



HAL
open science

Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge

Cyrille Varona

► **To cite this version:**

Cyrille Varona. Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge. Engineering Sciences [physics]. Chimie ParisTech, 2006. English. NNT : . pastel-00002155

HAL Id: pastel-00002155

<https://pastel.hal.science/pastel-00002155>

Submitted on 9 Feb 2007

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

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

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Sciences des Matériaux

Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge

Présentée par **Cyrille VARONA**

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Soutenue le 8 décembre 2006,

devant le jury composé de :

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| M. Christian BONHOMME | Président |
| M. Alain BRENIER | Rapporteur |
| M. Jean-Louis DOUALAN | Rapporteur |
| M. Daniel RYTZ | Examineur |
| M. François SALIN | Invité |
| M. Pascal LOISEAU | Invité |
| M. Gérard AKA | Directeur de thèse |
| M. Bernard FERRAND | Co-directeur de thèse |

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
et au CEA/LETI Grenoble

REMERCIEMENTS

C'est une grande folie que de vouloir être sage tout seul

François de La Rochefoucauld

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR7574, ENSCP, Université P. et M. Curie) et au Laboratoire de Cristallogénèse Appliquée (CEA Grenoble\LETI\DOPT). Je voudrais tout d'abord remercier les professeurs Daniel Vivien et Didier Gourier pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour m'avoir fait confiance en proposant ma candidature pour la bourse cofinancée par le CNRS et le CEA.

Je souhaite remercier messieurs Alain Brenier et Jean-Louis Doualan d'avoir jugé ce travail en acceptant d'en être rapporteurs, monsieur Christian Bonhomme, président de ce jury, ainsi que messieurs Daniel Rytz et François Salin pour avoir participé au jury.

J'adresse toute ma reconnaissance aux trois personnes qui m'ont encadré durant cette thèse : Gérard Aka, Bernard Ferrand et Pascal Loiseau. Malgré des emplois du temps chargés, vous avez su vous montrer disponibles. La confiance que vous m'avez témoignée et l'autonomie dont j'ai pu jouir durant cette thèse tout en bénéficiant de vos précieux conseils tant scientifiques que techniques, auront été, je pense, des points très importants de ma formation.

Je remercie le CEA pour son soutien financier et en particulier le centre de Grenoble et le Laboratoire de Cristallogénèse Appliquée (LCA). Malgré une situation délicate, j'ai toujours été accueilli à bras ouverts lors de chacun de mes séjours. Je remercie chaleureusement Bernard Ferrand qui a co-encadré cette thèse et qui m'a permis de bénéficier de sa grande expérience. Merci également à Gérard Basset et Claude Calvat qui m'ont livré les secrets du Czochralski (c'est avec eux que j'ai côtoyé le côté obscur de la cristallogénèse ! « L'explosion » de charge restera un grand moment !).

Enfin, une pensée à toutes les personnes que j'ai côtoyées au LCA : Jean-Louis (dit le Lyonnais), Pierre (dit le Stéphanois), Maurice (un autre ligérien exilé !), Alain (un sacré cycliste doublé d'un inénarrable farceur !), Denis (j'entends encore le couloir résonner des « Oh, Pelenc ! »), Antoine (le polisseur de l'extrême) et comment ne pas citer Jessica (promis, je ferai la bise à P. ! Bon courage pour tes derniers mois et la rédaction).

Je garderai un excellent souvenir de mes séjours grenoblois tant sur le plan professionnel que personnel (une certaine sortie VTT et certains repas resteront assez mémorables !)

Durant cette thèse, j'ai pu collaborer avec l'équipe ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay, dirigée par Patrick Georges. Je remercie Emilie Hérault, Marc Castaing et François Balembois qui m'ont éclairé de leurs lumières d'opticiens, et puis David Paboeuf et Gaëlle Lucas-Leclin pour avoir dompté le pompage par diode de l'ASL ! Et même le doublage intracavité pour couronner le tout !!!

Je souhaite remercier également la société Cristal Laser et plus particulièrement messieurs Dominique Lupinski et Philippe Villeval pour la fourniture d'excellents cristaux de LBO.

De nombreux cristaux de cette étude ont été orientés et polis par les « dames de Jussieu », ou devrais-je corriger les « dames de Boucicaut ». Merci à Michelle Jacquet et Mélanie Escudier pour leur travail minutieux, toujours de grande qualité et leur accueil chaleureux malgré la charge de travail qui m'accompagnait à chacune de mes visites !

Je tiens à remercier tous les membres du LCAES, nouvellement renommé LCMCP, grâce à qui j'ai pu effectuer mon travail de thèse dans de très bonnes conditions et dans une ambiance chaleureuse, propice à l'épanouissement scientifique et personnel. J'ai une pensée toute particulière pour les jeunes retraités encore pleins d'énergie Andrée Kahn-Harari, Noël Baffier et Daniel Vivien. J'ai également eu le plaisir de travailler avec Julien Lejay : je lui souhaite d'accoucher de splendides cristaux (ça va, ou bien ?).

Je serais ingrat si je ne mentionnais pas Bruno Viana et Philippe Goldner qui ont la capacité à rendre une conférence scientifique beaucoup plus divertissante que le programme ne pourrait le laisser penser !

Je remercie aussi Patrick Aschehoug, grand maître des lasers, qui m'a initié à la fluorescence et à sa dynamique. Patrick, il va falloir que tu trouves un autre footeux pour palabrer sur les performances tragicomiques des parisiens ou sur les exploits stéphanois !

Un grand merci à Jean-François Engrand dont les solutions techniques (ou bricolages en langage courant...) ont très souvent été d'une grande aide pour moi. Avec Jean-François, du ruban adhésif double face et de la colle cyanoacrylate, on fait des miracles dans une cavité laser !

Un petit mot également pour Edmond Francke. La rencontre fut courte mais la concurrence fut rude : je ne désespère pas de récupérer certains de tes numéros, « beau gosse » !

Enfin, un grand merci aux « fées du secrétariat » Hélène Gervais et Isabelle Santacroce et plus récemment Jean-Baptiste Laurent. Et les soucis administratifs volent en éclats !

Je souhaiterais également remercier tous les doctorants qui ont grandement contribué à la bonne ambiance générale du laboratoire. Il est loin le temps des promos de thésards quasi exclusivement féminines : Isabelle, Ludivine et Virginie, Audrey et Pauline. Les chanceux s'appelaient alors Lionel et Johan. Je tiens d'ailleurs à les saluer tout particulièrement : Lionel, mon lyonnais préféré (c'était sympa l'alternance des fonds d'écran OL / ASSE !) qui a encadré mes premiers pas dans le laboratoire lors de mon stage de DEA. Et Johan, que dire de Johan Petit ? Ce spécialiste de l'ytterbium est plus connu sous le sobriquet de « QDLG ! ». Allez savoir pourquoi... Peut-être des souvenirs de conférence à Vienne ? Ou encore quelques incongruités lancées à la cantonade ?

Une pensée pour les veinards qui ont soutenu en 2006 : Géraldine, ma collègue de bureau avec qui la cohabitation fut très agréable (bon vent au pays de la pluie et du brouillard !) et Olivier S., l'homme qui parle plus vite que son ombre (mais après trois années, je suis devenu parfaitement bilingue français/Olivier)... Bon courage à Lucian (l'autre « maître » du COB) pour la rédaction.

Et puis, la « jeunesse » prend la relève : Arnaud et Ke (vous en êtes où... dans la rédaction ?), Jessica (« Le noir vous va si bien »...), Hélène (miss tout choco, j'attends les prochaines crêpes à la chantilly !), Philippe A. (bon courage avec ton four high-tech) et Olivier D. (s'il te plaît, arrête de traumatiser les saumons !). Enfin, je fais confiance aux petits nouveaux P.-O. (alors Junior, dépasseras-tu ton centurion ?), Sébastien et Florian pour poursuivre l'épopée des thésards !

Merci également aux stagiaires que j'ai pu encadrer durant ces trois années : Marie, Elena et Anne. Bon courage Anne, tu as décidé toi aussi de relever le défi de la thèse !

Encore un petit mot pour tous les thésards qui ont partagé des responsabilités à l'ATCP : Aurélie, Jeanne, Benoît, Nicolas, Johan qui nous ont laissé un compte bien rempli, Géraldine, Olivier S., Rémi, Yves-Alain avec qui j'ai tenté de motiver les nombreux thésards de l'école et les courageux qui nous ont suivi Anh, Asmae, Hélène et Hélène, Arnaud et Rémy.

Je ne pourrai pas terminer ces remerciements sans évoquer Chimie Paris. Après trois années d'élève ingénieur, on pense connaître beaucoup de choses de cette école. Et pourtant, en commençant la thèse, on découvre encore des personnes extraordinaires. Merci à Dorothée et Lauriane qui ont apporté leur bonne humeur aux pauses déjeuner (et oserais-je dire les ont « ensoleillées »...) et qui ont bien voulu nous supporter Johan et moi (enfin surtout Johan... en toute modestie...).

A mes parents,

A ma famille,

A mes grands-pères,

J'aurais été si fier qu'ils lussent ce mémoire.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Quelques notions utiles d'optique..... | 7 |
| 1 L'effet laser..... | 10 |
| 1.1 Emission stimulée et effet laser..... | 10 |
| 1.2 Différents milieux laser..... | 13 |
| 1.3 Les applications des lasers..... | 15 |
| 1.4 Les ions lanthanides et l'effet laser..... | 16 |
| 1.5 Paramètres laser..... | 21 |
| 1.6 Configuration de la cavité résonante..... | 26 |
| 2 Optique non linéaire..... | 31 |
| 2.1 Optique cristalline..... | 32 |
| 2.2 Polarisation et susceptibilité non linéaires..... | 34 |
| 2.3 Accord de phase..... | 37 |
| 2.4 Les paramètres caractéristiques d'un cristal non linéaire..... | 39 |
| 2.5 Autres types d'accord de phase..... | 42 |
| 2.6 Propriétés de cristaux non linéaires remarquables..... | 46 |
| 3 Conclusion..... | 47 |
| 4 Bibliographie..... | 48 |
| Chapitre II : Réalisation d'un laser à sécurité oculaire..... | 50 |
| 1 Problématique d'un laser émettant vers 1,55 μm | 54 |
| 1.1 Pourquoi une longueur d'onde autour de 1,55 μm | 54 |
| 1.2 Réalisation d'un laser émettant vers 1,55 μm | 56 |
| 1.3 Critères de choix des matériaux..... | 61 |
| 1.4 Les solutions existantes..... | 67 |
| 2 Les matrices étudiées..... | 69 |
| 2.1 La matrice CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)..... | 69 |
| 2.2 Les matrices oxoborates LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$)..... | 76 |
| 2.3 La matrice vanadate GdVO_4 | 81 |
| 2.4 Les oxyapatites $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ | 94 |

| | |
|--|------------|
| 2.5 Conclusion sur l'étude des différentes matrices..... | 104 |
| 3 Performances laser..... | 105 |
| 3.1 Matériaux étudiés..... | 105 |
| 3.2 Effet d'un radiateur en saphir..... | 110 |
| 3.3 Résumé des performances laser..... | 112 |
| 4 Conclusion..... | 112 |
| 5 Bibliographie..... | 114 |
| | |
| Chapitre III : Réalisation d'un laser bleu..... | 120 |
| 1 Réaliser un laser bleu..... | 124 |
| 1.1 Applications envisageables..... | 124 |
| 1.2 Solutions proposées..... | 126 |
| 1.3 Laser à l'état solide avec conversion de fréquence..... | 126 |
| 2 Critères de choix des cristaux dopés néodyme..... | 128 |
| 2.1 Propriétés spectroscopiques..... | 129 |
| 2.2 Propriétés thermiques..... | 131 |
| 2.3 Bilan sur le choix des matériaux..... | 132 |
| 3 Matrices aluminates $ABAlO_4$ et gallates $ABGa_3O_7$ | 133 |
| 3.1 Croissance cristalline..... | 134 |
| 3.2 Propriétés optiques..... | 139 |
| 4 Tungstates et molybdates de structure scheelite $AMoO_4$ | 145 |
| 4.1 Description structurale..... | 145 |
| 4.2 Propriétés thermiques..... | 148 |
| 4.3 Croissance cristalline..... | 150 |
| 4.4 Etude de l'environnement local des ions néodyme..... | 154 |
| 4.5 Propriétés optiques..... | 160 |
| 5 L'ASL, hexa-aluminate de strontium et de lanthane..... | 169 |
| 5.1 La composition..... | 170 |
| 5.2 Croissance cristalline..... | 171 |
| 5.3 Propriétés optiques..... | 172 |
| 6 Bilan sur les matériaux étudiés..... | 176 |
| 7 Performances laser..... | 177 |
| 7.1 Tests laser en cavité plan-concave..... | 178 |
| 7.2 Tests laser en cavité dépliée à trois miroirs..... | 185 |
| 7.3 Doublage de fréquence intracavité..... | 188 |

| | |
|----------------------|-----|
| 8 Conclusion..... | 197 |
| 9 Bibliographie..... | 199 |

Conclusion & perspectives.....204

Annexes.....I

| | |
|--|-------|
| 1 Méthodes de cristallogenèse..... | III |
| 2 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)..... | XI |
| 3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)..... | XIV |
| 4 Absorption des rayons X (EXAFS)..... | XVIII |
| 5 Caractérisations spectroscopiques..... | XXIII |
| 6 Données sur les monocristaux dopés néodyme..... | XXIX |
| 7 Données sur les cristaux non linéaires..... | XXXV |
| 8 Données sur les monocristaux erbium et/ou ytterbium..... | XXXVI |
| 9 Bibliographie..... | XXXIX |

INTRODUCTION GENERALE

Commencer, c'est avoir à moitié fini

Horace

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 ^[3-5], les télécommunications ^[6], les dispositifs d'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 lasers à gaz ou à colorants sont progressivement remplacés (quand cela est faisable) 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.

Notre travail s'insère dans la recherche de nouveaux matériaux laser pouvant être pompés par diode et émettant à des longueurs d'onde variées. Deux domaines spectraux ont particulièrement retenu notre attention : dans l'infrarouge, la zone située autour de 1,55 μm , et dans le visible, la zone bleue.

En effet, autour de 1,55 μm , se trouve le domaine dit de sécurité oculaire dans lequel l'œil peut supporter des puissances 10^6 fois supérieures à celles qu'il peut tolérer à 1,064 μm (longueur d'onde laser la plus courante, émise par exemple par le YAG:Nd). D'autre part, les fibres de silice utilisées pour les télécommunications présentent un minimum d'absorption autour de 1,55 μm . Les applications civiles et militaires sont nombreuses : télémétrie, dosage de polluants dans l'atmosphère, télécommunications par fibres optiques, ... L'émission autour de 1,55 μm peut être obtenue à partir de l'ion Er^{3+} (transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) ^[11, 12]. Cependant, l'absorption de cet ion dans le domaine d'émission des diodes laser de puissance disponibles actuellement est faible. Aussi, le pompage de ces lasers est généralement réalisé en introduisant l'ion sensibilisateur Yb^{3+} , dont l'absorption est forte autour de 980 nm, domaine d'émission des diodes InGaAs. Une bonne résonance des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} et Er^{3+} assure ensuite un transfert d'énergie efficace de l'ion sensibilisateur Yb^{3+} vers l'ion activateur Er^{3+} ^[12].

Actuellement, le matériau codopé Er-Yb le plus performant est un verre de phosphate ^[13]. Nonobstant ses performances laser, ce verre souffre de mauvaises propriétés thermomécaniques qui ne permettent pas la réalisation de lasers avec des puissances de pompe élevées ou encore avec de forts taux de répétition en régime impulsif. Des monocristaux pourraient répondre à cet écueil. Toutefois, leurs performances laser sont

décevantes et certains cristaux comme YSO (Y_2SiO_5) ou le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)^[14] présentent des longueurs d'onde laser en dehors du domaine optimal de sécurité oculaire (1,64 μm pour le YAG par exemple). Nous nous attacherons donc à rechercher de nouveaux cristaux dans lesquels une émission laser intense pourra être observée autour de 1,55 μm .

Le second volet de notre étude concerne la réalisation d'un laser bleu. Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est 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 : à l'aide d'un monocristal de quartz, il réussit à produire le second harmonique de l'émission laser du rubis^[15]. 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 (doublage 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 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 (laser excimère KrF) et on devrait utiliser progressivement la longueur d'onde de 193 nm (laser excimère ArF). Pour le domaine du visible et plus particulièrement celui du bleu et du violet qui nous intéressera dans ce travail, 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 (cytométrie de flux, *etc...*). Un laser solide pourrait avantageusement remplacer un laser à gaz couramment utilisé : le laser à argon ionisé, dont la raie principale se situe à 488 nm. Une telle longueur d'onde pourrait, par exemple, s'obtenir par somme de fréquence d'un laser classique YAG:Nd à 1064 nm et d'un nouveau laser émettant à 901 nm.

Notre travail va donc se concentrer sur l'étude de monocristaux dopés avec l'ion néodyme Nd^{3+} afin de réaliser une émission laser autour de 900 nm (transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$). Des processus de conversion de fréquence (somme ou doublage de fréquence) permettront ensuite d'obtenir un rayonnement laser dans le domaine bleu. Nous envisagerons notamment de trouver des matrices dans lesquelles l'émission laser a lieu à une longueur d'onde nettement plus courte que celle observée dans le YAG (946 nm) avec la même transition du néodyme. Dans cette optique, nous présentons les propriétés observées sur des matrices aluminates, gallates, tungstates ou molybdates. Ces matrices sont choisies en corrélation avec l'étude des relations structure – propriétés sur ces familles de matériaux.

Ce mémoire s'articule autour des points suivants :

Après avoir rappelé les principes de l'effet laser et de l'optique non linéaire dans le premier chapitre, nous présentons les résultats de notre recherche. Ainsi, dans le deuxième chapitre, nous exposons la contribution que nous apportons à la recherche de systèmes laser émettant vers $1,55 \mu\text{m}$, dans des matrices telles que le CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), les LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $\text{Ln} = \text{Y}$ ou Gd), le vanadate GdVO_4 ou encore l'oxyapatite CLAPO ($\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$). L'élaboration sous forme monocristalline de ces matériaux ainsi que l'étude en concentration avec les ions Er^{3+} et Yb^{3+} précède une étude spectroscopique, centrée sur les propriétés déterminantes pour les applications laser (absorption de la pompe, longueur d'onde laser potentielle, réabsorption de la longueur laser, temps de vie des niveaux excités et émetteur, etc...). Enfin, nous clôturons cette partie par une évaluation des performances laser de nos matériaux.

Le troisième chapitre commence par le choix des matériaux que nous dopons au néodyme afin de pouvoir observer une longueur d'onde laser potentielle courte, autour de 900 nm . Nous étudions notamment des matrices aluminates ABAlO_4 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr} - \text{B}=\text{Y}, \text{Ln}$) ou ASL ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$), des matrices gallates ABGa_3O_7 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr} - \text{B}=\text{Y}, \text{Ln}$) ou encore des matrices de structure scheelite AMO_4 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} - \text{M}=\text{W}, \text{Mo}$). Puis, nous décrivons l'élaboration des monocristaux avant de caractériser les propriétés spectroscopiques de ces matériaux. Nous terminons ce chapitre par les tests laser, dans l'infrarouge dans un premier temps puis dans le bleu grâce au doublage de fréquence intracavité, avec différents cristaux non linéaires comme LBO (LiB_3O_5), BiBO (BiB_3O_6), GdCOB, YCOB ou encore $(\text{Gd}_{0,58}\text{Y}_{0,42})\text{COB}$.

L'ensemble de ces travaux de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (UMR7574, ENSCP, Université P. et M. Curie) et au Laboratoire de Cristallogénèse Appliquée (CEA-Grenoble/LETI/DOPT) sous la direction de Gérard Aka et de Bernard Ferrand.

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] F. Auzel
C.R. Acad. Sci. **263**, 765 (1966)
- [12] E. Snitzer, R. Woodcock
"Yb³⁺-Er³⁺ glass laser"
Appl. Phys. Letters **6**, 45 (1965)
- [13] P. Tony, E. Molva
"1.55 μm-wavelength cw microchip lasers"
OSA TOPS on Avd. Sol. Stat. Las. **1**, 296 (1996)

^[14] T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber

"Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er:Y₃Al₅O₁₂ and Er:Y₂SiO₅"

Opt. Comm. **118**, 557 (1995)

^[15] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich

"Generation of optical harmonics"

Phys. Rev. Let. **7**, 118-119 (1961)

CHAPITRE I

QUELQUES NOTIONS UTILES D'OPTIQUE

Les miroirs feraient bien de réfléchir un peu plus avant de renvoyer les images

Jean Cocteau

Sommaire

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | L'effet laser | 10 |
| 1.1 | Emission stimulée et effet laser..... | 10 |
| 1.2 | Différents milieux laser..... | 13 |
| 1.3 | Les applications des lasers | 15 |
| 1.4 | Les ions lanthanides et l'effet laser | 16 |
| 1.4.1 | <i>Les niveaux d'énergies des ions lanthanides</i> | <i>16</i> |
| 1.4.2 | <i>Les transitions observables.....</i> | <i>20</i> |
| 1.4.3 | <i>Transitions lasers couramment utilisées.....</i> | <i>20</i> |
| 1.5 | Paramètres laser..... | 21 |
| 1.5.1 | <i>Lasers trois et quatre niveaux.....</i> | <i>21</i> |
| 1.5.2 | <i>Inversion de population.....</i> | <i>23</i> |
| 1.5.3 | <i>Section efficace de gain.....</i> | <i>24</i> |
| 1.5.4 | <i>Intensité de seuil et de saturation de pompe</i> | <i>25</i> |
| 1.5.5 | <i>Défaut quantique & considérations thermiques.....</i> | <i>26</i> |
| 1.6 | Configuration de la cavité résonante | 26 |
| 1.6.1 | <i>Description de la cavité.....</i> | <i>27</i> |
| 1.6.2 | <i>Les cavités les plus courantes</i> | <i>28</i> |
| 1.6.2.1 | <i>Cavité plan – concave</i> | <i>29</i> |
| 1.6.2.2 | <i>Cavité plan – plan.....</i> | <i>29</i> |
| 1.6.2.3 | <i>Cavité biconcave</i> | <i>29</i> |
| 1.6.2.4 | <i>Autres cavités</i> | <i>29</i> |
| 1.6.3 | <i>Stabilité d'une cavité résonante</i> | <i>30</i> |
| 2 | Optique non linéaire..... | 31 |
| 2.1 | Optique cristalline | 32 |
| 2.2 | Polarisation et susceptibilité non linéaires | 34 |
| 2.2.1 | <i>Origine de la non linéarité.....</i> | <i>34</i> |
| 2.2.2 | <i>Conversion de fréquence.....</i> | <i>35</i> |
| 2.3 | Accord de phase | 37 |
| 2.3.1 | <i>Conditions d'accord de phase.....</i> | <i>37</i> |
| 2.3.2 | <i>Types d'accord de phase.....</i> | <i>38</i> |
| 2.4 | Les paramètres caractéristiques d'un cristal non linéaire..... | 39 |
| 2.4.1 | <i>Angle de biréfringence ("walk-off").....</i> | <i>39</i> |
| 2.4.2 | <i>Coefficient non linéaire effectif d_{eff}.....</i> | <i>40</i> |
| 2.4.3 | <i>Tolérances angulaire, thermique, et spectrale.....</i> | <i>41</i> |
| 2.5 | Autres types accords de phase..... | 42 |
| 2.5.1 | <i>Accord de phase non critique.....</i> | <i>43</i> |
| 2.5.2 | <i>Quasi-accord de phase.....</i> | <i>43</i> |
| 2.6 | Propriétés de cristaux non linéaires remarquables | 46 |
| 3 | Conclusion | 47 |
| 4 | Bibliographie..... | 48 |

Dans ce chapitre, nous rappelons, dans un premier temps, le principe de l'effet laser ainsi que les principales applications des lasers. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux lasers solides, activés par des ions lanthanides ainsi qu'aux paramètres importants d'un système laser, qu'ils soient liés aux niveaux d'énergie électronique (inversion de population, seuil laser, ...) ou à la cavité (différents types de cavité).

Nous clôturerons ce chapitre par une description des phénomènes d'optique non linéaire qui permettent de générer des longueurs d'onde laser variées. Ainsi, après avoir rappelé l'origine de ces phénomènes, nous décrirons les conditions d'accord de phase tout comme les caractéristiques des cristaux non linéaires (biréfringence, coefficient non linéaire, acceptances thermique et angulaire, *etc...*). Nous pourrions de la sorte proposer une liste de cristaux non linéaires aux propriétés remarquables.

1 L'effet laser

1.1 Emission stimulée et effet laser

Le mot LASER est l'acronyme anglais de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, soit en français, amplification de lumière par émission stimulée de radiation. C'est donc sur le phénomène d'émission stimulée qu'il conviendra de s'attarder pour comprendre l'origine du phénomène laser. Examinons dans un premier temps, les différents processus qui peuvent avoir lieu dans un système à deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 , respectivement peuplés avec N_1 et N_2 électrons. Deux phénomènes sont alors assez intuitifs :

- *L'absorption* : un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ peut-être absorbé par le système et ainsi augmenter la population N_2 (Figure 1). La population N_1 décroît alors selon l'équation :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1(t)\rho(\nu) \quad \text{Eq. 1-1}$$

où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption et $\rho(\nu)$ la densité de photons incidents de fréquence ν telle que $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$.

- *L'émission spontanée* : un électron du niveau E_2 peut spontanément revenir dans le niveau fondamental E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (Figure 2). La population N_2 décroît alors selon l'équation :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2(t) \quad \text{Eq. 1-2}$$

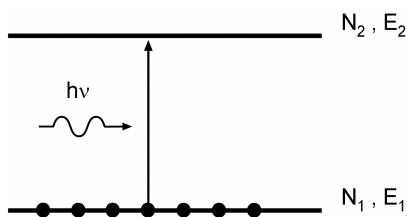


Figure 1. Absorption

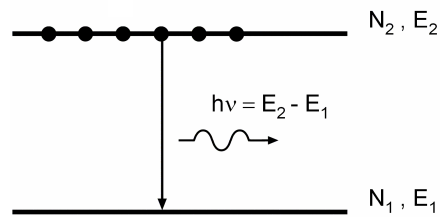


Figure 2. Emission spontanée

Cette loi d'évolution montre que la population N_2 suit une décroissance exponentielle avec une constante de temps τ_{rad} telle que :

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-t/\tau_{rad}} \quad \text{Eq. 1-3}$$

où $\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}}$ (en s) est appelé durée de vie des atomes dans l'état excité. Dans le cas

particulier d'un système où le niveau excité (i) peut se relaxer vers plusieurs niveaux inférieurs (j), le temps de vie est alors défini par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad \text{Eq. 1-4}$$

où A_{ij} (s^{-1}) est la probabilité d'émission spontanée selon la transition (i) \rightarrow (j). Notons toutefois, que dans la pratique, la désexcitation peut ne pas être totalement radiative. Des relaxations non radiatives, avec une probabilité d_{ij} , peuvent avoir lieu, de sorte que nous avons accès à un temps de vie de luminescence τ_{lum} , plus court que le temps de vie radiatif τ_{rad} . Le lien entre ces deux temps de vie est donné par l'équation suivante :

$$\tau_{lum} = \frac{\tau_{rad}}{1 + \sum_j d_{ij}/A_{ij}} \quad \text{Eq. 1-5}$$

Une autre grandeur doit être introduite: le rapport de branchement β_{ij} de la transition (i) \rightarrow (j). Il est défini par la relation :

$$\beta_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} \quad \text{Eq. 1-6}$$

Ce rapport de branchement donne la probabilité de transition (i) \rightarrow (j) rapportée à toutes les transitions possibles du niveau (i) vers les différents niveaux (j). Il permet, ainsi, de quantifier l'importance respective des diverses transitions observables à partir d'un niveau émetteur (i) donné.

Les valeurs numériques du temps de vie permettent de distinguer deux types de transitions. Ainsi, on parlera plutôt de fluorescence pour des transitions dites « permises » avec un temps de vie court et de phosphorescence pour des transitions dites « interdites » avec un temps de vie long. Néanmoins, par abus de langage, les deux phénomènes sont souvent englobés sous le terme de fluorescence.

Toutefois, un troisième phénomène, prévu dès 1917 par Albert Einstein, peut également avoir lieu. Il s'agit de l'*émission stimulée*, processus symétrique de l'absorption, par lequel un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ peut interagir avec le système et induire l'émission d'un autre photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (Figure 3). Les deux photons ainsi libérés ont exactement les mêmes caractéristiques : même énergie, même longueur d'onde, même direction, même phase, même polarisation de champ. Ils sont doublement cohérents, spatialement et temporellement. Dans ce cas d'émission induite, la population N_2 suit l'évolution décrite par l'équation :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}N_2(t)\rho(\nu) \quad \text{Eq. 1-7}$$

où B_{21} est le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée et $\rho(\nu)$ la densité de photons incidents de fréquence ν . Il est possible de montrer que $B_{21} = B_{12}$.

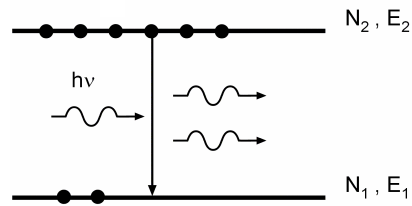


Figure 3. Emission induite ou stimulée

L'effet laser exploite cette propriété d'émission stimulée. Un laser est, en fait, composé de trois éléments principaux : un système de pompage, un milieu amplificateur et un jeu de miroirs réalisant ainsi une cavité résonante (Figure 4). Le système de pompage peut être optique (lampe flash, autre laser) ou électrique (décharges dans un gaz, tension dans un semi-conducteur) : il permet de peupler le niveau émetteur et de réaliser l'inversion de population nécessaire à l'obtention d'un effet laser.

Le milieu amplificateur (gaz, liquide ou solide) sera le responsable de l'émission grâce aux particules actives (atomes de gaz excités, ions de transition ou de terre rare dans une matrice solide, etc...) qu'il renferme. Ce milieu est placé dans une cavité résonante (de type Fabry – Pérot) constituée de deux miroirs. Un des deux miroirs doit être hautement réfléchissant à la longueur d'onde laser λ_{laser} et le second partiellement transparent pour laisser sortir ce faisceau de la cavité.

Le dispositif de pompage permet d'observer des émissions spontanées de photons. Ces photons peuvent ensuite induire des émissions stimulées sur d'autres particules actives excitées du milieu et ainsi de suite. Les miroirs permettent de conserver dans la cavité une densité de photons ρ à λ_{laser} suffisante pour entretenir ces phénomènes d'émission stimulée. Néanmoins, pour que ce phénomène d'amplification soit réellement observé, il est nécessaire que le nombre d'absorptions par unité de temps soit inférieur au nombre des émissions stimulées par unité de temps : il faut donc réaliser une inversion de population, *i.e.* réaliser la condition $N_2 > N_1$, ce qui demande une intensité minimale du pompage : on parle du seuil de l'émission laser.

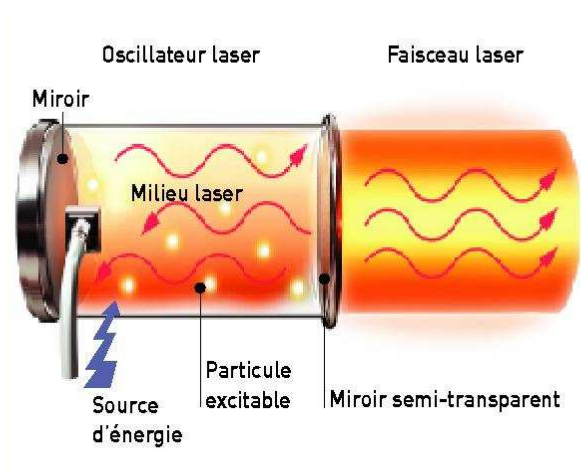


Figure 4. Schéma de principe d'une cavité laser

1.2 Différents milieux laser

Bien que le phénomène d'émission stimulée fût prévu par A. Einstein dès 1917, il fallut attendre 1960 pour voir la première réalisation expérimentale d'un laser. En effet, c'est grâce aux travaux des français F. Bitter ^[1] en 1949 et surtout A. Kastler ^[2] en 1950 (Prix Nobel en 1966) sur le pompage optique que T. Maiman ^[3] réalisa en 1960 le premier laser (laser impulsif à rubis) ; il fut suivi de près par A. Javan ^[4] en 1961 qui fit fonctionner le premier laser hélium – néon.

Tous les états de la matière peuvent constituer des milieux laser : gaz, liquide et solide. Le Tableau 1 présente quelques exemples des différents types de lasers à gaz les plus courants. Les lasers à liquide sont, quant à eux, constitués d'un colorant organique dissout dans un solvant (ou mélange de solvants). Selon la nature du colorant (rhodamine, coumarine, ...), ces lasers à liquide peuvent couvrir une vaste gamme spectrale de 210 nm à environ 900 nm. Enfin, dans les lasers à l'état solide, nous distinguerons les diodes laser à semi-conducteurs dans lesquelles les particules excitables sont des paires électrons – trous, et les lasers solides à proprement parler dans lesquels un ion actif est inséré dans une matrice solide isolante (monocristal, céramique, verre ou vitrocéramique).

Tableau 1. Différents types de lasers à gaz courants ^[5]

| Type de laser | Milieu laser | Particule excitable | Gamme de longueur d'onde |
|------------------|---|--------------------------------------|--------------------------|
| CO ₂ | Gaz He – N ₂ – CO ₂ | Molécule CO ₂ | 10,6 μm |
| CO | Gaz He – N ₂ – CO | Molécule CO | 5 – 5,5 μm |
| DF | Mélange F ₂ et D ₂ | Molécule HD | 3,6 – 4 μm |
| HF | Mélange F ₂ et D ₂ | Molécule HF | 2,7 – 3 μm |
| Iode | Iodure organique R-I | Atome I | 1315 nm |
| Hélium – néon | Gaz He – Ne | Atome Ne | 632 nm |
| Vapeur de cuivre | Vapeur de Cu | Atome Cu | 510 – 578 nm |
| Argon ionisé | Gaz Ar | Ions Ar ⁺ | 488 – 514 nm |
| Krypton | Gaz Kr | Atome Kr | 476 – 520 – 568 – 647 nm |
| Hélium – cadmium | Gaz He – Cd | Atome Cd | 325 – 442 nm |
| Azote | Gaz N ₂ | | 337 nm |
| Excimères | Mélange gaz rare et halogène | Excimère : ArF, KrF, XeCl, XeF... | 193 nm (ArF) |
| | | | 222 nm (KrCl) |
| | | | 249 nm (KrF) |
| | | | 308 nm (XeCl) |
| | | | 354 nm (XeF) |

Un laser à gaz nécessite l'utilisation d'un tube scellé ou d'une circulation de gaz (parfois dangereux), le pompage électrique peut requérir de hautes tensions, il peut y avoir un risque chimique important avec les lasers à excimères, ... De même, les lasers à colorants requièrent une circulation de la solution contenant le colorant, les solvants peuvent être volatils et/ou dangereux (méthanol par exemple). En comparaison, les lasers à l'état solide présentent de nombreux avantages : ils sont plus simples de mise en œuvre, compacts et robustes, leur maintenance est assez limitée et leur durée de vie est théoriquement illimitée. Il est aussi

possible d'utiliser les méthodes de production de masse de la microélectronique pour réaliser des lasers puce (dits *microchip* en anglais), de telle sorte que le coût de fabrication se trouve considérablement réduit (Figure 5 et Figure 6).

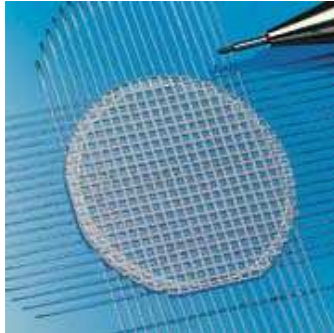


Figure 5. Découpe de cristaux pour lasers puces à partir d'une plaque de grande dimension, à l'image des découpes de semi-conducteurs pour la microélectronique (CEA-LETT).



Figure 6. Laser puce émettant dans le vert. Dans un volume minimal, tous les éléments nécessaires au fonctionnement du laser sont intégrés : pompage, cristal, cavité résonante. (CEA-LETT).

De plus, une large gamme de longueurs d'onde laser peut être obtenue avec les lasers à l'état solide. Dans le cas des diodes laser à semi-conducteur, λ_{laser} est directement liée à la largeur de la bande interdite E_g (ou *gap* en anglais). Ainsi, en créant des alliages, il est possible d'explorer un large domaine spectral. Par exemple, une diode à base de GaAs émet dans le rouge alors qu'avec GaP, c'est une émission verte qui est observée. Une solution solide $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ permet de faire varier continûment la largeur de la bande interdite et donc la longueur d'onde laser obtenue (entre le rouge et le vert). Aujourd'hui, les diodes laser les plus connues du grand public sont utilisées dans les lecteurs / graveurs de disques compacts (CD) et de DVD. Elles émettent respectivement dans l'infrarouge à 780 nm et dans le rouge à 650 nm. Dans le domaine des lasers solides (utilisation des diodes lasers comme sources de pompage), ce sont les diodes lasers réalisées avec l'alliage AlGaAs (émission autour de 800 nm) ou InGaAs (émission autour de 1 μm) qui sont les plus courantes. Cependant, les diodes lasers souffrent de deux maux principaux : leur bande d'émission est assez large (faible monochromaticité) et le faisceau est assez divergent. En outre, pour l'obtention de longueurs d'onde courtes (bleu – UV), la largeur de la bande interdite doit être grande ($\sim 3 - 4$ eV). Les matériaux se comportent alors plutôt comme des semi-isolants que comme des semi-conducteurs ^[6] et les dopages *p* et *n* pour la réalisation de la diode (jonction *pn*) sont délicats à obtenir.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation de lasers solides où un ion activateur responsable de l'émission laser est inséré dans une matrice isolante. Comparativement aux diodes lasers, de tels dispositifs permettent l'obtention de lasers de bien meilleure monochromaticité et de plus faible divergence ($\sim 10^{-3}$ rad). La

particule optiquement active est introduite en faibles quantités : on parle d'ion dopant. Les niveaux d'énergie de cet ion activateur viennent se placer dans la bande interdite entre les niveaux de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) de la matrice hôte (monocristal, céramique, verre, ou vitrocéramique).

En règle générale, l'ion activateur est un ion de transition ou un ion de terre rare¹. Une des principales différences entre ces deux familles réside dans la largeur des bandes d'absorption et d'émission (beaucoup plus larges pour les ions de transition). Cela se traduit pratiquement en termes d'accordabilité du laser. En effet, les ions de transitions (ions 3dⁿ essentiellement) permettent une grande accordabilité de l'émission laser (plusieurs centaines de nanomètres). Ainsi, un laser saphir:titane (Al₂O₃:Ti) peut être accordé sur une plage d'approximativement 400 nm (de 690 à 1100 nm environ). Cette accordabilité nécessite toutefois l'utilisation d'un système permettant de sélectionner la longueur d'onde. Par opposition, les ions de terres rares (ions 4fⁿ) exhibent des raies de fluorescence beaucoup plus fines et l'accordabilité sera au mieux de quelques dizaines de nanomètres.

1.3 Les applications des lasers

Les lasers trouvent des applications dans de nombreux secteurs, du diagnostic médical à la découpe des métaux, du stockage optique de l'information au décapage de surfaces. En effet, ces sources présentent de nombreux avantages : très bonne monochromaticité, faisceau directionnel (faible divergence), densité d'énergie élevée dans le faisceau, ... Il faut distinguer également les lasers selon deux critères : leur mode de fonctionnement (continu ou impulsif) et leur gamme de puissance. A puissance moyenne égale, un laser impulsif permet de délivrer une puissance crête très intense durant l'impulsion (qui peut durer de quelques centaines de nanosecondes jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes). Le Tableau 2 présente quelques exemples d'applications courantes des lasers.

D'autres applications, plus éloignées du grand public, font intervenir les lasers. Nous mentionnerons, entre autres, les utilisations quotidiennes des lasers dans les laboratoires de recherche comme outils de caractérisations spectroscopiques par exemple.

¹ Des lasers fonctionnant avec des matériaux dopés avec des ions actinides comme l'uranium trivalent ont été mis au point (CaF₂, BaF₂,...). Dans le cas de CaF₂ : U³⁺, la longueur d'onde laser se situe à 2,61 μm. Toutefois, ce sont des systèmes aujourd'hui surannés.

Tableau 2. Exemples d'utilisations courantes des lasers

| Utilisation | Puissance | Mode de fonctionnement | Remarques |
|--|---|---|--|
| Lecture et gravure de disques compacts Imprimantes laser Lecture de codes-barres | Quelques milliwatts | Continu | Diodes laser qui s'alignent dans les appareils comme des composants électroniques ordinaires |
| Lasers d'alignement (travaux publics, carrossiers) | Environ 10 mW | Continu | Petits lasers, par exemple He-Ne |
| Télécommunications | Quelques dizaines de milliwatts | Continu ou impulsionnel | Faisceau de diodes laser guidé dans des fibres optiques |
| Spectacles laser, discothèques | Quelques watts | Continu | Laser Ar ⁺ ou He-Ne par exemple |
| Médicales (soins de l'œil, des dents,...) | Fonction de l'application | Continu ou impulsionnel | Laser YAG:Nd ou CO ₂ . Ils peuvent brûler une zone endommagée du corps, souder la cornée à l'œil, ... |
| Nettoyage et préparation de surfaces (par exemple, décapage de monuments historiques) | Puissances crêtes de 10 ⁷ à 10 ⁸ W | Impulsionnel (quelques centaines de nanosecondes) | Laser excimères ou YAG:Nd |
| Soudage de métaux | Quelques dizaines de watts à 50 kW selon l'épaisseur de métal | Continu ou impulsionnel | Laser YAG:Nd (100 W à 2 kW) et laser CO ₂ (100 W à 50 kW) |
| Découpe de matériaux (bois, Plexigals, métaux) | 1 à 3 kW | Continu ou impulsionnel | Laser YAG:Nd et CO ₂ |
| Interaction laser-matière, physique des plasmas | 15 à 500 TW | Impulsionnel | Laser Megajoule par exemple |

1.4 Les ions lanthanides et l'effet laser

Dans cette section, nous rappellerons quelques propriétés remarquables des ions lanthanides et leurs applications en matière de laser. Les lanthanides regroupent les 15 atomes de la sixième période de la classification allant du lanthane (La – Z=57) au lutécium (Lu – Z=71).

1.4.1 Les niveaux d'énergies des ions lanthanides

Les ions lanthanides sont majoritairement trivalents² et possèdent alors la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^n = [\text{Xe}] 4f^n$ avec n variant de 0 pour l'ion La³⁺ à 14 pour Lu³⁺. La couche 4f est donc principalement responsable des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides.

² Certains ions lanthanides peuvent être tétravalents ou divalents pour adopter, par exemple, une configuration plus stable, de couche 4f vide (4f⁰), remplie (4f¹⁴) ou demi-remplie (4f⁷). C'est le cas de Ce⁴⁺ et de Eu²⁺ par exemple.

Mentionnons un phénomène important : la contraction lanthanidique. Les fonctions d'onde des orbitales 4f sont caractérisées par une distribution radiale concentrée plus proche du noyau que les couches pleines $5s^2 5p^6$ (Figure 7), et ce d'autant plus que l'on avance dans la série des lanthanides.

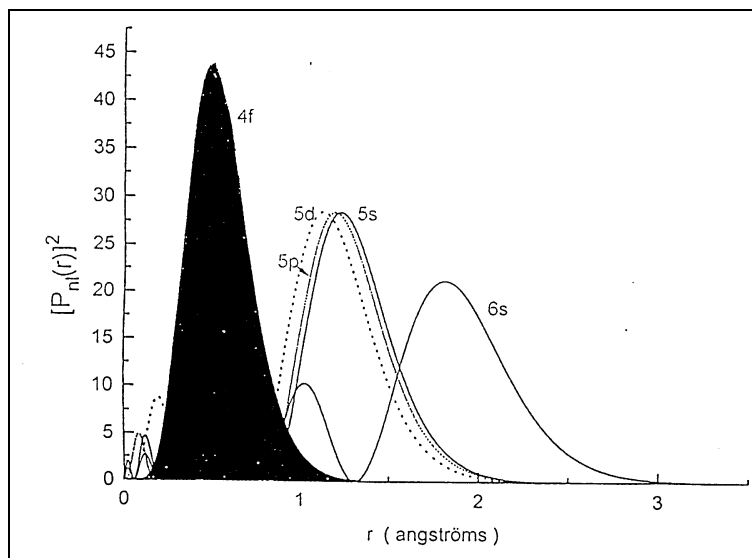


Figure 7. Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.

L'extension spatiale des orbitales 4f est ainsi assez limitée, conférant un caractère de cœur à ces orbitales : l'écran constitué par les orbitales 5s et 5p pleines atténue les interactions de l'environnement sur les ions lanthanides. En particulier, à l'inverse des métaux de transition, l'interaction du champ cristallin ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) est plus faible que le couplage spin-orbite ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

Le remplissage des orbitales 4f par n électrons donne lieu à une dégénérescence en $\frac{14!(14-n)!}{n!}$ états. Néanmoins, l'ion subit plusieurs interactions qui vont partiellement lever cette dégénérescence (Figure 8). Les états d'énergie stationnaires de cet ion polyélectronique obéissent à l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ dans laquelle l'hamiltonien H peut se décomposer comme suit :

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{CC} \quad \text{Eq. 1-8}$$

Par ordre décroissant d'importance :

- H_0 représente les contributions monoélectroniques (énergie cinétique et attraction électrostatique électron-noyau). Il conduit à la configuration [Xe] $4f^n$.
- H_{ee} ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) correspond au terme de répulsion interélectronique et conduit aux termes spectroscopiques de l'ion libre ^{2S+1}L , chacun dégénérés $(2S+1)(2L+1)$ fois.
- H_{SO} ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) est le terme de couplage spin-orbite, qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron (particule chargée) dans le potentiel attracteur du noyau. Ce

couplage spin-orbite donne naissance aux multiplets $^{2S+1}L_J$ (J est le moment cinétique total, $|L-S| \leq J \leq |L+S|$). Ces multiplets sont chacun dégénérés $(2J+1)$ fois.

- Enfin, H_{CC} ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) représente le terme de champ cristallin, qui résulte des interactions électrostatiques entre l'ion concerné et ses voisins dans l'empilement atomique. Les $(2J+1)$ niveaux d'un multiplet $^{2S+1}L_J$ peuvent voir leur dégénérescence totalement levée si J est entier ou à moitié levée si J est demi-entier par le champ cristallin : ils sont appelés sous-niveaux Stark. Dans le cas particulier où J est demi-entier, ces sous-niveaux Stark sont encore dégénérés 2 fois, on parle de doublets de Kramers. Dans ce cas, seule une interaction magnétique peut lever cette dégénérescence résiduelle (ainsi, la résonance paramagnétique électronique (RPE) des lanthanides met en jeu des transitions entre ces niveaux des doublets de Kramers).

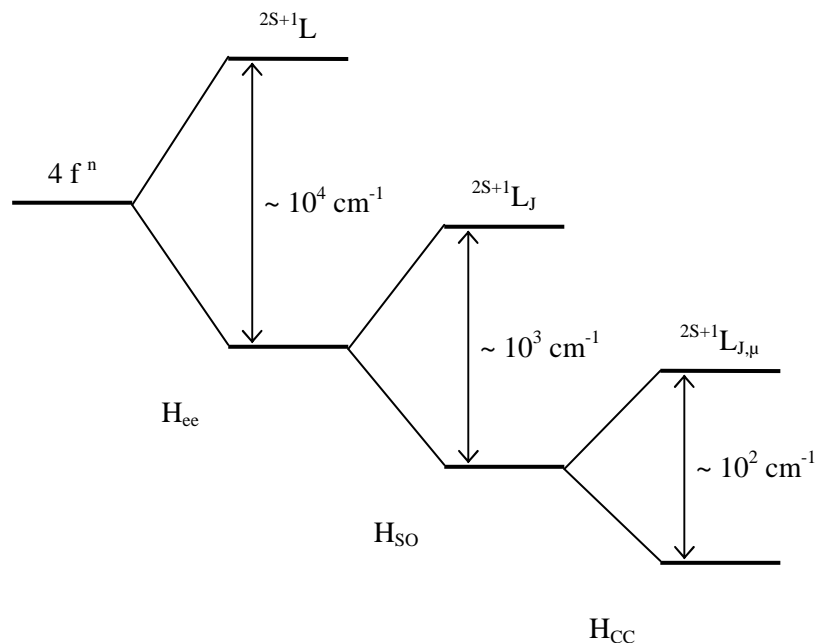


Figure 8. Eclatement de la configuration $4f^n$ d'un ion Ln^{3+} sous l'effet des différents termes de l'hamiltonien.

Les niveaux d'énergie des multiplets $^{2S+1}L_J$ sont usuellement rassemblés dans un diagramme repris Figure 9. Ce diagramme a été élaboré par G. H. Dieke ^[7] à partir des positions des niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} dans la matrice cristalline LaF_3 . Bien entendu, ces positions évoluent au gré de la matrice accueillant l'ion Ln^{3+} mais l'amplitude de cette évolution est assez limitée, à cause du caractère de cœur assez marqué des orbitales $4f$ dont sont issus ces multiplets.

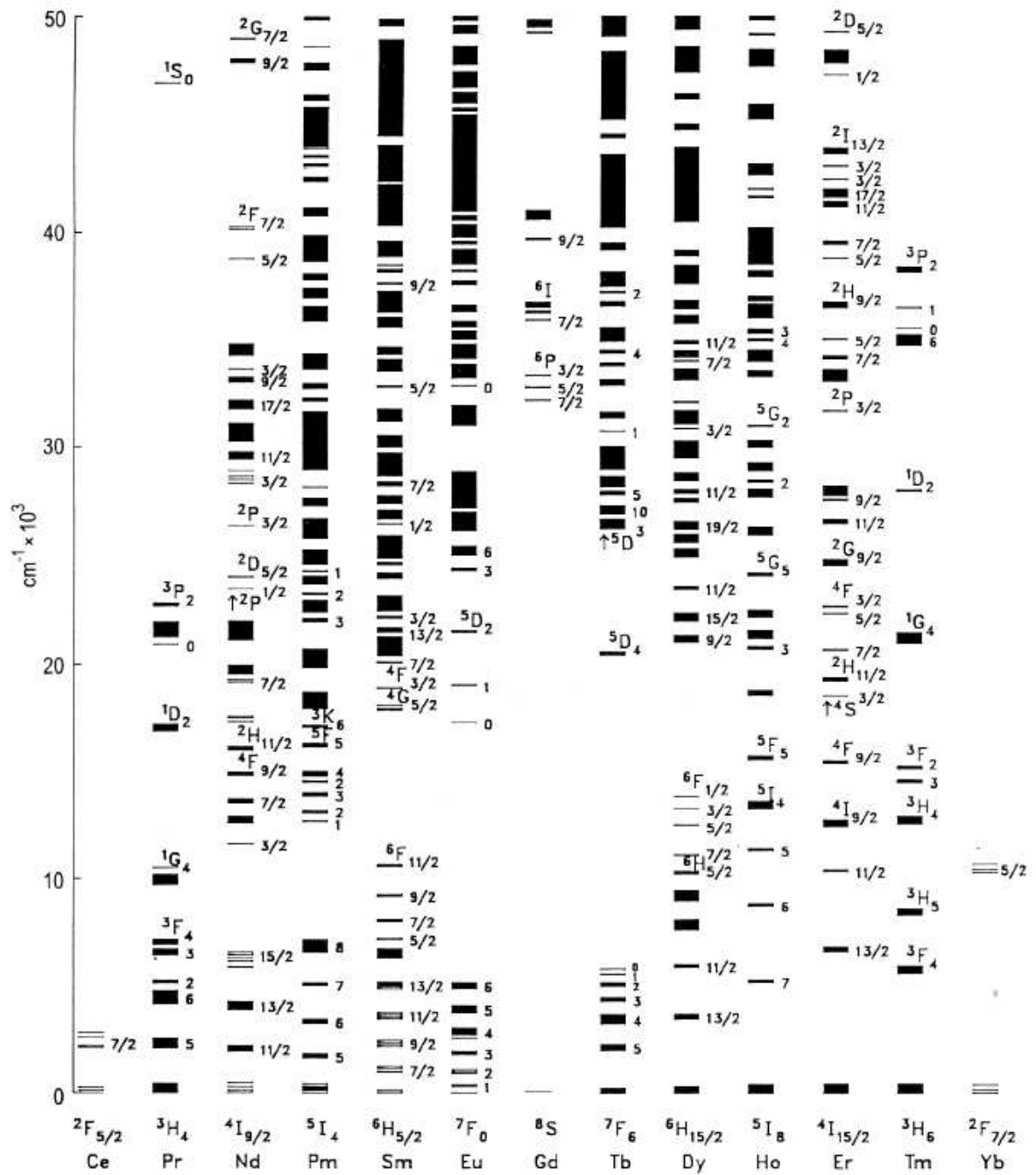


Figure 9. Niveaux d'énergie des multiplets $^{2S+1}L_J$ des ions Ln^{3+} (diagramme de Dieke ^[7]).

1.4.2 Les transitions observables

N'importe quelle transition entre deux états électroniques donnés n'est pas observable. Des règles de sélection régissent l'intensité des transitions optiques entre les différents niveaux d'énergie électronique sous l'action de radiations électromagnétiques.

Les transitions dipolaires électriques sont permises entre des niveaux satisfaisant les relations :

$$\Delta\ell = \pm 1, |\Delta L| \leq 2\ell, \Delta S = 0 \text{ et } |\Delta J| \leq 2\ell$$

Pour les lanthanides, les transitions dipolaires électriques sont *a priori* interdites puisqu'il s'agit de transitions intraconfigurationnelles³ entre niveaux de même parité ($\Delta\ell=0$, tous les niveaux étant issus de la configuration 4f). Néanmoins, l'existence de transitions s'explique par un mélange des niveaux issus de la configuration 4f à des niveaux issus des configurations excitées de parité opposée (configuration 5d par exemple). Les niveaux 4f ne sont donc plus tout à fait « purs » et les transitions ne sont plus interdites par la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$. On montre que plus la symétrie du site d'accueil est basse, plus ce mélange est important.

L'intensité des transitions pourra donc varier selon le caractère plus ou moins interdit de la transition. Cette « violation » des règles de sélection avec les ions lanthanides explique, par exemple, la coloration pâle que ces ions peuvent conférer aux matrices dopées (même à des concentrations de plusieurs pourcents atomiques).

Les transitions dipolaires magnétiques sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité mais sont en général moins intenses que les transitions dipolaires électriques, même pour les ions lanthanides (d'un facteur 10^{-2} environ). Elles sont permises lorsque :

$$\Delta\ell = 0, \Delta L = 0, \Delta S = 0 \text{ et } |\Delta J| = 0, \pm 1 \text{ (les transitions } 0 \leftrightarrow 0 \text{ sont toutefois interdites)}$$

1.4.3 Transitions lasers couramment utilisées

Certains ions lanthanides sont très couramment utilisés pour réaliser des lasers solides. Deux critères semblent essentiels pour le choix de ces ions : la longueur d'onde laser observée doit présenter un intérêt et ce même ion doit présenter en absorption une transition suffisamment intense afin qu'elle permette l'inversion de population par pompage optique.

Le Tableau 3 rassemble les principaux ions lanthanides utilisés ainsi que les transitions lasers observées. On notera que l'utilisation de l'ion néodyme Nd^{3+} a été très précoce (dès 1961 dans la scheelite CaWO_4 ^[81]) car cet ion peut facilement être pompé par un système de lampe flash du fait de ses nombreuses transitions réparties dans tout le spectre visible. Son utilisation

³ Les transitions interconfigurationnelles ne sont observables qu'au-delà de 50000 cm^{-1} pour la majorité des ions lanthanides (sauf Eu^{3+} , Ce^{3+} et Pr^{3+}). Ces transitions ne rentrent donc pas dans le cadre des spectres optiques qui nous intéressent.

est toujours importante avec aujourd'hui un pompage optique réalisé par des diodes lasers à semi-conducteurs (à base de l'alliage AlGaAs) émettant autour de 800 nm.

Tableau 3. Principales transitions laser utilisées avec les ions lanthanides. D'après A. Kaminskii ^[9]

| Ion Ln ³⁺ | Transition laser | λ_{laser} moyenne (μm) | Niveaux de pompage | λ_{pompage} moyenne (nm) |
|----------------------|-------------------------------------|--|------------------------------|---|
| Nd ³⁺ | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | 1,35 | $^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$ | 805 |
| | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ | 1,06 | " | " |
| | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | 0,93 | " | " |
| Er ³⁺ | $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 1,55 | $^4I_{11/2}$ ou $^4I_{13/2}$ | 975 ou 1485 |
| | $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | 2,9 | $^4I_{11/2}$ | 975 |
| Yb ³⁺ | $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ | 1,01 | $^2F_{5/2}$ | 975 |
| Tm ³⁺ | $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ | 1,9 | 3H_4 | 790 - 810 |
| Ho ³⁺ | $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ | 2,1 | 5I_6 | 1100 |
| Pr ³⁺ | $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ | 0,6 | $^3P_1, ^5I_6$ | 473 |

1.5 Paramètres laser

1.5.1 Lasers trois et quatre niveaux

Il existe deux grands types de schémas de fonctionnement des lasers : à trois ou à quatre niveaux (Figure 10). Dans tous les cas, les ions luminescents du niveau fondamental (1) sont excités dans le niveau (2) par le pompage optique. Par relaxation non radiative (relaxation multiphonons), ces ions cèdent une partie de leur énergie à la matrice hôte et peuplent rapidement le niveau émetteur (3). C'est ensuite que se situe la différence entre les lasers à trois ou quatre niveaux : à partir du niveau (3), les ions se désexcitent radiativement (c'est la transition laser) soit vers le niveau (4) pour les lasers à quatre niveaux, soit vers le niveau (1) pour les lasers à trois niveaux.

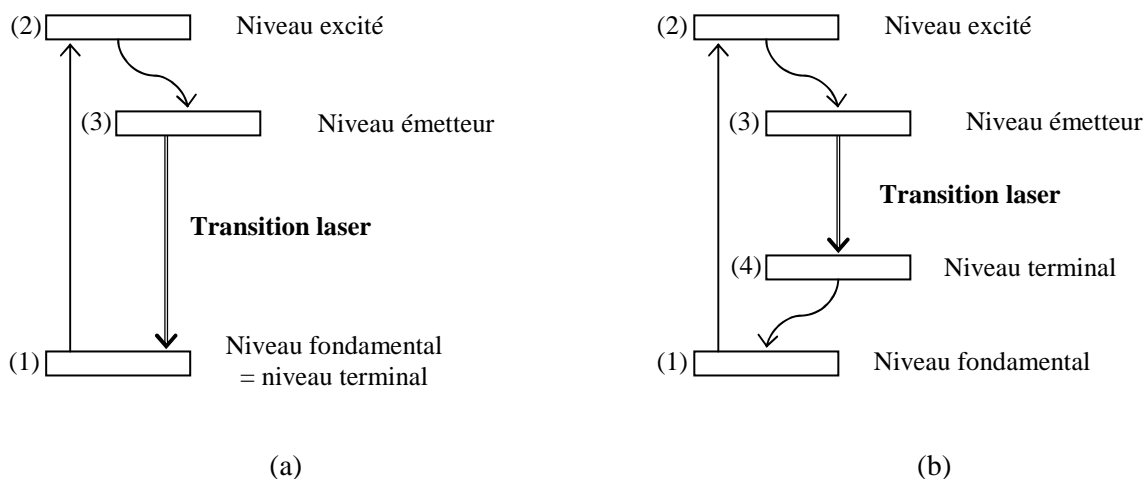


Figure 10. Schéma de principe des lasers à 3 niveaux (a) et 4 niveaux (b).

En général, le niveau (4) se situe à des énergies suffisamment élevées pour ne pas être significativement peuplé à température ambiante (en effet, les populations thermalisées de tous ces niveaux d'énergie obéissent à une statistique de Boltzmann). Il est donc très facile d'obtenir une inversion de population avec des lasers à quatre niveaux. En revanche, dans le cas d'un laser à trois niveaux, le niveau terminal de l'émission laser est le niveau fondamental, il est donc fortement peuplé. Une puissance de pompage optique plus importante sera nécessaire pour obtenir une inversion de population (Figure 11) : au moins la moitié de la population N_1 initiale du niveau fondamental (1) devra être portée dans le niveau émetteur (3) par pompage optique.

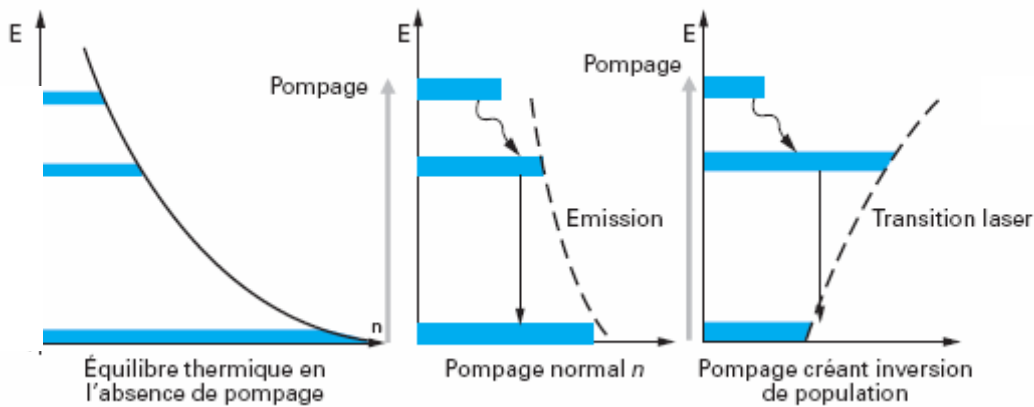


Figure 11. Variation des populations des niveaux d'énergie d'un système à trois niveaux sous l'effet du pompage.

Il faudra également remarquer que, bien souvent, nous n'observons pas *stricto sensu* des lasers à trois niveaux mais plutôt des lasers quasi-trois niveaux car l'état fondamental est éclaté en plusieurs sous-niveaux (cf. sous-niveaux Stark des ions lanthanides §1.4) et le véritable sous-niveau terminal de la transition laser n'est pas à proprement parler le sous-niveau fondamental de plus basse énergie (Figure 12).

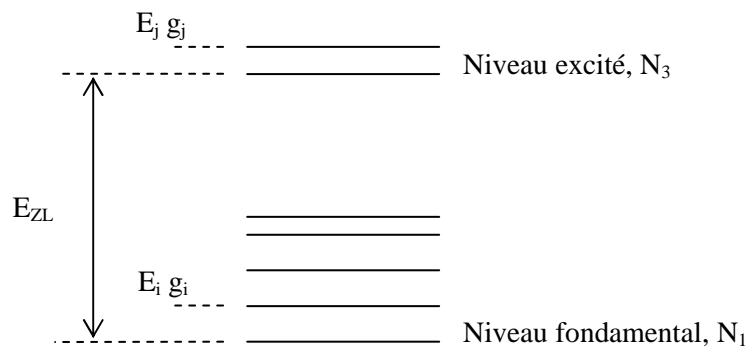


Figure 12. Schéma simplifié d'un laser quasi-trois niveaux

1.5.2 Inversion de population

Nous allons focaliser notre attention sur les systèmes quasi-trois niveaux puisque ce seront ces configurations qui seront étudiées dans la suite de ce travail. La fraction de population dans l'état excité β (à ne pas confondre avec le rapport de branchement β_{ij} défini plus haut) peut s'écrire :

$$\beta = \frac{N_3}{N} \quad \text{Eq. 1-9}$$

avec N_3 la population d'ions dans l'état excité (3) et N la population totale d'ions actifs, $N = N_1 + N_3$ (on négligera la population N_2 du niveau vers lequel s'effectue le pompage, le temps de vie de ce niveau étant très court devant celui du niveau (3) - Figure 10).

Les considérations de population du niveau terminal (1) nous conduisent à introduire la notion de fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité pour réaliser l'inversion de population et donc l'effet laser (Figure 10). Si l'on considère les populations n_i et n_j des sous-niveaux i et j des états fondamental (1) et excité (3), chacun dégénérés g_i et g_j fois, elles suivent une statistique de Boltzmann et obéissent donc aux équations suivantes :

$$n_i = N_1 g_i \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z_1} \quad \text{Eq. 1-10}$$

$$n_j = N_3 g_j \frac{\exp\left(-\frac{E_j - E_{ZL}}{kT}\right)}{Z_3} \quad \text{Eq. 1-11}$$

où Z_1 et Z_3 sont respectivement les fonctions de partition des niveaux (1) et (3), définies par :

$$Z_1 = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad \text{Eq. 1-12}$$

$$Z_3 = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j - E_{ZL}}{kT}\right) \quad \text{Eq. 1-13}$$

Pour réaliser l'inversion de population, il faut au moins évaluer les populations n_j et n_i des niveaux entre lesquels s'effectue la transition laser. La fraction minimale d'ions à porter globalement dans l'état excité s'écrit alors :

$$\beta_{\min} = \left(\frac{N_3}{N_1 + N_3}\right)_{n_i=n_j} \quad \text{Eq. 1-14}$$

soit encore :

$$\beta_{\min} = \frac{1}{1 + \frac{g_j}{g_i} \frac{Z_1}{Z_3} \exp\left(\frac{E_{zL} - (E_j - E_i)}{kT}\right)} \quad \text{Eq. 1-15}$$

Le temps de vie du niveau excité sera également une grandeur à prendre en compte. En effet, l'inversion de population sera d'autant plus facile à obtenir que le temps de vie du niveau émetteur sera long : un effet de stockage de l'énergie pourra ainsi être mis à profit dans ce niveau excité.

