5%. Le miroir de sortie plan a une transmission à la longueur d'onde d'émission laser de 1,8%. Le faisceau de pompe est focalisé par une lentille de distance focale 100 mm sur la face de sortie du cristal. La longueur de la cavité est de 4 cm. Le cristal (non traité anti reflet) est placé contre le miroir de sortie (1 à 2 mm) de façon à être placé au waist¹ de la cavité. L'absence d'anti reflet dans le cas d'un pompage par laser saphir dopé au titane n'est pas trop gênant car des phénomènes de réflexions multiples diminuent les pertes lorsque la cavité est bien alignée.

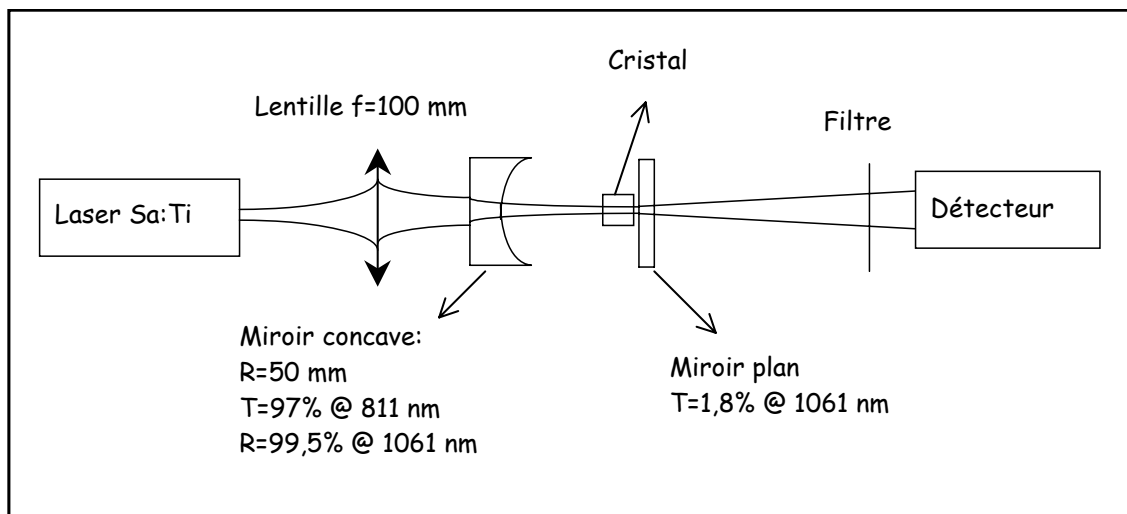


Figure 16: Schéma de la cavité laser utilisée pour le GdCOB:Nd et le YAG:Nd.

Afin d'évaluer les performances du GdCOB:Nd, un échantillon de YAG:Nd (épaisseur 5,55 mm $1,5 \cdot 10^{20}$ ions/cm³) non traité antireflet fourni par Crismatec a été testé dans les mêmes conditions. Le YAG:Nd est un matériau mature alors que les cristaux de GdCOB:Nd et YCOB:Nd sont en cours de développement. Il faut cependant noter que les meilleurs résultats ont été obtenus en pompant le cristal de YAG vers 790 nm et non pas à 812 nm comme pour les cristaux de GdCOB:Nd et YCOB:Nd.

L'échantillon le plus dopé a été testé en utilisant les trois directions de pompage X, Y et Z. On a utilisé la direction la plus favorable pour l'échantillon le plus faiblement dopé. L'absorption des échantillons est de 95% pour le GdCOB:Nd 7%, 92% pour le GdCOB:Nd 4% et 99% pour le YAG:Nd (cette forte absorption est due à des effets Fabry Pérot dans la cavité). L'avantage du GdCOB:Nd sur le YAG est que l'on peut y insérer de plus grandes quantités d'ions néodyme, ce qui

¹ Le terme "waist" est un anglicisme difficilement traduisible. Il indique l'endroit où le mode résonant (de la pompe ou de l'émission laser) présente la densité d'énergie la plus élevée (surface la plus faible).

conduit à des coefficients d'absorption plus élevés. La qualité optique des cristaux de GdCOB:Nd est relativement bonne: une analyse entre polariseur et analyseur croisés montre que les cristaux sont homogènes. Par ailleurs lorsque le cristal est mis sur le trajet du faisceau d'un laser He-Ne, aucun point diffusant n'est observé.

Dans toutes les expériences, une émission laser à 1061 nm a été observée. La puissance laser en fonction de la puissance de pompe absorbée est représentée sur la Figure 17.

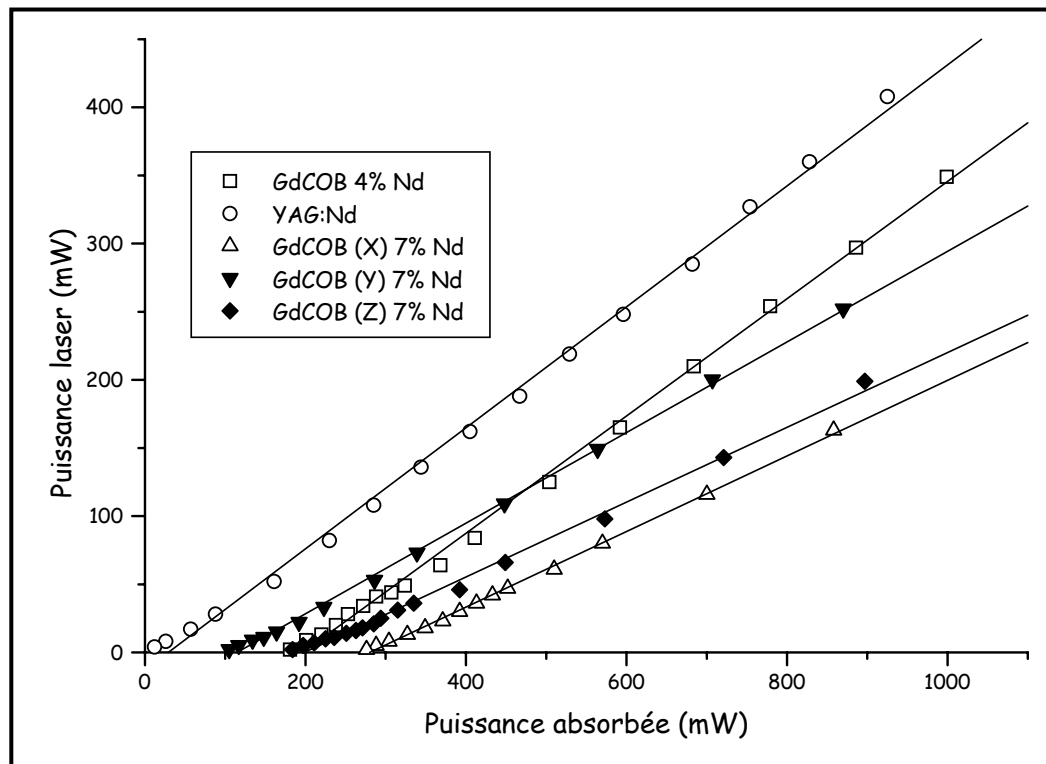


Figure 17: Puissance laser du GdCOB:Nd et du YAG:Nd en fonction de la puissance absorbée. La lettre entre parenthèses indique la direction de propagation du faisceau de pompe.

La puissance seuil de l'émission laser et le rendement différentiel (pente de la droite) sont donnés dans le Tableau 6.

Cristal	Polarisation de l'émission laser	Rendement différentiel %	Puissance seuil /mW
GdCOB:Nd 4%	E//Z	45	190
7% Nd (X)	E//Z	28,8	288
7% Nd (Y)	E//Z	34	90
7% Nd (Z)	E//X	28,5	210
YAG:Nd	-	46,5	5

Tableau 6: Caractéristiques laser du GdCOB:Nd. (La lettre entre parenthèse pour le GdCOB:Nd 7% indique la direction de propagation).

On constate que, contrairement au YAG:Nd, l'émission laser du GdCOB:Nd est polarisée, préférentiellement selon Z. Lorsque l'on se propage selon Z la polarisation de l'émission laser est alors X. Ceci peut être corrélé à l'intensité de la section efficace d'émission. Celle-ci est plus importante avec une polarisation selon Z puis X et finalement Y.

Les performances de l'échantillon dopé avec $2,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ (GdCOB:Nd 7%) sont moins bonnes que celles de l'échantillon plus faiblement dopé (GdCOB:Nd 4%). Bien que l'intensité de fluorescence soit plus importante pour l'échantillon fortement dopé, le temps de vie est plus faible et on peut relier cette variation de performances à la durée de vie de l'état excité. On note des performances presque comparables à celle du YAG:Nd pour l'échantillon dopé 4% Nd en terme de rendement différentiel, mais avec un seuil plus élevé.

De ces premières études, nous pouvons déduire les observations suivantes:

1. Pour des puissances de pompe faibles (environ 1 W), le GdCOB:Nd présente de bonnes performances qui semblent comparables à celles du YAG:Nd dans nos conditions expérimentales. Cependant le cristal de YAG:Nd a été pompé vers 790 nm et non pas 808 nm (longueur d'onde de pompe habituelle).
2. Lorsque l'on envisage des puissances de pompes plus élevées (quelques watts), les performances laser seront probablement limités par la faible conductivité thermique du GdCOB ($\kappa \approx 2 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) puisque la conductivité thermique de ce dernier est 5 à 6 fois inférieure à celle du YAG:Nd.

Cas du YCOB:Nd

Les tests laser ont été réalisés sur un échantillon cubique de 7,1 mm d'arête, taillé selon les directions cristallographiques XYZ. Le taux de dopage visé était de 7% en ions néodyme et comme pour le GdCOB:Nd la concentration réelle mesurée était de 5% soit $2,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³.

La cavité laser utilisée est une cavité plan concave (cf schéma sur la Figure 18). Le miroir d'entrée plan a une transmission de 92% à 812 nm et une réflectivité de 99,9% à la longueur d'onde d'émission laser. Les miroirs de sortie utilisés sont des miroirs concaves de rayon de courbure 50 mm et de transmission à la longueur d'onde d'émission laser de 0,1%; 1,4%; 4,9% et 9,2%. Le faisceau laser de pompe est focalisé sur le cristal placé contre le miroir d'entrée par une lentille de distance focale 100 mm.

L'absorption du cristal de YCOB:Nd est de 95% pour les directions X et Y et de 92% pour la direction Z. Le cristal de YAG:Nd absorbe lui 97% de la pompe. La qualité du cristal, observée de la même façon que pour le GdCOB:Nd (analyse entre polariseur et analyseur croisés, laser He-Ne) est bonne.

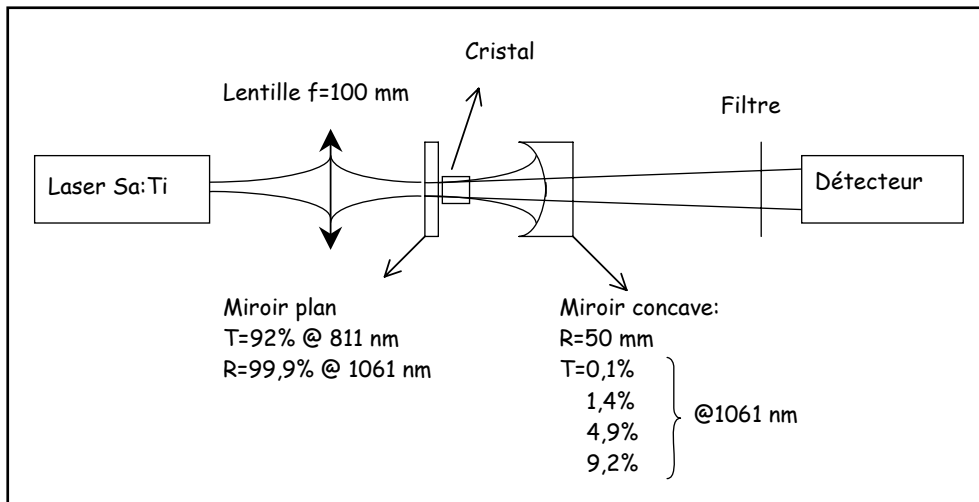


Figure 18: Schéma de la cavité laser utilisée pour les tests laser du YCOB:Nd.

Comme le GdCOB:Nd, le YCOB:Nd a été pompé selon les trois directions possibles de propagation X, Y et Z. Le même cristal de YAG:Nd a été utilisé comme référence dans les mêmes conditions. Quelle que soit la direction de pompage, une émission laser à 1060,5 nm a été observée dans le YCOB:Nd. Les meilleures performances, obtenues avec le miroir de 4,9% de transmission, sont représentées à la Figure 19. L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 7.

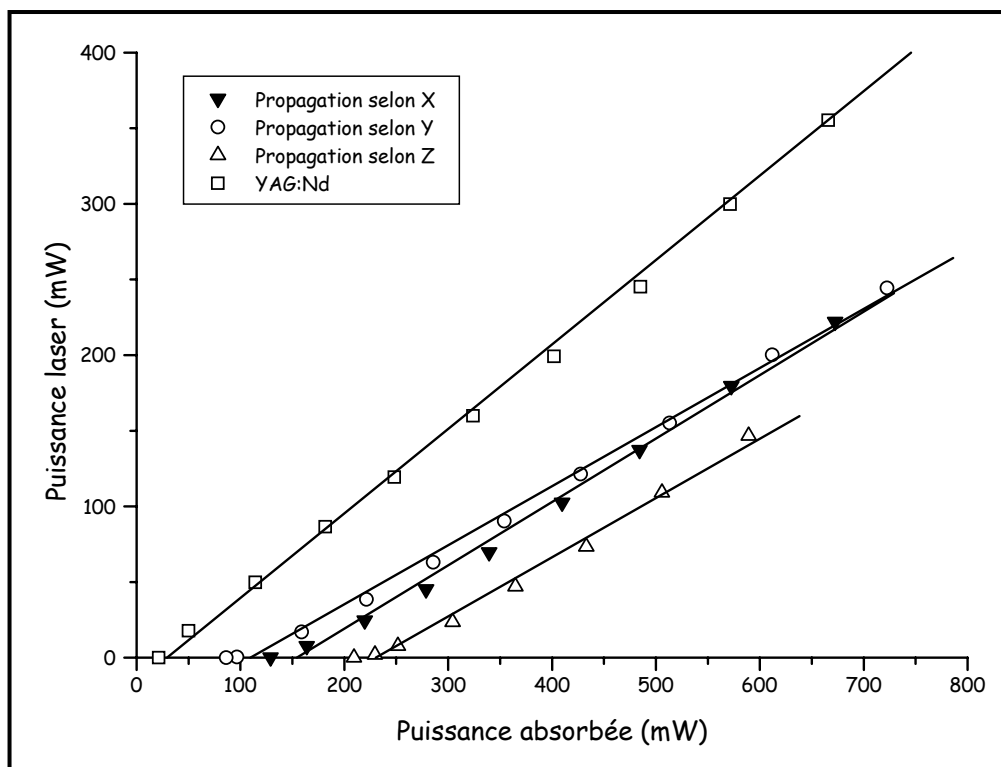


Figure 19: Tests laser de YCOB:Nd avec un miroir de 4,9% de transmission.

Des essais en changeant la distance focale de la lentille de focalisation (80;

88,3; 100 et 120 mm) montrent que c'est bien la distance focale de 100 mm qui donne les meilleurs résultats, toutes choses étant égales par ailleurs. On a également réalisé des essais avec différents rayons de courbure du miroir de sortie (lentille $f=100$ mm, $T=1,4\%$ et propagation selon Y). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 8. L'analyse de ces résultats est délicate. Les rendements sont quasiment équivalents. Le miroir de rayon de courbure 80 mm conduit au seuil le plus bas.

Cristal	Transmission du Miroir de sortie %	Rendement différentiel %	Puissance seuil /mW
YAG:Nd		27,3	1
YCOB:Nd (X)	0,1%	20,3	11,5
YCOB:Nd (Y)		18,1	4,4
YCOB:Nd (Z)		14,5	68,6
YAG:Nd		42,9	7,2
YCOB:Nd (X)	1,4%	33,2	40,1
YCOB:Nd (Y)		33,3	32,1
YCOB:Nd (Z)		32,5	150,8
YAG:Nd		55,8	21,4
YCOB:Nd (X)	4,9%	41,9	128,9
YCOB:Nd (Y)		39	86,3
YCOB:Nd (Z)		39,1	209,4
YAG:Nd		56	21,4
YCOB:Nd (X)	9,2%	38,2	233,1
YCOB:Nd (Y)		38	172,4

Tableau 7: Caractéristiques laser du YCOB:Nd. La lettre entre parenthèses pour le YCOB:Nd indique la direction de propagation.

Rayon de courbure /cm	Rendement Différentiel %	Seuil /mW
5	31,7	68,2
8	31,3	41,3
10	34,6	61,7

Tableau 8: Effet du rayon de courbure du miroir de sortie.

Pour les directions de propagation X et Y, la polarisation de l'émission laser est parallèle à Z et pour la direction de propagation selon Z, c'est la polarisation

parallèle à X qui est observée.

On constate que, cette fois, le YAG:Nd présente les meilleures performances. Pour le YCOB:Nd c'est la direction de propagation selon Y qui est la plus favorable pour l'obtention des meilleures performances. En effet cette direction de pompage conduit à un seuil plus faible pour un rendement différentiel semblable à celui obtenu pour la direction de propagation X (seuil plus élevé).

On voit que pour une même direction de pompage, le seuil de l'émission laser augmente avec la transmission de sortie. Ce phénomène est normal et est lié à l'augmentation des pertes dans la cavité. L'évolution de la puissance laser est linéaire en fonction de la puissance absorbée donc de la puissance de pompe.

L'émission laser est observée même pour un miroir de sortie d'une transmission de 9,2% sauf pour la direction de propagation Z. Ceci signifie que le gain du matériau est assez important puisque l'émission laser est observée même avec des pertes élevées.

Test laser comparatif du GdCOB et du YCOB dopé Nd³⁺.

Afin de comparer YCOB:Nd et GdCOB:Nd, les tests laser ont été refaits dans les mêmes conditions de pompage (voir la Figure 18 pour le schéma de la cavité utilisée).

Les cristaux utilisés étaient du GdCOB:Nd dopé 7% (épaisseur 6,76 mm) et du YCOB:Nd dopé 7% selon la direction de propagation Y (sans anti reflet). Nous avons également testé un cristal de GdCOB:Nd 4% (traité anti reflet à 1061 et 530 nm, épaisseur 7,8 mm) taillé dans la direction $\varphi=46^\circ$, $\theta=90^\circ$.

L'absorption à la longueur d'onde de pompe est de 78,1% pour l'échantillon le plus fortement dopé et de 86,3% pour le deuxième.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 9. Si on ne regarde que les chiffres, le YCOB:Nd semble meilleur mais malheureusement, les échantillons de GdCOB sont de trop faible épaisseur et n'absorbent pas la même quantité d'énergie à la longueur d'onde de pompe. Par conséquent, on s'attend à ce qu'ils soient moins efficaces. Cependant les puissances absorbées au seuil d'oscillation laser sont plus faibles pour le GdCOB que pour le YCOB pour les transmissions de miroir les plus importantes. Ceci confirme que pour un taux de dopage plus faible les performances sont améliorées. Il faut cependant tempérer cette observation par le fait que pour le cristal dopé par 4% d'ions néodyme, il y a un traitement anti reflet à la longueur d'onde de l'émission laser (ce qui n'est pas le cas des autres cristaux) ce qui doit améliorer les performances.

Comme pour le YCOB:Nd, l'oscillation laser est observée pour les deux cristaux de GdCOB:Nd même avec des miroirs de transmission élevée (jusqu'à 9,2%). Ceci confirme que le gain de ces matériaux doit être fort à 1061 nm.

Cristal	Transmission du miroir de sortie	Rendement différentiel (%)	Puissance seuil (mW)
YCOB:Nd (Y)		18,1	4,4
GdCOB:Nd (Y)	0,1%	11	23,8
GdCOB:Nd 4%		20,1	0,1
YCOB:Nd (Y)		33,3	32,1
GdCOB:Nd (Y)	1,4%	25,6	65,2
GdCOB:Nd 4%		44,4	28,6
YCOB:Nd (Y)		39	86,3
GdCOB:Nd (Y)	4,9%	29,3	70,8
GdCOB:Nd 4%		48,3	215,6
YCOB:Nd (Y)		38	172,4
GdCOB:Nd (Y)	9,2%	33,1	151
GdCOB:Nd 4%		39,5	229,6

Tableau 9: Performances laser du GdCOB:Nd et de YCOB:Nd dans les mêmes configurations de pompage.

L'étude du seuil en fonction de la réflectivité des miroirs de sortie a permis d'évaluer les pertes par la technique de Findlay Clay pour les cristaux utilisés [22]. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 10.

Cristal	YAG :Nd sans anti-reflet	GdCOB:Nd 4%	GdCOB:Nd 7%	YCOB:Nd 7%
Perte % simple passage/mm	0,17±0,06	0,03±0,01	0,18±0,04	0,027±0,006

Tableau 10: Pertes des différents cristaux utilisés.

Les pertes mesurées sont faibles et correspondent à celles de cristaux commercialisés. La différence de pertes entre les cristaux de GdCOB et YCOB dopés par 7% de néodyme (dans le bain) peut être à l'origine des différences de performances laser entre ces deux cristaux. Pour la même matrice GdCOB:Nd le cristal le plus faiblement dopé présente des pertes plus faibles mais l'influence du traitement antireflet peut suffire à expliquer cette différence.

Conclusions

Les sections efficaces d'émission et d'absorption dans les matériaux dopés néodyme sont inférieures d'un ordre de grandeur à celles du YAG:Nd. Par ailleurs, le temps de vie du niveau excité du YAG:Nd est plus long (facteur 2,5 environ).

L'ensemble des tests laser effectués à 1060 nm sur le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd permet de tirer les conclusions suivantes:

- ❖ Les deux matériaux présentent des propriétés d'émission laser à 1061 nm qui semblent voisines. Les meilleures performances sont obtenues pour une propagation du faisceau de pompe le long de l'axe cristallographique Y des cristaux. Ces performances correspondent à un rendement différentiel de 44,4% avec une puissance seuil de 29 mW. La puissance laser extraite est alors de 335 mW pour 800 mW de pompe absorbée.
- ❖ Comparativement au YAG:Nd, en se limitant à de faibles puissances de pompage optique (1 à 2 W), le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd semblent être d'aussi bons matériaux laser en terme de rendement différentiel. Cependant, on peut affirmer que le gain du YAG:Nd est plus élevé que pour les matrices LnCOB:Nd car l'obtention de l'effet laser est beaucoup plus facile pour le grenat. Pour des puissances de pompe plus élevées (> 3 W), les effets thermiques seront probablement un facteur limitant pour ces borates. En effet la conductivité thermique du GdCOB par exemple est 5 à 6 fois plus faible que celle du YAG:Nd. De plus, les processus de désexcitation multiphonons sont malheureusement assez efficaces. C'est pourquoi la gestion de la thermique dans ces cristaux pourrait être contraignante pour de fortes puissances de pompe. Une éventuelle solution serait de réaliser le soudage de la matrice sur le matériau dopé.

A ce stade de l'étude, on peut dire que les propriétés d'émission laser de l'ion néodyme dans les matrices COB sont bonnes sans pour autant concurrencer celles du YAG:Nd ou de YVO₄:Nd.

II-4-2 Autodoublage de fréquence.

Nous avons établi que le GdCOB:Nd et le YCOB:Nd présentent des propriétés laser à 1061 nm très honorables. Par ailleurs, ces matrices sont également de très bons cristaux pour l'optique non linéaire. Il est donc tout naturel d'envisager la conjonction de ces deux propriétés au sein du même cristal. L'émission laser du cristal serait alors convertie in situ par ce même cristal et conduirait à une émission laser dans le visible à 531 nm.

Les applications potentielles de ces lasers visibles émettant en continu sont nombreuses. En effet la tendance actuelle est de réaliser des diodes laser dont la longueur d'émission diminue. Si les diodes laser émettant dans le rouge existent, les diodes laser émettant dans le bleu commencent à se développer et sont disponibles commercialement grâce au travail de S. Nakamura de Nichia Industry [23]. Les diodes laser émettant dans le vert sont encore peu développées. Les puissances requises sont de l'ordre de quelques mW en continu. Un laser compact émettant dans le domaine visible des puissances continues de quelques dizaines de mW peut donc être potentiellement intéressant.

La solution la plus courante pour réaliser une émission laser verte est le doublage de fréquence d'une source laser infrarouge. On peut utiliser le doublage de fréquence extra cavité si le laser qui fournit l'énergie à la longueur d'onde fondamentale fonctionne en régime impulsionnel car alors, la puissance crête est forte. En régime continu, la solution permettant de générer des puissances élevées consiste à placer le cristal non linéaire à l'intérieur de la cavité laser car le flux de photons infrarouge y est beaucoup plus important. De tels dispositifs sont maintenant commerciaux².

Cependant ces dispositifs, bien qu'extrêmement efficaces, nécessitent deux cristaux qui doivent être traités antireflet et positionnés de manière précise. Une solution élégante, pour avoir un système encore plus compact, consisterait à utiliser l'autodoublage de fréquence.

Les cristaux possédant ces propriétés d'autodoublage de fréquence sont très peu nombreux. A notre connaissance les seuls cristaux ayant fait l'objet de publications pour leur propriétés d'autodoublage de fréquence sont:

- 1) Le niobate de lithium stabilisé par MgO et dopé néodyme $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}$ [24, 25, 26].
- 2) Le borate d'yttrium et d'aluminium dopé néodyme $\text{YAl}(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ noté NYAB par la suite [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35].
- 3) Le molybdate de gadolinium dopé néodyme $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Nd}$ [36].
- 4) Le germanate de bore et de lanthane dopé néodyme $\text{LaBGeO}_5:\text{Nd}$ [37, 38].
- 5) Le borate de scandium et de gadolinium cérium dopé néodyme $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ noté CSB:Nd [39].

Parmi tous ces cristaux, seul le NYAB est performant. Les meilleures performances rapportés pour $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}$ sont de 8 mW en continu pour un pompage par diode laser (870 mW de pompe absorbée). Concernant le molybdate de gadolinium moins de 0,01 mW sont obtenus. Dans le cas du germanate

² Ce sont les lasers Verdi de la société Coherent et Millennia de la société Spectra Physics. Ils utilisent un cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ pompé par des diodes laser. Le cristal non linéaire utilisé est le LBO en accord de phase non critique. De tels systèmes permettent d'obtenir 10 W TEM₀₀ à 532 nm (données constructeur).

l'autodoublage de fréquence en continu a été récemment rapporté en pompage par diode laser: environ 0,1 mW de vert sont obtenus pour une puissance absorbée de 600 mW. Enfin le scando borate a produit 1,6 mW de vert pour un pompage par diode laser (1,2 W de puissance de pompe absorbée).

Par contre le NYAB, sous pompage par saphir dopé au titane a émis 450 mW de vert pour une puissance de pompe de 2,2 W. Dans le cas d'un pompage par diode laser, 225 mW de vert ont été obtenus pour une puissance de pompe de 1,6 W. Malheureusement, les cristaux sont obtenus par une croissance en flux [40]. La qualité cristalline des monocristaux obtenus n'est pas reproductible et la dimension des échantillons est faible.

Nous avons donc évalué les propriétés d'autodoublage de fréquence du GdCOB:Nd. Ce composé possède l'avantage sur le NYAB d'avoir une fusion congruente permettant la croissance cristalline par la technique Czochralski. Il est donc possible de l'obtenir sous forme de cristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique.

A) Recherche de l'orientation optimale.

Le phénomène d'autodoublage de fréquence, s'il a l'avantage de regrouper deux propriétés physiques en une seule, comporte aussi des inconvénients. Les conditions d'obtention de l'effet laser et des propriétés non linéaires doivent être compatibles ce qui n'est malheureusement pas toujours le cas. Ces deux propriétés sont liées et la modélisation de ce phénomène est très délicate. S'il existe quelques articles à ce sujet dans la littérature [41], nous allons nous contenter de donner ici quelques éléments qualitatifs de réflexion.

Au delà de la longueur de cristal requise pour que l'absorption de la pompe soit quasiment totale, toute augmentation de longueur n'introduit que des pertes supplémentaires. A l'inverse, les propriétés non linéaires sont favorisées par une longueur importante (comme nous l'avons vu le rendement de conversion croît comme le carré de la longueur), limitée cependant par le phénomène de walk-off.

Un autre phénomène limitant la longueur du cristal est lié à la présence du néodyme. Comme nous l'avons vu sur les spectres d'absorption, cet ion présente de nombreuses bandes d'absorption dans le domaine visible et en particulier vers 532 nm. Or cette absorption est néfaste pour l'onde harmonique générée in situ puisque celle-ci va être en partie réabsorbée. Pour limiter cette réabsorption, il faut donc limiter la longueur du cristal.

La longueur optimale du cristal résulte donc d'un compromis entre

l'absorption à la longueur d'onde de pompe nécessaire pour générer le flux de photons à la fréquence fondamentale et la réabsorption à la longueur d'onde du second harmonique qui va éliminer une partie des photons visibles au fur et à mesure de leur création.

De plus, il faut impérativement un angle d'accord de phase pour la longueur d'onde de l'émission laser générée dans l'infrarouge. Les courbes d'accord de phase présentées au chapitre I pour la GSH des matrices non dopées montrent qu'il existe bien des accords de phase pour une longueur d'onde fondamentale de 1061 nm. Les configurations possibles sont regroupées dans le Tableau 11.

Matrice	Configuration	Angles d'accord de phase
GdCOB	Plan XY type I	$\theta=90^\circ, \varphi=45,4^\circ$
	Plan ZX type I	$\theta=19,3^\circ, \varphi=0^\circ$
YCOB	Plan XY type I	$\theta=90^\circ, \varphi=35,5^\circ$
	Plan XY type II	$\theta=90^\circ, \varphi=74,5^\circ$
	Plan YZ type II	$\theta=60,8^\circ, \varphi=90^\circ$
	Plan ZX type I	$\theta=31,5^\circ, \varphi=0^\circ$

Tableau 11: Angles d'accord de phase calculés pour la GSH de l'émission laser du néodyme dans les matrices GdCOB et YCOB.

Une plaquette de GdCOB:Nd dopé par $3,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ a été découpée à l'angle d'accord de phase pour la GSH à 1064 nm. L'orientation pour l'accord de phase a été mesurée en utilisant un laser YAG:Nd impulsif. L'angle d'accord de phase mesuré est de $\theta=90^\circ, \varphi=46^\circ$. Cette valeur obtenue pour un échantillon fortement dopé en ion néodyme est très proche de la valeur calculée à partir des indices de réfraction du composé non dopé. Par conséquent l'utilisation des équations de Sellmeier des matrices non dopées afin de déterminer les angles d'accord de phase des matériaux dopés conduit à des résultats proches des valeurs réelles.

Dans le cas du GdCOB pur, il existe deux angles d'accord de phase en type I dans les plans principaux XY et ZX. Quel plan choisir? Un premier réflexe consiste à choisir le plan ZX car c'est celui qui présente la non linéarité la plus forte. Or le doublage de fréquence en type I nécessite une émission laser fondamentale polarisée linéairement selon une direction appartenant à l'un des plans principaux. Dans le cas des matériaux dopés néodyme, nous avons vu que l'émission laser se fait avec une polarisation préférentielle selon Z. L'utilisation du plan ZX suppose une radiation fondamentale avec une polarisation parallèle à Y ce qui n'a jamais été obtenu. C'est donc le plan XY (polarisation de l'onde fondamentale selon Z) qu'il faut choisir bien que son coefficient non linéaire effectif soit moins bon.

Un raisonnement semblable s'applique au YCOB. Cependant, il existe dans ce matériau des configurations de GSH de type II dans les plans XY et YZ. Mais celles-ci ne peuvent en aucun cas conduire à l'autodoublage de fréquence car une configuration de type II nécessite deux polarisations orthogonales pour l'onde fondamentale. Un laser ayant une émission polarisée linéairement ne peut donc être utilisé de manière efficace. Il faudrait que son émission laser soit polarisée circulairement.

B) Résultats de l'autodoublage en pompage saphir:titane.

Un échantillon de GdCOB:Nd avec $2,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³, de longueur 7 mm et de section 7 mm², a été découpé à l'angle d'accord de phase dans le plan XY pour la GSH d'une émission laser à 1061 nm (cf Figure 20).

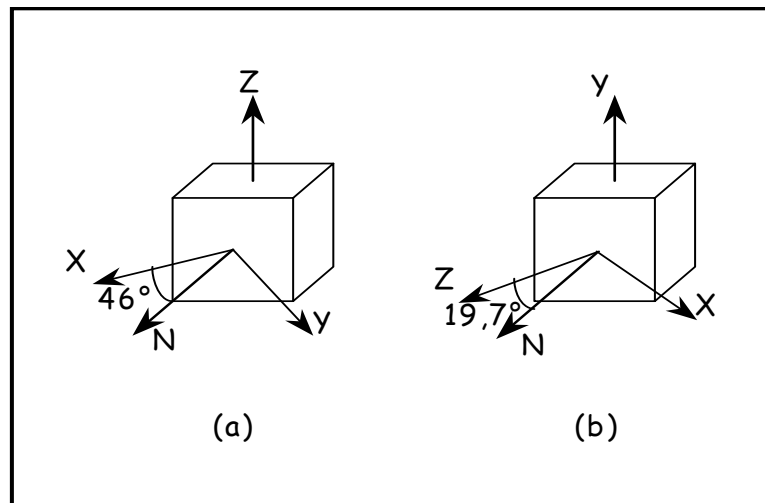


Figure 20: Configurations pour l'autodoublage de fréquence: (a) plan XY, (b) plan ZX.

Dans un premier temps, nous avons utilisé une cavité laser plan concave (cf Figure 21). Le miroir d'entrée plan a une réflectivité de 99,2% à 1061 nm et 99,9% à 530,5 nm. Le miroir de sortie a un rayon de courbure de 50 mm et sa réflectivité à 1061 nm est de 99,9% et sa transmission à 530,5 nm est de 97%. Une lentille de focalisation de 100 mm est utilisée pour focaliser la pompe à l'entrée du cristal.