1.5.3 Section efficace de gain

Dans un système laser quasi-trois niveaux, le niveau terminal étant peuplé, l'émission laser est susceptible d'être réabsorbée, cela induit des pertes. En faisant abstraction des pertes dues à la cavité, il est possible de définir le gain G du milieu amplificateur à la longueur d'onde λ de la manière suivante :

$$G(\lambda) = N_3 \sigma_{em}(\lambda) - N_1 \sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{Eq. 1-16}$$

Le calcul des sections efficaces d'absorption σ_{abs} et d'émission σ_{em} est rappelé en annexe à ce mémoire. Si l'on considère la fraction de population dans l'état excité β , il est possible de définir la section efficace de gain comme suit :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{Eq. 1-17}$$

Pour pouvoir observer une oscillation laser, le gain G ou la section efficace de gain σ_g doit être positif à la longueur d'onde laser λ_{laser} . La fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité peut s'exprimer de la sorte :

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{laser})}{\sigma_{abs}(\lambda_{laser}) + \sigma_{em}(\lambda_{laser})} \quad \text{Eq. 1-18}$$

La section efficace de gain est une grandeur qui permet d'accéder à plusieurs informations :

- la longueur d'onde laser « naturelle » (celle pour laquelle le gain positif est maximal)
- la polarisation de l'émission laser (à condition d'avoir enregistré les spectres en lumière polarisée)
- la longueur d'onde laser pour un taux d'inversion de population β donné
- une estimation de la valeur du seuil. En traçant σ_g pour plusieurs valeurs de β , on peut graphiquement avoir accès à β_{\min} et donc estimer le seuil : plus β_{\min} est élevé, plus le seuil est élevé
- l'accordabilité du laser : une courbe de gain plate est le gage d'une gamme spectrale sur laquelle une accordabilité est envisageable. Si l'on dispose des miroirs idoines dans la cavité, il est possible d'obtenir *a priori* une longueur d'onde laser dès que le gain est positif à cette longueur d'onde. Dans la pratique, il faudra également tenir

compte des pertes induites dans la cavité (réflexion sur le cristal, transmission du miroir de sortie, etc...) qui peuvent aussi dépendre de la longueur d'onde.

1.5.4 Intensité de seuil et de saturation de pompe

A partir des équations de population des niveaux mis en jeu, il est possible d'atteindre des grandeurs telles que l'intensité de seuil laser et l'intensité de saturation de pompe ^[10]. En régime laser, en supposant que la population totale N est essentiellement répartie entre les niveaux émetteur (3) et terminal (1) (voir Figure 10), la population du niveau (3) vérifie l'équation :

$$-\frac{dN_3}{dt} = \frac{N_3}{\tau} + \sigma_{em}(\lambda_{laser})IN_3 + \sigma_{em}(\lambda_{pompe})I_{pompe}N_3 - \sigma_{abs}(\lambda_{laser})IN_1 - \sigma_{abs}(\lambda_{pompe})I_{pompe}N_1$$

Eq. 1-19

avec I_{pompe} et I (en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) respectivement les intensités de pompe et laser intracavité. En régime stationnaire ($dN_3/dt=0$), cette expression permet de déduire le taux d'inversion de population β :

$$\beta = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{pompe})I_{pompe} + \sigma_{abs}(\lambda_{laser})I}{(\sigma_{abs}(\lambda_{pompe}) + \sigma_{em}(\lambda_{pompe}))I_{pompe} + (\sigma_{abs}(\lambda_{laser}) + \sigma_{em}(\lambda_{laser}))I + \frac{1}{\tau}}$$

Eq. 1-20

L'intensité de seuil I_{min} peut être définie comme la valeur de l'intensité de pompe qui permet d'atteindre la valeur β_{min} . On parlera plus volontiers d'intensité de seuil sans perte : les pertes induites par la cavité ne sont pas prises en compte dans ce calcul. I_{min} s'écrit alors :

$$I_{min} = \frac{1}{\tau \left(\sigma_{abs}(\lambda_{pompe}) \frac{\sigma_{em}(\lambda_{laser})}{\sigma_{abs}(\lambda_{laser})} - \sigma_{em}(\lambda_{pompe}) \right)}$$

Eq. 1-21

L'intensité de saturation de pompe I_p^{sat} permet de quantifier la facilité avec laquelle le niveau fondamental est dépeuplé au profit du niveau excité. Elle peut s'exprimer selon l'équation :

$$I_p^{sat} = \frac{1}{\tau(\sigma_{abs}(\lambda_{pompe}) + \sigma_{em}(\lambda_{pompe}))}$$

Eq. 1-22

Cette grandeur traduit le phénomène suivant : à faible puissance de pompe, lorsque la population du niveau fondamental est grande, les photons de pompe peuvent « trouver » facilement des ions susceptibles de les absorber. En revanche, quand la puissance de pompe augmente, le niveau fondamental se dépeuple fortement et la probabilité d'absorption des photons de pompe diminue, c'est ce que l'on appelle la saturation de l'absorption.

En règle générale, lorsque le régime laser est établi, le niveau émetteur se dépeuple rapidement et repeuple le niveau fondamental si bien que la saturation de l'absorption n'intervient que pour des puissances bien supérieures à I_p^{sat} .

1.5.5 Défaut quantique & considérations thermiques

Pour quantifier l'efficacité d'un système laser, il faut non seulement tenir compte du nombre de photons laser produits mais aussi de leur longueur d'onde. En effet, pour un même flux de photons laser en sortie, le rendement du dispositif sera d'autant plus élevé que la différence d'énergie entre photons incidents et photons laser sera faible.

C'est ainsi que le défaut quantique est défini par :

$$\eta_Q = \frac{E_{pompe} - E_{laser}}{E_{pompe}} = 1 - \frac{\lambda_{pompe}}{\lambda_{laser}} \quad \text{Eq. 1-23}$$

Un système sera alors d'autant plus efficace que ce défaut quantique η_Q sera faible.

Si l'on considère la problématique de l'effet laser d'un point de vue thermique, nous devons constater qu'en régime permanent, l'énergie apportée au système doit être égale à celle restituée. L'énergie apportée par le pompage optique qui ne se retrouve pas dans l'émission laser est donc perdue dans le matériau laser. Parmi ces pertes, une partie est libérée sous forme de chaleur. Ce phénomène, en apparence anodin, peut se révéler catastrophique à des puissances élevées : fractures des matériaux, lentilles thermiques (déformation locale du cristal et gradient d'indices de réfraction dans le matériau qui entraînent une dégradation de la qualité du faisceau), ... Cette dissipation thermique de l'énergie peut avoir plusieurs origines mais, en général, c'est le terme dû au défaut quantique qui intervient de manière majoritaire.

Aujourd'hui certaines équipes ^[11-13] s'intéressent à un pompage optique directement dans le niveau émetteur dans le but de minimiser le défaut quantique et donc la dissipation de chaleur dans le matériau (Tableau 4). Ceci permet d'augmenter le rendement laser. Toutefois, il faut trouver des sources de pompage émettant dans ces longueurs d'onde avec une puissance comparable aux sources habituelles.

Tableau 4. Evolution du rendement quantique entre un schéma de pompage classique et un pompage dans le niveau émetteur (cas du YAG ou $Y_3Al_5O_{12}$).

| Ion actif | λ_{laser} (nm) | λ_{pompe} classique (nm) | η_Q classique | λ_{pompe} niveau émetteur (nm) | η_Q niveau émetteur |
|------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------|--|--------------------------|
| Er ³⁺ | 1646 | 980 | 40,5 % | 1485 | 4,2 % |
| Nd ³⁺ | 946 | 808 | 14,6 % | 885 | 6,4 % |

1.6 Configuration de la cavité résonante

La cavité résonante utilisée pour établir un effet laser comporte au moins deux miroirs (Figure 4). Ces miroirs peuvent *a priori* avoir une géométrie assez variée (plan ou concave en général). Néanmoins, il ne sera possible d'obtenir un effet laser qu'avec certaines conditions sur ces miroirs et sur les dimensions de la cavité.

Nous supposerons que les faisceaux sont de types gaussiens, *i.e.* l'amplitude du champ électrique évolue selon :

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right) \quad \text{Eq. 1-24}$$

Et l'intensité suit la loi :

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad \text{Eq. 1-25}$$

où r représente la distance à l'axe du faisceau. Le paramètre w caractérise la taille du faisceau (*waist* en anglais), il est souvent appelé rayon du faisceau et représente la distance à laquelle l'amplitude du champ électrique a décru d'un facteur $1/e$ et l'intensité d'un facteur $1/e^2$.

1.6.1 Description de la cavité

La Figure 13 montre les principaux paramètres géométriques d'une cavité laser. Les miroirs M_1 et M_2 ont des rayons de courbures R_1 et R_2 ($R_i = \infty$ si le miroir est plan et par convention, $R_i > 0$ pour un miroir concave et $R_i < 0$ pour un miroir convexe) et forment une cavité de longueur L . Les paramètres de distances t_1 et t_2 permettent de positionner le lieu où le faisceau a le plus petit rayon (w_0).

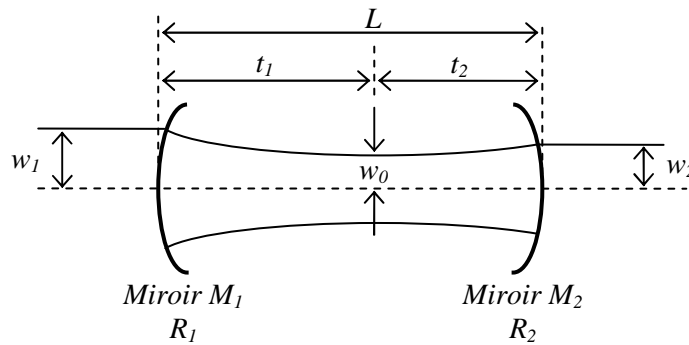


Figure 13. Paramètres géométriques d'une cavité laser à deux miroirs concaves.

Avec ce type de configuration, il est possible de calculer ^[10] w_0 ainsi que les rayons du faisceau au niveau des miroirs, w_1 et w_2 , et également les distances t_1 et t_2 :

$$w_0^4 = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \frac{L(R_1 - L)(R_2 - L)(R_1 + R_2 - L)}{(R_1 + R_2 - 2L)^2} \quad \text{Eq. 1-26}$$

$$w_1^4 = \left(\frac{\lambda R_1}{\pi}\right)^2 \frac{R_2 - L}{R_1 - L} \left(\frac{L}{R_1 + R_2 - L}\right) \quad \text{Eq. 1-27}$$

$$w_2^4 = \left(\frac{\lambda R_2}{\pi}\right)^2 \frac{R_1 - L}{R_2 - L} \left(\frac{L}{R_1 + R_2 - L}\right) \quad \text{Eq. 1-28}$$

$$t_1 = \frac{L(R_2 - L)}{R_1 + R_2 - 2L} \quad , \quad t_2 = \frac{L(R_1 - L)}{R_1 + R_2 - 2L} \quad \text{Eq. 1-29}$$

Ces équations sont générales, elles se simplifient grandement dans les cas courants où les deux miroirs ont le même rayon de courbure, ou encore dans le cas où au moins un des deux miroirs est plan.

1.6.2 Les cavités les plus courantes

La Figure 14 montre les configurations de cavité laser les plus couramment utilisées. Les principaux défauts et qualités de certaines de ces cavités sont rapidement discutés dans cette section.

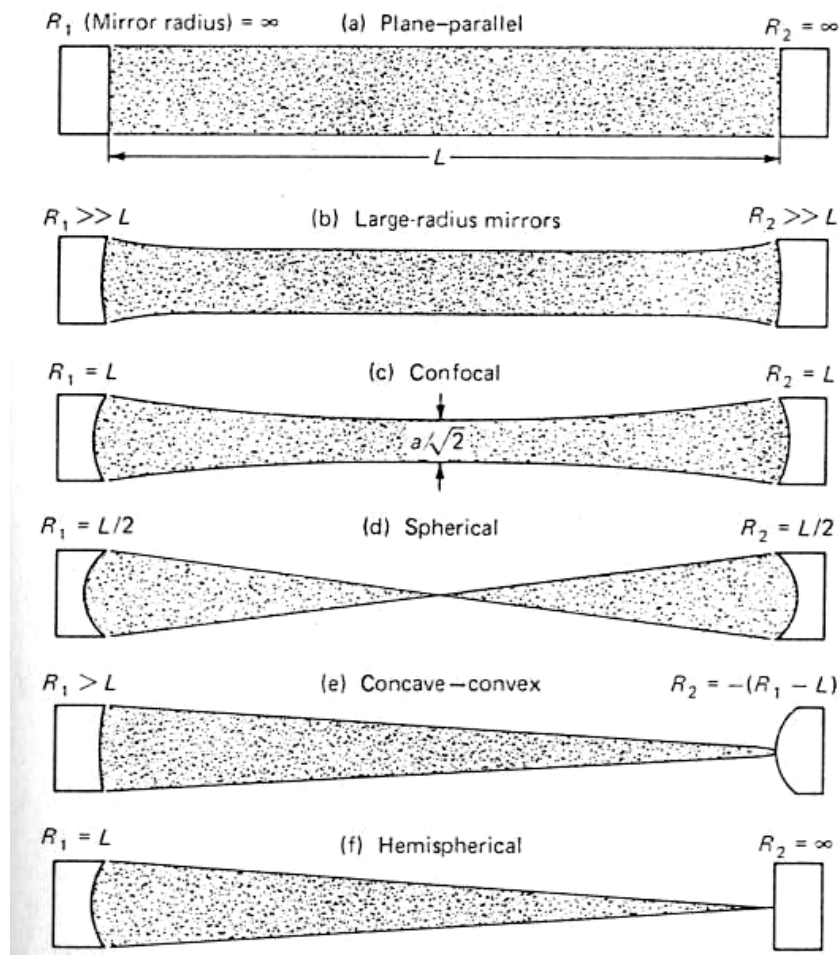


Figure 14. Configurations de cavité laser les plus courantes ^[10].

1.6.2.1 Cavité plan – concave

Il s'agit du cas (f) de la Figure 14 : $R_2 = \infty$ et w_0 vaut alors $w_0 = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)\sqrt{L(R_1 - L)}$. La position de w_0 se trouve au niveau du miroir plan ($t_1 = L$ et $t_2 = 0$). Couramment, la longueur de cavité L est choisie de sorte qu'elle soit légèrement inférieure à R_1 : il y a alors une bonne focalisation au niveau du miroir M_2 sans pour autant avoir une taille de spot trop faible qui pourrait endommager le miroir. Cette cavité est une des plus faciles à régler, sa stabilité est peu sensible à un léger désalignement. Ce sera notre cavité de « prédilection ».

1.6.2.2 Cavité plan – plan

C'est le cas (a) de la Figure 14 (dans une moindre mesure le cas (b)). Il s'agit d'une cavité qui permet l'utilisation d'une grande partie du volume du matériau actif, du fait de l'absence de focalisation par les miroirs du faisceau au sein de la cavité laser. En revanche, elle est très sensible au moindre désalignement.

1.6.2.3 Cavité biconcave

Il existe essentiellement deux cas particuliers de cavité biconcave : confocal (c) et sphérique (d). Dans les deux cas, les deux miroirs M_1 et M_2 ont même rayon de courbure R , ce qui implique que $t_1 = t_2 = L/2$. En revanche, dans le cas (c), $L = R$ alors que dans le cas (d), $L = 2R$. Dans les deux cas, la cavité est plutôt sensible à un défaut d'alignement.

La cavité biconcave dite sphérique (d) permet d'obtenir une très forte focalisation du faisceau : l'espace dégagé autour de la position de w_0 permet de positionner avec précision le matériau actif.

La cavité biconcave dite confocale (c) permet d'atteindre la valeur de w_0 suivante $w_0 = \sqrt{\frac{\lambda R}{2\pi}}$.

C'est avec ce type de cavité que l'on obtient la plus petite dimension de faisceau pour une longueur de cavité L donnée. C'est pourquoi elle est peu employée car elle ne permet pas une bonne utilisation du volume du matériau actif.

1.6.2.4 Autres cavités

Il est possible d'utiliser d'autres types de cavité, avec plus de deux miroirs. Ainsi, nous pouvons mentionner des cavités à trois miroirs, dites cavités en V, ou encore des cavités à quatre miroirs, dites cavités en Z (Figure 15). Ces cavités plus complexes sont certes plus délicates à régler mais elles permettent de générer d'autres points de focalisations dans la cavité que celui occupé par le matériau laser. Ainsi, d'autres composants peuvent être

avantageusement insérés dans la cavité, par exemple des cristaux optiquement non linéaires (voir §2).

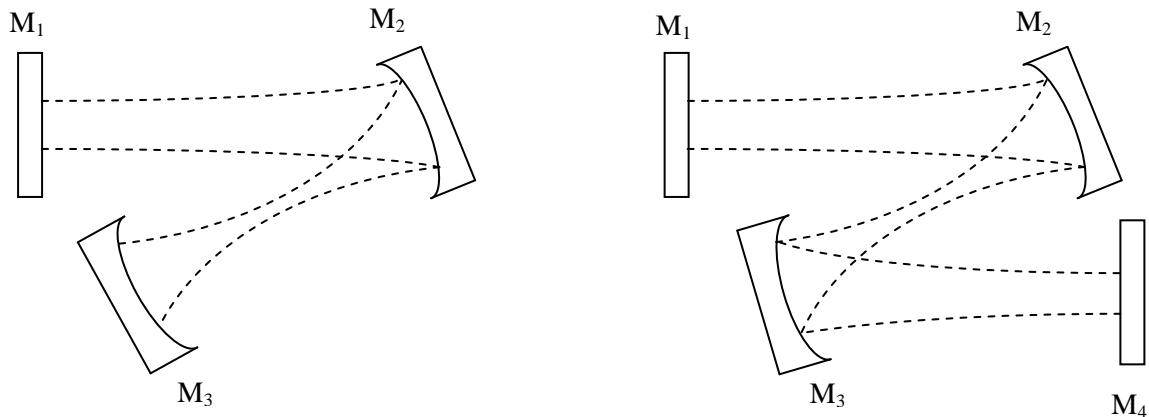


Figure 15. Schéma de principe de cavités laser à trois (à gauche) ou quatre (à droite) miroirs.

1.6.3 Stabilité d'une cavité résonante

Certaines combinaisons des rayons R_1 et R_2 et de la longueur L de la cavité ne permettent pas de réaliser des cavités résonantes stables (ces paramètres donnent des solutions imaginaires aux équations précédentes). Les rayons lumineux qui font des allers-retours entre les miroirs de la cavité subissent des focalisations successives. Si le système est instable, ces rayons deviennent de plus en plus divergents. Dans une cavité laser, le but est d'atteindre une configuration géométrique dans laquelle les faisceaux soient peu dispersés. Cela peut s'exprimer par le critère de stabilité :

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right) < 1 \quad \text{Eq. 1-30}$$

Pour visualiser graphiquement les domaines de configurations stables et instables, il est courant de tracer la condition $g_1 \cdot g_2 = 1$ avec $g_i = 1 - L/R_i$. Sur ce diagramme (Figure 16), seules les cavités dont le point de représentation se trouve dans une zone comprise entre les axes de coordonnées et une branche de l'hyperbole $g_1 \cdot g_2 = 1$ sont stables.

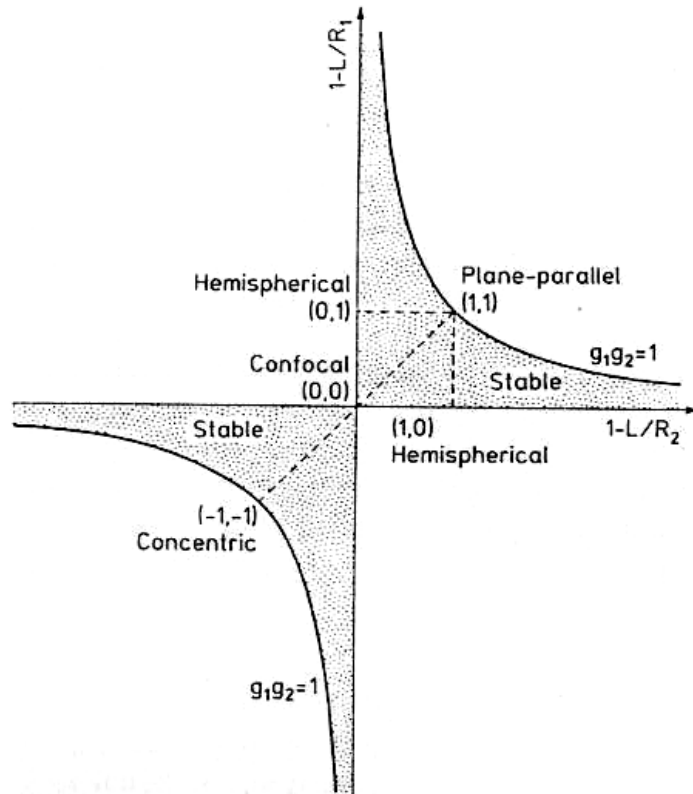


Figure 16. Diagramme de stabilité d'une cavité laser ^[10].

2 Optique non linéaire

Précédemment, nous avons indiqué que les différents types de lasers actuels permettaient de couvrir une large gamme spectrale (Tableau 1 p13). Néanmoins, l'émission stimulée, grâce à laquelle est obtenu l'effet laser, est en compétition avec l'émission spontanée. Les coefficients d'Einstein A_{21} et B_{21} qui régissent ces deux processus (cf. §1.1) dépendent de la longueur d'onde d'émission selon l'équation ^[10]:

$$A_{21} = B_{21} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = B_{21} \frac{8\pi h}{\lambda^3} \quad \text{Eq. 2-1}$$

Il apparaît ainsi que plus la longueur d'onde est courte, plus l'émission spontanée est prépondérante et, par conséquent, plus il est délicat de réaliser un effet laser (Tableau 5). Le maser⁴, « ancêtre » du laser, fonctionnait d'ailleurs dans le domaine des micro-ondes où l'émission stimulée est bien plus favorisée que l'émission spontanée.

⁴ Maser est l'acronyme de *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiations*. Le premier effet maser a été obtenu entre des niveaux de la molécule d'ammoniac NH_3 . Les premiers lasers ont été qualifiés de masers optiques.

Tableau 5. Evolution du rapport émission stimulée / émission spontanée avec le domaine spectral

| Domaine spectral | $h\nu$ | $h\nu / k_B$ | Emission prépondérante |
|------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| X – UV – Visible | 10^4 à 1 eV | 10^8 à 10^4 K | Spontanée |
| Infrarouge | 1 à 10^{-2} eV | 10^4 à 10^2 K | Spontanée (+ Stimulée) |
| Micro-ondes | 10^{-2} à 10^{-5} eV | 10^2 à 10^{-1} K | Stimulée > Spontanée |
| Radio (RMN, ...) | 10^{-5} à 10^{-8} eV | 10^{-1} à 10^{-4} K | Stimulée |

Néanmoins, le besoin de laser émettant dans le domaine visible ou ultraviolet (UV) est prégnant. Un moyen commode de générer de telles radiations à courte longueur d'onde consiste à réaliser des conversions de fréquences dans des cristaux optiquement non linéaires. Jusqu'à la mise au point de la première source laser par T. Maiman ^[3] en 1960, l'optique est strictement linéaire : la réponse d'un milieu à une excitation par une onde électromagnétique est proportionnelle à cette excitation. En 1961, P. Franken ^[14] utilise le rayonnement d'un laser à rubis à 694 nm pour le focaliser sur un cristal de quartz et observe un rayonnement à la longueur d'onde moitié. Le rayonnement résulte d'une réponse du milieu qui ne peut plus être considérée comme strictement linéaire en raison de l'intensité très élevée associée au rayonnement laser qui le traverse. A partir de photons infrarouge, il est ainsi possible de générer des photons visible ou ultraviolet grâce à des phénomènes non linéaires, comme nous allons le montrer plus bas. Dans un premier temps, quelques rappels sur l'optique cristalline seront nécessaires.

2.1 Optique cristalline

Les cristaux sont des milieux par nature anisotropes : leurs propriétés (optiques, électriques,...) peuvent dépendre fortement de l'orientation considérée. Ainsi, la propagation d'une onde lumineuse dans un cristal est affectée par les propriétés de symétrie de ce cristal. Le point de départ de la théorie électromagnétique des milieux diélectriques, anisotropes, linéaires, homogènes et non magnétiques est l'ensemble des quatre équations de Maxwell :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \wedge \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{D} &= 0 \\ \nabla \wedge \vec{B} &= \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

Il faut rajouter la relation entre le vecteur champ électrique \mathbf{E} et le vecteur excitation électrique \mathbf{D} dans le matériau, donnée par :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 [\epsilon_r] \mathbf{E} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Le tenseur de permittivité électrique relative $[\epsilon_r]$ explique la perte de colinéarité entre \mathbf{E} et \mathbf{D} , induite par le déplacement des charges électriques dans le matériau sous l'effet du champ

électrique \mathbf{E} de l'onde incidente. Ce tenseur de permittivité relative est diagonalisable dans une base orthogonale que l'on dénomme repère cristallographique (on notera $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ les trois valeurs propres du tenseur $[\epsilon_r]$). Les éléments de symétrie du cristal aident à la recherche de cette base.

La résolution des équations précédentes pour une onde plane montre que la direction de propagation de l'énergie lumineuse (direction du vecteur de Poynting $\mathbf{\Pi}$) n'est plus colinéaire à celle du vecteur d'onde \mathbf{k} . Les composantes k_x, k_y et k_z de \mathbf{k} vérifient l'équation de Fresnel :

$$\epsilon_1 \frac{k_x^2}{k^2 - \epsilon_1 \mu_0 \omega^2} + \epsilon_2 \frac{k_y^2}{k^2 - \epsilon_2 \mu_0 \omega^2} + \epsilon_3 \frac{k_z^2}{k^2 - \epsilon_3 \mu_0 \omega^2} = 0 \quad \text{Eq. 2-3}$$

Cette équation est, en fait, une loi de dispersion explicitant la dépendance entre la fréquence ω et le vecteur d'onde \mathbf{k} . Elle peut être réécrite à l'aide des indices de réfraction :

$$n_1^2 \frac{n_x^2}{n^2 - n_1^2} + n_2^2 \frac{n_y^2}{n^2 - n_2^2} + n_3^2 \frac{n_z^2}{n^2 - n_3^2} = 0 \quad \text{Eq. 2-4}$$

$$\text{avec } n_i^2 = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_0}, \quad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2, \quad n_x^2 = c^2 \frac{k_x^2}{\omega^2}, \quad n_y^2 = c^2 \frac{k_y^2}{\omega^2}, \quad n_z^2 = c^2 \frac{k_z^2}{\omega^2}$$

La représentation graphique des solutions de cette équation permet de mettre en évidence deux nappes pour la « surface d'indice » (Figure 17). Ainsi, dans une direction de propagation (définie par le vecteur \mathbf{k}), il existe deux indices différents, donc deux vitesses de propagation. On parle de biréfringence.

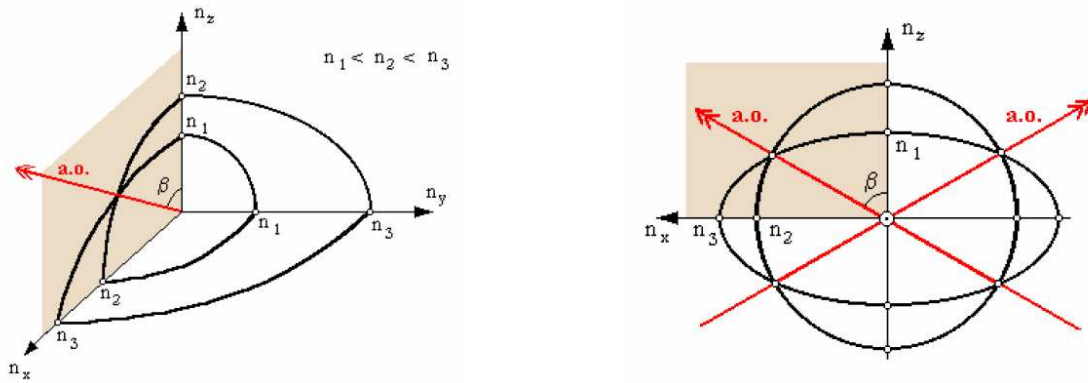


Figure 17. Surface des indices d'un cristal biaxe

L'intersection des deux nappes avec les plans principaux du repère cristallographique permet de définir deux directions particulières appelées axes optiques (a.o.), directions suivant lesquelles l'indice n a qu'une seule valeur. Il faut alors distinguer trois cas :

- Si le tenseur $[\epsilon_r]$ est non dégénéré (*i.e.* il possède trois valeurs propres distinctes), le cristal est dit biaxe.
- Si le tenseur $[\epsilon_r]$ est doublement dégénéré (deux valeurs propres distinctes), le cristal est uniaxe.

- Si le tenseur $[\epsilon_r]$ est triplement dégénéré (une seule valeur propre), le cristal est isotrope optiquement.

Selon le système cristallin, nous retrouvons ces trois catégories :

- *Cristaux biaxes* : systèmes orthorhombique, monoclinique, triclinique.
- *Cristaux uniaxes* : systèmes quadratique, hexagonal, rhomboédrique.
- *Cristaux isotropes* : système cubique.

Par exemple, dans le cas des cristaux uniaxes (Figure 18), les deux valeurs propres dégénérées correspondent systématiquement au sous-espace propre invariant par rotation autour de l'axe d'ordre n ($n \geq 3$), de sorte que l'axe optique coïncide toujours avec l'axe cristallographique c de plus haute symétrie. Par convention, $n_1 = n_2 = n_o$ (indice ordinaire) et $n_3 = n_e$ (indice extraordinaire). Si $n_o > n_e$, le cristal est dit négatif, sinon ($n_o < n_e$), il est dit positif.

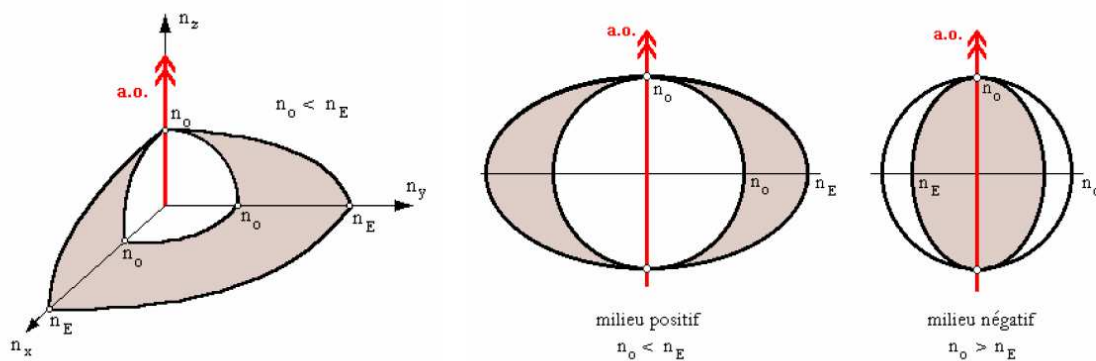


Figure 18. Surface des indices d'un cristal uniaxe

Les propriétés optiques ainsi mises en évidence peuvent nous permettre d'orienter des cristaux uniaxes ou biaxes par des méthodes optiques (tout au moins en ce qui concerne des orientations « simples »).

2.2 Polarisation et susceptibilité non linéaires

2.2.1 Origine de la non linéarité

La lumière est une onde électromagnétique, c'est-à-dire qu'elle peut être caractérisée par deux champs, électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} , se propageant selon la direction du vecteur d'onde \mathbf{k} . En traversant un milieu matériel, le champ électrique déplace les charges qui sont les électrons et les noyaux qui composent le milieu. Ainsi des moments dipolaires induits oscillants (à la même fréquence que le champ) se créent. Ceux-ci conduisent à la polarisation du matériau. L'effet optique produit est *a priori* linéaire en fonction de l'amplitude du champ \mathbf{E} . La non linéarité optique apparaît lorsque le champ \mathbf{E} est très intense, comme peut l'être, par exemple, celui d'un rayonnement laser. En optique linéaire, la relation liant le vecteur

polarisation \mathbf{P} et le champ électrique \mathbf{E} fait intervenir la susceptibilité diélectrique du matériau $\chi(\mathbf{E})$ selon :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi(\mathbf{E}) \mathbf{E} \quad \text{Eq. 2-5}$$

En fait, il est possible de développer $\chi(\mathbf{E})$ en puissance du champ électrique \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\mathbf{E}) \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{E}) \mathbf{E}\mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\mathbf{E}) \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad \text{Eq. 2-6}$$

où $\chi^{(i)}(\mathbf{E})$ est le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre i . Il faudra noter que :

$$\chi^{(1)}(\mathbf{E}) \ll \chi^{(2)}(\mathbf{E}) \mathbf{E} \ll \chi^{(3)}(\mathbf{E}) \mathbf{E}\mathbf{E} \ll \dots$$

ce qui justifie la nécessité d'un champ \mathbf{E} intense pour observer des effets non linéaires. D'autre part, si le milieu possède la symétrie d'inversion, la polarisation doit vérifier :

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = -\mathbf{P}(-\mathbf{E}) \quad \text{Eq. 2-7}$$

Or, à l'ordre 2, on peut écrire :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}\mathbf{E} \text{ d'où } \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) = \mathbf{P}^{(2)}(-\mathbf{E}) \quad \text{Eq. 2-8}$$

Alors $\chi^{(2)} = 0$ est la seule possibilité pour que les deux équations précédentes soient compatibles, ce qui exclut concomitamment l'observation de phénomènes du second ordre. Par conséquent, la condition *sine qua non* pour observer des effets non linéaires quadratiques ou d'ordre 2 ($\chi^{(2)} \neq 0$) est l'utilisation de milieux non centrosymétriques.

2.2.2 Conversion de fréquence

Etudions désormais la réponse d'un milieu non centrosymétrique ($\chi^{(2)} \neq 0$) irradié par une onde électromagnétique composée de deux fréquences ω_1 et ω_2 . Le champ électrique s'écrit :

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + \text{complexes conjugués} \quad \text{Eq. 2-9}$$

La polarisation induite d'ordre 2, qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de notre travail, s'exprime alors sous la forme :

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \right] + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[E_1 E_1^* + E_2 E_2^* \right] \quad \text{Eq. 2-10}$$

Cette expression peut être décomposée en cinq termes différents :

- $\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + c.c. \right)$ (GSH)
- $\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + c.c. \right)$ (GSH)
- $2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \right)$ (GSF)
- $2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \right)$ (GDF)
- $2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(|E_1|^2 + |E_2|^2 \right)$ (RO)

Ces cinq termes correspondent à différents phénomènes. Les deux premiers représentent la génération du second harmonique (GSH) : une onde à la fréquence $2\omega_i$ est obtenue à partir d'une onde à la fréquence ω_i . Cette génération du second harmonique peut être considérée

comme un cas particulier du troisième terme : la génération de somme de fréquence (GSF) où deux ondes aux fréquences ω_1 et ω_2 en génèrent une troisième à la fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Le quatrième terme correspond à la génération de différence de fréquence (GDF) : de la même manière que pour la GSF, une onde est générée à la fréquence $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Enfin, le cinquième terme est constant dans le temps, ce phénomène est appelé rectification optique (RO) : un champ électrique statique est induit dans le matériau.

Ces conversions de fréquence peuvent se concevoir comme des transitions entre états d'énergie, à la différence que les électrons passent par des états excités qui sont virtuels (Figure 19).

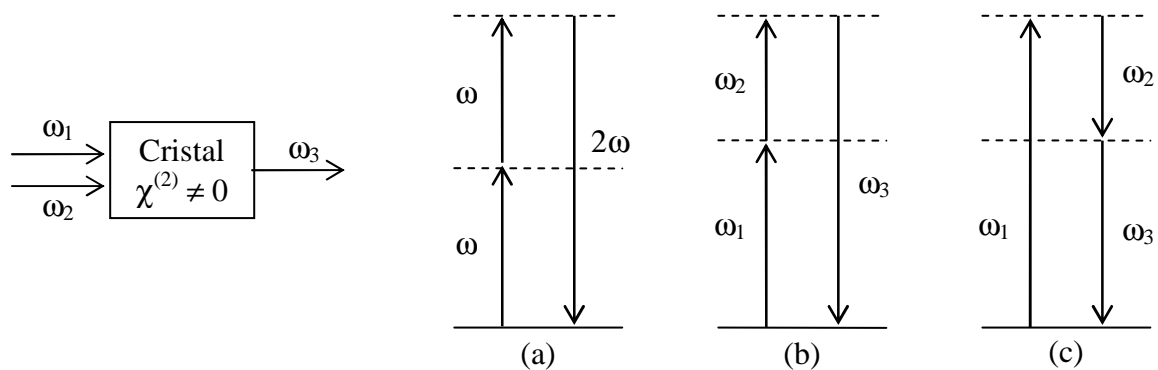


Figure 19. Schéma de principe de conversion de fréquence : doublage de fréquence (a), somme de fréquence (b) et différence de fréquence (c)

Toutefois, ces phénomènes n'ont pas tous lieu simultanément. En général, seule une de ces interactions est présente à la fois de manière intense car certaines conditions doivent être réunies : on parle d'accord de phase (voir §2.3).

Notons enfin, qu'en matière de conversion de fréquence, il faudrait mentionner l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO). Dans ce cas de figure, le cristal non linéaire quadratique est placé dans une cavité résonante (comme un cristal laser). Sous certaines conditions de nouveau, il est possible de générer deux ondes (dites « *signal* » et « *idler* ») aux fréquences ω_2 et ω_3 à partir d'une onde fondamentale à la fréquence ω_1 . L'avantage d'un OPO réside dans la large gamme spectrale dans laquelle peuvent évoluer continûment les fréquences ω_2 et ω_3 , sous réserve que la conservation de l'énergie soit respectée, soit $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$. Typiquement, à partir d'une longueur d'onde ultraviolette (UV), il est possible de générer deux ondes, l'une dans le domaine visible, l'autre dans le proche infrarouge (IR).

2.3 Accord de phase

2.3.1 Conditions d'accord de phase

Les mélanges d'onde que nous venons d'évoquer ne peuvent se produire qu'en respectant certaines conditions. En particulier, deux grandes lois de conservation doivent être satisfaites : conservation de l'énergie ($E = \hbar\omega$) et conservation de la quantité de mouvement ($\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$).

Par exemple, dans le cas de la somme fréquence, un photon de fréquence ω_1 combiné avec un photon de fréquence ω_2 crée un troisième photon de fréquence ω_3 tel que :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad \text{Eq. 2-11}$$

Cette première relation est dite condition d'accord de fréquence.

La deuxième loi à vérifier, dite d'accord de phase, est la conservation de la quantité de mouvement ($\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$) :

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 \quad \text{Eq. 2-12}$$

Cette relation est vectorielle. Dans le cas d'un accord de phase non colinéaire, la longueur d'interaction des ondes dans le milieu non linéaire est plus courte que dans une hypothèse de colinéarité (Figure 20) : nous restreindrons donc notre étude au cas de l'accord de phase colinéaire, plus efficace.

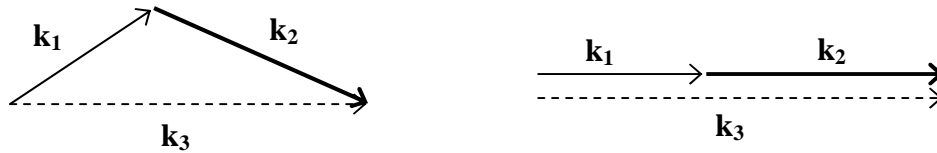


Figure 20. Accord de phase non colinéaire (à gauche) et colinéaire (à droite)

La relation vectorielle de l'Eq. 2-12 devient alors scalaire. En remarquant que $k = \frac{n(\omega)\omega}{c}$, nous pouvons écrire :

$$n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2 = n(\omega_3)\omega_3 \quad \text{Eq. 2-13}$$

Puis en utilisant l'équation Eq. 2-11, il vient :

$$[n(\omega_3) - n(\omega_1)]\omega_1 + [n(\omega_3) - n(\omega_2)]\omega_2 = 0 \quad \text{Eq. 2-14}$$

Dans le cas particulier de la génération du second harmonique, cette relation se simplifie en :

$$n(2\omega) = n(\omega) \quad \text{Eq. 2-15}$$

D'une manière générale, l'indice de réfraction d'un milieu matériel croît de façon monotone avec la fréquence (courbe de dispersion). Pour respecter l'égalité précédente, il faudra donc utiliser des cristaux biréfringents (*i.e.* non cubiques, cf. §2.1).

2.3.2 Types d'accord de phase

Nous distinguerons plusieurs types d'accord de phase selon la nature de la polarisation des ondes interagissant. En effet, pour satisfaire aux conditions d'accord de phase démontrées dans l'équation Eq. 2-14, il est nécessaire que les trois ondes se mélangeant ne présentent pas toutes le même indice et donc le même état de polarisation. Dans un milieu anisotrope, il existe pour chaque direction de propagation deux modes de polarisation rectiligne pour lesquels celle-ci est conservée. Ces ondes sont polarisées orthogonalement et se propagent à des vitesses différentes car des indices différents leur sont associés.

Dans le cas des cristaux uniaxes, les ondes ordinaire (o) et extraordinaire (e) se propagent en voyant des indices de réfraction n_o et $n_e(\theta)$. L'angle θ représente la position de la direction de propagation par rapport à l'axe optique. $n_e(\theta)$ varie entre n_o pour $\theta = 0^\circ$ et n_e pour $\theta = 90^\circ$ en obéissant à l'équation ^[15] :

$$n_e(\theta) = n_o \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + (n_e/n_o)^2 \tan^2 \theta}} \quad \text{Eq. 2-16}$$

Il existe alors dans ces cristaux deux types d'accord de phase (Figure 21) :

- type I : les deux ondes fondamentales interagissant ont la même polarisation. On parle d'interaction de type *ooe* ou *eeo* (la dernière lettre fait référence à l'onde générée à partir des deux premières).
- type II : les deux ondes interagissant ont des polarisations orthogonales. On parle alors d'interaction de type *oeo*, *ooo*, *oeo* ou *oeo*.

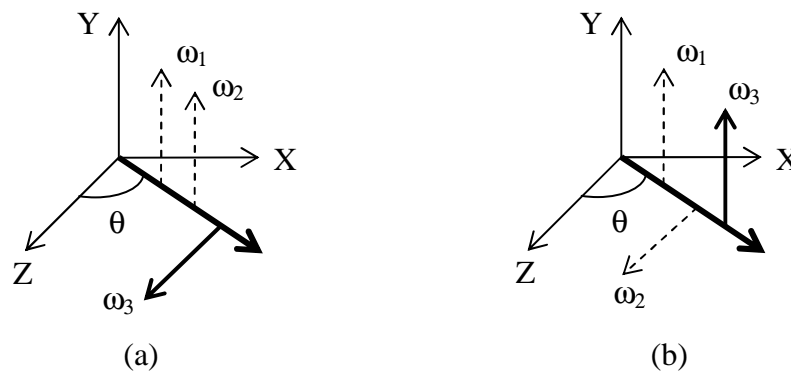


Figure 21. Types I (a) et II (b) pour l'accord de phase dans un cristal uniaxe.

Dans les cristaux biaxes, il est également possible de parler de types I et II mais leur définition est plus complexe. Le lecteur pourra se reporter aux références [15] et [16].

2.4 Les paramètres caractéristiques d'un cristal non linéaire

Les performances des cristaux optiquement non linéaires peuvent être caractérisées par plusieurs paramètres. *A priori*, nous pouvons penser à des critères révélateurs de l'efficacité de conversion, de la sélectivité des fréquences converties, ...

2.4.1 Angle de biréfringence ("walk-off")

L'angle de biréfringence peut être perçu de deux manières différentes. La première consiste à considérer la direction de propagation d'une onde électromagnétique (direction du vecteur \mathbf{k}) et la direction du flux d'énergie (direction du vecteur de Poynting $\mathbf{\Pi}$). La relation $\mathbf{D} = [\epsilon] \mathbf{E}$ montre que les vecteurs \mathbf{D} et \mathbf{E} ont des directions différentes dans un milieu anisotrope à moins que la direction de \mathbf{k} ne coïncide avec un des axes principaux du milieu. Les équations de Maxwell permettent de montrer que, pour une onde plane, \mathbf{D} , \mathbf{E} , et \mathbf{k} sont orthogonaux à l'excitation magnétique \mathbf{H} . Alors \mathbf{D} , \mathbf{E} et \mathbf{k} doivent être coplanaires. De plus, le vecteur de Poynting $\mathbf{\Pi} = \mathbf{E} \wedge \mathbf{H}$ qui représente la direction de propagation de l'énergie, doit lui aussi se situer dans le même plan que \mathbf{D} , \mathbf{E} et \mathbf{k} mais n'est pas nécessairement colinéaire à \mathbf{k} . L'angle ρ (Figure 22) défini comme l'angle entre les vecteurs \mathbf{k} et $\mathbf{\Pi}$ est appelé angle de biréfringence ou angle de double réfraction (en anglais, on parle de *walk-off*).

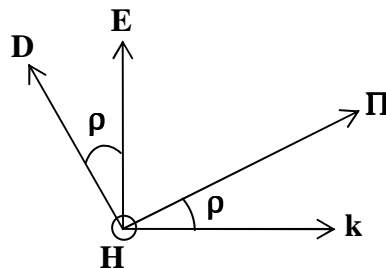


Figure 22. Relation entre directions de propagation de l'onde (\mathbf{k}) et du flux d'énergie ($\mathbf{\Pi}$) dans un milieu anisotrope.

On peut montrer que cet angle de double réfraction peut s'exprimer en fonction des indices de réfraction n_x , n_y , n_z et n (indice dans la direction de \mathbf{k}) et des composantes k_i du vecteur d'onde \mathbf{k} selon l'équation ^[16] :

$$\tan \rho = \frac{n^2}{\sqrt{\left(\frac{k_x}{n^{-2} - n_x^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{k_y}{n^{-2} - n_y^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{k_z}{n^{-2} - n_z^{-2}}\right)^2}} \quad \text{Eq. 2-17}$$

La seconde manière de concevoir l'angle de double réfraction consiste à considérer la propagation de faisceaux, par exemple un faisceau ordinaire et un extraordinaire dans un milieu uniaxe. Les faisceaux des ondes ordinaire et extraordinaire ne voient par les mêmes

indices et ils s'écartent l'un de l'autre (Figure 23) d'un angle ρ , qui correspond à l'angle de biréfringence ou de double réfraction.

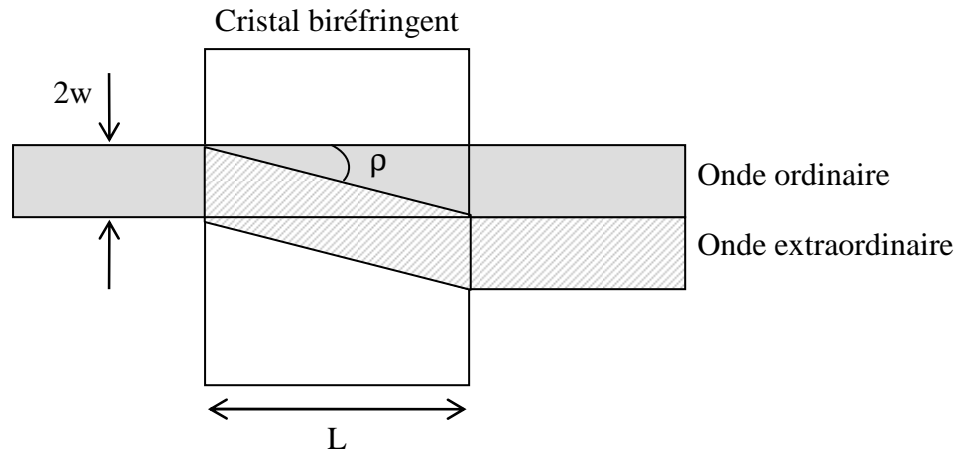


Figure 23. Schéma de la double réfraction. L'angle de double réfraction est ρ . $2w$ correspond au diamètre du faisceau incident.

La valeur de l'angle de double réfraction ρ se calcule facilement dans le cas d'un cristal uniaxe ^[15] :

$$\rho(\theta) = \pm \arctan\left[\left(n_e/n_o\right)^2 \tan \theta\right] \mp \theta \quad \text{Eq. 2-18}$$

Dans cette expression, le signe du haut fait référence à un cristal uniaxe négatif alors que celui du bas concerne les cristaux uniaxes positifs. Il est alors évident que la déviation liée à cet angle de double réfraction devient critique lorsque le cristal est trop long, *i.e.* lorsque :

$$L \geq \frac{2w}{\tan \rho} \quad \text{Eq. 2-19}$$

Pour des cristaux biaxes, il est possible d'utiliser la formule précédente, donnée par Eq. 2-18, pour obtenir une première approximation de ρ . Néanmoins, pour un calcul précis, il faudra utiliser la formule Eq. 2-17 tirée de l'article de F. Bréhat et B. Wyncke ^[16].

En conséquence, lors du choix d'un cristal optiquement non linéaire, il faudra préférer un angle de biréfringence le plus faible possible afin de pouvoir utiliser des cristaux relativement longs.

2.4.2 Coefficient non linéaire effectif d_{eff}

Le rendement de conversion η est défini, dans le cas particulier de la génération du second harmonique, comme :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} \quad \text{Eq. 2-20}$$

Si l'on néglige la saturation de la pompe, ce rendement de conversion peut s'exprimer selon :

$$\eta = \frac{2\pi^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 P_{\omega}}{\varepsilon_0 c n_1^2 n_2^2 \lambda_2^2 A} \times \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad \text{Eq. 2-21}$$

Dans cette équation, P_{ω} est la puissance de l'onde incidente, d_{eff} est le coefficient non linéaire effectif (défini plus bas), L est la longueur du cristal, n_1 et n_2 sont respectivement les indices des ondes fondamentale et harmonique, A est l'aire du faisceau laser incident, λ_2 est la longueur d'onde harmonique (doublée) et Δk représente la différence de phase entre les ondes fondamentale et harmonique. La référence [17] donne les formules relatives aux autres types de conversion de fréquence (somme de fréquence, différence de fréquence).

Dans la pratique, le tenseur de susceptibilité diélectrique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, est remplacé par le tenseur d . La relation entre les éléments de ces deux tenseurs est la suivante :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad \text{Eq. 2-22}$$

La polarisation induite à 2ω peut s'écrire :

$$P(2\omega) = 2d_{\text{eff}} E(\omega)^2 \quad \text{Eq. 2-23}$$

Le coefficient d_{eff} est donc le coefficient non linéaire effectif, il quantifie l'importance de la non linéarité. C'est un scalaire, plus facile à appréhender que les coefficients des tenseurs d ou $\chi^{(2)}$. Il est couramment utilisé pour comparer les matériaux. On préférera donc choisir un matériau non linéaire avec un coefficient d_{eff} élevé.

Ce coefficient peut s'exprimer en fonction des coefficients d_{ijk} , mais la relation est différente selon le type de géométrie, d'interaction, de système cristallin du matériau non linéaire, ... Le lecteur pourra se reporter aux références [15] et [17] pour les formules exactes reliant d_{eff} aux coefficients d_{ijk} et aux angles d'accord de phase θ et ϕ .

2.4.3 Tolérances angulaire, thermique, et spectrale

L'équation Eq. 2-21 montre que le rendement de conversion fait intervenir un facteur en sinus cardinal. Ce terme vaut l'unité quand l'accord de phase est rigoureusement réalisé puis diminue fortement quand la différence de phase Δk augmente entre les deux ondes fondamentale et doublée (Figure 24). Dans la pratique, les cristaux non linéaires utilisés sont taillés selon des directions particulières afin de se placer dans les conditions d'accord de phase ($\Delta k=0$). Toutefois, une certaine marge d'erreur est tolérée autour de ces valeurs.

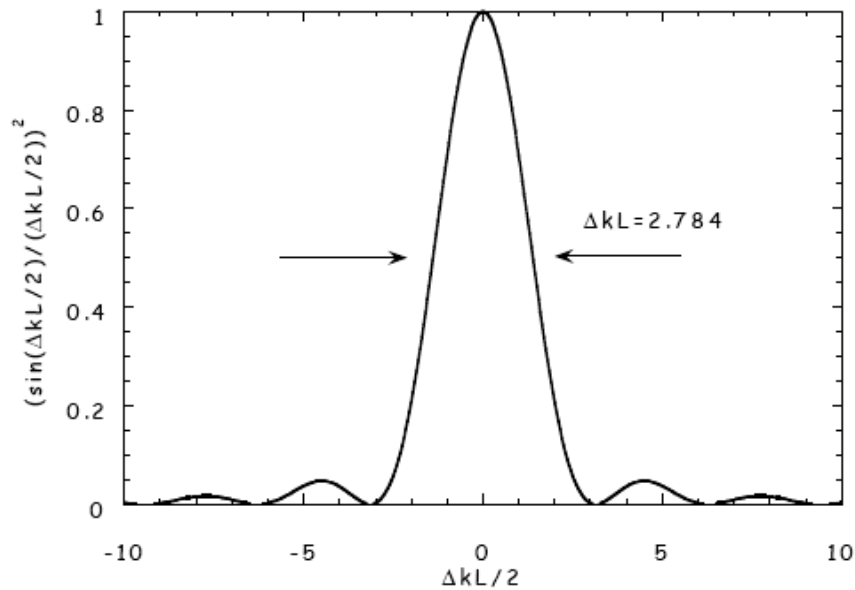


Figure 24. Représentation de la fonction sinus cardinal au carré.

On définit ainsi, pour chacun des angles d'accord de phase, la tolérance angulaire $\Delta\theta.L$ ou $\Delta\phi.L$ comme la valeur de l'intervalle angulaire permettant de faire diminuer de moitié l'intensité maximale de l'onde générée. Une tolérance angulaire élevée permet une plus grande marge dans l'orientation et la taille des cristaux. Egalement, une tolérance angulaire élevée permet une focalisation du faisceau plus forte, et ainsi un rendement de conversion plus élevé.

De la même manière, il est possible de définir des tolérances thermique $\Delta T.L$ et spectrale $\Delta\lambda.L$ d'un cristal non linéaire pour une orientation donnée, dans une configuration donnée. Il s'agit ici de tolérances vis-à-vis des variations de température subies par le cristal et des variations des fréquences des ondes interagissant. Nous préférons des cristaux avec une tolérance thermique élevée car elle sera un gage de stabilité de la conversion de fréquence quelles que soient les fluctuations de température ressenties par le cristal (d'origine externe ou interne au cristal).

2.5 Autres types accords de phase

Nous avons jusqu'ici mentionné seulement des cas d'accord de phase dit critiques. Il faut préciser deux cas particuliers assez intéressants : la configuration non critique et le quasi-accord de phase.

2.5.1 Accord de phase non critique

L'accord de phase non critique est un cas particulier d'accord de phase dans lequel la propagation des ondes s'effectue selon l'un des axes principaux du cristal **X**, **Y** ou **Z**. Les possibilités d'accord de phase non critique sont, en général, assez restreintes. Il peut également être nécessaire de modifier la température ou la composition du cristal non linéaire pour faire évoluer les indices de sorte que cette configuration soit adaptée à la fréquence des ondes devant interagir.

Un avantage non négligeable de cette configuration concerne l'angle de biréfringence ρ . Il est rigoureusement nul pour un accord de phase non critique. Ainsi, il est possible d'utiliser des cristaux non linéaires plus longs afin d'améliorer l'efficacité de la conversion. En outre, la tolérance angulaire est également plus grande, ce qui offre l'opportunité de focaliser plus fortement le faisceau incident et ainsi d'augmenter de nouveau l'efficacité de conversion. Enfin, terminons par un avantage plus pragmatique : l'orientation des cristaux est souvent plus simple selon les axes principaux.

Néanmoins, la configuration non critique ne présuppose en rien de la valeur du coefficient non linéaire effectif d_{eff} . Il peut être plus élevé ou non qu'en configuration critique.

2.5.2 Quasi-accord de phase

Dans les cas d'accord de phase présentés précédemment, la biréfringence naturelle des cristaux permet de compenser la dispersion des vitesses de phase, mais c'est une opportunité qui ne concerne pas tous les cristaux optiquement non linéaires, ni tous les domaines spectraux désirés. De plus, le prix à payer pour l'obtenir peut être de travailler à haute température, ou avec un angle de biréfringence important réduisant le recouvrement des faisceaux, ou avec un faible coefficient effectif non linéaire d_{eff} .

Le quasi-accord de phase (ou *quasi-phase matching* en anglais) a été décrit pour la première fois par J. A. Armstrong *et al.*^[18] : le principe est de changer le signe des coefficients non

linéaires d_{ijk} toutes les longueurs de cohérence L_c ($L_c = \frac{\pi}{\Delta k}$). Ceci équivaut à rajouter une

phase de π au désaccord de phase, c'est-à-dire à renverser le sens du transfert d'énergie entre les ondes fondamentale et harmonique. Les interférences destructives qui ont normalement lieu à chaque longueur de cohérence sont supprimées, et la puissance des ondes générées peut croître continûment à la traversée du milieu non linéaire (Figure 25) sans pour autant satisfaire rigoureusement la condition d'accord de phase. Cependant, l'efficacité est réduite d'un facteur $(2/\pi)^2$. Si Λ est la période de retournement qui minimise le désaccord de phase, ce dernier s'écrit alors :

$$\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 - K \approx 0$$

où $K = \frac{2\pi}{\Lambda}$ est le vecteur du réseau formé par les domaines retournés.

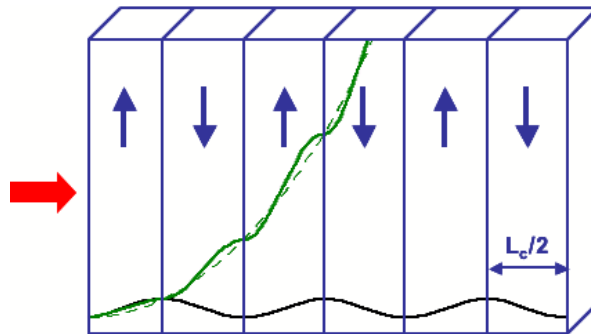


Figure 25. Schéma d'un cristal périodiquement retourné, et évolution de l'intensité générée par effet paramétrique avec (vert) ou sans (noir) retournement des domaines.

Les avantages de cette méthode sont :

- pas de nécessité d'avoir des ondes de polarisations croisées.
- une large gamme possible des longueurs d'ondes mises en jeu grâce au choix approprié de la période spatiale de la modulation.
- la possibilité de travailler à température ambiante dans des conditions non critiques (angle de biréfringence nul).
- l'utilisation du coefficient optique non linéaire le plus élevé d'un milieu non linéaire (d_{33} dans le cas de LiNbO_3 ^[15]).
- l'utilisation de cristaux optiquement non linéaires pour lesquels aucun accord de phase par biréfringence compatible avec une interaction non nulle n'existe, par exemple un uniaxe positif commercialisé comme LiTaO_3 ou encore un cristal cubique.

Si le principe du quasi-accord de phase est ancien, sa réalisation pratique n'est que récente en raison des difficultés de sa mise en œuvre. Dans les cristaux ferroélectriques comme le niobate de lithium, le retournement se fait par l'application d'un champ électrique très intense (Figure 26).

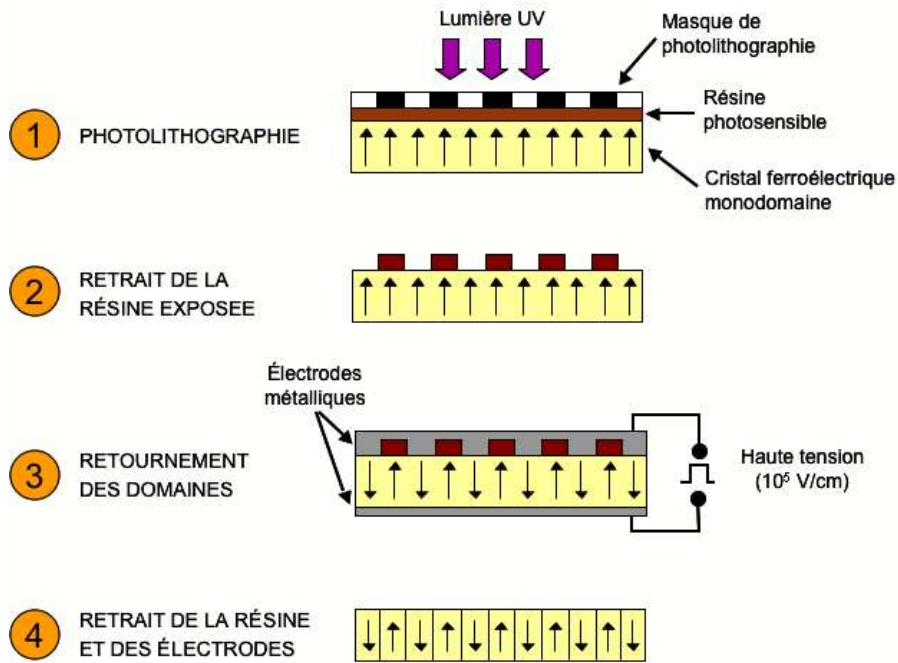


Figure 26. Méthode de retournement périodique des domaines d'un cristal ferroélectrique par application d'un champ électrique intense.

La période du réseau ainsi créé peut aller de quelques dizaines de micromètres à quelques micromètres, la résolution de cette technique ne permettant pas de descendre plus bas. Si une période plus petite est nécessaire, il est possible d'appliquer très localement le champ électrique par un microscope à force atomique (AFM), ou bien de provoquer le retournement des domaines par un faisceau d'électrons focalisé (analogue à celui d'un microscope électronique à balayage), ce qui permet de descendre en dessous de $1 \mu\text{m}$. En revanche, avec ces techniques, l'ouverture des cristaux est généralement limitée à quelques millimètres, ce qui limite le diamètre des faisceaux pouvant s'y propager.

Une autre technique consiste à découper des plaquettes dans le matériau non-linéaire, puis à les coller ensemble en alternant l'orientation (Figure 27). Pour certains matériaux, l'alternance se fait lors de la croissance par épitaxie, grâce à des motifs déposés sur le matériau.

Les matériaux ainsi inversés sont renommés en y ajoutant le préfixe anglo-saxon « PP » pour *periodically poled*. Un des premiers matériaux ainsi réalisés est le niobate de lithium périodiquement retourné, ou PPLN.

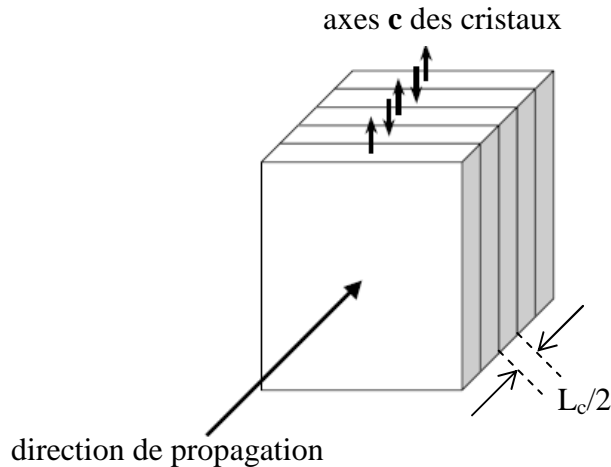


Figure 27. Schéma de la réalisation du quasi-accord de phase (exemple d'un assemblage de cristaux uniaxes par alternance du sens de l'axe c).

2.6 Propriétés de cristaux non linéaires remarquables

Cette section développe les propriétés de quelques cristaux non linéaires dont l'utilisation en condition d'accord de phase sera avantageuse pour la suite de ce travail (réalisation d'un laser solide bleu – troisième chapitre). Conformément à ce que nous avons exposé précédemment, les meilleurs cristaux sont ceux qui présentent l'angle de double réfraction ρ le plus faible, le coefficient non linéaire effectif d_{eff} le plus élevé, et les tolérances angulaire ($\Delta\theta \cdot L$ ou $\Delta\phi \cdot L$) et thermique ($\Delta T \cdot L$) les plus élevées également. Bien évidemment, il est illusoire d'espérer trouver le cristal remplissant simultanément toutes ces conditions, il s'agit donc de trouver un compromis acceptable.

Le Tableau 6 résume les propriétés de cristaux non linéaires usuels que nous serons amenés à utiliser par la suite. Les valeurs données dans ce tableau concernent la génération du second harmonique $900 \text{ nm} \rightarrow 450 \text{ nm}$. Pour des données plus exhaustives, le lecteur pourra se reporter aux tableaux fournis en annexe ainsi qu'à la référence [15]. Au vu des caractéristiques des différents cristaux, nous allons sélectionner plus particulièrement les oxoborates de calcium et de terre rare **YCOB** ($\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) et **GdCOB** ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$), ou encore le borate de lithium **LBO** (LiB_3O_5) pour leur faible angle de double réfraction ainsi que leurs fortes tolérances thermique et angulaire. Leur coefficient non linéaire effectif d_{eff} est peu élevé mais il pourra être compensé par une longueur de cristal plus importante. Notons que GdCOB et YCOB présentent l'énorme avantage d'une croissance cristalline aisée par la méthode de Czochralski (cf. annexe) : l'obtention de cristaux de grande taille et haute qualité optique est facile (à la différence de nombreux cristaux non linéaires dont la croissance par flux ou en solution est beaucoup plus délicate à mener à bien). Nous retiendrons également le

borate de bismuth **BiBO** (BiB_3O_6) dont le coefficient d_{eff} élevé (3,47 pm/V) permet de compenser un angle de biréfringence un peu grand (46,5 mrad).

Tableau 6. Principaux paramètres de cristaux non linéaires usuels pour la GSH de 900 nm vers 450 nm.

| | BBO $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ | KDP KH_2PO_4 | KNbO₃ | YCOB $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ | GdCOB $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ | LBO LiB_3O_5 | BiBO BiB_3O_6 |
|---|--|--|---|--|--|--|---|
| Hygroscopie | Oui | Oui | Non | Légère | Non | Oui | Non |
| Cond. thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [15,17,19] | 1,4 | 1,3 | 3,5 | 2 | 2 | 3,5 | - |
| Angles d'accord de phase | $\theta = 26,1^\circ$ | $\theta = 42,1^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 68,3^\circ$ | $\theta = 161,7^\circ$ $\varphi = 0^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 2,4^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 2,9^\circ$ | $\theta = 158,7^\circ$ $\varphi = 0^\circ$ |
| Double réfraction (mrad) | 62,45 | 28,95 | 37,65 | 26,12 | 12,5 | 13,09 | 46,5 |
| d_{eff} (pm/V) | 2,01 | 0,28 | 12,7 | 0,73 | 0,53 | 0,80 | 3,47 |
| $\Delta\theta.L$ (mrad.cm) | 0,43 | 1,04 | 0,53 | 1,02 | 2,10 | 2,14 | 0,54 |
| $\Delta T.L$ (K.cm) | 26,93 | 9,90 | 0,42 | 36,85 | 37 | 8 | - |
| Seuil de dommage (GW.cm^{-2}) [19, 20] | 5 | 0,2 | 0,35 | 3 | 3 | 5 | ~ 0,3 |

3 Conclusion

Dans un premier volet, ce chapitre nous a permis de rappeler les principes de l'effet laser et de mettre en lumière certaines particularités des systèmes laser de type trois niveaux ou quasi trois niveaux, que nous étudierons dans la suite de ce manuscrit. Les principales propriétés des ions activateurs que nous utiliserons dans la suite (ions lanthanides) ont été mentionnées, de même que les différents types de cavités laser que nous serons susceptibles d'utiliser pour caractériser les performances laser de nos matériaux.

Le second volet de ce chapitre, consacré à des notions d'optique cristalline et d'optique non linéaire, a permis de préciser comment il est possible de faire interagir des ondes fondamentales à l'intérieur d'un cristal pour générer des ondes harmoniques : nous retiendrons particulièrement le cas de la génération du second harmonique que nous étudierons dans le troisième chapitre de ce mémoire pour réaliser un laser bleu.

4 Bibliographie

- ^[1] F. Bitter
“*The optical detection of radiofrequency resonance*”
Phys. Rev. **76**, 833 (1949)
- ^[2] A. Kastler
J. Phys. Rad. **11**, 255 (1950)
- ^[3] T. H. Maiman
“*Stimulated optical radiation in ruby*”
Nature, **187**, 493-494 (1960)
- ^[4] A. Javan, W. R. Bennett, D. R. Henriott
“*Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture*”
Phys. Rev. Lett. **6**, 106-110 (1961)
- ^[5] R. Joecklé
“*Les lasers à gaz*”
Techniques de l'Ingénieur, AF3271 (2000)
- ^[6] E. Molva
“*Une histoire de diode bleue*”
Photoniques, **1**, 28-35 (2001)
- ^[7] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite
“*The spectra of doubly and triply ionized rare earths*”
Appl. Opt. **2**, 675-686 (1963)
- ^[8] L.F. Johnson, K. Nassau
Proc. I.R.E. **49**, 704-1706 (1961)
- ^[9] A. A. Kaminskii
“*Laser crystals, their physics and properties*”
Ed. Springer-Verlag, New-York (1990)
- ^[10] W. Koechner
“*Solid-state laser engineering*”
Ed. Springer-Verlag, New-York (1992)
- ^[11] V. Lupei, G. Aka, D. Vivien
“*Highly efficient, 0.84 slope efficiency, 901 nm, quasi-two-level laser emission of Nd in strontium lanthanum aluminate*”
Opt. Lett. **31** (8), 1064-1066 (2006)
- ^[12] N. Pavel, V. Lupei, J. Saikawa, T. Taira, H. Kan
“*Neodymium concentration dependence of 0.94-, 1.06- and 1.34- μ m laser emission and of heating effects under 809- and 885-nm diode laser pumping of Nd : YAG*”
Appl. Phys. B **82** (4), 599-605 (2006)

- ^[13] Y. Sato, T. Taira, N. Pavel, V. Lupei
“*Laser operation with near quantum-defect slope efficiency in Nd : YVO4 under direct pumping into the emitting level*”
Appl. Phys. Lett. **82** (6), 844-846 (2003)
- ^[14] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich
“*Generation of optical harmonics*”
Phys. Rev. Lett. **7**, 118-119 (1961)
- ^[15] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan
“*Handbook of nonlinear optical crystals*”
Ed. Springer, Berlin (1997)
- ^[16] F. Bréhat, 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)
- ^[17] R. L. Sutherland
“*Handbook of nonlinear optics*”
Ed. Dekker, New-York (1996)
- ^[18] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Phershan
“*Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*”
Phys. Rev. **127**, 1918 (1962)
- ^[19] Logiciel SNLO version 4.0
Ed. Sandia National Laboratories
Disponible sur <http://www.sandia.gov/imrl/X1118/xxtal.htm>
- ^[20] Documentation technique sur le site internet de la société FEE
<http://www.fee-io.de/produktframe.htm>

CHAPITRE II

REALISATION D'UN LASER A SECURITE OCULAIRE

Felix qui potuit rerum cognoscere causas

Virgile

Sommaire

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Problématique d'un laser émettant vers 1,55 μm | 54 |
| 1.1 | Pourquoi une longueur d'onde autour de 1,55 μm | 54 |
| 1.2 | Réalisation d'un laser émettant vers 1,55 μm | 56 |
| 1.2.1 | Comment obtenir une longueur d'onde laser autour de 1,55 μm | 56 |
| 1.2.2 | Description du système laser choisi | 56 |
| 1.2.3 | Obstacles rencontrés | 57 |
| 1.2.3.1 | Réabsorption | 57 |
| 1.2.3.2 | Transfert d'énergie | 58 |
| 1.2.3.3 | Absorption dans l'état excité (AEE) | 59 |
| 1.2.4 | Effet d'un codopage au cérium | 60 |
| 1.3 | Critères de choix des matériaux | 61 |
| 1.3.1 | Propriétés thermiques | 62 |
| 1.3.2 | Processus non radiatifs | 62 |
| 1.3.2.1 | Probabilités de relaxations multiphonons | 63 |
| 1.3.2.2 | "Loi du gap" | 63 |
| 1.3.2.3 | Fréquence de phonons idoines | 65 |
| 1.3.3 | Temps de vie | 65 |
| 1.3.4 | Bilan sur les critères de choix des matériaux | 66 |
| 1.4 | Les solutions existantes | 67 |
| 1.4.1 | Les matrices vitreuses | 67 |
| 1.4.2 | Les monocristaux | 67 |
| 1.4.3 | Vitrocéramiques | 69 |
| 2 | Les matrices étudiées | 69 |
| 2.1 | La matrice CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) | 69 |
| 2.1.1 | Croissance cristalline | 70 |
| 2.1.2 | Propriétés spectroscopiques | 74 |
| 2.1.2.1 | Absorption | 74 |
| 2.1.2.2 | Fluorescence | 74 |
| 2.1.2.3 | Dynamique de fluorescence | 75 |
| 2.2 | Les matrices oxoborates LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) | 76 |
| 2.2.1 | Croissance cristalline | 77 |
| 2.2.2 | Propriétés spectroscopiques | 79 |
| 2.2.2.1 | Absorption | 79 |
| 2.2.2.2 | Fluorescence | 79 |
| 2.2.2.3 | Déclin de fluorescence | 80 |
| 2.3 | La matrice orthovanadate GdVO_4 | 81 |
| 2.3.1 | Synthèse et cristallogenèse par fusion de zone | 82 |
| 2.3.2 | Optimisation des concentrations en dopants | 83 |
| 2.3.3 | Substitution du vanadium par le phosphore | 84 |
| 2.3.4 | Croissance par la méthode de Czochralski | 86 |
| 2.3.5 | Propriétés spectroscopiques | 89 |
| 2.3.5.1 | Absorption | 89 |
| 2.3.5.2 | Fluorescence | 90 |
| 2.3.5.3 | Dynamique de fluorescence | 92 |
| 2.4 | Les oxyapatites $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ | 94 |
| 2.4.1 | Quelques propriétés des apatites | 94 |
| 2.4.2 | Synthèse et cristallogenèse par fusion de zone | 95 |
| 2.4.3 | Etude en concentrations | 96 |
| 2.4.4 | Cristallogenèse par la méthode de Czochralski | 99 |
| 2.4.5 | Propriétés spectroscopiques | 103 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.5 | Conclusion sur l'étude des différentes matrices..... | 104 |
| 3 | Performances laser | 105 |
| 3.1 | Matériaux étudiés | 105 |
| 3.1.1 | Matrices LnCOB | 106 |
| 3.1.2 | Autres matrices monocristallines..... | 108 |
| 3.1.3 | Verre de phosphate Kigre | 109 |
| 3.2 | Effet d'un radiateur en saphir..... | 110 |
| 3.3 | Résumé des performances laser | 112 |
| 4 | Conclusion | 112 |
| 5 | Bibliographie..... | 114 |

Dans ce chapitre, notre objectif est de réaliser un laser émettant autour de 1,55 μm , dans la zone dite de sécurité oculaire. Pour ce faire, nous utiliserons des monocristaux codopés erbium – ytterbium. Après avoir rappelé l'intérêt d'un tel laser et les écueils à éviter, notamment dans le choix du matériau, nous concentrerons notre attention sur quelques matrices : $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS), $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LnCOB) avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ ou Y , GdVO_4 ou encore $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ avec $\text{Ln} = \text{La}$ ou Gd .

Pour la plupart de ces matériaux, la cristallogénèse est une étape clé que nous devons tenter de maîtriser. Les spectroscopies classiques (absorption, émission, dynamique de fluorescence) nous permettront de caractériser nos monocristaux et d'optimiser leurs concentrations avant d'évaluer leurs performances laser.

1 Problématique d'un laser émettant vers 1,55 μm

1.1 Pourquoi une longueur d'onde autour de 1,55 μm

Les lasers ont fait leur entrée depuis longtemps dans de nombreux domaines du grand public. Cependant, certaines applications (télémétrie militaire ou civile, anémométrie, altimétrie, détection de polluants atmosphériques, ...) peuvent requérir une libre propagation du faisceau dans l'atmosphère. Il est alors nécessaire que la longueur d'onde utilisée se situe dans une zone de transparence de l'atmosphère terrestre : comme le montre la Figure 1, plusieurs domaines spectraux sont potentiellement utilisables.

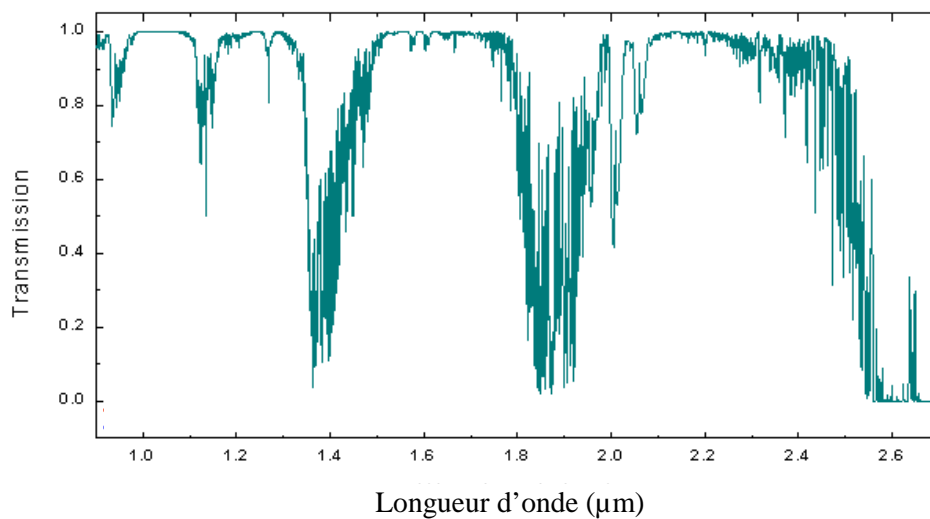


Figure 1. Transmission de l'atmosphère terrestre dans le proche infrarouge.

En outre, les lasers peuvent être la cause de différentes lésions oculaires qui dépendent de plusieurs facteurs : longueur d'onde du laser, gamme de puissance ou d'énergie, durée d'exposition ou encore divergence du faisceau. L'œil, dont l'anatomie est présentée Figure 2, peut se concevoir comme un système optique qui concentre la lumière sur la rétine, à la façon d'une loupe. Le rayonnement des lasers lorsqu'il est ainsi focalisé peut endommager les tissus biologiques.

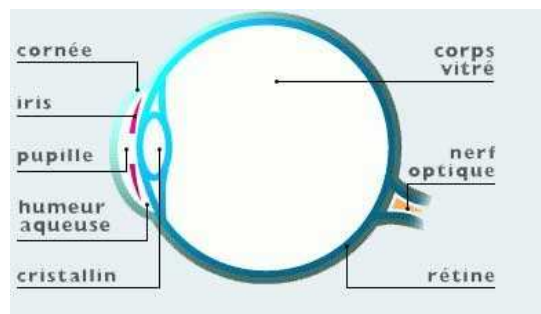


Figure 2. Anatomie de l'œil.

La Figure 3 montre l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les différentes parties de l'œil humain. De 1,4 à 3 μm , l'essentiel du rayonnement infrarouge est absorbé par les parties externes de l'œil (cornée, humeur aqueuse, cristallin), le faisceau laser est donc moins dangereux dans cette gamme de longueur d'onde. Toutefois, les rayonnements hautement énergétiques peuvent provoquer des brûlures de la cornée et/ou une perte de transparence du cristallin. Le domaine spectral où les risques sont les plus faibles correspond à la zone 1,53 – 1,57 μm car le faisceau est alors absorbé en volume. Ainsi dans cette zone, l'œil peut tolérer des densités de puissance laser 10^6 fois plus élevées qu'à 1,06 μm , longueur d'onde laser parmi les plus couramment utilisées.

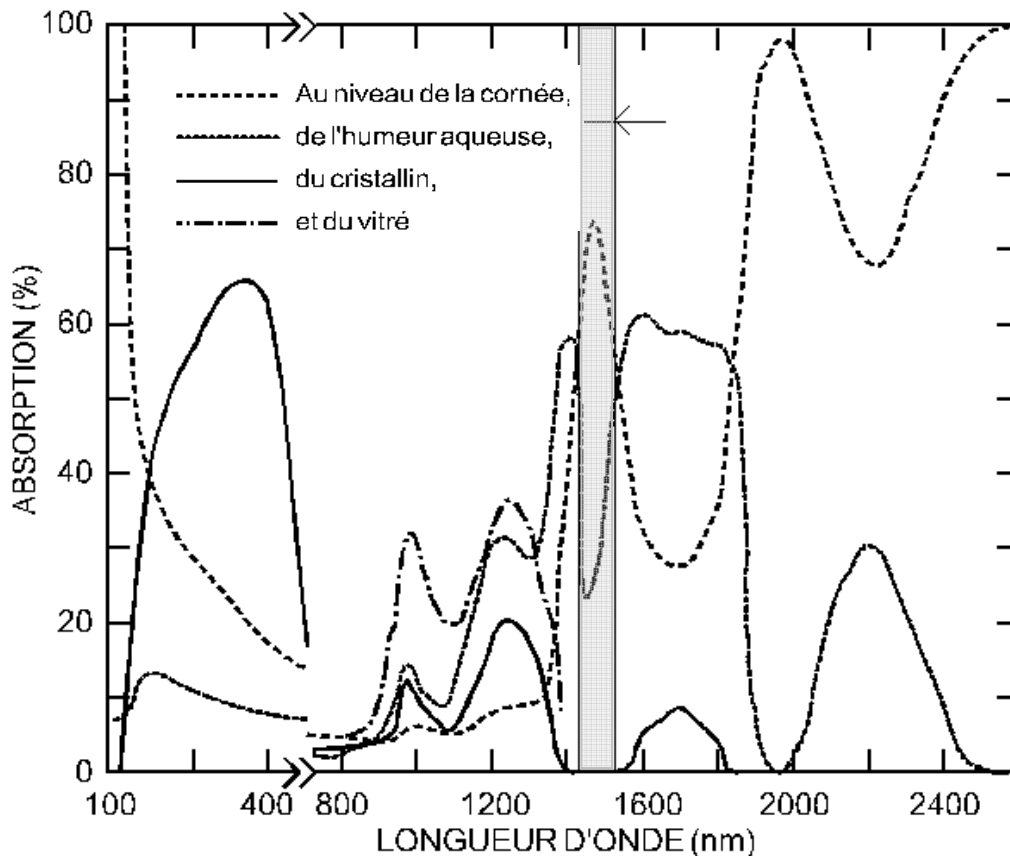


Figure 3. Spectre d'absorption des différentes parties de l'œil humain. La zone grisée correspond au domaine 1,53 – 1,57 μm dit de sécurité oculaire.

D'autre part, la longueur d'onde de 1,55 μm est intéressante dans le domaine des télécommunications. En effet, les fibres optiques sont aujourd'hui très fréquemment utilisées et sont le plus souvent composées de silice. Or, la Figure 4 montre que ces fibres présentent un minimum d'absorption autour de 1,55 μm . Il est donc intéressant de posséder une source laser émettant dans cette gamme de longueur d'onde afin de limiter les pertes dans les fibres et de limiter le nombre d'amplificateurs optiques à implanter tout au long de ces fibres dont la longueur peut atteindre plusieurs centaines ou milliers de kilomètres (communications transatlantiques par exemple).

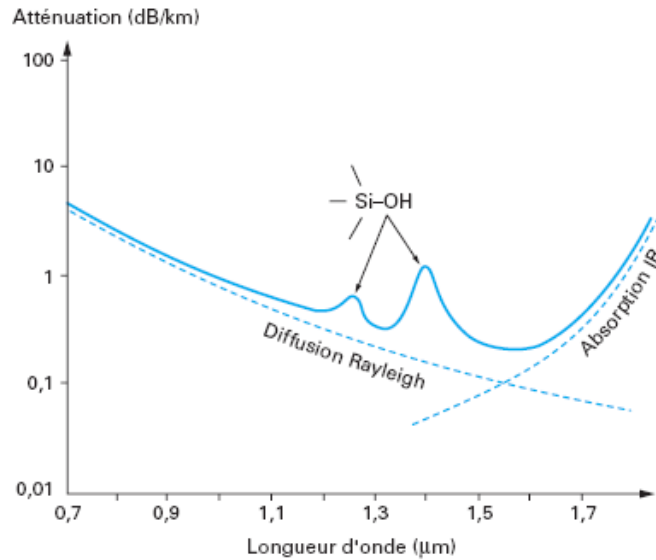


Figure 4. Spectre d'absorption d'une fibre de silice.

1.2 Réalisation d'un laser émettant vers 1,55 μm

1.2.1 Comment obtenir une longueur d'onde laser autour de 1,55 μm

Un laser émettant vers 1,55 μm semble donc fort utile. Il reste néanmoins à trouver l'ion activateur qui pourra donner lieu à une émission laser dans cette gamme de longueur d'onde. A ce jour, deux voies ont été proposées principalement : l'une utilise la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} autour de 1,55 μm (il s'agit alors d'un laser 3 niveaux, ${}^4I_{15/2}$ étant le multiplet fondamental de l'erbium), l'autre fait intervenir la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ des ions Nd^{3+} autour 1,3 μm puis l'utilisation d'un décalage Raman permettant d'atteindre une longueur d'onde voisine de 1,54 μm . Cette deuxième solution utilise un phénomène du second ordre (décalage Raman) qui est moins efficace qu'un effet laser (phénomène du premier ordre). A ce jour, les seuls résultats notables utilisant le décalage Raman ont été obtenus en mode impulsionnel. Même dans le cas de l'utilisation de cristaux réunissant les deux fonctions (autodécalage Raman combinant effet laser avec dopage Nd^{3+} et décalage Raman), les performances restent modestes ^[1-4] : 6 mJ à 1,54 μm pour 50 mJ incidents à 1,34 μm . Nous pourrions enfin mentionner les OPO (Oscillateurs Paramétriques Optiques) pour générer une longueur d'onde laser voisine de 1,55 μm .

1.2.2 Description du système laser choisi

Nous retiendrons donc la solution de l'émission laser de l'ion erbium. Un des premiers problèmes à résoudre concerne l'excitation des ions Er^{3+} pour réaliser l'inversion de population nécessaire à l'effet laser. Un schéma partiel des niveaux d'énergie de l'ion erbium est proposé Figure 5. Une voie intéressante consisterait à réaliser le pompage selon la

transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ autour de 1485 nm. Cependant, peu de sources sont disponibles dans cette gamme de longueur d'onde et les diodes laser actuelles ne sont pas satisfaisantes (puissance trop faible entre autres). Pour le pompage optique, il sera préférable d'utiliser la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ vers 980 nm, longueur d'onde à laquelle les diodes laser à base de l'alliage InGaAs sont performantes. Cependant, les ions erbium ne présentent qu'une faible section efficace d'absorption pour cette transition (elle ne dépasse par 10^{-21} cm^2 en général). La solution consiste à ajouter un autre ion, un codopant que l'on dénomme sensibilisateur qui présentera une forte absorption à 980 nm. Il s'agit de l'ion Yb^{3+} dont le niveau excité ${}^2F_{5/2}$ se situe sensiblement aux mêmes énergies que le niveau ${}^4I_{11/2}$ de l'erbium. Ainsi, les ions Yb^{3+} sont excités vers 980 nm et transfèrent leur énergie aux ions erbium environnants. Une relaxation multiphonons (donc non radiative) permet de dépeupler rapidement le niveau excité ${}^4I_{11/2}$ au profit du niveau émetteur ${}^4I_{13/2}$ à partir duquel sera observé la transition laser autour de $1,55 \mu\text{m}$.

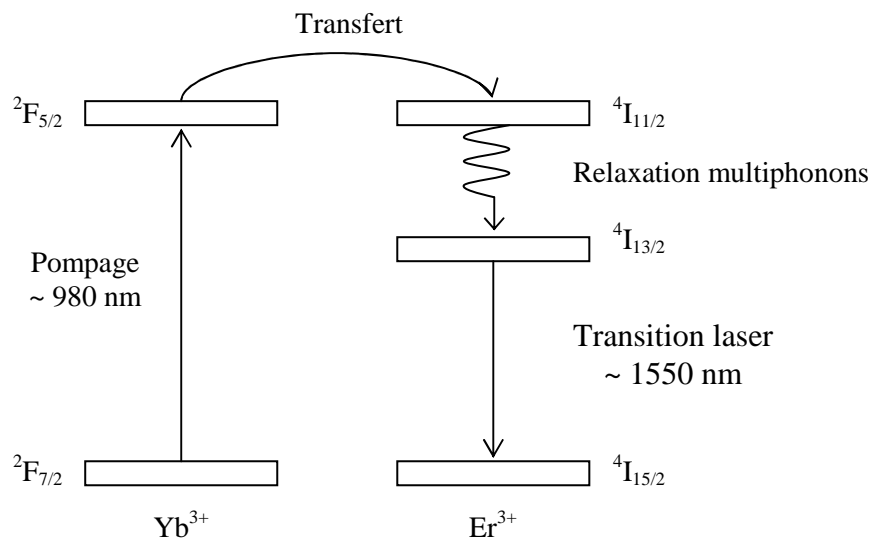


Figure 5. Schéma de principe du transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ et émission laser de Er^{3+} vers de $1,55 \mu\text{m}$.

1.2.3 Obstacles rencontrés

La description précédente représente un cas idéal. Dans la réalité, certains phénomènes physiques sont susceptibles de limiter considérablement l'efficacité d'un tel système laser. Une brève description est donnée ci-dessous.

1.2.3.1 Réabsorption

Malgré la présence de deux types d'ions optiquement actifs, ce système reste du type laser trois niveaux. Ainsi que nous le décrivions dans le premier chapitre de ce mémoire, l'émission stimulée des ions actifs d'un laser trois niveaux (ici Er^{3+}) est susceptible d'être réabsorbée par

ces mêmes ions. Pour en quantifier l'importance, il faut évaluer le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission. Or, il s'avère que, dans le cas des ions Er^{3+} , la gamme spectrale d'émission qui nous intéresse (1,53 – 1,57 μm) correspond souvent à une zone où l'absorption est importante.

Pour limiter les effets délétères de ces pertes par réabsorption, la solution consiste à travailler avec des taux de dopage en erbium assez faibles. Néanmoins, ce faisant, le gain (proportionnel à la longueur du barreau laser et à la concentration en ions actifs) diminue dans la cavité. Il faudra donc trouver un compromis sur la concentration en ions erbium assurant un gain satisfaisant mais limitant concomitamment la réabsorption.

1.2.3.2 Transfert d'énergie

Différents types de transfert d'énergie peuvent résulter des interactions entre ions et ainsi peupler des niveaux excités supérieurs au niveau émetteur de l'ion actif. La conséquence est, en général, une luminescence dans le domaine visible, néfaste pour l'obtention d'un laser infrarouge. Notre attention sera particulièrement retenue par le phénomène d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE ou encore *up-conversion* en anglais), notamment décrit par F. Auzel ^[5,6] : lorsque deux ions voisins sont excités, l'un peut céder son énergie à l'autre, le conduisant ainsi dans un niveau d'énergie supérieur. Ce phénomène est schématisé sur la Figure 6. Le cas particulier des ions Er^{3+} est représenté sur la Figure 7.

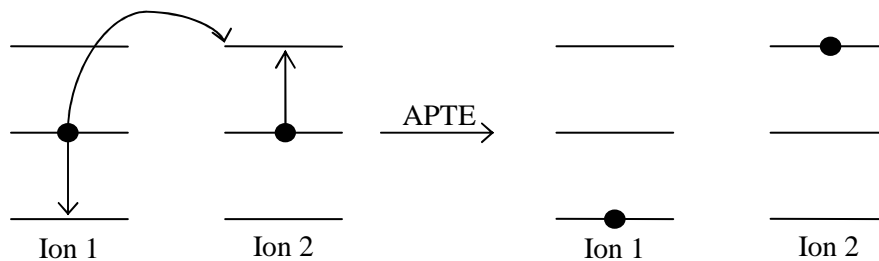


Figure 6. Schéma de principe de l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE).

Pour minimiser l'APTE, on cherchera à isoler les uns des autres les ions susceptibles d'interagir. Ainsi, on préférera de nouveau des matrices faiblement dopées et présentant des groupements anioniques volumineux (on pourra citer, par exemple, les groupements silicates, vanadates, tungstates, ...) pour limiter ces interactions.

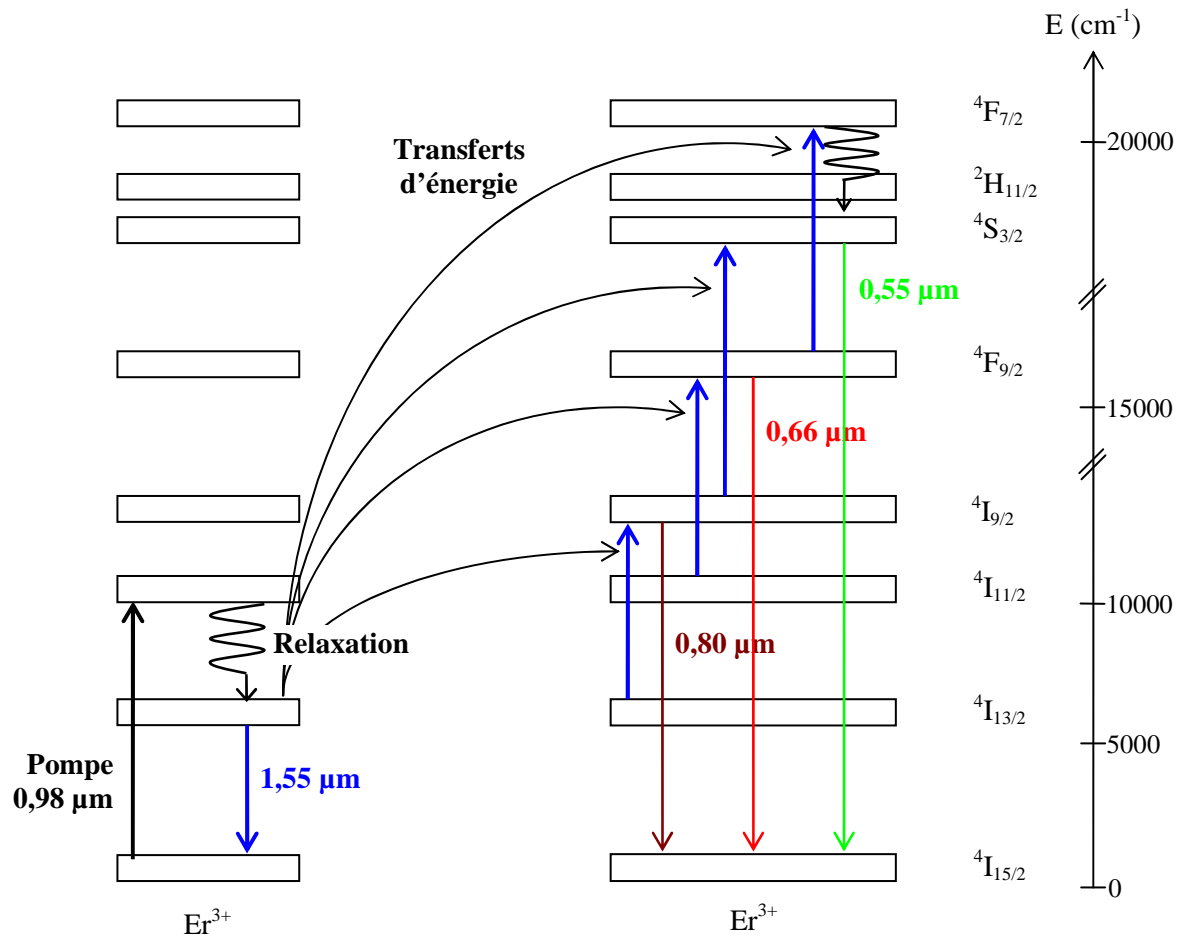


Figure 7. Différents processus de transferts d'énergie entre ions Er^{3+} .

1.2.3.3 Absorption dans l'état excité (AEE)

L'absorption dans l'état excité (AEE ou *ESA* pour *excited state absorption* en anglais) conduit aux mêmes effets que l'addition de photons par transfert d'énergie, à savoir une émission radiative à partir de niveaux supérieurs au niveau émetteur infrarouge. Toutefois, l'origine est différente : il s'agit d'absorption du faisceau de pompe.

Pour les systèmes codopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, ce phénomène est schématisé Figure 8. Le pompage a lieu autour de 980 nm et l'absorption ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ des ions erbium a justement lieu autour de 980 nm. Ce processus sera particulièrement néfaste si la probabilité de transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ est supérieure à celle de la relaxation multiphonons ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$.

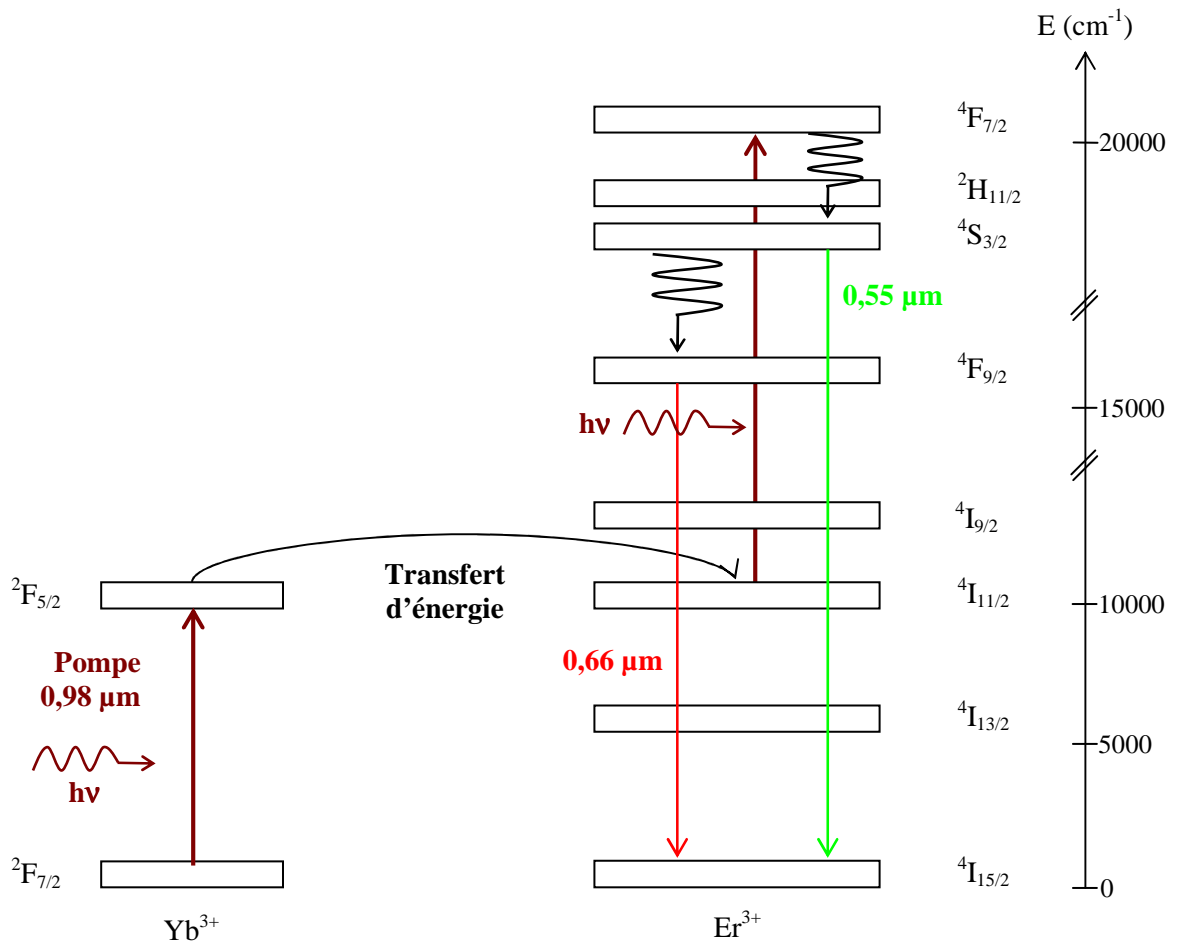


Figure 8. Absorption dans l'état excité (AEE) de l'ion Er³⁺ avec un pompage autour de 980 nm.

Pour limiter ces phénomènes (absorption de photon par transfert d'énergie et absorption dans l'état excité), on cherchera à ce que le temps de vie expérimental du niveau excité ⁴I_{11/2} soit le plus court possible.

1.2.4 Effet d'un codopage au cérium

Nous venons d'aboutir à la conclusion que, pour améliorer l'efficacité de notre système laser, nous recherchons un temps de vie très court pour le niveau ⁴I_{11/2} de l'ion erbium. Nonobstant leurs effets délétères d'un point de vue thermique, des phénomènes non radiatifs peuvent ici se révéler bénéfiques. En effet, les temps de vie des niveaux ⁴I_{11/2} et ⁴I_{13/2} peuvent être modifiés par des phénomènes de relaxations croisées grâce à l'ajout d'un codopant lanthanide (Nd³⁺, Ce³⁺, Eu³⁺) [7-10]. La Figure 9 présente le mécanisme d'une relaxation croisée entre deux ions.

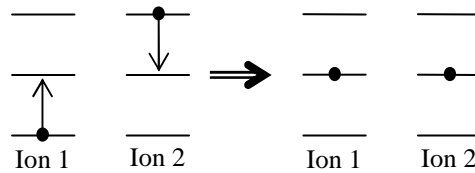


Figure 9. Schéma de principe d'une relaxation croisée (à partir d'un ion excité et d'un ion dans l'état fondamental à gauche et à partir de deux ions excités à droite).

Une étude précédente ^[7] a montré que l'ion Ce^{3+} était le plus efficace dans la matrice CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) pour réduire le temps de vie du niveau $^4\text{I}_{11/2}$. L'ion Ce^{3+} ne possède que deux niveaux (le fondamental $^2\text{F}_{5/2}$ et le niveau excité $^2\text{F}_{7/2}$) dont l'écart énergétique ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) est sensiblement égal à la moitié de l'écart entre les niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ de l'erbium. Ainsi, grâce à deux ions cérium III, il est possible de favoriser la relaxation d'un ion erbium de son niveau $^4\text{I}_{11/2}$ vers le niveau émetteur souhaité $^4\text{I}_{13/2}$ (Figure 10).

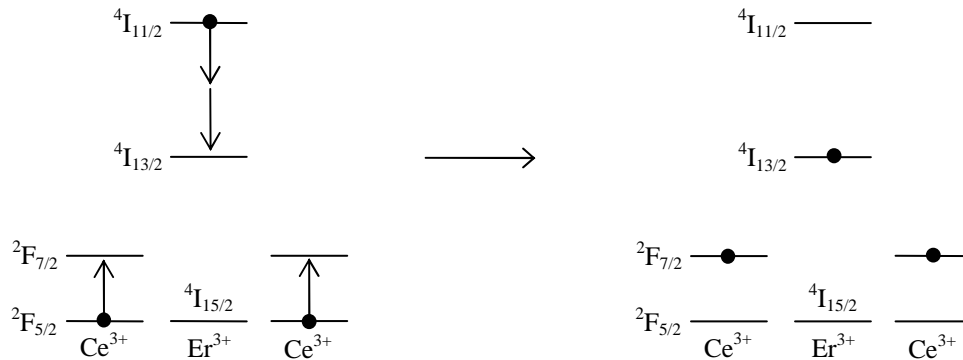


Figure 10. Schéma de principe de la relaxation croisée mettant en jeu deux ions Ce^{3+} et un ion Er^{3+} .

L'efficacité de cette relaxation croisée est notamment liée à l'écart respectif entre les niveaux d'énergie mis en jeu dans les ions cérium et erbium. Ces écarts dépendent bien évidemment de la matrice accueillant ces ions : d'un matériau à l'autre, l'effet sur le temps de vie du niveau $^4\text{I}_{11/2}$ sera donc plus ou moins prononcé en fonction de la résonance entre les niveaux du cérium et de l'erbium.

1.3 Critères de choix des matériaux

Nous venons de montrer que les phénomènes parasites, délétères pour notre système laser, sont nombreux. Par ailleurs, les solutions existantes pour réaliser un laser autour de $1,55 \mu\text{m}$ ne sont guère satisfaisantes (§1.4). Il y a donc un grand intérêt à trouver un moyen d'améliorer le système. Nous nous concentrerons sur l'aspect matériau du problème. Outre certaines conditions évidentes telles qu'une cristallo-genèse plutôt aisée permettant d'obtenir

des cristaux transparents de bonne qualité optique, nous allons montrer que certains critères nous permettront d'orienter notre recherche.

1.3.1 Propriétés thermiques

Nous avons exposé précédemment (§1.2) comment nous comptons réaliser notre laser. Remarquons de prime abord que le défaut quantique sera élevé dans un tel système. En effet, le pompage optique est effectué aux alentours de 980 nm et l'effet laser est observé autour de 1550 nm, ce qui conduit à une valeur du défaut quantique η_Q de 37 % environ : il y aura donc une forte dissipation de chaleur dans le matériau.

Une étude récente au laboratoire ^[11] a montré qu'il était possible de définir un paramètre R_p de résistance à la puissance de pompe, vérifiant :

$$R_p \propto \frac{\kappa^2}{\alpha \eta_Q} \quad \text{Eq. 1-1}$$

où κ est la conductivité thermique, α le coefficient d'expansion thermique et η_Q le défaut quantique. Nous préférons donc choisir des cristaux montrant une conductivité thermique κ élevée et, si possible, des coefficients d'expansion thermique α plutôt faibles et peu anisotropes. Cela permettra de limiter les risques d'endommagement du matériau ainsi que les phénomènes de lentilles thermiques.

1.3.2 Processus non radiatifs

Les désexcitations non radiatives jouent un rôle important dans notre système laser ; il convient donc de s'attarder un peu sur les phénomènes non radiatifs et plus particulièrement sur leur probabilité d'occurrence ainsi que sur l'influence que peut avoir la matrice.

Les processus non radiatifs susceptibles d'avoir lieu sont de deux types : les relaxations multiphonons (RM) et les transferts d'énergie (TE). La probabilité de désexcitation totale d'un niveau excité s'écrit donc :

$$A_{\text{exp}} = A_{\text{rad}} + W_{\text{RM}} + W_{\text{TE}} \quad \text{Eq. 1-2}$$

où W_{RM} et W_{TE} sont respectivement les probabilités de désexcitation multiphonons et de transfert d'énergie.

C'est le niveau ${}^4I_{11/2}$ des ions Er^{3+} qui va particulièrement retenir notre attention. Le niveau ${}^4I_{13/2}$ étant très proche ($\Delta E \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$), le terme de relaxation multiphonons est prépondérant devant le terme de transfert d'énergie que l'on pourra négliger par la suite.

1.3.2.1 Probabilités de relaxations multiphonons

La probabilité de relaxation multiphonons W_{RM} , à la température T , entre deux niveaux d'énergie séparés de ΔE s'exprime selon ^[12-15] :

$$W_{RM}(T, \Delta E) = B \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta E} \cdot (n(T) + 1)^p \quad \text{Eq. 1-3}$$

avec $\alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\ln \frac{p}{S(n(T) + 1)} - 1 \right)$ et $n(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$. La constante B dépend de la matrice

hôte, p est le nombre de phonons mis en jeu dans la relaxation, $\hbar\omega$ est l'énergie de chacun des ces phonons, S est le paramètre de Huang-Rhys qui décrit le couplage électron-phonon (dans le cas des terres rares, il est assez faible, de l'ordre de 0,01) et $n(T)$ représente le nombre d'occupation des modes de vibration d'énergie $\hbar\omega$ donnée par la relation de Bose-Einstein ci-dessus.

S étant très faible, les variations de α avec la température peuvent être négligées, de sorte que α devient un paramètre caractéristique de la matrice. Pour une matrice donnée ($\hbar\omega$ et ΔE fixés), les variations de la probabilité de relaxation non radiative avec la température suivent l'équation ^[12] :

$$W_{RM}(T) = W_0 (n(T) + 1)^p = W_0 \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)^{-p} \quad \text{Eq. 1-4}$$

avec $W_0 = W_{RM}(T = 0 \text{ K})$. Dans la pratique, W_0 est pris égal à $W_{RM}(T = 20 \text{ K})$. Alors les courbes expérimentales $W_{RM}(T)$ sont comparées aux courbes théoriques où p et $\hbar\omega$ vérifient $p \cdot \hbar\omega = \Delta E$ (p entier). Il est ainsi possible de déterminer le nombre p de phonons mis en jeu ainsi que l'énergie $\hbar\omega$ des phonons actifs.

1.3.2.2 "Loi du gap"

Dans l'approche précédente, nous considérons une matrice donnée. Désormais, nous nous plaçons à une température fixe et nous examinons la probabilité de relaxation multiphonons W_{RM} d'un niveau vers celui juste en-dessous, séparé d'une énergie ΔE . Cette probabilité suit une loi exponentielle appelée "loi du gap" ^[12], dérivée de l'Eq. 1-3 :

$$W_{RM}(\Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \quad \text{Eq. 1-5}$$

où $C = B(n(T) + 1)^p$ et α caractérisent la matrice. En effet, le terme $n(T) + 1$ est constant à T fixée et proche de 1. Pour des valeurs de p pas trop élevées (typiquement inférieures à 4 ou 5), la variation de $(n(T) + 1)^p$ avec ΔE est négligeable $\left(p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \right)$. Le facteur C peut donc être considéré comme indépendant de ΔE et comme étant une grandeur caractéristique de la

matrice. Pour chaque matrice, les valeurs de C et α peuvent être obtenues par ajustement à partir des variations $W_{RM}(\Delta E)$.

Certains auteurs ^[13] ont proposé de représenter $W_{RM}(p)$ en supposant que l'énergie des phonons actifs correspond à la fréquence de coupure $\hbar\omega_{max}$. L'extrapolation pour $p = 0$ permet d'obtenir la valeur de C . Si C dépend essentiellement du couplage électronique, sa valeur doit être assez peu sensible à la nature de la matrice hôte. Or, d'après la Figure 11, la valeur de C peut varier d'un facteur 10^5 suivant cette extrapolation à $p = 0$. En réalité, le paramètre C dépend également du couplage vibrationnel avec la matrice hôte. Sur la Figure 11, toutes les courbes se coupent approximativement pour une valeur de $p = 2,4$. Ce comportement indique que l'on peut considérer que la relaxation est initiée par des phonons promoteurs qui consomment chacun l'énergie $\hbar\omega$. Si dès lors, nous calculons C par une extrapolation à $p = 2,4$, la variation de ce paramètre est beaucoup plus faible, en accord avec la théorie ^[13,16].

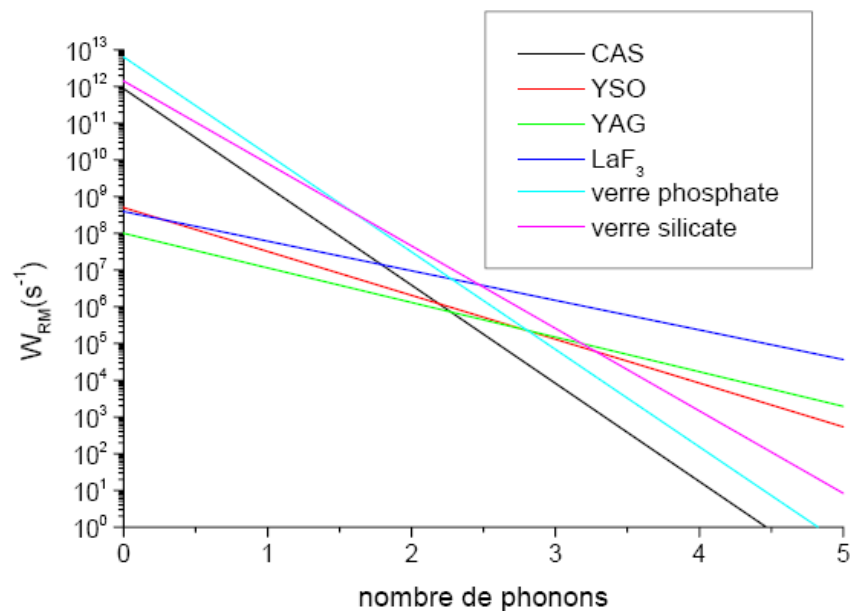


Figure 11. Dépendance de la probabilité de relaxation multiphonons avec le nombre de phonons p mis en jeu pour différentes matrices. D'après [17].

Après l'initiation par ces phonons promoteurs, l'énergie restante est seulement de $\Delta E - 2,4 \hbar\omega$ et ainsi, de manière empirique, on obtient la "loi du *gap*" modifiée ^[16] :

$$W_{RM}(\Delta E) = C' e^{-(\Delta E - 2,4\hbar\omega)\alpha} \quad \text{Eq. 1-6}$$

Le facteur C' varie, dans ces conditions, seulement d'un facteur 10 entre les différentes matrices et les erreurs sur la détermination de C' sont essentiellement dues à l'approximation des fréquences des phonons actifs souvent prises égales aux fréquences de coupure $\hbar\omega_{max}$. Certains auteurs ^[13] mentionnent un facteur 2 plutôt que 2,4 dans la "loi du *gap* modifiée".

D'un point de vue pratique, les probabilités de relaxation multiphonons sont déterminées grâce à la mesure des temps de vie expérimentaux et radiatifs, en accord avec l'équation :

$$W_{RM}(T, \Delta E) = A_{\text{exp}}(T, \Delta E) - A_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}(T, \Delta E)} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad \text{Eq. 1-7}$$

1.3.2.3 Fréquence de phonons idoines

Les fréquences de phonons du matériau et plus particulièrement, la fréquence de coupure, jouent un rôle important sur les deux transitions des ions Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (Figure 5). Notre but est de favoriser une relaxation multiphonons rapide pour dépeupler rapidement le niveau excité ${}^4\text{I}_{11/2}$ vers le niveau émetteur ${}^4\text{I}_{13/2}$, situé à une énergie environ 4000 cm^{-1} plus faible : nous rechercherons donc une fréquence de phonons élevée afin que le nombre de phonons mis en jeu soit le plus faible possible. D'autre part, il y a un risque de relaxation non radiative entre le niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ et le niveau fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ (écart énergétique d'environ 6000 cm^{-1}) : pour le limiter, il faut des fréquences de phonons faibles afin de mettre en jeu un grand nombre de phonons. Il s'agit donc de trouver un compromis : il faudra utiliser préférentiellement des cristaux dans lesquels la fréquence de phonons maximale se situe autour de 1050 cm^{-1} .

En outre, les fréquences de phonons sont proportionnelles à $\sqrt{k/m}$ où k est une constante de force et m la masse réduite : nous éviterons donc les matrices dans lesquelles les fréquences de coupures sont associées à des éléments trop lourds ou trop légers. Précisément, ce sont des matrices de types aluminates, silicates, aluminosilicates ou phosphates qui semblent les mieux adaptées de ce point de vue.

1.3.3 Temps de vie

Les temps de vie des niveaux excités ${}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2}$ des ions erbium sont des grandeurs intéressantes à considérer et qui permettent d'ébaucher des comparaisons entre matrices hôtes. En effet, nous recherchons une relaxation multiphonons rapide pour dépeupler le niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ afin de limiter les effets délétères des transferts d'énergie et d'absorption dans l'état excité. Ainsi, plus le temps de vie du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ sera court, plus ces phénomènes parasites seront limités.

En outre, les désexcitations non radiatives sont possibles à partir du niveau émetteur ${}^4\text{I}_{13/2}$. Toutefois, plus le temps de vie expérimental sera proche du temps de vie radiatif, plus le taux de phénomènes non radiatifs sera faible. Egalement, ce niveau étant le niveau émetteur, une valeur intrinsèque élevée du temps de vie sera un gage d'inversion de population facilitée pour les applications laser. Un temps de vie du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ élevé sera donc appréciable.

1.3.4 Bilan sur les critères de choix des matériaux

Après avoir examiné quels pouvaient être les critères judicieux permettant de sélectionner un « bon » matériau pour réaliser un laser émettant autour de 1,55 μm , il convient de les résumer. Bien entendu, nous recherchons des matériaux dont l'élaboration sous forme de monocristaux sera plutôt aisée : nous limiterons donc nos investigations à des compositions présentant un comportement congruent à la fusion, afin d'utiliser des méthodes de croissance comme la fusion de zone et le tirage de Czochralski.

Comme nous l'avons montré précédemment, nous serons attentifs aux matériaux aux propriétés thermiques remarquables (conductivité thermique élevée, coefficients d'expansion thermique modérés à faibles). Nous préférons des fréquences de phonons aux alentours de 1050 cm^{-1} . Enfin, un temps de vie court pour le niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion erbium et un temps de vie long pour le niveau $^4I_{13/2}$ seront des atouts appréciables.

Le Tableau 1 résume ces propriétés pour certains matériaux à potentiel et/ou qui ont déjà fait l'objet d'études pour l'obtention d'un effet laser vers 1,55 μm . Nous rappelons les données de verres phosphate qui sont actuellement la référence pour les lasers vers 1,55 μm .

Tableau 1. Propriétés de différentes matrices pouvant accueillir des ions Er^{3+} et Yb^{3+} pour la réalisation d'un laser autour de 1,55 μm . Le temps de vie à 1 μm correspond au temps de vie du niveau $^4I_{11/2}$ des ions Er^{3+} dans les composés monodopés Er^{3+} . Le signe * fait référence à une conductivité thermique moyenne.

| Matrices | $h\nu_{\text{max}}$ (cm^{-1}) | Cond. thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) | $\tau_{1\mu\text{m}}$ (μs) | $\tau_{1,5\mu\text{m}}$ (ms) | Fusion ($^{\circ}\text{C}$) | Réf. |
|--|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|---------|
| Verre phosphate | 1300 | $\sim 0,8$ | 3 | 7,9 | - | [13,18] |
| YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | 700 | 11,1 | 100 | 7,7 | 1930 – 1970 | [11,13] |
| SLGM $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ | 800 | 4,23 // <i>c</i> 4,09 \perp <i>c</i> | 780 | 5,8 | 1650 | [7] |
| GVO GdVO_4 | 940 | 12,3 // <i>c</i> 9,9 \perp <i>c</i> | 25 – 30 | 3,22 | 1795 | [11,19] |
| CGS $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ | 1020 | - | 80 | 6,4 | 1485 | [7] |
| CAS $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ | 1020 | 2,2 \perp <i>a</i> | 41 | 7,6 | 1580 | [7] |
| YSO Y_2SiO_5 | 1100 | 4,39* | 18 | 6 | 1930 – 2070 | [20] |
| GdCOB $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ | 1400 | 2* | 24 | 1,2 | 1480 | [17,21] |

En outre, les matrices retenues devront présenter des sites d'accueil pour les ions lanthanides dopants, *i.e.* présenter des ions de taille et de charge comparables à celles des ions Er^{3+} et Yb^{3+} (et éventuellement Ce^{3+}) qui les substitueront (Tableau 2). Notre attention sera ainsi retenue par les terres rares optiquement inactives dans la gamme spectrale utile (La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} ou Sc^{3+}) ou encore l'ion calcium Ca^{2+} qui nécessitera une compensation de charge lors du dopage pour assurer la neutralité électrique du cristal.

Tableau 2. Rayons ioniques en coordinence 8 de quelques ions utiles (d'après R.D. Shannon ^[22]).

| Ion | Er ³⁺ | Yb ³⁺ | Ce ³⁺ | La ³⁺ | Gd ³⁺ | Lu ³⁺ | Y ³⁺ | Sc ³⁺ | Ca ²⁺ |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| R _i (Å) | 1,004 | 0,985 | 1,143 | 1,16 | 1,053 | 0,977 | 1,019 | 0,87 | 1,12 |

1.4 Les solutions existantes

Le fort intérêt pour la réalisation de laser émettant autour de 1,55 μm a suscité d'abondantes recherches en la matière. De nombreux matériaux ont été évalués mais beaucoup se sont révélés décevants. Cette section tente de faire un court état de l'art et recense notamment les matériaux monocristallins dans lesquels un effet laser a été observé autour de 1,55 μm .

1.4.1 Les matrices vitreuses

A ce jour, les résultats les plus encourageants en matière de laser à sécurité oculaire ont été obtenus avec des matrices vitreuses et plus particulièrement des verres de phosphates (Tableau 4) : ces composés arrivent à conjuguer faible seuil d'oscillation laser et rendement différentiel élevé. Les propriétés thermomécaniques modestes des verres constituent le principal écueil de ces systèmes : la puissance laser maximale est limitée, ainsi que le taux de répétition pour les régimes impulsionnels. Grâce à un important travail sur la composition du verre (Tableau 3), la société Kigre, Inc. commercialise aujourd'hui des verres de phosphates sous le nom de QE-7, QE-7S et QX qui présentent une meilleure résistance que les verres de phosphates de base.

Tableau 3. Composition moyenne d'un verre de phosphate Kigre. D'après [23].

| | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | (Er ₂ O ₃ et/ou Yb ₂ O ₃) |
|--------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| % mol. moyen | 73% | 6% | 12% | 2% | 7% |

1.4.2 Les monocristaux

A la différence des verres, les monocristaux présentent de bien meilleures propriétés thermomécaniques. Leur conductivité thermique est, en général, au moins quatre fois supérieure. En outre, ils constituent un matériau beaucoup plus ordonné qu'un amorphe : les sites d'accueil des ions lanthanides y sont mieux définis et l'on s'attend à observer des bandes plus fines et plus intenses aussi bien en absorption qu'en émission. Les monocristaux semblent donc plus prometteurs tant d'un point de vue thermomécanique que spectroscopique. Or, le Tableau 4 montre que les performances laser obtenues à ce jour n'égalent pas celles des verres de phosphates aussi bien en terme de longueur d'onde que de puissance laser et de rendement différentiel. En effet, malgré la faible influence de la matrice sur les niveaux des ions lanthanides, dans certains cas, comme celui du grenat YAG ou de

l'orthosilicate YSO, la longueur d'onde d'émission laser peut être trop longue ($> 1,6 \mu\text{m}$) et sortir du domaine de sécurité oculaire.

Tableau 4. Propriétés laser autour de $1,55 \mu\text{m}$ des principaux matériaux (les puissances seuils et la pente font référence à des puissances absorbées sauf (*) puissances incidentes).

| Matériau | λ_{laser} (nm) | Seuil (mW) | Pente η | P max (mW) | Régime | Pompage | Réf. |
|--|----------------------------------|---------------|-----------------|---------------|---------|-------------------|------------|
| YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | 1646 | 46 | 7% | 32 | Continu | Diode | [24-26] |
| YVO YVO_4 | 1604 | 60 | 19% | 100 | Continu | Sa:Ti | [27] |
| YSO Y_2SiO_5 | 1617 | 61 | 5,6% | 22 | Continu | Diode | [20,25-28] |
| SSO Sc_2SiO_5 | 1551 | 255 | 2,4% | 24 | Continu | Diode et Sa:Ti | [26] |
| SPS $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ | 1556 | 130 | 2,3% | - | Continu | Sa:Ti | [26] |
| SYS $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ | 1554 | 274 | 0,4% | 1,6 | Continu | Diode | [29] |
| CAS $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ | 1555 | 20 | 5,5% | 15 - 20 | Continu | Sa:Ti | [7,30,31] |
| YCOB $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ | 1536 | 700* | 20,6%* | 110 | Continu | Diode | [32-34] |
| GdCOB $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ | 1546 | 700 | 14% | 160 | Continu | Diode et Sa:Ti | [35] |
| LSB $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ | 1560 | 480* | 10% | 160 | Continu | Diode | [36,37] |
| QE-7S Verre phosphate | 1535 | 12 J* | 8,9%* | 160 mJ | Pulsé | Diode | [18] |
| QX Verre phosphate | 1535 | 600* | 32%* | 4600 | Continu | Diode | [18] |
| QX Verre phosphate | 1535 | 20 | 35% | 100 | Continu | Sa:Ti | [7] |

De la comparaison de ces performances, il ressort que les matrices à fréquence de coupure courte (YAG, YSO, YVO_4 , CAS) conduisent à des temps de vie longs pour le niveau émetteur $^4\text{I}_{13/2}$ ($\sim 6 - 7 \text{ ms}$) et pour le niveau excité $^4\text{I}_{11/2}$ ($> 10 \mu\text{s}$). Les seuils laser sont plutôt faibles ($< 250 \text{ mW}$) mais les rendements également ($< 6 - 7 \%$).

En revanche, les matrices à fréquence de coupure élevée (YCOB, GdCOB ou LSB) montrent des temps de vie courts pour le niveau émetteur $^4\text{I}_{13/2}$ ($\sim 1 - 2 \text{ ms}$), en conséquence, les seuils lasers sont élevés ($\sim 500 - 1000 \text{ mW}$). Mais le temps de vie du niveau excité $^4\text{I}_{11/2}$ est également court ($< 1 \mu\text{s}$), les pertes liées aux phénomènes non radiatifs à partir de ce niveau sont donc limitées, ce qui permet d'observer des rendements élevés ($\sim 10 - 20\%$).

1.4.3 Vitrocéramiques

Les matrices vitreuse et monocristalline ont chacune leurs défauts. L'environnement d'un ion lanthanide dans un verre est désordonné alors que les monocristaux présentent des sites d'accueil bien définis mais leur croissance peut se révéler délicate.

Certaines équipes ^[38-40] étudient une voie alternative consistant à réaliser des vitrocéramiques transparentes. En effet, elles arrivent à générer de petites cristallites à l'intérieur d'une matrice vitreuse avec une incorporation préférentielle des ions lanthanides dans les cristallites. Ces vitrocéramiques combinent ainsi la facilité de synthèse du verre et les propriétés spectroscopiques d'un environnement cristallin.

Néanmoins, aucun effet laser n'a pu être mis en évidence autour de 1,55 μm dans de telles vitrocéramiques. Les seuls résultats laser publiés à ce jour concernent des vitrocéramiques dopées avec des ions Nd^{3+} ^[39] pour lesquelles les performances sont encore modestes : en régime impulsionnel, environ 1 mJ à 1,05 μm a été recueilli pour 10 mJ de pompe.

2 Les matrices étudiées

Ainsi que le montre la section précédente, les différents matériaux et plus particulièrement les différents monocristaux testés à ce jour, ne sont guère satisfaisants pour la réalisation d'un laser émettant vers 1,55 μm . Toutefois, nous avons repris l'étude de certains matériaux déjà connus comme l'aluminosilicate de calcium CAS ou les oxoborates de calcium LnCOB (Ln = Y, Gd). En effet, les résultats laser obtenus au laboratoire avec la matrice CAS ^[7] il y a une dizaine d'années étaient plutôt encourageants malgré une qualité cristalline médiocre (centres diffusants). D'autres matrices ont également retenu notre attention : le vanadate de gadolinium GdVO_4 présente d'excellentes propriétés thermiques qui seront certainement avantageuses pour notre système laser. D'autre part, les meilleures performances étant obtenues avec un verre de phosphate, nous avons recherché une matrice cristalline à base de phosphate susceptible d'accueillir des ions lanthanides : nous avons retenu les oxyapatites de formule générale $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (Ln = La, Gd).

2.1 La matrice CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)

La matrice aluminosilicate CAS a été étudiée en détail au laboratoire il y a déjà une dizaine d'années en codopage Er-Yb(-Ce) par B. Simondi-Teisseire lors de sa thèse ^[7] et en dopage Yb ^[41]. Elle s'était révélée intéressante pour l'obtention d'un effet laser autour de 1,55 μm en présentant un seuil assez bas, notamment grâce à l'effet bénéfique des ions cérium abaissant le seuil laser de ~ 100 mW absorbés jusqu'à ~ 20 mW. Toutefois, la qualité optique des cristaux n'était pas optimale : une importante diffusion ^[42] était observée et l'origine n'a pas été clairement identifiée.

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ cristallise selon le groupe d'espace quadratique $P-42_1m$ avec une structure de type méililite ^[43,44]. Dans cette maille, les cations se répartissent dans trois types de sites cristallographiques. Les plus gros cations (calcium et lanthanides) occupent des cubes de Thomson (coordinnence 8) ; ce sont des cubes déformés. La moitié des cations Al^{3+} occupe un site tétraédrique régulier (T_1) et les autres cations Al^{3+} ainsi que Si^{4+} occupent un autre type de site tétraédrique (T_2), distordu, plus petit que le précédent. La structure méililite peut être décrite comme un empilement selon l'axe c de couches denses de tétraèdres (T_1 et T_2) alternant avec des couches de cubes de Thomson (Figure 12).

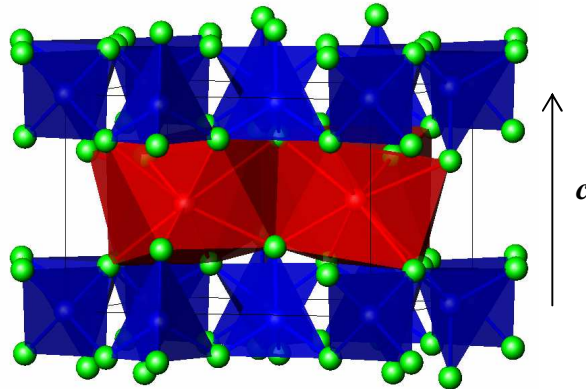


Figure 12. Structure de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: représentation de la structure en couches (tétraèdres en bleu et cubes de Thomson en rouge).

2.1.1 Croissance cristalline

Nous avons centré nos premiers efforts sur la croissance cristalline par la méthode de tirage de Czochralski, en utilisant les concentrations en dopants déterminées comme optimales lors des études précédentes ^[7]. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ présente en effet une fusion congruente à 1580°C . La substitution des ions calcium divalents par les ions lanthanides trivalents impose une compensation de charge assurée par une sur-stœchiométrie en aluminium trivalent et une sous-stœchiométrie en silicium tétravalent : $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Ln}_{2x}\text{Al}_{2(1+x)}\text{Si}_{1-2x}\text{O}_7$. La charge est préparée à partir des réactifs suivants : CaCO_3 (99,95%), Er_2O_3 (99,99%), Yb_2O_3 (99,99%), CeO_2 (99,99%), Al_2O_3 (99,999%), SiO_2 (99%) et d'un traitement thermique à 1350°C pendant 20h. Dans un premier temps, nous avons réalisé une croissance Czochralski dans un creuset en iridium ($h=50\text{mm} - \varnothing=50\text{mm}$) sous atmosphère d'azote. Le Tableau 5 résume les principaux paramètres de la croissance, inspirés des meilleures conditions de croissance répertoriées dans la littérature ^[41] avec un germe orienté selon l'axe a et issu d'un cristal de CAS:Yb élaboré précédemment ^[41].

Tableau 5. Paramètres de croissance de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Er (1%), Yb (4,5%), Ce (5%) – CZ1

| Cristal | $\text{Ca}_{1,895}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,045}\text{Ce}_{0,05}\text{Al}_{2,105}\text{Si}_{0,895}\text{O}_7$ | |
|-----------------|--|----------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 9 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 20 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,9 |
| Tête | Demi-angle | 40° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,6 |
| Corps | Longueur (mm) | 25 |
| | Diamètre (mm) | 22 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 20 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,3 |
| Pieds | Demi-angle | 60° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,6 |
| Germe | Nature | CAS : Yb |
| | Orientation | <i>a</i> |
| Refroidissement | Durée : 60 h | $\sim -26^\circ\text{C/h}$ |

Le cristal obtenu (Figure 13) révèle une surface libre rugueuse qui nous cache la qualité intérieure du cristal. La découpe et le polissage d'une tranche perpendiculairement à la direction de croissance permet de sonder l'intérieur de ce cristal (Figure 14) : une belle zone, transparente, sans défauts visibles à l'œil (à gauche) coexiste avec une zone très perturbée, présentant de nombreux clivages, inclusions et/ou bulles (à droite). Une microanalyse X au microscope électronique à balayage (MEB) montre que la zone transparente est en effet monophasée (dans la limite de sensibilité de la méthode) et que les abondances des différents éléments correspondent à la phase CAS. En revanche, dans la zone perturbée, nous pouvons observer deux phases : la phase CAS attendue et une autre phase plus riche en silicium et moins riche en aluminium et calcium que la phase CAS (phase anortite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$?). Nous n'avons pas mis en évidence de régions au contraire moins riche en silicium et plus riche en aluminium et calcium que la phase CAS, qui permettrait d'assurer la conservation de la matière. Nous n'avons pas non plus mis en évidence de traces d'inclusions d'iridium dans le cristal. Le diffractogramme de rayons X (similaire à celui de la Figure 16) réalisé avec de la poudre issue de cette région perturbée du cristal ne permet pas de mettre en évidence plusieurs phases : seule la phase CAS $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ est visible (dans la limite de sensibilité de la technique).

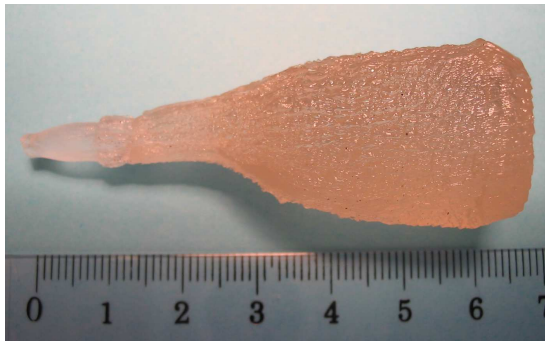


Figure 13. Cristal CAS:Er(1%) , Yb(4,5%) , Ce (5%) -CZ1 obtenu par tirage Czochralski sous azote.