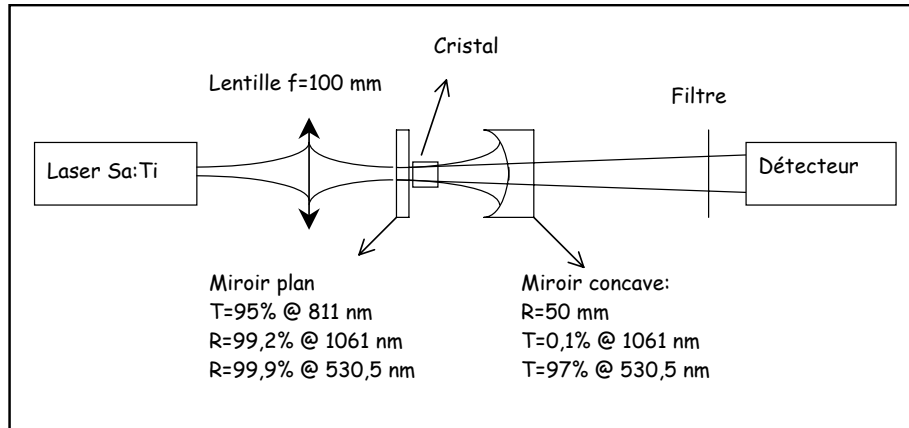


Figure 21: Configuration utilisée pour les premiers essais d'autodoublage de fréquence.

Le cristal a été traité antireflet à 1064 nm et 532 nm. Les pertes de ce cristal ont été évaluées par la méthode de Findlay Clay à 0,020% (simple passage/mm). Ce cristal, testé dans la configuration représentée sur la Figure 21 conduit à l'observation d'une émission laser à 530,5 nm. La puissance laser de la radiation verte mesurée est de 21 mW. Cette puissance varie bien de manière quadratique avec la puissance de pompe absorbée comme on s'y attend pour un phénomène non linéaire du deuxième ordre. En effet pour la GSH, le rendement de conversion varie comme le carré de la puissance de l'onde fondamentale qui, elle, varie de manière linéaire avec la puissance de pompe absorbée.

Nous avons utilisé l'accordabilité du laser saphir dopé au titane pour étudier la puissance laser à 530,5 nm en fonction de la longueur d'onde de pompe. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 22.

On constate que l'évolution de la puissance est corrélée à l'absorption du cristal. La plage de longueur d'onde de pompage qui donne lieu à l'émission laser visible par autodoublage de fréquence est très étendue.

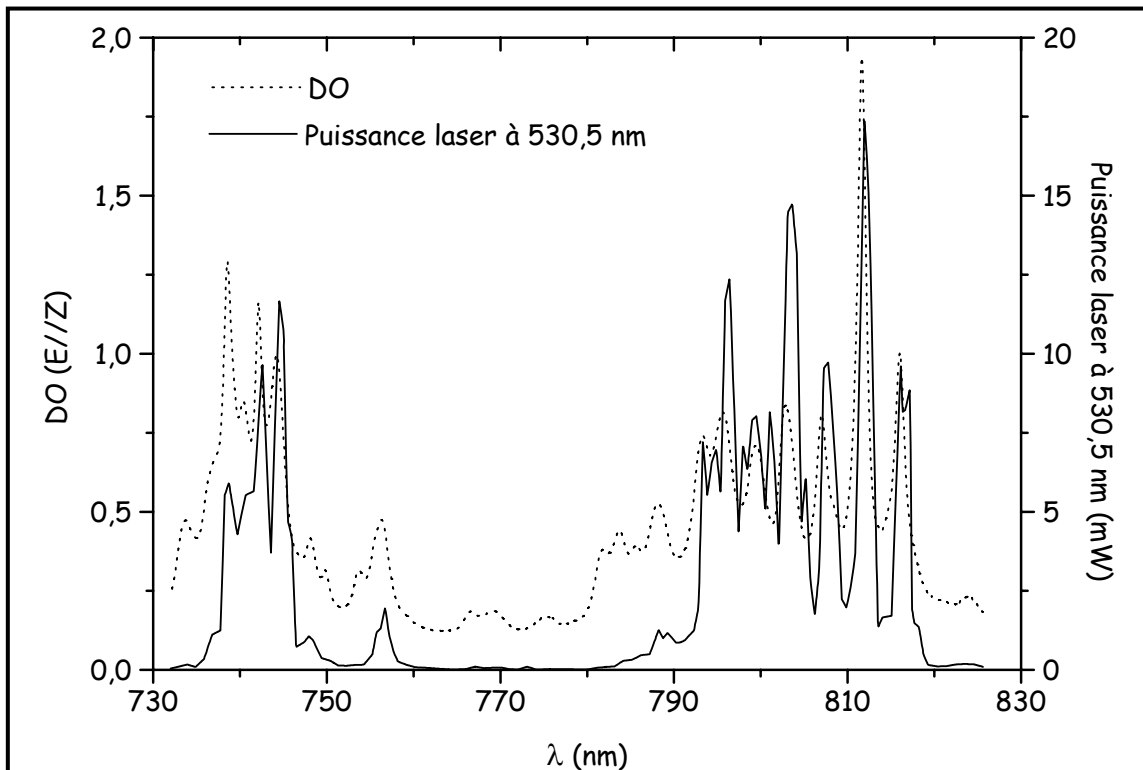


Figure 22: Variation de la puissance émise en autodoublage en fonction de la longueur d'onde de pompe. Corrélation avec l'absorption du cristal.

C'est l'utilisation d'une cavité biconcave (schématisée sur la Figure 23) qui a donné les meilleurs résultats [42]. Le rayon de courbure des deux miroirs est de 100 mm. Le miroir d'entrée a une transmission à la longueur d'onde de pompe supérieure à 94% et est hautement réfléchissant à 1064 et 532 nm. Le miroir de sortie est le même que dans l'expérience précédente.

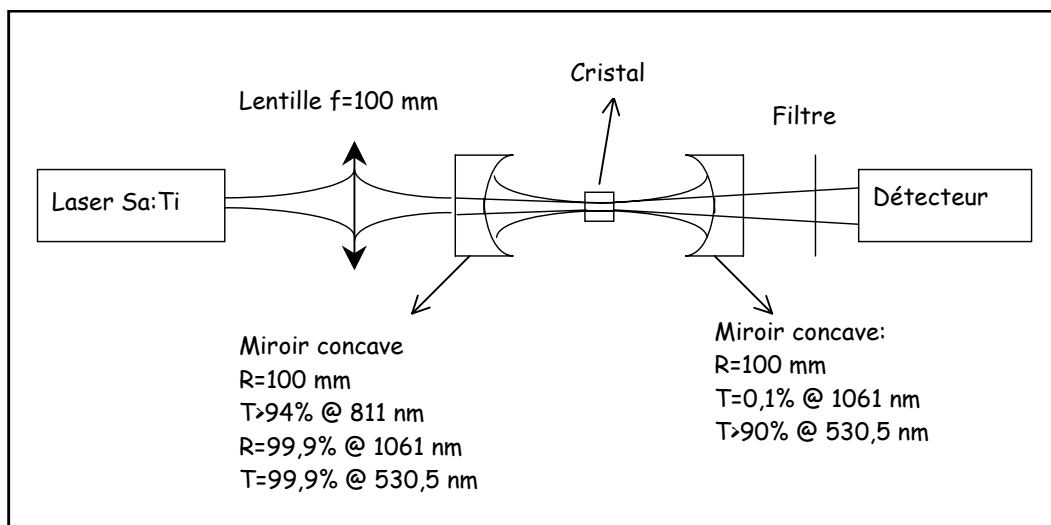


Figure 23: Schéma de la cavité laser ayant donné les meilleures performances pour l'autodoublage de fréquence.

Dans ces conditions, nous avons obtenu 64 mW à 530,5 nm pour 1 W de puissance de pompe absorbée. Le seuil pour l'autodoublage de fréquence est de 25 mW en puissance absorbée. La puissance laser à 530,5 nm en fonction de la puissance absorbée est donnée sur la Figure 24.

L'émission laser est parfaitement TEM₀₀ pour l'émission infrarouge. La tache laser verte est un mode TEM₀₀ légèrement elliptique. Ceci est dû à l'acceptance angulaire du matériau. En effet, pour obtenir ces performances, il faut focaliser fortement le faisceau de pompe dans le cristal. On peut voir une image des modes infrarouge et vert sur la Figure 25. Ces images ont été obtenues à l'Institut d'Optique.

Des expériences réalisées en collaboration avec le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique à Orsay³ ont mis en évidence l'autodoublage de fréquence en pompage par diode [42]. Les meilleures performances obtenues à ce jour sont de 115 mW continus à 545 nm pour 1,25 W de puissance absorbée avec la cavité biconcave présentée auparavant. Par ailleurs, les performances en configuration microlaser (cavité plan-plan) avec le cristal sont aussi intéressantes (25 mW d'émission laser verte à 545 nm). Ces résultats, présentés au congrès Advanced Solid State Laser aux Etats-Unis en 1999, [43] seront discutés plus en détail dans la thèse de Frédérika Augé.

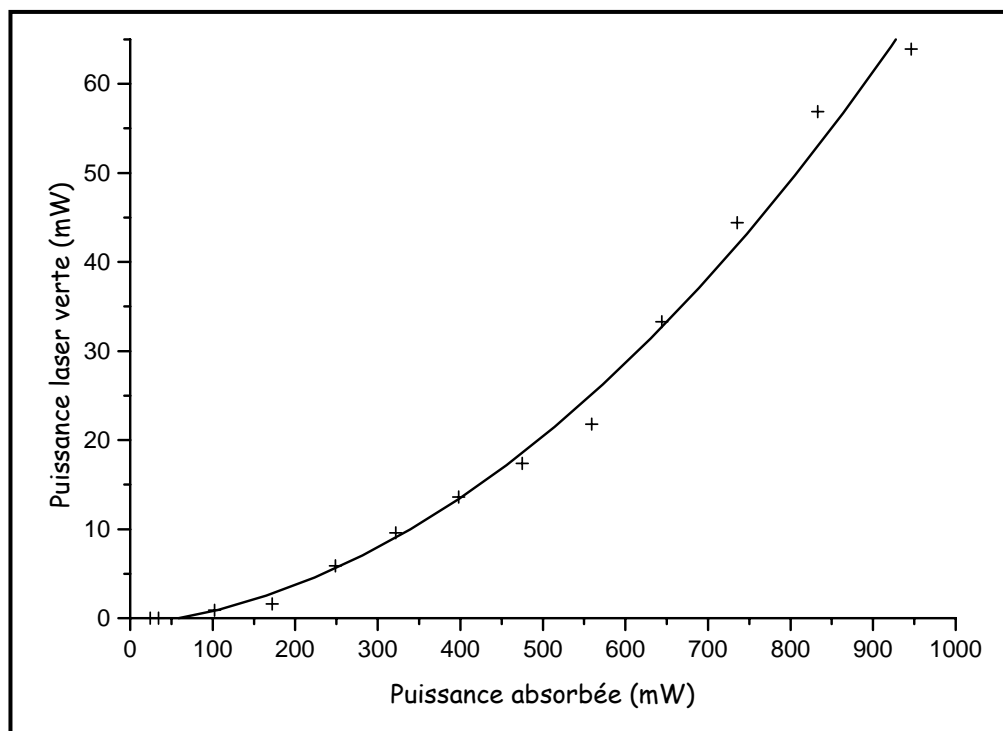


Figure 24: Performance laser de l'autodoublage pour un pompage saphir titane. Les croix représentent les points expérimentaux et le trait continu est une modélisation quadratique.

³ Nous remercions tout particulièrement Frédérika Augé, François Balembois et Patrick Georges pour les nombreuses discussions et leur disponibilité ainsi que pour leur aide dans l'optimisation des conditions de pompage.

On donne sur la Figure 26 un aperçu de l'expérience d'autodoublage de fréquence pour le GdCOB:Nd en pompage par diode laser réalisée à l'Institut d'Optique.

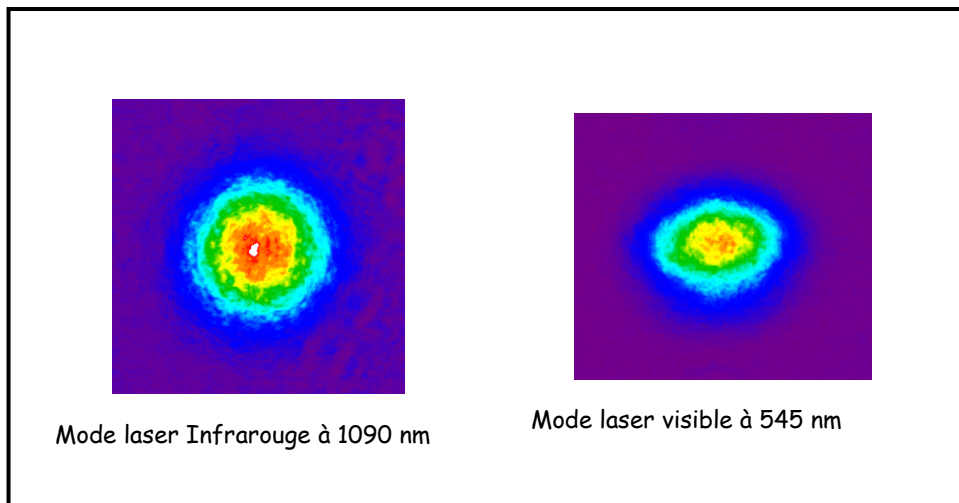


Figure 25: Mode laser fondamental et autodoublé.

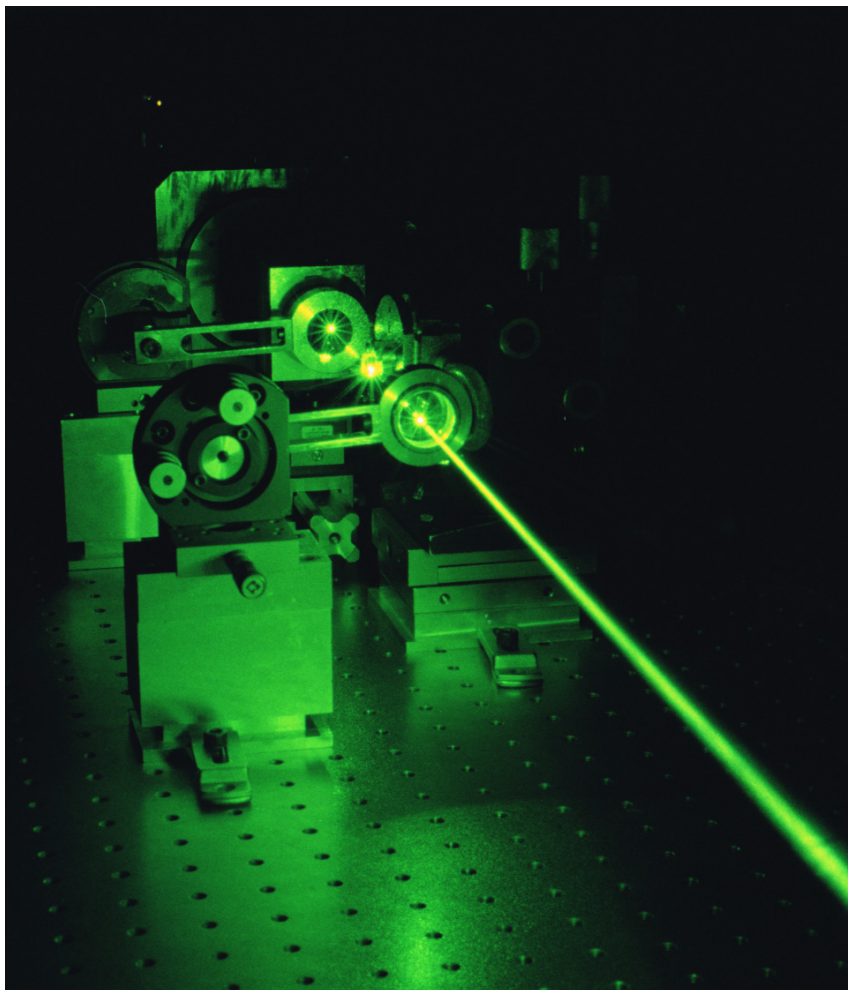


Figure 26: Expérience d'autodoublage de fréquence du GdCOB:Nd en pompage par diode laser
(Photo obtenue à l'Institut d'Optique)

En pompage par diode laser, la longueur d'onde de l'émission laser infrarouge semble être préférentiellement 1091 nm et non pas 1061 nm comme prévu d'après les spectres de fluorescence en lumière polarisée. Par conséquent, la longueur d'onde de l'émission visible obtenue par autodoublage est de 545 nm et non plus 530,5 nm. Ceci peut s'expliquer par des phénomènes thermiques. Pour de fortes puissances de pompe, l'émission laser à 1091 nm est favorisée par une augmentation de la densité de population du sous-niveau Stark supérieur du niveau $^4F_{3/2}$, à cause d'une élévation de température dans le cristal. En effet si l'on corrige la section efficace d'émission à 1061 nm et 1091 nm des effets de population, on obtient une section efficace d'émission à 1091 nm plus élevée qu'à 1061 nm ($7,09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 1091 nm contre $4,39 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 1061 nm). Ceci explique le fait que le GdCOB:Nd puisse être le siège d'une émission laser à 1091 nm. De plus le seuil de l'émission laser à 1091 nm est beaucoup plus élevé que le seuil de l'émission à 1060 nm (800 mW de puissance absorbée environ).

La réabsorption étant un phénomène important comme nous l'avons vu, nous avons enregistré les spectres d'absorption du cristal utilisé pour les tests d'autodoublage selon les polarisations parallèle et perpendiculaire à Z. En effet d'après le type d'interaction, l'émission du second harmonique se fait avec une polarisation perpendiculaire à Z. Les sections efficaces d'absorption pour le domaine spectral de pompe et le domaine de la réabsorption sont présentées sur la Figure 27. Le coefficient d'absorption à la longueur d'onde du second harmonique est de $0,88 \text{ cm}^{-1}$ ($0,94 \text{ cm}^{-1}$ pour le NYAB [44]).

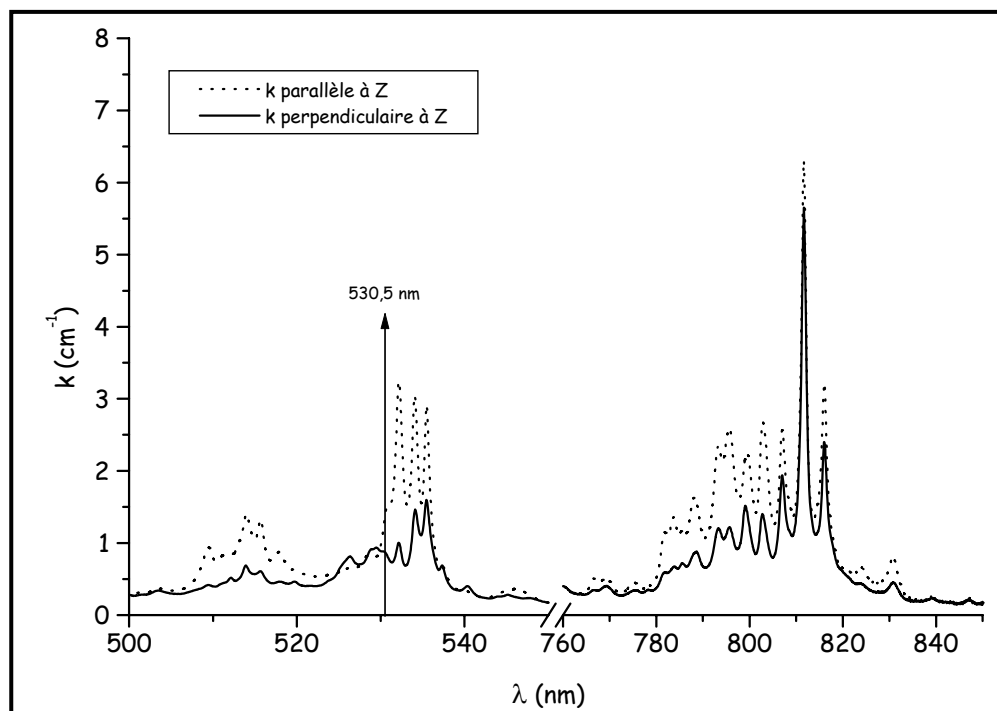


Figure 27: Coefficient d'absorption du cristal de GdCOB:Nd utilisé pour les expériences d'autodoublage.

Notons aussi que d'après la Figure 27, la réabsorption à 545 nm est beaucoup plus faible qu'à 530,5 nm. Tous ces aspects seront discutés plus en détail dans la thèse de Frédérique Augé.

C) Conclusion

Nous avons démontré que le GdCOB:Nd était un excellent candidat comme laser autodoubleur de fréquence conduisant à une émission laser verte. Si on ajoute à ses performances optiques la possibilité d'élaboration de monocristaux par la technique Czochralski, le GdCOB:Nd constitue le matériau autodoubleur de choix. La mise en évidence des propriétés d'autodoublage de fréquence en pompage par diode constitue un point fort en vue d'applications commercialisables et de la réalisation de systèmes miniatures.

II-5 En route pour un laser solide miniature bleu ?

II-5-1 Introduction - Etat de l'art.

Si les lasers compacts émettant dans le vert ont de nombreuses applications, les lasers compacts émettant dans le bleu sont un peu la "quête du Graal" de la "communauté lasériste". Les applications sont multiples. On peut citer le stockage d'information optique (plus la longueur d'onde utilisée est courte et plus la capacité, à surface égale, est grande), la photolithographie, les communications sous marines, l'impression laser, et les dispositifs d'affichage couleur laser. Rappelons que des diodes laser émettant dans cette gamme de longueur d'onde sont disponibles commercialement depuis le début de l'année [23].

A ce jour, les deux voies les plus efficaces, à notre connaissance, sont l'utilisation de la GSH d'une source laser pompée par diode et la somme de fréquence dans des cristaux de KTP ou de KNbO₃.

Ainsi deux groupes [45, 46, 47] ont récemment mentionné l'utilisation de l'émission laser à 946 nm d'un laser YAG:Nd pompé par diode et doublé en fréquence. Par ailleurs, à la fin de l'année 1998, des chercheurs du Laboratoire Ginzton de R. Byer à Standford ont fait état, en collaboration avec la société Coherent, de l'obtention de 61 mW continu d'émission laser bleue à 460 nm par doublage de fréquence d'un laser saphir dopé titane émettant 1 W à 920 nm. Le matériau utilisé est un cristal de niobate de lithium polarisé périodiquement de période 4 μm (désigné par l'acronyme anglais de PPLN) [48, 49]. C'est une percée dans le monde des PPLN puisque, jusqu'à présent, la polarisation périodique avec

de courtes périodes, sur des échantillons commerciaux (5 cm de long et 0,5 mm d'épaisseur) pour la conversion de fréquence visant à générer du bleu, était très délicate.

L'interaction de deux diodes laser pour produire une émission laser dans le bleu a été mentionnée par de nombreux groupes. Les meilleures performances, à notre connaissance, ont été obtenues par Fluck et Günter [50]. Ils publient l'obtention de 65 mW en continu d'émission laser presque limitée par diffraction à 434,7 nm par l'interaction d'un amplificateur à base de diode laser InGaAs et d'une diode laser à base de AlGaAs. On peut encore citer l'utilisation de diode AlGaAs et d'un laser YAG:Nd [51] ou d'un laser saphir dopé titane et de YVO₄:Nd [52] qui, par somme de fréquence dans un cristal non linéaire, ont conduit à environ 20 mW d'émission laser bleue dans le domaine 460-490 nm. Dans tous les cas, ces systèmes nécessitent le couplage de deux émissions laser dans un cristal non linéaire.

Etant donné leurs performances en autodoublage de fréquence, il est donc tentant d'utiliser les composés LnCOB dopés néodyme pour produire du bleu. Deux voies sont envisageables:

1. L'autodoublage de fréquence de l'émission vers 936 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) des matériaux dopés néodyme (qui conduirait à une émission vers 468 nm).
2. L'autosomme de fréquences de l'émission laser à 1061 nm et du faisceau de pompe à 812 nm (qui conduirait à une émission à 460 nm).

La première solution passe par l'obtention de l'effet laser à 936 nm, ce que nous avons recherché dans un premier temps.

La deuxième solution a déjà été mise en évidence dans le NYAB. Jaque et al [53] annoncent la production de 22 μ W à 458 nm, tandis que Bartschke et al [30] mentionnent l'obtention de plusieurs milliwatts dans la gamme 425-466 nm en faisant varier la longueur d'onde de pompe entre 785 et 832 nm. Ces résultats ont été obtenus en pompage Saphir dopé au titane (1 W).

De plus, ces derniers auteurs mentionnent que l'autodoublage de fréquence a été obtenu pour l'émission laser selon la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. L'autodoublage a été observé à 454,4 nm, 454,9 nm et 455,1 nm.

II-5-2 Etude de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

On peut d'ores et déjà signaler que ce processus laser est un système pseudo trois niveaux mettant en jeu les niveaux Stark de l'état fondamental ${}^4I_{9/2}$. L'éclatement de cet état dans le GdCOB ou le YCOB dopé par l'ion Nd^{3+} est de l'ordre de 660 cm^{-1} (cf Figure 28). On rappelle qu'à température ambiante ($T=300\text{K}$) l'énergie apportée par l'agitation thermique est de 207 cm^{-1} . L'éclatement du niveau fondamental est moyen et conduit à des phénomènes de réabsorption d'autant plus marqués que le recouvrement entre émission et absorption est important (champ cristallin faible). Nous discuterons plus en détail les systèmes laser pseudo trois niveaux dans le chapitre suivant consacré à l'ion ytterbium.

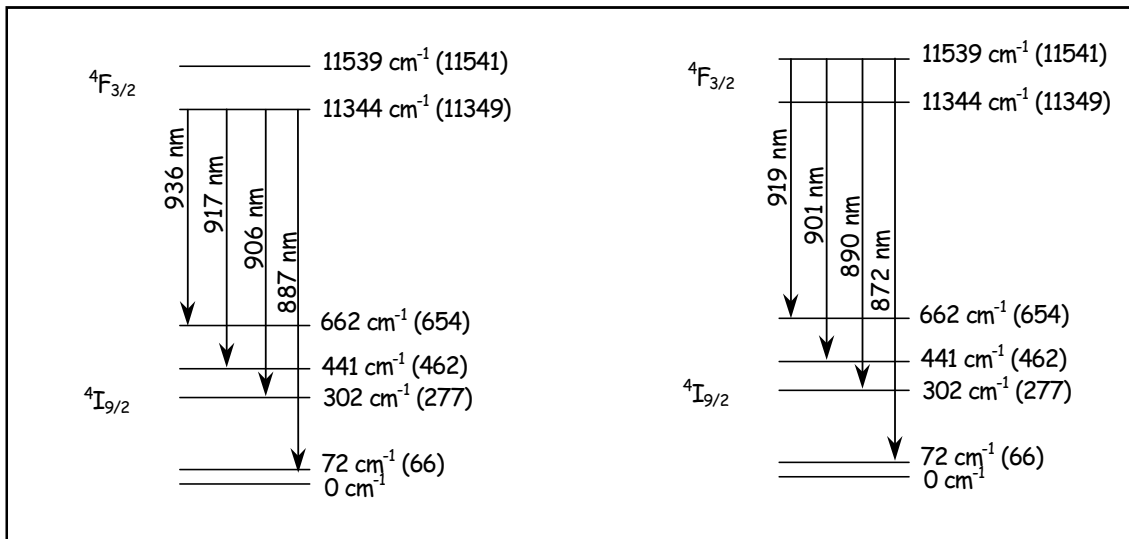


Figure 28: Diagramme de niveaux d'énergie pour l'émission laser vers 900 nm pour le GdCOB:Nd. Entre parenthèses sont donnés les niveaux d'énergie de Nd^{3+} dans YCOB.

Pour que l'émission laser puisse avoir lieu, il faut que le gain du milieu amplificateur soit plus élevé que les pertes. Un paramètre significatif est la section efficace de gain σ_g définie par:

$$\sigma_g = \beta\sigma_{em} - (1-\beta)\sigma_{abs}$$

où β représente la fraction de population dans l'état excité. On peut calculer, pour différentes longueurs d'ondes d'émission, la section efficace de gain pour différentes valeur de β .

On peut ainsi en déduire la longueur d'onde de l'émission laser ($\sigma_g > 0$ pour une valeur de β fixée). Ces calculs ont été réalisés avec les sections efficaces d'émission et d'absorption déterminées précédemment. Les résultats sont présentés sur les Figure 29 et Figure 30.

D'après ces calculs, l'oscillation laser peut avoir lieu à 3 longueurs d'onde différentes selon la polarisation Y ou Z pour les deux matrices. Ces longueurs d'ondes sont 902,5 nm, 919,3 nm et 935,5 nm. En effet elles correspondent à des valeurs de section efficace de gain positives dès les faibles valeurs d'inversion de population. De plus, le schéma laser se rapproche d'un processus quatre niveaux. A 886,8 nm la section efficace de gain présente une valeur élevée pour une polarisation selon Z. Il faut noter cependant que les effets de réabsorption sont plus importants à cette longueur d'onde qu'aux trois autres et que la transition laser opère vraiment selon un schéma à trois niveaux (cf Figure 28). La meilleure direction pour la propagation de la pompe semble être la direction X.

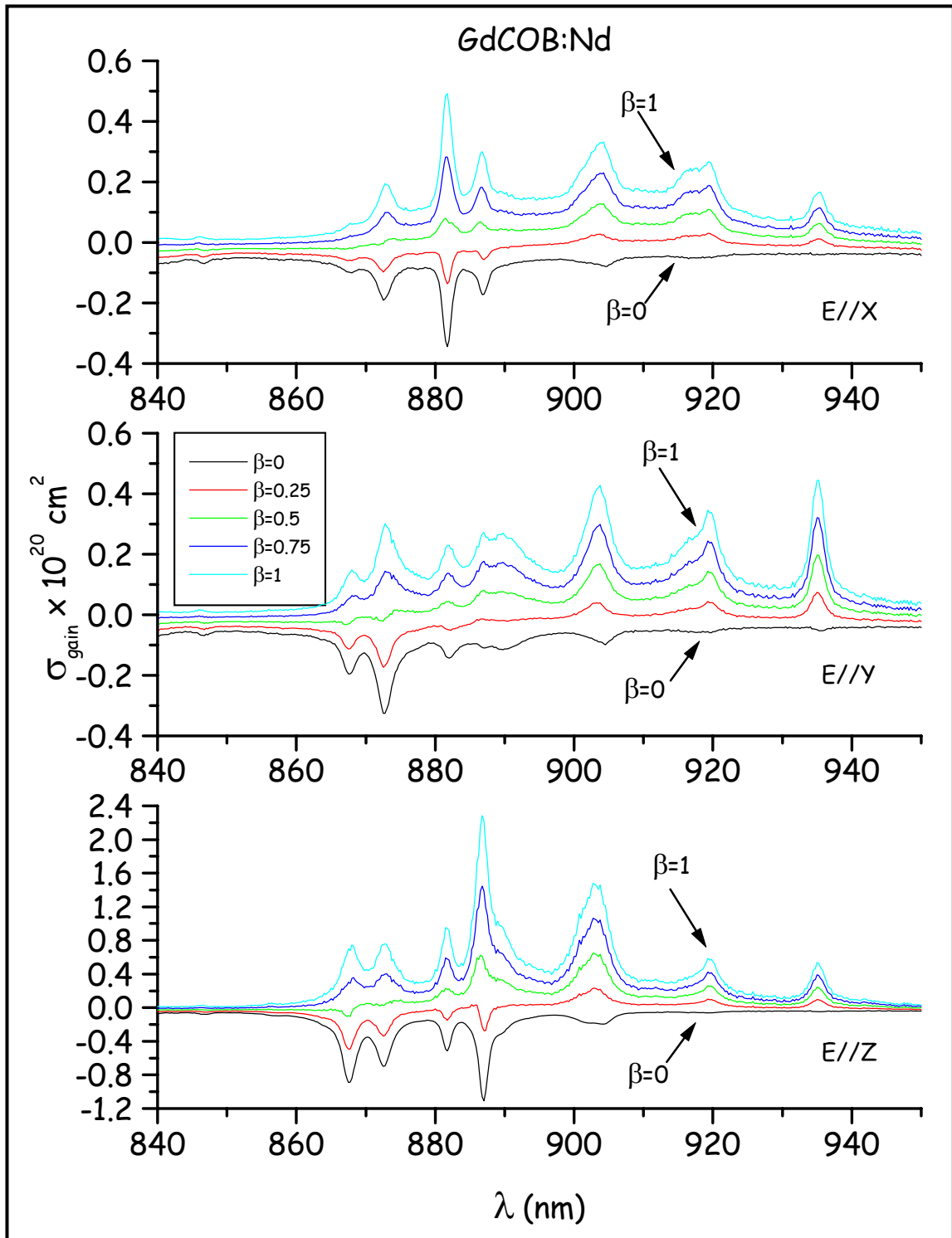


Figure 29: Sections efficaces de gain en lumière polarisée pour le GdCOB:Nd calculées pour différentes valeurs de β .

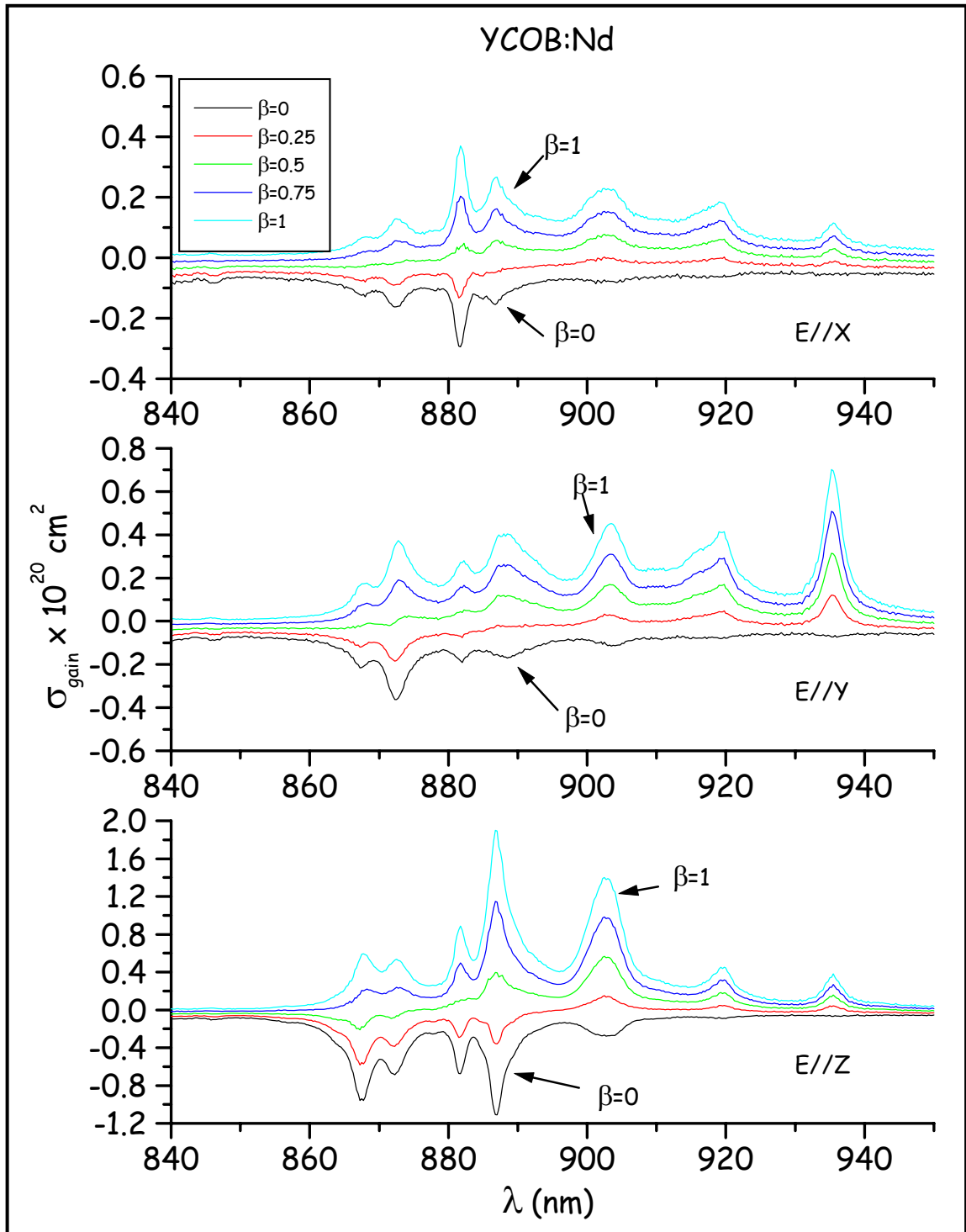


Figure 30: Sections efficaces de gain en lumière polarisée du YCOB:Nd calculées pour différentes valeurs de β .