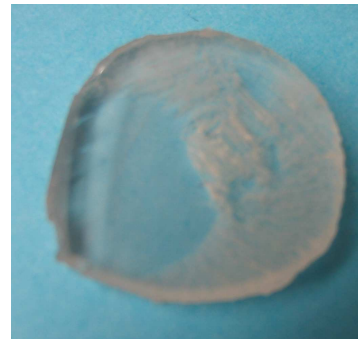


Figure 14. Lame perpendiculaire à l'axe de croissance du cristal CAS:Er(1%), Yb(4,5%), Ce(5%) - CZ1.

Malgré la qualité décevante de ce cristal, nous pouvons néanmoins découper un échantillon dans la zone transparente qui permettra quelques caractérisations spectroscopiques et laser, ainsi qu'un germe orienté selon a pour une future croissance.

Pour essayer d'obtenir un cristal de meilleure qualité, nous changeons l'atmosphère de croissance. En remarquant que la température de fusion de la phase CAS est de 1580°C, nous pouvons tenter une croissance sous air avec un creuset en platine (h=50mm - Ø=50mm). Nous reprenons les mêmes concentrations en ions dopants et nous utilisons un germe orienté selon a issu du cristal précédent.

Tableau 6. Paramètres de croissance de $\text{Ca}_{1,895}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,045}\text{Ce}_{0,05}\text{Al}_{2,105}\text{Si}_{0,895}\text{O}_7$: Er (1%), Yb (4,5%), Ce (5%) - CZ2

| Cristal | $\text{Ca}_{1,895}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,045}\text{Ce}_{0,05}\text{Al}_{2,105}\text{Si}_{0,895}\text{O}_7$ | |
|-----------------|--|------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 6 |
| | Diamètre (mm) | 7 |
| | Rotation (tr.min ⁻¹) | 20 |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 0,4 |
| Tête | Demi-angle | 45° |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 0,3 |
| Corps | Longueur (mm) | 26 |
| | Diamètre (mm) | 24 |
| | Rotation (tr.min ⁻¹) | 20 |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 0,2 |
| Pieds | Demi-angle | 65° |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 0,3 |
| Germe | Nature | CAS : Er, Yb, Ce |
| | Orientation | a |
| Refroidissement | Durée : 62 h | ~ -25°C/h |

Le cristal obtenu (Figure 15) présentait une qualité cristalline assez bonne avant qu'un incident ne cause de nombreuses fractures. Remarquons que, lors du refroidissement, le bain s'est soulevé du creuset, à la manière d'un matériau poussé à l'intérieur d'une filière, et ce bain en cours de solidification est venu au contact du cristal en refroidissement : il s'est avéré que le bain était très poreux (nombreuses bulles piégées à l'intérieur), un phénomène de

dégazage a certainement eu lieu. Toutefois, dans la fin du corps du cristal, il reste une zone d'assez bonne qualité dans laquelle il est possible de tailler un échantillon pour les caractérisations spectroscopiques et laser. Le changement d'atmosphère (d'azote en air) permet d'obtenir une surface libre du cristal plutôt lisse.



Figure 15. Cristal CAS:Er(1%) , Yb(4,5%) , Ce (5%) – CZ2 obtenu par tirage Czochralski, sous air.

La phase obtenue est vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 16) : toutes les raies sont attribuables à la phase CAS. A partir de ce diagramme, les paramètres de maille sont calculés (Tableau 7) : les valeurs obtenues sont proches de celles du cristal non dopé, en accord avec les rayons ioniques proches des ions substituants et substitués (Tableau 2).

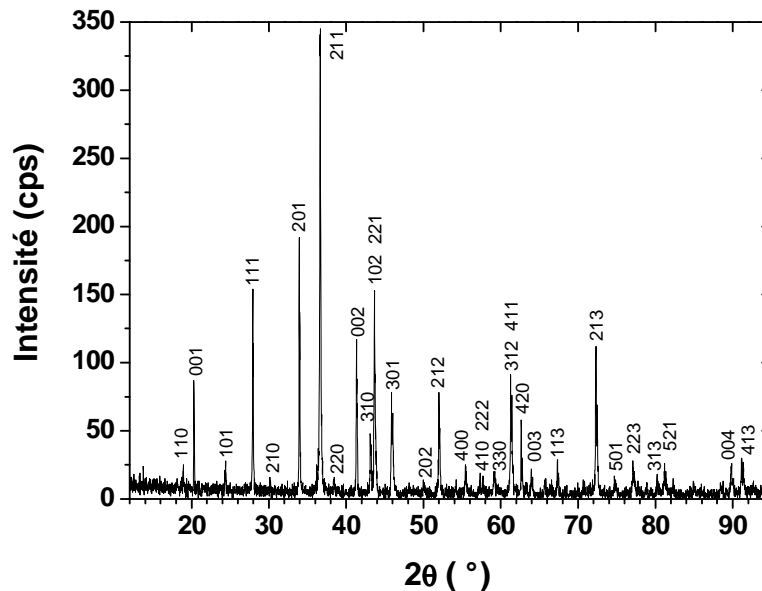


Figure 16. Diffractogramme de rayons X sur poudre (anticathode au cobalt) du cristal CAS:Er (1%), Yb(4,5%), Ce(5%) – CZ1 élaboré par la méthode de tirage de Czochralski.

Tableau 7. Paramètres de mailles des cristaux de CAS dopés et non dopés

| Cristal | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Réf. |
|----------------------|-----------|-----------|---------------------|------------|
| CAS | 7,683 | 5,065 | 299,0 | [7] |
| CAS:Er, Yb, Ce – CZ1 | 7,6935(3) | 5,0679(2) | 299,97(2) | Ce travail |

2.1.2 Propriétés spectroscopiques

Les caractérisations spectroscopiques présentées dans cette section sont réalisées sur un échantillon de CAS:Er (1%), Yb(4,5%), Ce(5%) issu de la boule Czochralski CZ1, orienté selon l'axe c . Son épaisseur est de 3 mm.

2.1.2.1 Absorption

Les spectres d'absorption sont enregistrés avec l'échantillon décrit ci-dessus ; nous observons donc la polarisation σ , il s'agit de la polarisation la plus favorable pour l'absorption selon les travaux de B. Simondi-Teisseire [7]. Le calcul des sections efficaces d'absorption montre un maximum de $1,95 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 978 nm. Ainsi que nous le verrons par la suite, c'est une des valeurs les plus élevées dans nos matériaux codopés Er-Yb. Ce matériau semble donc très intéressant pour le pompage optique. D'autre part, pour la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ autour de $1,5 \mu\text{m}$, le spectre d'absorption montre une absorption assez faible autour de 1550 nm, laissant présager d'une réabsorption peu importante dans le cadre d'expériences laser.

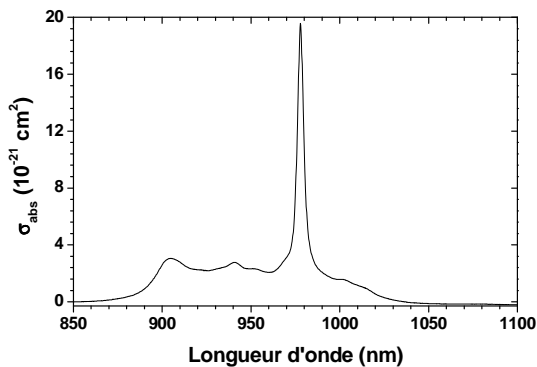


Figure 17. Section efficace d'absorption du cristal CAS:Er (1%), Yb (4,5%), Ce (5%) CZ1 autour de 980 nm, en polarisation σ .

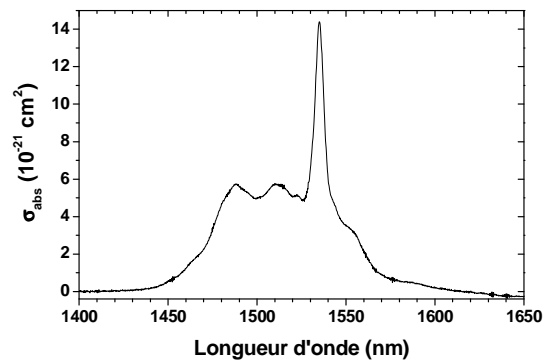


Figure 18. Section efficace d'absorption du cristal CAS:Er (1%), Yb (4,5%), Ce (5%) CZ1 autour de $1,5 \mu\text{m}$, en polarisation σ .

2.1.2.2 Fluorescence

Le même échantillon de CAS:Er, Yb, Ce (CZ1) est excité à 978 nm. La fluorescence autour de $1,5 \mu\text{m}$ (Figure 19) sur la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} montre que l'on pourra attendre une longueur d'onde laser autour de 1555 nm, d'autant plus que la réabsorption à

cette longueur d'onde est limitée (Figure 18). On privilégiera la polarisation σ pour l'émission laser. Cela sera d'autant plus facile que le pompage sera également effectué en polarisation σ : l'absorption vers 978 nm est plus élevée en polarisation σ d'un facteur 1,5 environ [7].

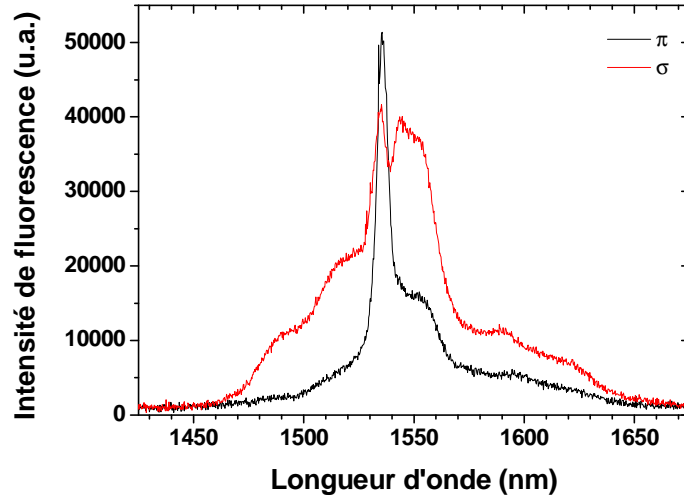


Figure 19. Spectres de fluorescence du CAS:Er, Yb, Ce CZ1 en lumière polarisée (transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

2.1.2.3 Dynamique de fluorescence

Les temps de vie sont mesurés sur le cristal tridopé Er-Yb-Ce (CZ1) en l'excitant à 978 nm et en détectant la fluorescence à 1000 nm et 1550 nm. Nous obtenons les valeurs de 296 μ s et 8,15 ms respectivement pour les temps de vie à 1 μ m (niveaux thermalisés ${}^2F_{5/2}$ des ions Yb^{3+} et ${}^4I_{11/2}$ des ions Er^{3+}) et 1,5 μ m (niveau ${}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+}) ; elles sont conformes aux études précédentes [7].

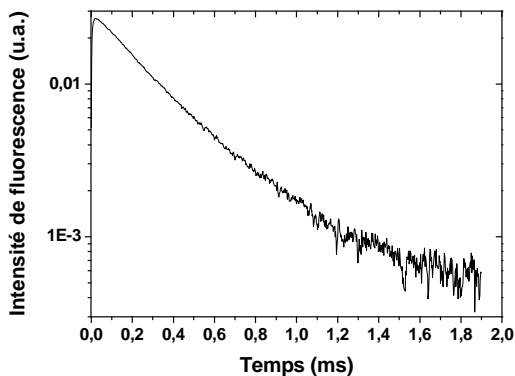


Figure 20. Déclin de fluorescence à 1 μ m de CAS:Er (1%), Yb (4,5%), Ce (5%) - CZ1.

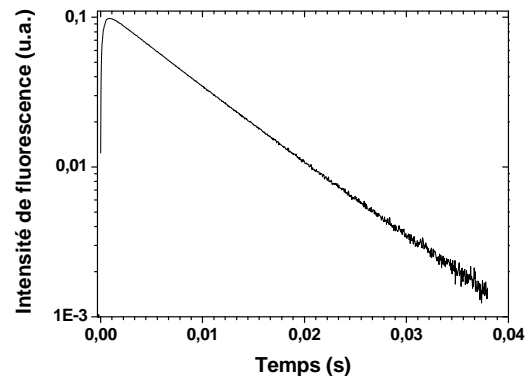


Figure 21. Déclin de fluorescence à 1,5 μ m de CAS:Er (1%), Yb (4,5%), Ce (5%) - CZ1.

2.2 Les matrices oxoborates LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$)

Nous avons évoqué les matrices oxoborates de calcium et de terre rare LnCOB au §1.4.2. Ce sont des matrices dans lesquelles un effet laser vers $1,5 \mu\text{m}$ a déjà été démontré (Tableau 4). Des études précédentes^[45] ont établi que les concentrations optimales en erbium et ytterbium dans ces matrices étaient respectivement de $6,2 \cdot 10^{19} \text{ ions.cm}^{-3}$ et $1,3 \cdot 10^{21} \text{ ions.cm}^{-3}$, ce qui correspond à un taux de substitution atomique de 1,4% (1,41%) en erbium et 30% (30,3%) en ytterbium dans YCOB (GdCOB).

Bien qu'il soit possible d'insérer des ions cérium dans les matrices LnCOB^[46,47], l'intérêt est ici très limité compte tenu de la relaxation multiphonons très rapide observée entre les niveaux de $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ des ions erbium compte tenu des fréquences de phonons des groupements borates ($\hbar\omega_{\text{max}} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ – cf. Tableau 1).

La structure type des oxoborates LnCOB dérive de celle de la fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (centrosymétrique) et de celle du fluoroborate $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (non centrosymétrique)^[48]. La parenté des LnCOB avec le fluoroborate peut se concevoir comme une substitution des ions Ca^{2+} et F^- par Ln^{3+} et O^{2-} respectivement. En outre, la parenté des LnCOB et du fluoroborate avec la fluoroapatite s'explique par une substitution des groupements phosphates par des groupements borates.

Les oxoborates LnCOB cristallisent dans une maille monoclinique selon le groupe d'espace Cm ($Z=2$). Cette maille contient un miroir m perpendiculaire à l'axe b dans lequel se trouvent les sites octaédriques Ln^{3+} . Les ions Ca^{2+} occupent deux sites octaédriques différents (Figure 22). Les liaisons entre cations^[49] sont assurées par des oxygènes appartenant ou non à des groupements borates. Les entités BO_3^{3-} sont isolées au sein de la matrice, elles forment une chaîne en zigzag suivant l'axe b (Figure 23).

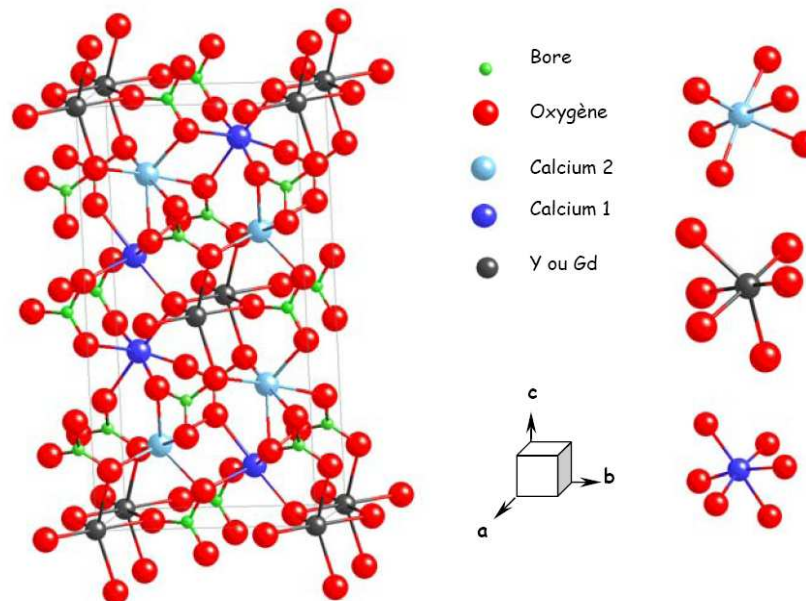


Figure 22. Structure de LnCOB (Ln = Y ou Gd) : mise en évidence des sites cationiques.

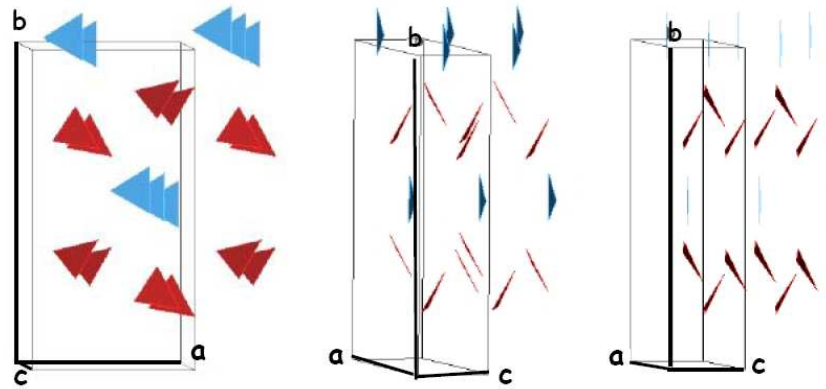


Figure 23. Orientations des groupements borates (triangles) dans la structure LnCOB (Ln = Y ou Gd).

2.2.1 Croissance cristalline

La croissance cristalline de GdCOB et YCOB ne pose pas de problème particulier, elle est aujourd'hui bien maîtrisée. Avec une fusion congruente et des températures de fusion de 1500°C et 1480°C respectivement, YCOB et GdCOB peuvent être élaborés sous forme monocristalline par la méthode de Czochralski. Les charges sont préparées à partir des oxydes Ln_2O_3 (99,99%), de CaCO_3 (99,95%) et B_2O_3 (99,98%) et d'un traitement thermique à 1350°C pendant 20h. Le tirage a lieu dans un creuset en iridium sous atmosphère d'azote. Le Tableau 8 résume les principaux paramètres utilisés pour l'élaboration du cristal GdCOB:Er(1,41%), Yb(30,3%). Le cristal obtenu, ainsi que le montre la Figure 24, est d'excellente qualité : hormis le léger dépôt blanchâtre apparu en surface lors du recuit (palier à 1250°C pendant 24h puis refroidissement à -20°C/h), le cristal présente une très bonne qualité optique. Le tirage de YCOB:Er(1,4%), Yb(30%), effectué au Laboratoire de Cristallogénèse Appliquée du CEA Grenoble, avec des paramètres voisins, permet d'obtenir un résultat similaire.



Figure 24. Cristal GdCOB:Er(1,41%), Yb(30,3%) obtenu par tirage Czochralski.

Tableau 8. Paramètres de croissance de GdCOB : Er(1,41%), Yb(30,3%).

| Cristal | $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0,683}\text{Er}_{0,014}\text{Yb}_{0,303}(\text{BO}_3)_3$ | |
|-----------------|---|----------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 21 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 30 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Tête | Demi-angle | 30° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Corps | Longueur (mm) | 52 |
| | Diamètre (mm) | 20 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 30 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Pieds | Demi-angle | 40° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Germe | Nature | GdCOB:Yb(15%) |
| | Orientation | <i>b</i> |
| Refroidissement | Durée : 48 h | $\sim -31^\circ\text{C/h}$ |

A partir des diffractogrammes de rayons X sur poudre (Figure 25), il est possible de calculer les paramètres de mailles a , b et c ainsi que l'angle β pour nos cristaux de GdCOB et YCOB dopés. Logiquement après substitution partielle du gadolinium ou de l'yttrium par des ions plus petits (erbium et ytterbium), nous constatons une légère diminution du volume de maille (Tableau 9).

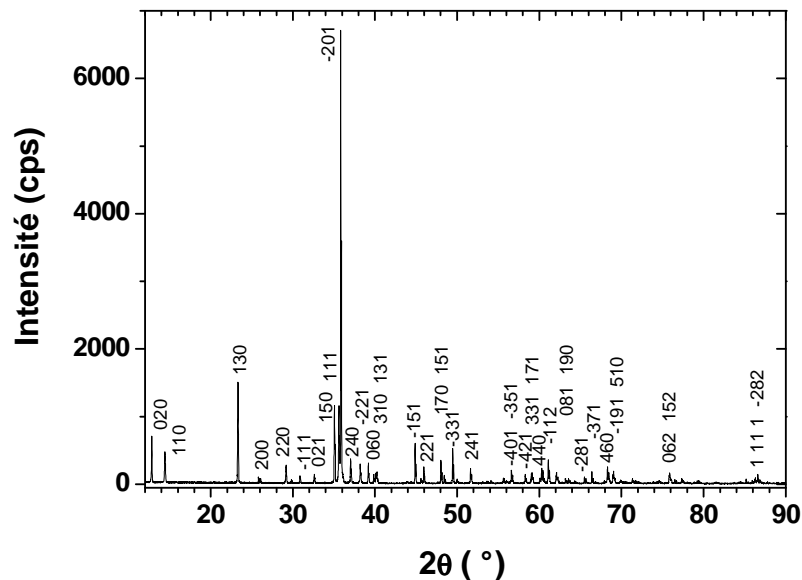


Figure 25. Diffractogramme de rayons X sur poudre (anticathode au cobalt) du cristal GdCOB:Er(1,41%), Yb(30,3%) élaboré par la méthode de tirage de Cozchralski.

Tableau 9. Paramètres de maille des cristaux de GdCOB et YCOB dopés et non dopés.

| Cristal | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) | Réf. |
|-------------|-----------|------------|-----------|-------------|---------------------|-----------------|
| GdCOB | 8,078(1) | 15,981(2) | 3,5519(4) | 101,26(1) | 449,7 | ICSD # 86172 |
| GdCOB:Er,Yb | 8,0816(6) | 16,003(1) | 3,5405(2) | 101,189(2) | 449,22(5) | Ce travail |
| YCOB | 8,077 | 16,02 | 3,534 | 101,19 | 448,6 | JCPDS # 50-0403 |
| YCOB:Er,Yb | 8,0718(2) | 16,0158(4) | 3,5258(1) | 101,153(2) | 447,20(2) | Ce travail |

2.2.2 Propriétés spectroscopiques

Les caractérisations spectroscopiques sont effectuées sur des échantillons d'YCOB et GdCOB taillés selon l'axe *b* (ou encore Y) et tous deux d'épaisseur 2,2 mm. Nous privilégions cette orientation car elle permet d'observer les deux polarisations E//X et E//Z, pour lesquelles il a été démontré ^[17,49] que les propriétés d'absorption de l'ytterbium sont très voisines.

2.2.2.1 Absorption

Sur les spectres d'absorption, notre attention sera retenue par la gamme autour de 975 nm (transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ de l'ytterbium et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ de l'erbium). Ces transitions seront utilisées pour le pompage optique. Nous pouvons mesurer, en lumière non polarisée, des sections efficaces d'absorption maximales de $1,26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 976,6 nm et $1,09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 976,4 nm pour YCOB et GdCOB respectivement.

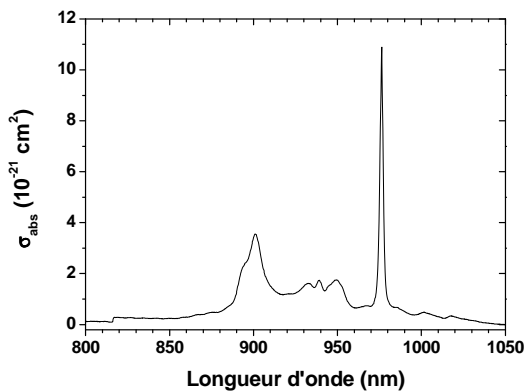


Figure 26. Section efficace d'absorption dans GdCOB : Er, Yb.

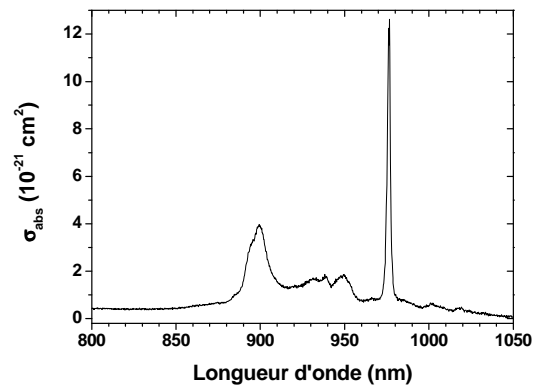


Figure 27. Section efficace d'absorption dans YCOB : Er, Yb.

2.2.2.2 Fluorescence

Les spectres de fluorescence (lumière non polarisée) sont réalisés en excitant les échantillons de YCOB et GdCOB codopés Er-Yb à 900 nm. Ils nous permettent d'évaluer la longueur d'onde laser potentielle dans ces matériaux. Ainsi, nous pouvons espérer une longueur d'onde de 1536 nm ou 1546 nm, bien centrée dans le domaine de sécurité oculaire.

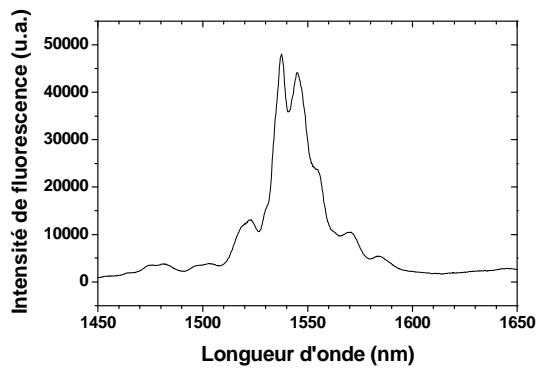


Figure 28. Spectre de fluorescence de GdCOB : Er, Yb (transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions erbium).

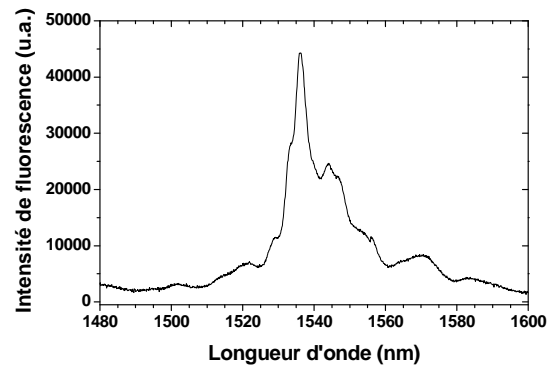


Figure 29. Spectre de fluorescence de YCOB : Er, Yb (transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions erbium).

2.2.2.3 Déclin de fluorescence

Les déclin de fluorescence autour de 1,5 μm montrent des temps de vie de l'ordre de 1,2 ms. Pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium, une valeur aussi faible s'explique par la fréquence de coupure élevée ($h\nu_{\text{max}} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) dans ces matrices qui favorise la relaxation multiphonons. Le taux de désexcitation radiative est alors plus faible. Ces relaxations non radiatives vont donc contribuer à augmenter la charge thermique supportée par le cristal durant les expériences laser et compte tenu de la conductivité thermique modeste ($\sim 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) des cristaux de YCOB et GdCOB, il faudra prendre garde aux effets thermiques délétères (lentilles thermiques, fractures, *etc.*).

En revanche, cette même valeur élevée de la fréquence de coupure favorise un temps de vie court du niveau excité ${}^4I_{11/2}$ des ions erbium : environ 60 μs dans nos cristaux codopés Er – Yb et 24 μs dans des cristaux monodopés erbium.

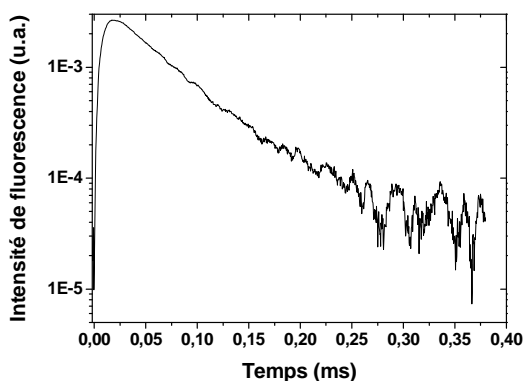


Figure 30. Déclin de fluorescence à 1 μm dans GdCOB:Er (1,41%), Yb (30,3%).

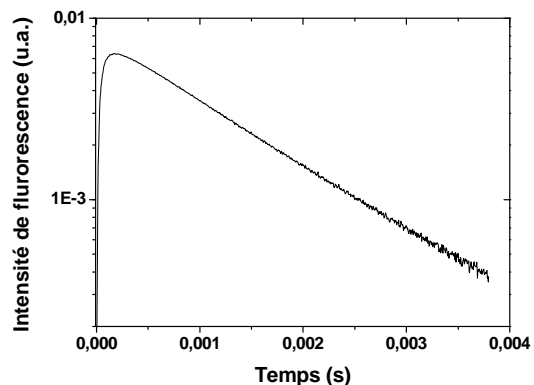


Figure 31. Déclin de fluorescence à 1,5 μm dans GdCOB: Er (1,41%), Yb (30,3%).

2.3 La matrice orthovanadate GdVO₄

Le système laser que nous envisageons fait intervenir des transferts d'énergie non radiatifs, le rendement quantique η_Q est faible, la charge thermique supportée par le cristal laser est donc importante. La matrice vanadate GdVO₄ a retenu notre attention grâce à ses propriétés thermiques et notamment sa forte conductivité thermique ^[11] ($\kappa=11,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). De plus, les matrices YVO₄ et GdVO₄ sont bien connues pour faire partie des meilleurs matériaux lasers en dopage néodyme avec des sections efficaces d'absorption et d'émission très élevées (plus élevées que dans le YAG) ^[50,51].

Les orthovanadates LnVO₄ (Ln = Y, La à Lu) cristallisent selon la structure zircon ZrSiO₄ : système quadratique, groupe d'espace I 4₁/a, multiplicité Z = 4. La Figure 32 ci-dessous représente la structure cristalline de GdVO₄. Les ions gadolinium occupent des sites en coordination 8 (cubes déformés) et les ions vanadium forment des tétraèdres VO₄³⁻ avec les oxygènes. Ces tétraèdres sont isolés les uns par rapport aux autres et sont liés aux polyèdres des lanthanides par des sommets (pour 2 des 4 oxygènes) et par des arêtes (pour les 2 autres oxygènes). Cette structure présente des clivages selon les familles de plans {100} et {010}.

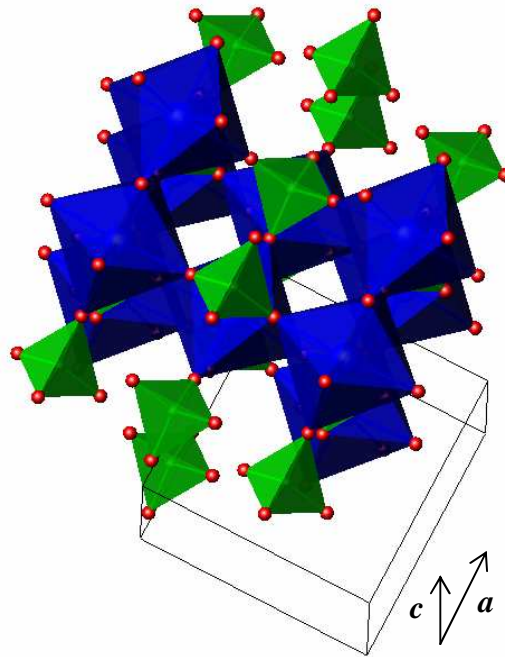


Figure 32. Structure cristalline de GdVO₄. Les polyèdres de coordination sont représentés en bleu pour les ions gadolinium, en vert pour le vanadium. Les oxygènes sont représentés en rouge.

Une étude de diffraction de rayons X sur poudre en température a été réalisée récemment au laboratoire ^[11] sur une composition GdVO₄ : Yb(2%). Elle a permis de mesurer les coefficients d'expansion thermiques suivants ; ils sont plutôt faibles mais assez anisotropes :

$$\alpha_a = 1,9.10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_c = 10,3.10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_c / \alpha_a = 5,4 \quad \alpha_V = 14,1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

2.3.1 Synthèse et cristallogénèse par fusion de zone

La synthèse du vanadate $GdVO_4$ (pur ou dopé) est réalisée par réaction à l'état solide à partir des oxydes de terres rares Ln_2O_3 (99,9%) et de l'oxyde de vanadium V_2O_5 (99,6%). Un traitement thermique à $1400^\circ C$ pendant 15h permet d'obtenir la phase $GdVO_4$ pure.

Il n'existe pas dans la littérature d'étude concernant l'optimisation des concentrations en ions erbium et ytterbium dans les vanadates de types YVO_4 ou $GdVO_4$. Une étude systématique est donc nécessaire et pour cela, nous devons élaborer de nombreux cristaux avec des taux de dopage variés. Pour ce faire, nous retenons la technique de fusion de zone et plus particulièrement du four à concentration de rayonnements (cf. annexe) qui permet de travailler sur de petites quantités de matière et d'obtenir rapidement des échantillons.

Les vanadates de terres rares $LnVO_4$ présentent une fusion congruente ($T_F \sim 1800^\circ C$). Ils sont connus pour leur croissance de type hélicoïdal à partir de l'état fondu. Même si cette croissance hélicoïdale ne peut pas être mise en évidence par la méthode du four à concentration de rayonnements, la cristallogénèse reste délicate. Avec ce type de matrice et de méthode, nous devons utiliser une vitesse de tirage relativement élevée (1 cm.h^{-1}) en raison de la mouillabilité élevée du liquide sur le cristal qui croît. Une vitesse de tirage trop lente conduit à une augmentation de diamètre très rapide du cristal. Il est alors délicat de maintenir la zone totalement fondue. Remarquons également que la cristallogénèse est d'autant plus délicate que la teneur en ytterbium est grande, bien que la solution solide entre $GdVO_4$ et $YbVO_4$ soit totale. Enfin, la partie du cristal proche de la zone fondue est très foncée (bleu – noir) puis reprend une couleur normale (*i.e.* rose avec le dopage à l'erbium) lors du refroidissement. Avec des tirages sous air, nous obtenons des cristaux d'environ 4 à 5 mm de diamètre et de 5 à 10 mm de long comme le montre la Figure 33.



Figure 33. Cristal $GdVO_4$: Er(0,5%), Yb(10%) obtenu au four à concentration de rayonnements.

La coloration pendant la croissance est vraisemblablement due à une réduction partielle des ions V^{5+} en V^{4+} et/ou V^{3+} . En effet, la trempe d'une goutte liquide a permis une analyse par diffraction des rayons X sur poudre. Elle montre la présence de deux phases : très majoritairement, nous observons la phase $GdVO_4$ (où le vanadium est pentavalent) et minoritairement la phase $GdVO_3$ (où le vanadium n'est plus que trivalent).

2.3.2 Optimisation des concentrations en dopants

Pour connaître la meilleure composition en erbium et ytterbium, nous avons élaboré des échantillons avec différentes concentrations et nous avons mesuré les temps de vie à 1 μm (des niveaux thermalisés $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium et $^4I_{11/2}$ de l'erbium) et à 1,5 μm (du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium) en excitant nos échantillons vers 980 nm. Les déclinés de fluorescence sont purement exponentiels. La Figure 34 montre l'évolution de ces temps de vie en fonction de la teneur en ytterbium pour un dopage à 0,5% en erbium (soit 6.10^{19} ions. cm^{-3}).

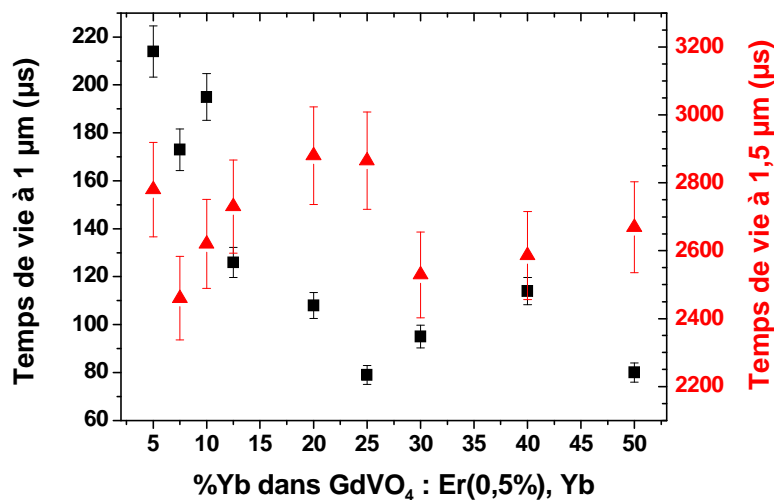


Figure 34. Evolution des temps de vie à 1 μm (rectangles noirs) et 1,5 μm (triangles rouges) dans GdVO₄ : Er(0,5%), Yb en fonction de la teneur en ytterbium.

Comme nous pouvions nous y attendre, la teneur en ytterbium n'affecte pas le temps de vie du niveau émetteur $^4I_{13/2}$ dont la valeur moyenne est d'environ 2,7 ms. En revanche, le temps de vie à 1 μm décroît avec une concentration en ytterbium croissante jusqu'à 20 – 25% at. en ytterbium puis se stabilise autour de 90 μs . La croissance cristalline étant d'autant plus délicate que la teneur en ytterbium est élevée, nous retiendrons la composition pour laquelle le temps de vie à 1 μm est le plus faible ainsi que le contenu d'ytterbium, *i.e.* GdVO₄ : Er(0,5%), Yb(25%).

Nous avons ensuite recherché l'influence de la teneur en erbium en maintenant le même rapport erbium sur ytterbium (1:50). La Figure 35 montre qu'avec 0,75% d'erbium nous pouvons espérer atteindre un temps de vie à 1 μm aussi court que 27 μs . Nous ne dépasserons pas la concentration de 0,75% en erbium (9.10^{19} ions. cm^{-3}) pour limiter les phénomènes de réabsorption dans les expériences laser.

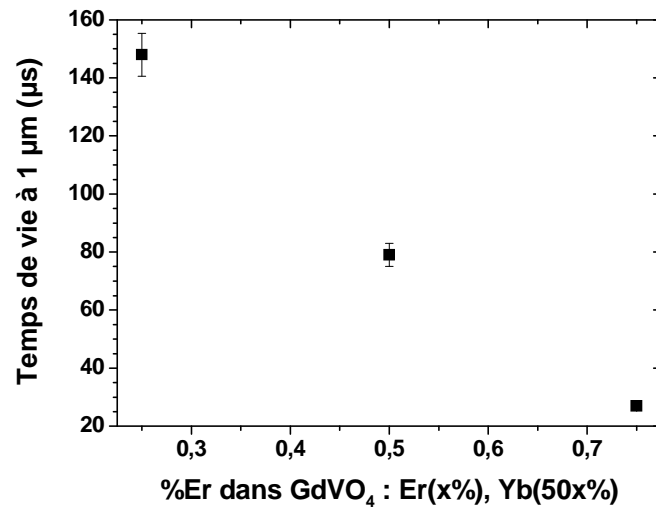


Figure 35. Evolution du temps de vie des niveaux thermalisés $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) et $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) dans $GdVO_4$: $Er(x\%), Yb(50x\%)$.

Nous avons tenté d'ajouter du cérium afin de diminuer encore le temps de vie à 1 µm par un mécanisme de relaxations croisées. Toutefois, nous avons rencontré un obstacle lors de la synthèse : les barreaux frittés ainsi que le cristal obtenu par fusion de zone arborent une couleur noire intense. Un recuit sous atmosphère réductrice ou oxydante n'y change rien. K. Oka *et al.* [52] mentionnent également l'extrême difficulté pour obtenir un monocristal de $CeVO_4$ ainsi que la couleur noire. Nous pouvons vraisemblablement attribuer cette couleur à un transfert d'intervalence entre les deux ions à valence mixte cérium et vanadium. Nous devons donc délaissier cette possibilité d'utilisation des ions cérium.

En conclusion, nous retiendrons dans un premier temps la composition avec **0,75% d'erbium** et **37,5% d'ytterbium**.

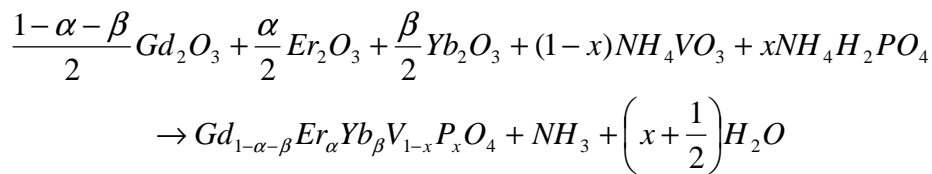
2.3.3 Substitution du vanadium par le phosphore

Nous avons signalé précédemment que les meilleures performances actuelles en matière de laser à 1,5 µm étaient obtenues avec un verre de phosphate. Les groupements phosphates ont donc certainement un rôle bénéfique attribuable à leurs fréquences de phonons bien adaptées ($\hbar\omega_{\max}(\text{phosphates}) \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) et c'est pourquoi nous envisageons ici une substitution partielle du vanadium par le phosphore pour réaliser des solutions solides $GdV_{1-x}P_xO_4$. Le but est de conserver les propriétés thermiques et spectroscopiques de $GdVO_4$ tout en introduisant des fréquences de phonons plus élevées ($\hbar\omega_{\max}(\text{vanadates}) \sim 940 \text{ cm}^{-1}$), propres aux groupements phosphates afin de réduire le temps de vie du niveau $^4I_{11/2}$ des ions erbium.

$GdVO_4$ et $GdPO_4$ possédant la même structure ($I 4_1/a$), nous pouvons supposer que la solution solide sera totale. Néanmoins, nous souhaitons rester le plus proche possible de la

composition $GdVO_4$ car les phosphates comme YPO_4 ou $GdPO_4$ sont connus pour leur cristallogénèse délicate ^[53,54] (transformations de phase, température de fusion au-delà de $2000^\circ C$, *etc.*). Une étude précédente ^[55] a démontré la faisabilité de la cristallogénèse de la solution solide $YP_{0,1}V_{0,9}O_4$ par la méthode de Czochralski. Les cristaux obtenus sont de qualité similaire aux cristaux de YVO_4 . En outre, nous pouvons espérer de bonnes propriétés thermiques puisque le phosphate YPO_4 présente une conductivité thermique élevée ($\kappa = 12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ^[56]).

La synthèse est réalisée par réaction à l'état solide en mélangeant dans les proportions stœchiométriques les oxydes de terres rares Ln_2O_3 , le vanadate d'ammonium NH_4VO_3 et le dihydrogénophosphate d'ammonium $NH_4H_2PO_4$ selon l'équation-bilan :



Un traitement thermique de 10h à $300^\circ C$ permet la décomposition des ammoniums puis un traitement de 20h à $1500^\circ C$ permet de terminer la réaction et d'obtenir la phase $GdV_{1-x}P_xO_4$.

A partir des diffractogrammes des rayons X sur poudre, nous pouvons retrouver les paramètres de maille a et c. Leur évolution en fonction de la teneur en phosphore est présentée sur la Figure 36 : elle est linéaire (loi de Vegard) avec une forte diminution des paramètres avec la concentration en phosphore, en accord la différence importante de rayons ioniques en coordinence tétraédrique des ions pentavalents vanadium ($0,355\text{\AA}$) et phosphore ($0,17\text{\AA}$) ^[22].

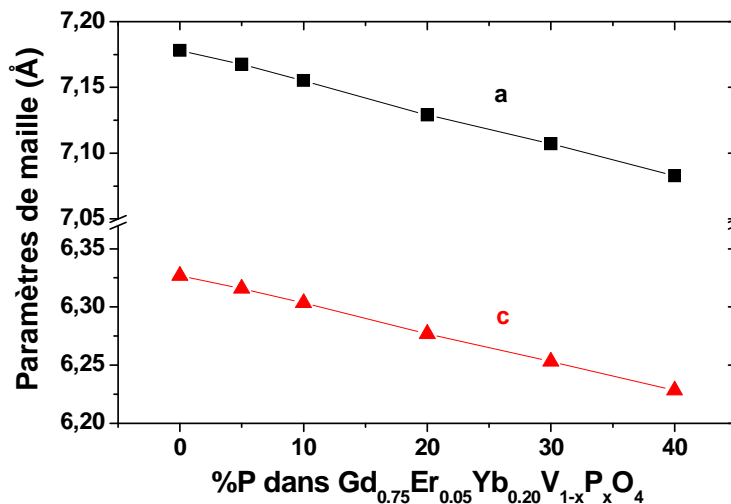


Figure 36. Evolution des paramètres de maille a et c de $GdV_{1-x}P_xO_4$: Er(0,5%), Yb(20%) en fonction de la teneur en phosphore.

Les cristaux sont élaborés par fusion de zone comme le vanadate pur pour des concentrations en erbium et ytterbium fixes, égales à 0,5% et 20% at. respectivement. Nous remarquons que

la croissance est d'autant plus délicate que la teneur en phosphore est importante. Dès 30% de phosphore, les cristaux obtenus, bien que présentant la bonne phase, sont inexploitable : petites tailles, très fracturés, couleur sombre persistante.

Comme précédemment, nous avons mesuré les temps de vie des niveaux thermalisés $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) et $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) autour de 1 μm et du niveau émetteur $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) à 1,5 μm . Nous constatons (Figure 37) qu'aucun changement notable n'a lieu sur le temps de vie du niveau émetteur $^4I_{13/2}$ et que simultanément, la légère diminution observée pour le temps de vie à 1 μm (de 210 à 180 μs) n'est pas très significative. Enfin, ainsi que nous le suggérons ci-dessus, les valeurs pour 30% de phosphore sont à considérer avec beaucoup de précaution compte tenu de la piètre qualité cristalline.

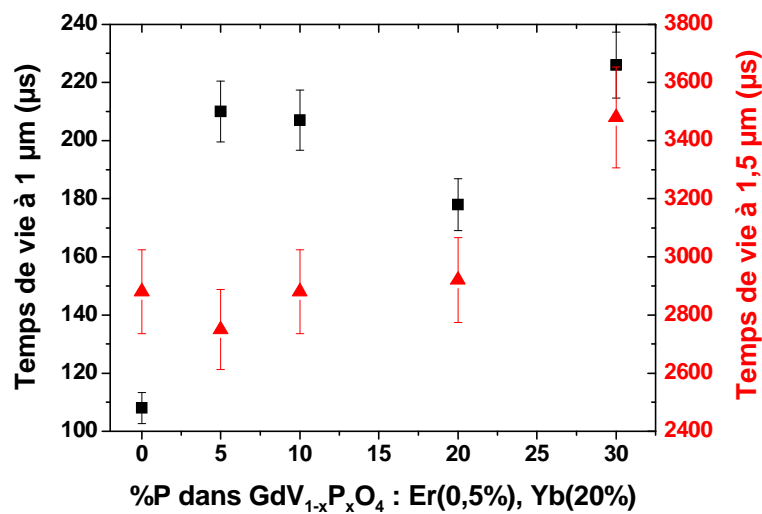


Figure 37. Evolution des temps de vie à 1 μm (rectangles noirs) et 1,5 μm (triangles rouges) dans la solution solide $GdV_{1-x}P_xO_4 : Er(0,5\%), Yb(20\%)$ en fonction de la teneur en phosphore.

En conclusion, le très faible apport bénéfique sur les temps de vie en regard des difficultés de cristallogénèse générées ne justifie pas l'introduction de phosphore dans la structure $GdVO_4$.

2.3.4 Croissance par la méthode de Czochralski

L'étude précédente nous a conduit à la composition semblant optimale $GdVO_4 : Er(0,75\%), Yb(37,5\%)$. Nous avons donc réalisé une croissance Czochralski d'un monocristal de cette composition (cristal 471C). Le tirage a été effectué au Laboratoire de Cristallogénèse Appliquée du CEA Grenoble dans un creuset en iridium ($h=60mm - \varnothing=60mm$) sous atmosphère d'azote avec 0,5% vol. d'oxygène. Les études réalisées précédemment dans ce laboratoire ont montré que la croissance était améliorée avec une composition de la charge légèrement décalée par rapport à la stœchiométrie : excès de 0,4% at. de lanthanides et défaut

de 0,4% at. de vanadium, le cristal conserve quant à lui une composition stœchiométrique. Les paramètres du tirage sont résumés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Paramètres du tirage du cristal GdVO₄ : Er(0,75%), Yb(37,5%) - Réf. 471C.

| Cristal | GdVO ₄ : Er (0,75%), Yb (37,5%) – 471C | |
|-----------------|---|-----------|
| Affinage | Longueur (mm) | 11,5 |
| | Diamètre (mm) | 10 |
| | Rotation (tr.min ⁻¹) | 5 |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 2,3 |
| Tête | Demi-angle | 45° |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 2,1 |
| Corps | Longueur (mm) | 31,5 |
| | Diamètre (mm) | 25 |
| | Rotation (tr.min ⁻¹) | 5 |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 1,9 |
| Germe | Nature | Tige Ir |
| | Orientation | - |
| Refroidissement | Durée : 46 h | ~ -39°C/h |

Le cristal obtenu au terme de ce tirage sans germe (Figure 38) présente une forme hélicoïdale caractéristique de cette famille de matériaux. La zone suivant l'affinage est assez perturbée (fractures, clivages) mais ensuite le cristal est transparent et exempt de clivages ou fractures.

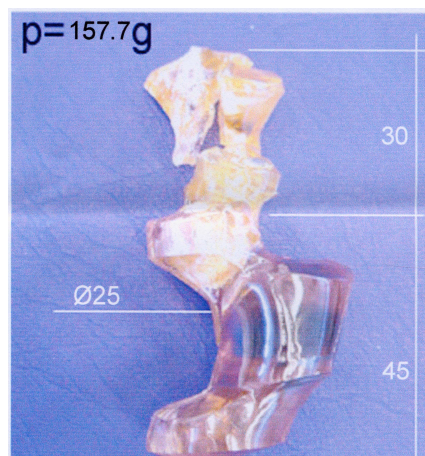


Figure 38. Cristal de GdVO₄ : Er(0,75%), Yb(37,5%) obtenu après le tirage 471C.

Les études spectroscopiques présentées plus bas (voir §2.3.5) montrent que ce cristal présente une très forte absorption vers 980 nm, due à la forte teneur en ytterbium. Cela peut nous obliger à utiliser des échantillons très fins pour les tests laser. Nous décidons donc de préparer également un cristal moins concentré en ytterbium (10%) afin que l'absorption autour de 980 nm soit plus faible (du même ordre de grandeur que dans le CAS). Le Tableau 11 résume donc les paramètres de ce tirage réalisé dans les mêmes conditions que le précédent (cristal 474C) mais avec un germe orienté, issu du cristal précédent 471C.

Tableau 11. Paramètres du tirage du cristal GdVO₄ : Er(0,75%), Yb(10%) - Réf. 474C.

| Cristal | GdVO ₄ : Er (0.75%), Yb (10%) – 474C | |
|-----------------|---|--------------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 12 |
| | Diamètre (mm) | 10 |
| | Rotation (tr.min ⁻¹) | 5 |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 3 |
| Tête | Demi-angle | 45° |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 3 |
| Corps | Longueur (mm) | 50 |
| | Diamètre (mm) | 30 |
| | Rotation (tr.min ⁻¹) | 5 |
| | V _{crist} (mm.h ⁻¹) | 3 |
| Germe | Nature | GdVO ₄ :Er, Yb 471C |
| | Orientation | <i>a</i> |
| Refroidissement | Durée : 46 h | ~ -39°C/h |

Le cristal obtenu (Figure 39) est toujours en hélice mais cette dernière est moins prononcée qu'avec le cristal 471C. Il est transparent (Figure 40), quasi exempt de clivages et de fractures.

Figure 39. Cristal GdVO₄ : Er(0,75%), Yb(10%) issu du tirage 474C.Figure 40. Lame clivée dans le cristal GdVO₄ : Er(0,75%), Yb(10%) 474C.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre (par exemple, Figure 41 pour le cristal 474C) montrent que la phase est pure. Le calcul des paramètres de mailles *a* et *c* à partir de ces diffractogrammes conduit aux valeurs du Tableau 12, où l'on peut observer logiquement une diminution des paramètres *a* et *c* avec une teneur croissante en erbium et ytterbium, ions plus petits que le gadolinium qu'ils substituent (Tableau 2).

Tableau 12. Paramètres de mailles des cristaux de GdVO₄ dopés et non dopé.

| | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>V</i> (Å) | Référence |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| GdVO ₄ non dopé | 7,2122(7) | 6,346(2) | 330,09 | ICSD # 81703 |
| GdVO ₄ 474C Er(0,75%), Yb(10%) | 7,2016(2) | 6,3426(2) | 328,95(1) | Ce travail |
| GdVO ₄ 471C Er(0,75%), Yb(37,5%) | 7,1583(2) | 6,3157(2) | 323,62(1) | Ce travail |

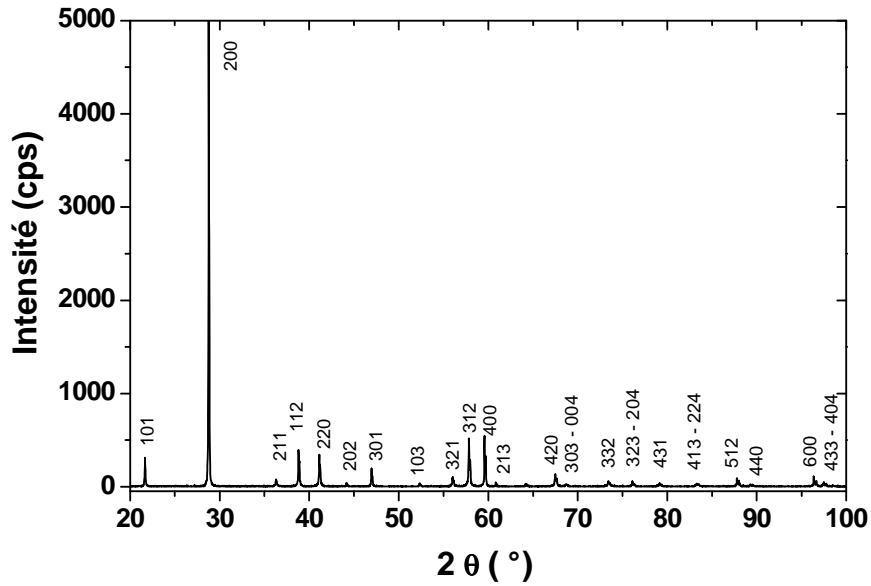


Figure 41. Diffractogramme sur poudre (anticathode Co) du cristal $\text{GdVO}_4 : \text{Er}(0,75\%), \text{Yb}(10\%)$ 474C.

2.3.5 Propriétés spectroscopiques

2.3.5.1 Absorption

Les spectres d'absorption sont réalisés avec des échantillons clivés des deux cristaux précédents de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$ (471C et 474C). Le spectre dans le domaine visible est présenté Figure 42. Néanmoins, nous nous attarderons plutôt sur la gamme spectrale autour de 980 nm et de 1550 nm.

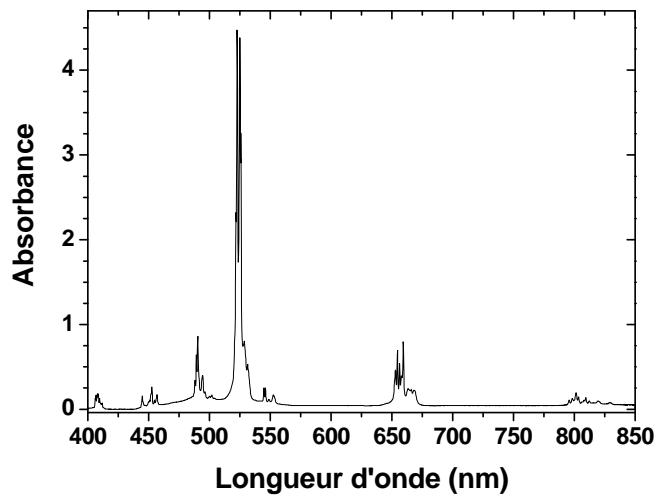


Figure 42. Spectre d'absorption visible de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$ (471C) réalisé sur un échantillon de 8,29 mm d'épaisseur en lumière non polarisée.

La Figure 43 ci-dessous nous montre que la section efficace d'absorption autour de 980 nm dans GdVO₄ évolue avec la polarisation. Ainsi, elle atteint une valeur maximale de $1,7 \cdot 10^{-20}$ cm² à 984 nm en polarisation π pour le cristal 474C et $1,1 \cdot 10^{-20}$ cm² pour le cristal 471C. Ce maximum d'absorption se situe à une longueur d'onde un peu élevée pour les diodes de pompage à base de InGaAs, toutefois, les bandes d'absorption étant très larges, ce décalage n'est pas rédhibitoire.

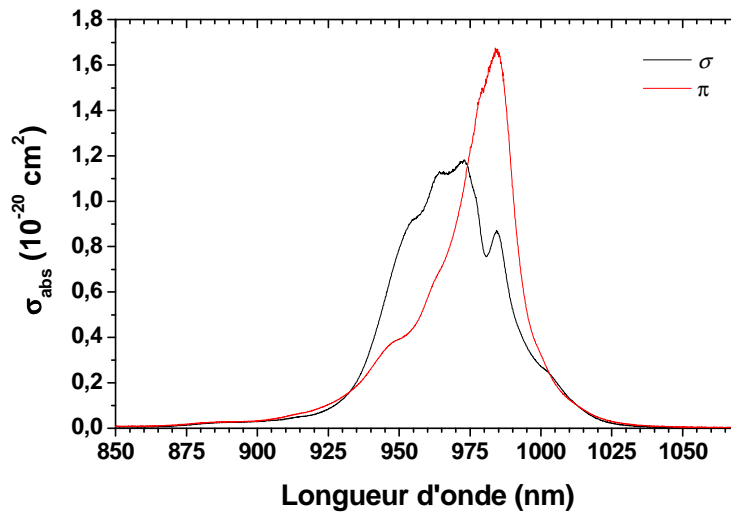


Figure 43. Section efficace d'absorption de GdVO₄ : Er(0,75%), Yb(10%) 474C en lumière polarisée pour les transitions $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Yb³⁺) et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺) (spectre enregistré sur échantillon clivé d'épaisseur 1,97 mm).

Le Tableau 13 résume les valeurs maximales (donc en polarisation π) des coefficients d'absorption k (cf. annexe) et des sections efficaces d'absorption σ_{abs} dans les différents cristaux de GdVO₄. On notera la diminution de σ_{abs} avec l'augmentation du dopage en ytterbium.

Tableau 13. Coefficient d'absorption et section efficace d'absorption des cristaux GdVO₄:Er,Yb en polarisation π .

| Cristal | % Er | % Yb | λ (nm) | k (cm ⁻¹) | σ_{abs} (cm ²) |
|---------|-------|-------|----------------|-------------------------|--|
| 471 C | 0,75% | 37,5% | 983,4 | 52,0 | $11,0 \cdot 10^{-21}$ |
| 474 C | 0,75% | 10% | 983,9 | 21,9 | $16,7 \cdot 10^{-21}$ |
| [11] | 0 | 2% | 984,7 | 9,2 | $38,4 \cdot 10^{-21}$ |

2.3.5.2 Fluorescence

Les spectres de fluorescence sont acquis en excitant nos échantillons, à l'aide d'un laser saphir:titane, dans la bande d'absorption de l'ytterbium vers 915 nm. La Figure 42 montre que l'on peut espérer une longueur d'onde laser potentielle autour de 1,59 – 1,60 μm , au-delà de la limite souhaitable de sécurité oculaire de 1,57 μm . En outre, c'est la polarisation σ qui

paraît ici la plus favorable pour l'émission laser, bien que dans la zone 1,59 – 1,60 μm , la différence soit ténue avec la polarisation π .

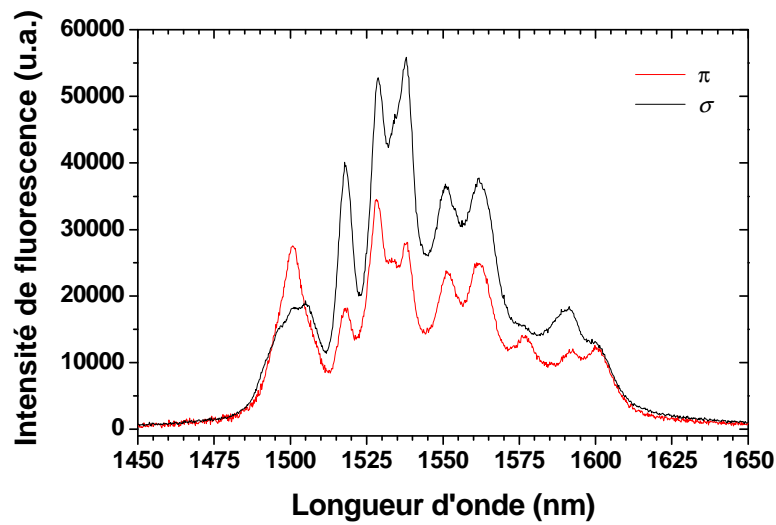


Figure 44. Spectre de fluorescence de $\text{GdVO}_4 : \text{Er, Yb 471C}$ (transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ des ions Er^{3+}).

L'examen du recouvrement des spectres d'absorption et d'émission autour de 1,5 μm permet de confirmer la longueur d'onde laser que nous pouvons attendre dans cette matrice (Figure 45) : l'absorption étant forte jusqu'à environ 1560 nm, c'est vraisemblablement dans la gamme 1590 – 1600 nm que se situera la longueur d'onde laser. Bien que débordant ainsi de la zone de sécurité oculaire optimale (1,53 – 1,57 μm), nous en serons plus proches qu'avec le YAG ($\lambda = 1,646 \mu\text{m}$) ou YSO ($\lambda = 1,617 \mu\text{m}$)^[26].

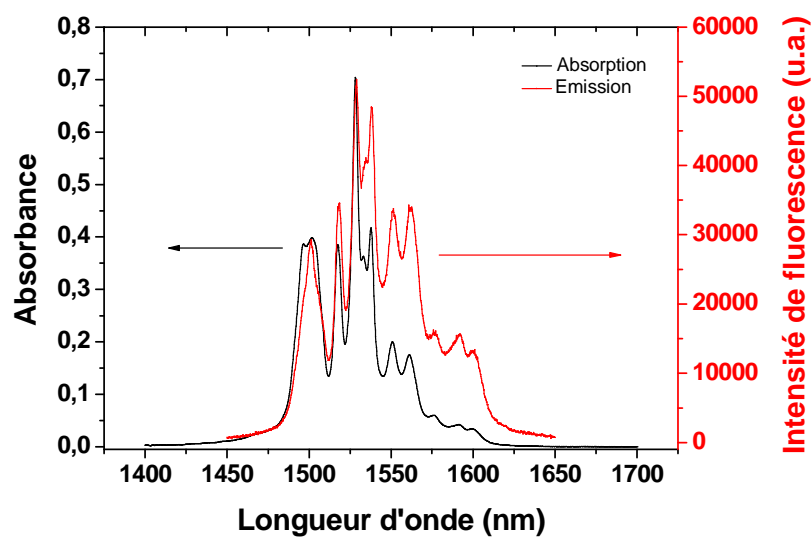


Figure 45. Recouvrement des spectres d'absorption et d'émission autour de 1,5 μm dans $\text{GdVO}_4 : \text{Er, Yb 471C}$, en lumière non polarisée.

Lors de l'excitation de nos échantillons, nous remarquons une luminescence verte, qui n'était que très peu visible sur les échantillons précédents (CAS et LnCOB). Ce phénomène est dû aux transferts d'énergie que nous mentionnions plus haut (absorption dans l'état excité et/ou addition de photons par transfert d'énergie). C'est la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions erbium qui est responsable de cette luminescence, dont le maximum d'intensité se situe à 552 nm (Figure 46).

Afin de confirmer cela, nous avons fait l'acquisition du spectre de fluorescence (détection par photomultiplicateur) sur cette transition d'une part en excitation infrarouge (980 nm) grâce à laquelle ont lieu les transferts d'énergie et d'autre part en excitation « directe » par un laser argon à 488 nm. Dans les deux cas, les spectres ont des aspects similaires, nous assurant ainsi de la présence du mécanisme d'APTE et/ou d'absorption dans l'état excité. En excitant l'échantillon à 488 nm, les ions erbium sont promus aux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4F_{7/2}$, la relaxation multiphonons qui suit permet de peupler le niveau $^4S_{3/2}$: on observe ainsi l'émission verte due à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. L'excitation à 980 nm permet de porter les ions ytterbium dans le niveau $^2F_{5/2}$, qui ensuite transfèrent leur énergie aux ions erbium (dans le niveau $^4I_{11/2}$), eux-mêmes alors promus aux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4F_{7/2}$.

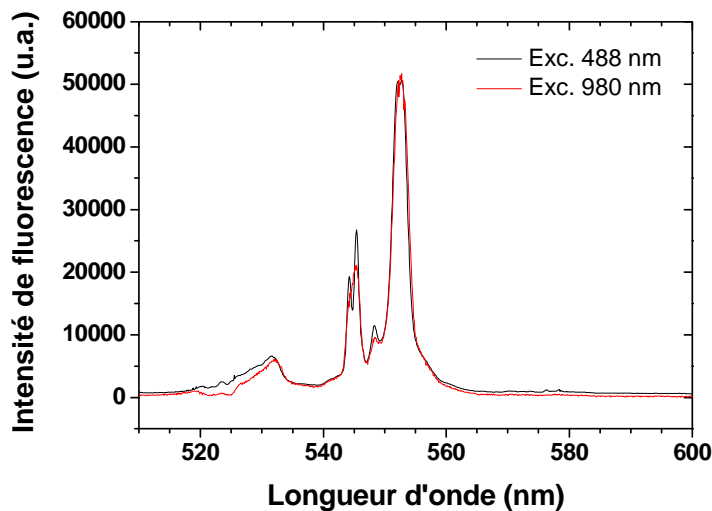


Figure 46. Spectre de fluorescence de $GdVO_4 : Er, Yb 471C$ (transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+}) sous excitation par laser saphir:titane accordé à 980 nm ou par laser argon à 488 nm.