Le choix des miroirs de la cavité est très important. Il faut définir les courbes de réflectivité des miroirs de manière à éviter l'effet laser à 1061 nm. Par conséquent, la réflectivité doit être maximale dans le domaine 900-950 nm (>99,9%) avec une transmission élevée dans le domaine 1060-1100 nm (>40%) et vers 810 nm (longueur d'onde de pompe).

Des cristaux de GdCOB:Nd avec une concentration de $1,8 \cdot 10^{20}$ ions/cm³, $2,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ et $3,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ ont été découpés et orientés selon les trois directions cristallographiques. Des traitements antireflet à la longueur d'onde de 936 nm ont été déposés sur ces échantillons.

Nous avons utilisé une cavité plan concave décrite sur la Figure 31. Le miroir d'entrée plan a une transmission de 95% à 811 nm et une réflectivité de 99,8% à 936 nm. De plus la transmission à 1064 nm est de 85%. Le miroir de sortie a un rayon de courbure de 50 mm et une réflectivité de 99,8% à 936 nm. Une lentille de distance focale 100 mm est utilisée pour focaliser le faisceau de pompe sur le cristal.

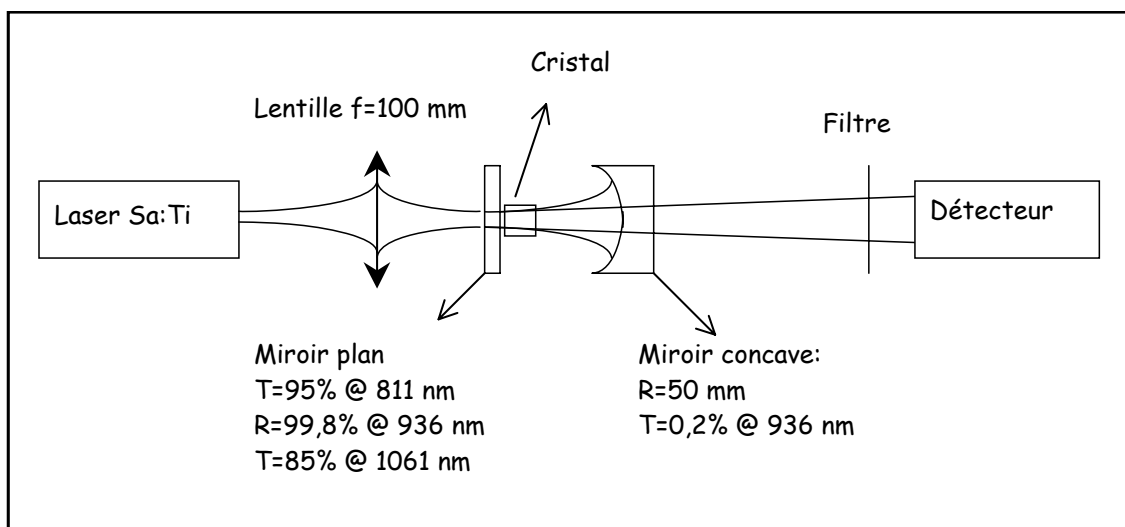


Figure 31: Schéma de la cavité laser utilisée pour les tests à 936 nm.

Nous avons testé ce dispositif avec un cristal de YAG:Nd (sans antireflet) en utilisant juste une circulation d'eau dans le porte échantillon. Nous avons observé facilement une émission laser à 946 nm. Si le cristal est refroidi à l'aide de l'élément Peltier à 5°C, le rendement différentiel est de 17% avec une puissance laser seuil de 115 mW. Ce résultat remarquable prouve que la cavité est adaptée à l'émission laser à 940 nm.

Cependant tous les essais réalisés jusqu'à maintenant avec les cristaux de GdCOB:Nd de différents taux de dopage n'ont pas permis l'observation de l'effet laser.

Il faudrait aussi optimiser la longueur des échantillons. Par ailleurs nous avons vu que le seuil de l'émission laser à 946 nm du YAG:Nd est plus élevé que pour l'émission à 1064 nm. Par conséquent, on peut raisonnablement supposer que si l'émission laser vers 900 nm a lieu pour les matériaux LnCOB:Nd, son seuil sera aussi supérieur à celui de l'émission laser à 1061 nm. Il faudrait donc essayer de réaliser ces expériences avec un dispositif de pompage plus puissant.

II-5-3 Somme de fréquences.

Jusqu'à maintenant, l'effet laser vers 900 nm n'a pas pu être obtenu. Nous avons donc étudié la somme de fréquences entre l'émission laser infrarouge du GdCOB:Nd et la pompe comme autre possibilité d'obtenir une radiation laser bleue.

Calcul des angles d'accord de phase.

Avant d'essayer d'obtenir la somme de fréquences, il faut calculer les éventuels angles d'accord de phase correspondants. Tout comme pour l'autodoublage de fréquence, nous avons utilisé les équations de Sellmeier des matériaux non dopés pour calculer les configurations d'accord de phase pour la somme de fréquence d'une émission laser à 1061 nm et d'un faisceau de pompe compris entre 740 et 850 nm. Nous avons utilisé les formules données par Dmitriev et al [54]. Dans le cas du GdCOB:Nd il existe deux configurations possibles en type I pour l'accord de phase dans les plans principaux XY et YZ. Par contre pour le YCOB:Nd les configurations sont de type I et dans les plans principaux XY et ZX.

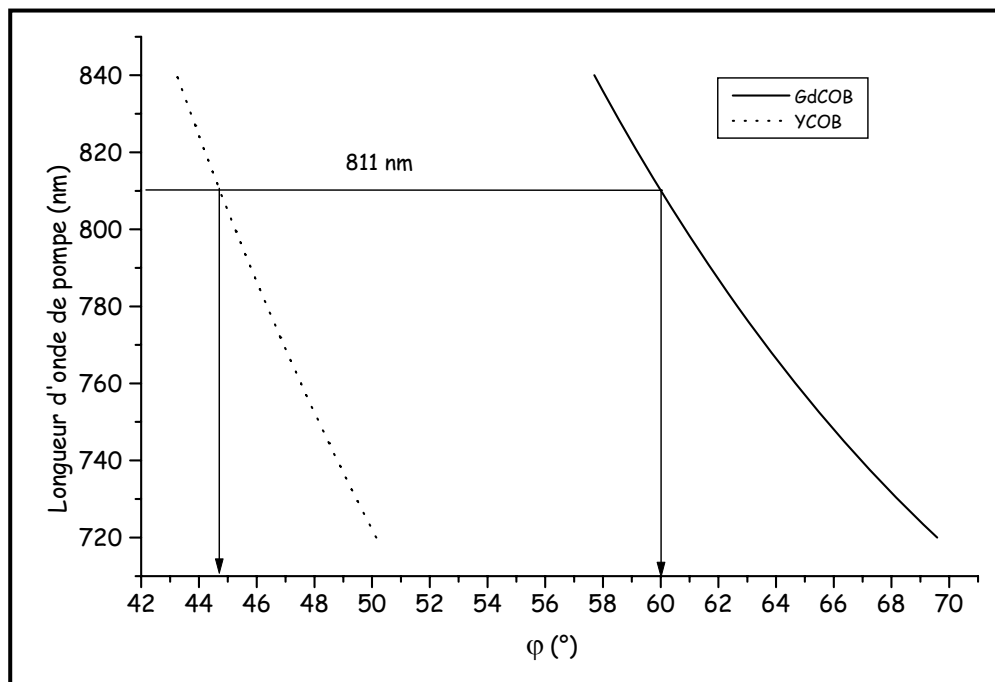


Figure 32: Courbes d'accord de phase dans le plan principal XY pour les matrices GdCOB et YCOB pour la somme de fréquences 1061 nm + 720-840 nm.

Là encore, nous avons choisi d'utiliser le plan principal XY car l'émission laser du GdCOB:Nd et du YCOB:Nd est polarisée selon Z. Notons que contrairement à l'autodoublage de fréquence, un accord de phase de type II peut être envisagé car la polarisation du faisceau de pompe peut être modifiée dans une certaine limite (au détriment de l'absorption cependant).

Les courbes d'accord de phase pour les deux matrices sont représentées sur la Figure 32 dans le plan XY en fonction de la longueur d'onde de pompe.

Deux cristaux de GdCOB:Nd avec des teneurs en néodyme de $2,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ et de $3,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ ont été découpés à l'angle d'accord de phase dans le plan principal XY pour la somme de fréquences 1061 nm + 811 nm. Ces cristaux ont une section carrée de 5 mm de côté et une longueur de 5 mm pour le plus dopé et 8 mm pour le moins dopé. Aucun des deux n'avait de traitement antireflet.

Dispositif laser expérimental et résultats des tests de somme de fréquences.

Nous avons utilisé une cavité laser plan concave décrite sur la Figure 33. Le miroir d'entrée plan a une transmission de 93% à 811 nm et une réflectivité de 99,1% à 1061 nm. La réflectivité est inférieure à 40% dans le domaine de longueur d'onde du bleu. Le miroir de sortie a un rayon de courbure de 50 mm et une réflectivité de 99,6% à 1061 nm et une transmission de 86,9% à 461 nm et 93% à 465 nm. Nous avons utilisé une lentille de distance focale 80 mm pour focaliser la pompe à l'entrée du cristal qui est situé contre le miroir d'entrée. Une lame demi-onde à 811 nm est insérée sur le trajet du faisceau de pompe avant la lentille de focalisation.

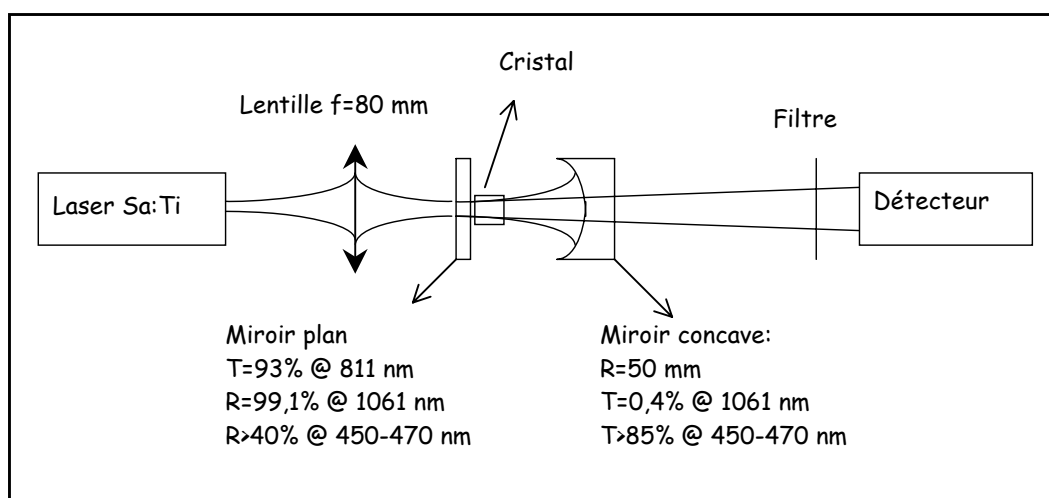


Figure 33: Schéma de la cavité utilisé pour les tests d'autosomme de fréquences.

Bien que cette cavité ne soit pas optimisée pour la somme de fréquences (traitement du miroir d'entrée non adapté dans le domaine du bleu), nous avons observé une émission laser bleue intense pour les deux échantillons étudiés. Nous n'avons mesuré la puissance laser bleue qu'à la sortie de la cavité. Or il y a aussi émission de bleu par le miroir d'entrée puisqu'il n'est pas hautement réfléchissant à cette longueur d'onde. Malgré cela, tous les résultats de puissance laser bleue que nous présenterons ne tiennent pas compte de cette contribution.

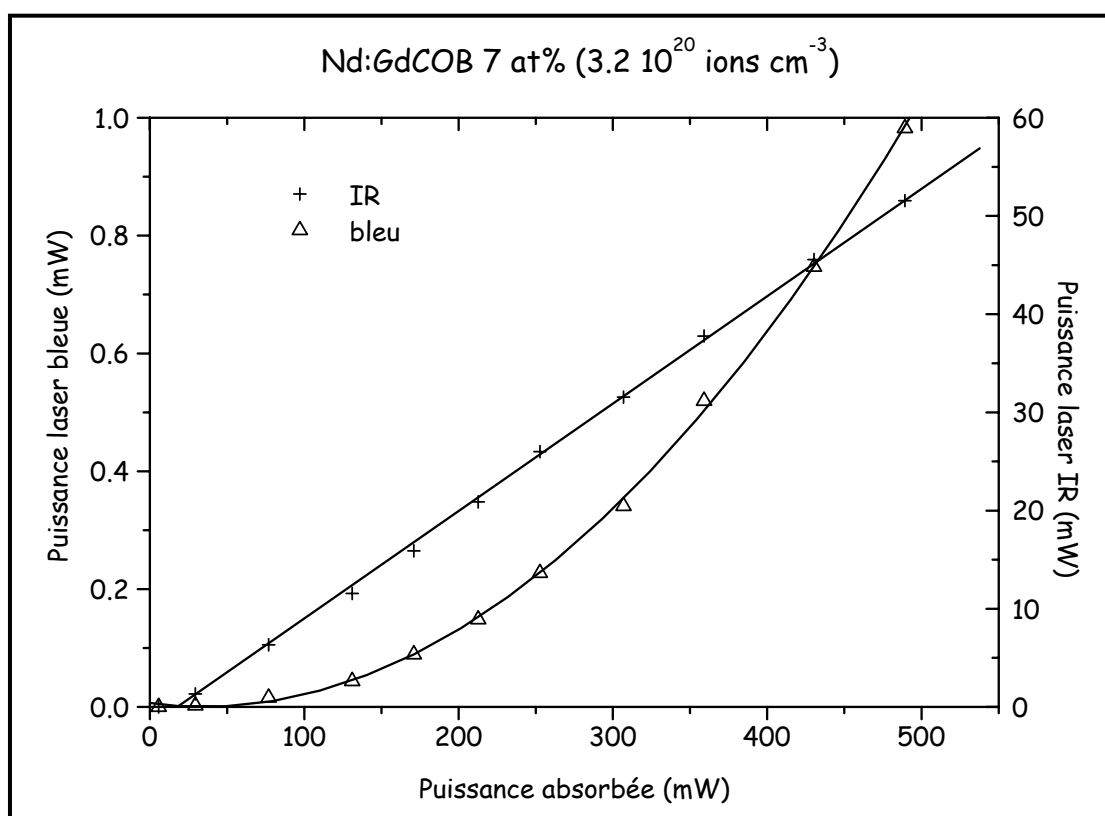


Figure 34: Puissance laser obtenue par autosomme de fréquences dans le cristal de GdCOB:Nd ($3,2 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3).

Les résultats (puissance laser bleue et puissance laser infrarouge en fonction de la puissance absorbée) sont présentés sur les Figure 34 et Figure 35. Les traits continus représentent une modélisation linéaire pour l'infrarouge et une modélisation parabolique pour l'autosomme de fréquences. Ces deux ajustements sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Ainsi 1 mW d'émission laser bleue continue à 465 nm a été obtenu pour 490 mW de puissance de pompe absorbée avec le cristal présentant le plus fort dopage en néodyme. 360 μW d'émission laser à 461 nm ont été obtenus avec le deuxième cristal pour 540 mW de puissance de pompe absorbée.

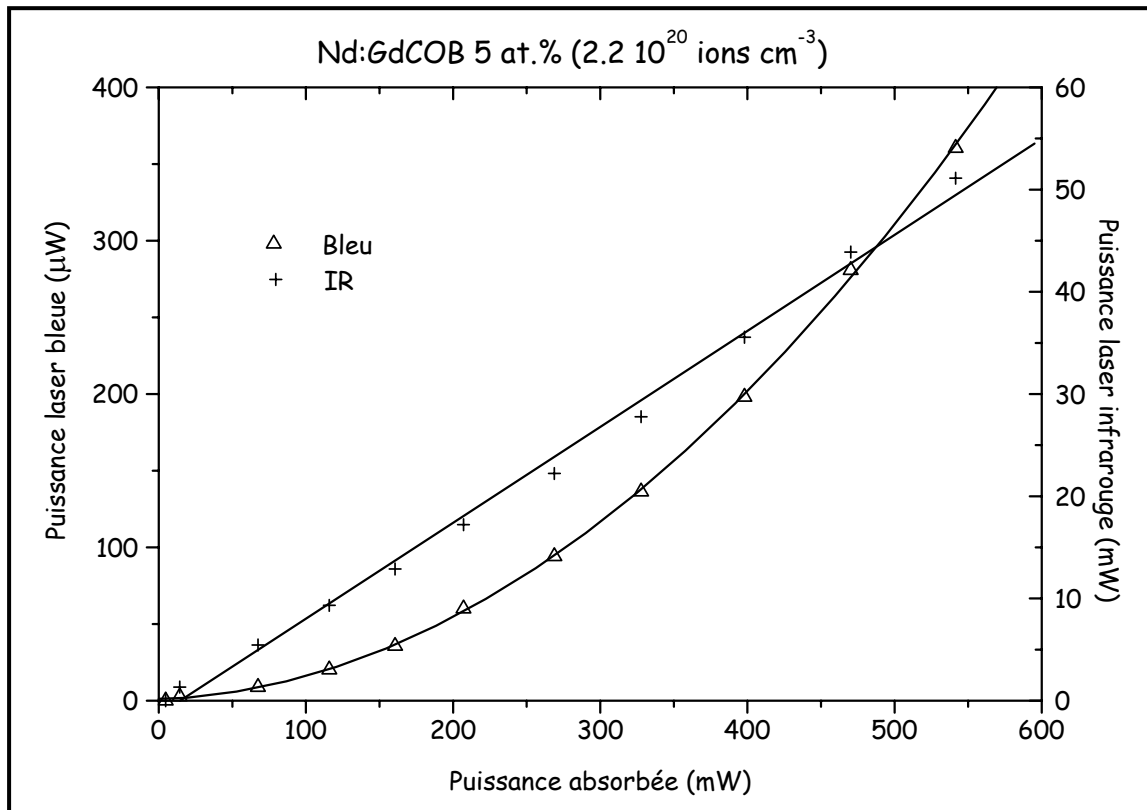


Figure 35: Puissance laser obtenus par autosomme de fréquences dans le cristal de GdCOB:Nd ($2,2 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3)

Discussion

Dans les deux cas, les meilleures performances n'ont pas été obtenues au maximum d'absorption de la pompe. Les absorptions respectives du cristal le plus dopé et le moins dopé étaient de 57,9% ($\lambda=817,3$ nm) et 56,3% ($\lambda=829,6$ nm). Nous pensons que ce phénomène est lié à la complexité de l'interaction mise en jeu.

❖ En effet, le faisceau de pompe sert à la fois à générer l'effet laser, via l'absorption du cristal, et à la somme de fréquence. Cette interaction doit avoir lieu à l'entrée du cristal, là où le waist de la cavité et de la pompe se recouvrent le mieux et permettent une densité de photons élevée, nécessaire au phénomène non linéaire. Aussi comme les deux phénomènes sont couplés, la pompe ne doit-elle pas être absorbée trop rapidement pour pouvoir donner lieu à une interaction non linéaire efficace sur une grande longueur de cristal.

❖ Un autre phénomène doit être pris en compte, c'est la réabsorption possible de l'onde générée par somme de fréquence. La section efficace d'absorption dans le domaine de longueur d'onde à considérer est représentée sur la Figure 36. On en tire les coefficients d'absorption. Ainsi pour le cristal le plus dopé qui émet à 465 nm, le coefficient d'absorption est compris entre 1,7 et 1,9 cm^{-1} . Pour le

deuxième cristal, ce coefficient est compris entre 1,5 et 1,8 cm^{-1} . Les pertes par réflexion devraient être diminuées par un traitement antireflet adapté, ce qui limitera également la réabsorption dans la zone 440-470 nm.

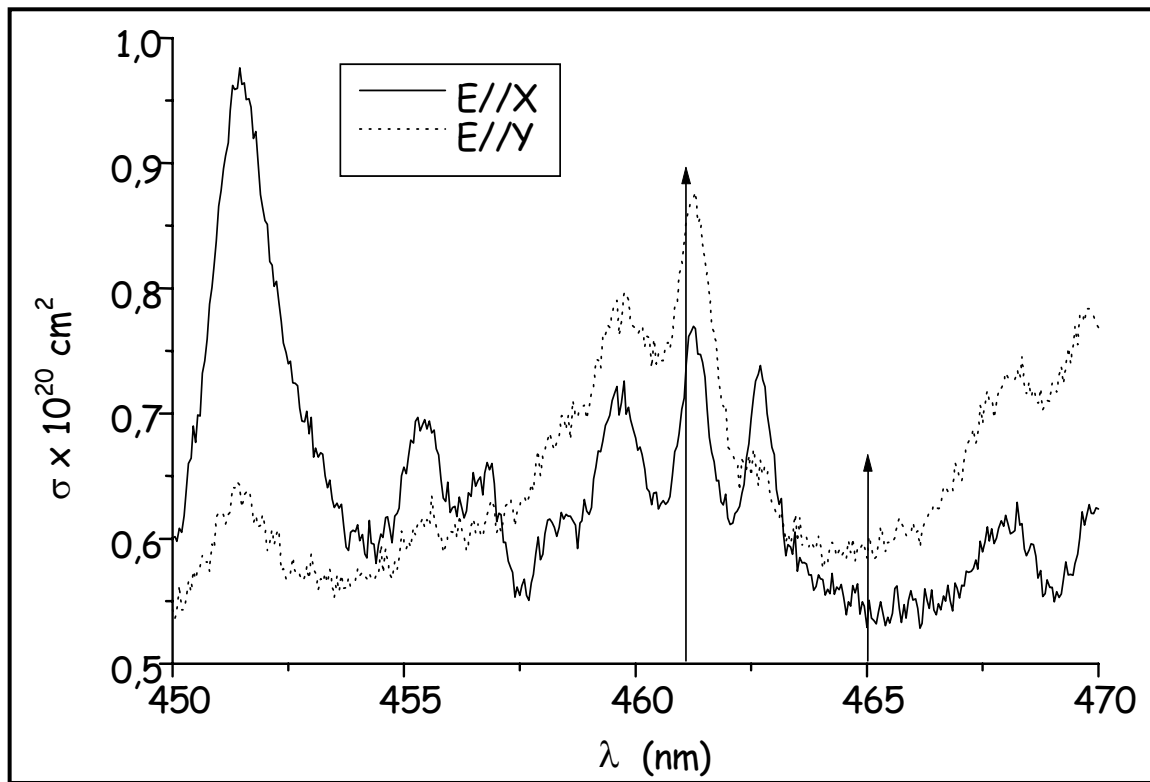


Figure 36: Réabsorption du GdCOB:Nd dans le domaine du bleu et selon la polarisation.

❖ La valeur de l'émission laser mesurée est de 1060 nm, ce qui diffère quelque peu de la valeur calculée en appliquant la conservation de l'énergie. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène. Dans les deux cas, le seuil de l'émission laser infrarouge et visible est bas (4,8 mW pour le cristal le moins dopé et 5,7 mW pour le cristal le plus dopé).

Nous avons pu vérifier que l'interaction non linéaire était bien de type I en tournant la lame demi-onde placée sur le trajet du faisceau laser de pompe avant la lentille. Le maximum de bleu est obtenu lorsque la polarisation de l'émission laser infrarouge (qui est parallèle à Z) et la direction de polarisation du faisceau de pompe sont parallèles. Lorsque la polarisation du laser de pompe est amenée perpendiculaire à Z, l'émission laser bleu est supprimée.

❖ Nous avons également observé une accordabilité de quelques nanomètres pour le bleu en faisant varier la longueur d'onde de pompe. Pour le cristal fortement dopé, la longueur d'onde du bleu varie entre 461 et 465,6 nm pour une longueur d'onde de pompe de respectivement 817,3 à 832 nm. Pour le deuxième échantillon, l'émission laser bleue se produit entre 458,9 et 462,3 nm, correspondant à une

longueur d'onde de pompe comprise entre 810,7 et 821,4 nm.

Une photo de l'expérience est donnée sur la Figure 37.

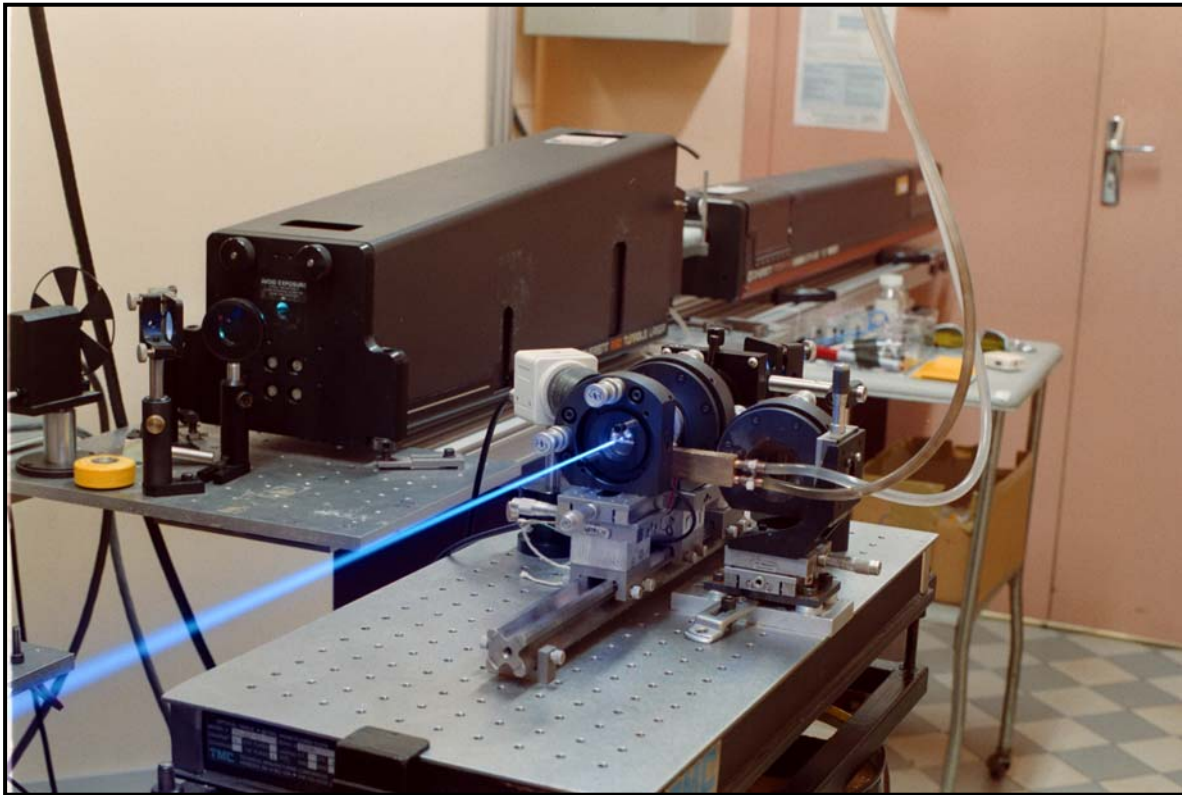


Figure 37: Photo de l'expérience d'auto-somme de fréquences avec le GdCOB:Nd ($3,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³) permettant la génération d'un rayonnement laser bleu.

Bilan

Ces premiers résultats peuvent être grandement améliorés par le dépôt de traitement antireflet aux trois longueurs d'onde intervenant dans le processus (infrarouge, pompe, et bleu). Par ailleurs, l'utilisation d'un miroir d'entrée hautement réfléchissant dans le bleu, permettra de mesurer la totalité de la puissance émise. Pour le moment, la valeur maximale atteinte est de plus d'un milliwatt. Enfin, l'angle d'accord de phase auquel les cristaux ont été taillés est décalé de quelques degrés par rapport à la valeur idéale.

Des expériences visant à démontrer la possibilité de l'auto-somme de fréquences en pompage par diode seront bientôt réalisées à l'Institut d'Optique. Bien sûr nous avons travaillé essentiellement sur le GdCOB:Nd mais il semble clair que le YCOB:Nd doit présenter les mêmes effets.

II-6 Conclusions.

L'étude des matériaux YCOB et GdCOB dopés par l'ion néodyme a permis de mettre en lumière des propriétés particulièrement intéressantes:

- i. Ces deux borates s'élaborent sous forme de monocristaux en grande dimension. De fortes teneurs en néodyme peuvent être insérées dans ces matrices sans altérer leur qualité cristalline.
- ii. L'étude des caractéristiques spectroscopiques et laser a permis de montrer que ces matériaux sont capables de générer une émission laser dans l'infrarouge ou dans le visible.

Une **émission laser infrarouge** du néodyme dans le GdCOB et le YCOB a été obtenue à 1061 nm avec un rendement différentiel comparable à celui du YAG pour des puissances de pompe inférieures ou égale à 1 W. Par contre, l'émission laser vers 936 nm, malgré un rapport de branchement favorable n'a pas encore été mise en évidence.

Une **émission laser visible verte** à 530,5 nm ou 545 nm (obtenue par autodoublage de fréquence in situ de l'émission laser infrarouge) a été mise en évidence pour le GdCOB:Nd, aussi bien en pompage par laser saphir dopé au titane que par un pompage par diode laser. 115 mW de radiation laser verte ont ainsi pu être obtenus pour 1,2 W de puissance de pompe absorbée à 811 nm (pompage par diode laser).

Enfin, une **émission laser visible bleue** à 465 nm d'un peu plus de 1 mW a été obtenue pour la première fois, par autosomme de fréquences entre le faisceau de pompe et le faisceau de l'émission laser infrarouge.

Ces deux radiations laser visibles sont le fruit d'une combinaison des propriétés laser du néodyme au sein de la matrice GdCOB et des propriétés non linéaires de la même matrice. Ces performances, associées aux possibilités d'élaboration des matériaux en grandes dimensions par la méthode Czochralski, permettent d'envisager la conception de sources laser visibles compactes pompées par diode laser. Une étude parallèle menée sur le YCOB:Nd par le CREOL à l'université de Floride a conduit à la présentation d'un prototype laser autodoubleur⁴, lors du congrès CLEO qui s'est déroulé à San Francisco en 1998.

Signalons également la démonstration de l'émission laser du YCOB:Nd selon la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ à 1331 nm. Par ailleurs l'autodoublage de fréquence de

⁴ Société Brightstar Laser Energetics.

cette émission en pompage par diode laser a conduit à l'obtention de 13,5 mW dans le rouge à 666 nm pour 950 mW de puissance de pompe absorbée avec un seuil de 270 mW [55]. Par conséquent il devrait être possible d'observer le même phénomène pour le GdCOB:Nd car l'accord de phase existe pour cette interaction.

Ces caractéristiques laser et non linéaires montrent le caractère multifonctionnel de cette famille de matériaux. De plus, toute une ingénierie sur les propriétés peut être envisagée en réalisant des dopages judicieux, sur l'ion alcalino terreux par exemple, afin de modifier l'environnement électronique des ions luminescents. L'étude de ces modifications permet d'envisager de nouveaux axes de recherche.

Ces borates, GdCOB et YCOB dopés néodyme, offrent aujourd'hui l'unique possibilité de franchir une barrière technologique par la conception de microlasers avec un seul cristal, jouant le double rôle de milieu actif laser et non linéaire. Les systèmes actuellement commercialisés sont une association d'au moins deux cristaux, ce qui peut parfois poser des problèmes d'alignement.