2.3.5.3 Dynamique de fluorescence

Les temps de vie sont mesurés sur les cristaux issus des tirages Czochralski afin de vérifier que la différence avec les cristaux obtenus par fusion de zone reste raisonnable. Les déclinés de fluorescence sont présentés Figure 47 à Figure 50. Le Tableau 14 montre que les temps de vie (à 1 μm et à 1,5 μm) sont plus courts dans les cristaux élaborés par fusion de zone. Nous pouvons attribuer ces différences aux défauts présents en plus grande quantité dans les

cristaux élaborés par fusion de zone par rapport aux tirages Czochralski, défauts qui peuvent annihiler la fluorescence des ions erbium et ytterbium.

Tableau 14. Comparaison des temps de vie dans différents cristaux de GdVO₄.

| Taux d'Er ³⁺ | Taux d'Yb ³⁺ | Elaboration | Temps de vie à 1 μm | Temps de vie à 1,5 μm |
|-------------------------|-------------------------|------------------|---------------------|-----------------------|
| 0,5 % | 10 % | Fusion de zone | 195 μs | 2,62 ms |
| 0,75 % | 37,5 % | Fusion de zone | 27 μs | 2,03 ms |
| 0,75 % | 37,5 % | Czochralski 471C | 72 μs | 3,22 ms |
| 0,75 % | 10 % | Czochralski 474C | 303 μs | 3,72 ms |

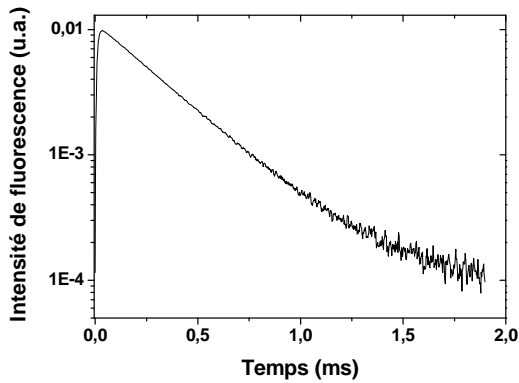


Figure 47. Déclin de fluorescence à 1 μm dans le cristal GdVO₄ 474C ($\tau = 303 \mu\text{s}$).

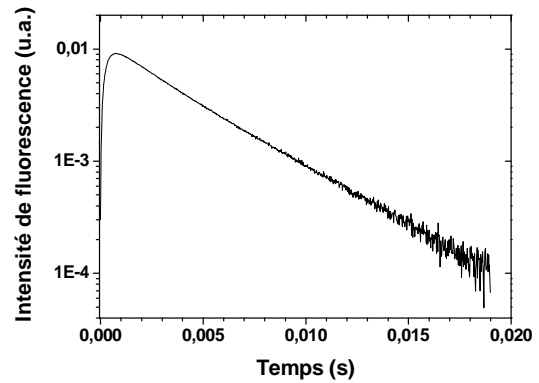


Figure 48. Déclin de fluorescence à 1,5 μm dans le cristal GdVO₄ 474C ($\tau = 3,72 \text{ ms}$).

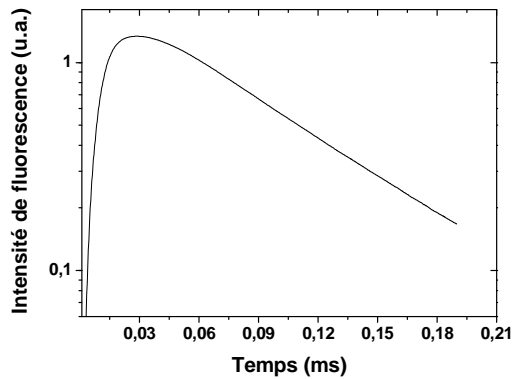


Figure 49. Déclin de fluorescence à 1 μm dans le cristal GdVO₄ 471C ($\tau = 72 \mu\text{s}$).

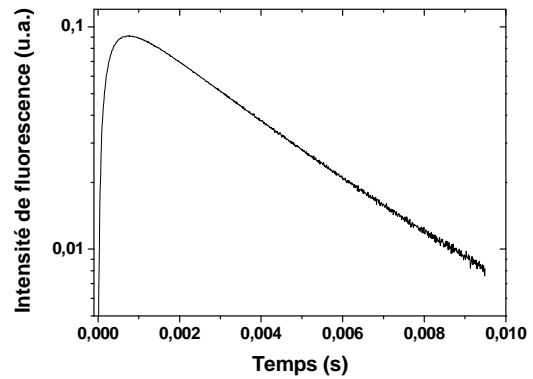


Figure 50. Déclin de fluorescence à 1,5 μm dans le cristal GdVO₄ 471C ($\tau = 3,22 \text{ ms}$).

2.4 Les oxyapatites $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$

Au paragraphe 1.4, nous mentionnions que les meilleures performances laser sont actuellement obtenues avec un verre de phosphate. De part leurs fréquences de phonons caractéristiques, les groupements phosphates jouent certainement un rôle très favorable pour la réalisation d'un laser vers $1,55 \mu\text{m}$ et c'est pourquoi nous avons recherché une matrice cristalline à base de phosphates, susceptible d'accueillir des ions lanthanides et présentant un comportement congruent à la fusion. Un tel hôte pourrait être un membre de la famille LnPO_4 . Néanmoins, la cristallogénèse des phosphates de terre rare LnPO_4 est plutôt délicate (utilisation de la méthode du flux). Notre attention s'est alors portée sur une autre grande famille de phosphate : les apatites.

Des apatites fluorées comme C-FAP ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) ou S-FAP ($\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) ont été beaucoup étudiées ^[57-61], notamment dans la cadre du projet américain Mercury de laser de forte puissance. Malgré une croissance par la méthode de Czochralski, il est délicat d'obtenir des cristaux de haute qualité optique. En effet, les monocristaux de C-FAP et S-FAP sont souvent nébuleux. D'autre part, l'insertion d'ions lanthanides en substitution des ions calcium ou strontium est limitée par le désaccord de taille entre ces ions et nécessite une compensation de charge. C'est pourquoi nous avons recherché des apatites non fluorées et la famille des oxyapatites de formule générale $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) a retenu notre attention. La présence de lanthane ou de gadolinium permet d'envisager des taux de substitution élevés sans problème de compensation de charge.

2.4.1 Quelques propriétés des apatites

Les apatites sont traditionnellement représentées par la formule chimique générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où Me est un cation métallique, XO_4 un groupement anionique et Y un anion, tous de charge variée, mais vérifiant l'électroneutralité de la formule. Le Tableau 15 présente une liste non exhaustive des différents groupements constitutifs possibles d'une apatite.

Ces apatites cristallisent, en général, selon le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Cet édifice cristallin est très stable et particulièrement apte à recevoir des substitutions, à tel point que ces structures ont fait l'objet de recherches approfondies comme matrice de confinement de déchets nucléaires ^[62].

La structure apatitique ^[63,64] résulte de l'empilement tridimensionnel de tétraèdres XO_4 dont la cohésion est assurée par les cations Me, comme le montre la maille élémentaire schématisée sur la Figure 51. Cet arrangement quasi-compact des groupements XO_4 (squelette de la structure) fait apparaître trois types de sites : deux pour le cation Me et un pour l'anion Y. Le site I occupé par les cations Me (notés Me I) a une symétrie C_3 , il est placé sur les axes ternaires. Il y a quatre sites I par maille et les cations Me I ont une coordinence de 9. Le second site (site II), plus petit que le premier, contient les autres cations Me (notés Me II). Ces

sites se situent sur l'axe hélicoïdal d'ordre six, ils présentent une coordinence 7 avec un anion Y et six oxygènes en provenance des groupements XO_4 . Ces cations Me II forment des tunnels le long de l'axe c , à l'intérieur desquels se trouvent les anions Y.

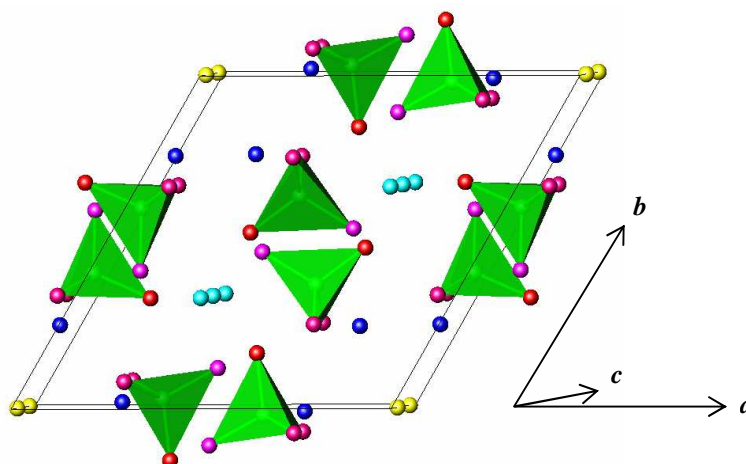


Figure 51. Maille élémentaire d'une structure de type apatite $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$. Les cations Me I sont en bleu foncé, les cations Me II en bleu clair, les anions Y en jaune, les tétraèdres XO_4 en vert.

Tableau 15. Liste non exhaustive des divers ions et groupements constitutifs d'une apatite.

| Me | XO_4 | Y |
|------------------|---------------------|--------------------|
| Ca^{2+} | PO_4^{3-} | F^- |
| Cd^{2+} | AsO_4^{3-} | Cl^- |
| Sr^{2+} | VO_4^{3-} | OH^- |
| Ba^{2+} | | Br^- |
| Pb^{2+} | MnO_4^- | I^- |
| Na^+ | SO_4^{2-} | CO_3^{2-} |
| K^+ | CO_3^{2-} | O^{2-} |
| | HPO_4^{2-} | |
| La^{3+} | | lacune |
| Nd^{3+} | SiO_4^{4-} | |
| Al^{3+} | GeO_4^{4-} | |
| U^{4+} | | |
| Th^{4+} | | |
| lacune | | |

2.4.2 Synthèse et cristallogénèse par fusion de zone

La synthèse des composés $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ est réalisée par réaction à l'état solide du mélange stœchiométrique de CaCO_3 , Ln_2O_3 ¹ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. La littérature ^[65] reporte un caractère congruent avec une température de fusion de 1670°C pour $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (ou CLAPO). Un premier traitement thermique à 300°C pendant 10h (rampe de température : 2°C.min⁻¹) permet

¹ L'oxyde de lanthane La_2O_3 est hygroscopique. Il est déshydraté une nuit à 1000°C avant la pesée.

de décomposer l'ammonium et d'amorcer la réaction. Après un broyage intermédiaire, la réaction est terminée à 1450°C pendant 24h (rampe de température : 3°C.min⁻¹).

En vue d'une étude systématique d'optimisation des concentrations en ions Er³⁺ et Yb³⁺, de petits cristaux ont été élaborés par la méthode de fusion de zone. La croissance cristalline est amorcée sur un morceau de matériau fritté sous forme de barreau, taillé en pointe, en l'absence de germe. La croissance ne pose pas de problème particulier : le liquide, très visqueux, forme une zone flottante très stable et nous pouvons utiliser des vitesses de tirage de 4 à 5 mm.h⁻¹ conduisant à des échantillons de bonne qualité optique (Figure 52). D'après l'évolution des paramètres de mailles avec la température présentée dans la référence [66], nous pouvons estimer les coefficients d'expansion thermique du CLAPO (Ca₈La₂(PO₄)₆O₂) :

$$\alpha_a \sim 16.10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_c \sim 18.10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_c / \alpha_a \sim 1,1$$

Nous remarquons ainsi que ces coefficients sont certes un peu élevés mais quasi isotropes, ce qui explique en partie la bonne qualité des échantillons peu fracturés obtenus au four à concentration de rayonnements.

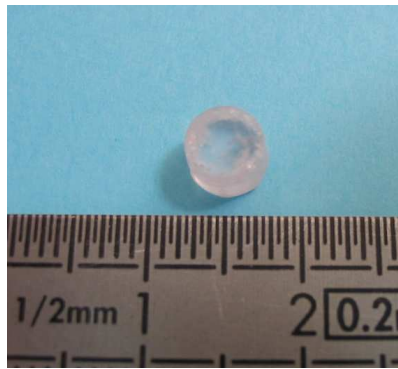


Figure 52. Photo d'une tranche polie de cristal Ca₈La₂(PO₄)₆O₂ : Er(1%), Yb(10%) élaboré par la méthode de fusion de zone.

2.4.3 Etude en concentrations

Nous retiendrons tout d'abord pour notre étude le composé Ca₈Gd₂(PO₄)₆O₂ (noté CaGPO par la suite) : il devrait accepter de plus forts taux de substitution par l'ytterbium que le composé au lanthane en raison de rayons ioniques plus proches entre gadolinium et ytterbium. Néanmoins, contrairement au CLAPO, la cristallogenèse de CaGPO n'est pas reportée dans la littérature. Afin de trouver la composition optimale en erbium et ytterbium, nous avons réalisé la croissance au four à concentration de rayonnements de plusieurs cristaux avec des concentrations variables en erbium et ytterbium.

La caractérisation retenue est la mesure des temps de vie des niveaux thermalisés ²F_{5/2} (Yb³⁺) et ⁴I_{11/2} (Er³⁺) d'une part et du niveau ⁴I_{13/2} (Er³⁺) d'autre part. Les échantillons sont excités à 980 nm et la détection a lieu respectivement à 1010 nm et 1540 nm. Les déclinés de fluorescence obtenus sont analogues à ceux présentés Figure 53 et Figure 54.

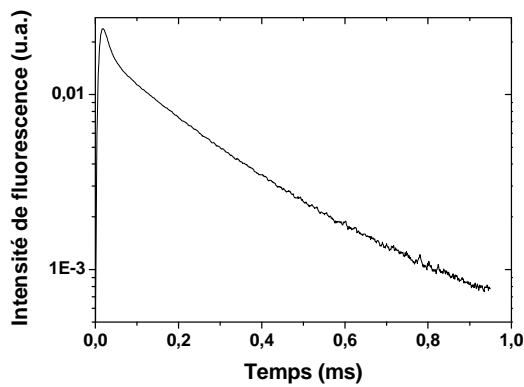


Figure 53. Déclin de fluorescence à 1 µm de CaGPO:Er (1%), Yb(15%) ($\tau = 230 \mu\text{s}$).

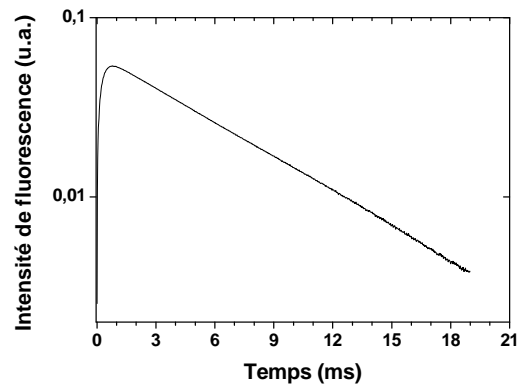


Figure 54. Déclin de fluorescence à 1,5 µm de CaGPO:Er (1%), Yb(15%) ($\tau = 6,95 \text{ ms}$).

Les Figure 55 et Figure 56 montrent l'évolution des temps de vie en fonction des concentrations. Comme attendu, le temps de vie à 1,5 µm n'est pas affecté par ces concentrations, il reste voisin de 6,5 ms, aux erreurs expérimentales près. En revanche, le temps de vie à 1 µm décroît avec une concentration en ytterbium croissante (Figure 55) et décroît également avec une concentration en erbium croissante (Figure 56). Nous noterons que la qualité cristalline se dégrade fortement à partir de 20% d'ytterbium, au point de se demander si la composition est à fusion congruente.

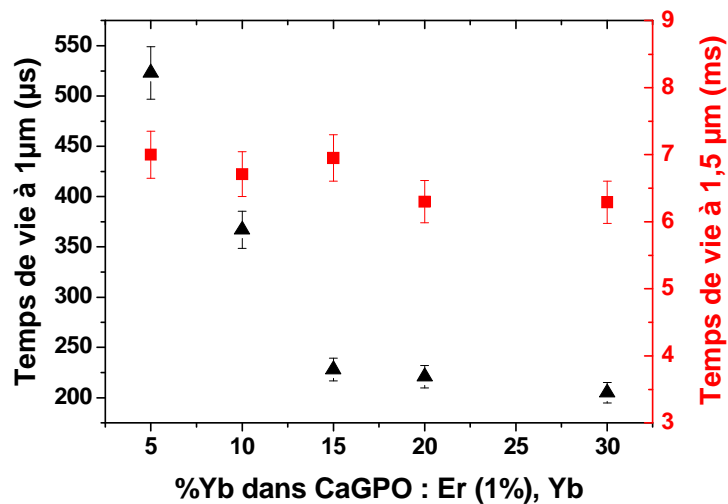


Figure 55. Evolution des temps de vie à 1 µm (triangles noirs) et 1,5 µm (rectangles rouges) dans la matrice CaGPO:Er(1%), Yb en fonction de la teneur en Yb^{3+} .

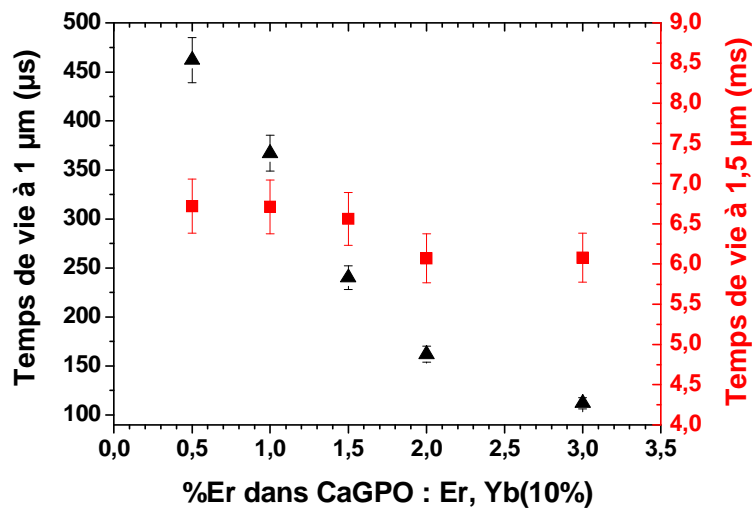


Figure 56. Evolution des temps de vie à 1 µm (triangles noirs) et 1,5 µm (rectangles rouges) dans la matrice CaGPO:Er, Yb(10%) en fonction de la teneur en Er³⁺.

Le temps de vie à 1 µm restant encore élevé, l'ajout d'ions Ce³⁺ pourrait se révéler bénéfique comme nous le mentionnions au paragraphe 1.2.4 en faisant baisser ce temps de vie par un mécanisme de relaxations croisées. Les cristaux élaborés en présence de cérium arborent une coloration jaune dont l'intensité augmente avec la concentration en cérium. Nous attribuerons ce phénomène aux transitions interconfigurationnelles 4f – 5d des ions cérium Ce³⁺.

La Figure 57 montre l'évolution des temps de vie en fonction du taux de dopage en cérium. De nouveau, le temps de vie à 1,5 µm n'est pas affecté. En revanche, une diminution de 35% environ du temps de vie à 1 µm est constatée entre le composé (1% Er³⁺ et 10% Yb³⁺) sans cérium et avec 3% de cérium.

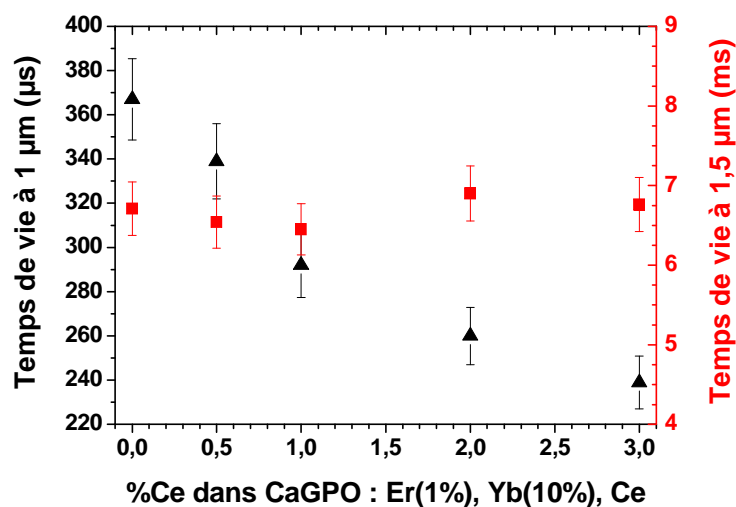


Figure 57. Evolution des temps de vie à 1 µm (triangles noirs) et 1,5 µm (rectangles rouges) dans la matrice CaGPO:Er(1%), Yb(10%), Ce en fonction de la teneur en Ce³⁺.

Après cette étude, nous pouvons déterminer un jeu de concentrations optimales. D'après l'évolution des temps de vie, il est tentant de choisir des taux de substitution élevés en erbium, ytterbium et cérium. Néanmoins, il est nécessaire de limiter la concentration en ions erbium pour éviter les phénomènes de réabsorption dans la cavité laser. Pour cela, nous adopterons un taux de dopage de 2%, qui correspond à une concentration d'environ $7,6 \cdot 10^{20}$ ions. cm^{-3} , voisine de celle utilisée dans les verres de phosphates commercialisés par Kigre, Inc ($8 \cdot 10^{19}$ ions $\text{Er}^{3+} \cdot \text{cm}^{-3}$). Pour conserver une bonne qualité cristalline, nous limiterons le taux d'ytterbium à 15% et le taux de cérium à 2%. Nous aboutissons donc à la composition suivante : $\text{Ca}_8[\text{Gd}_{1,62}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,30}\text{Ce}_{0,04}](\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

2.4.4 Cristallogénèse par la méthode de Czochralski

Désormais, nous sommes prêts à réaliser une croissance de monocristal de qualité optique par la méthode de Czochralski. Nous reprenons donc la composition optimale déterminée précédemment, à savoir $\text{Ca}_8\text{Gd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$: Er(2%), Yb(15%), Ce(2%).

La température de fusion se situant entre 1650 et 1700°C, nous utiliserons un creuset en iridium, sous atmosphère d'azote pour réaliser le tirage. Les propriétés mécaniques des cristaux élaborés par fusion de zone n'étant pas suffisantes, nous ne pouvons pas les utiliser comme germe : la cristallisation sera donc amorcée sur une tige d'iridium. Le Tableau 16 résume les principaux paramètres de la croissance : pour assurer une bonne incorporation des dopants, une vitesse de cristallisation lente a été choisie ($< 1 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$).

Tableau 16. Paramètres de croissance du cristal $\text{Ca}_8(\text{Gd}_{0,81}\text{Er}_{0,02}\text{Yb}_{0,15}\text{Ce}_{0,02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{CZ1}$.

| Cristal | $\text{Ca}_8(\text{Gd}_{0,81}\text{Er}_{0,02}\text{Yb}_{0,15}\text{Ce}_{0,02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{CZ1}$ | |
|-----------------|---|----------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 15 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation ($\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$) | 25 |
| | V_{crist} ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$) | 1 |
| Tête | Demi-angle | 40° |
| | V_{crist} ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$) | 0,8 |
| Corps | Longueur (mm) | 48 |
| | Diamètre (mm) | 22 |
| | Rotation ($\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$) | 25 |
| | V_{crist} ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$) | 0,6 |
| Pied | Demi-angle | 60° |
| | V_{crist} ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$) | 0,6 |
| Germe | Nature | Tige Ir |
| | Orientation | - |
| Refroidissement | Durée : 59 h | $\sim -29^\circ\text{C/h}$ |

Le cristal obtenu (Figure 58) présente la coloration jaune, mentionnée précédemment, due aux ions cérium. Toutefois, il est très fracturé et non transparent. En surface, nous observons

des traces blanchâtres. L'examen du diffractogramme de rayons X (Figure 59) sur poudre de ces zones blanchâtres ou du bain cristallisé dans le creuset montre que notre composé n'est pas monophasé : certes, la phase apatite est majoritaire mais nous trouvons également un phosphate de calcium $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.



Figure 58. Cristal $\text{Ca}_8(\text{Gd}_{0.81}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.15}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ - CZ1 obtenu par tirage Czochralski.

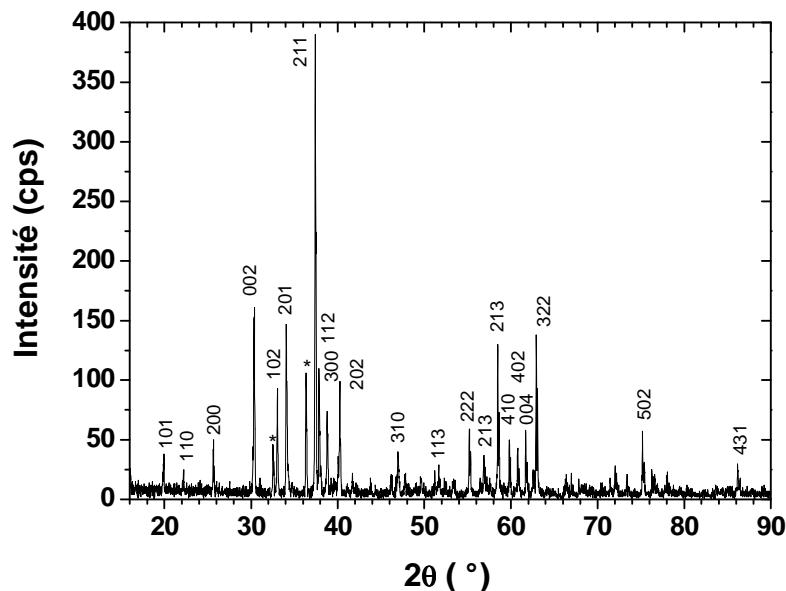


Figure 59. Diffractogramme de rayons X sur poudre (anticathode au cobalt) du bain cristallisé après tirage de l'oxyapatite $\text{Ca}_8\text{Gd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Er}, \text{Yb}, \text{Ce}$. Les raies sont attribuables à cette structure oxyapatite (fiche JCPDS 32-0163) sauf les raies marquées (*) qui appartiennent à $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fiche JCPDS 70-2065). Les autres raies de ce phosphate de calcium chevauchent les raies de l'oxyapatite.

Ce phénomène n'avait pas été remarqué lors des tirages par fusion de zone. Il traduit certainement un comportement non congruent à la fusion de notre composition. Pour remédier à ce problème, un autre tirage est réalisé avec une teneur moindre (10%) en ytterbium. Les conditions de l'élaboration sont résumées dans le Tableau 17, nous en profitons également pour diminuer la vitesse de cristallisation en espérant de cette façon aussi améliorer la qualité cristalline.

Tableau 17. Paramètres de croissance du cristal $\text{Ca}_8(\text{Gd}_{0.86}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{CZ2}$.

| Cristal | $\text{Ca}_8(\text{Gd}_{0.86}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{CZ2}$ | |
|-----------------|--|----------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 12 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$) | 25 |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 0,8 |
| Tête | Demi-angle | 40° |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 0,6 |
| Corps | Longueur (mm) | 33 |
| | Diamètre (mm) | 17 |
| | Rotation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$) | 25 |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 0,4 |
| Pied | Demi-angle | 60° |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 0,6 |
| Germe | Nature | Tige Ir |
| | Orientation | - |
| Refroidissement | Durée : 60 h | $\sim -28^\circ\text{C/h}$ |

Malheureusement, comme le montre la Figure 60, le résultat est similaire : cristal fracturé, non transparent, polyphasé. La littérature n'est pas prolixe sur le sujet, toutefois, il semble que les oxyapatites $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ne présentent plus un comportement congruent à la fusion avec de petites terres rares (au-delà du terbium).

Figure 60. Cristal $\text{Ca}_8(\text{Gd}_{0.85}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{CZ2}$ obtenu par tirage Czochralski.

Afin d'obtenir un cristal de bonne qualité, nous décidons d'élaborer le composé au lanthane avec les mêmes taux de substitution, à savoir $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.85}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$. La charge est préparée dans les mêmes conditions, en prenant toutefois, la précaution de déshydrater l'oxyde de lanthane La_2O_3 préalablement à la pesée. Un premier essai rapide nous a permis d'obtenir un petit cristal (Figure 61) que nous employons comme germe par la suite. Les conditions de l'élaboration sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Paramètres de croissance du cristal $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.86}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

| Cristal | $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.86}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ | |
|-----------------|---|--|
| Affinage | Longueur (mm) | 8 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation (tr. min^{-1}) | 25 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,8 |
| Tête | Demi-angle | 30° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Corps | Longueur (mm) | 31 |
| | Diamètre (mm) | 16 |
| | Rotation (tr. min^{-1}) | 25 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Pied | Demi-angle | 50° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 0,7 |
| Germe | Nature | CLAPO:Er _{2%} Yb _{10%} ,Ce _{2%} |
| | Orientation | Quelconque |
| Refroidissement | Durée : 65 h | $\sim -26^\circ\text{C/h}$ |



Figure 61. Premier essai de tirage de la composition CLAPO:Er (2%), Yb (10%), Ce (2%).



Figure 62. Cristal de CLAPO:Er (2%), Yb (10%), Ce (2%).

Il apparaît sur la Figure 62 que la qualité cristalline s'est améliorée. Ainsi, les deux premiers tiers du cristal sont très fracturés mais moins qu'avec les cristaux au gadolinium. D'autre part, le dernier tiers est presque exempt de fissures. Il était relativement transparent avant le recuit ; après le recuit, il prend un aspect laiteux. Des investigations sont en cours pour expliquer ce phénomène.

Il est clair que le fait de passer du gadolinium au lanthane améliore la qualité cristalline. L'étape suivante serait de rechercher le taux maximal de petites terres rares (Er + Yb) substituables dans cette matrice tout en conservant une bonne qualité cristalline. La littérature [65] mentionne la croissance de monocristaux de bonne qualité de CLAPO dopés à 2% at. en Yb^{3+} . Il faut donc trouver la limite qui se situe, selon toute vraisemblance, entre 2% et 12% (=

10% Yb³⁺ + 2% Er³⁺). Ensuite, il s'agira d'utiliser la meilleure composition d'un point de vue spectroscopique connaissant les limites imposées par la cristallogénèse.

2.4.5 Propriétés spectroscopiques

Les échantillons issus des tirages par la méthode de Czochralski n'étant pas de qualité suffisante, notamment pour présenter des spectres d'absorption corrects, nous utiliserons ici le meilleur cristal obtenu par fusion de zone, à savoir un échantillon de CLAPO:Er (1%), Yb (10%), d'orientation quelconque et de 3,7 mm d'épaisseur.

La Figure 63 montre le spectre d'absorption autour de 975 nm. On y repère deux maxima à 909 et 989 nm. Nous ne présentons pas de sections efficaces d'absorption en raison de l'incertitude sur la concentration en ytterbium dans le cristal compte tenu des phénomènes de ségrégation liés à la croissance par fusion de zone.

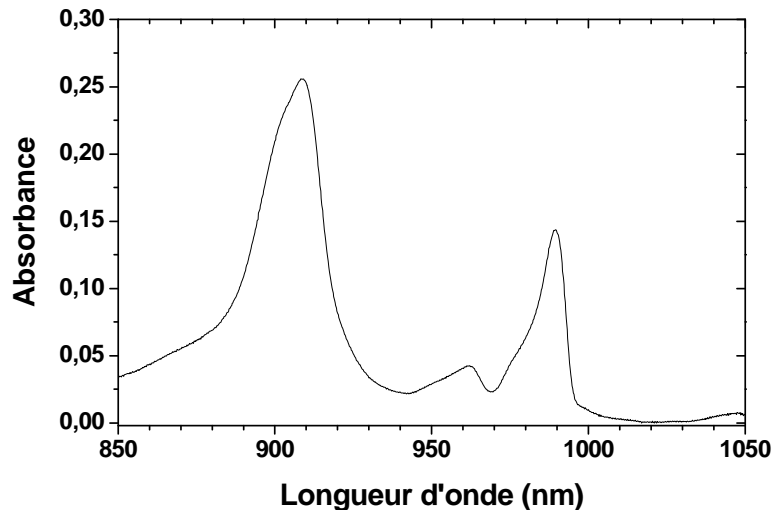


Figure 63. Spectre d'absorption en lumière non polarisée de CLAPO:Er (1%), Yb (10%) : transitions ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Er³⁺) et ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (Yb³⁺).

Le spectre de fluorescence du même échantillon de CLAPO : Er (1%), Yb (10%), excité à 909 nm par un laser saphir:titane est présenté Figure 64. A sa lecture, nous pouvons espérer une longueur d'onde laser de 1,55 μm ou de 1,56 μm, rentrant parfaitement dans le domaine optimal de sécurité oculaire [1,53 – 1,57 μm].

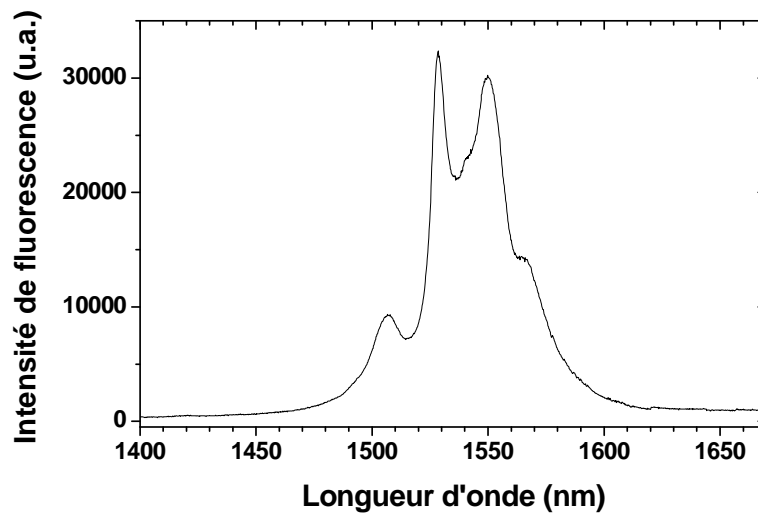


Figure 64. Spectre de fluorescence de CLAPO:Er (1%), Yb (10%) sous excitation à 909 nm.

Des caractérisations plus fines devront être proposées ultérieurement lorsque des monocristaux de bonne qualité auront été élaborés par la méthode de Czochralski.

2.5 Conclusion sur l'étude des différentes matrices

L'étude de différents paramètres influant sur les performances d'un système laser bâti sur un matériau codopé Er-Yb nous a permis de sélectionner plusieurs matériaux intéressants. Ainsi, nous avons retenu une matrice alumino-silicatée (CAS), des oxoborates (LnCOB), une matrice vanadate ($GdVO_4$) et oxyapatite (CLAPO).

Les meilleurs jeux de concentrations retenus pour ces matrices ainsi que des caractéristiques spectroscopiques comme la section efficace d'absorption maximale autour de 980 nm et les temps de vie à 1 et 1,5 μm sont résumés dans le Tableau 19. Elles sont comparées à celles du verre de phosphates Kigre QX, matériau de référence pour cette application laser.

Tableau 19. Récapitulatif des propriétés spectroscopiques des matériaux étudiés. Le temps de vie à 1 μm est mesuré dans les composés codopés, les valeurs en *italique* correspondent au temps de vie dans les composés monodopés erbium. Les données sur le verre QX proviennent de la documentation technique du site internet de la société Kigre, Inc. ^[18]

| Cristal | Er ³⁺ (%at. et <i>ions.cm⁻³</i>) | Yb ³⁺ (%at. et <i>ions.cm⁻³</i>) | Ce ³⁺ (%at. et <i>ions.cm⁻³</i>) | $\lambda_{\text{abs max}}$ (nm) | k_{max} (cm^{-1}) | $\sigma_{\text{abs max}}$ (10^{-21} cm^2) | λ_{laser} potentielle (nm) | $\tau_{1 \mu\text{m}}$ (μs) | $\tau_{1,5 \mu\text{m}}$ (ms) |
|---------------------------|---|---|---|------------------------------------|--|--|---|---|----------------------------------|
| Verre QX | <i>8,1.10¹⁹</i> | <i>2,1.10²¹</i> | - | 977 | 29 | 14,0 | 1535 | 176 3 | 7,9 |
| CAS | 1% <i>6,7.10¹⁹</i> | 4,5% <i>3,1.10²⁰</i> | 5% <i>3,3.10²⁰</i> | 978,0 | 8,0 | 19,5 | 1550 / 1555 | 296 41 | 8,1 |
| YCOB | 1,4% <i>6,2.10¹⁹</i> | 30% <i>1,3.10²¹</i> | - | 976,6 | 16,9 | 12,6 | 1536 / 1546 | 66 24 | 1,2 |
| GdCOB | 1,41% <i>6,2.10¹⁹</i> | 30,3% <i>1,3.10²¹</i> | - | 976,4 | 17,4 | 10,9 | 1536 / 1546 | 66 24 | 1,2 |
| GdVO ₄ 471C | 0,75% <i>9,0.10¹⁹</i> | 37,5% <i>4,5.10²¹</i> | - | 983,4 (π) | 52,0 | 11,0 (π) | 1590 – 1600 | 72 41 | 3,2 |
| GdVO ₄ 474C | 0,75% <i>9,0.10¹⁹</i> | 10% <i>1,2.10²¹</i> | - | 983,9 (π) | 21,9 | 16,8 (π) | 1590 – 1600 | 303 41 | 3,2 |
| CLAPO | 2% <i>7,4.10¹⁹</i> | 10% <i>3,8.10²⁰</i> | 2% <i>7,4.10¹⁹</i> | 989,6 | ~ 0,9 | - | ~ 1550 – 1560 | 160 | 6,5 |

Nous mentionnerons tout particulièrement le temps de vie court pour les niveaux thermalisés $^2F_{5/2}$ (Yb³⁺) et $^4I_{11/2}$ (Er³⁺) dans les matrices YCOB et GdCOB (66 μs) et GdVO₄ (72 μs). Dans le cas du CAS, ce temps de vie est plus élevé (296 μs) mais le niveau émetteur $^4I_{13/2}$ présente quant à lui un temps de vie long (8,1 ms). Dans tous ces matériaux, les sections efficaces d'absorption autour de 975 – 980 nm sont sensiblement équivalentes (entre 10 et $20 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$).

Les matériaux retenus, à l'exception de GdVO₄, présentent tous des longueurs d'onde laser (potentielles) bien centrées dans le domaine optimal de sécurité oculaire, à savoir [1,53 – 1,57 μm].

3 Performances laser

3.1 Matériaux étudiés

Deux types de cavités ont été utilisés pour nos tests lasers (Figure 65), plan-concave et biconcave. Le pompage est assuré par un laser saphir:titane accordé autour de 975 nm. La cavité plan-concave est plus facile à régler, toutefois comme le montreront les résultats suivants, les puissances laser à 1,5 μm sont un peu supérieures dans la cavité biconcave qui se révèle relativement simple de réglage grâce aux faibles rayons de courbure (7 mm) des miroirs utilisés.

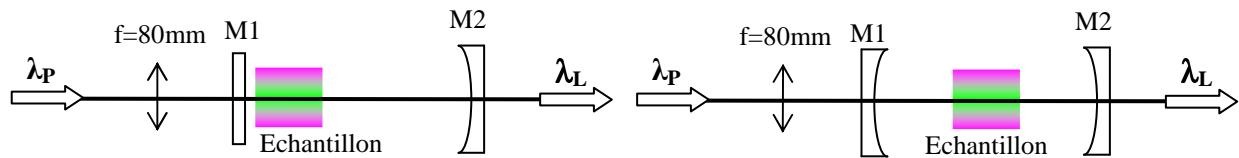


Figure 65. Schéma des deux types de cavités utilisées pour observer un effet laser vers $1,5 \mu\text{m}$, plan-concave à gauche et biconcave à droite. Le miroir M1 d'entrée est HT@980 nm et HR@1550 nm. Les miroirs de sortie M2 présentent des transmissions variables de 1%, 2% et 3% à $1,55 \mu\text{m}$.

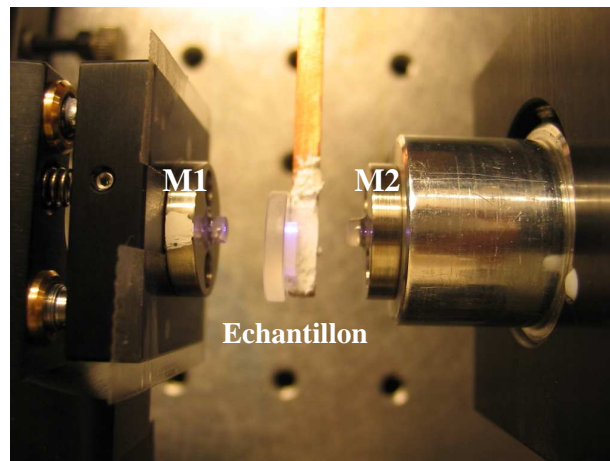


Figure 66. Photo de la cavité biconcave utilisée pour les tests laser à $1,5 \mu\text{m}$.

3.1.1 Matrices LnCOB

Dans les cristaux de GdCOB:Er, Yb et YCOB:Er, Yb élaborés par la méthode de Czochralski, nous avons pu orienter ($\perp b$), découper et polir des barreaux laser d'épaisseur variable et déposer des traitements anti-reflets à $1,55 \mu\text{m}$. Le laser saphir:titane assurant le pompage optique des cristaux est accordé à $976,4 \text{ nm}$. Un effet laser a pu être démontré dans les matrices GdCOB et YCOB à 1546 nm (Figure 67).

Les courbes d'efficacité laser sont présentées de la Figure 68 à la Figure 71. Nous pouvons tirer les conclusions suivantes. Les performances de GdCOB et de YCOB sont assez voisines avec un léger avantage pour YCOB. Nous avons pu mesurer jusqu'à **32 mW** et **39 mW** avec respectivement **GdCOB** (ép. $1,99 \text{ mm}$) et **YCOB** (ép. $2,21 \text{ mm}$) pour une puissance incidente de $0,93 \text{ W}$; les puissances incidentes seuil sont alors de 300 mW environ. Ces performances sont différentes de celles mentionnées dans la littérature ^[32,34,35] : la puissance maximale est plus faible (110 mW pour YCOB et 160 mW pour GdCOB) mais le seuil également (environ 700 mW incidents pour YCOB et GdCOB). Les cavités laser utilisées étant différentes (rayons de courbure des miroirs concave, focale de la lentille, etc...) tout comme les sources de pompage (diode laser contre laser saphir:titane), les comparaisons sont néanmoins délicates à établir.

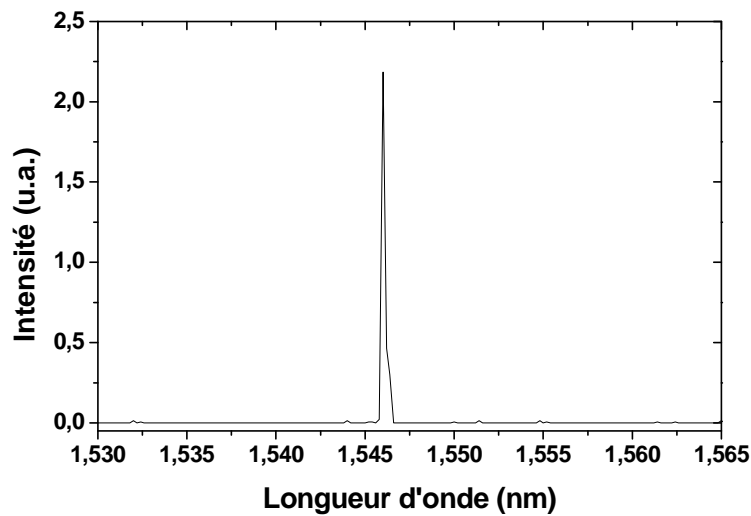


Figure 67. Spectre de l'émission laser vers 1,55 µm dans les matrices GdCOB et YCOB. Le pic d'émission se situe à 1546 nm.

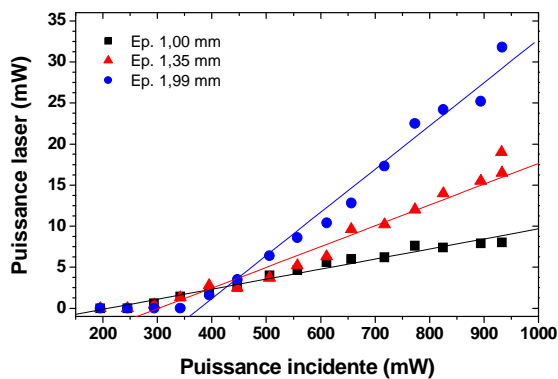


Figure 68. Courbe d'efficacité des cristaux de GdCOB : Er(1,41%), Yb(30,3%) pour différentes épaisseurs (cavité plan-concave – $T_{OC}=2\%$).

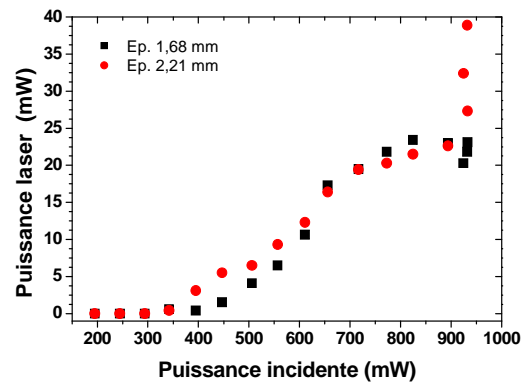


Figure 69. Courbe d'efficacité des cristaux de YCOB : Er(1,4%), Yb(30%) pour différentes épaisseurs (cavité plan-concave – $T_{OC}=2\%$).

Il faut également remarquer que la puissance laser mesurée à 1,55 µm augmente avec la transmission du miroir de sortie à 1,55 µm (Figure 70). Toutefois, les pertes induites par cette transmission limitent cette puissance extractible ; ainsi, pour des transmissions de 2 et 3%, les performances laser sont similaires.

L'utilisation d'une cavité biconcave permet d'améliorer les performances laser. Ainsi sur la Figure 71, la pente augmente de 1,6% à 2,4% en passant d'une cavité plan-concave à une cavité biconcave pour le cristal de GdCOB de 1 mm d'épaisseur avec une transmission de sortie de 2%. Toutefois, nous noterons que, dès 700 mW incidents, la puissance laser devient instable et sature (autour de 12 mW dans le cas de la Figure 71). Cet effet peut certainement

être attribué à des problèmes thermiques dans le matériau : l'échauffement du matériau pour des puissances incidentes élevées détériore la qualité de l'échantillon (déformations, lentilles thermiques, ...) et donc la qualité du faisceau dans la cavité.

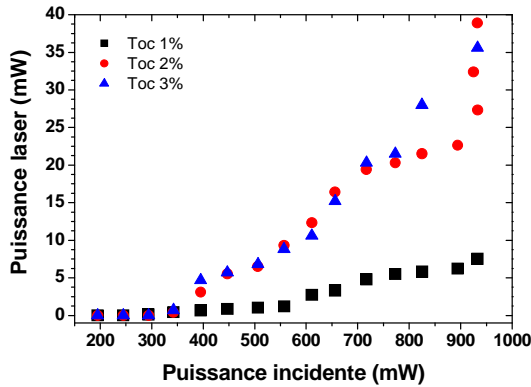


Figure 70. Courbe d'efficacité laser du cristal de YCOB : Er(1,4%), Yb(30%) de 2,21 mm d'épaisseur en fonction de la transmission de sortie T_{oc} (cavité plan-concave).

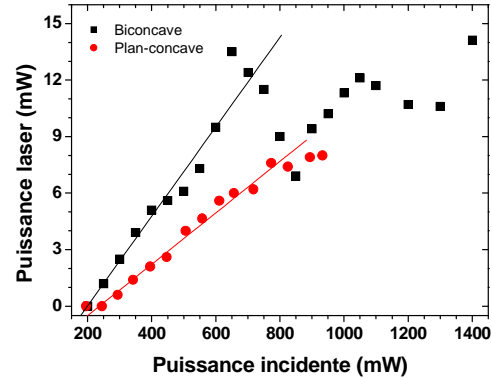


Figure 71. Courbe d'efficacité laser du cristal GdCOB : Er(1,41%), Yb(30,3%) de 1,00 mm d'épaisseur en cavités plan-concave et biconcave ($T_{oc}=2\%$).

3.1.2 Autres matrices monocristallines

Plusieurs échantillons de $GdVO_4:Er, Yb$ (cristaux 471C et 474C) ont été préparés avec différentes épaisseurs comprises entre 0,8 et 2,0 mm. Malheureusement, tous les essais se sont révélés négatifs : aucun effet laser autour de $1,55 \mu m$ n'a pu être mis en évidence. Ces cristaux n'étant pas traités anti-reflets, il peut s'agir d'un facteur limitant à l'observation d'un effet laser. En outre, une différence importante doit être mentionnée : à l'inverse des tests avec YCOB et GdCOB (et également avec le CAS et le verre de phosphate, description ci-dessous), une luminescence verte très intense est observée, et ce malgré un temps de vie très court à $1 \mu m$ (tout au moins pour les échantillons issus de la boule 471C). Les bandes larges des lanthanides observées dans $GdVO_4$ permettent peut-être une meilleure résonance des niveaux d'énergie, favorisant ainsi l'absorption dans l'état excité et donc une relaxation par une émission radiative verte (transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+}).

Concernant la matrice CAS, nous avons repris un échantillon de B. Simondi-Teisseire ^[7] afin de pouvoir comparer les performances de nos cristaux dans les mêmes conditions. Nous reprenons l'orientation ($\perp c$) et l'épaisseur (3 mm) qui avaient conduit aux meilleures performances. La Figure 72 présente les résultats obtenus : nous retrouvons sensiblement les résultats de B. Simondi-Teisseire avec son échantillon, à savoir une puissance laser maximale à $1550 nm$ de 16 mW avec un rendement différentiel de 2%. Nous remarquons effectivement un peu de diffusion à l'intérieur du cristal. En revanche, comme nous pouvions le craindre,

l'échantillon issu de la boule CZ1, de qualité cristalline discutable, ne permet pas de dépasser 1,8 mW d'effet laser (rendement différentiel de 0,2%).

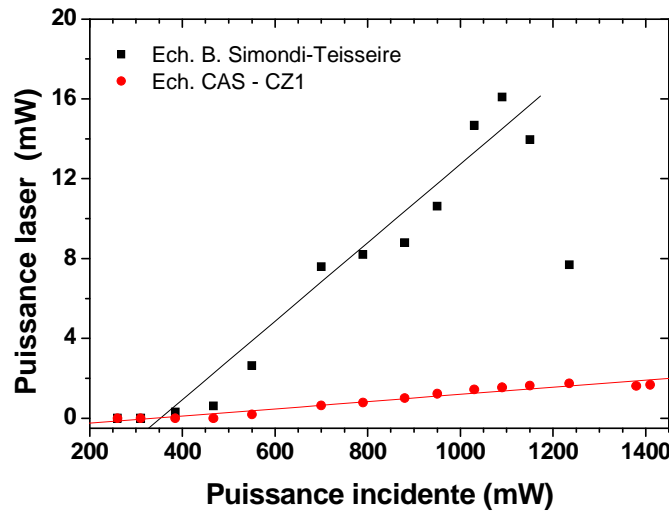


Figure 72. Courbe d'efficacité laser dans la cavité biconcave ($T_{oc} = 2\%$) des échantillons de CAS:Er(1%), Yb(4,5%), Ce(5%) (Ep. 3mm - AR@1550nm) issus de la boule CZ1 et de la thèse de B. Simondi-Teisseire [7].

Il faudrait pouvoir tester un échantillon issu de la boule CZ2, qui paraît de meilleure qualité, afin de vérifier notamment si la diffusion est plus faible. Cet échantillon est actuellement en cours de préparation (orientation, polissage, traitements AR).

3.1.3 Verre de phosphate Kigre

Afin d'avoir un élément de comparaison, un échantillon de 0,83 mm de verre de phosphate QX codopé erbium – ytterbium, commercialisé par la société Kigre a été testé dans notre cavité laser biconcave. Sans traitement anti-reflets à 1,55 μm sur l'échantillon, nous avons pu mesurer (Figure 73) une puissance seuil incidente de 50 mW environ avec une pente de 21,3%. La puissance maximale obtenue est de **165 mW** pour 0,78 W incidents. Pour des puissances de pompe plus élevées, les effets thermiques détériorent le verre et font chuter la puissance laser jusqu'à observer une fusion locale du verre (Figure 74) et la disparition de l'effet laser. Le verre de phosphate Kigre est donc le matériau qui conduit aux meilleures performances laser dans notre cavité laser.

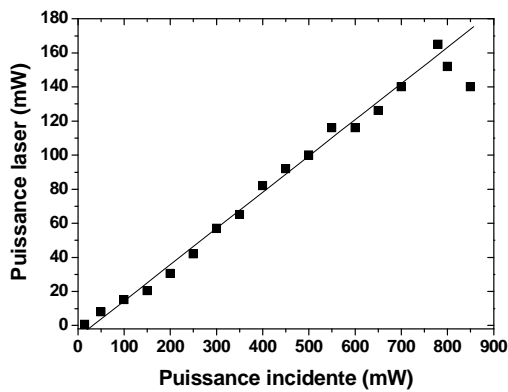


Figure 73. Courbe d'efficacité laser du verre de phosphate Kigre (ép. 0,83 mm) dans la cavité biconcave avec $T_{oc} = 2\%$.

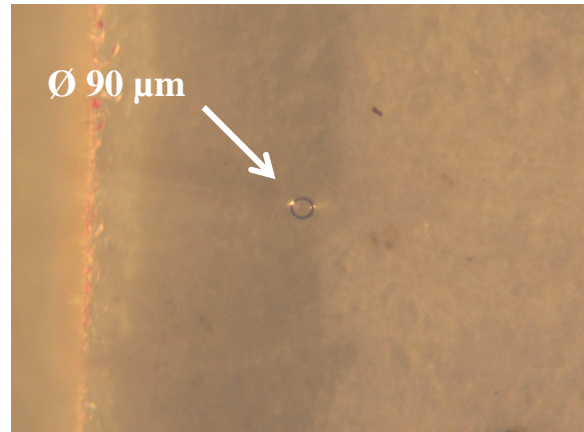


Figure 74. Photo au microscope optique de l'échantillon de verre de phosphate et de la zone fondue sous l'effet du rayonnement laser (diamètre: 90 µm).

3.2 Effet d'un radiateur en saphir

Ainsi que nous le mentionnions dès le paragraphe 1.3.1, la forte dissipation de chaleur induite par notre système laser à l'intérieur de la matrice hôte peut causer de gros dégâts (fusion locale du verre de phosphate par exemple) ou, tout du moins, dégrader la puissance et la qualité du faisceau laser (cas de GdCOB par exemple).

Pour remédier à cet écueil, nous nous sommes appuyés sur une étude récente menée au laboratoire dans le cadre de la thèse de J. Petit ^[11]. La problématique des lasers de fortes puissances rejoint nos préoccupations en ce sens que, pour des puissances incidentes très élevées, le moindre dégagement de chaleur dans le matériau laser peut prendre des proportions considérables. Lors de cette thèse, il a été développé une méthode de collage par voie sol-gel ^[11] (formation d'un réseau de silice à l'interface) de plaques de saphir (orientées $\perp c$) sur la face d'entrée du barreau laser. Le saphir est un matériau transparent dans la gamme spectrale qui nous intéresse et présentant une très forte conductivité thermique ($\kappa=30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Cette plaque de saphir joue le rôle d'un radiateur, permettant une meilleure évacuation de la chaleur produite à l'intérieur du matériau laser. Il a ainsi été démontré ^[11] qu'un collage d'une plaque de saphir de 2 mm d'épaisseur sur un cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ (1,1%) de 2 mm permettait d'augmenter le rendement différentiel de 63% à 73% sans affecter notablement le seuil d'émission laser.

Nous avons testé ce collage sur le verre de phosphate ainsi que sur un cristal de GdCOB. Les courbes d'efficacité laser avec et sans collage de saphir obtenues en cavité biconcave, avec une transmission de sortie de 2% et avec des cristaux non traités anti-reflets, sont présentées Figure 75 et Figure 76. Elles nous montrent que ce collage et l'interface ainsi créée n'altèrent pas les performances laser : seules une légère augmentation du seuil et une légère diminution

de la pente sont observées. En revanche, là où le verre de phosphate nu fond localement (Figure 74), le verre avec collage résiste très bien (Figure 77) aux puissances de pompe incidentes : aucun dommage n'a été constaté sur l'assemblage et la puissance laser extractible est considérablement augmentée (de 165 à **265 mW**).

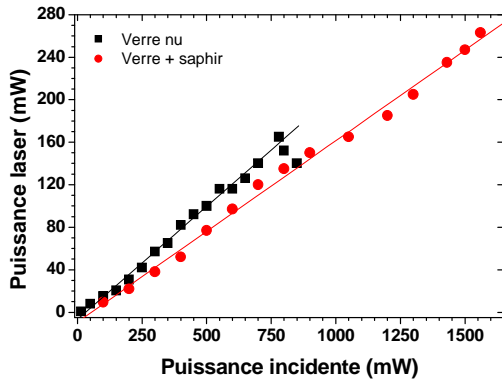


Figure 75. Courbes d'efficacité laser du verre de phosphate (ép. = 0,83 mm) avec et sans collage de saphir (ép. 2 mm).

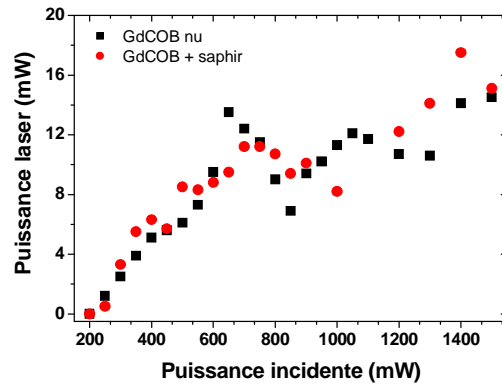


Figure 76. Courbes d'efficacité laser du GdCOB : Er, Yb (ép. = 1,00 mm) avec et sans collage de saphir (ép. 2 mm).

L'effet du collage est, en revanche, beaucoup moins sensible sur l'échantillon de GdCOB. Si l'échantillon de GdCOB nu ne présentait pas de fusion locale ou de fracture, la courbe d'efficacité était perturbée par des effets thermiques au-delà de 700 mW incidents. Malgré nos attentes, le collage de saphir n'a pas résolu ces problèmes de thermique mais il a un effet neutre sur les performances laser. Pour expliquer cela, nous pouvons invoquer un mauvais collage. En effet, les surfaces de GdCOB sont légèrement hygroscopiques et le milieu basique partiellement aqueux de la solution permettant le collage altère certainement ces surfaces de GdCOB qui ne permettent plus alors un aussi bon contact que dans le cas du verre de phosphate.

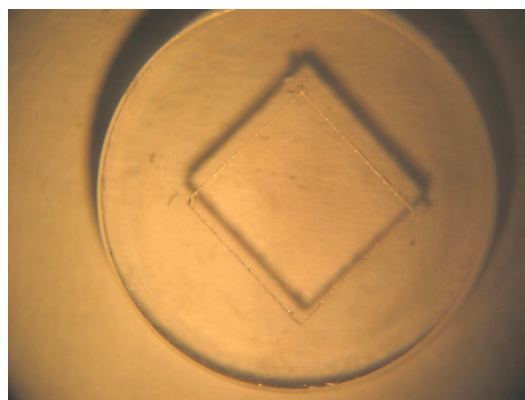


Figure 77. Photo au microscope optique de l'assemblage du verre de phosphate (section carrée) sur la plaque de saphir (section circulaire).

3.3 Résumé des performances laser

Les différentes performances laser obtenues autour de 1,5 μm avec les cristaux étudiés lors de cette thèse sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 20. Récapitulatif des performances laser autour de 1,5 μm des cristaux testés. AR signifie que les cristaux sont traités anti-reflets. Les deux types de cavité utilisés sont repérés par les abréviations PC (plan-concave) et BC (biconcave).

| Cristal | Ep. (mm) | AR | Collage saphir | T _{oc} | Cavité | Seuil (mW) | Pente | P max vs. P inc |
|-------------|----------|------------|----------------|-----------------|--------|------------|--------|------------------|
| GdCOB | 1,99 | 1,55 | Non | 2 % | PC | 310 | 6,4 % | 32 mW / 0,93 W |
| | 1,35 | 1,55 | Non | 2 % | PC | 250 | 3,6 % | 19 mW / 0,93 W |
| | 1,00 | 1,55 | Non | 2 % | PC | 190 | 1,6 % | 8 mW / 0,93 W |
| | 1,00 | 1,55 | Non | 2 % | BC | 190 | 2,5 % | 14 mW / 1,40 W |
| | 1,00 | Non | Oui | 2 % | BC | 200 | 2,0 % | 17,5 mW / 1,40 W |
| YCOB | 1,68 | 1,55 | Non | 2 % | PC | 340 | 7,1 % | 23 mW / 0,93 W |
| | 2,21 | 1,55 | Non | 2 % | PC | 300 | 5,6 % | 39 mW / 0,93 W |
| | 2,21 | 1,55 | Non | 1 % | PC | 300 | 1,6 % | 7,5 mW / 0,93 W |
| | 2,21 | 1,55 | Non | 3 % | PC | 300 | 7,0 % | 36 mW / 0,93 W |
| CAS | 3,00 | 1,55 | Non | 2 % | BC | 360 | 2,0 % | 16 mW / 1,09 W |
| | 3,00 | 1,55 | Non | 2 % | BC | 350 | 0,2 % | 1,8 mW / 1,31 W |
| Verre Kigre | 0,83 | Non | Non | 2 % | BC | 50 | 21,3 % | 165 mW / 0,78 W |
| | 0,83 | Non | Oui | 2 % | BC | 100 | 17,1 % | 265 mW / 1,56 W |

4 Conclusion

Ce chapitre consacré à la recherche de matériaux codopés erbium – ytterbium pour la réalisation de lasers émettant vers 1,55 μm nous a permis de poursuivre les études menées lors de thèses précédentes au laboratoire sur la matrice CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) par B. Simondi-Teisseire ^[7] et sur les matrices LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ – Ln = Y, Gd) par A. Aron ^[17] ainsi que de prospecter de nouveaux matériaux pour leurs fréquences de phonons adaptées au système laser envisagé comme l'oxyapatite CLAPO ($\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$) ou pour leur conductivité thermique élevée comme GdVO_4 permettant une évacuation efficace de la charge thermique supportée par le cristal durant les expériences laser.

Un premier essai de cristallogénèse de la matrice CAS a été envisagé afin d'obtenir des cristaux avec le moins de centres diffusants possibles, en conservant les concentrations déterminées comme optimales par B. Simondi-Teisseire ^[7], à savoir 1% at. en Er^{3+} , 4,5% at. en Yb^{3+} et 5% at. en Ce^{3+} . Un premier essai en creuset iridium sous azote n'a pas été concluant. Si les propriétés spectroscopiques (en absorption, en émission, temps de vie) sont voisines de celles observées précédemment ^[7], les performances laser sont décevantes : 1,8 mW contre 16 mW avec les cristaux de l'étude [7]. En revanche, la croissance en creuset platine sous air est plus encourageante, la qualité cristalline paraît bien meilleure (diffusion d'un faisceau laser He-Ne à l'intérieur du cristal limitée). Les tests laser devront être réalisés pour confirmer cette observation.

Avec les oxoborates YCOB et GdCOB, une composition optimale a été choisie sur la base des études précédentes [32,35] (respectivement 1,4% Er³⁺ et 30% Yb³⁺ et 1,41% Er³⁺ et 30,3% Yb³⁺). YCOB et GdCOB ont le double avantage d'une cristallogenèse aisée ainsi que de présenter un temps de vie court (~ 66 µs) pour les niveaux thermalisés ²F_{5/2} (Yb³⁺) et ⁴I_{11/2} (Er³⁺). Il a ainsi été possible de mettre en évidence un effet laser à 1546 nm dans ces deux matrices : une puissance maximale comprise entre 30 et 40 mW pour 0,93 W incidents a été mesurée. Les courbes de rendement laser montrent que ces matrices peinent à évacuer la charge thermique due au schéma laser. Des essais de collage de plaque de saphir par procédé sol-gel se sont révélés infructueux (mauvaise qualité du collage). Peut-être un collage par adhérence moléculaire de LnCOB non dopé sur LnCOB dopé pourrait partiellement résoudre le problème

La matrice vanadate GdVO₄ a fait l'objet d'une étude systématique pour déterminer les concentrations semblant optimales en Er³⁺ (0,75% at.) et en Yb³⁺ (37,5% at.). Nous avons également élaboré un cristal moins dopé en ytterbium (0,75% Er³⁺ et 10% Yb³⁺) afin de limiter l'absorption due à ces ions vers 980 nm. Une substitution partielle du vanadium par le phosphore a été envisagée afin d'augmenter les fréquences de phonons grâce aux groupements phosphates. Toutefois, cette substitution n'améliore pas les propriétés spectroscopiques (temps de vie notamment) et rend la croissance cristalline encore plus délicate. Plusieurs échantillons de GdVO₄ ont été testés mais aucun n'a permis de mettre en évidence un effet laser vers 1,55 µm.

Le travail le plus prospectif a été mené sur les oxyapatites CaGPO et CLAPO. Des temps de vie longs pour le niveau émetteur ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ (~ 6,5 ms) combinés à une longueur d'onde laser potentielle comprise entre 1,55 et 1,56 µm en font des candidats intéressants pour la réalisation d'un laser à sécurité oculaire. Un jeu de concentrations a été déterminé comme optimal (2% at. en Er³⁺ ; 15% at. en Yb³⁺ ; 2% at. en Ce³⁺) dans la matrice CaGPO grâce à des croissances de compositions variées par la méthode de fusion de zone. Des croissances de CaGPO par la méthode de Czochralski n'ont pas conduit à des monocristaux de bonne qualité : cette composition n'est vraisemblablement pas à fusion congruente pour des taux de substitution aussi élevés en petites terres rares (Er³⁺ et Yb³⁺). En passant au composé au lanthane (CLAPO), la qualité cristalline est meilleure mais pas suffisante pour obtenir des cristaux susceptibles de faire l'objet de tests laser. Il faudra désormais trouver un compromis sur les différentes concentrations pour obtenir une bonne qualité cristalline et des propriétés spectroscopiques (surtout temps de vie) intéressantes.