Bibliographie du chapitre II

- [1] R. Norrestam, M. Nygren, J-O Bovin
"Structural investigations of new calcium rare earth oxyborates with composition $Ca_4RO(BO_3)_3$ "
Chem. Mater. **4** 737-743 (1992)
- [2] A.B. Ilyukhin, B.F. Dzhurinskii
"Crystal Structures of binary oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($Ln=Gd, Tb, \text{ and } Lu$) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$ "
Russian Journal of Inorganic Chemistry **38**(6) 917-920 (1993)
- [3] G.J. Dirksen, G. Blasse
"Tetracalcium gadolinium oxoborate ($Ca_4GdO(BO_3)_3$) as a new host lattice for luminescent materials"
Journal of Alloys and Compounds **191** 121-126 (1993)
- [4] W. van Schaik, MME Heek, W. Middel, G. Blasse
"Luminescence and energy migration in a one dimensional Gd^{3+} compound $Ca_4GdO(BO_3)_3$ "
J. of luminescence **63** 103-115 (1995)
- [5] B.G. Wybourne
"Spectroscopic properties of rare earths"
Interscience Publishers (John Wiley & Sons, Inc) (1965).
- [6] M.J. Weber
CRC Handbook of laser science and technology
CRC Press inc., 1 (1982).
- [7] Ch. Ngô, H. Ngô
"Physique quantique introduction"
Ed. Masson (1995)
- [8] L.A. Riseberg, H.W. Moos
"Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals"
Phys. Rev. **174**(2), 429-438 (1968).
- [9] T.S. Lomheim, L.G. Deshazer
"Optical absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate"
J. Appl. Phys. **49**(11) 5517-5522 (1978)
- [10] H. Dai, O.M. Stafsudd
"Polarized absorption spectrum and intensity analysis of trivalent neodymium in sodium β " alumina"
J. Phys. Chem. Solids **52**(2) 367-379 (1991)
- [11] B.R. Judd
"Optical Absorption Intensities of Rare Earth Ions"
Phys. Rev. **127**(3) 750-761 (1962)
- [12] G.S. Ofelt
"Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions"
J. Chem. Phys. **37**(3) 511-520 (1962)
- [13] A.A. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncristiani, B. Di Bartolo, A. Kornienko, V. Mironov
"Spectroscopy of a new laser garnet $Lu_3Sc_2Ga_3O_{12}:Nd^{3+}$ "

-
- Phys. Stat. Sol. (a) **141** 471-494 (1994)
- [14] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak
"Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions I"
J. Chem. Phys. **49**(10) 4424-4442 (1968)
- [15] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak
"Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions II"
J. Chem. Phys. **49**(10) 4412-4423 (1968)
- [16] D.E. Mccumber
"Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra"
Phys. Rev **136** (4A) A954-A957 (1964)
- [17] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke
"Infrared cross section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} "
IEEE J. Quantum Electronics **28**(11) 2619-2630 (1992)
- [18] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E. Stokowski
"Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium - and chromium- doped gadolinium scandium gallium garnet"
J. Opt. Soc. Am. B **3**(1) 102-113 (1986)
- [19] K. Maeda, N Wade, M Umino, M Abe, Y Takada, N Nakano, H Kuroda
"Concentration dependence of fluorescence lifetime of Nd^{3+} doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ lasers"
Jap. J of Appl Physics **23**(10) L759-L760 (1984)
- [20] D.L. Dexter, J.H. Schulman
"Theory of concentration quenching in inorganic phosphors"
J. Chem. Phys. **22**(6), 1063-1070 (1954)
- [21] *"Radiationless processes"*
Ed. DiBartolo, Plenum Press New York (1980)
- [22] D. Findlay, R.A. Clay
"The measurement of internal losses in 4-level lasers"
Physics Letters **20**(3) 277-278 (1966).
- [23] Shuji Nakamura, G. Fasol
"The blue laser diode, GaN based light emitters and lasers"
Springer Verlag 1998
- [24] T.Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M.J.F. Digonnet, R.L. Byer, H.J. Shaw *"Nd:MgO:LiNbO₃ spectroscopy and laser devices"*
J Opt Soc Am B **3**(1) 140-147 (1986)
- [25] S. Ishibashi, H. Itoh, T. Kaino, I. Yokohama, K. Kubodera
"New cavity configurations of Nd:MgO:LiNbO₃ self-frequency-doubled lasers"
Optics Communications **125** 177-185 (1996)
- [26] K Zhang, C Xie, R Guo, J Wang, K Peng
"Laser diode pumped CW Nd MgO/LiNbO₃ self frequency doubling laser around room temperature."
Applied Optics **35**(18) 3200-3202 (1996)
- [27] H.F. Pan, M.G. Liu, J. Xue, B.S. Lu

"The spectra and sensitisation of laser self frequency doubling $Y_{1-x}Nd_xAl_3(BO_3)_4$ crystal"

J. Phys.: Condens. Matter **2** 4525-4530 (1990)

[28] Y.X. Fan, R. Schlecht, M.W. Qiu, D. Luo, A.D. Jiang, Y.C. Huang

"Spectroscopic and nonlinear-optical properties of a self-frequency doubling NYAB crystal"

Proc. Advanced Solid State Lasers **13** 371-375 (1992)

[29] Y.F. Chen, S.C. Wang, C.F. Kao, T.M. Huang

"Investigation of fiber coupled laser diode pumped NYAB green laser performance"

IEEE Phot. Tech. Let. **8** (10) 1313-1315 (1996)

[30] J. Bartschke, R. Knappe, K.J. Boller, R. Wallenstein

"Investigation of efficient self frequency doubling NdYAB lasers"

IEEE J.of Quant. Electronics **33** (12) 2295-2300 (1997)

[31] J. Bartschke, K.J. Boller, R. Wallenstein, I.V. Klimov, V.B. Tsvetkov, I.A. Shcherbakov

"Diode pumped passively Q-switched self frequency doubling Nd:YAB laser"

J. Opt. Soc. Am. B **14** (12) 3452-3456 (1997)

[32] Y.F. Chen, S.C. Wang, C.F. Kao, T.M. Huang

"Performance of a neodymium yttrium aluminum borate green laser pumped with a fiber coupled laser diode"

App. Optics **37** (3) 514-517 (1998)

[33] D. Jaque, JA Munoz, F. Cusso, J. Garcia Sole

"Quantum efficiency of the $YAl_3(BO_3)_4:Nd$ self frequency-doubling laser material"

J. Phys.: Condens. Matter **10** 7901-7905 (1998)

[34] C-L Wang, K-H Lin, T-M Hwang, Y-F Chen, S-C Wang, C-L Pan

"Mode locked diode pumped self frequency doubling neodymium yttrium aluminum borate laser"

Applied Optics **37** (15) 3282-3285 (1998)

[35] D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia Solé, Z.D. Luo, A.D. Jiang

"Continuous-wave laser properties of the self frequency doubling $YAl_3(BO_3)_4:Nd$ crystal"

J. Opt. Soc. Am. B **15**(6) 1656-1662 (1998)

[36] A.A Kaminskii, K. Uede, S.N. Bagaev, A.A. Pavlyuk, J. Song, H. Nishioka, N. Uehara, M. Musha

"Orthorhombic gadolinium molybdate a new non linear crystal for frequency doubling of 1 μ m CW laser radiation."

Quant. El. **26** (5) 379-380 (1996)

[37] J. Capmany, J. Garcia Sole

"Second harmonic generation in $LaBGeO_5:Nd^{3+}$ "

Appl. Phys. Lett. **70** (19) 2517-2519 (1997)

[38] J. Capmany, D. Jaque, J. Garcia Solé, A.A. Kaminskii

"Continuous wave laser radiation at 524 nm from a self frequency doubled laser of $LaBGeO_5:Nd^{3+}$ "

App. Phys. Lett. **72**(5) 531-533 (1998)

[39] V. Ostroumov, K. Petermann, G. Huber, A.A. Ageev, S. Kutojov, O. Kuzmin, V. Paryutin, E. Pfeifer, A. Hinz

"Crystal growth, spectroscopic and laser characterization of Nd:CSB crystal"

J. of luminescence **72-74** 826-828 (1997)

-
- [40] G. Aka, N. Viegas, B. Teisseire, A. Kahn-Harari, J. Godard
"Flux growth and characterization of rare earth doped nonlinear huntite type borate crystals: $Y_{1-x}Nd_x(Al_{0.7}Ga_{0.3})_3(BO_3)_4$ and $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$ "
J. Mater. Chem. **5**(4) 583-587 (1995)
- [41] A. Brenier
"Modelling of the NYAB self frequency doubling laser with focused gaussian beams"
Optics Communications **141** 221-228 (1997)
- [42] F. Mougél, F. Augé, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Balembois, P. Georges, A. Brun
"New green self frequency doubling diode pumped Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ laser"
Applied Physics B **67** 533-535 (1998)
- [43] F. Augé, S. Auzanneau, G. Lucas-Leclin, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien.
"Efficient self-frequency-doubling Nd:GdCOB crystal pumped by a high brightness laser diode"
Advanced Solid State Laser Boston à paraître dans TOPS ASSL meeting (1999).
- [44] F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, JM. Benitez, D. Vivien
"Infrared laser performance and self frequency doubling of Nd³⁺:Ca₄GdO(BO₃)₃ (Nd:GdCOB)"
Opt. Mat. **8** 161-173 (1997).
- [45] T. Kellner, F. Heine, G. Huber
"Efficient laser performance of Nd:YAG at 946 nm and intracavity frequency doubling with LiIO₃, β-BBO, LiB₃O₅"
Appl. Phys. B **65** 789 (1997)
- [46] I.D. Lindsay, M. Ebrahimzadeh
Appl. Opt. **37** 3961 (1998).
- [47] T. Kellner, C. Czeranowsky, G. Huber, M. Pierrou, F. Laurell, H. Karlsson
"High power blue light generation by intracavity frequency doubling with a first order quasi phasematched KTiOPO₄ crystal"
ASSL Boston Technical digest MF2 169-172 (1999).
- [48] H. Jones-Bey
"Researchers find high power blue light"
Laser Focus World 15-16 November 1998.
- [49] R.G. Batchko, M.M. Fejer, R.L. Byer, V.Y. Shur, L. Erman
"Backswitch poling of 0.5 mm thick lithium niobate for 6.4%/W efficient cw second harmonic generation of 460 nm light"
ASSL Boston Technical Digest MF1 166-168 (1999).
- [50] D. Fluck, P. Günter
"Efficient generation of CW blue light by sum-frequency mixing of laser diodes in KNbO₃"
Opt. Com **136**, 257 (1997)
- [51] P.N. Kean, R.W. Standley, G.J. Dixon

"Generation of 20 mW of blue laser radiation from a diode-pumped sum frequency laser"

Appl. Phys. Lett. **63**(3) 302-304 (1993).

[52] S. Shichijyo, K. Yamada, K. Muro
Opt. Lett. **19** 1022 (1994).

[53] D. Jaque, J. Capmany, F. Molero, J. Garcia Sole
"Blue-light laser source by sum-frequency mixing in Nd:YAl₃(BO₃)₄"
Appl. Phys. Lett. **73**(20) 1-3 (1998).

[54] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan
"Handbook of nonlinear optical crystals"
Springer Verlag 1991

[55] Q. Ye, L. Shah, J. Eichenholz, D. Hammons, M. Richardson, A. Chin, B. Chai
"Diode pumped self frequency doubled red Nd:YCOB laser"
ASSL Boston Post deadline paper 14 (1999).

Chapitre III: L'oxoborate de calcium et de gadolinium dopé ytterbium

$\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Le chapitre précédent nous a permis de démontrer l'aspect multifonctionnel du GdCOB:Nd et de YCOB:Nd qui conduisent à des lasers pouvant émettre soit dans l'infrarouge à 1060 nm ou 1090 nm, soit dans le domaine visible à 530,5 nm, 545 nm et autour de 460 nm.

Cependant, le néodyme n'est pas la seule terre rare luminescente à pouvoir être insérée dans les matrices de GdCOB et de YCOB. Le laboratoire s'intéresse également aux matériaux dopés par l'ion ytterbium qui apparaît de plus en plus comme un véritable substitut de l'ion néodyme pour les systèmes pompés par diode. Aussi paraît-il légitime d'envisager les mêmes interactions non linéaires d'autodoublage de fréquence et d'autosomme de fréquences avec le GdCOB:Yb.

Ces dix dernières années ont vu le développement de diodes laser capables d'émettre entre 900 et 980 nm [1, 2]. Ces diodes permettent de réaliser efficacement le pompage optique de l'ion ytterbium et d'obtenir ainsi des lasers compacts continus émettant vers 1030 nm. On peut citer dans ce domaine la commercialisation récente d'un laser compact pompé par diode à base de YAG:Yb par la société Nanolase ¹. Ce système, basé sur le brevet d'un groupe allemand, permet d'obtenir 75 W TEM₀₀ d'émission laser à 1030 nm avec un simple refroidissement par air.

Après un bref rappel des principales caractéristiques spectroscopiques de l'ion ytterbium et de ses avantages sur le néodyme, nous présenterons l'étude spectroscopique de l'absorption et de l'émission de l'ytterbium dans la matrice GdCOB. Finalement nous aborderons la caractérisation des propriétés laser entreprises au Laboratoire.

III-1 Caractéristiques optiques de l'ion ytterbium.

La structure électronique de l'ion ytterbium Yb^{3+} est $[\text{Xe}]4f^{13}$. Elle est très simple et comporte un état fondamental $^2F_{7/2}$ et un état excité $^2F_{5/2}$. Ces deux

¹ On peut se référer par exemple au numéro de décembre 1998 de Laser Focus World.

niveaux sont séparés d'environ 10000 cm^{-1} (cf Figure 1). Comparée à celle d'autres ions lanthanides comme le néodyme ou l'erbium, cette structure électronique à deux niveaux permet d'exclure des phénomènes parasites tels que l'absorption dans l'état excité et "l'upconversion". De plus, la configuration des niveaux d'énergie de l'ytterbium engendre un faible défaut quantique (longueur d'onde de pompe proche de la longueur d'onde d'émission laser). Par conséquent, l'énergie thermique déposée est plus faible que pour d'autres lanthanides luminescent. Si on le compare au néodyme, l'ytterbium émet dans la même gamme de longueur d'onde (vers 1030 nm) et présente un temps de vie du niveau excité environ 4 fois plus grand. Ce temps de vie beaucoup plus long permet de stocker plus d'énergie dans l'état excité.

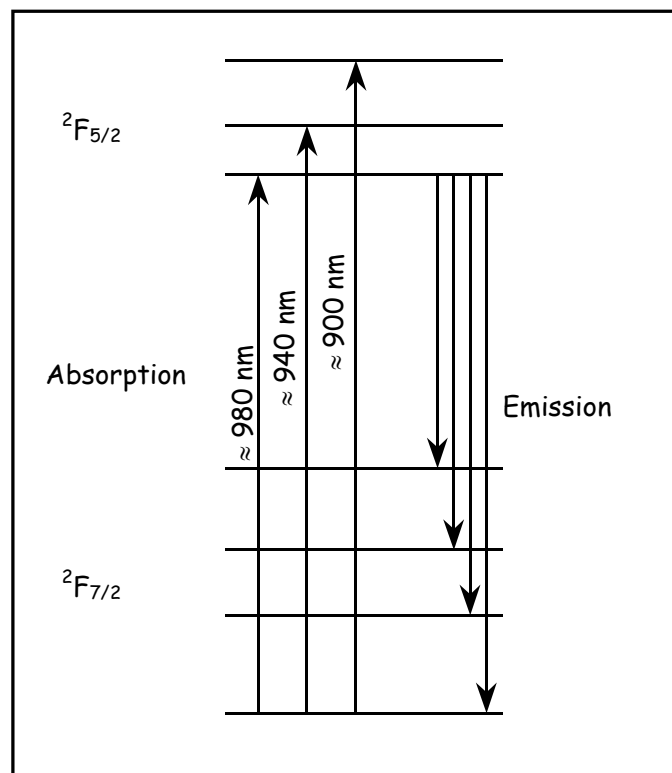


Figure 1: Diagramme schématique des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium.

De plus, comme nous nous intéressons également à l'autodoublage de fréquence, signalons qu'il n'y a pas d'absorption à la longueur d'onde du second harmonique. On utilise en général des matériaux avec une concentration en ytterbium bien supérieure à celle en néodyme pour la même matrice, conduisant à des coefficients d'absorption plus élevés à la longueur d'onde de pompe.

En fait, l'un des problèmes des lasers à ytterbium était lié jusqu'à récemment (environ une dizaine d'années) à l'absence de sources de pompage compactes et efficaces. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, les diodes laser (à base d'InGaAs) pouvant émettre dans la gamme de longueurs d'onde absorbées par

l'ytterbium ont connu un fort développement qui a permis d'en diminuer les coûts.

L'ytterbium présente trois bandes d'absorption qui se situent vers 900 nm, vers 940 nm et vers 980 nm (cf Figure 1). Cette dernière correspond à la transition mettant en jeu les deux niveaux Stark de plus basse énergie des états fondamental et excité.

En revanche, la simplicité du diagramme des niveaux d'énergie de l'ytterbium conduit à un schéma laser pseudo trois niveaux. Par conséquent, un laser ytterbium efficace devra présenter un fort éclatement des sous niveaux Stark de l'état fondamental. La majeure partie des matériaux dopés ytterbium ont un éclatement des sous niveaux Stark du niveau fondamental de l'ordre de 200-600 cm^{-1} ce qui est comparable à l'énergie apportée par l'agitation thermique à température ambiante ($\sim 210 \text{ cm}^{-1}$).

III-2 Absorption et temps de vie de l'ytterbium dans la matrice GdCOB.

Dans une étude préliminaire, nous avons déterminé la limite de solubilité de l'ytterbium dans la phase GdCOB par diffraction des rayons X et ATD. Cette limite peut être évaluée entre 27,5% et 30% en mole. Pour ces concentrations, la diffraction des rayons X ne présente que les pics d'une phase isomorphe à la phase GdCOB et la fusion est congruente.

Pour réaliser les études décrites dans ce chapitre, nous avons élaboré au Laboratoire des monocristaux de GdCOB:Yb par la technique Czochralski. Les conditions de croissance sont semblables à celles du GdCOB non dopé. Les taux de dopage de ces monocristaux sont de 7% et de 15% dans le bain. L'analyse par absorption atomique montre que la quantité d'ytterbium réellement insérée correspond bien à la concentration visée. Ceci correspond à $3,2 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3 pour le taux de dopage de 7% et $6,6 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3 pour le taux de dopage de 15%. Les monocristaux ainsi obtenus sont représentés sur les Figure 2 et Figure 3 avec un exemple des échantillons extraits qui ont servi à nos études. Ces monocristaux sont transparents, de bonne qualité optique et présentent une fissure longitudinale qui sépare le cristal en deux. A la fin du monocristal, apparaissent des inclusions qui sont alignées selon des directions linéaires parallèles. La cristallogénèse doit donc être améliorée.

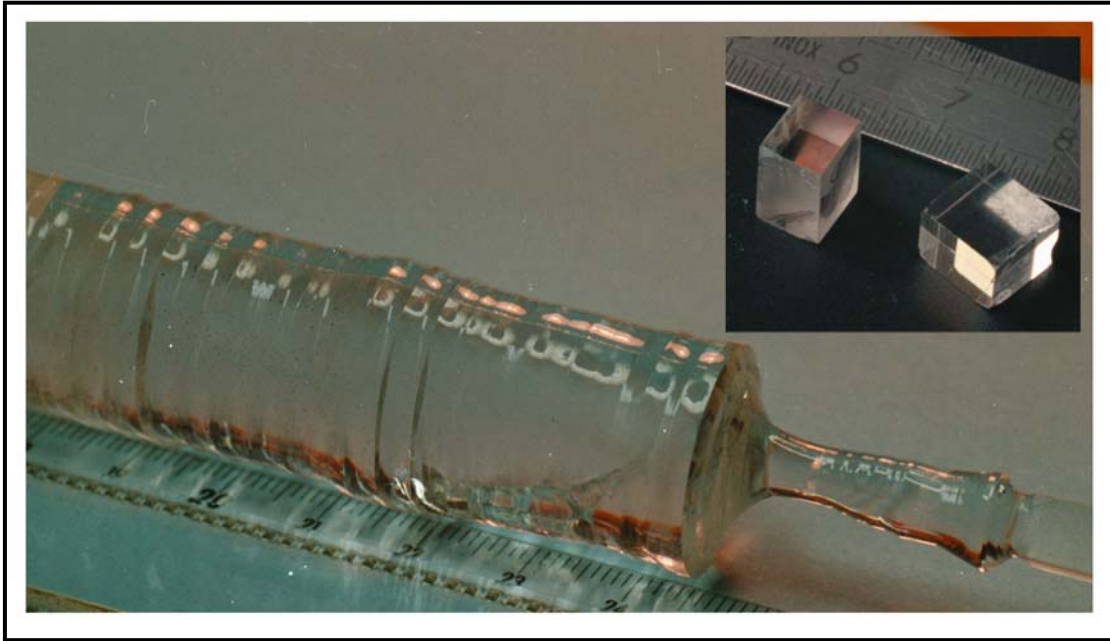


Figure 2: Exemple de monocristal de $GdCOB:Yb$ 7% élaboré au Laboratoire. En encart sont montrés des échantillons extraits orientés selon X, Y et Z ainsi qu'à la direction d'accord de phase.

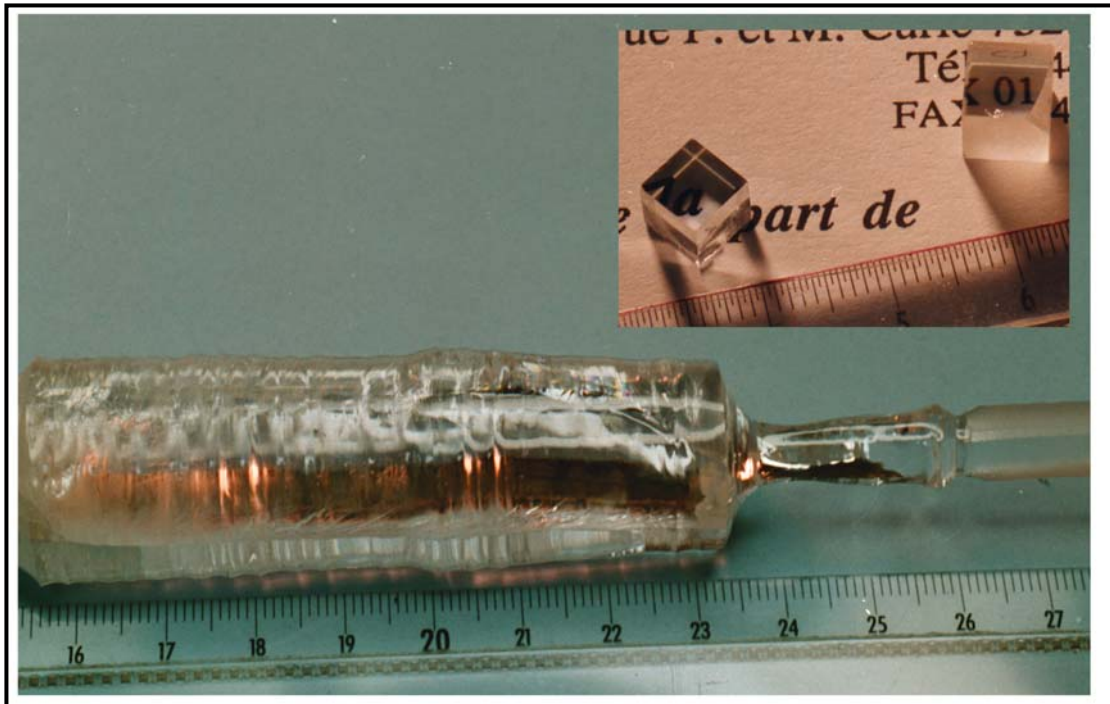


Figure 3: Exemple de monocristal de $GdCOB:Yb$ 15% élaboré au Laboratoire. En encart sont montrés des échantillons extraits orientés selon les directions cristallographiques ainsi qu'un échantillon orienté selon la direction d'accord de phase.

III-2-1 Absorption de l'ytterbium.

A) Spectres d'absorption en lumière polarisée à température ambiante.

Les expériences d'absorption ont été réalisées à température ambiante en lumière polarisée avec le dispositif utilisé pour le GdCOB:Nd. Nous avons utilisé un échantillon orienté selon les directions cristallographiques et dopé par 7% d'ions ytterbium et nous avons calculé la section efficace d'absorption pour les polarisations selon les axes cristallographiques. Les résultats sont présentés sur la Figure 4. On note trois bandes d'absorption principales de l'ytterbium vers 900 nm, 940 nm et 976 nm associées aux transitions vers les trois sous niveaux Stark du niveau $^2F_{5/2}$.

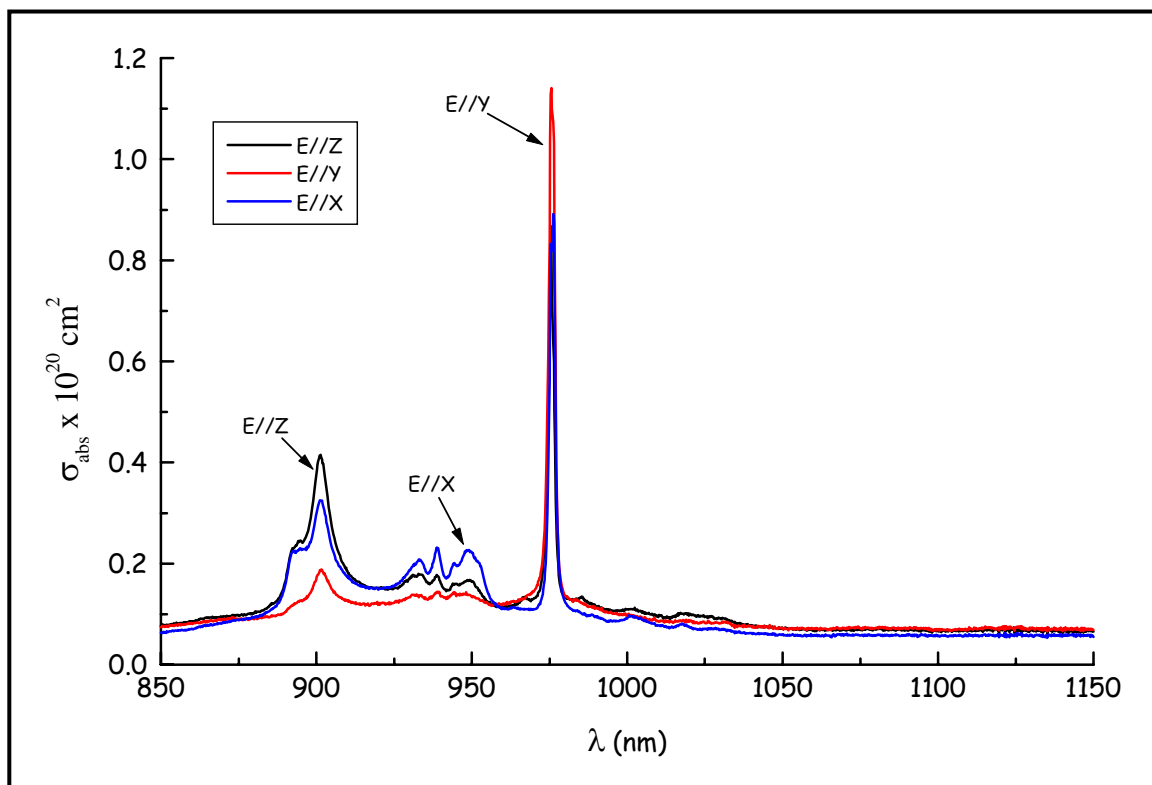


Figure 4: Section efficace d'absorption du GdCOB:Yb en lumière polarisée à température ambiante.

La bande d'absorption à 900 nm est une bande large composée de raies intenses (largeur à mi hauteur pour la raie la plus intense 9,6 nm). Ensuite vers 940 nm se trouve un massif complexe de plusieurs raies de faible intensité. Enfin, à 976 nm, nous observons la bande la plus intense du diagramme qui est une bande fine (largeur à mi hauteur 2,5 nm). En regardant attentivement cette raie, on s'aperçoit qu'elle comporte en fait de trois raies.

Au delà de 976 nm, on note la présence de bandes d'absorption larges et de faible intensité. Ces bandes d'absorption correspondent à des vibroniques. A basse température, ces bandes disparaissent.

Pour la bande d'absorption à 900 nm, la polarisation selon Z donne la section efficace d'absorption la plus intense (901,4 nm $\sigma_{\text{abs}}=0,38.10^{-20}$ cm²). En revanche à 976 nm c'est la polarisation parallèle à Y qui donne la plus forte section efficace d'absorption (975,6 nm $\sigma_{\text{abs}}=1,11.10^{-20}$ cm²).

Dans le cas d'un pompage par laser saphir dopé au titane, les deux bandes d'absorption peuvent être utilisées. Cependant, les lasers commerciaux disponibles sont plus puissants à 900 nm qu'à 976 nm. Dans le cas d'un pompage par diode laser, le facteur limitant est la largeur spectrale des bandes d'absorption comparativement à la largeur spectrale d'émission de la diode laser. A 900 nm la bande d'absorption est large (9,6 nm à mi hauteur environ). En revanche, vers 976 nm, la largeur de la bande d'absorption est de 2,6 nm. La largeur spectrale des diodes laser classiques à ces longueurs d'onde est de 3 à 4 nm. Le recouvrement est donc bon pour les deux longueurs mais est plus favorable lorsque l'on pompe à 976 nm.

B) Spectre d'absorption à froid.

Nous avons enregistré le spectre d'absorption à froid (T=12 K) du GdCOB:Yb afin de déterminer le diagramme des niveaux d'énergie de l'état excité $^2F_{5/2}$. Nous attendons trois pics d'absorption par type d'environnement de l'ytterbium. Le spectre obtenu est donné sur la Figure 5. Nous constatons que le spectre est nettement plus complexe que prévu. Il comporte trois groupes de transition A, B et C situés respectivement à 976 nm (~ 10246 cm⁻¹), dans la zone de 940 nm (10500-10800 cm⁻¹) et 900 nm (vers 11110 cm⁻¹).

Des spectres d'absorption ont été enregistrés en augmentant la température (77 K et 200 K). Ils ne sont pas donnés ici mais ils ne présentent aucune différence, si ce n'est un élargissement des raies. On en déduit donc que même à la température ambiante, la population du deuxième sous niveau Stark de l'état $^2F_{7/2}$ est relativement faible. Par conséquent, il doit se situer à une énergie d'au moins 300 cm⁻¹ du sous niveau Stark fondamental.

La transition A qui correspond à une absorption entre les sous niveaux Stark de plus faible énergie des états $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ est désignée par le terme anglais de "zero line". Le nombre de pics observés indique le nombre de sites de l'ion ytterbium.

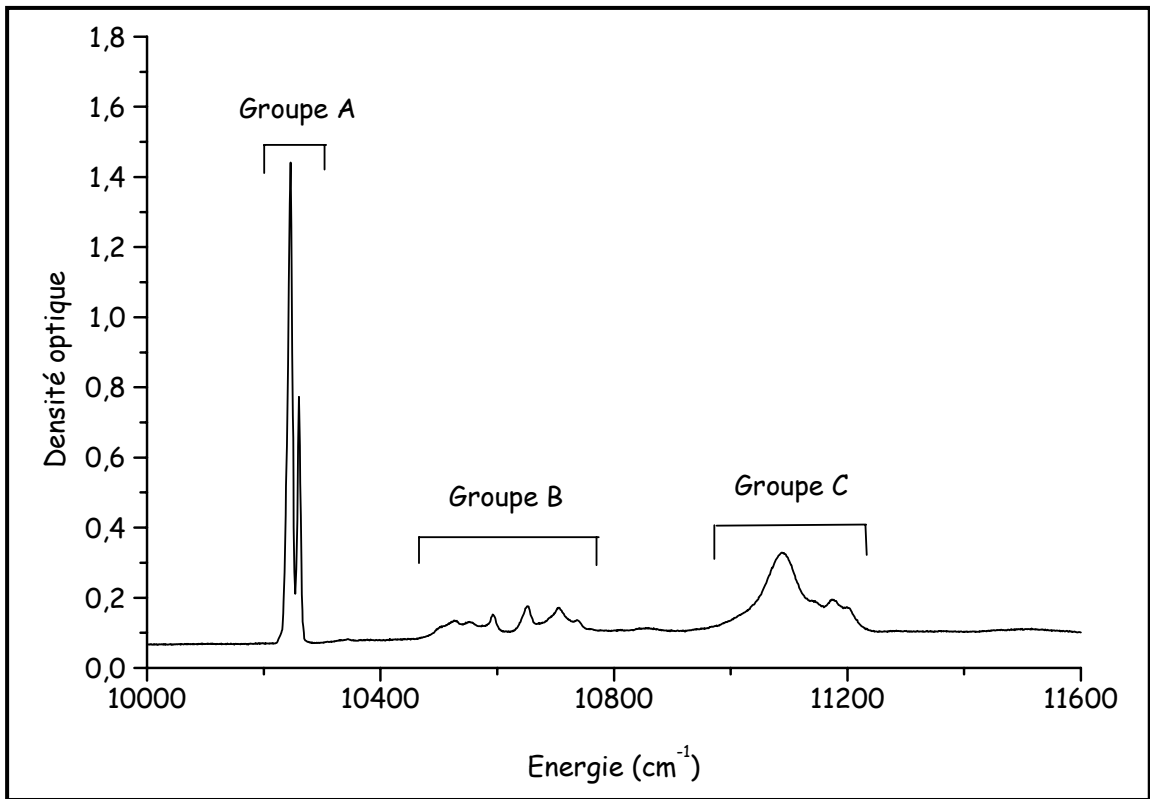


Figure 5: Spectre d'absorption à 12 K du GdCOB:Yb.

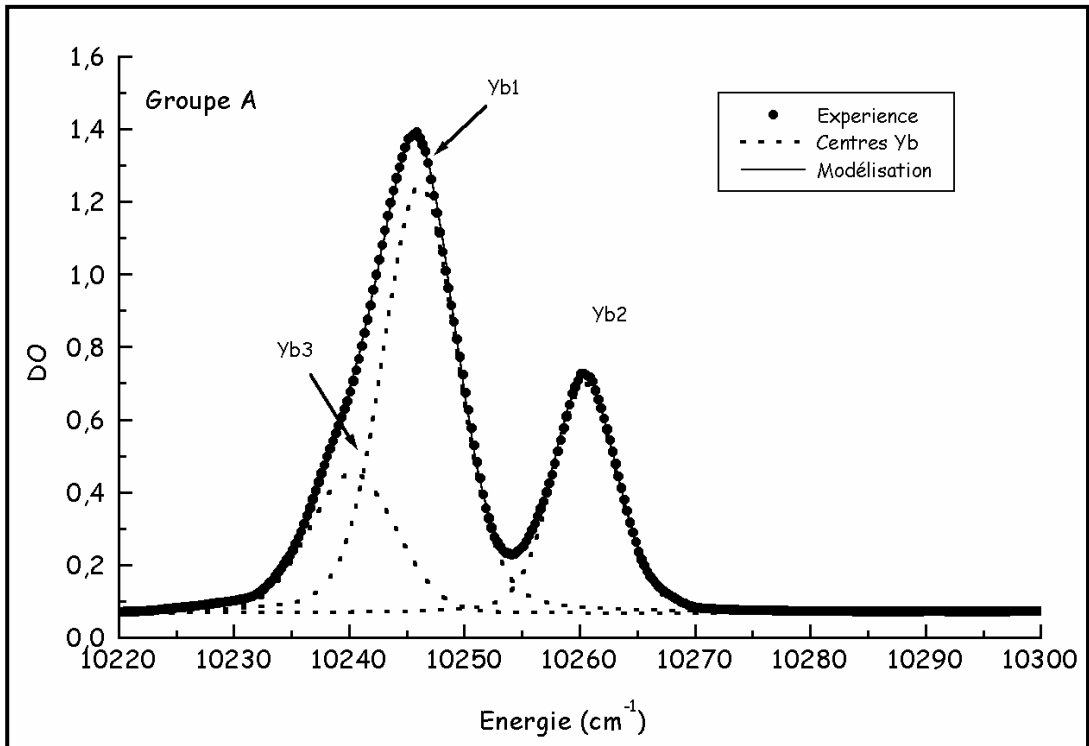


Figure 6: Détail de l'absorption à froid pour le groupe A ($\lambda \sim 976 \text{ nm}$).

Il paraît y avoir trois types d'ion ytterbium notés Yb1, Yb2 et Yb3 ce qui est compatible avec l'existence de trois sites cationiques dans le GdCOB. On a modélisé ces trois signaux par des gaussiennes et on peut voir sur la Figure 6 qu'il y a un bon accord entre la somme des trois gaussiennes ainsi modélisées et la courbe expérimentale. De l'intensité relative de ces trois gaussiennes on déduit que les environnements Yb1 et Yb2 sont plus peuplés que l'environnement Yb3. Le signal caractéristique de Yb1 est attribué aux ions ytterbium dans le site du gadolinium.

Pour les groupes B et C, il y a de toute façon plus de trois raies, ce qui rend l'attribution de la position des niveaux d'énergie quelque peu délicate. Ces pics supplémentaires sont en fait dus à des transitions vibroniques. Nous avons enregistré le spectre Raman à température ambiante du GdCOB:Yb et tenté d'attribuer les différentes raies soit à des transitions électroniques soit à des transitions vibroniques². Ainsi des transitions visibles en spectroscopie Raman peuvent-elles être couplées à des transitions électroniques. Pour déterminer ces couplages nous avons tracé sur le même graphe (Figure 7) le spectre d'absorption en fonction de l'énergie en se calant à zéro à partir de la transition zero line avec le spectre Raman.

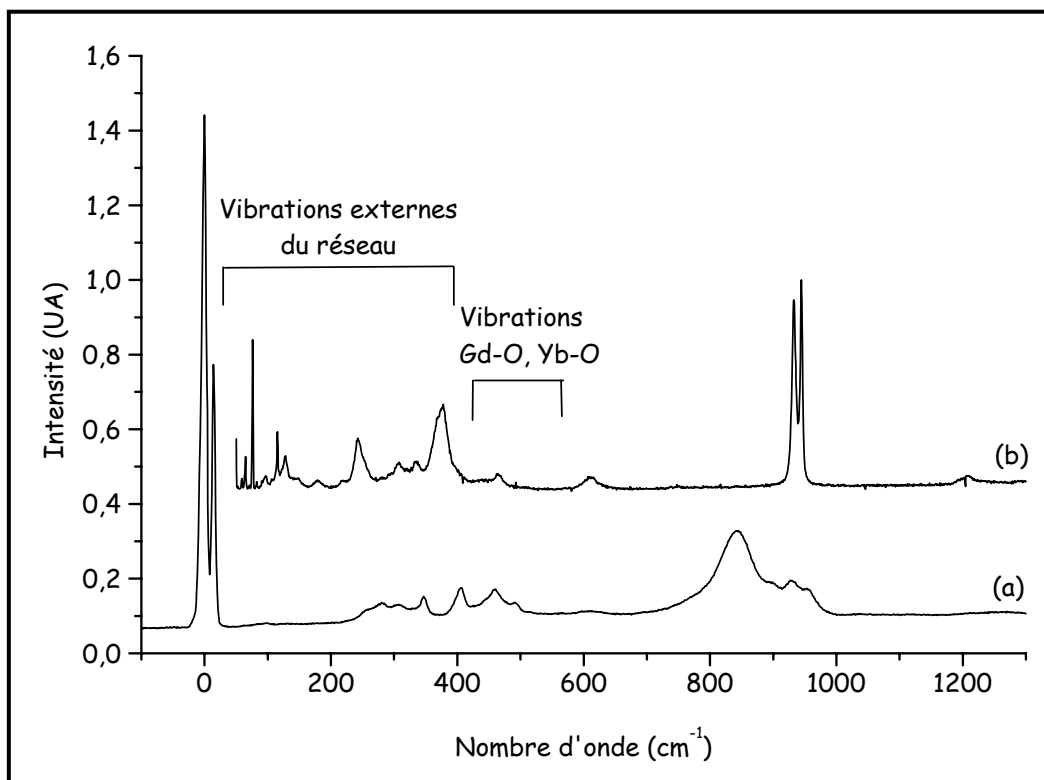


Figure 7: Spectre d'absorption à basse température du GdCOB:Yb recalé en énergie sur la zero line (a) et spectre Raman (b).

² Nous remercions le Dr Caroline Gibert (CEA Saclay) pour la réalisation des spectres Raman.

Les composantes observées sur le spectre Raman aux basses fréquences ($<400\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations externes du réseau. Vers $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ on observe les vibrations dues aux liaisons Gd-O et Yb-O. Enfin au delà, entre 600 et 1600 cm^{-1} , on observe les vibrations internes des groupements borates BO_3 . On peut notamment observer deux pics fins et intenses, centrés à 933 et 944 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations d'élongation (symétrie A_1) des deux types de groupements borate présents dans la structure de GdCOB. On constate sur cette figure qu'il peut y avoir un couplage entre ces deux bandes de vibrations d'élongation et le groupe C de transitions, ce qui va élargir la bande d'absorption dans ce domaine. De même, les vibrations Gd-O et Yb-O ainsi que certaines vibrations externes du réseau peuvent être couplées au groupe de transition B ce qui conduit à l'élargissement de la bande d'absorption.

Afin d'attribuer les vibrations électroniques dues aux ions ytterbium, nous avons recherché la réplique du triplet du groupe A dans le groupe C. Nous avons ensuite supposé que seuls les deux types d'ytterbium Yb1 et Yb2 pouvaient donner lieu à un couplage significatif avec les bandes à 933 et 944 cm^{-1} . Nous avons alors attribué deux satellites vibroniques pour chaque type d'ytterbium Yb1 et Yb2. Le résultat de ces modélisations par des gaussiennes est reporté sur la Figure 8.

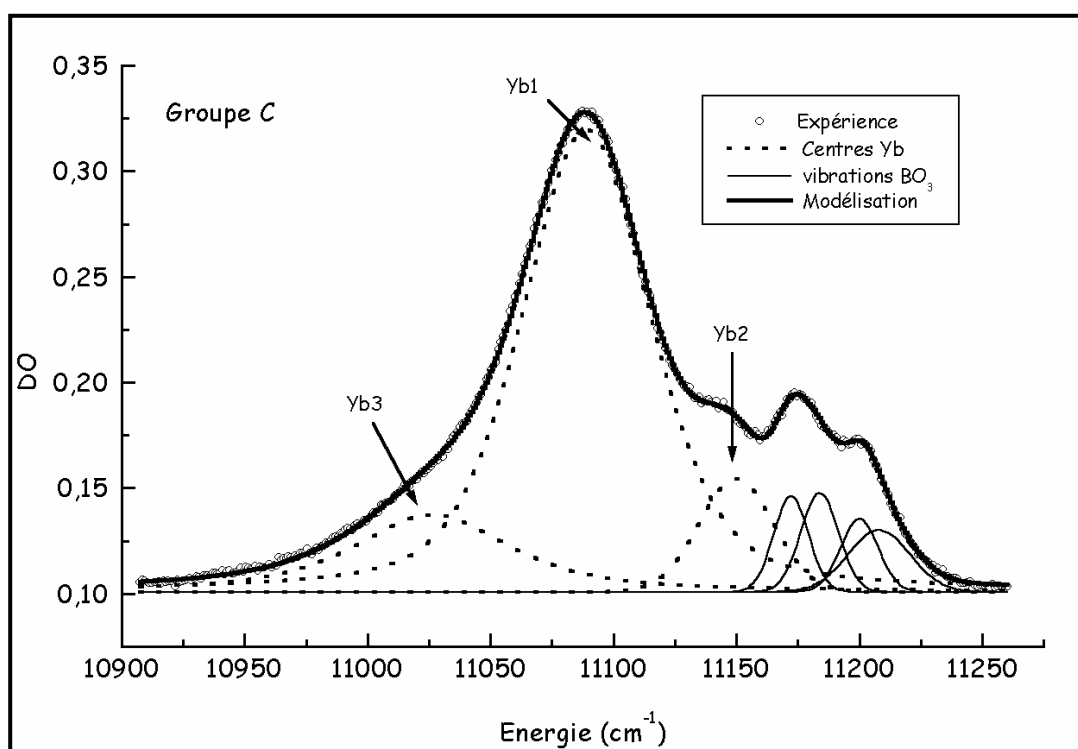


Figure 8: Modélisation des transitions électroniques dues aux trois types d'ytterbium Yb1, Yb2 et Yb3 avec les couplages vibroniques dus à l'élongation des groupement BO_3 (groupe C $\lambda \sim 900\text{ nm}$).

On constate que cette approche conduit à un bon accord avec le spectre expérimental. La même approche peut être tentée pour le groupe intermédiaire C. Cependant les couplages avec les modes de vibrations sont nombreux et on ne peut pas attribuer aussi simplement ceux qui sont responsables de l'élargissement de la bande d'absorption. Nous avons donc recherché les bandes susceptibles d'appartenir à un couplage vibronique, puis nous avons attribué les bandes restantes aux transitions électroniques. Le résultat de ces désommes par des gaussiennes est représenté sur la Figure 9.

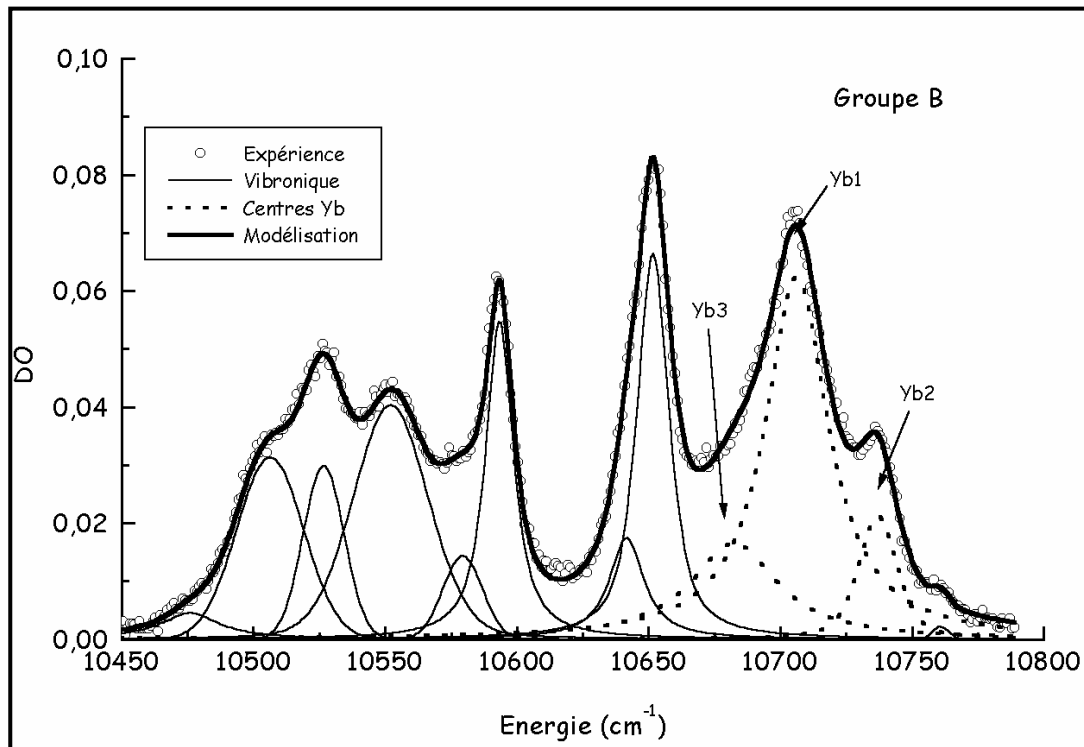


Figure 9: Modélisation des couplages vibroniques et des transitions électroniques pour le groupe B de transitions ($\lambda \sim 940$ nm).

Là encore on constate que le modèle est en bon accord avec la courbe expérimentale.

On donne dans le Tableau 1 les niveaux Stark du niveau excité $^2F_{5/2}$ déduits de ces calculs, pour les trois types d'ytterbium Yb1, Yb2 et Yb3.

Niveau Stark	Yb1	Yb2	Yb3
$^2F_{5/2}$	11089	11150	11026
	10706	10737	10682
	10246	10261	10240

Tableau 1: Position des niveaux d'énergie pour le niveau excité $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans le GdCOB.

III-2-2 Temps de vie théorique et expérimental.

Dans le cas particulier de l'ytterbium, l'analyse de Judd-Ofelt telle qu'elle a été exposée pour l'ion néodyme est impossible car il n'y a qu'une seule transition et on ne peut donc pas calculer un jeu de paramètres de Judd-Ofelt Ω_t par la méthode des moindres carrés. Cependant, deux méthodes sont envisageables pour calculer la force d'oscillateur de la transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ et le temps de vie radiatif du niveau excité ${}^2F_{5/2}$ de l'ion ytterbium.

Dans une matrice donnée, il est possible d'extrapoler les valeurs de Ω_t obtenues pour d'autres ions lanthanides pour déduire celles relatives à l'ion ytterbium, en tenant compte du nombre d'électrons dans la couche 4f [3].

En fait d'après les relations données lors de la présentation de la théorie de Judd-Ofelt au chapitre II, on peut accéder à la force d'oscillateur expérimentale et au temps de vie radiatif directement à partir du spectre d'absorption. On utilise les relations suivantes pour un matériau isotrope:

$$f_{JJ'}^{\text{exp}} = 2,6 \times 10^{12} \frac{1}{NL\lambda^2} \int \text{DO}(\lambda) d\lambda$$
$$A_R = \frac{1}{\tau_R} = \frac{g_J}{g_{J'}} \frac{8\pi n^2 c}{N\lambda^4} \int k(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. III-1}$$

avec les notations utilisées dans le chapitre précédent. g_j et $g_{j'}$ représentent la dégénérescence des niveaux ${}^2F_{5/2}$ ($g_j=3$) et ${}^2F_{7/2}$ ($g_{j'}=4$). n est l'indice de réfraction à la longueur d'onde de l'émission et λ la longueur d'onde à laquelle on désire calculer le temps de vie radiatif. Dans le cas du GdCOB qui est anisotrope, on remplacera l'intégration de la densité optique (ou du coefficient d'absorption) par l'intégration de la densité optique (ou du coefficient d'absorption) selon l'une des trois polarisations X, Y ou Z. On obtient ainsi trois valeurs de A dont on prendra la moyenne.

Nous obtenons $A_R=365,6 \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond à un temps de vie radiatif de 2,74 ms à température ambiante. Cette valeur est deux fois plus grande que la valeur trouvée pour les oxydes habituels dopés avec l'ion ytterbium [4].

Nous avons utilisé une fine lame cristalline de GdCOB:Yb afin de mesurer le temps de vie radiatif expérimental à 1030 nm. La lame a été choisie fine de manière à éviter les problèmes de réabsorption. Le déclin correspondant est donné sur la Figure 10 avec la modélisation linéaire du logarithme népérien de l'intensité en trait continu. On en déduit un temps de vie expérimental de $2,63 \pm 0,01$ ms. Le rendement quantique R_Q qui est défini comme le rapport du temps de vie mesuré

sur le temps de vie calculé est de 96%. On voit donc que les phénomènes parasites de désexcitation non radiative sont inexistant ce qui est lié à la structure électronique de l'ion Yb^{3+} .

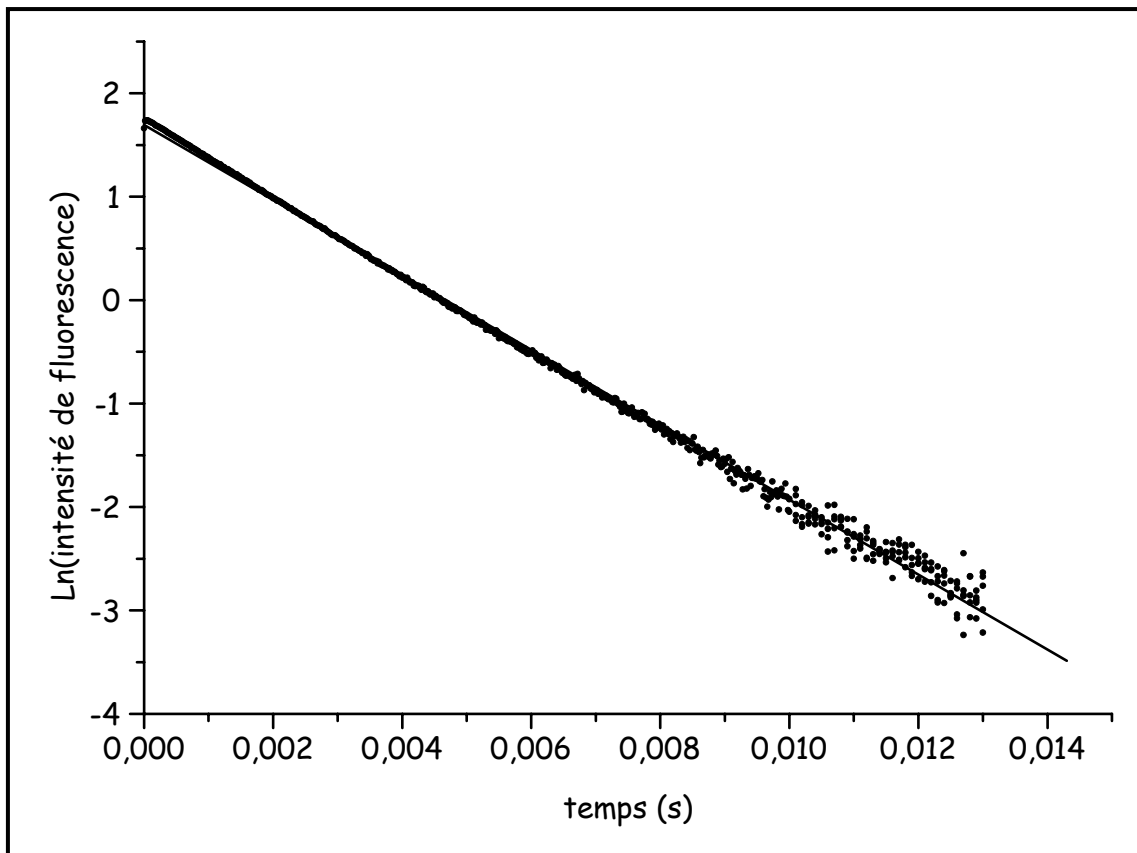


Figure 10: Déclin de fluorescence du GdCOB:Yb à 1030 nm avec la modélisation par une exponentielle décroissante (trait continu).

Cette valeur élevée du temps de vie est favorable car elle témoigne de la capacité du matériau à stocker plus d'énergie qu'un matériau dont le temps de vie serait inférieur.

III-3 Propriétés d'émission du GdCOB:Yb.

III-3-1 Détermination des niveaux d'énergie de l'état fondamental.

Le spectre d'émission enregistré à basse température (20 K) a permis de déterminer la position des sous niveaux Stark de l'état fondamental $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium dans le GdCOB. Le diagramme expérimental a été désommé en modélisant chaque pic d'émission par une gaussienne. Le résultat de cette

détermination est donné sur la Figure 11.

On en déduit les niveaux d'énergie pour les trois types d'environnement Yb1, Yb2 et Yb3. Les niveaux d'énergie pour l'état fondamental et l'état excité du GdCOB:Yb sont regroupés dans le Tableau 2 où figurent aussi les niveaux d'énergie de deux matériaux dopés ytterbium de référence: le YAG:Yb [5] et la fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Yb}$ (noté CFAP) [6].

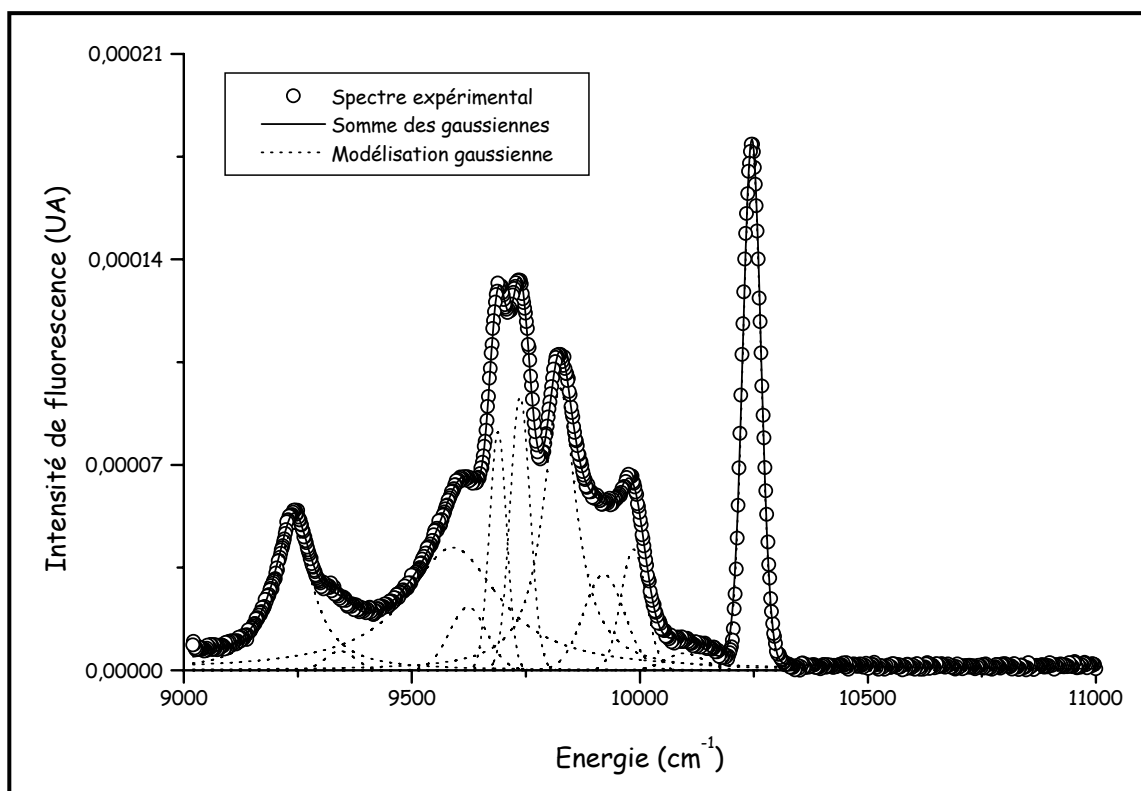


Figure 11: Spectre d'émission à froid du GdCOB:Yb. Désommmation des différentes contributions.

Niveau	GdCOB			YAG[7]	CFAP[6]
	Yb1	Yb2	Yb3		
$^2F_{5/2}$	11089	11150	11026	10679	11069
	10706	10737	10682	10624	
	10246	10261	10240	10327	10178
$^2F_{7/2}$	1003	1003	1003	785	1099
	668	694	688	612	597
	423	437	417	565	409
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0

Tableau 2: Diagramme des niveaux d'énergie du GdCOB:Yb comparé au YAG:Yb et CFAP:Yb.

On constate que l'éclatement du niveau fondamental par le champ cristallin est très fort (1003 cm^{-1}) du même ordre de grandeur que celui de la fluoroapatite. Ce paramètre est très favorable car ce fort champ cristallin induit un recouvrement faible entre l'absorption et l'émission. Par conséquent l'inversion de population nécessaire pour obtenir l'effet laser est faible. Le GdCOB:Yb aura un schéma laser plus proche d'un schéma quasi quatre niveaux que d'un schéma trois niveaux.

III-3-2 Calcul des sections efficaces d'émission en lumière polarisée.

Les spectres d'émission en lumière polarisée sont obtenus sur un échantillon cubique de GdCOB:Yb 7%. Nous avons choisi d'utiliser la méthode de Führtbauer-Ladenburg, bien que nous connaissions le diagramme de niveaux d'énergie de l'ytterbium dans le GdCOB. En effet, la présence de couplage efficace entre les phonons du réseau et les transitions dipolaires électriques peut amener une non réciprocity entre absorption et émission [8]. Nous utiliserons donc la formule donnée au paragraphe II-3-1, en tenant compte des particularités de l'ion ytterbium (par exemple le rapport de branchement vaut 1). Ceci conduit pour une polarisation q donnée à:

$$\sigma_{\text{em}}^q(\lambda) = \frac{3\lambda^5}{8\pi c \tau_{\text{rad}} n_q^2(\lambda)} \frac{I_q(\lambda)}{\int \lambda [I_X(\lambda) + I_Y(\lambda) + I_Z(\lambda)]} \quad \text{Eq. III-2}$$

où τ_{rad} représente le temps de vie, n_q est l'indice de réfraction pour la polarisation q. Cet indice sera calculé en utilisant les équations de Sellmeier du composé non dopé. Enfin I_q représente le spectre de fluorescence pour la polarisation q. Ce spectre a été corrigé de la "fonction d'appareil" due à la détection par l'utilisation d'une lampe calibrée.

Les résultats de ces calculs sont représentés sur la Figure 12. Il apparaît que les sections efficaces d'émission de l'ion ytterbium sont plus faibles que celles de l'ion néodyme, d'un facteur 4 à 5 environ. La polarisation donnant lieu à la section efficace d'émission la plus forte est parallèle à Z. On remarque que la bande de fluorescence de l'ytterbium est très large (125 nm environ). La section efficace d'émission la plus forte est située à la longueur d'onde 1030 nm.

Afin de bien mettre en évidence la forte séparation entre absorption et émission due à un champ cristallin fort, ces deux phénomènes pour la polarisation selon Z sont représentés sur la Figure 13.

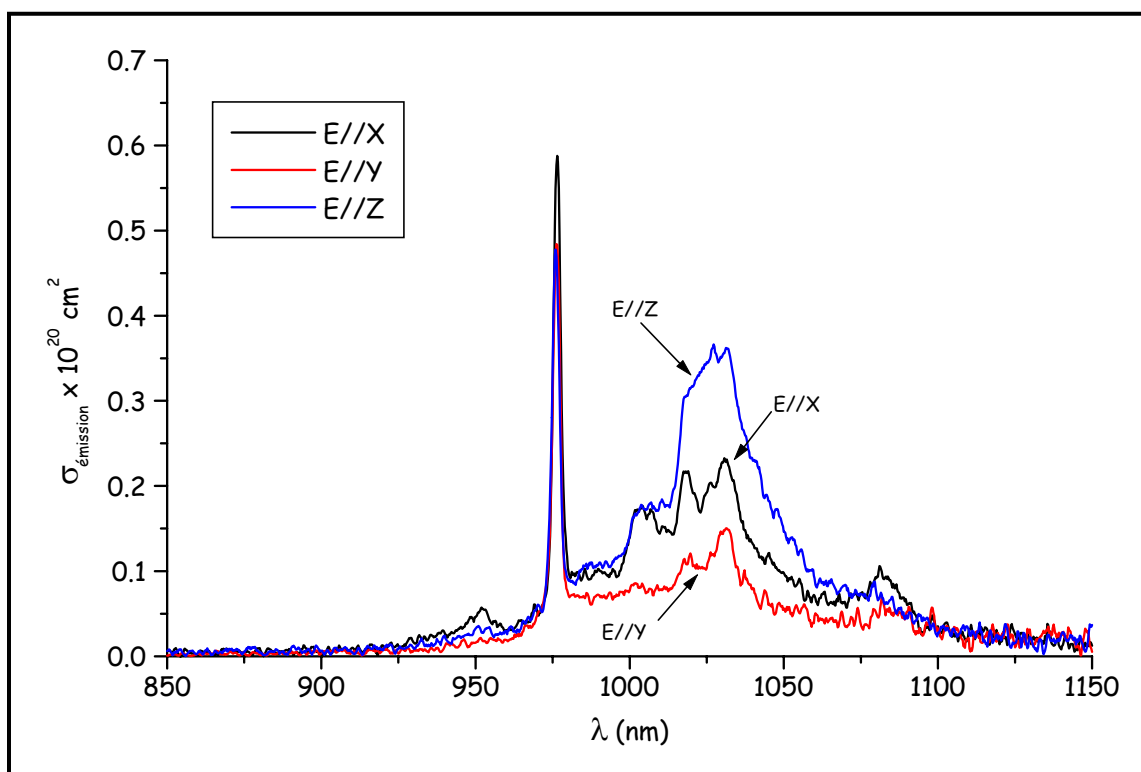


Figure 12: Section efficace d'émission en lumière polarisée de l'ion ytterbium dans la matrice GdCOB.

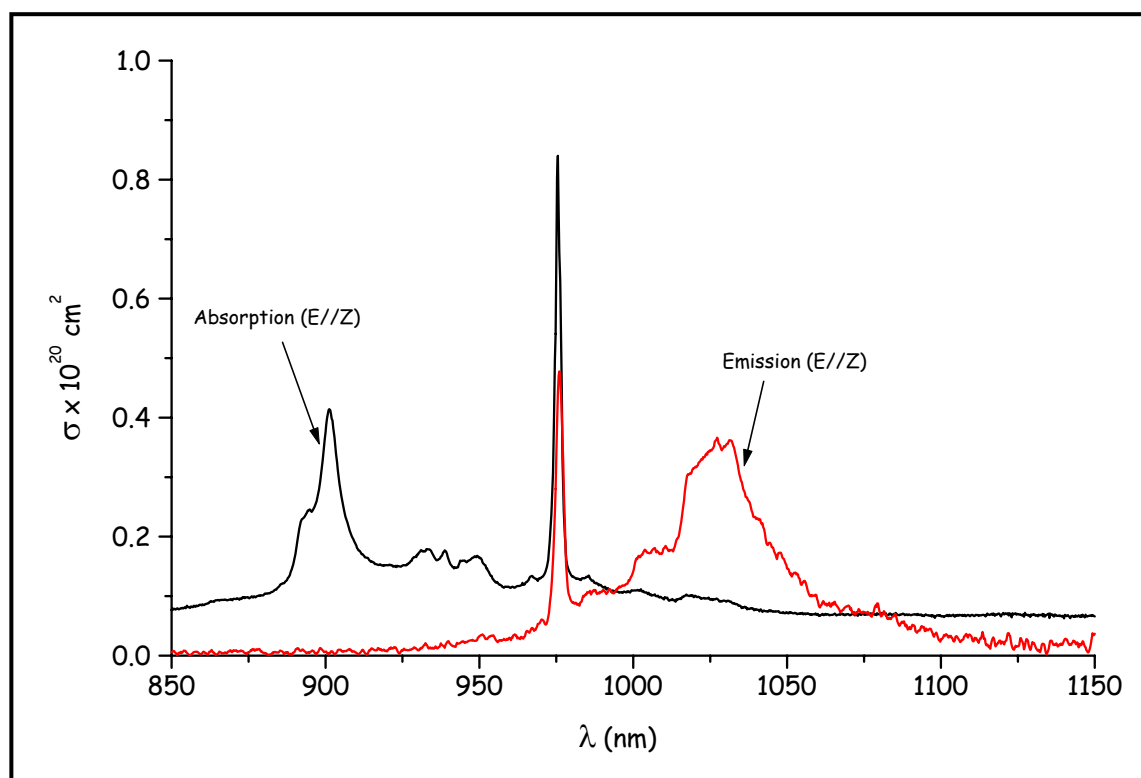


Figure 13: Recouvrement entre absorption et émission pour le GdCOB:Yb.

III-4 Propriétés laser du GdCOB:Yb.

Les spectres d'absorption et d'émission du GdCOB:Yb permettent de déduire certains paramètres caractérisant l'effet laser potentiel dans cette matrice. Ces paramètres permettront de situer la matrice GdCOB par rapport à d'autres matrices de référence qui ont déjà donné lieu à un effet laser de l'ytterbium.

Nous présenterons ensuite les résultats des tests laser en pompage saphir dopé au titane au Laboratoire. Enfin, nous mettrons en évidence les propriétés pouvant combiner à la fois l'effet laser et les caractéristiques non linéaires du matériau pour donner lieu à l'autodoublage de fréquence.

III-4-1 Paramètres laser du GdCOB:Yb.

A) Fraction de population dans l'état excité.

Considérons le diagramme d'énergie de l'ytterbium dans le cas général mettant en jeu les sous-niveaux Stark (voir Figure 14).

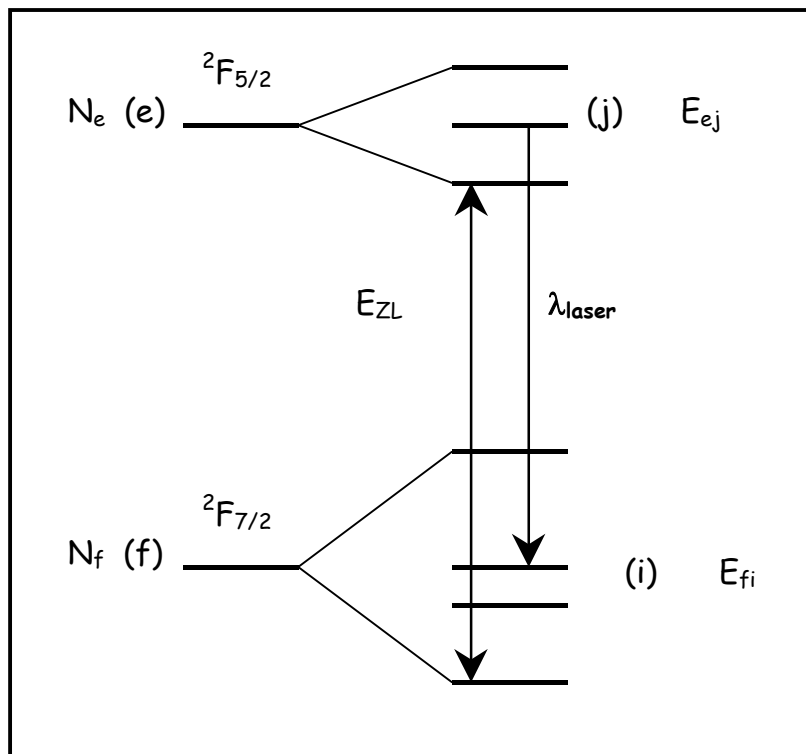


Figure 14: Schéma simplifié des composantes Stark mises en jeu lors de la transition laser.

Nous définissons N_e et N_f comme les populations en Yb^{3+} du niveau excité e (niveau $^2F_{5/2}$ dans le cas de l'ytterbium) et du niveau fondamental f (niveau $^2F_{7/2}$ dans le cas de l'ytterbium). Le paramètre $\beta = N_e / (N_e + N_f)$ représente la fraction de population dans l'état excité. E_{fi} et E_{ej} sont respectivement les énergies du sous niveau i de l'état fondamental et j de l'état excité et E_{ZL} désigne l'énergie de la transition zero line (transition entre les sous niveaux fondamentaux des deux niveaux d'énergie de l'ytterbium).