5 Bibliographie

- [¹] T. T. Basiev, S. V. Vasiliev, M. E. Doroschenko, V. V. Osiko, V. M. Puzikov, M. B. Kosmyna
“*Laser and self-Raman-laser oscillations of PbMoO₄:Nd³⁺ crystal under laser diode pumping*”
Opt. Lett. **31**, 65-67 (2006)
- [²] A. Brenier, G. Jia, C. Tu
“*Raman lasers at 1.171 and 1.517 μm with self-frequency conversion in SrWO₄:Nd³⁺ crystal*”
J. Phys. Cond. Matt. **16**, 9103-9108 (2004)
- [³] H. Jelinckova, J. Sulc, T. T. Basiev, P. G. Zverev, S. V. Kravtsov
“*Stimulated Raman scattering in Nd:SrWO₄*”
Laser Phys. Lett. **2**, 4-11 (2005)
- [⁴] T. T. Basiev, M. E. Doroschenko, V. V. Osiko, S. E. Sverchkov, B. I. Galagan
“*New mid IR (1.5-2.2 μm) Raman lasers based on barium tungstate and barium nitrate crystals*”
Laser Phys. Lett. **2**(5), 237-238 (2005)
- [⁵] F. Auzel
C.R. Acad. Sci. (Paris) **262**, 1016-1019 (1966)
- [⁶] F. Auzel
Proc. of the IEEE, **61**(6), 758-786 (1973)
- [⁷] B. Simondi-Teisseire
“*Cristallogénèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type ménilite dopés Yb, Er et Yb-Er*”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1996)
- [⁸] R. H. Jarman, A. J. Wallenberg, K.W. Bennett, D. W. Anthon
“*Effects of cerium doping on energy transfer in Yb,Er lasers*”
OSA Proc. Adv. Sol. Stat. Las. **20**, 160 (1994)
- [⁹] W. Q. Shi, M. Bass, M. Birnbaum
“*Investigation of the interaction between dissimilar ions in (Er,Nd):Y₃Al₅O₁₂*”
J. Opt. Soc. Am. B **6** (1), 23 (1989)
- [¹⁰] W. Q. Shi, R. Kurtz, J. Machan, M. Bass, M. Birnbaum, M. Kokta
“*Simultaneous multiple wavelength lasing of (Er,Nd):Y₃Al₅O₁₂*”
J. Appl. Phys. Lett. **51** (16), 1218 (1987)
- [¹¹] J. Petit
“*Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissance*”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2006)
- [¹²] L. A. Riseberg, H.W. Moos
“*Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited state of rare-earth ions in crystals*”
Phys. Rev. **174** (2), 429-438 (1968)

- [13] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans
“On the non radiative and radiative decay rates and a modified energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions”
J. Chem. Phys. **78** (9), 5317-5323 (1983)
- [14] M. J. Weber
“Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate”
Phys. Rev. B **8** (1), 54-59 (1973)
- [15] T. Miyakawa, D. L. Dexter
“Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids”
Phys. Rev. B **1** (7), 2961-2969 (1976)
- [16] F. Auzel
“Energy transfer and migration of excitation in solids and confined structures”
dans “Spectroscopy and dynamics of collective excitations in solids”
Ed. Di Bartolo Erice (1995)
- [17] A. Aron
“Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires $M_4R(BO_3)_3O$ ($M=Sr, Ca$ et $R=Y, La, Gd$) dopés par les ions Yb^{3+} et/ou Er^{3+} ”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2002)
- [18] Documentation technique sur le site internet de la société Kigre Inc.
<http://kigre.com>
- [19] P. Kabro, J. A. Capobianco, F. S. Ermeneux, R. Moncorgé, M. Bettinelli, E. Cavalli
“Excited state dynamics and energy transfer processes in $YVO_4:Er^{3+}$ crystals”
J. Appl. Phys. **82**(8), 3983-3986 (1997)
- [20] C. Li, C. Wyon, R. Moncorgé
“Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y_2SiO_5 ”
IEEE J. Quant. Electr. **28**, 1209 (1992)
- [21] A. Lorriaux-Rubbens, G. Aka, E. Antic-Fidancev, D. A. Keszler, F. Wallart,
“Polarized Raman spectra of the nonlinear and laser crystal $Ca_4GdO(BO_3)_3$ (GdCOB),”
J. Raman Spectrosc. **31**, 535–538 (2000)
- [22] R. D. Shannon
“Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”
Act. Cryst. **A32**, 751-767 (1976)
- [23] A.-F. Obaton
“Nouveaux verres de phosphate codopés Yb^{3+} - Er^{3+} pour laser à sécurité oculaire”
Thèse de doctorat, Université de La Rochelle (1998)
- [24] K. Spariosu, M. Birnbaum,
OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers **13**, 127-130 (1992)
- [25] T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber
“Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped $Er:Y_3Al_5O_{12}$ and $Er:Y_2SiO_5$ ”
Opt. Comm. **118**, 557-561 (1995)

- [26] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann, G. Huber
“Spectroscopic properties and laser emission of Er^{3+} in scandium silicates near $1.5 \mu\text{m}$ ”
Opt. Mater. **10**, 9-17 (1998)
- [27] I. Sokolska, E. Heumann, S. Kück, T. Lukasiewicz
“Laser oscillation for $Er^{3+}:YVO_4$ and $Er^{3+}, Yb^{3+}:YVO_4$ crystals in the spectral range around $1.6 \mu\text{m}$ ”
Appl. Phys. B **71**, 893-896 (2000)
- [28] K. Spariosu, R. D. Stulz, M. B. Camargo, S. Montgomery, M. Birnbaum, B. H. T. Chai,
OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers **24**, 379-383 (1995)
- [29] J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel, C. Wyon, C. Li, R. Moncorgé
“Room-temperature diode-pumped continuous-wave $SrY_4(SiO_4)_3O:Yb^{3+}, Er^{3+}$ crystal laser at 1554 nm ”
Appl. Phys. Lett. **64** (10), 1189-1191 (1994)
- [30] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A.-M. Lejus, J.-M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon
“Room-temperature CW laser operation at $\sim 1.55 \mu\text{m}$ (eye-safe range) of $Yb:Er$ and $Yb:Er:Ce:Ca_2Al_2SiO_7$ crystals”
IEEE J. Quantum Electron. **32**(11), 2004-2009 (1996)
- [31] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A.-M. Lejus, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon
OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers **1**, 301-305 (1996)
- [32] P. Burns, J. M. Dawes, P. Dekker, J. A. Piper, H. Zhang, J. Wang
“CW Diode-Pumped Microlaser Operation at $1.5\text{--}1.6 \mu\text{m}$ in $Er, Yb:YCOB$ ”
IEEE Photon. Technol. Lett. **14** (12), 1677-1679 (2002)
- [33] H. Zhang, X. Meng, C. Wang, P. Wang, L. Zhu, X. Liu, C. Dong, Y. Yang, R. Cheng, J. Dawes, J. Piper, S. Zhang, L. Sun
“Growth, spectroscopic properties and laser output of $Er:Ca_4YO(BO_3)_3$ and $Er:Yb:Ca_4YO(BO_3)_3$ crystals”
J. Cryst. Growth **218**, 81-86 (2000)
- [34] P. Wang, J. M. Dawes, P. Burns, J. A. Piper, H. Zhang, L. Zhu, X. Meng
“Diode-pumped cw $Er^{3+}:Yb^{3+}:YCOB$ laser at $1.5\text{--}1.6 \mu\text{m}$ ”
Opt. Mater. **19**, 383-387 (2002)
- [35] B. Denker, B. Galagan, L. Ivleva, V. Osiko, S. Sverchkov, I. Voronina, J.E. Hellstrom, G. Karlsson, F. Laurell
“Luminescent and laser properties of $Yb\text{--}Er:GdCa_4O(BO_3)_3$: a new crystal for eye-safe $1.5\text{-}\mu\text{m}$ lasers”
Appl. Phys. B **79**, 577-581 (2004)
- [36] A. Diening, E. Heumann, G. Huber, O. Kuzmin
“High-power diodepumped $Yb,Er:LSB$ laser at $1.56 \mu\text{m}$ ”
Tech. Dig. CLEO 1998, p.299 (1998)
- [37] S. T. Durmanov, O. V. Kuznin, G. M. Kuzmicheva, S. A. Kutovoi, A. A. Martynov, E. K. Nesmov, V. L. Panyutin, Y. P. Rudnitsky, G. V. Smirnov, V. L. Hait, V. I. Chizikov
“Binary rare-earth scandium borates for diode pumped lasers”
Opt. Mater. **18**, 243-284 (2001)

- [38] F. Lahoz, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernandez, V. Lavin
“Rare earths in nanocrystalline glass-ceramics”
Opt. Mater. **27**, 1762-1770 (2005)
- [39] V. Lavin, I. Iparraguirre, J. Azkorgorta, A. Mendioroz, J. Gonzalez-Platas, R. Balda, J. Fernandez
“Stimulated and upconverted emission of Nd^{3+} in a transparent oxyfluoride glass-ceramic”
Opt. Mater. **25**, 201-208 (2004)
- [40] G. Dantelle
“Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2006)
- [41] P. H. Haumesser
“Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2000)
- [42] P.-H. Haumesser, R. Gaumé, J.-M. Benitez, B. Viana, B. Ferrand, G. Aka, D. Vivien
“Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials”
J. Cryst. Growth **233**, 233-242 (2001)
- [43] M. Kimika, N. Ii
N. Jb. Miner. Abh. **144**, 254 (1982)
- [44] Y. I. Sigalovskaya, Y. Z. Nozik, A. B. Tovbis
Sov. Phys. Cryst. **34**, 185 (1989)
- [45] P. Burns, J. M. Dawes, P. Dekker, J. A. Piper, H. Jiang, J. Wang
“Optimization of Er,Yb:YCOB for CW laser operation”
IEEE J. Quantum Electron. **40**(11), 1575-1582 (2004)
- [46] G. M. Kuzmicheva, A. Y. Ageev, V. B. Rybakov, V. L. Panyutin, Y. M. Yu, V. I. Chizhikov
“Ce, Er, Yb:YCa₄O(BO₃)₃ crystals”
J. Cryst. Growth **237-239**, 637-640 (2002)
- [47] G. M. Kuzmicheva, A. Y. Ageev, V. B. Rybakov, V. L. Panyutin, Y. M. Yu, V. I. Chizhikov
“Growth and X-ray diffraction study of YCa₄O(BO₃)₃:Ce,Er,Yb crystals”
Inorg. Mat. **37**(10), 1051-1060 (2001)
- [48] R. Norrestam, M. Nygren, J.-O. Bovin
“Structural investigations of new calcium rare earth oxyborates with composition Ca₄RO(BO₃)₃.”
Chem. Mater. **4**, 737-743 (1992)
- [49] F. Mougél
“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.”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1999)
- [50] T. Ogawa, Y. Urata, S. Wada, K. Onodera, H. Machida, H. Sagae, M. Higuchi, K. Kodaira
“Efficient laser performance of Nd :GdVO₄ crystals grown by the floating zone method”
Opt. Lett. **28**, 2333-2335 (2003)

- ^[51] V. Lupei, N. Pavel, T. Taira
“Highly efficient laser emission in concentrated Nd :YVO₄ components under direct pumping into the emitting level”
Opt. Commun. **201**, 431-435 (2002)
- ^[52] K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, H. Eisaki
“Crystal growth of rare-earth orthovanadate (RVO₄) by the floating-zone method”
J. Cryst. Growth **286**, 288-293 (2006)
- ^[53] W. Szuskiewicz, T. Znamierowska
Pol. J. Chem **63**, 381-391 (1989)
- ^[54] O. Guillot-Noël
“Probabilités de transition et largeur de raies d'absorption dans la matrice YVO₄:Nd, interactions Nd-Nd et Nd-matrice, effets de champ cristallin, liaison chimique”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1998)
- ^[55] Y. Wang, J. Lan, B. Zhao, J. Chen, X. Lin, J. Chen
“Growth and characterization of YP_{0.1}V_{0.9}O₄ crystal”
J. Cryst. Growth **263**, 296-300 (2004)
- ^[56] Y. Hikichi, T. Ota, K. Daimon, T. Hattori, M. Mizuno
“Thermal, mechanical, and chemical properties of sintered xenotime-type RPO₄ (R=Y, Er, Yb, or Lu)”
J. Am. Ceram. Soc. **81**(8), 2216-2218 (1998)
- ^[57] A. Caprez, P. Mikhail, C. Schwecke, J. Hulliger
“Czochralski growth of Yb³⁺ and Pr³⁺ doped Ca-fluoroapatite”
J. Mater. Res. **12** (12), 3210-3213 (1997)
- ^[58] 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)
- ^[59] K. I. Schaffers, J. B. Tassano, A. B. Bayramian, R. C. Morris
“Growth of Yb:S-FAP [Yb³⁺:Sr₅(PO₄)₃F] crystals for the Mercury laser”
J. Cryst. Growth **253**, 297-306 (2003)
- ^[60] A. J. Bayramian, C. D. Marshall, K. I. Schaffers, S. A. Payne
“Characterization of Yb³⁺:Sr_{5-x}Ba_x(PO₄)₃F crystals for diode-pumped lasers”
IEEE J. Quantum Electron. **35** (4), 665-674 (1999)
- ^[61] K. I. Schaffers, J. B. Tassano, P. A. Waide, S. A. Payne, R. C. Morris
“Progress in the growth of Yb:S-FAP laser crystal”
J. Cryst. Growth **225**, 449-453 (2001)
- ^[62] J. Carpena, J.-L. Lacout
“Des apatites naturelles aux apatites synthétiques”
L'Act. Chim. (R) **2**, 3-9 (1997)
- ^[63] M. Bertolus, M. Defranceschi
“Les apatites : des phosphates naturels”
Techniques de l'Ingénieur, AF6610 (2004)

^[64] L. Boyer, J. Carpena, J.-L. Lacout

“*Synthesis of phosphate-silicat apatites at atmospheric pressure*”

Sol. Stat. Ion. **95**, 121-129 (1997)

^[65] A. Yoshikawa, C. Fujiwara, H. Sato, T. Nishi, H. Ohta, T. Fukuda, Y. Waseda, G. Boulon, M. Ito, Y. Guyot, K. Lebbou

“*Czochralski growth of Yb doped oxyapatite for high power laser application*”

Opt. Mater. **26**, 385-390 (2004)

^[66] A. Yoshikawa, V. V. Kochurikin, N. Futagawa, K. Shimamura, T. Fukuda

“*Growth of $Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$ single crystals as substrates for GaN epitaxial growth*”

J. Cryst. Growth **204**, 302-306 (1999)

CHAPITRE III

REALISATION D'UN LASER BLEU

Palsambleu, morbleu, ventrebleu, jarnibleu ! Dieu aussi a eu son époque bleue.

Jacques Prévert

Sommaire

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Réaliser un laser bleu | 124 |
| 1.1 | Applications envisageables | 124 |
| 1.2 | Solutions proposées | 126 |
| 1.3 | Laser à l'état solide avec conversion de fréquence | 126 |
| 2 | Critères de choix des cristaux dopés néodyme | 128 |
| 2.1 | Propriétés spectroscopiques | 129 |
| 2.1.1 | Longueur d'onde d'émission laser | 129 |
| 2.1.2 | Rapport de branchement..... | 131 |
| 2.2 | Propriétés thermiques | 131 |
| 2.3 | Bilan sur le choix des matériaux | 132 |
| 3 | Matrices aluminates $ABAlO_4$ et gallates $ABGa_3O_7$..... | 133 |
| 3.1 | Croissance cristalline..... | 134 |
| 3.1.1 | Cristallogénèse par fusion de zone..... | 134 |
| 3.1.2 | Cristallogénèse par la méthode de Czochralski..... | 135 |
| 3.1.2.1 | Aluminate $ABAlO_4$ | 135 |
| 3.1.2.2 | Gallate $ABGa_3O_7$ | 137 |
| 3.2 | Propriétés optiques | 139 |
| 3.2.1 | Absorption..... | 139 |
| 3.2.2 | Analyse de Judd-Ofelt..... | 140 |
| 3.2.3 | Fluorescence..... | 141 |
| 3.2.4 | Section efficace de gain..... | 142 |
| 3.2.5 | Dynamique de fluorescence | 143 |
| 3.2.6 | Diagramme des niveaux d'énergie..... | 144 |
| 4 | Tungstates et molybdates de structure scheelite $AMoO_4$ | 145 |
| 4.1 | Description structurale | 145 |
| 4.2 | Propriétés thermiques | 148 |
| 4.3 | Croissance cristalline..... | 150 |
| 4.3.1 | <i>Cristallogénèse par fusion de zone</i> | <i>150</i> |
| 4.3.2 | <i>Cristallogénèse par la méthode de Czochralski.....</i> | <i>151</i> |
| 4.4 | Etude de l'environnement local des ions néodyme | 154 |
| 4.4.1 | <i>Résonance paramagnétique électronique (RPE)</i> | <i>154</i> |
| 4.4.2 | <i>Absorption des rayons X (EXAFS)</i> | <i>157</i> |
| 4.5 | Propriétés optiques | 160 |
| 4.5.1 | <i>Diagramme des niveaux d'énergie.....</i> | <i>161</i> |
| 4.5.2 | <i>Absorption</i> | <i>163</i> |
| 4.5.3 | <i>Analyse de Judd-Ofelt</i> | <i>165</i> |
| 4.5.4 | <i>Fluorescence</i> | <i>166</i> |
| 4.5.5 | <i>Section efficace de gain.....</i> | <i>167</i> |
| 4.5.6 | <i>Dynamique de fluorescence</i> | <i>168</i> |
| 5 | L'ASL, hexa-aluminate de strontium et de lanthane..... | 169 |
| 5.1 | La composition | 170 |
| 5.2 | Croissance cristalline..... | 171 |
| 5.3 | Propriétés optiques | 172 |
| 5.3.1 | <i>Absorption</i> | <i>172</i> |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.3.2 | <i>Analyse de Judd-Ofelt</i> | 173 |
| 5.3.3 | <i>Fluorescence</i> | 174 |
| 5.3.4 | <i>Section efficace de gain</i> | 174 |
| 5.3.5 | <i>Dynamique de fluorescence</i> | 175 |
| 5.3.6 | <i>Diagramme des niveaux d'énergie</i> | 176 |
| 6 | Bilan sur les matériaux étudiés | 176 |
| 7 | Performances laser | 177 |
| 7.1 | Tests laser en cavité plan-concave | 178 |
| 7.1.1 | <i>Transition laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (vers 900 nm)</i> | 178 |
| 7.1.1.1 | Matrices aluminates $ABAlO_4$ et gallates $ABGa_3O_7$ | 178 |
| 7.1.1.2 | Matrices tungstates AWO_4 | 179 |
| 7.1.1.3 | Matrice ASL | 181 |
| 7.1.1.4 | Bilan des tests laser sur la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | 182 |
| 7.1.2 | <i>Transition laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (vers 1,06 μm)</i> | 182 |
| 7.1.3 | <i>Comparaison des différents matériaux</i> | 185 |
| 7.2 | Tests laser en cavité dépliée à trois miroirs..... | 185 |
| 7.2.1 | <i>Intérêt</i> | 185 |
| 7.2.2 | <i>Résultats</i> | 186 |
| 7.3 | Doublage de fréquence intracavité | 188 |
| 7.3.1 | <i>Choix des cristaux non linéaires</i> | 188 |
| 7.3.2 | <i>Cavité plan-concave</i> | 189 |
| 7.3.3 | <i>Cavité dépliée à trois miroirs</i> | 192 |
| 8 | Conclusion | 197 |
| 9 | Bibliographie | 199 |

Dans ce chapitre, notre objectif est de réaliser un laser bleu. Dans cette optique, nous avons retenu la solution d'un système composé d'un cristal laser dopé avec des ions néodyme, émettant dans l'infrarouge vers 900 nm, et d'un cristal non linéaire permettant la conversion de fréquence dans le domaine bleu du spectre.

Le choix des matériaux sera motivé par plusieurs critères que nous exposerons. Nous présenterons alors l'élaboration de ces matériaux sous forme de monocristaux puis nous les caractériserons (par spectroscopie optique notamment) avant d'évaluer leurs performances en matière de laser.

1 Réaliser un laser bleu

Les lasers visibles sont utilisés dans de nombreux domaines (biologie, astronomie, ...). Récemment, de nombreuses recherches ont été menées pour réaliser des dispositifs laser plus efficaces, plus compacts et de conception plus simple.

1.1 Applications envisageables

Une des premières applications pour un laser bleu est le remplacement du laser à argon ionisé et de sa raie principale à 488 nm. Ce laser à gaz est beaucoup utilisé en recherche, en médecine, en biologie, ... Il permet notamment d'exciter des sondes fluorescentes organiques dont l'absorption est plus ou moins centrée sur la raie à 488 nm du laser à argon ionisé. Il serait donc intéressant de pouvoir conserver cette longueur d'onde dans le dispositif tout solide que nous envisagerons tout en affichant une puissance laser en sortie d'au moins plusieurs centaines de milliwatts. Le but est d'obtenir un système moins contraignant et moins coûteux à l'usage qu'un laser à gaz.

Une autre application considérable et plus proche du grand public concerne le stockage optique de l'information, sur des supports de type CD ou DVD. Dans ce cas, nous attacherons moins d'importance à la puissance laser qu'à la longueur d'onde. En effet, la gravure des informations en code binaire sur le disque optique est plus dense avec une longueur d'onde courte : ainsi que le montre la Figure 1, la taille des *bits* d'information et l'espace entre deux *bits* consécutifs diminue à mesure que la longueur d'onde de gravure utilisée est courte. Ainsi, les disques compacts (CD) utilisant une longueur d'onde infrarouge (750 nm) permettent de conserver 0,65 Go de données alors qu'une nouvelle technologie, comme le Blu-ray proposé par la société Philips, avec une longueur d'onde de 405 nm permet d'atteindre une capacité de 25 Go (Tableau 1).

Tableau 1. Capacités de stockage et longueurs d'onde laser utilisées pour différents moyens de stockage optique de l'information.

| | CD | DVD | Blu-ray |
|----------------|------|-----|---------|
| λ (nm) | 780 | 650 | 405 |
| Capacité (Go) | 0,65 | 4,7 | 25 |

Aujourd'hui, les diodes laser sont les candidats de choix pour réaliser gravure et lecture de disques optiques. Toutefois, dans la région bleue du spectre, les diodes (à base de GaN) n'affichent pas la même fiabilité qu'un laser tout-solide. En outre, plus la longueur d'onde laser raccourcit, plus la largeur de bande interdite du semi-conducteur croît. Les semi-conducteurs se comportent alors plus comme des semi-isolants : il est de plus en plus délicat de réaliser les dopages *p* et *n* et donc les diodes (jonctions *pn*)^[1].

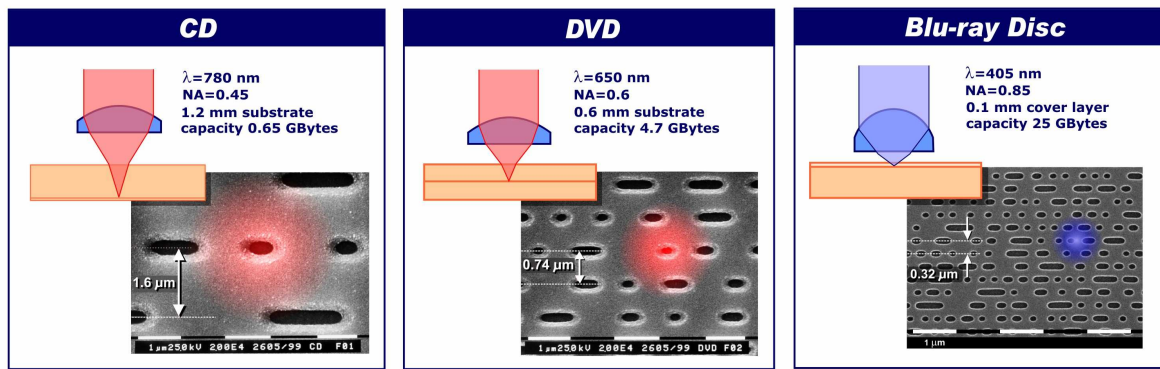


Figure 1. Différentes technologies de stockage de l'information sur disques optiques : à gauche, le disque compact ($\lambda = 780$ nm), au centre le DVD ($\lambda = 650$ nm) et à droite le Blu-ray ($\lambda = 405$ nm). D'après [2].

Un laser bleu peut également se révéler intéressant pour les communications sous-marines. Il serait alors utilisé dans un dispositif de type LIDAR (*light detection and ranging*). Le LIDAR fonctionne sur le même principe que le RADAR à la différence qu'il utilise un rayonnement électromagnétique situé dans une gamme spectrale s'étalant de l'infrarouge à l'ultraviolet alors que le RADAR fonctionne avec des ondes du domaine radio. Un tel laser devra accepter un fonctionnement en mode impulsionnel afin de transmettre de l'information.

Les dispositifs d'affichage laser ^[3] représentent également un gros marché potentiel pour les lasers bleus. En effet, des sociétés japonaises comme Sony ^[4] mènent d'importantes recherches pour réaliser des dispositifs d'affichage de très grande taille (plusieurs mètres voire dizaines de mètres) avec une très haute définition. Il s'agit d'un système de projection laser sur un écran. Ainsi, Sony a fait la démonstration en 2005 ^[4] d'un écran de 2005' de largeur, dénommé *Laser Dream Theater* (Figure 2). Pour ce genre d'application, il est nécessaire de disposer de sources laser assez puissantes. Ainsi, dans le domaine bleu, les diodes lasers actuelles ne sont pas satisfaisantes tant au point de vue qualité de faisceau que puissance laser. Une source permettant d'accéder à au moins 1 W de puissance laser dans le domaine bleu serait appréciable. Récemment, 1,25 W ont été obtenus avec un laser YAG:Nd doublé ^[5]. Toutefois, la longueur d'onde obtenue, 473 nm, est « trop verte ». Il serait préférable d'utiliser une source laser « plus bleue », *i.e.* vers 450 nm, par exemple.



Figure 2. Démonstration du 2005-inch-Laser Dream Theater de Sony. D'après [4].

1.2 Solutions proposées

La conversion de fréquence d'un laser à l'état solide pompé par diode est la méthode couramment employée pour réaliser un laser visible. Nonobstant cette solution, plusieurs voies ont été explorées. Nous citerons ainsi :

- les diodes laser ^[6]
- les VECSEL ^[7] (*Vertical-External-Cavity Surface-Emitting-Laser*)
- les semi-conducteurs pompés optiquement ^[8]
- les fibres dopées Pr ou codopées Pr-Yb ^[9]

Actuellement, le record de puissance ^[10] est de 15 W continu à 488 nm pour 80 W de pompe avec un semi-conducteur pompé optiquement. Toutefois, la puissance laser bleue avec les autres configurations n'excède guère 50 mW ^[11].

1.3 Laser à l'état solide avec conversion de fréquence

Réaliser un laser émettant dans le bleu nous confronte au problème de la concurrence entre émission spontanée et émission stimulée (voir Chapitre I §2). Nous retiendrons la solution de l'émission laser dans l'infrarouge autour de 900 nm (grâce à l'ion néodyme Nd^{3+}) suivie d'une conversion de fréquence pour obtenir *in fine* un laser bleu.

L'ion néodyme fut le premier ion lanthanide grâce auquel un effet laser fut obtenu ^[12], notamment parce qu'il possède de nombreux niveaux dans le domaine visible, facilitant son pompage par lampes flash. Aujourd'hui, dans les systèmes compacts, les matériaux laser dopés au néodyme sont pompés par des diodes laser à semi-conducteur à base de l'alliage AlGaAs, émettant vers 800 nm.

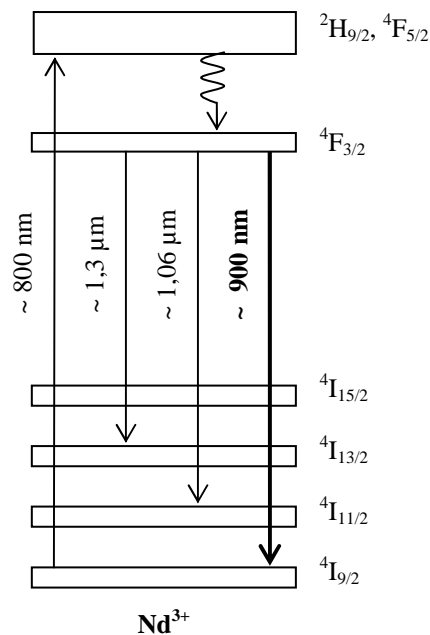


Figure 3. Schéma des niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} (niveau fondamental et premiers niveaux excités).

Le schéma de fonctionnement du laser que nous nous proposons de réaliser est représenté sur la Figure 3. Le pompage optique autour de 800 nm utilise l'absorption suivant la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$. Une relaxation non radiative rapide permet de peupler le niveau émetteur ${}^4F_{3/2}$. Ce niveau peut alors se désexciter vers les quatre niveaux 4I_J ($J=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) inférieurs. Il existe trois transitions laser utilisées avec les ions Nd^{3+} : vers $1,3 \mu\text{m}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), vers $1,06 \mu\text{m}$ (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) et vers 900 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$). Ces trois transitions, partant du même niveau émetteur, sont donc en compétition. Le rapport de branchement β_j (voir Chapitre I) permet de quantifier l'importance relative de ces transitions. C'est une grandeur qui traduit la probabilité de transition vers un niveau terminal j donnée rapportée à la somme des probabilités de transition vers tous les niveaux terminaux j potentiels. Nous chercherons à travailler sur la transition vers le niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ (laser de type trois niveaux) autour de 900 nm . Nous privilégierons donc, dans notre choix, un matériau dans lequel le rapport de branchement $\beta_{9/2}$ est élevé. Le Tableau 2 donne une estimation des valeurs classiques des rapports de branchement pour l'ion néodyme dans des matrices de type oxyde.

Tableau 2. Rapports de branchement β pour l'ion néodyme dans des matrices oxydes. D'après A. Kaminskii^[13].

| Transition | β |
|--|----------|
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | < 1% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | ~ 10% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | 40 à 60% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 30 à 50% |

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que certaines spécifications en matière de longueurs d'onde, de puissance laser, *etc...* vont également orienter notre choix du matériau laser.

Afin d'obtenir *in fine* une radiation bleue, il est nécessaire de réaliser une conversion de fréquence. Essentiellement deux types de conversion de fréquence vont retenir notre attention : la somme et le doublage de fréquence.

Le doublage de fréquence à l'aide d'un cristal non linéaire permet d'obtenir une radiation de longueur d'onde moitié de la radiation fondamentale. C'est une solution que nous retiendrons par exemple pour le stockage optique de l'information. Dans ce but, nous recherchons la plus courte longueur d'onde possible avec les ions Nd^{3+} , à savoir vers 900 nm . Il s'agit d'un vrai challenge car l'obtention d'un effet laser sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, donc dans un schéma quasi-trois niveaux n'est jamais simple et le plus souvent, les longueurs d'onde laser des ions Nd^{3+} se situent entre 910 et 950 nm . Plus généralement, la somme de fréquence de $h\nu_1$ et $h\nu_2$ permet d'obtenir $h\nu_3$ telle que $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$. Comme le montre la Figure 4, la génération d'une radiation à $\lambda_3 = 488 \text{ nm}$ (longueur d'onde d'un laser à argon ionisé) peut être obtenue par somme de fréquence d'une radiation à $\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ (par exemple avec un laser YAG:Nd ou

YVO₄:Nd) et d'une radiation à $\lambda_2 = 901$ nm. Un de nos objectifs sera donc de trouver un matériau dans lequel l'ion Nd³⁺ présente une transition laser proche de 901 nm.

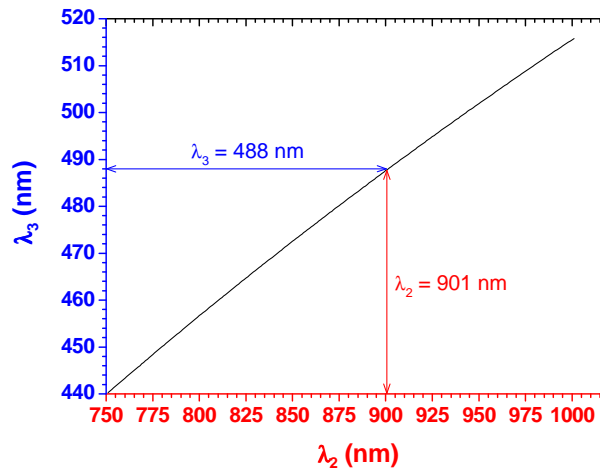


Figure 4. Longueur d'onde λ_3 générée par la somme de fréquence de λ_2 et de $\lambda_1 = 1064$ nm.

2 Critères de choix des cristaux dopés néodyme

Pour réaliser un laser émettant autour de 900 nm, nous allons utiliser des matériaux activés par l'ion Nd³⁺. Ainsi, un des premiers critères examinés sera la possibilité d'insertion des ions Nd³⁺ dans la matrice hôte. Pour cela, nous pouvons comparer les rayons ioniques. Comme le montre le Tableau 3, le néodyme peut substituer des terres rares optiquement inactives dans le domaine spectral qui nous intéresse (Y³⁺, La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺) ou encore des ions alcalino-terreux (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺). Toutefois dans ce dernier cas, une compensation de charge s'impose.

Tableau 3. Rayons ioniques en coordination 8 dans les oxydes du néodyme et des ions (lanthanides et alcalino-terreux) qu'il est susceptible de substituer. D'après R. D. Shannon [14].

| Ion | Sc ³⁺ | Lu ³⁺ | Y ³⁺ | Gd ³⁺ | Nd ³⁺ | La ³⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| R _i (Å) | 0,87 | 0,98 | 1,02 | 1,05 | 1,11 | 1,16 | 1,12 | 1,26 | 1,42 |

Afin de limiter les problèmes de croissance cristalline, nous restreignons notre étude à des matériaux présentant un comportement congruent à la fusion. Ainsi, la technique de cristallogenèse de choix sera la méthode de tirage de Czochralski.

2.1 Propriétés spectroscopiques

Le choix du matériau laser, hôte de l'ion néodyme, est critique pour ses propriétés spectroscopiques. Il va permettre notamment d'agir sur la longueur d'onde laser et sur les sections efficaces d'absorption et d'émission. Le rapport de branchement vers le niveau terminal de l'émission laser sera aussi une donnée importante à considérer, tout comme le temps de vie du niveau émetteur.

2.1.1 Longueur d'onde d'émission laser

L'émission laser que nous souhaitons observer a lieu entre le niveau $^4F_{3/2}$ et le niveau fondamental $^4I_{9/2}$ des ions néodyme. Nous avons mentionné précédemment qu'une longueur d'onde laser voisine de 900 nm voire inférieure serait très appréciable. Une telle longueur d'onde se situe dans la fourchette basse des longueurs d'onde laser observables avec l'ion Nd^{3+} , cela nous incite à rechercher des matériaux dans lesquels la longueur d'onde laser sera plutôt plus courte que la moyenne, *i.e.* des matériaux dans lesquelles l'écart énergétique entre le niveau émetteur et le niveau terminal sera grand.

Pour orienter notre choix de matériau, il convient de revenir sur les différents facteurs influençant la position des niveaux électroniques de l'ion Nd^{3+} . Ainsi que le schématise la Figure 5, l'écart énergétique entre les niveaux 4F_J et 4I_J est, entre autres, dû à la répulsion interélectronique (H_{E-E})^[15,16]. Pour observer un écart (●) important, il conviendra de choisir une matrice à caractère plutôt ionique, ou autrement dit présentant un effet néphélauxétique faible. L'effet néphélauxétique croît dans l'ordre suivant :

fluorures ~ oxydes < chlorures < bromures < sulfures

Nous préférons donc des matrices de type oxyde ou fluorure, et plus particulièrement des oxydes pour des raisons de facilité de synthèse et de savoir-faire entre autres.

En outre, au sein d'une famille d'oxydes, l'effet néphélauxétique a, en général, tendance à croître lorsque la distance Nd – O diminue. Nous essaierons donc de privilégier des matrices pour lesquelles la distance Nd – O (et donc corrélativement la coordinence) est élevée^[17].

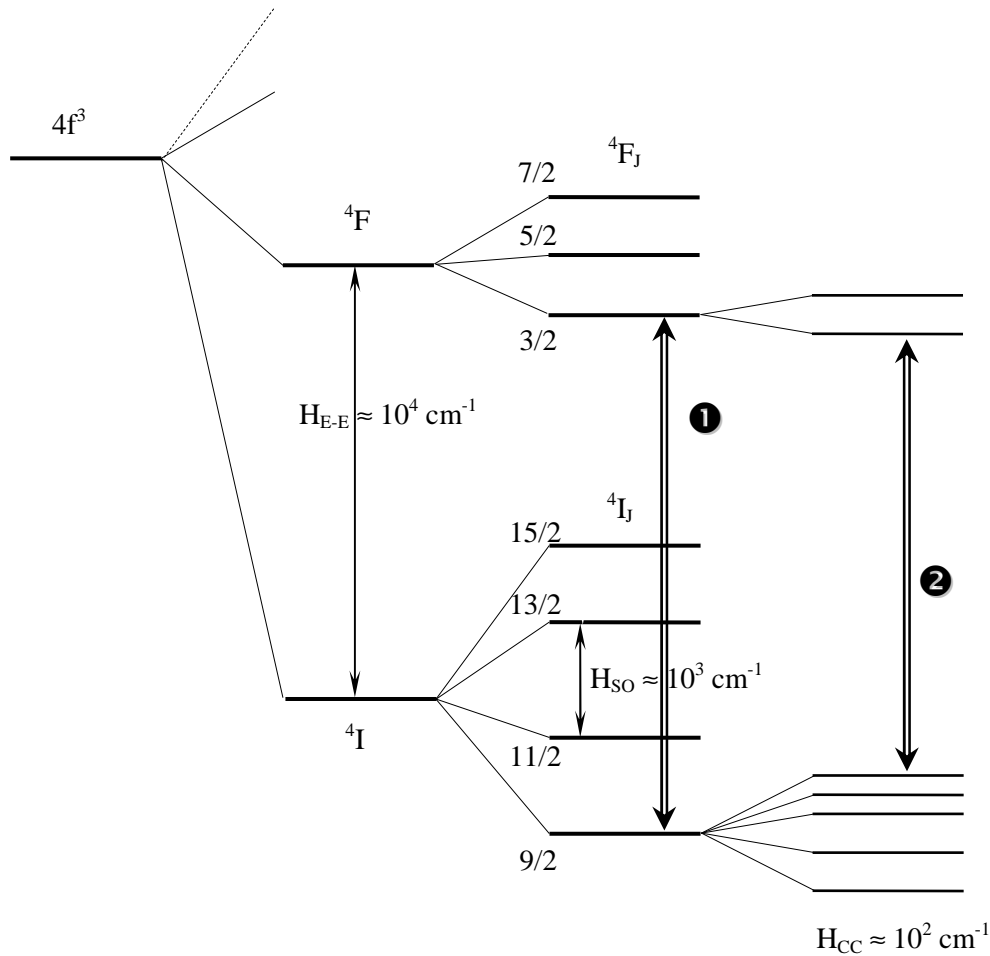


Figure 5. Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} sous l'effet des différentes composantes de l'hamiltonien.

Par ailleurs, les multiplets $^{2S+1}L_J$ sont dégénérés et cette dégénérescence est partiellement levée par le champ cristallin (H_{CC}). L'écart énergétique (②) entre le principal niveau laser émetteur (sous-niveau Stark le plus bas de $^4F_{3/2}$) et le niveau terminal de l'émission laser le plus souvent mis en jeu (sous-niveau Stark le plus haut du fondamental $^4I_{9/2}$) sera d'autant plus grand que l'éclatement du niveau fondamental sera faible. Ce critère impose de s'orienter vers des matrices pour lesquelles la force du champ cristallin ressenti par les ions Nd^{3+} est faible. Toutefois, le multiplet fondamental est thermiquement peuplé à température ambiante : le niveau terminal de l'émission laser sera donc d'autant moins peuplé (et l'inversion de population et l'effet laser seront d'autant plus faciles à observer) que l'éclatement de ce multiplet fondamental sera grand. Nous devons nous satisfaire d'un compromis et rechercher des matrices dans lesquelles le champ cristallin ressenti par l'ion Nd^{3+} sera modéré.

2.1.2 Rapport de branchement

Le rapport de branchement β (défini au Chapitre I dans le §1.1) vers le niveau fondamental $^4I_{9/2}$ est également une donnée à considérer lors du choix de notre matériau laser. Toutefois, ce n'est pas une grandeur toujours disponible dans la littérature. A. Kaminskii ^[13] a défini un paramètre X, appelé paramètre de qualité spectroscopique, selon :

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad \text{Eq. 2-1}$$

où les facteurs Ω_i représentent les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt (voir annexes). L'émission vers le niveau $^4I_{9/2}$ est principalement en compétition avec l'émission vers le niveau $^4I_{11/2}$ (Tableau 2). Or, le rapport de branchement $\beta_{9/2}$ croît avec le paramètre X alors que $\beta_{11/2}$ décroît pour X croissant (Figure 6) ; ils sont sensiblement égaux pour $X \sim 1,2$, d'après le modèle de Kaminskii ^[13].

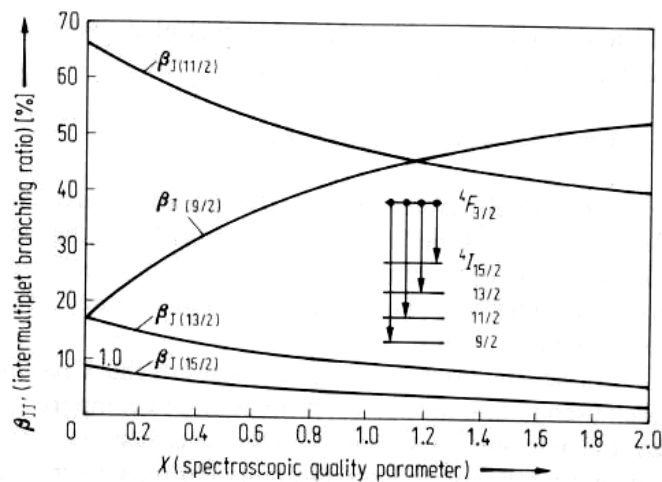


Figure 6. Evolution des rapports de branchement en fonction du paramètre de qualité spectroscopique X. D'après A. Kaminskii [13].

Grâce aux nombreux résultats d'analyses de Judd-Ofelt publiés dans la littérature, nous pourrions orienter de cette manière notre choix de matériau, en gardant toutefois à l'esprit que les erreurs dans l'analyse de Judd-Ofelt peuvent facilement atteindre 10%.

2.2 Propriétés thermiques

Dans le schéma laser envisagé, les ions Nd^{3+} seront pompés vers 800 nm et l'émission laser sera observée autour de 900 nm. Le défaut quantique $\eta_Q = 1 - \frac{\lambda_{pompe}}{\lambda_{laser}}$ sera donc voisin de

11%. L'échauffement du matériau laser pourra être important, en particulier pour des puissances incidentes élevées.

Un cristal présentant une bonne conductivité thermique (typiquement $\kappa > 3-4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et éventuellement de faibles coefficients d'expansion thermique, sera un bon candidat afin de limiter les effets délétères de lentilles thermiques, par exemple.

2.3 Bilan sur le choix des matériaux

Le Tableau 4 récapitule les propriétés précédemment évoquées pour des matériaux dits de référence en matière de laser à base de néodyme (YAG, GdVO₄) ainsi que pour un certain nombre de matériaux à potentiel pour l'application laser que nous envisageons. Peu de références bibliographiques mentionnent un effet laser sur la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ des ions Nd³⁺ en dehors des matrices telles que le YAG ou GdVO₄. C'est pourquoi les longueurs d'onde laser potentielles indiquées dans le Tableau 4 sont parfois déduites de spectres fluorescence ou de diagramme de niveaux d'énergie.

Nous retiendrons, entre autres pour notre étude, l'ASL qui présente une faible longueur d'onde laser potentielle (900 nm), une bonne conductivité thermique ($5,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), un rapport de branchement élevé vers ${}^4\text{I}_{9/2}$ (45%), un grand éclatement du multiplet fondamental (553 cm^{-1}) et un temps de vie long (380 μs). Dans ce travail, nous avons aussi envisagé des matrices de type scheelite comme CaWO₄ ou CaMoO₄, mélilite comme SrLaGa₃O₇ ou aluminate comme CaGdAlO₄ qui sont aussi intéressantes tant du point de vue des conductivités thermiques que des rapports de branchement. Les temps de vie dans ces matrices, compris dans une fourchette de 100 à 250 μs , sont compatibles avec l'observation d'un effet laser vers 900 nm.

Tableau 4. Caractéristiques des monocristaux orientant le choix du matériau laser. Les distances données correspondent aux distances cristallographiques moyennes entre l'ion substitué par le néodyme et ses voisins oxygène. L'astérisque (*) indique que la longueur d'onde laser mentionnée est déduite de spectres de fluorescence et/ou des diagrammes des niveaux d'énergie.

| Cristal | Coordinnence | Distance moyenne (Å) | λ_{laser} (nm) | $\Delta E(^4I_{9/2})$ (cm ⁻¹) | $X = \Omega_4 / \Omega_6$ | $\beta_{9/2} / \beta_{11/2}$ | τ (µs) | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Réf. |
|--|--------------|----------------------|-------------------------------|---|---------------------------|------------------------------|-------------|--|-------------|
| YAG Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 8 | 2,33 | 946 | 857 | 0,54 | 30 / 56 | 250 | 11,1 | [13,18] |
| GVO GdVO ₄ | 8 | 2,40 | 912 | 409 | 1,0 | 43 / 47 | 100 | 11,7 | [13,19] |
| YAP YAlO ₃ | 8 | 2,38 | 930 | 671 | 0,8 | 28 / 58 | 180 | 6,9 // b 7,2 // a | [13,18, 19] |
| SLGM SrLaGa ₃ O ₇ | 8 | 2,66 | - | 389 | 1,0 | - / 45 | 245 | 4,1 | [20,21] |
| CWO CaWO ₄ | 8 | 2,46 | 914,8* | 475 | 1,07 | - / 45 | 180 | 3,0 | [13,20] |
| CMO CaMoO ₄ | 8 | 2,46 | 914,5* | 458 | 1,2 | 45 / 45 | 135 | 3,9 | [20,22, 23] |
| CALGO CaGdAlO ₄ | 9 | 2,52 | - | - | - | - | - | 6,9 // a 6,3 // c | [19,24] |
| LGO LaGaO ₃ | 12 | 2,76 | 918* | 537 | 1,25 | 50 / 43 | 225 | - | [25] |
| ASL Sr _{1-x} La _x Mg _x Al _{12-x} O ₁₉ | 12 | 2,74 | 900 | 553 | 0,95 | 45 / 45 | 380 | 5,7 | [26,27] |
| GdCOB GdCa ₄ O(BO ₃) ₃ | 6 | 2,35 | 936 | 662 | 1,74 | 52 / 41 | 98 | 2,0 | [18,28] |

3 Matrices aluminates ABAIO₄ et gallates ABGa₃O₇

Les matrices aluminates ABAIO₄ (A = Ca, Sr – B = Y, Ln) et les matrices gallates ABGa₃O₇ (A = Ca, Sr – B = Y, Ln) ont retenu notre attention pour plusieurs raisons. Du point de vue de l'élaboration, ce sont des cristaux qui présentent une cristallogénèse assez aisée [21,24,29-36] par la méthode de Czochralski. Du point de vue spectroscopique, les ions néodyme montrent des sections efficaces d'absorption élevées autour de 800 nm ainsi que des bandes larges [20,21,35,36]. Ces matériaux semblent donc bien adaptés à un futur pompage par diode laser. Les aluminates ABAIO₄ ont également l'avantage d'une conductivité thermique élevée [19,29,31] comme indiqué dans le Tableau 4.

Ces deux types de matrice cristallisent dans le système quadratique : selon le groupe d'espace I 4/mmm pour ABAIO₄ (Z = 2) et selon P-42₁m pour ABGa₃O₇ (Z = 2). La structure cristalline des aluminates ABAIO₄ fait apparaître un site en coordinnence 9 pour les ions alcalino-terreux A et lanthanides B et des sites octaédriques pour les cations Al³⁺. La distance moyenne B – O (et donc la distance Nd – O attendue) est voisine de 2,52 Å. Dans la structure des gallates ABGa₃O₇, les ions alcalino-terreux A et lanthanides B présentent une

coordination de 8, les cations Ga^{3+} occupant quant à eux deux types de sites tétraédriques. Dans ce cas, la distance moyenne B – O (la distance Nd – O attendue) est voisine de 2,65 Å.

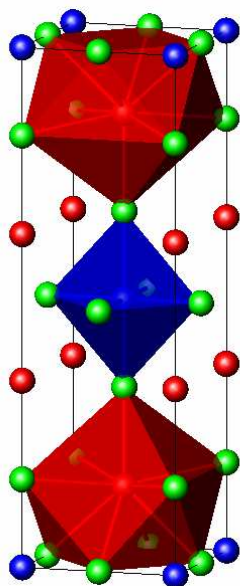


Figure 7. Maille élémentaire d'un aluminat ABAIO_4 . Les polyèdres de coordination des terres rares B et des alcalino-terreux A sont en rouge, les octaèdres des aluminiums en bleu.

c ↑

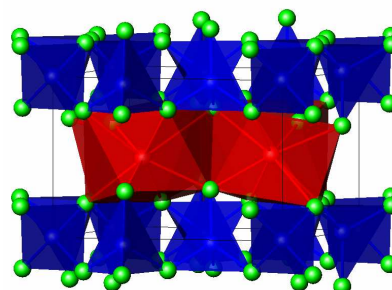


Figure 8. Maille élémentaire d'un aluminat ABGa_3O_7 . Les polyèdres de coordination des terres rares B et des alcalino-terreux A sont en rouge, les tétraèdres des galliums en bleu.

3.1 Croissance cristalline

Les charges sont préparées par réaction à l'état solide : les réactifs sont mélangés, broyés, compactés puis subissent un traitement thermique. Les alcalino-terreux A (Ca, Sr) sont introduits sous forme de carbonates ACO_3 (99,95%), les terres rares Ln sous forme de sesquioxides Ln_2O_3 (99,99%)¹. Les oxydes Al_2O_3 et Ga_2O_3 (99,999%) permettent d'apporter l'aluminium et le gallium nécessaires. Conséquent à la volatilité du gallium, nous introduisons un excès de 2% massiques par rapport à la stœchiométrie lors de la préparation des charges de gallates. Le frittage réactif est effectué à 1500°C pendant 24h pour les aluminates ABAIO_4 et à 1400°C pendant 24h pour les gallates ABGa_3O_7 .

3.1.1 Cristallogénèse par fusion de zone

La croissance cristalline par fusion de zone a permis de réaliser plusieurs monocristaux des familles ABAIO_4 et ABGa_3O_7 afin d'évaluer la faisabilité de la cristallogénèse de ces matériaux ainsi que leurs propriétés spectroscopiques, notamment en émission.

Ainsi, ont été élaborés :

- $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd}$ 3% (CALGO:Nd), $\text{SrGdAlO}_4:\text{Nd}$ 3%, $\text{BaLaAlO}_4:\text{Nd}$ 3%
- $\text{CaGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ 3%, $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ 2% (SGGM:Nd)

¹ Les oxydes La_2O_3 et Nd_2O_3 , hygroscopiques, sont déshydratés à 1000°C préalablement à la pesée.

Le tirage de ces cristaux a été effectué à 3 mm/h, avec des rotations en sens contraire à 30 tr.min^{-1} , l'atmosphère étant de l'air. Plusieurs constats s'imposent :

- Pour les matrices de type ABAIO_4 , la croissance est plutôt aisée. Nonobstant quelques fractures dans les cristaux, ils sont transparents. Seuls les composés au baryum se distinguent par une très mauvaise qualité cristalline et une faible transparence des échantillons obtenus.
- Pour les matrices de type ménilite ABGa_3O_7 , les monocristaux obtenus sont de qualité moyenne, avec quelques bulles présentes dans le matériau.

Remarque :

Afin d'observer et de comprendre les évolutions des positions des niveaux d'énergie des ions néodyme dans ces matrices, nous avons tenté la croissance de matériaux du type AGdAl_3O_7 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) dans les mêmes conditions que précédemment. Ces études ont révélé que ni la réaction à l'état solide, ni la croissance par fusion de zone ne permettait d'obtenir la bonne phase : la composition AGdAl_3O_7 se décompose en pérovskite GdAlO_3 et en aluminate AA_2O_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$).

3.1.2 Cristallogénèse par la méthode de Czochralski

3.1.2.1 Aluminate ABAIO_4

Parmi les divers aluminates ABAIO_4 obtenus par fusion de zone, nous avons remarqué une faible évolution des propriétés spectroscopiques. Ainsi, le choix du cristal que nous souhaitons privilégier fait intervenir d'autres critères, notamment la conductivité thermique ainsi que son anisotropie. Des études précédentes ^[19,29] ont montré que CaGdAlO_4 était un membre de cette famille présentant un bon compromis entre conductivité thermique élevée et faible anisotropie (Tableau 5).

Tableau 5. Quelques propriétés thermiques de composés ABMO_4 .

| | T_F (°C) | Fusion | α_c (K^{-1}) | α_a (K^{-1}) | $\kappa_{/c}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | $\kappa_{/a}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | Réf. |
|--------------------|---------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|------|
| CaGdAlO_4 | 1830 | Congruente | $16,2.10^{-6}$ | $10,1.10^{-6}$ | 6,3 | 6,9 | [19] |
| SrLaAlO_4 | 1650 | Congruente | $17,1.10^{-6}$ | $7,55.10^{-6}$ | 1,170 | 7,078 | [29] |
| SrLaGaO_4 | 1520 | Congruente | $18,9.10^{-6}$ | $10,05.10^{-6}$ | 4,215 | 3,297 | [29] |

La température de fusion de CaGdAlO_4 se situant autour de 1830°C , la croissance par la méthode de Czochralski aura lieu dans un creuset en iridium ($h = 50 \text{ mm} - \varnothing = 50 \text{ mm}$) sous atmosphère d'azote. Les principaux paramètres du tirage sont résumés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Paramètres du tirage de $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Nd } 3\%$.

| Cristal | $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Nd } 3\%$ | |
|-----------------|---|----------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 20 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 30 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 1 |
| Tête | Demi-angle | 25° |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 1 |
| Corps | Longueur (mm) | 75 |
| | Diamètre (mm) | 23 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 30 |
| | V_{crist} (mm.h^{-1}) | 1 |
| Germe | Nature | Tige Ir |
| | Orientation | - |
| Refroidissement | Durée : 72h | $\sim -25^\circ\text{C/h}$ |

Figure 9. Cristal de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd } 3\%$, brut d'élaboration.Figure 10. Cristal de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd } 3\%$, après recuit réducteur sous atmosphère Ar/H_2 à 1000°C .

Le cristal obtenu présente des centres colorés lui conférant une couleur orangée (Figure 9). Ces centres, connus pour se manifester dans ces matrices ^[19,20,29,37], peuvent être blanchis par un recuit réducteur. Après 24h à 1000°C dans une atmosphère Ar/H_2 (10% H_2 vol.), le cristal reprend la couleur bleue – violette caractéristique des ions néodyme (Figure 10).

Le diagramme de diffraction des rayons X montre que la phase est pure et nous pouvons alors calculer les paramètres de maille. L'affinement conduit aux valeurs récapitulées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Données cristallographiques.

| | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Référence |
|-------------------------------------|-----------|-----------|---------------------|---------------|
| CaGdAlO_4 pur | 3,663 | 12,01 | 161,15 | JCPDS 24-0192 |
| $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Nd } 3\%$ | 3,6618(8) | 11,992(4) | 160,809(7) | Ce travail |

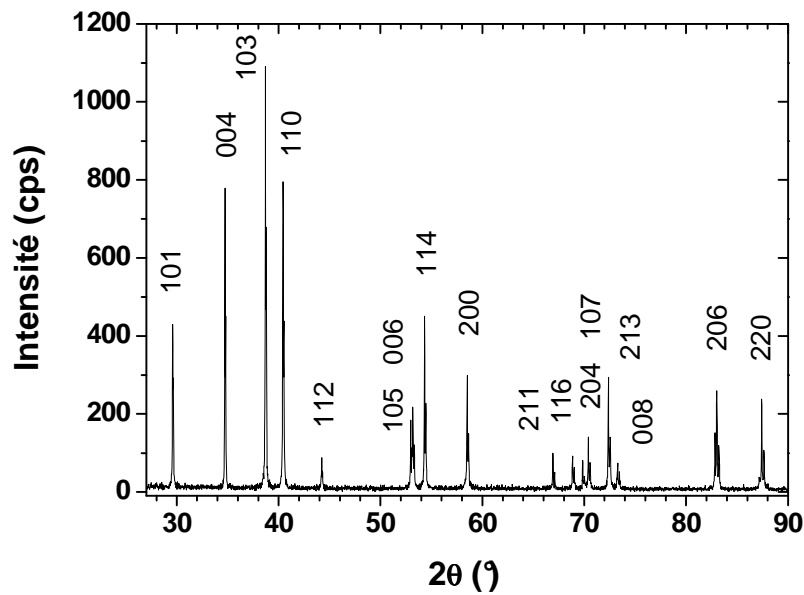


Figure 11. Diffractogramme sur poudre de $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Nd } 3\%$ (anticathode Co).

3.1.2.2 Gallate ABGa_3O_7

Nous disposons déjà d'échantillons de $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7:\text{Nd } 2\%$ (SLGM) élaboré précédemment au CEA Grenoble ^[20]. Nous orientons donc notre choix vers $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd } 2\%$, le changement de terre rare dans la matrice hôte étant susceptible de modifier les propriétés spectroscopiques et laser de l'ion néodyme. L'élaboration par la méthode de Czochralski a lieu dans un creuset d'iridium ($T_F(\text{SGGM}) = 1600^\circ\text{C}$) sous atmosphère d'azote. Les principaux paramètres du tirage sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 8. Paramètres du tirage de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7 : \text{Nd } 2\%$.

| Crystal | $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7 : \text{Nd } 2\%$ | |
|-----------------|--|----------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 8 |
| | Diamètre (mm) | 6 |
| | Rotation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$) | 20 |
| | $V_{\text{crist}} (\text{mm}.\text{h}^{-1})$ | 0,8 |
| Tête | Demi-angle | 25° |
| | $V_{\text{crist}} (\text{mm}.\text{h}^{-1})$ | 0,7 |
| Corps | Longueur (mm) | 54 |
| | Diamètre (mm) | 23 |
| | Rotation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$) | 20 |
| | $V_{\text{crist}} (\text{mm}.\text{h}^{-1})$ | 0,7 |
| Germe | Nature | SGGM : Nd 4% |
| | Orientation | <i>c</i> |
| Refroidissement | Durée : 70h | $\sim -23^\circ\text{C/h}$ |



Figure 12. Cristal SrGdGa₃O₇:Nd 2%.

Nous obtenons des monocristaux de grande taille et de bonne qualité optique (Figure 12). Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 13) montre que la phase est pure et nous pouvons alors calculer les paramètres de maille. Nous aboutissons aux valeurs récapitulées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Données cristallographiques.

| | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Référence |
|---|-----------|-----------|---------------------|---------------|
| SrGdGa ₃ O ₇ pur | 7,965 | 5,236 | 332,24 | JCPDS 50-1835 |
| SrGdGa ₃ O ₇ :Nd 2% | 7,9675(3) | 5,2557(2) | 333,64(2) | Ce travail |

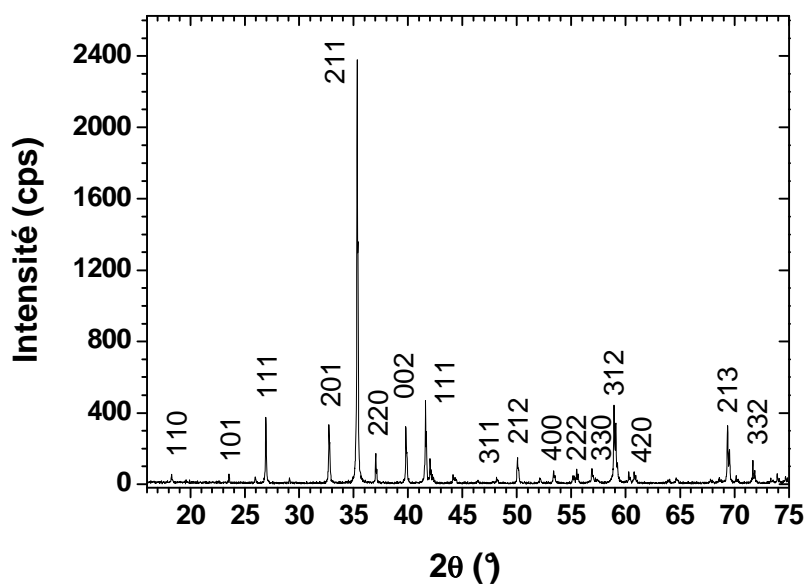


Figure 13. Diffractogramme sur poudre de SrGdGa₃O₇ : Nd 2% (anticathode Co).

3.2 Propriétés optiques

La description structurale de ces matrices du type $ABAIO_4$ et $ABGa_3O_7$ montre que le site occupé par l'ion néodyme fait l'objet d'un certain désordre dû à l'occupation statistique de ce site par des cations alcalino-terreux ou lanthanides. Nous nous attendons donc sur les spectres optiques à observer les effets de ce désordre d'occupation.

3.2.1 Absorption

Les spectres d'absorption sont enregistrés sur des échantillons orientés : les faces polies sont du type (101), permettant ainsi d'obtenir des spectres en lumière polarisée (σ et π). Les épaisseurs des échantillons sont respectivement 4,16 mm pour $CaGdAlO_4:Nd$ 3% et 9,5 mm pour $SrGdGa_3O_7:Nd$ 2%.

Les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$ qui serviront au pompage optique autour de 800 nm sont étudiées en lumière polarisée. Il apparaît que les différences entre polarisations π et σ sont assez ténues pour la matrice CALGO ainsi que le montre la Figure 14, alors qu'il existe un facteur deux environ en faveur de la polarisation σ pour la matrice SGGM (Figure 15). Pour les deux cristaux (CALGO et SGGM), les sections efficaces d'absorption autour de 800 nm atteignent un maximum voisin de $5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ (Tableau 10). D'autre part, au voisinage de la longueur d'onde laser potentielle les Figure 16 et Figure 17 montrent que l'absorption reste modeste ($\sigma_{\text{abs}} \sim 1-1,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$).

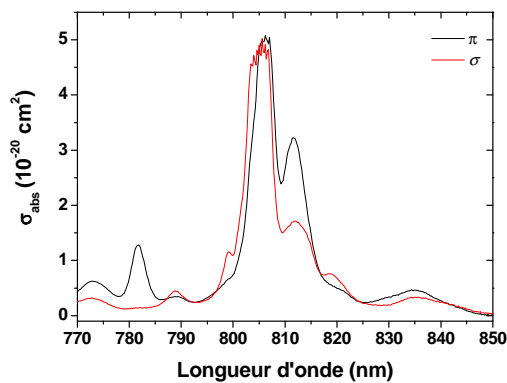


Figure 14. Section efficace d'absorption en lumière polarisée autour de 800 nm de $CaGdAlO_4:Nd$ 3%.

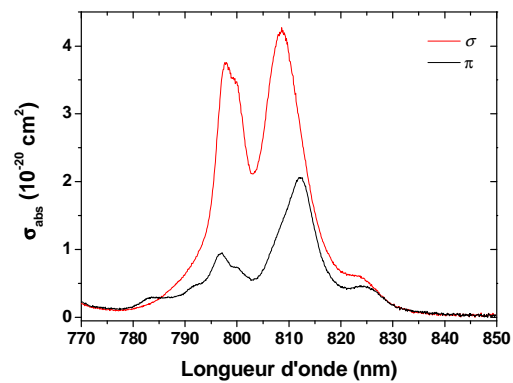
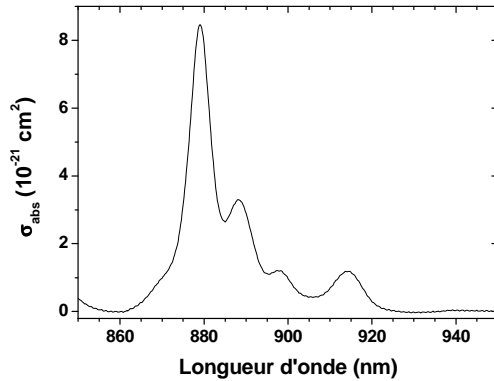
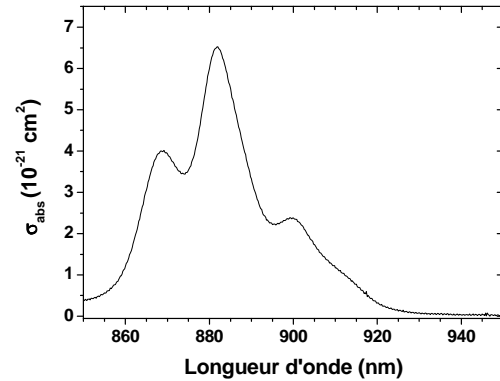


Figure 15. Section efficace d'absorption en lumière polarisée autour de 800 nm de $SrGdGa_3O_7:Nd$ 2%.

Tableau 10. Sections efficaces d'absorption en lumière polarisée dans CaGdAlO₄ et SrGdGa₃O₇. Les valeurs correspondent aux valeurs maximales sur les deux principales bandes autour de 800 nm.

| Cristal | Polarisation π | | | | Polarisation σ | | | |
|------------------------------------|---------------------|--|---------------------|--|-----------------------|--|---------------------|--|
| | λ_1 (nm) | $\sigma_{\text{abs } 1}$ (cm ²) | λ_2 (nm) | $\sigma_{\text{abs } 2}$ (cm ²) | λ_1 (nm) | $\sigma_{\text{abs } 1}$ (cm ²) | λ_2 (nm) | $\sigma_{\text{abs } 2}$ (cm ²) |
| CaGdAlO ₄ | 806,2 | 5,07.10 ⁻²⁰ | 811,6 | 3,22.10 ⁻²⁰ | 805,6 | 5,02.10 ⁻²⁰ | 812,0 | 1,71.10 ⁻²⁰ |
| SrGdGa ₃ O ₇ | 797,1 | 0,95.10 ⁻²⁰ | 812,2 | 2,06.10 ⁻²⁰ | 797,9 | 3,76.10 ⁻²⁰ | 808,6 | 4,27.10 ⁻²⁰ |


Figure 16. Section efficace d'absorption autour de 900 nm de CaGdAlO₄:Nd 3% (lumière non polarisée pour un cristal orienté (101)).