Considérons la transition à partir d'un sous niveau j de l'état émetteur (e) vers un sous niveau i de l'état fondamental (f). Par équilibre thermique, les fractions de population de chaque sous niveau, données par la statistique de Boltzmann, sont maintenues constantes. Elles sont décrites par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} f_i &= \frac{\exp(-E_{fi}/kT)}{Z_f} \\ f_j &= \frac{\exp(-(E_{ej} - E_{ZL})/kT)}{Z_e} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-3}$$

Avec

$$\begin{aligned} Z_f &= \sum_i d_i \exp\left(-\frac{E_{fi}}{kT}\right) \\ Z_e &= \sum_j d_j \exp\left(-\frac{E_{ej} - E_{ZL}}{kT}\right) \end{aligned} \quad \text{Eq. III-4}$$

où Z_f et Z_e sont respectivement les fonctions de partition de l'état fondamental et excité et E_{fi} , E_{ej} et E_{ZL} sont représentés sur la Figure 14. Les populations des sous niveaux i et j sont alors données par $n_i = f_i N_f$ et $n_j = f_j N_e$ où N_e et N_f désignent respectivement les populations des multiplets excité et fondamental.

Pour observer un effet laser entre les sous niveaux i et j, la population du niveau émetteur n_j doit être supérieure à celle du niveau terminal n_i . Par conséquent, la relation suivante doit être vérifiée:

$$\Delta N = f_j N_e - f_i N_f > 0$$

En utilisant le fait que $N_f + N_e = N_t$ (où N_t est la concentration totale en ions dopants) et les relations précédentes, la fraction de population minimale notée β_{\min} pour atteindre le seuil ($n_i = n_j$), est donnée par l'expression:

$$\beta_{\min} = \left(\frac{N_e}{N_e + N_f} \right)_{n_i = n_j} = \frac{f_i}{f_i + f_j} = \frac{1}{1 + \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad \text{Eq. III-5}$$

$$\text{où } \Delta E = E_{ZL} - (E_{ej} - E_{fi})$$

Notons que plus la valeur de ΔE est grande (ce qui correspond à une longueur d'onde de l'émission laser élevée), plus β_{\min} est faible et plus l'oscillation laser est facilitée.

B) Section efficace de gain.

Comme nous l'avons déjà défini au paragraphe II-4 relatif à l'émission laser du néodyme selon un schéma laser pseudo quatre niveaux, le calcul de la section efficace de gain définie par:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{Eq. III-6}$$

est utile pour estimer les longueurs d'ondes possibles de l'émission laser. Pour une longueur d'onde donnée et pour une fraction de population dans l'état excité β fixée, les longueurs d'onde ayant une section efficace de gain positive seront susceptibles d'être observées dans une émission laser. Les calculs ont été réalisés pour différentes valeurs de β en utilisant les sections efficaces d'émission et d'absorption calculées précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure 15.

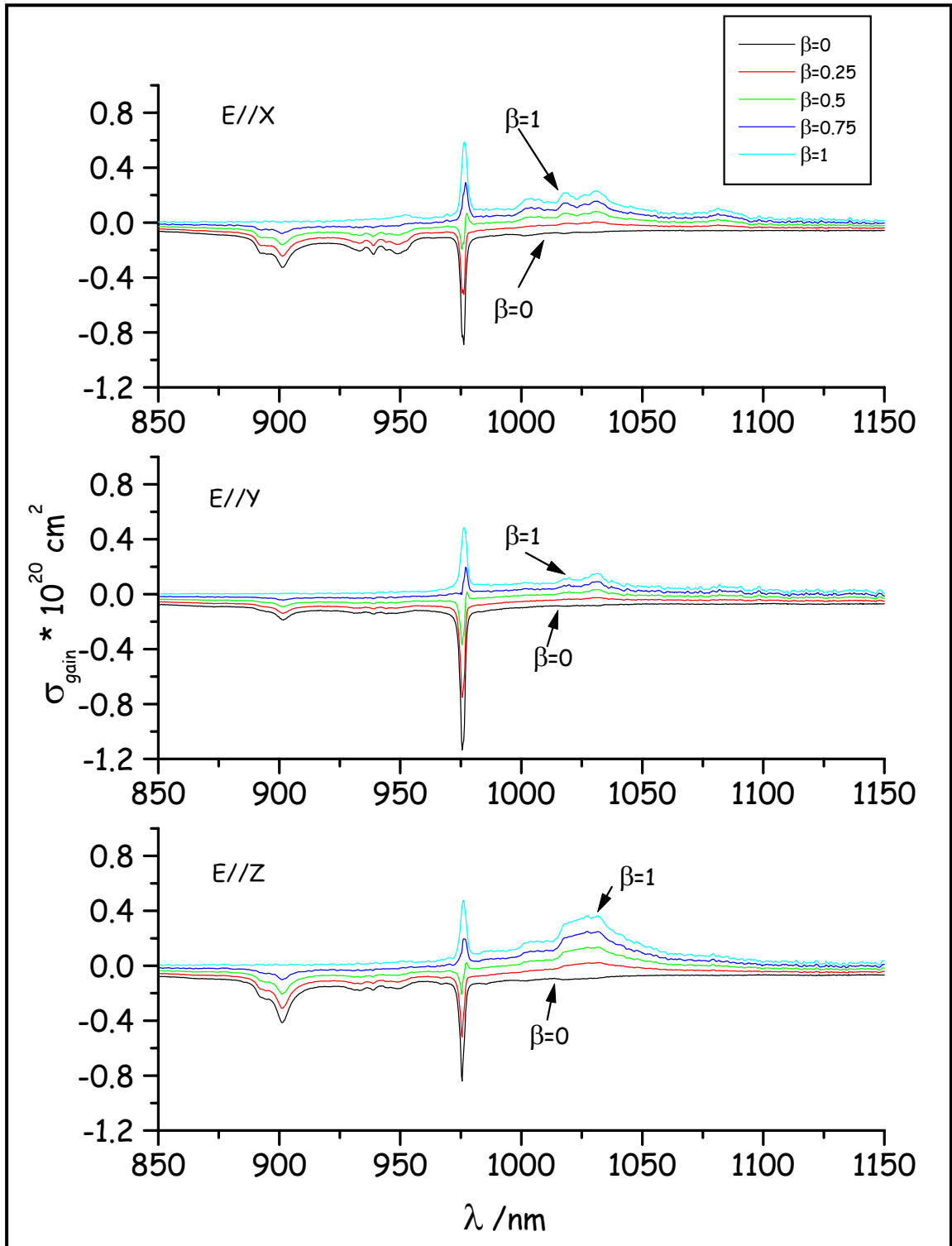


Figure 15: Section efficace de gain en lumière polarisée calculées pour différentes valeurs du taux d'inversion β .

La section efficace de gain la plus importante est obtenue pour une polarisation parallèle à Z. On en déduit que les longueurs d'émission pouvant donner lieu à un effet laser se situent entre 1000 et 1100 nm.

Ces deux paramètres (β_{\min} et σ_g) servent donc à évaluer les conditions requises pour atteindre le seuil de l'émission laser. D'autres caractéristiques doivent cependant être prises en compte pour évaluer le potentiel laser d'un matériau dopé par l'ion ytterbium. Ce sont: le rendement quantique R_Q , l'intensité de saturation I_{sat} et l'intensité minimale de pompe absorbée I_{\min} [4], que nous définissons ci après.

C) Rendement quantique R_Q .

Le rendement quantique caractérise le rapport du nombre de photons émis à la longueur d'onde laser sur le nombre d'ions portés dans l'état supérieur de la transition laser. Il est défini par:

$$R_Q = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad \text{Eq. III- 7}$$

où τ_{exp} désigne le temps de vie mesuré à la longueur d'onde laser et τ_{rad} désigne le temps de vie calculé par l' Eq. III-1.

Plus le rendement quantique est élevé et plus l'énergie thermique déposée sur le barreau laser est limitée, favorisant ainsi de bonnes performances. Dans le cas du GdCOB:Yb, le rendement quantique est de 96% (il est de 14% pour le GdCOB:Nd).

D) Intensité de saturation I_{sat} .

Dans le cas des lasers dopés ytterbium, le pompage optique se produit directement dans le niveau émetteur et comme son temps de vie est long, il est relativement facile de saturer l'absorption. Les ions n'ont pas le temps de relaxer vers le niveau fondamental et il existe une intensité de saturation de la pompe notée I_{sat} , qui caractérise l'aptitude à rendre le matériau transparent à la longueur d'onde de pompe. L'intensité de saturation est donnée par la formule suivante:

$$I_{\text{sat}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{abs}}(\lambda_p) \tau_{\text{exp}}} \quad \text{Eq. III- 8}$$

avec h la constante de Planck (en Js), c la vitesse de la lumière dans le vide (en cm s^{-1}), $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)$ désigne la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe (en cm^2) et τ_{exp} est le temps de vie radiatif mesuré (en s) du niveau émetteur. Cette intensité de saturation s'exprime en $\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ou W cm^{-2} .

E) Intensité minimale de pompe absorbée I_{\min} .

L'intensité minimale de pompe qui doit être absorbée pour atteindre le seuil laser dans les matériaux peu dopés est donnée par:

$$I_{\min} = \beta_{\min} I_{\text{sat}}$$

Ce paramètre dépend à la fois des longueurs d'onde de pompe et d'émission laser alors que l'intensité de saturation ne dépend que de la longueur d'onde de pompe.

Les paramètres I_{sat} et I_{\min} caractérisent un type de fonctionnement laser:

Une intensité minimale I_{\min} faible correspond à un seuil bas mais également à une intensité de saturation faible donc à des énergies extraites limitées.

Une intensité de saturation élevée conduit à un laser nécessitant une forte puissance au seuil et pouvant émettre de fortes énergies.

F) Paramètres laser du GdCOB:Yb

Nous présentons dans le Tableau 3 l'ensemble des paramètres laser du GdCOB:Yb et du YCOB:Yb [9] que nous comparons aux valeurs dans des cristaux laser connus: le YAG et des apatites. Ces apatites sont la fluoroapatite au calcium notée CFAP ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), la fluoroapatite au strontium notée SFAP ($\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), des fluoroapatites mixtes strontium/calcium notées C_4SFAP ($\text{Ca}_4\text{Sr}(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et $\text{C}_3\text{S}_2\text{FAP}$ ($\text{Ca}_3\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et une fluoroapatite au vanadium notée SVAP ($\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$). De plus nous y avons ajouté un matériau récent non linéaire le fluoroborate de calcium et de baryum BCBF (BaCaBO_3F) qui peut être dopé par l'ion ytterbium [10] ainsi que le YAB:Yb ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{Yb}$) qui est aussi un matériau non linéaire laser très intéressant. Tous les paramètres concernant les apatites sont extraits de la publication de Payne et al [11].

Soulignons que la fluoroapatite notée SFAP dopé ytterbium est le matériau retenu pour réaliser le projet Mercury [12]. C'est un système laser pompé par diode dont les objectifs sont d'atteindre une efficacité de 10% cadencé à 10 Hz avec des impulsions inférieures à 10 ns et une énergie de 100 J par impulsion.

Cristal	λ_{pompe} (nm)	$\Delta\lambda_{pompe}$ (nm)	τ_{rad} (ms)	Zero line (nm)	σ_{abs} $\times 10^{-20}$ cm^2	σ_{em} $\times 10^{-20}$ cm^2	λ_{em} (nm)	I_{sat} (kW cm^{-2})	β_{min}	I_{min} (kW cm^{-2})
GdCOB	901,4	9,6	2,7	976	0,4	0,36	1032	20,4	0,060	1,22
						0,14	1052	20,4	0,025	0,52
						0,07	1082	20,4	0,007	0,15
	976	2,6	2,7	976	0,87	0,36	1032	8,7	0,060	0,52
						0,14	1052	8,7	0,025	0,22
						0,07	1082	8,7	0,007	0,06
YCOB	976,6	4	2,28	976	0,9	0,36	1085	10	0,007	0,07
						0,76	1031	10	0,066	0,66
YAG[4]	942	18	1,08	968,3	0,8	2,03	1031	27,9	0,055	1,53
CFAP	905	2,4	1,08	981	10	5,9	1043	2,9	0,046	0,132
SFAP	900	3,7	1,26		8,6	7,3		2,1	0,043	0,09
C ₄ SFAP	900	10	0,90		2,0	3,6	1046	12,0	0,044	0,53
C ₃ S ₂ FAP	900	11,8	1,06		3,8	3,8	1046	5,5	0,042	0,23
SVAP	900	4	0,59		7,5	13,1	1044	4,9	0,047	0,23
YAB[13]	975	18	0,6	981	3,4	0,8	1040	8,8	0,044	0,39
BCBF	912	19	1,17	982	1,1	1,3	1034	17	0,097	1,064

Tableau 3: Paramètres laser de monocristaux dopés ytterbium.

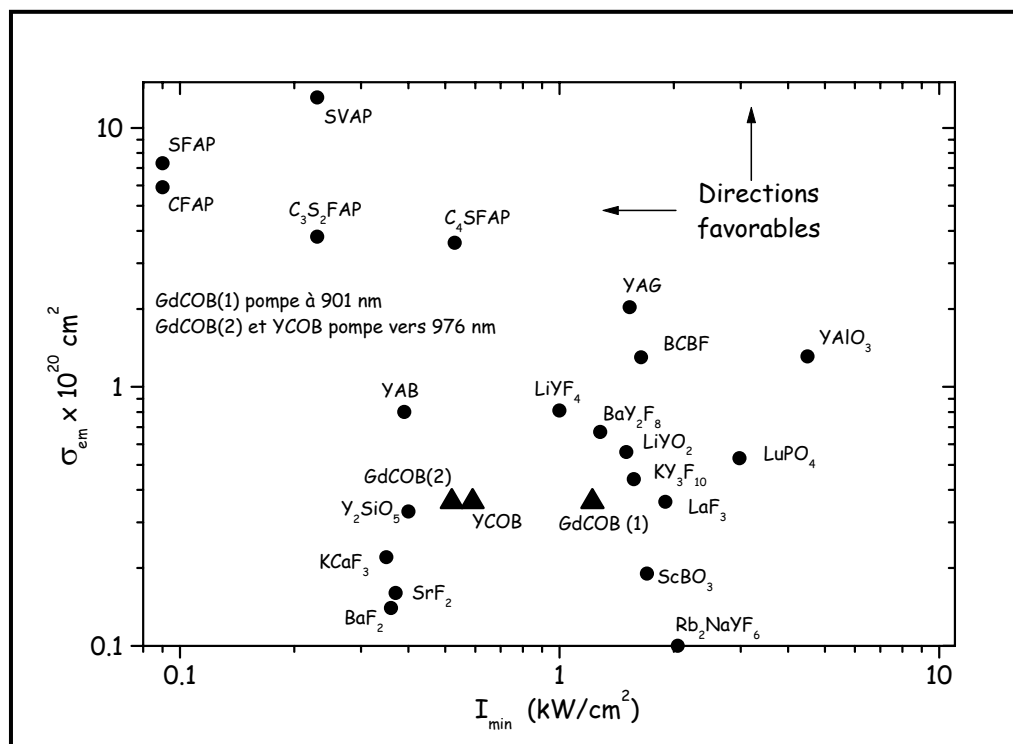


Figure 16: Figure de mérite de différents matériaux dopés ytterbium.

L. DeLoach et al ont proposé [4], d'utiliser conjointement les paramètres I_{\min} et la section efficace d'émission à la longueur d'onde laser pour évaluer l'efficacité d'un milieu laser dopé ytterbium. Dans ce cas, une section efficace d'émission importante à la longueur d'onde de l'émission laser et un paramètre I_{\min} faible sont favorables. Ces critères permettent de minimiser le seuil de l'oscillation laser et d'obtenir les meilleures propriétés d'amplification pour une impulsion courte. Différents matériaux dopés ytterbium sont regroupés sur la Figure 16 selon ces critères.

On constate que les apatites sont sans conteste supérieures aux autres matériaux. Le GdCOB se situe favorablement par rapport au YAG par exemple en ce qui concerne le paramètre I_{\min} . Par ailleurs on peut constater l'intérêt de pomper le matériau à 976 nm plutôt qu'à 901 nm. Si on compare GdCOB et YCOB, ces deux matériaux, lorsqu'ils sont pompés vers 976nm, présentent les mêmes paramètres laser avec un léger avantage pour le GdCOB. Nous n'avons malheureusement pas pu étudier les propriétés laser du GdCOB en pompage saphir titane à 976 nm car la puissance de pompe du laser saphir dopé au titane disponible au Laboratoire était trop faible.

III-4-2 Tests laser infrarouge du GdCOB:Yb.

Compte tenu des valeurs des paramètres laser évalués pour le GdCOB:Yb, des tests laser ont été réalisés.

Nous avons utilisé des monocristaux dopés par 7% d'ytterbium ($3,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³) et 15% d'ytterbium ($6,6 \cdot 10^{20}$ ions/cm³). La longueur des échantillons est de 8 mm et 6 mm respectivement. Les échantillons sont traités antireflet à 1030 et 515 nm. La direction de propagation du faisceau de pompe est Y. Compte tenu des performances du laser Saphir dopé au titane dont nous disposons au Laboratoire, nous avons choisi de pomper nos cristaux vers 901 nm.

Dans une première série d'expériences nous avons utilisé une cavité concave plan (cf Figure 17). Le miroir d'entrée a un rayon de courbure de 50 mm. Sa transmission à la longueur d'onde de pompe est de 75% (ce qui est assez faible) et sa réflectivité est de 99,9% dans le domaine 1030-1080 nm. Les miroirs de sortie plans ont des réflectivités à 1064 nm de 99,9%; 98%; 96% et 90%. Une lentille de distance focale 88,3 mm focalise le faisceau de pompe sur le cristal. La longueur de la cavité est de l'ordre de 4,7 cm afin d'obtenir un waist de faible dimension. Le cristal est placé à quelques millimètres du miroir de sortie.

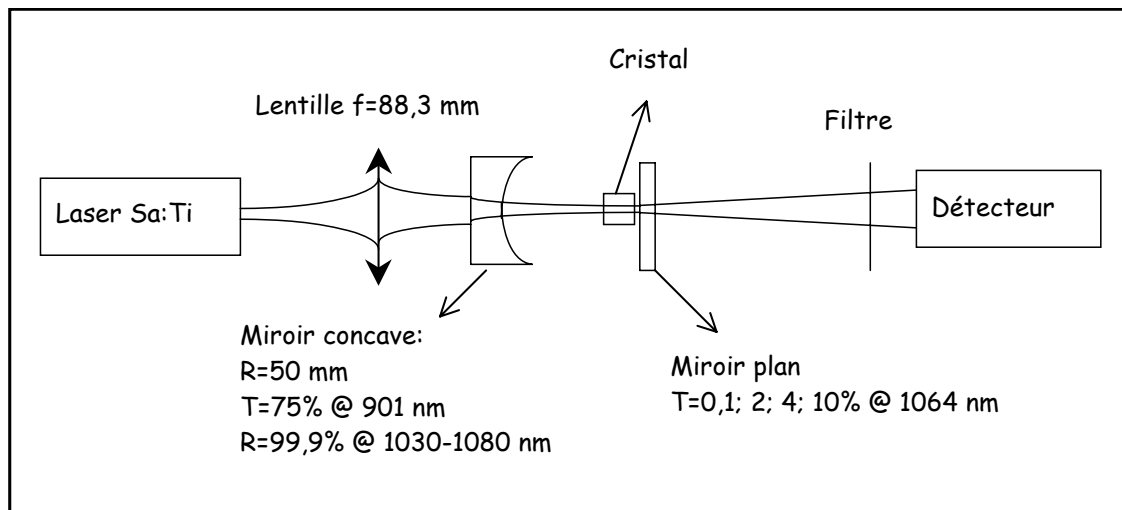


Figure 17: Schéma de la cavité utilisée pour les premiers essais laser du $GdCOB:Yb$ dopé 7% et 15%.

L'absorption des deux cristaux à la longueur d'onde de pompe est d'environ 60%. En conséquence, dans toute cette série de tests laser nous avons mesuré la réflectivité des miroirs de sortie à la longueur de pompe et nous en avons tenu compte dans le calcul de la puissance absorbée (deux passages dans le cristal). Pour les deux échantillons, l'émission laser a été observée avec une polarisation selon Z. Les cristaux étaient refroidis à 15°C grâce à un élément Peltier. Si le refroidissement n'est pas nécessaire pour observer l'effet laser, il améliore les performances. La polarisation de l'émission laser est cohérente avec les spectres d'émission observés. Les résultats pour les deux cristaux sont donnés sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Lorsque le cristal est soumis à l'action de la pompe vers 901 nm, une forte fluorescence verte est observée. La longueur d'onde de cette fluorescence est de 533,3 nm. Lorsque le cristal est placé dans la cavité laser, l'intensité de cette fluorescence diminue fortement dès que l'émission stimulée devient prépondérante. L'origine de cette fluorescence n'a pas pu être clairement élucidé. Deux hypothèses peuvent être émises. Tout d'abord de l'erbium peut être présent en tant qu'impureté. L'ytterbium peut transférer son énergie via une relaxation croisée à l'erbium et celui-ci par "up-conversion" donner lieu à une émission verte. La deuxième hypothèse, avancée par une équipe australienne, est celle de la luminescence coopérative entre deux ions ytterbium [9].

Le seuil d'émission laser augmente avec la transmission du miroir de sortie. Nous avons constaté que la longueur d'onde de l'émission laser varie en fonction de la transmission du miroir de sortie. Ainsi l'émission laser n'est pas observée à la longueur d'onde pour laquelle la section efficace d'émission est la plus élevée. En

-
- [1] R.M. Kolbas, N.G. Anderson, W.D. Laidig, Y. Shin, Y.C. Lo, K.Y. Hsieh, Y.J. Yang
"Strained layer InGaAs-GaAs-AlGaAs photopumped and current injection lasers"
IEEE J. Quantum Electron. **24** 1605-1613 (1988).
- [2] D.P. Bour, D.P. Gilbert, K.B. Fabian, J.P. Bednarz, M. Ettenberg
"Low degradation rate in strained InGaAs/AlGaAs single quantum well lasers"
IEEE Photon. Technol. Lett. **2** 173-174 (1990).
- [3] R.D. Peacock
"The intensities of lanthanides $f \leftarrow f$ transitions"
Structure and bonding (1973) 83.
- [4] L.D. Deloach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke
"Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications"
IEEE J. of Quant. El. **29** (4) 1179-1191 (1993).
- [5] P. Lacovara, C.A. Wang, H.K. Choi, R.L. Aggarwal, T.Y. Fan
"Room temperature diode pumped Yb:YAG laser"
Opt. Lett. **16** 1089-1092 (1991).
- [6] L.D. Deloach, S.A. Payne, W.L. Kway, J.B. Tassano, S.N. Dixit, W.F. Krupke
"Vibrational structure in the emission spectra of Yb^{3+} doped apatite crystals"
J. of Luminescence **62** 85-94 (1994)
- [7] T.Y. Fan
"Quasi three level lasers"
Solid State Lasers: New developments and applications 189-203
Plenum Press New York (1993)
- [8] B.F. Aull, H.P. Jenssen
"Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in non reciprocity of absorption and stimulated emission cross sections"
IEEE J. of Quant. Electron. **18** (5) 925-930 (1982).
- [9] P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, H. Zhang, X. Meng
"Spectral characterisation and diode-pumped laser performance of Yb:YCOB"
ASSL Boston Technical Digest, ME14 151-153 (1999)
- [10] K.I. Schaffers, L.D. Deloach, S.A. Payne
"Crystal growth, frequency doubling, and infrared laser performance of $\text{Yb}^{3+}:\text{BaCaBO}_3\text{F}$ "
IEEE J. Quant. Electron. **32** (5) 741-748 (1996).
- [11] S.A. Payne, L.D. DeLoach, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano, W.F. Krupke, B.H.T. Chai, G. Loutts
"Ytterbium doped apatite-structure crystals: a new class of laser materials"
J. Appl. Phys. **76**(1) 497-503 (1994).

[12] C. Marshall, C. Bibeau, A. Bayramian, R. Beach, C. Ebberts, M. Emanuel B. Freitas, S. Fulkerson, E. Honea, B. Krupke, J. Lawson, C. Orth, S. Payne, C. Petty, H. Powell, K. Schaffer, J. Skidmore, L. Smith, S. Sutton, S. Telford

"Next-generation Laser for inertial confinement fusion"

OSA Trends in Optics and Photonics TOPS Vol 19, Advanced Solid State Laser, W.R. Bosenberg and M.M. Fejer Eds pp 318-325 (1998).

[13] P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper

"Highly efficient diode-pumped ytterbium doped yttrium aluminum borate laser"

ASSL Boston Postdead line paper 15 (1999).

effet, il faut prendre en compte les phénomènes de réabsorption. Lorsque les pertes dues au miroir de sortie sont faibles, la longueur d'onde de l'émission laser observée est de 1082 nm. En effet, comme le coefficient de réflexion est élevé, le nombre d'allers et retours dans la cavité est grand et les pertes dues à la réabsorption sont élevées. L'émission laser se fera donc pour une longueur d'onde où la réabsorption est faible. Plus les pertes augmentent et plus la longueur d'onde se décale vers les courtes longueurs d'onde (jusque vers 1032 nm). Si le coefficient de transmission augmente, le nombre d'allers et retours dans la cavité diminue: l'émission laser peut se faire à des longueurs d'onde où la réabsorption est plus grande (section efficace d'émission plus élevée). Les niveaux Stark impliqués dans l'émission laser sont représentés sur la Figure 1.

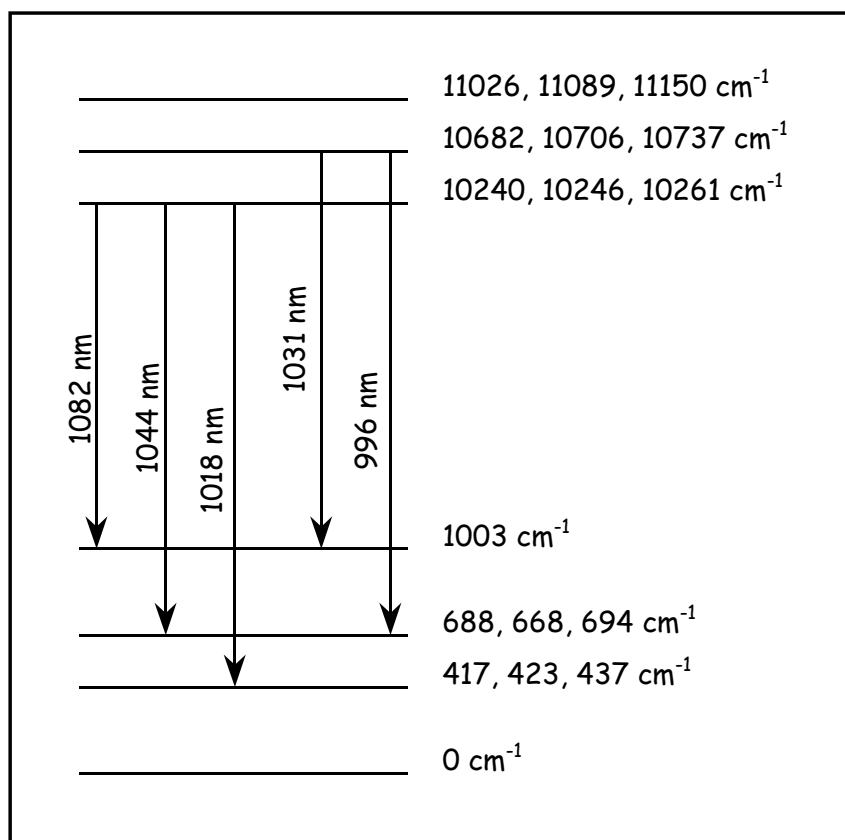


Figure 1: Niveaux Stark mis en jeu pour les différentes longueurs d'onde de l'émission laser.

Les rendements différentiels, les seuils laser et la longueur d'onde de l'émission laser sont regroupés dans le Tableau 1.

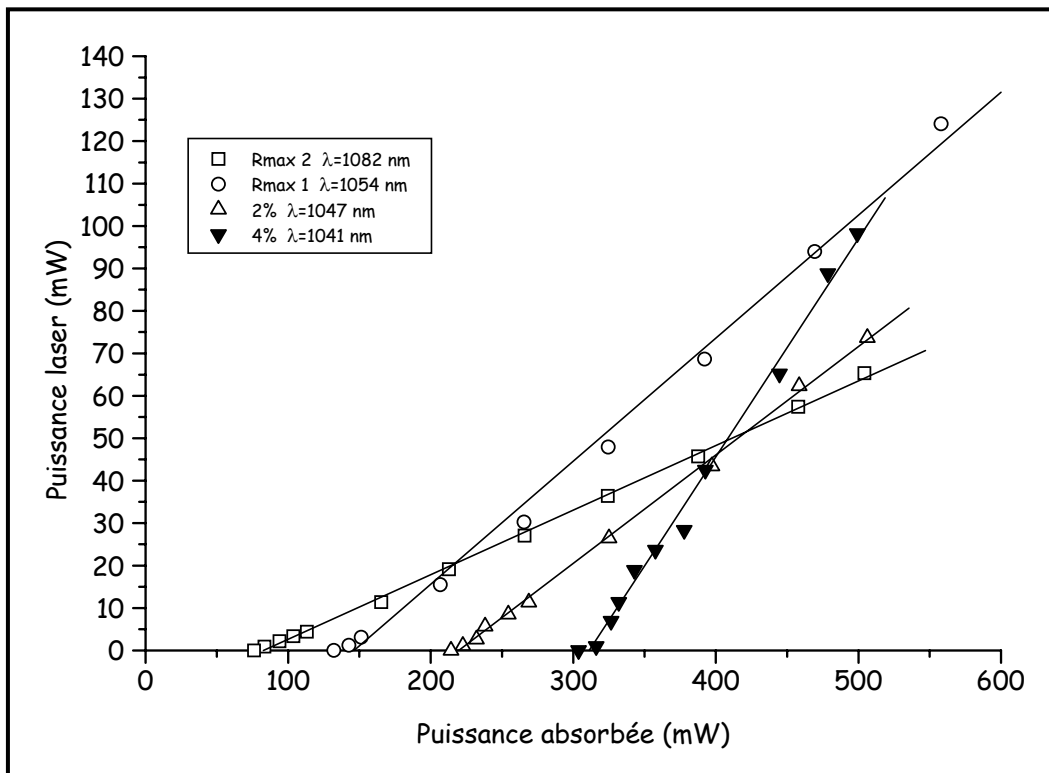
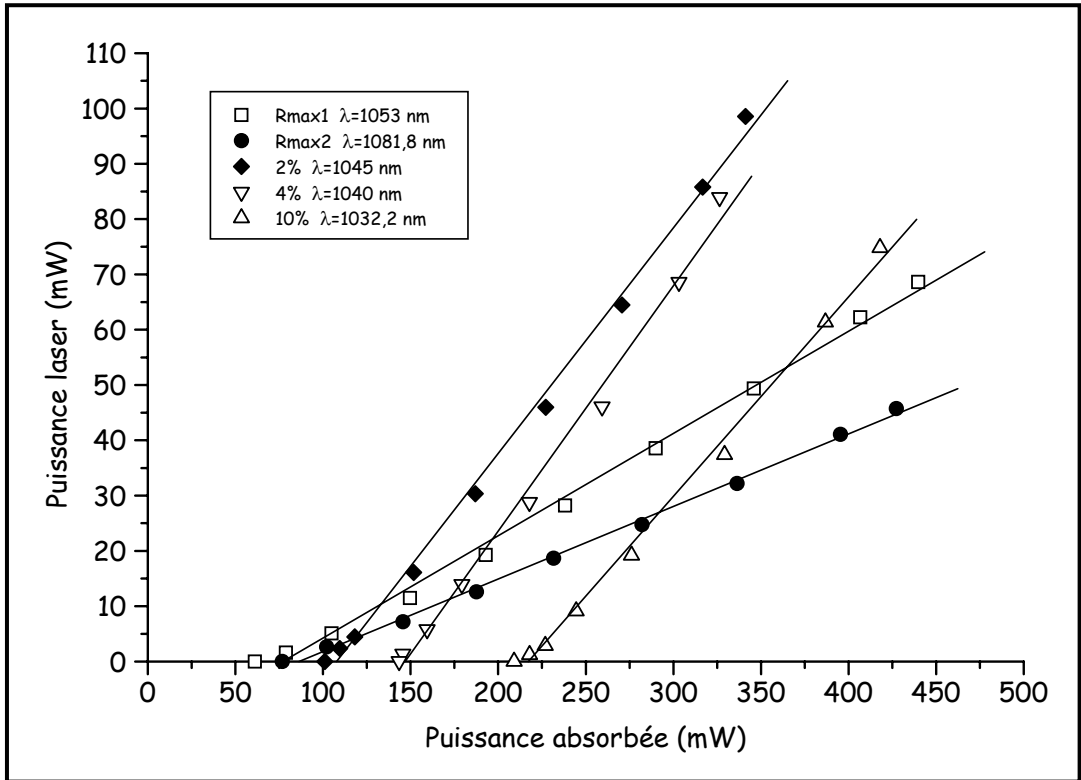


Figure 2: Puissance laser du GdCOB:Yb 7% (en haut) et GdCOB:Yb 15% (en bas) en fonction de la puissance absorbée.

Longueur	Dopage / ions.cm ⁻³	Transmission du miroir de sortie	λ laser/nm	Rendement différentiel %	Seuil /mW
8 mm	3,2.10 ²⁰	HR1	1053	18,5	61
		HR2	1081,8	13,1	77
		2	1045	40,8	101
		4	1040	44,3	143,5
		10	1032,2	36,1	209
6 mm	6,6.10 ²⁰	HR1	1054	29	132
		HR2	1082	15,2	76,1
		2	1047	25,5	214
		4	1041	51,4	304

Tableau 1: Performances laser du GdCOB:Yb en cavité concave plan.

Le cristal le plus dopé présente les meilleures performances (rendement différentiel et puissance extraite). C'est également un point favorable pour un pompage par diode laser. En effet, pour ce mode de pompage, l'adaptation des waists de la cavité et du faisceau de pompe ne peut se faire que sur les premiers millimètres du cristal. Plus le taux de dopage est élevé et meilleure est l'absorption.

Optimisation de la longueur du cristal.

Le GdCOB:Yb, en raison du fort éclatement du niveau fondamental ²F_{7/2} présente un schéma laser pseudo quatre niveaux. Par conséquent, il existe une longueur optimale du cristal qui est en première approximation prise égale à l'inverse du coefficient d'absorption à la longueur d'onde de pompe [1]. Les coefficients à la longueur de pompe de 901,4 nm et de 976 nm et les longueurs correspondantes sont données dans le Tableau 2.

$\lambda_{\text{pompe}} / \text{nm}$	GdCOB:Yb 7%		GdCOB:Yb 15%	
	k /cm ⁻¹	L /mm	k /cm ⁻¹	L /mm
901,4	1,22	8,2	2,51	4
976	3,55	2,8	7,33	1,4

Tableau 2: Evaluation de la longueur optimale pour deux concentrations en Yb.

On constate que pour le cristal dopé 7% en ytterbium, nous sommes proches de la longueur optimale alors que, pour le cristal le plus fortement dopé nous sommes au delà de cette longueur. Par conséquent, on s'attend à des phénomènes

de réabsorption pour le cristal dopé à 15% en ytterbium.

Afin de vérifier cette hypothèse, un deuxième cristal dopé par 15% en ions ytterbium de 3 mm d'épaisseur a été taillé selon la même configuration et traité antireflet. Les deux échantillons ont ensuite été testés dans les mêmes conditions (cavité décrite précédemment avec un miroir de transmission 2% en sortie). Le résultat des tests laser est représenté sur la Figure 3.

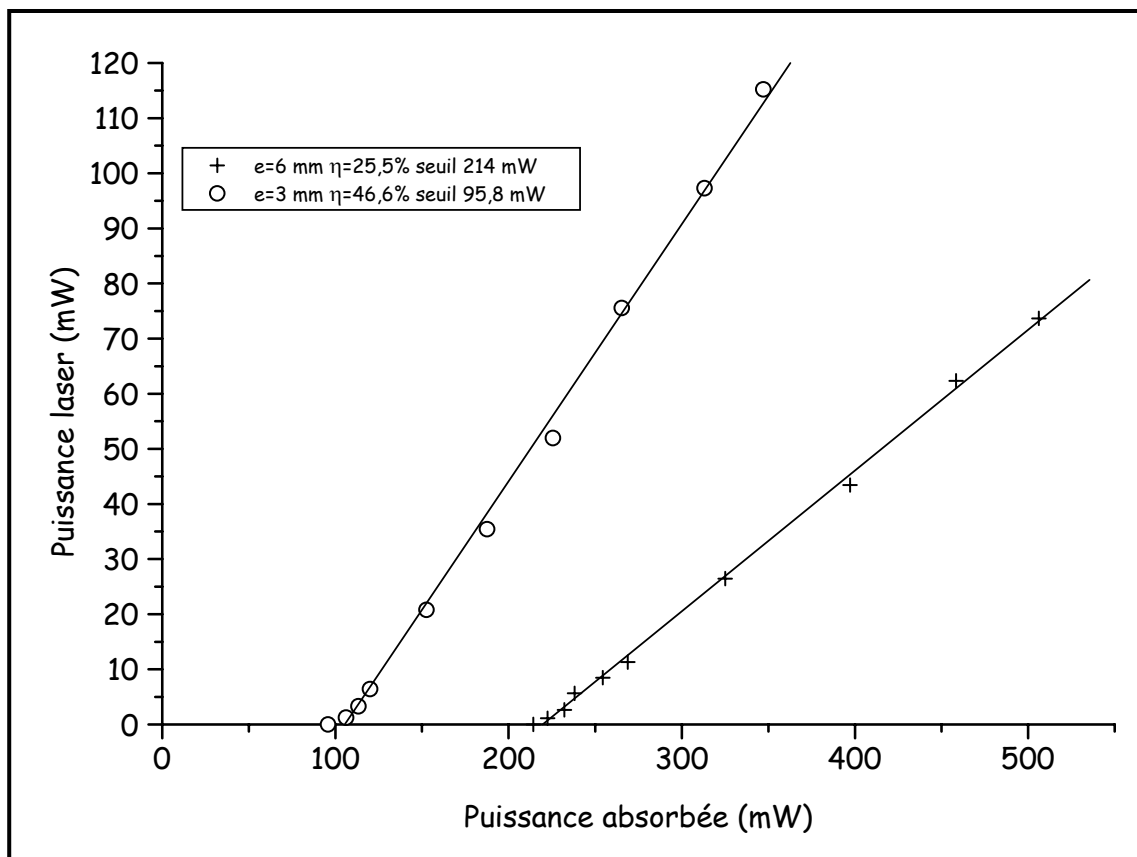


Figure 3: Tests laser sur le GdCOB:Yb 15% montrant l'effet de la réabsorption.

Ces résultats démontrent clairement l'effet de la réabsorption. Le seuil de l'émission laser est divisé par deux et le rendement différentiel est presque multiplié par deux pour l'échantillon de longueur optimale.

Une deuxième série d'essais a été entreprise avec ce cristal de 3 mm afin de se rapprocher des conditions optimales. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une cavité plan concave (cf Figure 4). Le miroir d'entrée a une transmission de 86,7 % à 901,4 nm. La réflectivité est de 99,9% sur la gamme 1030-1090 nm. Les miroirs de sortie ont un rayon de courbure de 100 mm avec des transmissions à 1064 nm de 0,1%; 1% (2,4%); 2% (3,2%); 5% (8%); 8%. Entre parenthèses nous avons indiqué les transmissions mesurées à 1064 nm. Les autres données sont celles fournies par le constructeur. Le faisceau de pompe est focalisé à l'entrée du cristal par une lentille de distance focale 100 mm. La longueur de la cavité est de 9,5 mm afin d'obtenir un waist de petite dimension. Le cristal est proche du miroir d'entrée (environ 1 à 2 mm).

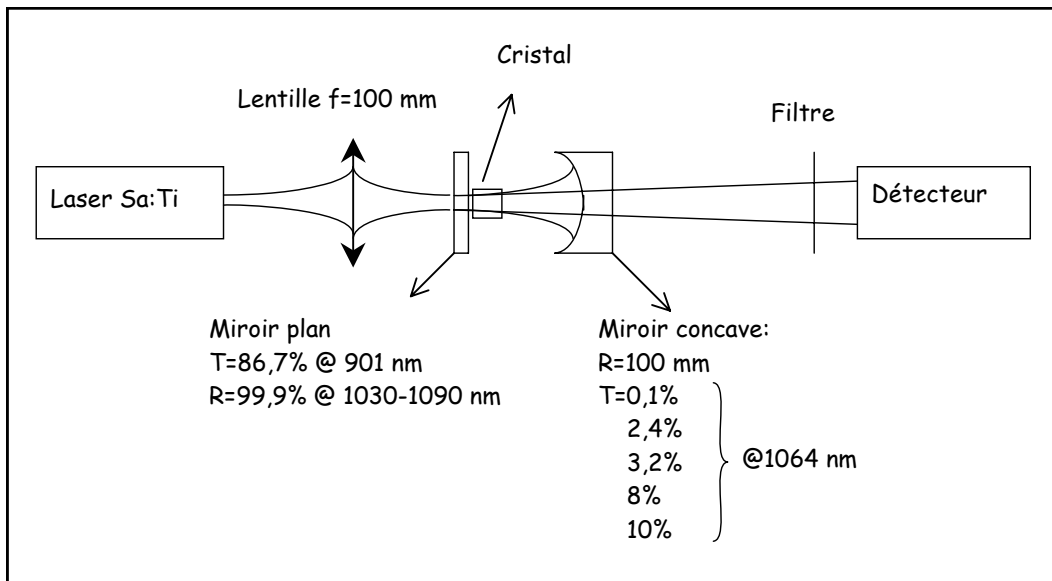


Figure 4: Schéma de la cavité ayant permis d'obtenir les meilleures performances laser.

Les performances laser sont représentées sur la Figure 5. Le seuil d'émission laser ainsi que le rendement différentiel avec la longueur d'onde d'émission laser sont donnés dans le Tableau 3. Le meilleur rendement différentiel obtenu est de 58,8% avec un miroir de 1% de transmission. Le seuil de l'émission laser se situe à 40 mW.

Transmission du miroir	$\lambda_{\text{laser}} / \text{nm}$	Rendement différentiel %	Seuil (mW)
0,1	1081,1	17	11
1	1056	58,8	40
2	1052	53,3	127
5	1041	41,8	166
8	1033	44,6	97

Tableau 3: Performances laser du GdCOB:Yb 15% d'épaisseur 3 mm.

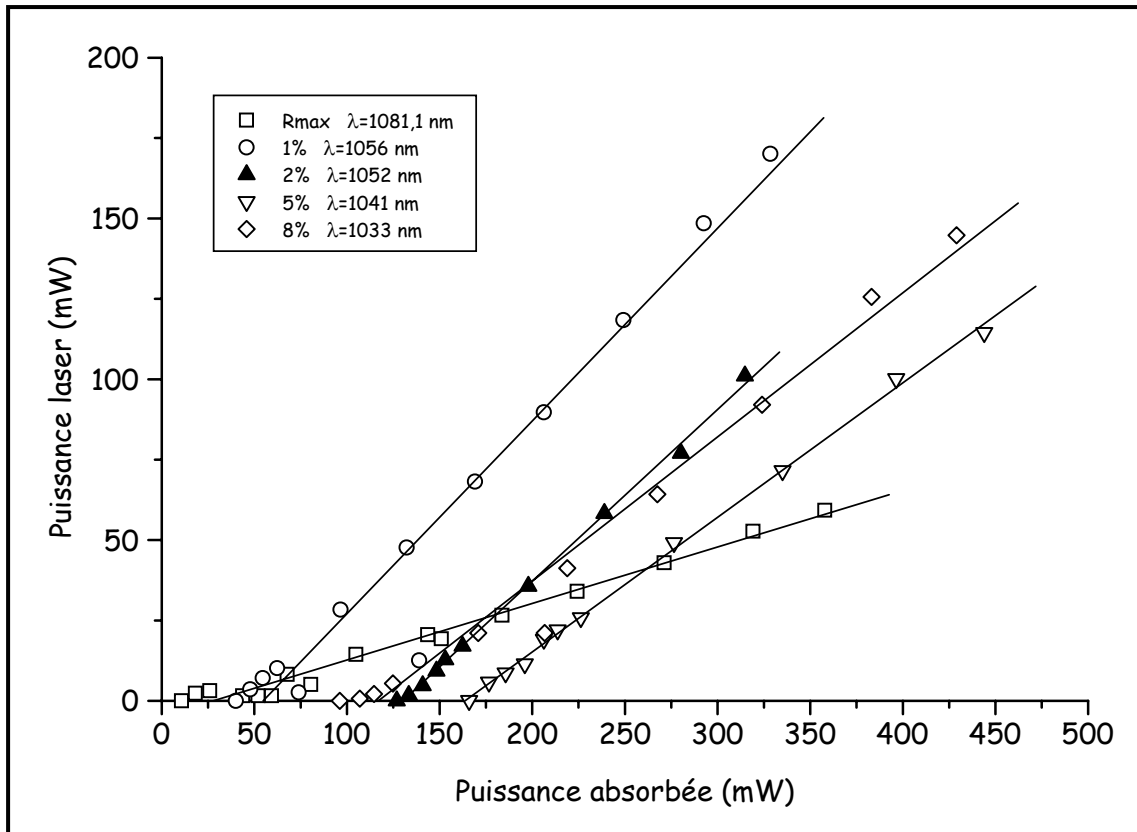


Figure 5: Puissance laser du GdCOB:Yb 15% de longueur 3 mm en fonction de la puissance absorbée.

On constate que le seuil de l'émission laser augmente avec la transmission du miroir de sortie sauf pour le miroir de 8%. Ceci demeure inexplicé.

Conclusion.

Les performances laser infrarouge du GdCOB:Yb ont été mises en évidence pour la première fois avec différentes configurations de cavité. L'émission laser a pu être observée avec un rendement différentiel maximum de 59%. De plus, même avec un miroir de transmission de 10%, le GdCOB:Yb présente de très bonnes performances laser ce qui suggère que le gain du matériau est important. A titre de comparaison, nous indiquons dans le Tableau 4 les performances laser de différents cristaux dopés par l'ion ytterbium. Les apatites ont d'excellentes propriétés laser mais leur propriétés thermomécaniques sont médiocres.

De plus la longueur d'onde de pompe utilisée dans notre cas est de 900 nm environ ce qui conduit à un défaut quantique plus important que si la longueur d'onde de pompe était de 980 nm environ. Ces premiers essais montrent que le

GdCOB:Yb est un matériau laser infrarouge remarquable.

Cristal	$\lambda_{\text{pompe}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{laser}} / \text{nm}$	T miroir de sortie %	η %	Seuil /mW
GdCOB	901	1056	1	58,8	40
YAG [Erreur ! Signet non défini.]	942	1030	2,5	72	≈ 140
BCBF[Erreur ! Signet non défini.]	912	1034	5	38	100
CFAP [2]	905	1043	14,4	60,5	≈ 30
SFAP [3]	899	1047	19,8	67,3	99,5
SVAP [Erreur ! Signet non défini.]	≈ 900	1044	19,8	61,4	62
C ₄ SFAP [Erreur ! Signet non défini.]	≈ 900	1046	19,8	67,1	123
C ₃ S ₂ FAP [Erreur ! Signet non défini.]	≈ 900	1046	19,8	55,2	112

Tableau 4: Performances laser de matériaux dopés ytterbium en pompage par laser saphir dopé au titane.

La variation de la longueur d'onde de l'émission laser en fonction de la transmission du miroir de sortie suggère que le GdCOB:Yb a une émission laser accordable dans l'infrarouge. De plus amples études réalisées par le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, en collaboration avec le Laboratoire, ont permis de souligner les avantages du GdCOB:Yb [4]:

❖ Le pompage par diode laser à 901,4 nm a été mis en évidence. Les meilleures performances ont été obtenues avec un miroir de 2,4% de transmission. Un effet laser à 1050 nm a été observé avec un rendement différentiel de 42% à 6°C, avec un seuil de 160 mW. De plus, l'accordabilité du matériau a été démontrée entre 1035 et 1090 nm avec des puissances laser extraites élevées. Cette accordabilité est même augmentée par l'utilisation d'un miroir hautement réfléchissant. La plage accordable s'étend alors de 1013 nm à 1115 nm. Ceci est très favorable à la

réalisation d'impulsions laser brèves (picoseconde voir femtoseconde).

❖ Le rôle de la température est moins crucial que dans d'autres matériaux laser dopés par l'ion ytterbium. Le passage de 6°C à 50°C entraîne la chute des performances de 30% seulement. Dans les mêmes conditions le YAG:Yb voit ses performances chuter de 50% [5]. L'apatite au strontium dopée ytterbium (SFAP:Yb) voit sa puissance laser diminuer de 38% pour une augmentation de température de 20°C seulement [6].

Ces résultats très encourageants laissent penser que le GdCOB pourrait être utilisé comme laser de puissance ou comme source d'impulsions femtosecondes. Soulignons enfin la mise en évidence à l'Institut d'Optique de l'émission laser en pompage par diode à 976 nm avec un rendement différentiel record de 81% (440 mW de puissance laser à 1082 nm pour 640 mW de puissance de pompe absorbée) [7]. Cette longueur d'onde de pompe est d'autant plus intéressante que l'absorption du cristal est meilleure à cette longueur d'onde et que l'énergie déposée est plus faible qu'à 901,4 nm.

Les caractéristiques optiques de ces oxoborates de calcium et de lanthanides suscitent un tel intérêt que d'autres équipes de recherche y travaillent. C'est ainsi que l'effet laser du YCOB:Yb a été mis en évidence en pompage par diode et en pompage saphir dopé au titane en utilisant la bande d'absorption à 901,4 nm et 976 nm. D.A. Hammons et al du CREOL (université de Floride aux Etats-Unis) signalent un rendement différentiel de 35,8% pour un seuil de 370 mW en pompage saphir dopé au titane [8]. Le cristal utilisé (de longueur 13 mm) est un cristal dopé par 20% d'ions ytterbium. La longueur d'onde de pompe est de 900 nm. La même équipe a également fait état de l'émission laser du YCOB:Yb obtenue en pompant le matériau à 976 nm à l'aide d'une diode laser [9]. Le cristal utilisé contient 10% d'ions ytterbium et sa longueur est de 13 mm. La puissance laser obtenue est de 100 mW pour 1,1 W de puissance de pompe absorbée. Le seuil de l'émission laser est de 790 mW. De plus, les mêmes auteurs rapportent une accordabilité de 70 nm centrée à 1050 nm (pompage par laser saphir dopé au titane à 900 nm).

P. Wang et al (université de Macquarie en Australie) ont présenté récemment des résultats relatifs au YCOB:Yb [Erreur ! Signet non défini.]. Ils ont mis en évidence l'émission laser du matériau en pompant à 976 nm par une diode fibrée un cristal de 1,86 mm de long dopé par 18,6% d'ytterbium. Un rendement différentiel de 73% avec un seuil de 55 mW a été obtenue. Cependant, ces résultats soulèvent des questions: les performances laser sont instables et les auteurs ont observé une diminution progressive de la puissance de sortie jusqu'à disparition de l'émission laser.

III-4-3 Autodoublage de fréquence.

Nous avons établi que le GdCOB:Yb possède de bonnes propriétés laser dans l'infrarouge. Au vu des performances très intéressantes du GdCOB:Nd en autodoublage de fréquence, il était logique d'étudier les performances du GdCOB:Yb en autodoublage de fréquence. En effet l'ytterbium ne présente aucune bande d'absorption dans le domaine du second harmonique.

Nous avons, dans un premier temps, établi les courbes d'accord de phase pour le doublage de fréquence entre 1030 et 1090 nm. Pour ce faire, nous avons supposé que les équations de Sellmeier des composés non dopés étaient valables pour les composés dopés. Cette approximation est relativement osée car pour le composé contenant 15% d'ytterbium, cet ion commence à devenir un constituant de la matrice plus qu'un dopant. Les courbes correspondantes sont données sur la Figure 6.

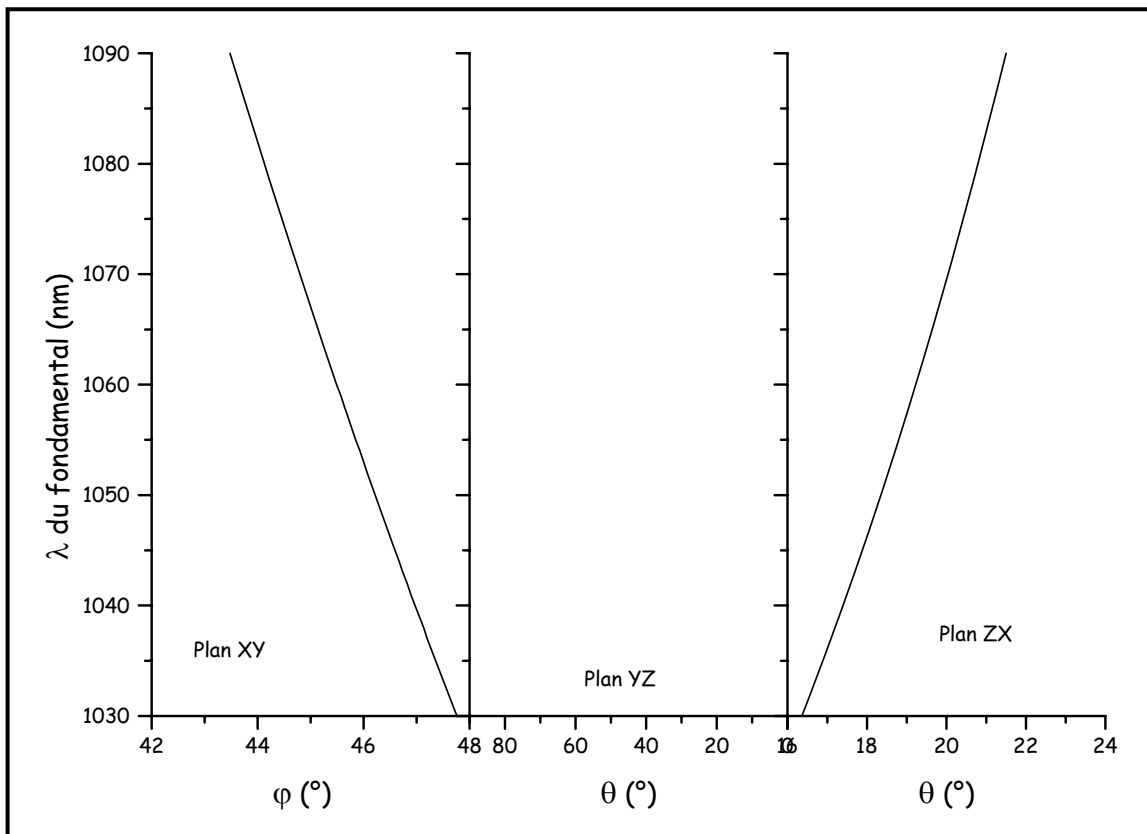


Figure 6: Courbes d'accord de phase pour l'autodoublage de fréquence du GdCOB:Yb calculées à partir des équations de Sellmeier du GdCOB.

L'accord de phase est de type I et s'obtient uniquement dans les plans principaux XY et ZX. Dans le plan XY, l'angle d'accord de phase varie de $47,8^\circ$ à $43,5^\circ$ pour respectivement la GSH de 1030 nm et 1090 nm. Dans le plan ZX, la

variation est de $16,4^\circ$ à $21,5^\circ$ pour 1030 nm et 1090 nm.

Des cristaux dopés par 7% et 15% d'ions ytterbium ont été taillés à l'angle d'accord de phase pour la GSH de 1043 nm dans le plan XY. En effet, la polarisation selon Z de l'émission laser infrarouge du GdCOB:Yb impose la configuration en type I dans le plan principal XY. La longueur du cristal dopé 7% est de 10,45 mm et celle du cristal dopé par 15% d'ytterbium est de 7 mm. Cette fois, la longueur du cristal utilisé n'est pas limitée par le phénomène de réabsorption à la longueur d'onde de l'émission laser doublée, mais par la réabsorption de l'onde laser infrarouge fondamentale.

Ainsi, lorsque les cristaux de GdCOB:Yb taillés à l'angle d'accord de phase et traités antireflet (à la longueur d'onde infrarouge et dans le domaine du vert) sont mis dans la cavité utilisée précédemment pour l'autodoublage du GdCOB:Nd, une émission laser verte est observée. Celle-ci correspond bien à un phénomène d'autodoublage. Cependant, l'accordabilité de l'émission laser infrarouge de l'ytterbium, rend impossible une optimisation au delà de 1 à 2 mW. L'augmentation de la puissance extraite pour l'émission laser verte entraîne des pertes supplémentaires. Ces pertes sont diminuées si la longueur d'onde de l'émission laser se décale ce qui modifie les réglages pour l'accord de phase. L'amélioration des performances passe donc par l'insertion d'un élément sélectionnant la longueur d'onde de l'émission laser (filtre de Lyot par exemple).

A notre connaissance, c'était la première fois que l'autodoublage de fréquence était observé dans un composé dopé par l'ion ytterbium [10]. Le champ des matériaux autodoubleurs de fréquence dopés par l'ion ytterbium est des plus limité. A part le GdCOB et le YCOB, citons:

Le niobate de lithium dopé MgO et Yb $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Yb}$.

Le fluoroborate de calcium et de baryum $\text{BaCaBO}_3\text{F}:\text{Yb}$.

Le borate d'yttrium et d'aluminium $\text{Y}_3\text{Al}(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$.

Ainsi le niobate de lithium a-t-il donné lieu à l'effet laser à 1060 nm en pompage saphir dopé titane. Un rendement différentiel de 47% avec un seuil de 101 mW ont été obtenus. Dans une configuration d'autodoublage, 60 mW d'émission laser visible ont pu être obtenus mais cette puissance était instable. Seuls 30 mW peuvent être obtenus de manière stable. La puissance absorbée est de 800 mW [11]. Cette découverte est postérieure à notre démonstration d'autodoublage de fréquence dans le GdCOB.

Le BCBF est cité comme matériau laser autodoubleur potentiel [Erreur ! Signet non défini.]. A notre connaissance l'autodoublage de fréquence n'a pas été démontré.

De même que le YAB:Nd (NYAB) est un matériau autodoubleur de fréquence efficace, son homologue dopé à l'ytterbium est actuellement étudié. En effet le NYAB présente des problèmes liés à sa médiocre qualité cristalline, un faible rendement quantique et la réabsorption à la fréquence doublée. Au contraire, le YAB:Yb présente une croissance par flux nettement plus facile car l'yttrium et l'ytterbium ont un rayon ionique voisin, et la qualité optique des cristaux obtenus est meilleure. Ainsi un groupe de chercheurs de l'université de Macquarie (Australie) a-t-il signalé récemment pour la première fois les propriétés laser infrarouge et d'autodoublage du YAB:Yb en pompage par diode laser à 976 nm [Erreur ! Signet non défini.]. Une puissance laser de 654 mW à 1040 nm a été obtenue avec un cristal de 1,34 mm dopé par $3,4 \cdot 10^{20}$ ions/cm³. Ceci conduit à un rendement différentiel de 71% avec un seuil d'oscillation laser de 123 mW. L'autodoublage de fréquence a pu être observé (environ 1 mW à 520 nm ou 527 nm)

Le YCOB:Yb est étudié en tant qu'autodoubleur de fréquence par le groupe du CREOL en Floride. L'autodoublage de fréquence a été observé et tout comme nos résultats pour le GdCOB:Yb seuls 1 à 2 mW ont été obtenus en raison de l'accordabilité du matériau en pompage saphir dopé au titane [12, 8].

Bilan

Les matériaux LnCOB (Ln=Gd ou Y) semblent donc être des candidats prometteurs pour l'autodoublage de fréquence. Cependant pour caractériser toutes les potentialités de ces matériaux, des études complémentaires en introduisant un élément sélectif dans la cavité afin de fixer la longueur d'émission laser infrarouge sont nécessaires. Potentiellement, les matrices à base d'oxoborate de calcium dopées ytterbium peuvent constituer des sources laser vertes accordables dans le domaine 515-550 nm. Cependant au point de vue des performances pures, il faudra le comparer au niobate de lithium dopé par l'oxyde de magnésium LiNbO₃:MgO, également en cours d'étude.

III-4-4 Autosomme de fréquences.

De même que le GdCOB:Nd semble être un matériau prometteur pour l'autosomme de fréquences entre la pompe et l'émission laser infrarouge, son homologue à l'ytterbium mérite aussi une attention particulière. Cette fois la difficulté est liée au fait que l'émission laser infrarouge est accordable. Par ailleurs, les composés peuvent être pompés à deux longueurs d'onde: 901,4 nm et 976 nm. Nous avons donc calculé les courbes d'accord de phase théorique pour le GdCOB:Yb et le YCOB:Yb, pour la somme de fréquence entre la pompe (901,4 nm ou 976 nm) et l'émission laser infrarouge de l'ytterbium entre 1035 nm et 1085 nm.

Pour ce faire, nous avons utilisé les équations de Sellmeier des composés non dopés.

Tous les accords de phase sont de type I. Les plans principaux mis en jeu sont dans les plans XY et ZX à l'exception du GdCOB avec une pompe à 901,4 nm où les plans intervenant sont les plans XY et YZ. Nous présentons donc les résultats pour le plan XY en type I aux Figure 7 et Figure 8. Nous constatons que la variation angulaire est de quelques degrés (4° au maximum) pour couvrir toute la plage d'émission infrarouge dans les deux matrices. Dans le cas d'une somme de fréquences avec une pompe vers 900 nm, les angles d'accord de phase moyen sont de 53° et $41,3^\circ$ respectivement, pour le GdCOB et le YCOB. Pour une pompe vers 976 nm ces angles passent respectivement à $49,3^\circ$ et $38,3^\circ$ pour le GdCOB et le YCOB.

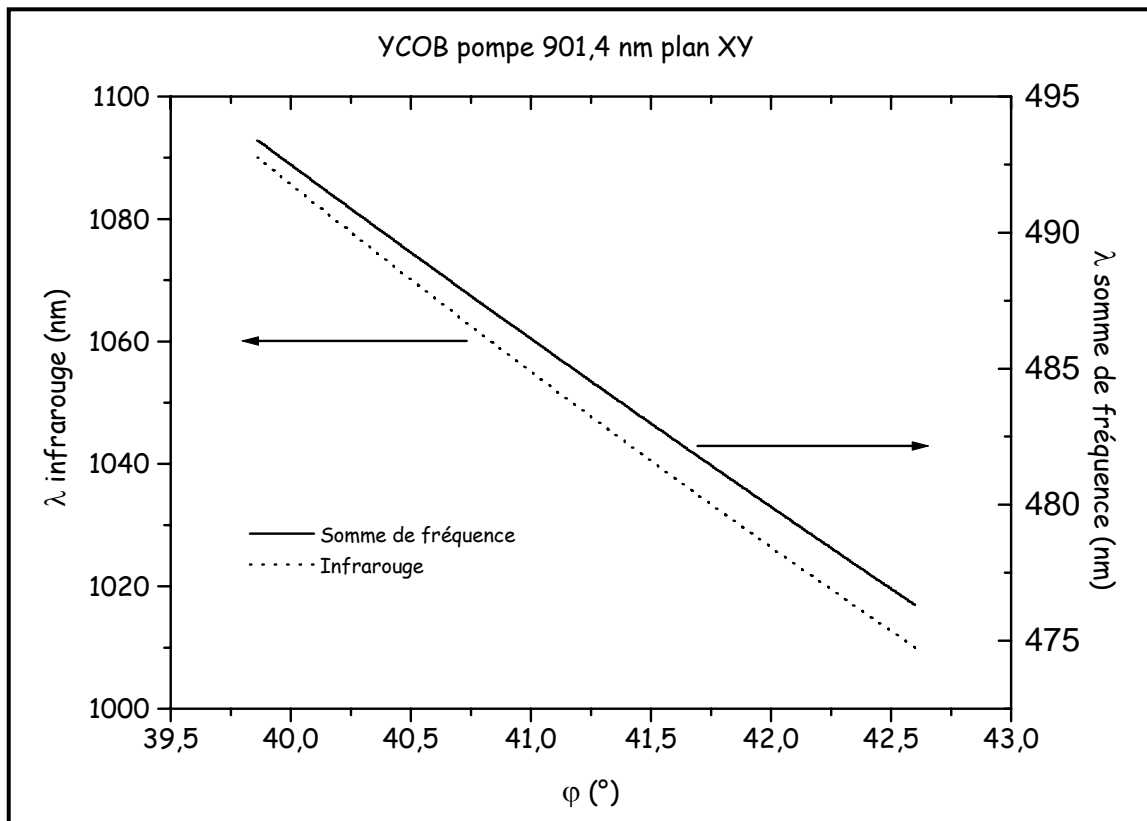
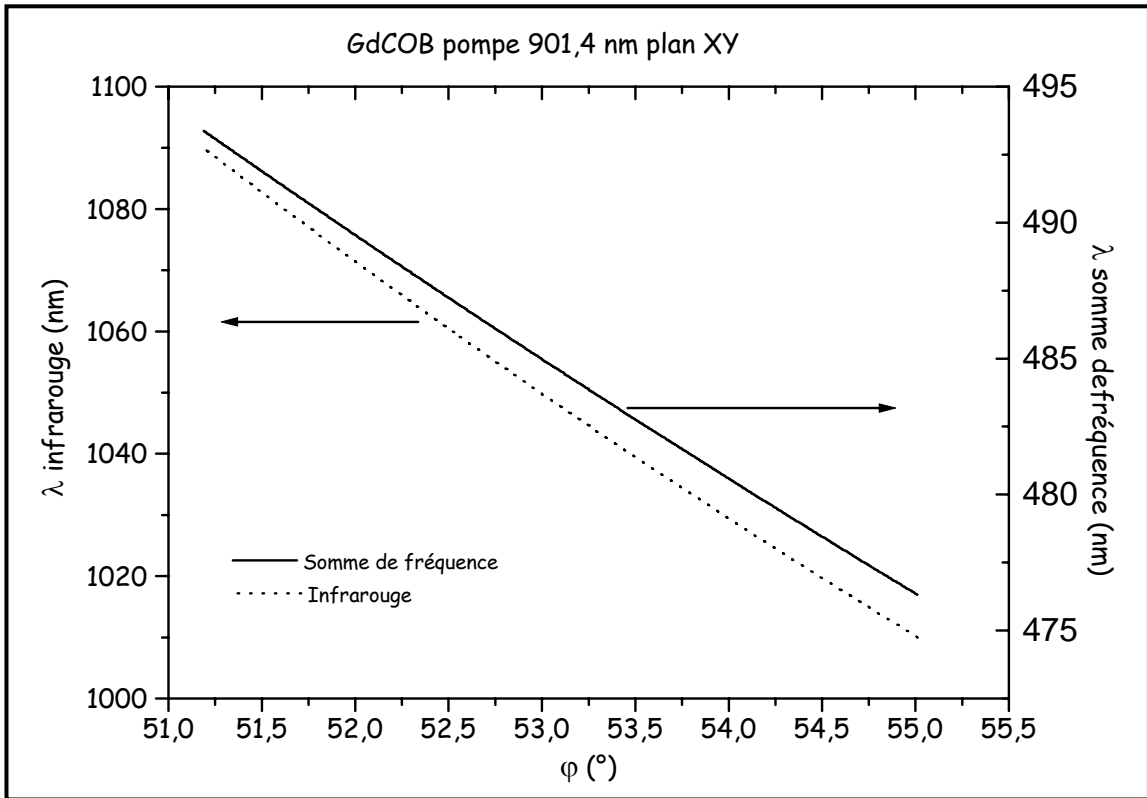


Figure 7: Angles d'accord de phase pour la somme de fréquences 901,4 nm + émission laser de l'ytterbium dans les matrices GdCOB et YCOB.