Figure 17. Section efficace d'absorption autour de 900 nm de SrGdGa₃O₇:Nd 2% (lumière non polarisée pour un cristal orienté (101)).

3.2.2 Analyse de Judd-Ofelt

Grâce aux aires sous les transitions en absorption, il est possible de calculer les forces d'oscillateurs qui permettent alors d'accéder aux paramètres d'intensité de Judd-Ofelt Ω_i (cf. annexes). Les paramètres d'intensités Ω_i obtenus sont présentés dans le Tableau 11. Nous remarquerons que le rapport $X = \Omega_4 / \Omega_6$, corrélé au rapport de branchement vers le niveau $^4I_{9/2}$ (cf. §2.1.2) est proche de 1. Les rapports de branchement issus de cette analyse sont également utiles pour le calcul des sections efficaces d'émission selon la méthode Füchtbauer-Ladenburg (cf. annexes).

Tableau 11. Paramètres d'intensité de Judd-Ofelt Ω_i .

| | $\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $X = \Omega_4 / \Omega_6$ |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| CaGdAlO ₄ | 2,37 | 5,22 | 6,15 | 0,85 |
| SrGdGa ₃ O ₇ ^[38] | 2,94 | 6,33 | 6,96 | 0,91 |

Les probabilités de transition $A_{3/2 J}$ sont calculées à partir des valeurs des paramètres Ω_i , puis ensuite les rapports de branchement $\beta_{3/2 J}$ (Tableau 12). Le rapport de branchement vers le multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ reste inférieur à celui du multiplet $^4I_{11/2}$ mais les valeurs sont honorables ($\sim 42\%$), supérieures à celle observée dans le YAG (30%).

Tableau 12. Probabilités de transition et rapport de branchement pour l'ion néodyme.

| Transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ | CaGdAlO ₄ | | SrGdGa ₃ O ₇ ^[38] | |
|---|---------------------------------------|------------------------|--|------------------------|
| | A _{3/2,J} (s ⁻¹) | β _{3/2,J} (%) | A _{3/2,J} (s ⁻¹) | β _{3/2,J} (%) |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 14 | 0,2% | 33 | 0,5% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | 610 | 10,7% | 600 | 9,2% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | 2700 | 47,2% | 3164 | 48,2% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 2400 | 41,9% | 2764 | 42,1% |

Tableau 13. Temps de vie radiatif de l'ion Nd³⁺.

| | CaGdAlO ₄ | SrGdGa ₃ O ₇ ^[38] |
|-----------------------|----------------------|--|
| τ _{rad} (μs) | 170 | 152 |

3.2.3 Fluorescence

Les échantillons sont excités autour de 808 nm. Les spectres de fluorescence, comme les spectres d'absorption, présentent des raies plutôt larges : nous attribuerons ce phénomène au désordre existant dans la structure cristalline avec l'occupation aléatoire des sites cationiques par les cations alcalino-terreux et lanthanides.

La comparaison des spectres de fluorescence autour de 900 nm et de 1,06 μm présentés sur les Figure 18 et Figure 19 permet d'avoir une idée des rapports de branchement respectifs vers les niveaux ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4I_{11/2}$ de part l'évolution de leurs intensités respectives. Il semble que le rapport de branchement vers le niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ soit plus élevé dans la matrice SGGM que dans la matrice CALGO. Cette observation est confirmée par les analyses de Judd-Ofelt précédentes.

De nouveau, les spectres de fluorescence en lumière polarisée vers le niveau ${}^4I_{9/2}$, présentés Figure 20 et Figure 21, montrent assez peu de différences entre les polarisations π et σ. Ce comportement en absorption et en émission nous incitera donc à utiliser des échantillons taillés selon l'axe *c* pour les tests laser : ainsi, le plan d'entrée (001) sera isotrope d'un point de vue optique et thermique.

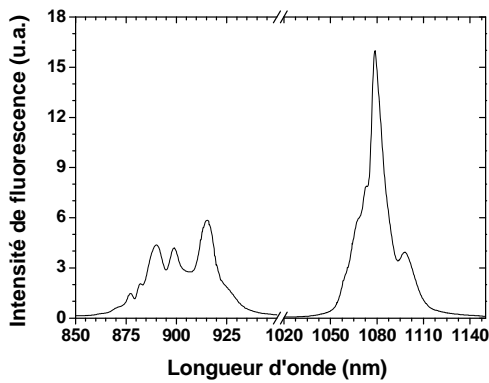


Figure 18. Spectre de fluorescence en lumière non polarisée de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd}$.

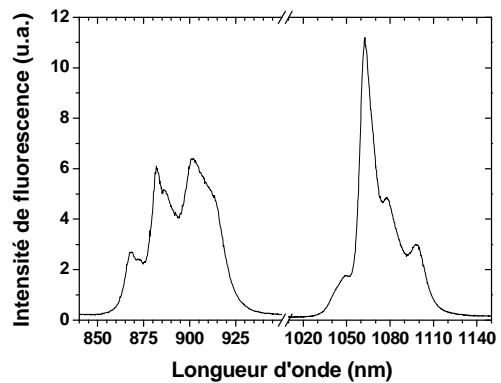


Figure 19. Spectre de fluorescence en lumière non polarisée de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$.

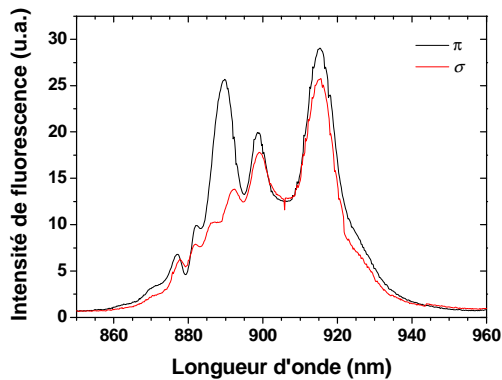


Figure 20. Spectre de fluorescence en lumière polarisée de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd}$.

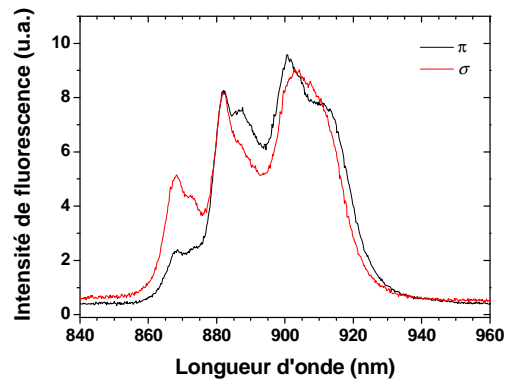


Figure 21. Spectre de fluorescence en lumière polarisée de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$.

3.2.4 Section efficace de gain

Le calcul des sections efficaces de gain (cf. Chapitre I §1.5.3 et annexes) permet de visualiser les longueurs d'onde laser potentielles sur la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Ainsi, dans la matrice CaGdAlO_4 (Figure 22), l'ion néodyme est susceptible de montrer un effet laser à 915 nm. En revanche, dans la matrice $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (Figure 23), les bandes sont plus larges, et une plage d'accordabilité apparaît. L'effet laser « naturel » pourra être attendu à 911 nm où la section efficace de gain présente un petit maximum.

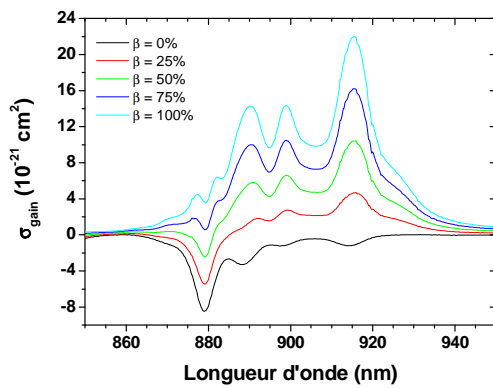


Figure 22. Section efficace de gain de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd}$ 3% pour différentes valeurs du taux d'inversion de population β .

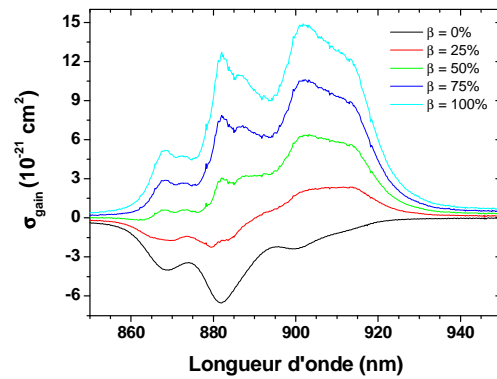


Figure 23. Section efficace de gain de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ 2% pour différentes valeurs du taux d'inversion de population β .

3.2.5 Dynamique de fluorescence

Les échantillons sont, de nouveau, excités autour de 808 nm. La détection de la fluorescence à 1,06 μm permet d'éviter des phénomènes de réabsorption qui pourraient modifier artificiellement le temps de vie mesuré.

Les courbes présentées ci-dessous montrent que le temps de vie vaut 91 μs dans la matrice CALGO (Figure 24) et 246 μs dans la matrice SGGM (Figure 25). Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées par N. Faure ^[20] qui mentionne un temps de vie voisin de 100 μs dans les matrices ABAIO_4 et voisin de 250 μs dans les mélilites du type ABGa_3O_7 . Ainsi pour l'application laser envisagée, le temps de vie voisin de 100 μs dans les matrices ABAIO_4 paraît un peu court. En revanche, dans les mélilites ABGa_3O_7 , le temps de vie du néodyme est proche de celui observé dans le YAG et tout à fait compatible avec l'effet laser souhaité.

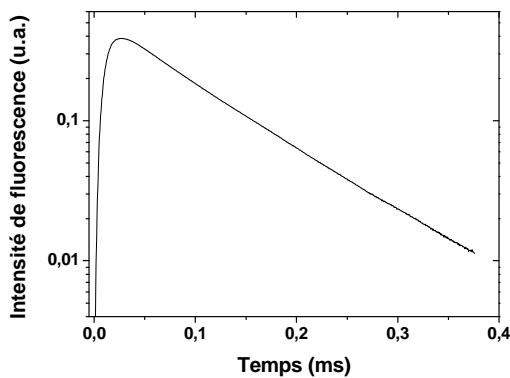


Figure 24. Déclin de fluorescence de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd}$ 3% (excitation 805 nm – $\tau = 91 \mu\text{s}$).

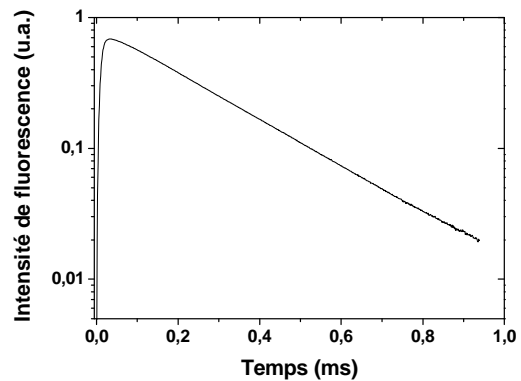


Figure 25. Déclin de fluorescence de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ 2% (excitation 808 nm – $\tau = 246 \mu\text{s}$).

3.2.6 Diagramme des niveaux d'énergie

L'acquisition des spectres d'absorption et de fluorescence à basse température permet d'accéder aux positions des niveaux énergétiques. Le Tableau 14 résume ces valeurs. On remarquera, entre autres, l'éclatement du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ plutôt faible (340 – 390 cm^{-1}) dans les mélilites ABGa_3O_7 . Cela pourra rendre l'inversion de population plus délicate à obtenir dans le cadre des expériences laser de part la population thermique non négligeable du niveau terminal de l'émission laser ($\sim 15\%$ de la population du doublet de Kramers fondamental).

Tableau 14. Niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} dans quelques matrices de type ABAlO_4 et ABGa_3O_7 .

| | CaGdAlO₄ | SrGdGa₃O₇ | SrLaGa₃O₇ |
|------------------------|----------------------------|--|--|
| $^4F_{3/2}$ | 11514 | 11537 | 11529 |
| | 11375 | 11351 | 11351 |
| $\Delta E(^4F_{3/2})$ | 139 | 186 | 178 |
| $^4I_{15/2}$ | 6496 | 6300 | |
| | 6290 | 6283 | |
| | 6233 | 6195 | |
| | 6161 | 6091 | |
| | 6054 | 6030 | |
| | 5926 | 5910 | |
| | 5904 | 5890 | |
| $\Delta E(^4I_{15/2})$ | 688 | 475 | |
| $^4I_{13/2}$ | 4355 | 4527 | |
| | 4218 | 4473 | |
| | 4151 | 4455 | |
| | 4090 | 4240 | |
| | 4028 | 4210 | |
| | 3976 | - | |
| | 3933 | - | |
| $\Delta E(^4I_{13/2})$ | 422 | >317 | |
| $^4I_{11/2}$ | 2267 | 2187 | 2224 |
| | 2123 | 2171 | 2109 |
| | 2090 | 2105 | 2057 |
| | 2039 | 2047 | 1997 |
| | 2007 | 1940 | 1978 |
| | 1935 | 1915 | 1926 |
| $\Delta E(^4I_{11/2})$ | 332 | 272 | 298 |
| $^4I_{9/2}$ | 471 | 342 | 389 |
| | 444 | 317 | 309 |
| | 239 | 221 | 239 |
| | 132 | 51 | 68 |
| $\Delta E(^4I_{9/2})$ | 471 | 342 | 389 |

4 Tungstates et molybdates de structure scheelite AMO_4

Les tungstates et molybdates que nous allons présenter sont du type AMO_4 où A est un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) et M un métal de transition hexavalent (Mo, W). Ces matériaux sont déjà bien connus : ils permettent de réaliser du décalage Raman ^[39,41-46] et $CaWO_4$ fut le premier matériau dans lequel un effet laser fut observé avec l'ion néodyme ^[12]. La cristallogénèse est bien maîtrisée, du moins pour les composés au calcium et au strontium ; cela nous permettra de nous concentrer sur l'étude des propriétés spectroscopiques.

4.1 Description structurale

Ces tungstates et molybdates AMO_4 présentent une structure de type scheelite. Ils cristallisent dans le système quadratique selon le groupe d'espace $I 4_1/a$. La Figure 26 représente une maille élémentaire d'un composé de structure scheelite. Les ions Mo^{6+} et W^{6+} occupent des sites tétraédriques réguliers, les tétraèdres étant isolés les uns des autres. Les ions alcalino-terreux, quant à eux, présentent une coordination de 8, les premiers voisins oxygène forment ainsi un cube distordu avec deux distances A – O distinctes (symétrie ponctuelle S_4).

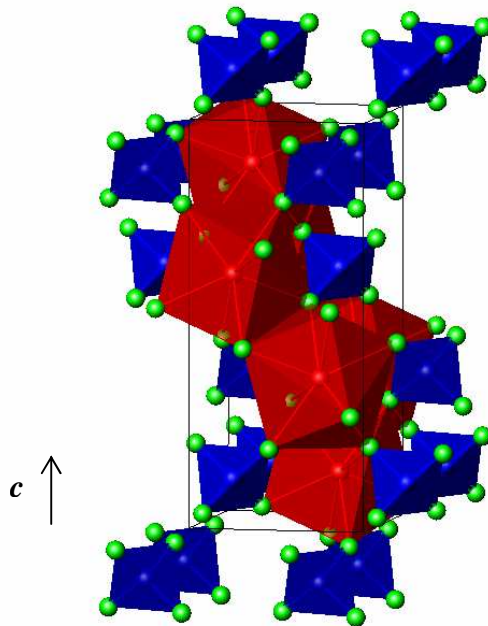


Figure 26. Structure cristalline des scheelites AMO_4 . Les polyèdres de coordination des ions de transition M sont en bleu et ceux des alcalino-terreux A en rouge.

Des ions néodyme Nd^{3+} peuvent être insérés dans cette structure en substitution des ions alcalino-terreux A^{2+} . Ils occupent alors les sites en coordination 8. Il n'y a, *a priori*, qu'un seul site d'accueil pour les ions Nd^{3+} dans cette structure : c'est un point positif pour les applications laser que nous envisageons (stabilité de la longueur d'onde notamment).

Cependant, substituer un ion divalent par un ion trivalent génère un problème de neutralité électrique du cristal, qui peut se résoudre de trois manières différentes :

- Par compensation de charge avec un ion alcalin, qui vient lui aussi occuper le site de l'alcalino-terreux.



- Par compensation de charge avec un ion pentavalent, par exemple du niobium, qui va occuper le site du molybdène ou du tungstène.



- Sans compensation de charge. La neutralité électrique est alors obtenue par un mécanisme de lacunes, préférentiellement dans le site du cation alcalino-terreux. Néanmoins, nous pouvons nous attendre à une limite plus faible de solution solide bien que probablement supérieure aux taux de dopage envisagés.

Dans la série des composés du calcium au baryum, l'environnement de l'alcalino-terreux et donc du néodyme, est *a priori* considérablement modifié, notamment en ce qui concerne les distances interatomiques. En conséquence, nous attendons une variation notable des propriétés spectroscopiques de l'ion néodyme et en particulier la longueur d'onde laser potentielle.

Afin de disposer de données précises sur les distances interatomiques, les diffractogrammes de rayons X sur poudre des cristaux de tungstates AWO_4 que nous avons élaborés (cf. plus bas §4.3) ont fait l'objet d'un affinement par la méthode de Rietveld utilisant le programme Fullprof (cf. annexes). Pour cela, les diffractogrammes (Figure 27) ont été enregistrés sur une période longue entre $2\theta = 19^\circ$ et 129° avec un temps de mesure par pas de 21 s. Comme le montre les facteurs de mérite (Tableau 15), les affinements sont de qualité satisfaisante. Seul $CaWO_4$ présente un facteur R_{Bragg} un peu élevé (8,0) en raison d'un léger problème de statistique de mesure.

Tableau 15. Facteurs de mérite des affinements par la méthode de Rietveld dans les scheelites.

| Cristal | R Bragg | RF | χ^2 | Rp | Rwp | Rexp |
|----------|---------|-----|----------|------|------|------|
| $CaWO_4$ | 8,0 | 4,7 | 3,4 | 14,1 | 16,9 | 9,5 |
| $SrWO_4$ | 5,0 | 3,9 | 2,7 | 12,0 | 15,4 | 9,5 |
| $BaWO_4$ | 5,3 | 3,3 | 1,8 | 13,0 | 16,4 | 12,5 |

Les paramètres de maille (Tableau 16) évoluent de manière croissante avec la taille de l'alcalino-terreux. Le rapport c/a évolue légèrement, traduisant une petite élongation de la maille selon l'axe c en passant du tungstate de calcium au tungstate de baryum.

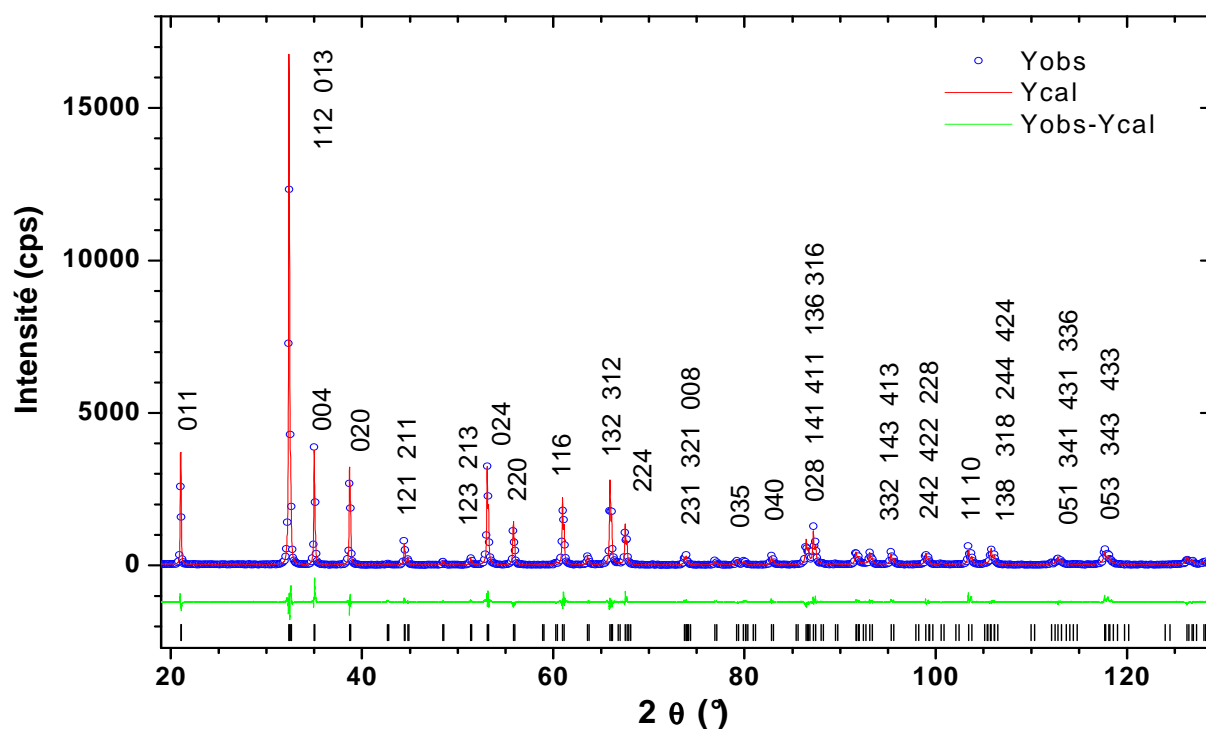


Figure 27. Diffractogrammes expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de $\text{SrWO}_4\text{:Nd,Na}$.

Tableau 16. Paramètres de maille des scheelites obtenus après affinement par la méthode de Rietveld.

| Cristal | a (Å) | c (Å) | c / a | V (Å ³) | Réf. |
|-----------------|------------|--------------|-------|---------------------|------------|
| CaWO_4 | 5,24475(3) | 11,37606 (8) | 2,17 | 312,926 (3) | Ce travail |
| SrWO_4 | 5,41657(4) | 11,9450(1) | 2,21 | 350,458(5) | Ce travail |
| BaWO_4 | 5,61470(6) | 12,7188(1) | 2,26 | 400,959(7) | Ce travail |

Les ions alcalino-terreux ainsi que le molybdène ou le tungstène occupent des positions particulières. Ainsi, seuls les trois paramètres de position des oxygènes et les facteurs de déplacements atomiques peuvent être affinés (Tableau 17 et Tableau 18).

Tableau 17. Positions atomiques dans les scheelites.

| Cristal | Atome | x | y | z |
|-----------------|-------|----------|-----------|-----------|
| CaWO_4 | Ca | 0 | 0,25 | 0,625 |
| | W | 0 | 0,25 | 0,125 |
| | O | 0,153(1) | 0,0015(8) | 0,7985(4) |
| SrWO_4 | Sr | 0 | 0,25 | 0,625 |
| | W | 0 | 0,25 | 0,125 |
| | O | 0,148(1) | 0,0090(8) | 0,8165(4) |
| BaWO_4 | Ba | 0 | 0,25 | 0,625 |
| | W | 0 | 0,25 | 0,125 |
| | O | 0,139(1) | -0,002(1) | 0,8164(5) |

Tableau 18. Facteurs de déplacements atomiques B calculés pour les éléments des scheelites.

| AWO ₄ | B anisotrope W ($\times 10^4$) | | | B anisotrope A ($\times 10^4$) | | | B isotrope (Å^2) |
|-------------------|----------------------------------|-------|---------|----------------------------------|--------|--------|-----------------------------|
| | B11 | B22 | B33 | B11 | B22 | B33 | O |
| CaWO ₄ | 41(2) | 41(2) | -0,5(7) | 104(9) | 104(9) | 20(3) | 0,9(1) |
| SrWO ₄ | 62(2) | 62(2) | -7(6) | 176(5) | 176(5) | -10(1) | 1,5(2) |
| BaWO ₄ | 74(4) | 74(4) | -7(1) | 210(6) | 210(6) | -3(2) | 0,8(3) |

Ces positions permettent de calculer les distances interatomiques (Tableau 19), en particulier les distances alcalino-terreux – oxygène que nous pourrions comparer par la suite avec les distances néodyme – oxygène obtenues en EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Dans cette structure, la première couche de coordination des cations alcalino-terreux est constituée de huit oxygènes. La seconde couche (premiers cations voisins) comprend huit tungstènes et quatre alcalino-terreux. Nous remarquons que les distances alcalino-terreux – oxygène augmentent fortement, en accord avec l'évolution des rayons ioniques (Tableau 3) ainsi que la distorsion dans cette première couche de coordination du tungstate de calcium au tungstate de baryum (Tableau 19).

Tableau 19. Distances interatomiques dans les scheelites. Les données en italique correspondent aux distances moyennes ; les chiffres entre parenthèses sont les écart-types s'appliquant sur la dernière décimale

| AWO ₄ | A – O (Å) | A – W (Å) | A – A (Å) | W – O (Å) |
|-------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|
| CaWO ₄ | 2,407(5) | 3,709 | 3,869 | 1,762(5) |
| | 2,506(5) | 3,869 | | |
| | <i>2,456</i> | <i>3,789</i> | | |
| SrWO ₄ | 2,411(5) | 3,830 | 4,031 | 1,762(5) |
| | 2,753(5) | 4,031 | | |
| | <i>2,582</i> | <i>3,930</i> | | |
| BaWO ₄ | 2,580(6) | 3,970 | 4,242 | 1,762(6) |
| | 2,923(6) | 4,242 | | |
| | <i>2,751</i> | <i>4,106</i> | | |

4.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques qui retiennent notre attention sont essentiellement la conductivité thermique et les coefficients d'expansion thermique. Ces données sont particulièrement intéressantes tant au niveau de la cristallogénèse (gradients thermiques acceptables par les cristaux) que des expériences laser (échauffement, lentilles thermiques).

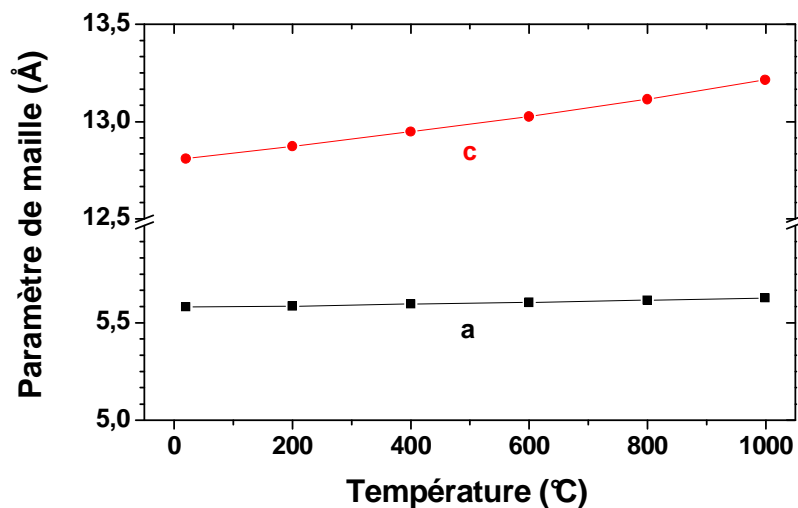
La littérature mentionne quelques conductivités thermiques, rappelées dans le Tableau 20 : pour les scheelites AMO₄, elles sont moyennes et voisines de $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tableau 20. Conductivité thermiques des scheelites.

| Cristal | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Réf. |
|--------------------|---|------|
| CaWO ₄ | 3,0 | [20] |
| CaMoO ₄ | 3,9 | [47] |
| SrWO ₄ | 3,0 | [42] |
| BaWO ₄ | 2,32 // <i>a</i> et 2,26 // <i>c</i> | [48] |
| BaWO ₄ | 3,0 | [42] |

En revanche, les coefficients d'expansion thermique ont été déterminés grâce à l'acquisition de diffractogrammes de rayons X sur poudre en température (de 20°C jusqu'à 1000°C)² en collaboration avec l'équipe de cristalochimie du solide du LCMCP (G. Wallez et J.-P. Souron de l'UMR7574, Université Paris VI). En effet, ces diffractogrammes permettent d'accéder aux paramètres de maille *a* et *c* en fonction de la température (Figure 28). Ils sont reliés aux coefficients d'expansion thermique α_i par la relation :

$$\alpha_a = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p \quad \alpha_c = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_p$$

Figure 28. Evolution des paramètres de maille de BaMoO₄ : Nd, K (1,5%) en fonction de la température.

Les coefficients d'expansion thermique mesurés (Tableau 21) sont plutôt élevés et surtout anisotropes, et ce d'autant plus que l'alcalino-terreux est gros (rapport α_c/α_a croissant). Sachant cela, il faudra redoubler de précautions et notamment assurer une bonne isolation thermique lors de la croissance cristalline de molybdate ou de tungstate de baryum.

² Le dispositif de chauffage est un ruban de platine sur lequel la poudre est déposée.

Tableau 21. Coefficients d'expansion thermique mesurés dans les scheelites.

| Cristal | α_a (K ⁻¹) | α_c (K ⁻¹) | α_c / α_a | $\alpha_v / 3$ (K ⁻¹) | Réf. |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------|
| CaMoO ₄ | 14,2.10 ⁻⁶ | 23,5.10 ⁻⁶ | 1,65 | 13,1.10 ⁻⁶ | Ce travail |
| SrMoO ₄ | 8,9.10 ⁻⁶ | 24,1.10 ⁻⁶ | 2,71 | 12,7.10 ⁻⁶ | Ce travail |
| BaMoO ₄ | 8,5.10 ⁻⁶ | 32,0.10 ⁻⁶ | 3,76 | 13,8.10 ⁻⁶ | Ce travail |
| SrWO ₄ | 11,4.10 ⁻⁶ | 23,8.10 ⁻⁶ | 2,09 | 12,2.10 ⁻⁶ | Ce travail |
| BaWO ₄ | 10,9.10 ⁻⁶ | 35,4.10 ⁻⁶ | 3,25 | - | [48] |
| BaWO ₄ | 8,5.10 ⁻⁶ | 31,2.10 ⁻⁶ | 3,67 | - | [49] |

4.3 Croissance cristalline

Avant de réaliser la croissance cristalline, la charge nécessaire est préparée par réaction à l'état solide. L'oxyde de molybdène MoO₃ ou de tungstène WO₃ (98%) est mélangé au carbonate d'alcalino-terreux CaCO₃, SrCO₃ ou BaCO₃ (99,95%). Le dopage est assuré par l'introduction d'oxyde de néodyme Nd₂O₃, préalablement déshydraté, et la compensation de charge par les carbonates d'alcalin Na₂CO₃ (pour CaMoO₄ ou SrMoO₄) ou K₂CO₃ (pour BaMoO₄). Les températures de fusion des scheelites à synthétiser sont comprises entre 1445°C et 1580°C (Tableau 22). Les poudres mélangées et compactées subissent un traitement thermique de réaction à l'état solide à 1000°C pendant 20h. La température du frittage réactif est volontairement maintenue relativement basse pour obvier à la volatilisation des oxydes de tungstène ou de molybdène : en particulier, la température de fusion de l'oxyde MoO₃ (T_F = 795°C) est très basse. On notera que les barreaux obtenus sont très friables, tout particulièrement les molybdates, ainsi que cela a déjà été remarqué par N. Faure lors de sa thèse au CEA [20].

Tableau 22. Températures de fusion des scheelites.

| | CaMoO ₄ | SrMoO ₄ | BaMoO ₄ | CaWO ₄ | SrWO ₄ | BaWO ₄ |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T _F (°C) | 1445 | 1457 | 1450 | 1580 | 1540 | 1475 |

4.3.1 Cristallogenèse par fusion de zone

La croissance par fusion de zone dans un four à concentration de rayonnements se révèle délicate avec les scheelites. En effet, seule la croissance des composés au calcium, CaMoO₄ et CaWO₄, s'est déroulée correctement : les barreaux de SrMoO₄ et BaWO₄ éclatent à l'approche de la zone chaude³ et il est très difficile d'amorcer la croissance. D'autre part, les barreaux de BaMoO₄ ne sont pas utilisables, ils sont trop friables après le frittage réactif. Notons également que le molybdène ne conserve pas son degré d'oxydation VI malgré une élaboration sous air : une réduction partielle des ions molybdène conduit à une couleur bleu foncée (Figure 29) du cristal qui disparaît lors d'un recuit sous oxygène (Figure 30).

³ Cet effet peut être, au moins en partie, attribué aux coefficients d'expansion thermique élevés des scheelites.



Figure 29. Photo du cristal CaMoO_4 : Nd, Na 1,5% (four à image) « brut de croissance ».



Figure 30. Photo du cristal CaMoO_4 : Nd, Na 1,5% (four à image) recuit sous oxygène.

Les cristaux de CaMoO_4 :Nd, Na et SrMoO_4 :Nd, Na serviront toutefois pour les caractérisations spectroscopiques présentées plus bas bien que l'obtention de cristaux de haute qualité optique passe par une croissance par la méthode de tirage de Czochralski.

4.3.2 Cristallogenèse par la méthode de Czochralski

La croissance de monocristaux par la méthode de Czochralski devrait résoudre les problèmes de gradients thermiques trop élevés comme ceux observés en fusion de zone. Les températures de fusion de ces scheelites sont toutes inférieures à 1580°C (Tableau 22), l'élaboration pourra donc être envisagée dans des creusets en platine. L'utilisation du platine permet de travailler sous air, et ainsi de limiter les risques de réduction partielle des ions de transition.

La croissance des tungstates AWO_4 est plutôt aisée : des monocristaux de grande taille et de haute qualité optique sont obtenus, ainsi que le montrent les Figure 31 à Figure 33. Les principaux paramètres de tirage sont résumés dans le Tableau 24. L'anisotropie élevée des coefficients d'expansion thermique des scheelites à base de baryum (Tableau 21) nous a conduit à privilégier dans ce cas l'utilisation de germes orientés selon c . Un des rares écueils dans la croissance de ces scheelites concerne l'incorporation des ions néodyme : le coefficient de ségrégation est bien inférieur à 1 et diminue à mesure que le désaccord de taille entre le néodyme et l'alcalino-terreux substitué croît (Tableau 23). Ainsi, pour obtenir dans un cristal de BaWO_4 une concentration en néodyme voisine de 1,7% at., il faut préparer une charge contenant environ 10% at. en néodyme.

Tableau 23. Coefficient de ségrégation k des ions néodyme dans les scheelites.

| | CaWO_4 | SrWO_4 | BaWO_4 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| k_{Nd} | 0,4 | 0,3 | 0,17 |
| Réf. | [20] | [50] | Ce travail |

Les coefficients de ségrégation sont déterminés grâce à des analyses élémentaires réalisées sur des échantillons issus du cristal et du bain cristallisé dans le creuset. Ces analyses, réalisées au Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison, utilisent la technique de spectrométrie d'émission de plasma⁴.

Tableau 24. Paramètres des tirages de CaWO_4 , SrWO_4 et BaWO_4 .

| | | $\text{CaWO}_4\text{:Nd, Na}$ 2% - 461 Po | $\text{SrWO}_4\text{:Nd, Na}$ 4,5% - 462 Po | $\text{BaWO}_4\text{:Nd, K}$ 10% |
|-----------------|--------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| Affinage | Longueur (mm) | 6 | 6 | 10 |
| | Diamètre (mm) | 7 | 7 | 7 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 10 | 10 | 10 |
| | $V_{\text{cris}} (\text{mm.h}^{-1})$ | 0,8 | 0,8 | 0,5 |
| Tête | Demi-angle | 20° | 20° | 30° |
| | $V_{\text{cris}} (\text{mm.h}^{-1})$ | 0,8 | 0,8 | 0,5 |
| Corps | Longueur (mm) | 48 | 48 | 42 |
| | Diamètre (mm) | 27 | 27 | 16 |
| | Rotation (tr.min^{-1}) | 10 | 10 | 10 |
| | $V_{\text{cris}} (\text{mm.h}^{-1})$ | 0,8 | 0,8 | 0,5 |
| Germe | Nature | $\text{CaWO}_4\text{:Nd, Na}$ 2% | $\text{CaWO}_4\text{:Nd, Na}$ 2% | $\text{BaWO}_4\text{:Nd, K}$ 1,5% |
| | Orientation | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> |
| Refroidissement | | ~ -25°C/h | ~ -25°C/h | ~ -15°C/h |



Figure 31. Cristal $\text{CaWO}_4\text{:Nd, Na}$ (2%) élaboré par tirage Czochralski (diamètre : 27 mm).



Figure 32. Cristal $\text{SrWO}_4\text{:Nd, Na}$ (4,5%) élaboré par tirage Czochralski (diamètre : 27 mm).



Figure 33. Cristal de $\text{BaWO}_4\text{:Nd, K}$ (10%) élaboré par tirage Czochralski.

⁴ Cette technique consiste à dissoudre le matériau dans un mélange d'acides (acide perchlorique + acide nitrique). La solution est soumise à un champ électrique intense qui va ainsi créer un plasma dont l'émission lumineuse est analysée. L'intensité lumineuse aux longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément dosé est mesurée et comparée à celle émise par des solutions étalons. Seuls les cations sont ainsi dosés mais grâce à l'électroneutralité du matériau, la concentration en oxygène est déduite approximativement. La précision du dosage varie selon l'élément (d'autant plus précis que l'élément est lourd) mais elle est voisine de 5% en moyenne.

La croissance Czochralski des molybdates de calcium et de strontium n'a pas été envisagée dans cette étude, néanmoins, la littérature [22,23] ne mentionne pas de difficultés insurmontables pour CaMoO_4 . En revanche, nous nous sommes intéressés à la croissance du molybdate de baryum BaMoO_4 . Force est de constater qu'un obstacle se manifeste : les essais de croissance sont décevants, les cristaux sont systématiquement très fracturés. Or, on ne peut invoquer un montage réfractaire inadapté puisque BaMoO_4 et BaWO_4 présentent des propriétés thermiques voisines et la croissance de BaWO_4 ne pose pas de problème que nous n'ayons réussi à surmonter. Nous pouvons *a priori* envisager deux causes : un comportement non congruent à la fusion ou une transformation de phase à haute température.

Concernant une éventuelle non congruence, des croissances avec excès ou défaut d'oxyde molybdène ont été menées mais n'ont pas permis de faire évoluer la qualité des cristaux. Il semble donc que ce ne soit pas la cause de ces problèmes de croissance. Concernant une transformation de phase à haute température, nous devons remarquer que lors de l'acquisition des diagrammes de rayons X sur poudre en température, une telle transition n'a pas été mise en évidence entre la température ambiante et 1000°C . En outre, BaMoO_4 est le seul des six composés AMoO_4 pour lequel les diagrammes de phases publiés ne sont pas complets [51]. Néanmoins, aucune mention de transformation de phase n'est faite. C'est l'analyse thermique différentielle qui nous a permis de répondre à cette question comme le montre la Figure 34. En effet, une transformation de phase a effectivement lieu entre 1150°C et 1300°C . Des études par diffraction à très haute température seraient nécessaires pour préciser cette transformation de phase. La croissance de monocristaux de BaMoO_4 devra donc s'envisager par la méthode du flux [52], technique que nous n'avons pas cherché à mettre en œuvre dans le cadre de ce travail.

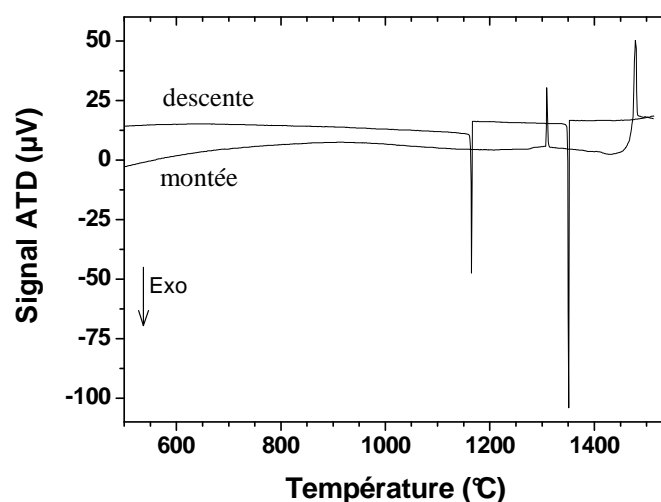


Figure 34. Thermogramme de $\text{BaMoO}_4:\text{Nd}$, K 1,5% (vitesse de montée et de descente de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.4 Etude de l'environnement local des ions néodyme

L'étude de l'environnement local d'un ion introduit en faibles quantités, comme le néodyme dans ces matrices laser, ne peut se faire que par l'intermédiaire d'un nombre limité de méthodes. Dans le cadre de cette thèse, nous retiendrons la résonance paramagnétique électronique (puisque l'ion Nd^{3+} est paramagnétique) et l'absorption des rayons X (EXAFS) qui ont été mises en œuvre afin de mieux comprendre l'origine des évolutions qui seront constatées plus loin (§4.5) par spectroscopie optique de nos matériaux.

4.4.1 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique doit nous permettre de vérifier que les ions néodyme s'insèrent effectivement sur le site attendu dans la structure, *i.e.* le site de l'alcalino-terreux. Ce site présente une symétrie axiale S_4 . Notons que la détection du signal RPE de l'ion Nd^{3+} impose de travailler à très basse température : l'ensemble des spectres présentés dans la suite a été enregistré à 10 K pour une puissance du rayonnement électromagnétique de 2 mW.

La simulation des spectres RPE sur poudre montre qu'une très large majorité des ions Nd^{3+} occupent effectivement ce site (Figure 35). Les spectres font également apparaître deux jeux de huit raies supplémentaires : il s'agit de la structure hyperfine due aux deux isotopes du néodyme de spin nucléaire non nul ($I=7/2$ pour ^{143}Nd et ^{145}Nd , d'abondances naturelles respectives 12,2% et 8,3% et de facteurs nucléaires respectifs $g_n = -0,3076$ et $g_n = -0,19$).

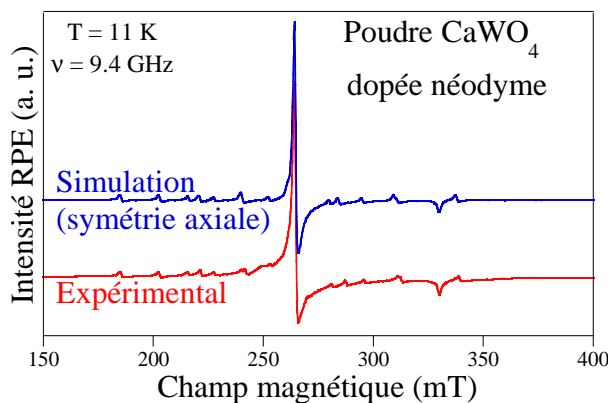


Figure 35. Spectre RPE sur poudre de l'ion néodyme dans CaWO_4 et sa simulation pour une symétrie axiale.

Nous pouvons mesurer les deux facteurs g , $g_{//}$ et g_{\perp} (Figure 36 et Figure 37), dont les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 25. Nous pouvons alors faire deux constats :

- Ces facteurs g évoluent très peu entre molybdates et tungstates, traduisant un environnement assez proche pour les ions néodyme dans ces deux types de matrices.

- Une forte évolution de ces facteurs g (surtout $g_{//}$) doit être relevée en fonction de la nature de l'ion alcalino-terreux substitué par l'ion néodyme. L'environnement des ions Nd^{3+} varie donc de manière assez conséquente entre les scheelites au calcium et les scheelites au baryum.

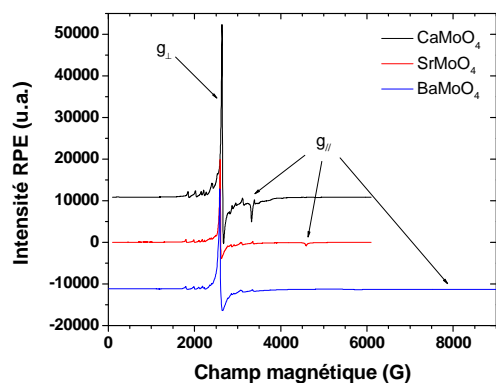
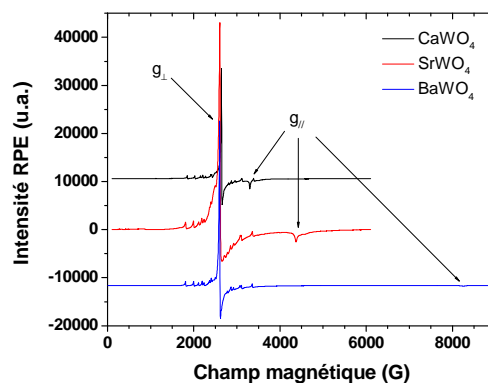

 Figure 36. Spectres RPE sur poudre des ions néodyme dans les scheelites AMoO_4 .

 Figure 37. Spectres RPE sur poudre des ions néodyme dans les scheelites AWO_4 .

 Tableau 25. Facteurs g du néodyme dans les scheelites AMoO_4 déterminés à partir des spectres de poudre.

| g | CaMoO_4 | SrMoO_4 | BaMoO_4 | CaWO_4 | SrWO_4 | BaWO_4 |
|-------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| g_{\perp} | 2,54 | 2,59 | 2,59 | 2,54 | 2,58 | 2,58 |
| $g_{//}$ | 2,02 | 1,46 | 0,79 | 2,04 | 1,54 | 0,81 |

Avec les cristaux de CaWO_4 et BaWO_4 dopés néodyme, nous avons réalisé des spectres RPE avec variations angulaires sur monocristal orienté. Les spectres RPE sur monocristal permettent notamment une détermination plus précise des facteurs g (il n'y a pas d'effet de moyenne dû à la présence de toutes les orientations des cristallites de la poudre). L'étude de ces spectres sur monocristal, présentés Figure 38 et Figure 39, permet d'en interpréter la quasi-totalité et conduit aux conclusions suivantes à la fois pour CaWO_4 et BaWO_4 :

- Présence d'une raie centrale générée par les isotopes pairs du néodyme dont le spin nucléaire est nul.
- Deux fois huit raies dues au couplage hyperfin avec les deux isotopes impairs à spin nucléaire non nul (^{143}Nd et ^{145}Nd).
- Quelques raies non attribuées autour de la raie centrale qui peuvent provenir d'ions néodyme en paires, en clusters diffus ou d'ions néodyme dans des sites distordus. L'analyse de l'intensité de ces signaux montre cependant que ce cas de figure ne représente qu'une proportion extrêmement limitée des ions néodyme et elle n'évolue pas de manière significative entre CaWO_4 et BaWO_4 . Dans ces deux matrices, l'ion Nd^{3+} occupe bien de façon largement majoritaire le site de symétrie axiale attendu en substitution de l'ion alcalino-terreux.

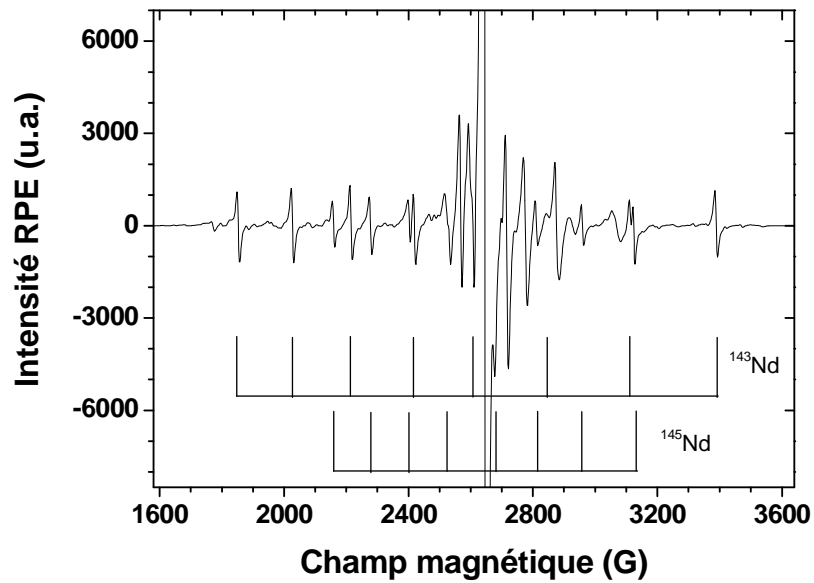


Figure 38. Spectre RPE de l'ion Nd^{3+} dans un monocristal orienté de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$ (2%) pour l'orientation correspondant à g_{\perp} (champ magnétique $B_0 \perp c$). Constantes de couplage hyperfin : $A_{\perp}({}^{143}\text{Nd}) = 222$ G et $A_{\perp}({}^{145}\text{Nd}) = 137$ G.

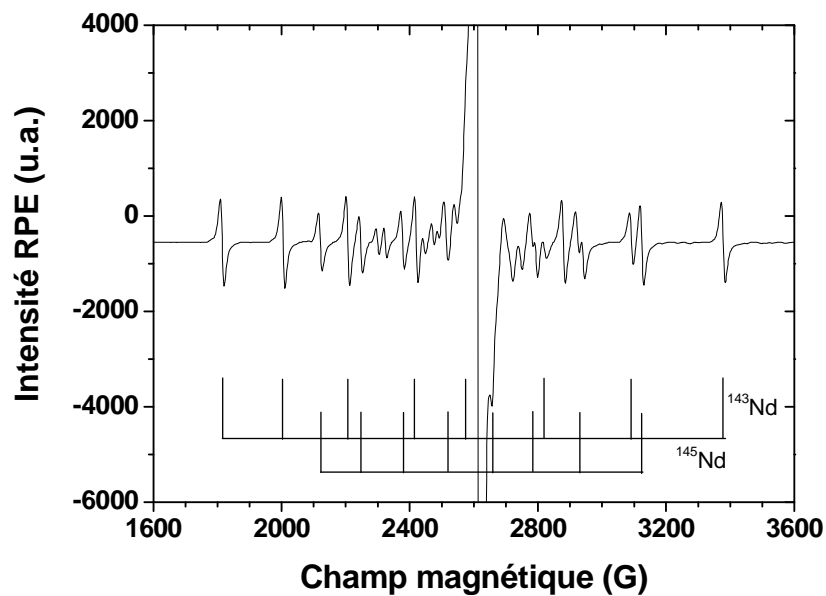


Figure 39. Spectre RPE de l'ion Nd^{3+} dans un monocristal orienté de $\text{BaWO}_4:\text{Nd}$ (1,5%) pour l'orientation correspondant à g_{\perp} (champ magnétique $B_0 \perp c$). Constantes de couplage hyperfin : $A_{\perp}({}^{143}\text{Nd}) = 226$ G et $A_{\perp}({}^{145}\text{Nd}) = 139,5$ G.

Lors des variations angulaires (Figure 40 et Figure 41), la position de la raie centrale évolue en conformité avec une symétrie axiale du site occupé par l'ion Nd^{3+} (évolution de la position du signal entre les valeurs de $g_{//}$ et g_{\perp} pour la variation angulaire dans le plan (a,c) et absence d'évolution dans le plan (a,b)), permettant ainsi une détermination plus précise que sur les spectres de poudre, notamment pour BaWO_4 (intensité faible du signal associé à $g_{//}$ sur le spectre de poudre). Les valeurs déterminées sont en très bon accord avec celles mesurées sur les spectres de poudre (Tableau 26) et confortent donc les déterminations précédentes.

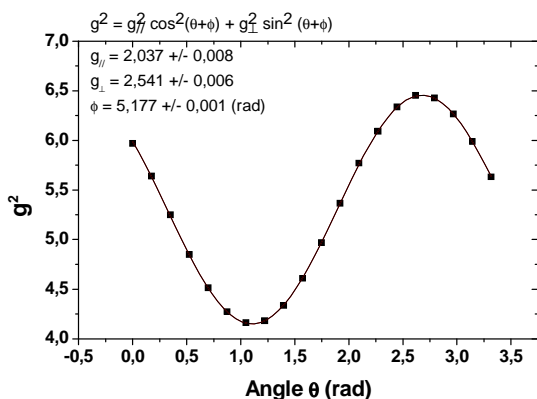


Figure 40. Evolution de g^2 avec l'angle θ pour le monocristal de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, Na 2%.

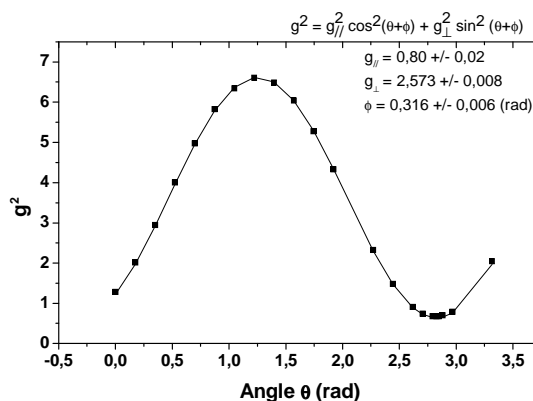


Figure 41. Evolution de g^2 avec l'angle θ pour le monocristal de $\text{BaWO}_4:\text{Nd}$, K 1,5%.

Tableau 26. Comparaison des facteurs g déterminés sur poudres et monocristaux.

| | $g_{//}$ | | g_{\perp} | |
|-----------------|----------|-------------|-------------|-------------|
| | Poudre | Monocristal | Poudre | Monocristal |
| CaWO_4 | 2,04 | 2,037 | 2,54 | 2,541 |
| BaWO_4 | 0,81 | 0,80 | 2,58 | 2,57 |

4.4.2 Absorption des rayons X (EXAFS)

Afin de compléter les informations obtenues grâce à l'étude RPE et notamment afin d'obtenir des informations sur les distances moyennes Nd – O de la première sphère de coordination, une étude par la technique d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure* – cf. annexes) a été menée. L'acquisition des spectres EXAFS a été réalisée sur la ligne XAS du synchrotron ANKA (Karlsruhe, Allemagne). Pour s'affranchir des effets de polarisation rencontrés avec les monocristaux, les échantillons ont été broyés en poudre, mélangés à de la cellulose et utilisés sous forme de pastilles. L'enregistrement des spectres à 10 K (grâce à un cryostat à hélium) permet de prévenir les effets liés à l'agitation thermique. Les concentrations en ions néodyme dans nos échantillons étant relativement faibles ($< 2.10^{20}$ ions. cm^{-3}), nous avons travaillé en mode de fluorescence.

Les spectres EXAFS ont été enregistrés au seuil L_3 du néodyme (6208 eV) pour les molybdates et tungstates de calcium et de strontium. Malheureusement, les spectres des

composés au baryum sont inexploitable à cause d'un recouvrement des raies de fluorescence du néodyme ($L_{\alpha 1} = 5228$ eV) par celles du baruym ($L_{\beta 3} = 4926$ eV), élément largement majoritaire dans la matrice.

Les résultats de nos simulations sont présentés de la Figure 42 à la Figure 49 : toutes les simulations sont effectuées de la même manière. Nous nous limiterons volontairement à l'exploitation de la première sphère de coordination, car la simulation de la deuxième sphère (composée de 8 ions de transitions (Mo ou W) et de 4 ions alcalino-terreux (Ca ou Sr) compris entre 3,8 Å et 4,1 Å, d'après les données de diffraction X) se révèle complexe.

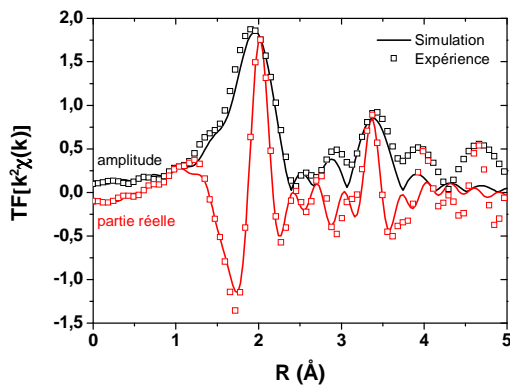


Figure 42. Transformée de Fourier du signal EXAFS de $\text{CaMoO}_4:\text{Nd,Na}$ - Fenêtre de simulation [1,3 ; 3,6Å] (amplitude en noir et partie réelle en rouge).

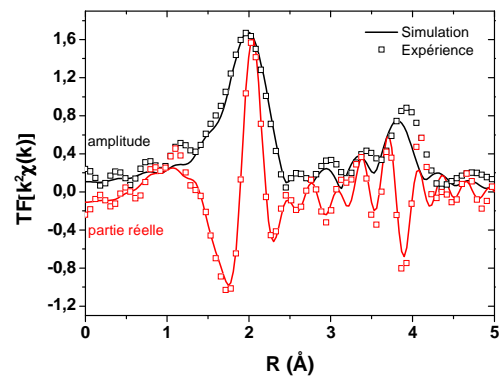


Figure 43. Transformée de Fourier du signal EXAFS de $\text{SrMoO}_4:\text{Nd,Na}$ - Fenêtre de simulation [1,3 ; 3,6Å] (amplitude en noir et partie réelle en rouge).

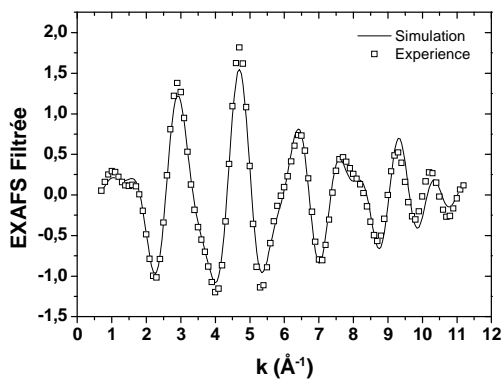


Figure 44. Spectre EXAFS filtré de $\text{CaMoO}_4:\text{Nd,Na}$.

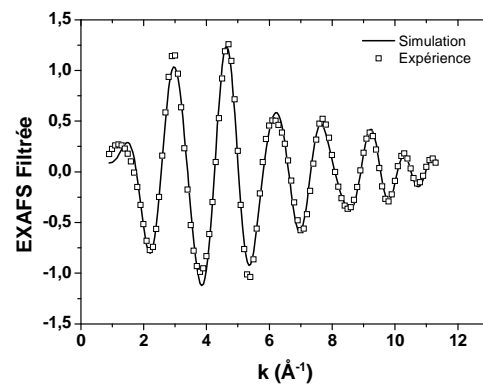


Figure 45. Spectre EXAFS filtré de $\text{SrMoO}_4:\text{Nd,Na}$.

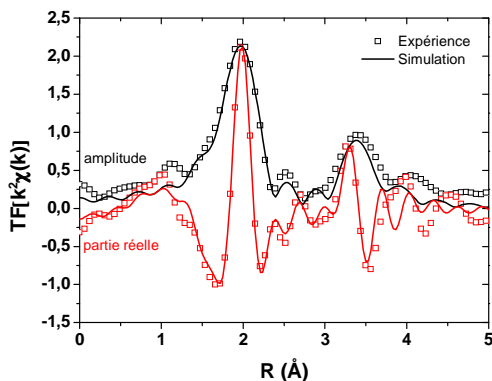


Figure 46. Transformée de Fourier du signal EXAFS de $\text{CaWO}_4:\text{Nd},\text{Na}$ - Fenêtre de simulation [1,3 ; 3,6Å] (amplitude en noir et partie réelle en rouge).

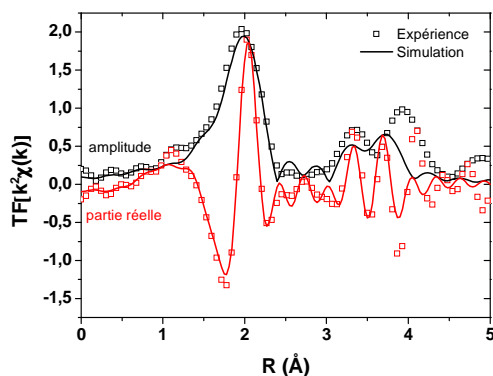


Figure 47. Transformée de Fourier du signal EXAFS de $\text{SrWO}_4:\text{Nd},\text{Na}$ - Fenêtre de simulation [1,3 ; 3,6Å] (amplitude en noir et partie réelle en rouge).

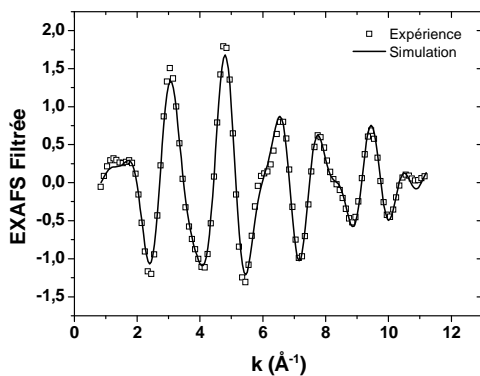


Figure 48. Spectre EXAFS filtré de $\text{CaWO}_4:\text{Nd},\text{Na}$.

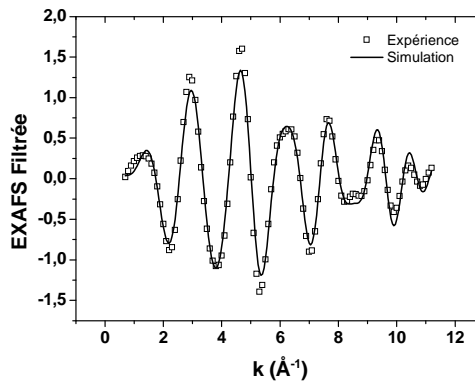


Figure 49. Spectre EXAFS filtré de $\text{SrWO}_4:\text{Nd},\text{Na}$.

Les résultats de la simulation concernant la première sphère de coordination permettent de vérifier que les ions néodyme occupent effectivement un site en coordinence 8 dans l'ensemble de ces matrices. En outre, ces spectres nous permettent d'accéder à la distance moyenne réelle Nd – O. Ces informations sont regroupées dans le Tableau 27 et représentées graphiquement sur la Figure 50. Nous constatons alors que la distance Nd – O augmente avec la taille de l'alcalino-terreux substitué par le néodyme. Toutefois, cette augmentation est plus faible que celle attendue d'après les distances A – O (A = Ca, Sr) obtenues par diffraction X, en se basant sur les affinements Rietveld que nous avons réalisés pour les tungstates et sur les résultats bibliographiques ^[53,54] pour les molybdates. En effet, en substitution du calcium, les distances Nd – O et Ca – O restent voisines ($\sim 2,46 \text{ \AA}$), alors qu'en substitution du strontium, la distance Nd – O est plus courte d'environ $0,1 \text{ \AA}$ que la distance Sr – O attendue. L'ion néodyme semble donc imposer en partie son environnement proche dans ces scheelites. Nous

pouvons nous attendre à ce que cette tendance se poursuive dans les tungstates et molybdates de baryum.

Tableau 27. Résultats des simulations EXAFS concernant la première sphère de coordination de l'ion Nd^{3+} dans les scheelites AMO_4 et comparaison aux données de diffraction des rayons X

| | Coordinnence de Nd^{3+} | EXAFS | | | DRX |
|------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------|
| | | Distance Nd – O (Å) | σ^2 (Å ²) | Résidus de simulation | Distance A – O (Å) |
| CaMoO_4 | 8 | 2,456(9) | 0,004(1) | 3,5% | 2,456 [53] |
| SrMoO_4 | 8 | 2,495(9) | 0,005(1) | 2,7% | 2,597 [54] |
| CaWO_4 | 8 | 2,439(9) | 0,003(1) | 2,6% | 2,456 [Ce travail] |
| SrWO_4 | 8 | 2,478(9) | 0,003(1) | 3,5% | 2,582 [Ce travail] |
| BaWO_4 | 8 | - | - | - | 2,751 [Ce travail] |

Toutes les valeurs des facteurs de Debye-Waller σ^2 issues de la simulation sont raisonnables et valident cette simulation. Nous ne remarquons pas d'évolution notable de ce facteur σ^2 d'une matrice à l'autre : l'ordre (ou le désordre) autour de l'ion Nd^{3+} que reflète ce paramètre n'évolue donc pas de manière significative.

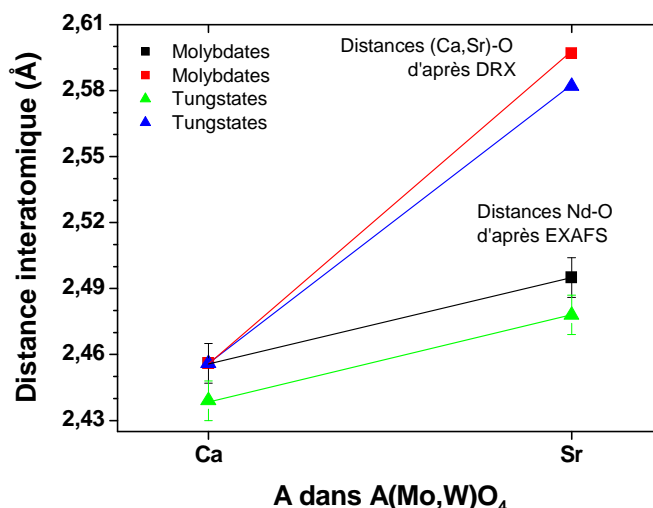


Figure 50. Distances interatomiques Nd-O et (Ca,Sr)-O dans les scheelites $(\text{Ca,Sr})(\text{Mo,W})\text{O}_4$ dopées par l'ion néodyme.

4.5 Propriétés optiques

Suite aux observations précédentes concernant l'environnement local des ions Nd^{3+} dans les matrices scheelites, nous nous attendons à remarquer des évolutions des propriétés optiques de ces ions dans les différentes scheelites étudiées.

4.5.1 Diagramme des niveaux d'énergie

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, autour de 430 nm (Tableau 30) enregistrée à froid (10 K) où seul le doublet de Kramers de plus basse énergie de l'état fondamental est ${}^4I_{9/2}$ peuplé. La dégénérescence de l'état ${}^2P_{1/2}$ n'étant pas levée par le champ cristallin, l'étude de cette transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ conduit à une seule raie à froid par type de site pour l'ion Nd^{3+} . La position de cette transition est couramment utilisée comme indicateur de la covalence de la liaison Nd – O (effet néphélauxétique) : un déplacement vers les grandes énergies de cette transition traduit notamment une augmentation de la répulsion interélectronique, qui peut être interprétée par un accroissement de l'ionicité de la liaison Nd – O (augmentation de la distance Nd – O). Ainsi, la liaison Nd – O montre un caractère plus ionique dans $BaWO_4$ que dans $CaWO_4$, conformément aux études EXAFS qui ont montré que la distance Nd – O augmente à mesure que la taille de l'alcalino-terreux substitué augmente (cf. §4.4.2). Par ailleurs, à froid (10K), il ne doit apparaître qu'un seul pic si le néodyme occupe un seul type de site dans l'édifice cristallin : c'est justement le cas, même dans le tungstate de baryum $BaWO_4$ où la relaxation structurale importante autour du néodyme pourrait créer un désordre (en accord avec les observations faites par RPE).