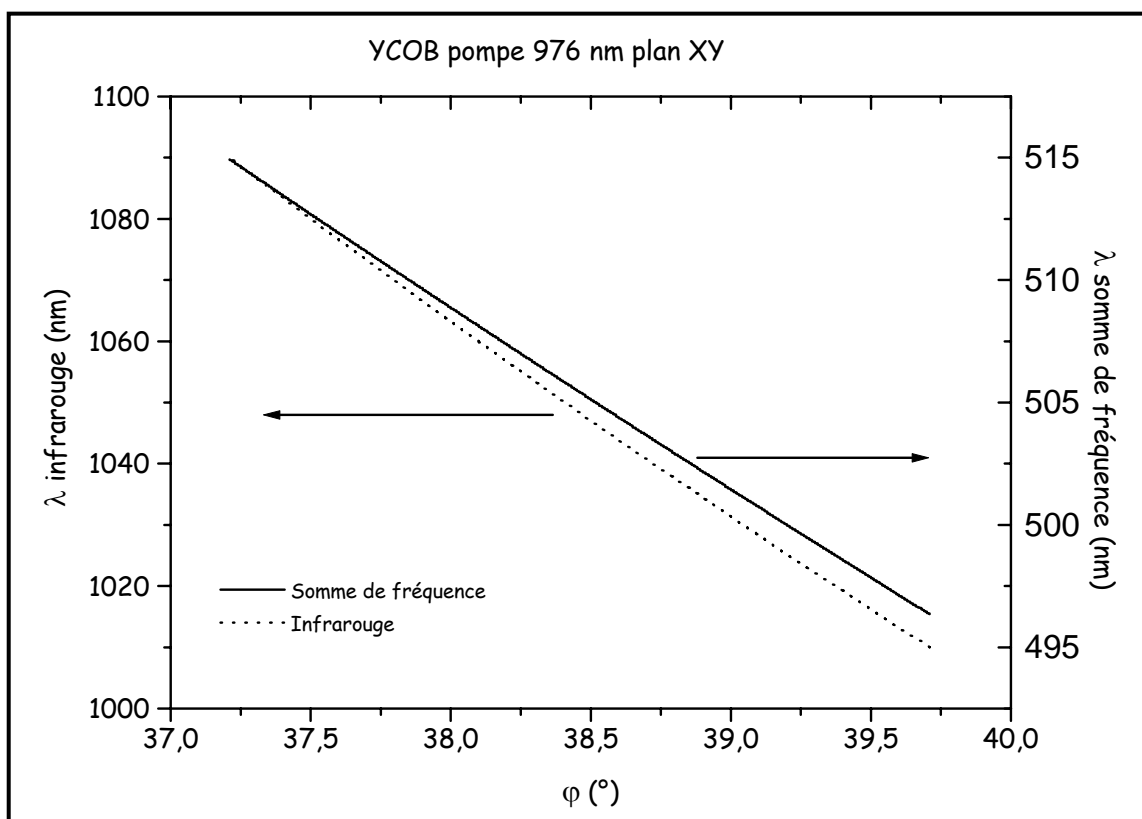
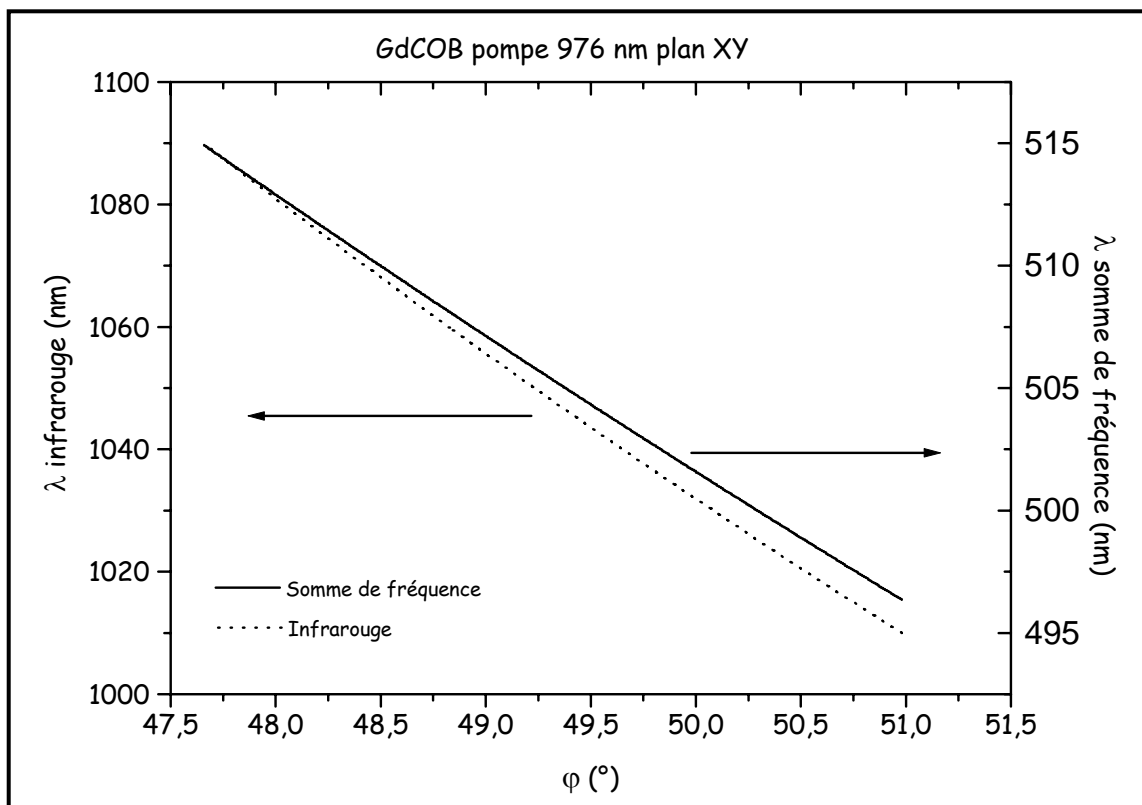


Figure 8: Angles d'accord de phase pour la somme de fréquences 976 nm + émission laser de l'ytterbium dans les matrices GdCOB et YCOB.

Nous constatons que la configuration utilisée pour l'autodoublage de fréquence du GdCOB:Yb est très proche de la configuration théorique nécessaire à la somme de fréquences entre une pompe à 901,4 nm et une émission laser infrarouge à 1082 nm. Il y a un écart théorique de quelques degrés.

Cela explique pourquoi, lors des tests d'autodoublage de fréquence du GdCOB:Yb, une émission laser bleue correspondant à l'autosomme de fréquences apparaît lors de l'optimisation de la cavité. On peut ainsi obtenir soit de l'autodoublage de fréquence soit de l'autosomme de fréquences, voire les deux simultanément. L'émission laser bleue, bien que visible à l'œil nu, est de faible intensité (quelques microwatts).

A notre connaissance c'est la première fois qu'un tel phénomène est observé dans un matériau dopé par l'ion ytterbium.

On a donc démontré expérimentalement la faisabilité de l'autosomme de fréquences dans le GdCOB:Yb en pompant le matériau vers 900 nm. L'optimisation de cette émission laser bleue risque d'être délicate dans la mesure où le phénomène est en concurrence avec l'autodoublage de fréquence. De plus l'accordabilité de l'émission laser ne facilite pas les réglages.

Il faudra aussi étudier le phénomène en utilisant une longueur d'onde de pompe à 976 nm. Les angles d'accord de phase sont décalés vers des valeurs plus faibles. Mais là encore il risque d'y avoir superposition des deux phénomènes. Dans le cas de YCOB:Yb, l'angle d'accord de phase théorique pour l'autodoublage de fréquence dans le plan XY en type I est de $33,9^\circ$ et $37,3^\circ$ respectivement pour 1090 nm et 1030 nm. La différence angulaire entre les deux phénomènes est donc plus importante que dans le cas du GdCOB. Cependant tout comme pour le GdCOB, si le matériau est pompé à 976 nm, l'angle d'accord de phase pour l'autosomme de fréquences se décale vers des valeurs plus faibles et donc tend vers la valeur calculée pour le phénomène d'autodoublage de fréquence.

III-5 Conclusion.

L'élaboration de monocristaux et la caractérisation optique de GdCOB:Yb pour des taux de dopage de 7% et 15% en ytterbium, ont été réalisées pour la première fois. La cristallogénèse de matériaux présentant un taux de dopage supérieur à 15% semble possible. Nous avons en effet démontré par analyse de la diffraction des RX et par ATD/TG que la fusion restait congruente pour des taux de dopage en ytterbium allant jusqu'à 27,5%. L'étude de ces matériaux plus riches en ytterbium doit se poursuivre.

Les études spectroscopiques en absorption et en émission ont mis en évidence des caractéristiques favorables à une émission laser de l'ion ytterbium dans la matrice GdCOB:

1. Le champ cristallin pour le GdCOB:Yb est très fort ce qui permet d'avoir un faible recouvrement entre absorption et émission et un schéma laser quasi quatre niveaux.
2. Le temps de vie de l'ytterbium dans ces matériaux est de 2,7 ms. Cette valeur est le double de celle observée dans les autres matrices oxydes connues. Plus le temps de vie est long et plus on peut stocker de l'énergie dans le matériau.
3. La fluorescence du GdCOB:Yb présente une bande large ce qui conduit à une accordabilité de l'émission laser. Notons que les sections efficaces d'absorption et d'émission du GdCOB:Yb sont relativement faibles comparées à celles des oxydes dopés ytterbium comme le YAG, le BCBF ou les matériaux de la famille des apatites.

L'émission laser du GdCOB:Yb dans l'infrarouge a été observée pour la première fois en pompage par un laser saphir dopé au titane. L'effet laser a ainsi été observé même avec des miroirs de transmission élevée (8,6%) prouvant ainsi que le gain du matériau est important. Les propriétés non linéaires du matériau, combinées aux propriétés laser, ont donné lieu, pour la première fois à notre connaissance dans un matériau dopé ytterbium, à l'autodoublage de la fréquence laser et à l'autosomme de fréquences entre la pompe et l'émission laser infrarouge. L'optimisation de ces deux propriétés semble cependant plus délicate que pour la même matrice dopée par l'ion néodyme, en raison de l'accordabilité de l'émission laser.

Des études similaires ont été menées au Laboratoire Charles Fabry (Institut d'Optique Orsay) en pompage par diode laser, en collaboration avec notre Laboratoire. Les performances laser pour ce mode de pompage sont très prometteuses [4]. Une accordabilité importante a été mise en évidence et l'effet de la température sur l'émission stimulée est limité. Par ailleurs, l'effet laser en pompant le matériau à 976 nm a été obtenu avec des performances améliorées par rapport à un pompage à 901,4 nm.

Cet ensemble de performances permet d'envisager l'utilisation du GdCOB:Yb comme laser de puissance, du fait de ses propriétés thermiques et de son temps de vie élevé. Le large spectre de fluorescence et l'accordabilité significative de ce matériau devraient permettre de l'utiliser pour générer des impulsions brèves (picoseconde voire femtoseconde).

Une autre application serait l'utilisation du GdCOB:Yb en tant que laser pompé par diode laser et accordable dans le domaine du vert par autodoublage de

fréquence. Ce dispositif nécessite bien sûr de fixer la longueur d'onde de l'émission laser infrarouge en insérant un élément sélectif (filtre de Lyot, prisme) par exemple dans la cavité. L'angle d'accord de phase semble varier peu dans le domaine de longueur d'onde fondamentale envisagé. Ces études restent à faire. Un point important sera, bien sûr, de valider les courbes d'angles d'accord de phase pour des cristaux fortement dopés en ytterbium. Il faudra pour cela soit mesurer les indices de réfraction soit mesurer expérimentalement ces angles d'accord de phase.

Tout comme pour l'autodoublage de fréquence, le phénomène d'autosomme de fréquences qui conduirait à une accordabilité dans le bleu est potentiellement intéressant. Cependant, comme nous l'avons montré les configurations pour l'accord de phase sont proches de celles de l'autodoublage de fréquence et cela constitue un désavantage car les deux phénomènes peuvent se concurrencer.

Bibliographie du chapitre III

- [1] T.Y Fan, R.L. Byer
"Diode laser-pumped solid-state lasers"
IEEE J. Quantum Electron. **24**(6) 895 (1988).
- [2] R. Scheps, J.F. Myers, S.A. Payne
"End-pumped Yb-doped Fluoroapatite laser"
IEEE Photonics Technology Letters **5**(11) 1285-1288 (1993).
- [3] L.D. DeLoach, S.A. Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke
"Laser and spectroscopic properties of $Sr_5(PO_4)_3:Yb$ "
J. Opt. Soc. Am. B **11**(2) 269-276 (1994).
- [4] F. Augé, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien
"Efficient and tunable continuous wave diode-pumped $Yb^{3+}:Ca_4GdO(BO_3)_3$ "
Applied Optics **38** 976 (1999).
- [5] T. Kasamatsu, H. Sekita, A. Kuwano
"Temperature-optimized operation of 970 nm diode-pumped Yb:YAG and Yb:LuAG lasers"
OSA Trends in Optics and Photonics TOPS Vol 19, Advanced Solid State Laser, W.R. Bosenberg and M.M. Fejer Eds pp 125-128 (1998).
- [6] M.R. Dickinson, L.A.W. Gloster, N.W. Hopps, T.A. King
"Continuous-wave diode-pumped $Yb^{3+}:S-FAP$ laser"
Opt. Com. **132** 275 (1996).
- [7] F. Augé, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougél, G. Aka, D; Vivien
"Theoretical and experimental investigations of a diode pumped quasi three level laser: the Yb doped $Ca_4GdO(BO_3)_3$ ($Yb:GdCOB$) laser"
soumis dans IEEE J. Quant. Electron.
- [8] D.A. Hammons, J.M. Eichenholz, Q. Ye, B.H.T. Chai, L. Shah, R.E. Peale, M. Richardson, H. Qiu
"Laser action in $Yb^{3+}:YCOB$ ($Yb^{3+}:YCa_4O(BO_3)_3$)"
Opt. Com. **156** 327-330 (1998).
- [9] D.A. Hammons, L. Shah, J. Eichenholz, Q. Ye, M. Richardson, B.H.T. Chai, A. Chin, J. Kerry
"980 nm diode pumped laser operation and wavelength tunability performance in $Yb^{3+}:YCOB$ "
ASSL Boston Technical Digest, ME7 130-132 (1999).
- [10] D. Martrou, F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, B. Viana
"Laser performance of an ytterbium doped new single crystal: $Yb^{3+}:Ca_4GdB_3O_{10}$ ($Yb:GdCOB$) under end-pumped titanium sapphire"
OSA Trends in Optics and Photonics TOPS Vol 19, Advanced Solid State Laser, W.R. Bosenberg and M.M. Fejer Eds pp 454-458 (1998).
- [11] E. Montoya, J. Capmany, L.E. Bausa, T. Kellner, A. Diening, G. Huber
"Infrared and self frequency doubled laser action in Yb^{3+} doped $LiNbO_3:MgO$ "
soumis à App. Phys. Lett.
- [12] BHT Chai, DA Hammons, JM Eichenholz, Q. Ye, W.K. Jang, L. Shah, G.M. Luntz, M. Richardson, H. Qiu

"Lasing, second harmonic conversion and self frequency doubling of Yb:GdCOB (Yb:Ca₄GdB₃O₁₀)"

Trends in Optics and Photonics TOPS Vol 19, Advanced Solid State Laser, W.R. Bosenberg and M.M. Fejer Eds pp 59-61 (1998).

Conclusion

Le travail décrit dans ce mémoire avait pour objectif non seulement d'apporter notre contribution à une meilleure compréhension des propriétés non linéaires et laser des matériaux de la famille des oxoborates de calcium et de lanthanide $M_4LnO(BO_3)_3$ (où M représente un alcalino terreux et Ln une terre rare) mais aussi d'exploiter la combinaison de ces deux propriétés au sein d'un même matériau pour la génération d'émission laser visible. Deux matrices ont été principalement étudiées: $Ca_4GdO(BO_3)_3$ (GdCOB) et $Ca_4YO(BO_3)_3$ (YCOB).

Nous nous sommes efforcés de mettre en évidence les meilleures propriétés chimiques et physiques des matériaux en regard des applications potentielles auxquelles ces matériaux peuvent prétendre.

Ce travail a comporté trois étapes:

- 1) Cristallogénèse et caractérisation des propriétés optiques non linéaires des matrices GdCOB et YCOB.
- 2) Etude du comportement des ions Nd^{3+} et Yb^{3+} dans ces matrices à travers l'investigation des propriétés spectroscopiques et des performances laser d'échantillons monocristallins.
- 3) Combinaison des propriétés non linéaires et laser pour la génération de radiations laser visibles par autodoublage de fréquence et autosomme de fréquences.

Les résultats les plus marquants pour chacune de ces parties sont résumés ci après.

Caractérisations non linéaires.

La facilité d'élaboration de la matrice GdCOB, dont la fusion est congruente, et ses bonnes propriétés d'usage (stabilité chimique, dureté, seuil de dommage, fenêtre de transparence) permettent d'élaborer, de tailler et de polir des monocristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique.

L'étude de la phase YCOB a montré que son comportement à la fusion n'était pas caractéristique d'une phase à fusion congruente. Néanmoins, des monocristaux transparents et non fracturés ont pu être élaborés par la technique Czochralski. Sur ce point, les études doivent être poursuivies pour déterminer une

composition dans le diagramme $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, proche de $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ dont la fusion serait congruente. Tout comme pour le GdCOB, la stabilité chimique de cette phase est bonne et les monocristaux ne sont pas hygroscopiques.

Sur ces monocristaux, des caractéristiques non linéaires tout à fait honorables ont été mises en évidence et quantifiées. Le walk-off est limité, le coefficient non linéaire effectif est de l'ordre du pm/V. Les acceptances angulaires constituent le point faible de ces matériaux mais sont comparables à celle du BBO par exemple.

Le seuil de dommage optique pour ces deux matrices est élevé. La fenêtre de transparence est étendue et le YCOB possède l'avantage sur le GdCOB d'être transparent jusqu'à 220 nm. Par ailleurs, l'acceptance thermique du GdCOB pour la GSH est très élevée ($>50^\circ\text{Ccm}$) ce qui, associé au seuil de dommage important de ce matériau, permet d'envisager son application dans des processus mettant en jeu des énergies élevées. Il existe une large gamme d'accord de phase aussi bien pour des configurations en type I que pour des configurations en type II. Ces configurations incluent aussi bien la Génération du Second Harmonique (GSH) que la Génération du Troisième Harmonique (GTH) ou des phénomènes tels que l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO).

Par ailleurs l'orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallographiques a été déterminée de manière précise. Ce travail fut relativement délicat du fait de la basse symétrie cristalline (monoclinique) des monocristaux. C'est un point crucial pour pouvoir repérer par diffraction des rayons X les configurations où il y a accord de phase et ainsi découper les monocristaux selon l'orientation requise.

Si on s'intéresse aux applications éventuelles, le GdCOB et le YCOB ont de sérieux atouts en tant que doubleur de fréquence de l'émission laser à 1064 nm du YAG:Nd en doublage extra cavité. Ils pourraient favorablement remplacer le KDP à condition qu'un effort de développement soit réalisé dans les systèmes laser commerciaux existant actuellement. Par ailleurs, la configuration d'accord de phase en type I pour le doublage de fréquence du YAG:Nd est un avantage pour le doublage intracavité. Le YCOB permet d'obtenir le doublage de fréquence en type II ce qui constitue une différence notable par rapport au GdCOB. La possibilité d'obtenir des pièces de dimensions importantes ouvre la porte à des applications où ces matrices seraient utilisées dans des microlasers mettant en jeu des processus de fabrication collective comme en microélectronique.

Le YCOB possède l'avantage d'être utilisable en tant que cristal non linéaire pour la GTH d'une émission laser à 1064 nm d'un YAG:Nd par exemple. Le GdCOB n'offre pas cette possibilité.

Les matrices dopées par l'ion néodyme.

La formule chimique même des composés de la famille LnCOB $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ suggérerait la possibilité d'y insérer des ions lanthanides luminescents. Des monocristaux de GdCOB:Nd et YCOB:Nd ont donc été élaborés par la méthode Czochralski et les études spectroscopiques de l'ion néodyme dans ces matrices ont montré que les sections efficaces d'absorption et d'émission des matrices dopées sont plus faibles, d'un ordre de grandeur environ, que celles du YAG:Nd par exemple ou de $\text{YVO}_4:\text{Nd}$.

Ces matériaux présentent une bande d'absorption intense vers 810 nm, longueur d'onde facilement obtenue par l'utilisation de diodes laser. Cette condition est nécessaire pour concevoir des dispositifs compacts, efficaces et fiables. L'étude, par la théorie de Judd-Ofelt, de l'absorption du néodyme dans ces matrices montre qu'à côté de l'émission classique vers 1060 nm, la probabilité de transition vers 900 nm est très élevée. Ceci constitue un point favorable pour une émission laser dans ce domaine de longueur d'onde.

L'effet laser en continu, à 1061 nm, de l'ion néodyme dans ces matrices a été mis en évidence pour la première fois en utilisant un pompage par laser saphir dopé au titane dans les deux cas. Les performances obtenues sont inférieures à celle du YAG:Nd , matériau de référence dans l'étude que nous avons menée, mais sont tout de même honorables. Dans le cas du GdCOB:Nd , grâce à une collaboration avec le laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, l'effet laser a aussi été mis en évidence en pompage par diode laser avec de bonnes performances.

Nous avons également effectué des tests laser vers 900 nm. Le processus mis en jeu complique quelque peu les expériences. Jusqu'à maintenant, cet effet laser n'a pu être observé.

La possibilité de conjuguer les propriétés laser de l'ion néodyme avec les propriétés non linéaires de la matrice LnCOB a été abordée de deux manières.

1) La première consiste à réaliser ce qui est appelé l'autodoublement de fréquence. La fréquence de l'émission laser infrarouge à 1061 nm du néodyme dans le GdCOB peut être doublée in situ par le cristal, si son orientation satisfait la condition d'accord de phase. Nous avons ainsi mis en évidence pour la première fois les propriétés de laser autodoubleur de fréquence du GdCOB:Nd en pompage par laser saphir dopé au titane. Une émission laser verte continue à 530,5 nm d'une puissance de 64 mW a été obtenue pour environ 1 W de puissance de pompe absorbée. Des performances analogues ont été obtenues, en collaboration avec l'Institut d'Optique, en pompage par diode laser. Le seul matériau réellement

efficace comme laser autodoubleur de fréquence était jusqu'à présent le NYAB. Cependant sa cristallogénèse est très délicate et ne conduit pas toujours à des monocristaux de bonne qualité optique. Les performances du GdCOB:Nd comme matériau autodoubleur de fréquence, ajoutées à sa facilité d'élaboration et ses caractéristiques d'usage en font sans conteste un bon candidat pour la **production de sources laser vertes**.

De plus, la possibilité de pompage efficace par diode laser ouvre la voie à la réalisation de microlasers émettant dans le visible, dans une gamme de puissances de quelques milliwatts à la dizaine de milliwatts. Par rapport aux solutions existantes (utilisation d'un cristal laser et d'un cristal doubleur de fréquence), l'autodoublage de fréquence permet l'obtention d'un dispositif plus compact et plus simple à mettre en œuvre.

2) La deuxième voie est un peu plus complexe et consiste à réaliser l'autosomme de fréquences. La radiation de pompe à 811 nm sert simultanément à obtenir l'effet laser à 1061 nm et à réaliser la somme de fréquences avec l'émission laser infrarouge si le cristal est orienté de manière à réaliser l'accord de phase. On obtient ainsi une émission laser visible bleue vers 460 nm.

L'expérience a été réalisée avec le GdCOB:Nd et le phénomène a été mis en évidence pour la première fois en pompage par laser saphir dopé au titane. Une **émission laser continue bleue** à 467 nm et d'une puissance d'un peu plus d'un milliwatt a été obtenue, dans des conditions susceptibles d'être largement améliorées. Le pompage par diode laser est beaucoup plus délicat car les paramètres géométriques du faisceau de pompe sont critiques.

Dopage du GdCOB par l'ion ytterbium.

Nous avons élaboré pour la première fois par la méthode Czochralski des monocristaux de GdCOB:Yb. Les propriétés de l'ion Yb^{3+} dans la matrice GdCOB sont assez remarquables. Le temps de vie de l'état excité est de 2,7 ms soit deux fois plus que celui observé dans d'autres matrices oxydes. De plus le champ cristallin est relativement fort dans cette matrice ce qui induit un fort éclatement entre sous niveaux Stark de l'ytterbium et entraîne un faible recouvrement entre les raies d'absorption et d'émission, favorable à une émission laser selon un schéma quasi quatre niveaux.

Des tests laser de l'ion ytterbium dans le GdCOB ont été mis en œuvre pour la première fois en pompage par laser saphir dopé au titane vers 900 nm. L'effet laser a été obtenu pour des taux de transmission des miroirs de sortie aussi important que 10% ce qui témoigne d'un gain élevé. L'effet laser a également été

mis en évidence en pompage par diode laser en collaboration avec l'Institut d'Optique. Une accordabilité maximale de l'émission laser de 102 nm a été mise évidence, ce qui constitue la plus grande plage d'accordabilité obtenue à ce jour pour un matériau dopé par l'ion ytterbium. De plus l'effet de la température sur les performances laser est plus faible que pour d'autres matériaux laser classiques dopés Yb^{3+} tel que le YAG par exemple.

Il est également possible de pomper le matériau vers 976 nm. Cette expérience a été réalisée en pompage par diode laser, à l'Institut d'Optique et l'émission laser a été mise en évidence avec des performances remarquables.

Comme pour l'ion néodyme, on peut tirer partie des propriétés laser de l'ion ytterbium et des propriétés non linéaires de la matrice GdCOB pour obtenir avec un seul cristal, un laser émettant dans le visible. Ces expériences ont été réalisées en pompage par laser saphir dopé au titane à 900 nm et l'autodoublage de fréquence conduisant à une émission laser verte a été démontré. Les performances pour le moment sont moins bonnes que celles obtenues avec l'ion néodyme en raison de l'accordabilité de l'émission laser autour de $1\ \mu\text{m}$. Lors de ces expériences, une émission laser bleue a également été obtenue. Elle a été attribuée à la somme de fréquences in situ de la pompe et de l'émission laser infrarouge. En effet, les angles d'accord de phase pour les deux types d'interactions sont très proches ($4\text{-}5^\circ$).

Nous pensons que les résultats obtenus au cours de ce travail démontrent largement l'intérêt de ces matériaux. Cependant il reste de nombreuses études à mener pour en cerner complètement l'intérêt. Nous allons esquisser quelques axes de recherche future et des développements possibles pour cette nouvelle famille de composés.

Perspectives.

Optique non linéaire.

La caractérisation des propriétés de doublage de fréquence intra cavité à 1064 nm des matrices GdCOB et YCOB n'a pas été faite et mérite d'être étudiée. Le facteur limitant est sans conteste la faible acceptation angulaire des matrices. Ce phénomène devrait être moins marqué pour les accords de phase en type II du YCOB mais on risque alors de se heurter au phénomène de "lame de phase".

La détermination des coefficients non linéaires du GdCOB et de YCOB a été entreprise et doit être poursuivie par des mesures de d_{eff} dans des configurations de doublage de fréquence. D'une manière générale, l'étude des configurations d'accord de phase en type II reste à faire. La connaissance de ces coefficients (6 indépendants) permettra à terme, de calculer le coefficient non linéaire effectif d'une interaction non linéaire quelconque, quelle que soit sa direction.

La mesure des indices de réfraction permet de calculer un grand nombre de propriétés non linéaires (accord de phase, walk-off, acceptation angulaire). La détermination expérimentale de ces indices n'a pu être faite que jusqu'à 1200 nm. La détermination des indices de réfraction pour des longueurs d'ondes plus élevées sera nécessaire afin de disposer de calculs fiables pour des interactions faisant intervenir des longueurs d'ondes dans l'infrarouge (au delà de 1600 nm) ou des interactions de type II.

On peut également envisager la caractérisation de ces matériaux pour des dispositifs d'OPO. En effet, il existe de nombreuses configurations favorables aussi bien en type I qu'en type II et pour de nombreuses longueurs d'onde de pompe.

Le comportement des matériaux non linéaires dépend de la température et il faut étudier son influence sur la variation des indices ainsi que la conductivité thermique du YCOB. En effet on peut supposer que ces propriétés sont analogues à celles du GdCOB mais cela reste à confirmer.

Comme nous l'avons dit, Gd Y et La peuvent être des constituants des matrices LnCOB. Du point de vue non linéaire, l'étude du LaCOB n'a pas été abordée. En raison de la taille de l'ion lanthane, cette phase, pourtant à fusion congruente est délicate à élaborer. On pourrait envisager l'étude de nouvelles compositions pour répondre à des applications bien spécifiques comme la

recherche d'accord de phase non critique (étude des phases mixtes Gd/Y qui permettent de réaliser l'accord de phase non critique pour la GSH ou la GTH du YAG:Nd). Bien sûr, l'étude des composés mixtes Gd/La ou Y/La est également une piste de recherche intéressante.

Une récente collaboration a mis en évidence la possibilité de réaliser des guides d'onde par implantation ionique. De plus, la GSH a pu être observée dans ces structures guidantes. Ces recherches ouvrent la voie au développement de l'optique guidée dans les matériaux LnCOB, ce qui peut être la source de nombreuses applications.

Matériaux dopés.

Les performances laser obtenues pour les matériaux dopés néodyme ou ytterbium sont remarquables. Pour le moment, nous avons limité notre étude à des puissances de pompe faibles (1-2 W). Pour des puissances supérieures, des phénomènes liés à la conductivité thermique des matériaux peuvent devenir critiques et il se posera le problème de gérer la thermique du laser. Depuis quelques années, de nombreuses études ont été publiées sur l'utilisation de matériaux laser dopés "encapsulés" par le matériau non dopé. Le principe est simple. L'échange thermique ne se fait plus à l'interface cristal/air mais à l'interface cristal dopé/cristal non dopé. Les conductivités thermiques du cristal dopé et non dopé sont voisines et le rôle d'échangeur de chaleur du cristal non dopé est bien plus efficace que l'air qui est un mauvais conducteur thermique. C'est tout un axe de recherche à explorer. Soulignons que dans le cas des matériaux LnCOB, cette approche a un double intérêt: d'une part on sait élaborer le matériau non dopé en grandes dimensions et d'autre part le matériau non dopé est non linéaire. C'est particulièrement intéressant dans le cas de l'autodoublage de fréquence où on ne peut pas augmenter l'épaisseur du cristal dopé car on augmente aussi la réabsorption (cas du néodyme). Or le rendement de conversion est lié à l'épaisseur du milieu traversé.

Le phénomène d'autodoublage de fréquence se produit avec des performances remarquables et permet d'envisager l'utilisation du GdCOB:Nd comme microlaser. Il reste cependant à optimiser le matériau (taux de dopage, longueur du cristal). Le GdCOB:Yb, quant à lui, est potentiellement une source laser verte accordable. Il faut pour cela étudier les performances d'un système laser autodoubleur avec un élément sélectif dans la cavité laser. Plus encore dans ce domaine, la longueur du cristal dopé est déterminante car nous sommes en présence d'un schéma laser pseudo quatre niveaux et la réabsorption joue un rôle crucial dans les performances laser. La possibilité de "souder" un cristal non dopé orienté selon l'accord de phase pour le doublage de fréquence constituerait un

sérieux atout.

Le phénomène d'auto-somme de fréquences est lui aussi prometteur pour réaliser une source laser bleue continue. Cependant il reste à préciser de nombreux paramètres, comme la longueur et la concentration en ions actifs. L'optimisation est plus délicate car il faut trouver un compromis sur les caractéristiques de la pompe qui sert à la fois à générer l'émission infrarouge mais aussi à la somme de fréquences. Ce qui se passe dans les premiers millimètres du cristal apparaît déterminant.

L'étude de l'émission laser infrarouge de l'ion néodyme vers 900 nm mérite également d'être poursuivie en analysant soigneusement les données recueillies à partir des spectres d'absorption et d'émission, notamment les sections efficaces de gain. Ces données sont fondamentales pour définir les meilleurs paramètres de la cavité laser. Si l'émission laser est obtenue, la possibilité d'autodoublage de fréquence conduisant à l'émission laser visible bleue devient possible.

La famille des LnCOB offre de larges possibilités d'étude des relations structures propriétés. D'une part en jouant sur les ions constitutifs de la matrice, on peut en modifier les caractéristiques optiques (indices, d_{eff} , accord de phase). D'autre part, en jouant sur l'ion luminescent, on peut moduler les caractéristiques de l'émission laser. Les deux types de modifications ne sont pas indépendantes, ce qui donne aux composés LnCOB un caractère multifonctionnel très rare dans le domaine des matériaux justifiant des recherches fondamentales poussées et ouvrant de larges domaines d'applications.

Résumé

L'objet de ce mémoire est l'étude d'une nouvelle famille de matériaux pour l'optique non linéaire $\text{Ca}_4\text{TRO}(\text{BO}_3)_3$ (où TR désigne les lanthanides ou l'yttrium). Les propriétés non linéaires d'ordre 2 pour les composés GdCOB ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$) et YCOB ($\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$) ont été caractérisées. Elles sont comparables à celles des borates non linéaires commercialisés (BBO, LBO). La croissance par la technique Czochralski de ces matériaux permet leur élaboration sous forme de monocristaux de grandes dimensions (diamètre 50 mm, longueur 100 à 120 mm) et de bonne qualité optique. De plus ces composés sont non hygroscopiques.

Des ions lanthanides luminescents (néodyme ou ytterbium) ont été insérés dans ces matrices et des monocristaux ont été élaborés. L'étude des propriétés optiques de ces matériaux a conduit à la mise en évidence de l'effet laser dans l'infrarouge (vers 1060 nm) pour la matrice GdCOB dopée par l'ion Nd^{3+} ou Yb^{3+} et pour la matrice YCOB dopée par l'ion Nd^{3+} aussi bien en pompage par laser saphir dopé au titane qu'en pompage par diode laser.

Enfin, nous avons pu combiner les propriétés laser et non linéaires dans ces matériaux afin de réaliser des sources laser continues visibles (bleues et vertes) par autodoublage de fréquence ou autosomme de fréquences. Les performances obtenues alliées à la possibilité de croissance en grandes dimensions ouvrent la voie à la fabrication collective de microlasers.

Mots clés:

GdCOB, YCOB, optique non linéaire, néodyme, ytterbium, tests laser, autodoublage de fréquence, autosomme de fréquence.

Summary

The aim of this work is to study a new family of non linear compounds $\text{Ca}_4\text{REO}(\text{BO}_3)_3$ (where RE is set for lanthanide or yttrium). The second order non linear properties for the GdCOB ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$) and YCOB ($\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$) compounds were characterised. These materials favorably compare with commercialised non linear borates such as LBO and BBO. Crystal growth was performed by using the Czochralski method, allowing large size single crystals (diameter 50 mm and length 100 to 120 mm) with good optical quality. Moreover crystals are totally insensitive to moisture.

Luminescent lanthanide ions (neodymium or ytterbium) can be inserted in the non linear matrix and single crystals were grown by the Czochralski method. The study of the optical properties leads to demonstrate the laser effect under titanium sapphire or laser diode pumping in the infrared range (around 1060 nm) for the neodymium and ytterbium doped GdCOB and for the neodymium doped YCOB.

Finally, non linear properties and laser effect can be combined and give rise to blue or green continuous visible laser sources, by self frequency doubling or self sum frequency. The obtained performances together with availability of large size crystal can lead to the realisation of microchip lasers.

Keywords:

GdCOB, YCOB, non-linear optic, neodymium, ytterbium, laser experiments, self frequency doubling, self sum frequency.