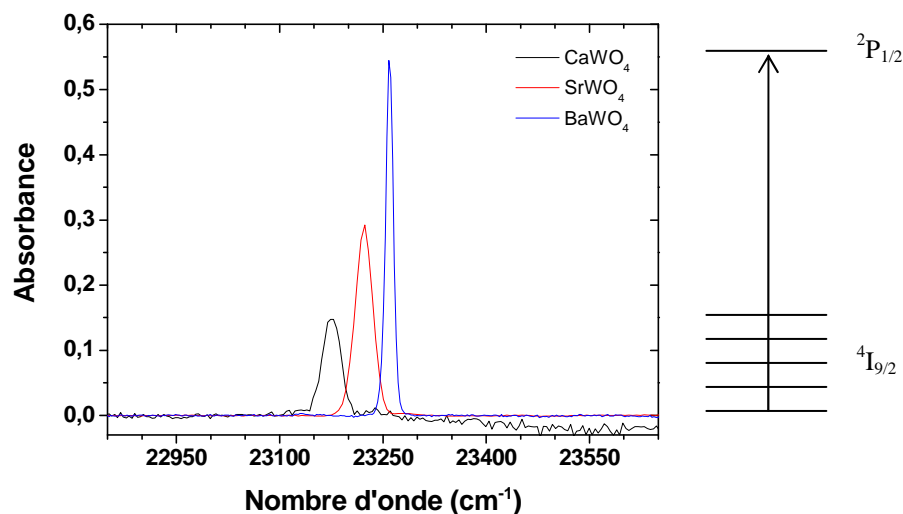
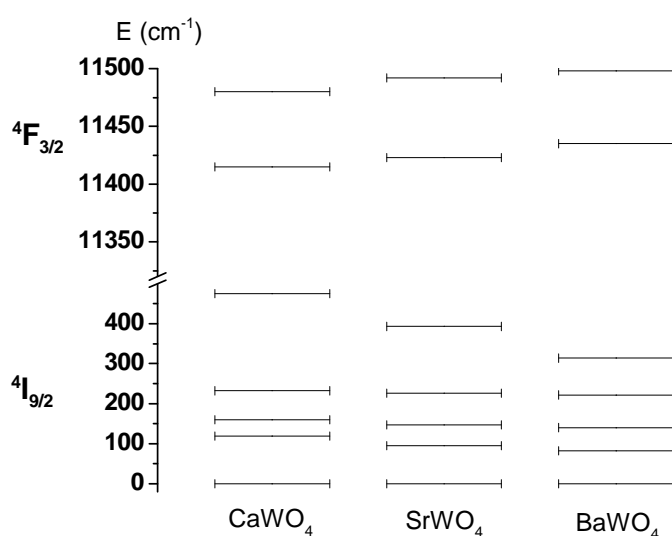


Figure 51. Transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ des ions Nd^{3+} dans les scheelites AWO_4 à 10K.

D'autre part, l'acquisition des spectres d'absorption et de fluorescence à froid (10K) permet de reconstituer le diagramme des niveaux d'énergie émetteur ${}^4F_{3/2}$ et fondamental ${}^4I_{9/2}$ des ions néodyme dans ces scheelites. Les niveaux repérés sont mentionnés dans le Tableau 28, l'évolution graphique est représentée sur la Figure 52

Tableau 28. Niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} dans les scheelites AMoO_4 .

| | CaMoO_4 | SrMoO_4 | BaMoO_4 | CaWO_4 | SrWO_4 | BaWO_4 |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ${}^4\text{F}_{3/2}$ | 11455 | 11468 | 11473 | 11480 | 11492 | 11498 |
| | 11386 | 11401 | 11414 | 11415 | 11423 | 11435 |
| $\Delta E ({}^4\text{F}_{3/2})$ | 69 | 67 | 59 | 65 | 69 | 63 |
| ${}^4\text{I}_{9/2}$ | 458 | 374 | 302 | 475 | 393 | 314 |
| | 227 | 220 | 218 | 232 | 226 | 222 |
| | 163 | 159 | 140 | 160 | 147 | 140 |
| | 111 | 94 | 85 | 119 | 95 | 82 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Delta E ({}^4\text{I}_{9/2})$ | 458 | 374 | 302 | 475 | 393 | 314 |

Figure 52. Diagramme des niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} dans les scheelites AWO_4 .

Nous constatons alors trois tendances :

- de nouveau comme nous l'avons observé en RPE et en EXAFS (§4.4), peu de différences entre molybdates et tungstates : la nature de l'ion de transition (W^{6+} ou Mo^{6+}) n'a que peu d'influence sur l'environnement ressenti par les ions Nd^{3+} .
- l'écart énergétique entre les barycentres du niveau fondamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ et du niveau émetteur ${}^4\text{F}_{3/2}$ (Tableau 29) croît avec la taille de l'alcalino-terreux substitué par le néodyme. Cette évolution traduit donc un caractère ionique plus marqué pour les matrices au baryum que pour les matrices au calcium (effet néphélauxétique plus faible). Cela recoupe les observations sur l'évolution de la position du niveau ${}^2\text{P}_{1/2}$ faites à partir des spectres d'absorption (cf. Figure 51) ainsi que sur l'évolution de la distance moyenne Nd – O observée en EXFAS (§4.4.2).

- d'autre part, l'éclatement du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ décroît dans la série $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ (de 475 à 314 cm^{-1} pour les tungstates). La force du champ cristallin ressenti par les ions néodyme dans les scheelites au baryum est donc plus faible.

Tableau 29. Evolution des barycentres des niveaux $^4F_{3/2}$ et $^4I_{9/2}$ des ions Nd^{3+} dans les scheelites AWO_4 .

| | CaWO_4 | SrWO_4 | BaWO_4 |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Barycentre $^4F_{3/2}$ | 11447 cm^{-1} | 11457 cm^{-1} | 11466 cm^{-1} |
| Barycentre $^4I_{9/2}$ | 197 cm^{-1} | 172 cm^{-1} | 152 cm^{-1} |
| Ecart entre barycentres | 11250 cm^{-1} | 11285 cm^{-1} | 11315 cm^{-1} |
| Position du niveau $^2P_{1/2}$ | 23175 cm^{-1} | 23223 cm^{-1} | 23256 cm^{-1} |

L'effet combiné de ces deux dernières tendances sera donc responsable d'un déplacement vers le bleu des longueurs d'onde laser potentielles dans ces scheelites. Il faudra toutefois noter qu'avec un éclatement plus faible du niveau fondamental, le sous-niveau Stark terminal de l'émission laser sera plus fortement peuplé dans les scheelites au baryum : environ 22% de la population du doublet de Kramers fondamental à 300 K contre seulement 10% environ dans les scheelites au calcium. L'effet laser sera plus délicat à obtenir avec, notamment, un seuil plus élevé selon toute vraisemblance.

4.5.2 Absorption

Les spectres d'absorption optique sont enregistrés sur des échantillons taillés selon l'axe c car tous les cristaux étudiés sont uniaxes. Les épaisseurs respectives sont 5,5 mm, 5 mm et 8,7 mm pour CaWO_4 , SrWO_4 et BaWO_4 . Les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$ (autour de 800 nm) seront utilisées pour réaliser le pompage optique de ces matériaux dans le cadre des applications laser. Nous pouvons mesurer des sections efficaces d'absorption maximale de l'ordre de 2 à $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ autour de 800 nm (Figure 53 à Figure 55) pour l'ensemble des scheelites à base de tungstène. En outre, nous observons un décalage vers le bleu du maximum d'absorption de 805,0 nm dans CaWO_4 jusqu'à 802,7 nm dans BaWO_4 (Tableau 30).

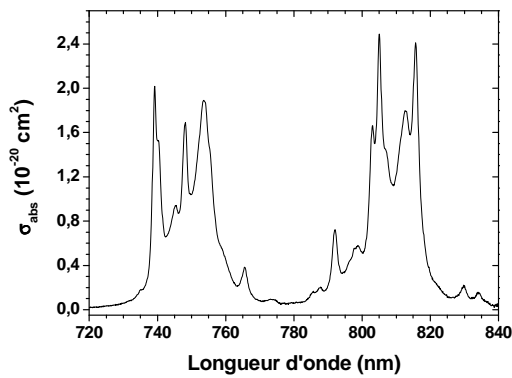


Figure 53. Section efficace d'absorption de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, Na 2%.

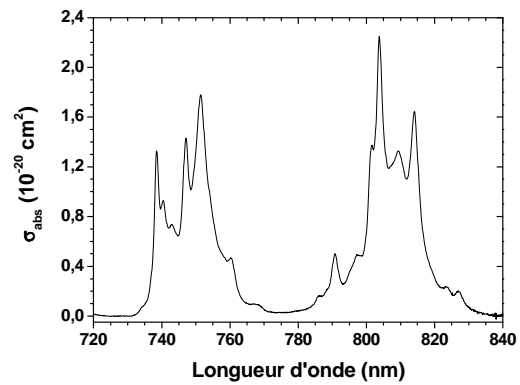


Figure 54. Section efficace d'absorption de $\text{SrWO}_4:\text{Nd}$, Na 4,5%.

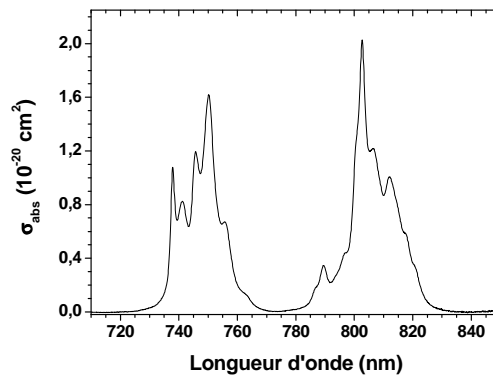


Figure 55. Section efficace d'absorption de $\text{BaWO}_4:\text{Nd}$, K 10%.

Tableau 30. Récapitulatif des sections efficaces d'absorption maximale dans les scheelites AMoO_4 .

| Cristal | $\lambda_{\text{abs max}}$ (nm) | $\sigma_{\text{abs max}}$ (cm^2) | Réf. |
|------------------|------------------------------------|--|------------|
| CaWO_4 | 805,0 | $2,49 \cdot 10^{20}$ | Ce travail |
| SrWO_4 | 803,8 | $2,25 \cdot 10^{20}$ | Ce travail |
| BaWO_4 | 802,7 | $2,01 \cdot 10^{20}$ | Ce travail |
| CaMoO_4 | 804,3 | $5,7 \cdot 10^{20}$ | [47] |

Enfin, autour de 880 nm, la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ nous permet de vérifier que la réabsorption de la longueur d'onde laser potentielle reste raisonnable (Figure 56). En effet, la section efficace d'absorption autour de la longueur d'onde laser potentielle (entre 900 et 915 nm – cf. §4.5.4) reste modeste, de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$.

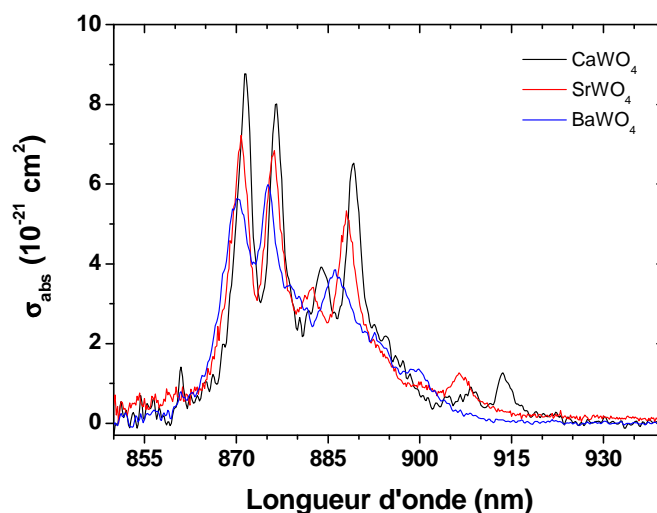


Figure 56. Section efficace d'absorption pour la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ des ions Nd^{3+} dans les tungstates AWO_4 .

4.5.3 Analyse de Judd-Ofelt

L'analyse de Judd-Ofelt (cf. annexe) nous permet d'accéder, entre autres, aux rapports de branchement et aux temps de vie radiatifs (paramètres entrant dans le calcul des sections efficaces d'émission, ainsi que nous le décrivons en annexe). Nous avons réalisé cette analyse sur les tungstates élaborés par la méthode de Czochralski : leur haute qualité cristalline a permis l'acquisition de spectres d'absorption de bonne qualité.

Le calcul des forces d'oscillateur théoriques permet de déterminer les paramètres d'intensité Ω_i (Tableau 31). On remarquera que le paramètre de qualité spectroscopique X est supérieur à 1 : nous pouvons attendre un rapport de branchement élevé vers le niveau ${}^4I_{9/2}$ et ce, tout particulièrement, avec $SrWO_4$ et $BaWO_4$.

Tableau 31. Paramètres de Judd-Ofelt Ω_i pour les scheelites AWO_4 dopées au néodyme.

| | $\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $X = \Omega_4 / \Omega_6$ | Réf. |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|------------|
| BaWO₄ | 9,77 | 3,65 | 2,23 | 1,63 | Ce travail |
| SrWO₄ | 10,43 | 4,63 | 2,17 | 2,13 | Ce travail |
| CaWO₄ | 11,20 | 4,14 | 3,19 | 1,30 | Ce travail |
| CaMoO₄ | 14,65 | 4,63 | 3,87 | 1,20 | [47] |
| PbWO₄ | 7,13 | 3,35 | 2,69 | 1,20 | [55] |

Les probabilités de transition $A_{3/2 J'}$ sont calculées à partir des valeurs des paramètres Ω_i , puis ensuite les rapports de branchement $\beta_{3/2 J'}$. Nous remarquerons les valeurs relativement élevées des rapports de branchement vers le niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ (proche de 50%).

Tableau 32. Probabilités de transition et rapport de branchement pour l'ion néodyme dans les scheelites.

| Transition | ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_1$ | ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|
| CaWO ₄ | A (s ⁻¹) | 2100 | 1900 | 380 | 8,7 |
| | β (%) | 47,9% | 43,3% | 8,7% | 0,2% |
| SrWO ₄ | A (s ⁻¹) | 1900 | 1400 | 230 | 5,1 |
| | β (%) | 53,7% | 39,6% | 6,5% | 0,1% |
| BaWO ₄ | A (s ⁻¹) | 1500 | 1200 | 230 | 5 |
| | β (%) | 51,1% | 40,9% | 7,8% | 0,2% |
| CaMoO ₄ [47] | A (s ⁻¹) | 2441 | 2478 | 501 | 23 |
| | β (%) | 44,8% | 45,5% | 9,2% | 0,4% |
| PbWO ₄ [55] | A (s ⁻¹) | 2560 | 2302 | 429 | 22 |
| | β (%) | 48,2% | 43,3% | 8,1% | 0,4% |

Tableau 33. Temps de vie du néodyme dans les scheelites AWO₄.

| | CaMoO ₄ [47] | CaWO ₄ | SrWO ₄ | BaWO ₄ | PbWO ₄ [55] |
|-----------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| τ _{rad} (μs) | 183 | 230 | 280 | 340 | 188 |

4.5.4 Fluorescence

Les spectres de fluorescence sont réalisés en excitant les échantillons autour de 800 nm. Nous examinerons deux points particuliers : la longueur d'onde laser potentielle, autour de 900 nm, et le rapport d'aires entre les deux transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (permettant d'évaluer les rapports de branchement).

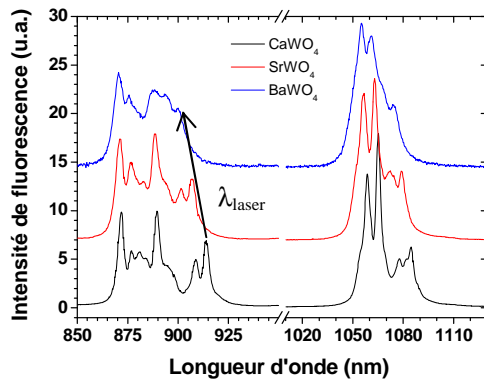


Figure 57. Spectres de fluorescence du néodyme dans les scheelites AWO₄.

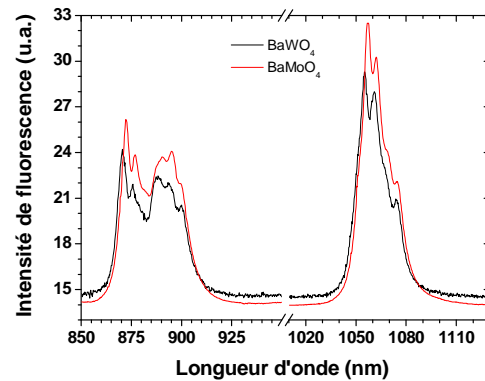


Figure 58. Spectres de fluorescence du néodyme dans BaWO₄ et BaMoO₄.

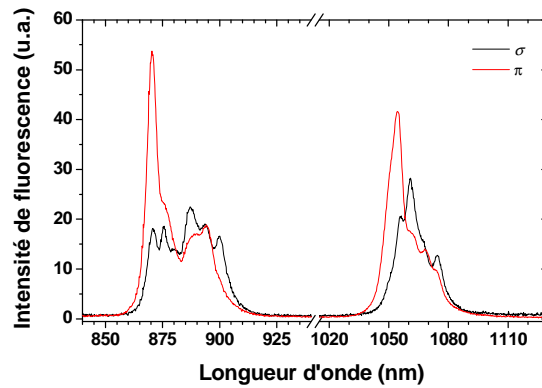


Figure 59. Spectre de fluorescence en lumière polarisée de BaWO₄:Nd, K (10%).

Après analyse des Figure 57 à Figure 59, plusieurs constats s'imposent :

- Les spectres des tungstates et des molybdates sont très proches, en accord avec la similarité des spectres RPE qui a déjà été constatée entre ces deux familles de composés (cf. §4.4.1 et Tableau 25).
- Un déplacement vers le bleu des longueurs d'onde laser potentielles est observé dans la série Ca → Sr → Ba. L'explication sera donnée plus bas, grâce au diagramme des niveaux d'énergie.
- L'aire sous la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ est assez voisine de celle sous la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$: le rapport de branchement pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ doit donc être plutôt élevé. En outre, il semble qu'il augmente dans la série Ca → Sr → Ba.
- Pour l'émission autour de 900 nm, la polarisation n'a qu'une influence limitée. Toutefois, la polarisation σ présente une intensité légèrement supérieure et également l'avantage de travailler avec un cristal dont la face d'entrée (001) sera isotrope optiquement et thermiquement.

4.5.5 Section efficace de gain

A partir des spectres d'absorption et d'émission, il est possible de calculer les sections efficaces de gain σ_g pour diverses valeurs du taux d'inversion de population β . L'ensemble des Figure 60 à Figure 62 représente les sections efficaces de gain relatives aux cristaux de CaWO₄:Nd, SrWO₄:Nd et BaWO₄:Nd. Il est possible, à partir de ces graphiques, de déterminer la(les) longueur(s) d'onde laser potentielle(s) (valeur positive la plus élevée de σ_g). Ainsi, nous pouvons entériner les observations faites sur les spectres de fluorescence : la longueur d'onde laser décroît dans la série des tungstates Ca → Sr → Ba de 914,5 nm à 895,6 nm en passant par 907,6 nm.

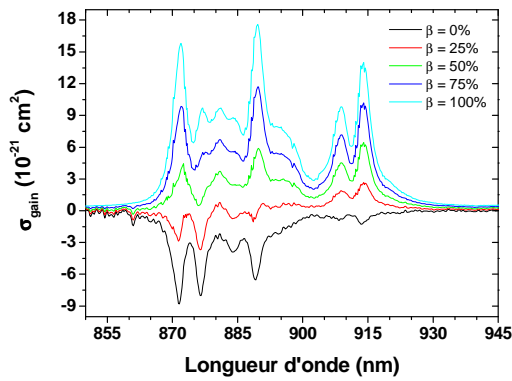


Figure 60. Section efficace de gain de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, Na 2% pour différentes valeurs du taux d'inversion de population β .

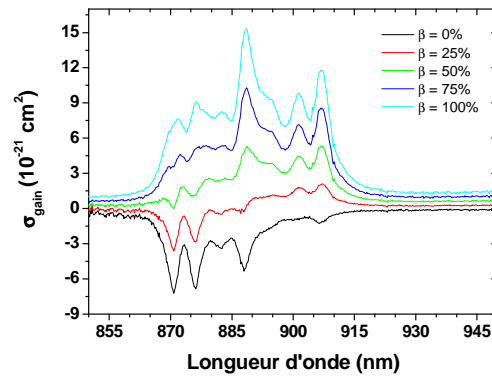


Figure 61. Section efficace de gain de $\text{SrWO}_4:\text{Nd}$, Na 4,5% pour différentes valeurs du taux d'inversion de population β .

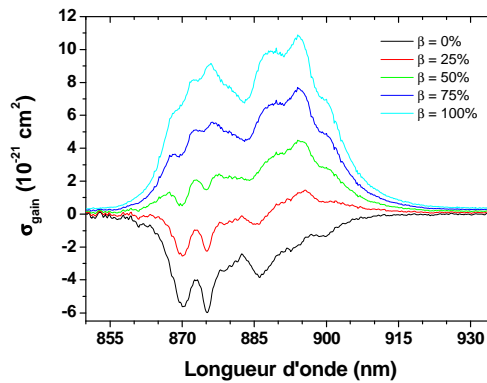


Figure 62. Section efficace de gain de $\text{BaWO}_4:\text{Nd}$, K 10% pour différentes valeurs du taux d'inversion de population β .

4.5.6 Dynamique de fluorescence

Le temps de vie du niveau émetteur $^4\text{F}_{3/2}$ des ions néodyme dans les scheelites est mesuré en excitant les échantillons autour de 800 nm. La détection de la fluorescence a lieu à 1,06 μm .

Deux constats s'imposent (Figure 63) :

- le temps de vie est légèrement supérieur pour les tungstates que pour les molybdates.
- le temps de vie croît dans la série $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ de 160 μs à 240 μs . Ces valeurs sont tout à fait honorables pour l'ion néodyme dans un environnement de type oxyde. A titre de comparaison, dans la matrice YAG, le temps de vie est de l'ordre de 250 μs et de 100 μs dans YVO_4 .

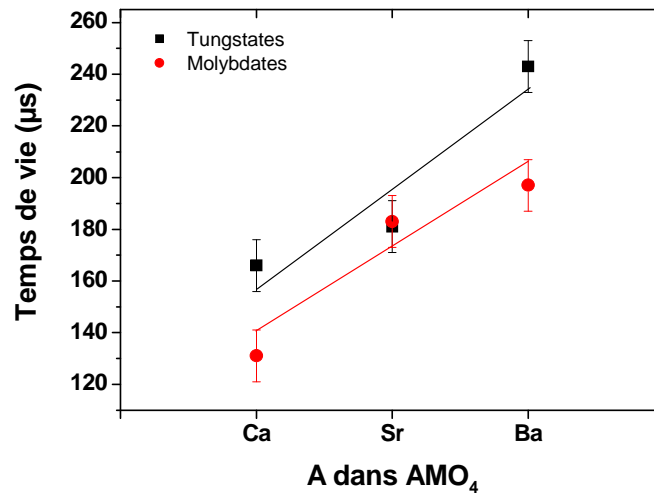


Figure 63. Evolution du temps de vie du niveau ${}^4F_{3/2}$ des ions Nd^{3+} dans les scheelites AMO_4 .

5 L'ASL, hexa-aluminate de strontium et de lanthane

L'ASL, de formule $Sr_{1-x}La_xNd_yMg_xAl_{12-x}O_{19}$, est un aluminate de strontium et de lanthane issu d'une solution solide entre $SrAl_{12}O_{19}$ et $LaMgAl_{11}O_{19}$ (ou LMA). Ce composé a été développé au laboratoire et a fait l'objet d'un brevet il y a une quinzaine d'années [56]. Le LMA présente un comportement congruent à la fusion alors que ce n'est pas le cas de $SrAl_{12}O_{19}$. La solution solide qu'est l'ASL présentera une fusion congruente ($T_F \sim 1800 - 1850^\circ C$) dans un domaine de composition limité, caractérisé par :

$$0,04 < y < 0,15 \quad \text{et} \quad x \geq 0,3$$

Cette solution solide s'est avérée bénéfique puisqu'elle permet d'atténuer les inconvénients présentés par la croissance de la matrice LMA notamment (croissance difficile selon la direction optimale pour l'effet laser, l'axe c , et clivages faciles). Dans cette phase, les ions néodyme présentent, en outre, un coefficient de ségrégation proche de 1 [26].

L'ASL cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace $P 6_3/mmc$. Il possède une structure de type magnétoplombite (Figure 64) : les cations Sr^{2+} et lanthanides Ln^{3+} occupent des sites en coordinence 12 dans des plans miroirs perpendiculaires à l'axe c en $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Les cations Mg^{2+} et Al^{3+} se répartissent dans des blocs spinelles qui s'empilent selon l'axe c , à raison de deux blocs spinelles entre chaque plan miroir. Les plans miroirs contiennent, outre un cation strontium ou lanthanide, trois oxygènes et un cation aluminium ou magnésium. Les données de diffraction X conduisent à des distances (Sr, La) – O comprises entre 2,69 et 2,79 Å. Dans sa thèse, P. Higel [57] mentionne une distance moyenne Nd – O de 2,70 Å, déterminée par EXAFS, pour la composition $Sr_{0,99}Nd_{0,01}Mg_{0,01}Al_{11,99}O_{19}$. Il

s'agit de la plus grande distance Nd – O observée parmi tous les composés étudiés dans ce mémoire.

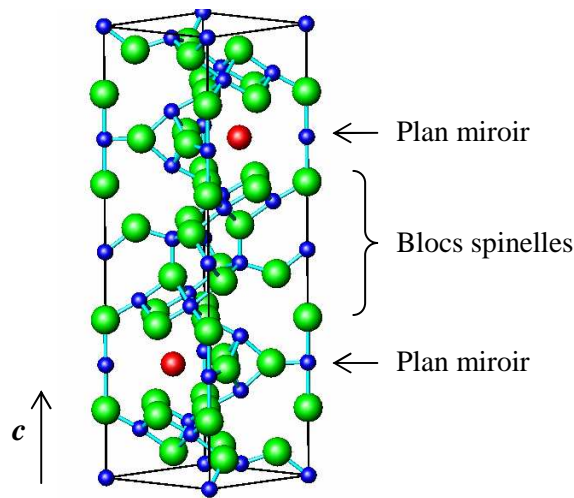


Figure 64. Maille élémentaire de l'ASL (Sr^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} en rouge, Al^{3+} , Mg^{2+} en bleu, O^{2-} en vert).

Ainsi que le décrit le Tableau 34, les propriétés thermiques de l'ASL sont particulièrement intéressantes. Malgré une anisotropie due à la structure elle-même, la conductivité thermique moyenne se situe à $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [20], valeur plutôt élevée pour les matrices oxydes classiquement utilisées comme matrices laser.

Tableau 34. Conductivités thermiques de l'ASL et du LMA. D'après V. Delacarte [26]. (Le signe * renvoie à des conductivités thermiques moyennes).

| | ASL:Nd $\text{Sr}_{0,7}\text{Nd}_{0,15}\text{La}_{0,15}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19}$ | LMA $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ | YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | YVO ₄ |
|--|---|--|---|------------------|
| κ_a ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | 6,4 | 5,4 | 11,1* | 5,2* |
| κ_c ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | 4,2 | 3,1 | | |

5.1 La composition

La composition de la matrice ASL va jouer un rôle déterminant de plusieurs points de vue : cristallogénèse, propriétés spectroscopiques, performances laser, ... Des études précédentes [26,27,58] ont montré que le strontium pouvait être substitué par du calcium sans affecter grandement les propriétés optiques ; la cristallogénèse semble, en revanche, plus aisée avec le strontium. La substitution du strontium par le baryum [58] conduit à des compositions qui ne sont plus à fusion congruente. Nous conserverons donc une composition avec des ions strontium.

Dans une première approche, on peut considérer que la matrice ASL ne présente qu'un seul type de site d'accueil pour les ions néodyme. Néanmoins, une étude spectroscopique récente [59] a mis en évidence l'existence de deux types d'environnement C₁ et C₂, dont les diagrammes de niveaux d'énergie sont légèrement différents et dont les proportions

respectives dépendent du paramètre de composition x (représentant la teneur en ions lanthanides) : le rapport C_1/C_2 croît avec x . La présence de ces deux centres pourrait éventuellement causer une instabilité dans la longueur d'onde laser. Il faudrait donc *a priori* travailler avec des compositions correspondant à un paramètre x proche de 0 ou 1 pour favoriser un des deux types d'environnement. Toutefois, pour $x = 1$, nous retrouvons le LMA ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) et ses clivages trop faciles et pour x proche de 0, on se rapproche de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (à fusion non congruente) à la cristallogenèse très délicate. En conséquence, nous travaillerons avec des compositions correspondant à un paramètre $0,3 \leq x \leq 0,5$ pour une cristallogenèse aisée.

La concentration en néodyme y est également un paramètre important. Lors de tests laser précédents^[18], il est apparu qu'une teneur $y = 0,1$ conduisait à une trop forte réabsorption à 900 nm et aucun effet laser à cette longueur d'onde n'a pu être observé. Nous restreindrons donc notre étude à des cristaux dopés à hauteur de $y = 0,05$ et $0,07$.

5.2 Croissance cristalline

Nous retenons les deux compositions suivantes : $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19}$ ($x = 0,3 - y = 0,05$) et $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{0,43}\text{Nd}_{0,07}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{11,5}\text{O}_{19}$ ($x = 0,5 - y = 0,07$). Les charges sont préparées par réaction à l'état solide à 1500°C pendant 20h à partir des oxydes MgO , Al_2O_3 , La_2O_3 et Nd_2O_3 (99,99%) et du carbonate SrCO_3 (99,95%) introduits en proportions stœchiométriques. Le point de fusion de l'ASL se situe autour de 1800°C ; la croissance par la méthode de Czochralski a donc lieu dans un creuset en iridium ($h = 80 \text{ mm} - \varnothing = 80 \text{ mm}$) sous atmosphère d'azote. Les principaux paramètres du tirage sont résumés dans le Tableau 35. La cristallogenèse de l'ASL est aujourd'hui bien maîtrisée et il est possible d'obtenir des monocristaux de grande taille ($\varnothing 40 \text{ mm}$) et de haute qualité optique.

Tableau 35. Paramètres des tirages des cristaux d'ASL:Nd.

| Cristal | | ASL:Nd ($x = 0,3 - y = 0,05$) | ASL:Nd ($x = 0,5 - y = 0,05$) |
|-----------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 8Se | 478T |
| Affinage | Longueur (mm) | 10 | 5 |
| | Diamètre (mm) | 7 | 8 |
| | Rotation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$) | 25 | 25 |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 1 | 0,7 |
| Tête | Demi-angle | 20° | 40° |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 1 | 0,7 |
| Corps | Longueur (mm) | 80 | 40 |
| | Diamètre (mm) | 40 | 40 |
| | Rotation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$) | 25 | 25 |
| | V_{crist} ($\text{mm}.\text{h}^{-1}$) | 1 | 0,7 |
| Germe | Nature | ASL:Nd | ASL:Nd |
| | Orientation | <i>c</i> | <i>c</i> |
| Refroidissement | | $\sim -40^\circ\text{C/h}$ | $\sim -40^\circ\text{C/h}$ |



Figure 65. Cristal de $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,05}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19} - 8\text{Se}$ (diamètre : 40 mm).

5.3 Propriétés optiques

5.3.1 Absorption

Nous remarquons une forte dépendance des propriétés d'absorption avec la polarisation (Figure 66). Pour les applications laser, nous retiendrons la polarisation σ qui conduit à la plus forte section efficace d'absorption, à savoir $\sigma_{\text{abs}} = 2,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 792 nm. Cette matrice a la particularité de présenter des bandes d'absorption décalées vers le bleu (792 et 798 nm au lieu de 805 nm en moyenne pour la bande la plus intense de la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}, {}^4\text{F}_{5/2}$) par rapport aux autres matrices de type oxydes utilisées pour les applications laser. Ce décalage pose un problème pour le pompage par diode de ce matériau : les diodes laser classiquement utilisées pour le pompage des matériaux dopés au néodyme ne peuvent atteindre ces longueurs d'onde qu'au prix d'une diminution de température importante, abaissant simultanément la puissance laser en sortie et raccourcissant la durée de vie de la diode. Toutefois, comme nous le montrerons dans les perspectives, ce problème n'est pas insoluble [60]. Enfin, l'absorption à 900 nm, longueur d'onde laser (voir § suivant), reste faible ($\sigma_{\text{abs}} \sim 3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$).

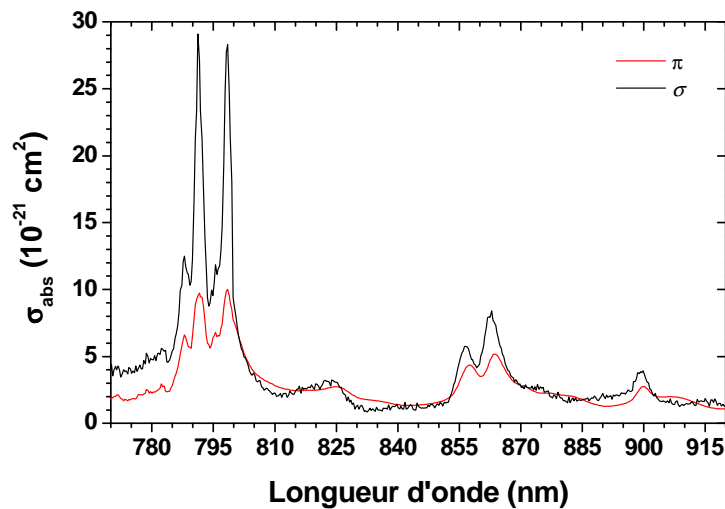


Figure 66. Section efficace d'absorption de l'ASL:Nd ($x = 0,3 - y = 0,05$) en lumière polarisée.

5.3.2 Analyse de Judd-Ofelt

Nous rappelons ici les résultats obtenus précédemment au laboratoire par V. Delacarte^[26] sur la composition $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19}$ ($x = 0,3 - y = 0,1$). Le rapport X des paramètres d'intensités de Judd-Ofelt est proche de 1, ce qui laisse présager d'un de rapport de branchement assez élevé vers le multiplet fondamental $^4I_{9/2}$.

Tableau 36. Paramètres d'intensité de Judd-Ofelt Ω_i . La notation t correspond à une moyenne des polarisations σ et π : $\Omega_i^t = (2\Omega_i^\sigma + \Omega_i^\pi)/3$.

| | $\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ | $X = \Omega_4 / \Omega_6$ |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| ASL:Nd (σ) | 1,60 | 2,85 | 3,26 | 0,87 |
| ASL:Nd (π) | 0,71 | 1,16 | 0,75 | 1,55 |
| ASL:Nd (t) | 1,30 | 2,29 | 2,42 | 0,95 |
| LMA | 1,23 | 1,75 | 2,24 | 0,78 |

Grâce aux paramètres d'intensité Ω_i , il est possible d'accéder aux probabilités de transition $A_{3/2 J'}$, lesquelles permettent alors de déterminer les rapports de branchement $\beta_{3/2 J'}$. Comme attendu, le rapport de branchement vers le multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ est élevé et très voisin de celui du multiplet $^4I_{11/2}$ (environ 45% chacun). Le temps de vie radiatif du néodyme dans la matrice ASL est de 500 μs . C'est une valeur particulièrement élevée pour l'ion néodyme dans un environnement de type oxyde. Ce temps de vie élevé est un paramètre intéressant pour obtenir un effet laser assez facilement

Tableau 37. Probabilités de transition et rapport de branchement pour l'ion néodyme.

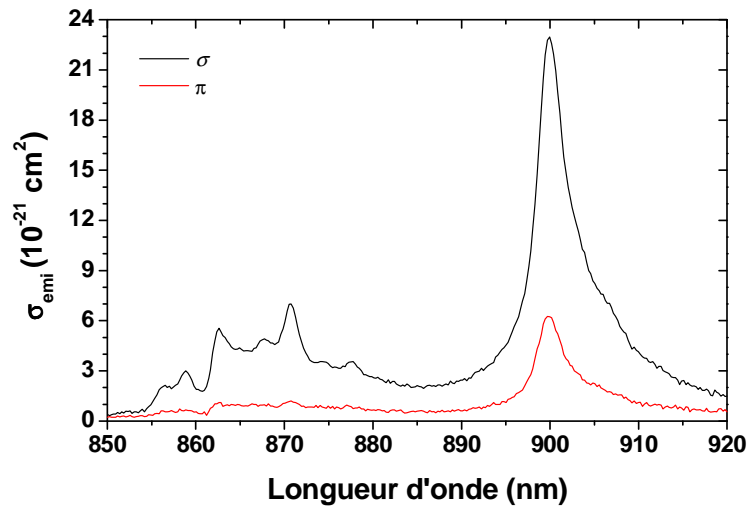
| Transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ | ASL | | LMA |
|---|--------------------------|---------------------|---------------------|
| | $A_{3/2,J}$ (s^{-1}) | $\beta_{3/2,J}$ (%) | $\beta_{3/2,J}$ (%) |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 4,4 | 0,2% | 0% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | 210 | 10,4% | 9% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | 910 | 45,0% | 48% |
| ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 900 | 44,5% | 41% |

 Tableau 38. Temps de vie du néodyme dans l'ASL ($x = 0,3 - y = 0,1$).

| | ASL |
|---------------------------------------|-----|
| τ_{rad} (μs) | 500 |

5.3.3 Fluorescence

Les spectres de fluorescence des cristaux d'ASL:Nd sont assez voisins quelle que soit la composition étudiée. Nous remarquons (Figure 67) le pic intense centré sur 900 nm, ainsi que la valeur non négligeable de la section efficace d'émission à 900 nm ($2,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ en polarisation σ) et qui est égale à celle du YAG:Nd à 946 nm ($2,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$).


 Figure 67. Section efficace d'émission de $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19}$ (transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ à 300 K).

5.3.4 Section efficace de gain

Nous présentons les sections efficaces de gain en polarisation σ (Figure 68), *i.e.* la polarisation la plus intéressante au vu des spectres d'absorption et d'émission. Comme le laissait supposer le spectre de fluorescence, la longueur d'onde laser potentielle dans l'ASL:Nd est de 900 nm. Selon nos connaissances, c'est à ce jour **la longueur d'onde laser constatée la plus courte** pour l'ion Nd^{3+} dans un environnement de type oxyde.

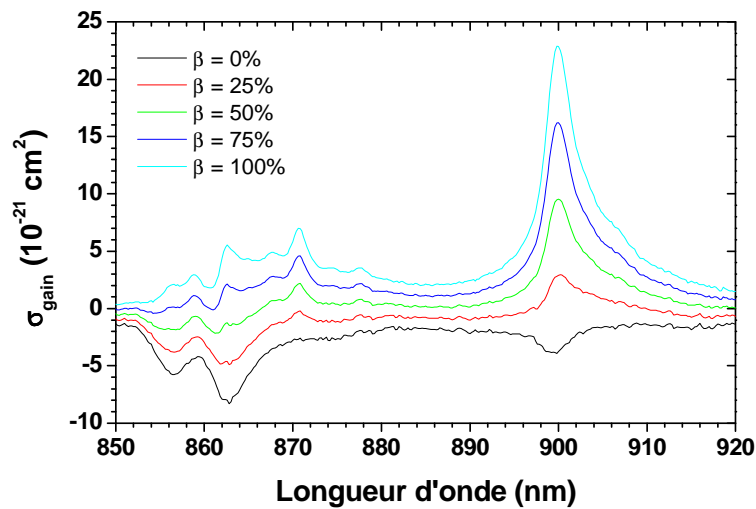


Figure 68. Section efficace de gain de $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19}$ en polarisation σ pour différentes valeurs du taux d'inversion de population β .

5.3.5 Dynamique de fluorescence

Le déclin de fluorescence est réalisé en excitant l'échantillon à 798 nm et en détectant la fluorescence à 1,05 μm (Figure 69). Nous aboutissons à un temps de vie de 380 μs , pour les deux compositions 8Se et 478T. C'est une valeur particulièrement élevée pour l'ion néodyme dans un environnement de type oxyde, en particulier plus élevée que les 100 μs dans YVO_4 ou les 250 μs dans le YAG, très favorable pour réaliser l'inversion de population en fonctionnement laser.

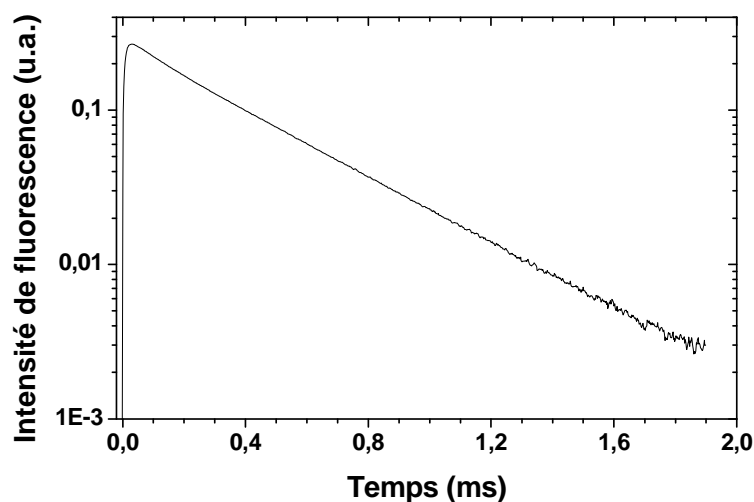


Figure 69. Déclin de fluorescence de l'ASL:Nd 8Se (excitation : 798 nm - détection : 1,05 μm - $\tau = 380 \mu\text{s}$).

5.3.6 Diagramme des niveaux d'énergie

Les spectres d'absorption et de fluorescence à froid (10 K) permettent d'atteindre la position des niveaux d'énergie des ions néodyme dans la matrice ASL (Tableau 39). Nous remarquerons que la courte longueur d'onde laser attendue (900 nm) observable dans cette matrice s'explique essentiellement par une position élevée du niveau émetteur $^4F_{3/2}$ et, dans une moindre mesure, par le fait que l'émission ait lieu vers le quatrième doublet de Kramers du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ (situé à 477 cm^{-1}). Contrairement à ce que nous avons pu observer dans les mélilites ou dans les scheelites au baryum, la position du doublet de Kramers terminal de l'émission laser (477 cm^{-1}) permet un peuplement thermique limité ($\sim 10\%$ de la population du doublet de Kramers fondamental). Cette donnée, combinée à la section efficace d'émission et au temps de vie élevés, nous permet d'espérer des performances laser très intéressantes.

Tableau 39. Niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} dans la matrice ASL 8Se ($x = 0,3 - y = 0,5$).

| Multiplet | Positions des sous-niveaux Stark (cm^{-1}) | Eclatement du multiplet (cm^{-1}) |
|--------------|--|---|
| $^2P_{1/2}$ | 23449 | - |
| $^4F_{3/2}$ | 11685 ; 11588 | 97 |
| $^4I_{13/2}$ | 4380 ; 4267 ; 4199 ; - ; 4116 ; 4078 ; 3991 | 389 |
| $^4I_{11/2}$ | 2287 ; 2247 ; 2214 ; 2171 ; 2161 ; 2070 | 217 |
| $^4I_{9/2}$ | 547 ; 477 ; 181 ; 128 ; 0 | 547 |

6 Bilan sur les matériaux étudiés

L'étude précédente nous a permis de sélectionner un certain nombre de matériaux dont la cristallogénèse est suffisamment aisée pour élaborer des monocristaux de grande taille et de haute qualité optique. Ces matériaux ont pu être caractérisés et révèlent des propriétés spectroscopiques intéressantes pour les ions néodyme. Parmi ces propriétés, nous avons retenu les sections efficaces d'absorption à la longueur d'onde du pompage optique, les sections efficaces d'émission à la longueur d'onde laser ainsi que le temps de vie du niveau émetteur $^4F_{3/2}$. Nous avons ainsi pu calculer le facteur $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau$, produit de la section efficace d'émission par le temps de vie expérimental, qui intervient notamment dans le seuil d'oscillation laser ^[61] : un produit $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau$ élevé devra être recherché pour espérer un seuil d'émission laser faible. En effet, Fan *et al.* ^[61] montrent que la puissance seuil est proportionnelle à $1 / \sigma_{\text{emi}} \cdot \tau$.

Le Tableau 40 résume ces propriétés et permet une comparaison avec des matériaux de référence en la matière comme le YAG ou GdVO_4 . Il ressort de ce tableau que l'ASL, avec un produit $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau$ particulièrement élevé (supérieur à celui du YAG ou de GdVO_4), est un matériau très prometteur. Les mélilites SLGM et SGGM sont assez voisines du YAG et de

GdVO₄ en matière de produit $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau$. Toutefois, le faible éclatement du niveau fondamental pourrait décaler le seuil d'oscillation laser vers des valeurs plus élevées. Les scheelites présentent des valeurs plus modestes de produit $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau$. Mais ces valeurs ne sont pas rédhibitoires, en particulier pour CaWO₄ dans lequel l'éclatement du niveau fondamental ⁴I_{9/2} des ions Nd³⁺ (475 cm⁻¹) est synonyme d'une faible population du doublet de Kramers terminal (~ 10% de la population du doublet de Kramers fondamental à 300 K).

Tableau 40. Rappel des propriétés d'absorption et d'émission des cristaux dopés néodyme étudiés.

| Cristal | $\lambda_{\text{abs max}}$ (nm) | $\sigma_{\text{abs max}}$ (10 ⁻²⁰ cm ²) | λ_{emi} (nm) | σ_{emi} (10 ⁻²⁰ cm ²) | τ_{exp} (μ s) | $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{exp}}$ (10 ⁻²⁰ cm ² · μ s) | $\Delta E(^4I_{9/2})$ (cm ⁻¹) |
|------------------------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|---|-----------------------------------|--|--|
| CaWO ₄ | 805,0 | 2,5 | 914,0 | 1,4 | 160 | 224 | 475 |
| SrWO ₄ | 803,8 | 2,2 | 906,8 | 1,2 | 180 | 216 | 393 |
| BaWO ₄ | 802,7 | 2,0 | 894,0 | 1,1 | 240 | 264 | 314 |
| CaGdAlO ₄ | 806,2 | 5,1 | 915,5 | 2,1 | 91 | 191 | 471 |
| SrLaGa ₃ O ₇ | 808,4 | 3,8 | 907,0 | 1,2 | 250 | 300 | 389 |
| SrGdGa ₃ O ₇ | 808,6 | 4,3 | 911,5 | 2,4 | 246 | 590 | 342 |
| ASL | 792,0 | 2,9 | 900 | 2,3 | 380 | 874 | 553 |
| GdVO ₄ [13, 62, 63] | 808,0 | 53,6 | 912 | 5,9 | 100 | 590 | 409 |
| YAG [13, 62, 63] | 808,6 | 5,4 | 946 | 2,3 | 250 | 575 | 857 |

7 Performances laser

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les propriétés spectroscopiques pertinentes d'un point de vue des applications laser des matériaux étudiés. Nous allons maintenant caractériser concrètement leurs performances laser en mode de fonctionnement continu. Pour ce faire, deux types de cavités seront utilisés : une cavité plan – concave à deux miroirs pour tous les matériaux et pour les plus intéressants une cavité à bras replié à trois miroirs dans l'optique du doublage de fréquence.

Tableau 41. Caractéristiques des cristaux dopés néodyme testés pour l'émission laser vers 900 nm. Les abréviations AR et M_E font référence au dépôt de traitements anti-reflets et du miroir d'entrée sur les échantillons.

| Cristal | Acronyme | Dopage (% et cm ⁻³) | Origine | Epaisseurs (mm) | AR / M _E | Qualité |
|------------------------------------|----------|------------------------------------|---------------|--------------------|---------------------------|-------------|
| CaGdAlO ₄ | CALGO | 3% - 3,8.10 ²⁰ | LCAES | 1 – 3 | Non | Diffusion |
| CaYAlO ₄ | CYAO | 3% - 3,8.10 ²⁰ | LETI 291P | 5 | Non | Bonne |
| SrLaAlO ₄ | SLAO | 3% - 3,4.10 ²⁰ | ITME, Pologne | 3 | Non | Bonne |
| SrLaGa ₃ O ₇ | SLGM | 2% - 1,2.10 ²⁰ | LETI 312T | 5 | Non | Bonne |
| SrGdGa ₃ O ₇ | SGGM | 2% - 1,2.10 ²⁰ | LCAES | 3 – 4,2 – 5 | Non | Bulles |
| CaWO ₄ | CWO | 2% - 1,0.10 ²⁰ | LETI 461Po | 4,5 – 5,5 – 7,5 | Non | Bonne |
| SrWO ₄ | SWO | 4,5% - 1,5.10 ²⁰ | LETI 462 Po | 4 – 5 – 7 | Non | Bonne |
| BaWO ₄ | BWO | 10% - 1,7.10 ²⁰ | LCAES | 4 – 5 | Non | Contraintes |
| ASL | ASL | 5% - 1,7.10 ²⁰ | LETI 8Se | 3,1 – 5 | AR 900nm + M _E | Bonne |
| ASL | ASL | 7% - 2,2.10 ²⁰ | LETI 478T | 3,7 – 5 – 7 | Non | Bonne |

7.1 Tests laser en cavité plan-concave

Dans un premier temps, nous réalisons des tests laser dans une cavité plan – concave, à deux miroirs, comme celle décrite sur la figure ci-dessous. Le faisceau du laser de pompe (saphir:titane) est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de 60 mm de focale. Le miroir d'entrée M1 doit présenter une transmission élevée (HT) à la longueur d'onde de pompe, *i.e.* vers 800 nm, et une réflexion élevée (HR) à la longueur d'onde laser, *i.e.* vers 900 nm. Il peut également être très transparent (transmission $T > 70-80\%$) autour de $1,06 \mu\text{m}$ afin de limiter les risques d'effet laser sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ des ions Nd^{3+} . Le miroir de sortie M2 est, quant à lui, différent : il sera réfléchissant à la longueur d'onde de pompe (réflectivité $R > 60-70\%$) afin de recycler le résidu de pompe non absorbé au premier passage dans le cristal laser. Sa transmission à la longueur d'onde laser est typiquement comprise entre 1 et 10%. D'autre part, l'échantillon est disposé dans un bloc de cuivre refroidi par dispositif à effet Peltier afin de maintenir sa température autour de 10°C .

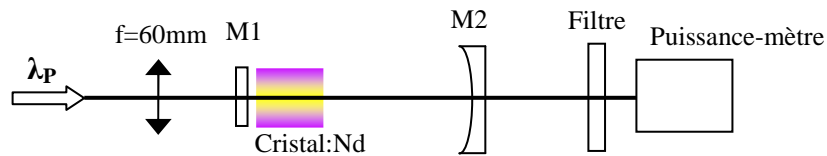


Figure 70. Schéma du banc de test laser utilisé avec une cavité à deux miroirs (cavité plan – concave).

La source de pompage est un laser saphir:titane accordé à la longueur d'onde d'absorption maximale des cristaux autour de 800 nm. La mesure de la puissance laser obtenue en sortie est réalisée grâce à un puissance-mètre utilisant une photodiode à base de silicium. Un filtre disposé avant le puissance-mètre permet de couper le résidu de pompe non absorbé que laisse passer le miroir de sortie M2. La puissance laser mesurée est corrigée de la transmission T du

filtre selon $P_{\text{laser réelle}} = P_{\text{laser mesurée}} \times \frac{1}{T_{\text{filtre}}(\lambda_{\text{laser}})}$.

7.1.1 Transition laser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (vers 900 nm)

Parmi tous les cristaux sélectionnés, un effet laser autour de 900 nm n'a pu être mis en évidence qu'avec trois d'entre eux : SLGM, CaWO_4 et ASL. Ce sont ces résultats que nous présentons ci-dessous.

7.1.1.1 Matrices aluminates ABAlO_4 et gallates ABGa_3O_7

Les tests réalisés avec des représentants de la famille ABAlO_4 (SrLaAlO_4 , CaGdAlO_4 et CaYAlO_4), tous dopés à 3% at. n'ont pas permis l'observation d'effet laser vers 900 nm.

Toutefois, les phénomènes de réabsorption se sont révélés assez intenses dans ces matériaux. Ainsi, il faudrait probablement travailler avec des concentrations plus faibles en néodyme, par exemple 1% at. D'autre part, lors des tests dans la cavité laser, des phénomènes de diffusion ont été remarqués avec les échantillons de CaGdAlO_4 : la qualité cristalline est certainement optimisable pour cette matrice.

Pour la première fois, à notre connaissance, nous avons mis en évidence un effet laser sur la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ dans la matrice SLGM (Figure 71). Dans un échantillon dopé à 2% at. en ions néodyme et de 5 mm d'épaisseur (taillé selon l'axe c), nous avons observé dans ce cas jusqu'à 135 mW de puissance laser à 908 nm pour 2,1 W de pompe absorbée à 809 nm. Le rendement différentiel atteint 11,4% et le seuil en puissance absorbée est de 1080 mW. Ces performances pourraient certainement être améliorées avec un dépôt de traitements anti-reflets sur l'échantillon. D'autre part, le seuil plutôt élevé s'explique en partie par l'éclatement relativement faible du niveau fondamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ (389 cm^{-1}), rendant ainsi l'inversion de population plus délicate à obtenir. Malgré un produit $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{exp}}$ ($590 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \mu\text{s}$) et un éclatement du niveau fondamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ (342 cm^{-1}) plus favorables, aucun effet laser vers 900 nm n'a pu être mis en évidence dans les cristaux de SGGM:Nd. La présence de bulles mises en évidence (microscope optique) dans le cristal élaboré par la méthode de Czochralski (cf. §3.1.2.2) est probablement à l'origine de cet échec.

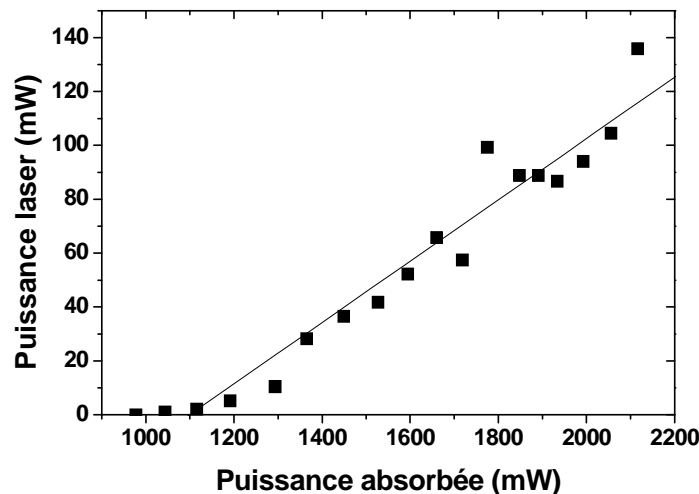


Figure 71. Courbe d'efficacité laser de SLGM:Nd2% à 908 nm. L'échantillon de 5 mm d'épaisseur n'est pas traité anti-reflets et la transmission de sortie est de 9%.

7.1.1.2 Matrices tungstates AWO_4

Les expériences laser sur les scheelites ont permis d'obtenir des résultats encourageants. Le tungstate de calcium CaWO_4 était connu pour ses performances laser intéressantes et voisines de celles du YAG à $1,06 \mu\text{m}$ [20]. Il s'est révélé également être un bon matériau pour

l'émission laser autour de 900 nm. En effet, dans la boule Czochralski 461Po, des échantillons ont été taillés suivant l'axe c avec des épaisseurs de 4,5 – 5,5 et 7,5 mm. Un effet laser a été démontré à 914,8 nm dans ces échantillons comme présenté sur les Figure 72 et Figure 73, avec des performances supérieures à celle de la mélilite SLGM. L'échantillon de 5,5 mm d'épaisseur, avec un miroir de sortie présentant une transmission de 9%, a permis de générer une puissance maximale de 438 mW à 914,8 nm, pour 2,16 W absorbés à 805 nm. Le rendement différentiel correspondant vaut 24,4% et le seuil en puissance absorbée se situe à 375 mW. La Figure 72 met également en évidence que l'échantillon de 5,5 mm d'épaisseur conduit aux meilleures performances : avec une épaisseur plus faible (4,5 mm), le gain est inférieur et avec une épaisseur plus grande (7,5 mm), la réabsorption limite la puissance laser en sortie. De nouveau, les performances pourront être améliorées avec des traitements anti-reflets des cristaux. Egalement, des accidents apparaissent sur la courbe d'efficacité laser. Ils sont certainement à mettre sur le compte d'effets thermiques pour des puissances de pompe élevées. Un meilleur refroidissement du cristal permettrait peut-être d'atténuer ce phénomène.

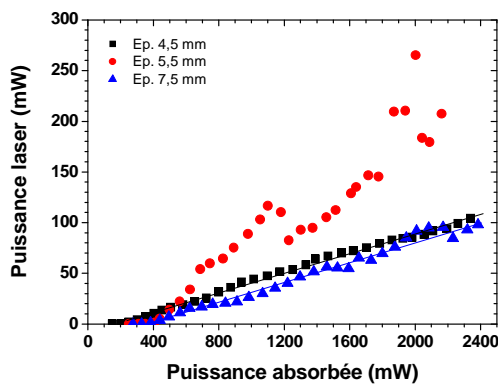


Figure 72. Courbe d'efficacité laser de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, Na (2%) pour différentes épaisseurs avec $T_{0c}=1\%$.

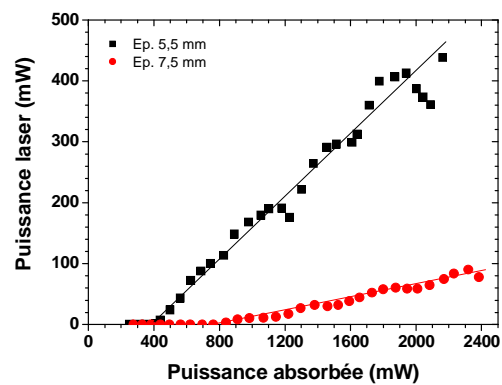


Figure 73. Courbe d'efficacité laser de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, Na (2%) pour différentes épaisseurs avec $T_{0c}=9\%$.

Malgré une bonne qualité cristalline, aucun effet laser autour de 900 nm n'a pu être observé dans les cristaux de SrWO_4 . Un dopage trop important (4,5% at. dans la charge), combiné à un faible éclatement du niveau fondamental (393 cm^{-1}) pourrait être à l'origine de ce résultat négatif. En effet, la réabsorption empêche probablement l'observation d'un effet laser. Egalement, les cristaux de $\text{BaWO}_4:\text{Nd},\text{K}$ n'ont pas pu être le siège d'un effet laser sur la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Toutefois, dans ces derniers, des contraintes résiduelles sont toujours visibles au sein des cristaux entre polariseur et analyseur croisés malgré le recuit. Ce phénomène pourrait résulter d'une inhomogénéité de composition et expliquer l'absence d'effet laser vers 900 nm. Afin de pallier ce problème, des cristaux avec des taux de dopages plus faibles pourraient être testés dans le futur.

7.1.1.3 Matrice ASL

L'ASL est la matrice qui a conduit aux meilleures performances laser à 900 nm : l'ASL. Suite aux travaux de thèse d'E. Reino ^[18], nous savions que l'ASL était un bon candidat pour l'émission laser à 900 nm. Aucun effet laser n'avait pu être mis en évidence à 900 nm avec des échantillons dopés à 10% ($y=0,1$) mais à 5% de néodyme, déjà plus de 200 mW d'effet laser avaient été mesurés. Nous nous sommes donc intéressés à deux compositions : $y = 5\%$ (boule 8Sé) et $y = 7\%$ (boule 478T) de néodyme, dans lesquelles nous avons taillé des échantillons selon l'axe c .

Les cristaux dopés à 5% issus de la boule 8Sé ont été traités (Tableau 41):

- Sur la face d'entrée, le miroir d'entrée est déposé (HR@900nm et HT@792 & 1053nm).
- Sur la seconde face, un traitement anti-reflets à 900 et 450 nm est déposé.

Les meilleurs résultats sont résumés sur les Figure 74 et Figure 75. Ainsi, c'est un échantillon dopé à 5% (boule 8Sé), de 5 mm d'épaisseur qui conduit à la plus forte puissance laser extraite : 1,67 W à 900 nm pour 2,53 W absorbés à 792 nm. Le seuil de 300 mW en puissance absorbée est plutôt bas pour un laser de type trois niveaux et la pente de 82% est proche du maximum théorique de 88% (rapport des longueurs de pompe et laser).

Bien que non traités anti-reflets, les échantillons dopés à 7% en néodyme permettent encore d'observer un effet laser et de mesurer des puissances tout à fait intéressantes (>1 W). Néanmoins, des effets de réabsorption se font jour et limitent alors la puissance laser en sortie. Grâce aux différentes épaisseurs testées, nous pouvons vérifier qu'une épaisseur de 5 mm semble être la mieux adaptée : avec des cristaux plus courts (~ 3 mm), le gain est plus faible ; avec des cristaux plus longs (7 mm), la réabsorption devient trop importante.

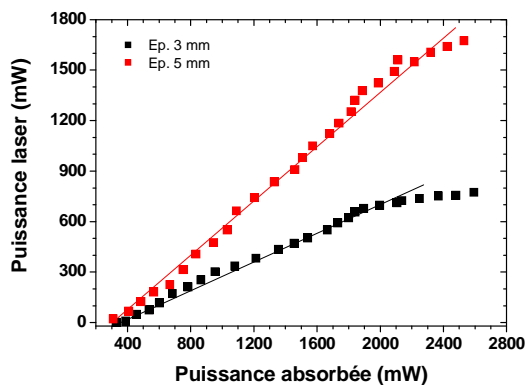


Figure 74. Courbe d'efficacité laser de l'ASL:Nd 5% (8Sé) pour différentes épaisseurs avec $T_{oc} = 10\%$. Le miroir d'entrée est déposé sur la première face du cristal ainsi qu'un traitement anti-reflet sur la seconde face.

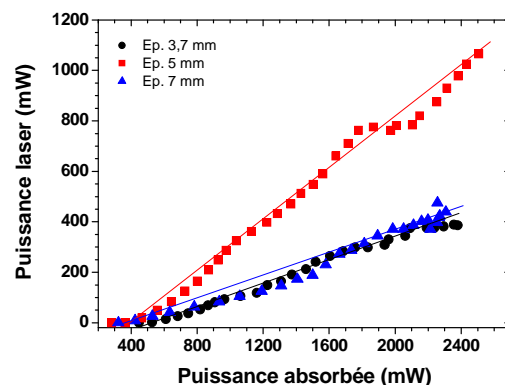


Figure 75. Courbe d'efficacité laser de l'ASL:Nd 7% (478T) pour différentes épaisseurs avec $T_{oc} = 10\%$.

Pour des puissances de pompe élevées, la courbe d'efficacité laser de l'ASL:Nd montre un petit tassement de la pente. De nouveau, nous pouvons attribuer ce phénomène à la charge thermique subie par le cristal qui peut créer des gradients d'indices de réfraction et des contraintes au sein du cristal, ce qui dégrade le faisceau dans la cavité laser et les performances que l'on peut obtenir. Néanmoins, un meilleur refroidissement du cristal d'ASL, par exemple par collage d'un cristal d'ASL non dopé ou de saphir sur la face d'entrée, permettrait certainement une meilleure dissipation de cette charge thermique.

7.1.1.4 Bilan des tests laser sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

Le tableau ci-dessous résume les meilleures performances de tous les cristaux dopés néodyme dans lesquels nous avons pu démontrer un effet laser autour de 900 nm sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Nous retiendrons particulièrement l'ASL et CaWO_4 comme les cristaux les plus intéressants.

Tableau 42. Récapitulatif des performances autour de 900 nm des cristaux dopés néodyme ayant démontré un effet laser sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (seuls les cristaux d'ASL 8Se sont traités anti-reflets).

| Cristal | Dopage | Epaisseur | λ_{laser} | T_{oc} | P max vs. P abs | Seuil (abs.) | Pente |
|-----------------|--------|-----------|--------------------------|-----------------|-------------------------|--------------|-------|
| SLGM | 2% | 5 mm | 908 nm | 9% | 135 mW / 2,10 W | 1080 mW | 11,4% |
| | | 4,5 mm | 914,8 nm | 1% | 104 mW / 2,34 W | 190 mW | 4,8% |
| | | 5,5 mm | 914,8 nm | 1% | 210 mW / 2,16 W | 350 mW | 11,4% |
| CaWO_4 | 2% | 7,5 mm | 914,8 nm | 1% | 98 mW / 2,38 W | 440 mW | 4,9% |
| | | 5,5 mm | 914,8 nm | 9% | 438 mW / 2,16 W | 375 mW | 24,4% |
| | | 7,5 mm | 914,8 nm | 9% | 282 mW / 1,99 W | 750 mW | 5,4% |
| | | | 900 nm | 10% | 773 mW / 2,59 W | 360 mW | 41% |
| ASL 8Se | 5% | 5 mm | 900 nm | 10% | 1670 mW / 2,53 W | 300 mW | 82 % |
| | | 3,7 mm | 900 nm | 10% | 387 mW / 2,38 W | 540 mW | 22,5% |
| ASL 478T | 7% | 5 mm | 900 nm | 10% | 1065 mW / 2,51 W | 400 mW | 49,5% |
| | | 7 mm | 900 nm | 10% | 475 mW / 2,26 W | 520 mW | 23,6% |

7.1.2 Transition laser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (vers 1,06 μm)

Afin de mieux comprendre les résultats précédents et surtout pourquoi certains cristaux ne nous ont pas permis d'observer d'effet laser, les performances laser autour de 1,06 μm ont été évaluées dans le même type de cavité plan – concave avec une transmission de sortie de 1% à 1,06 μm . En effet, la transition laser autour de 1,06 μm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) fait intervenir un schéma de type laser à quatre niveaux (Figure 76), schéma dans lequel l'inversion de population s'obtient très facilement puisque le niveau terminal de l'émission laser n'est pas thermiquement peuplé à température ambiante. Les caractéristiques des différents cristaux testés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

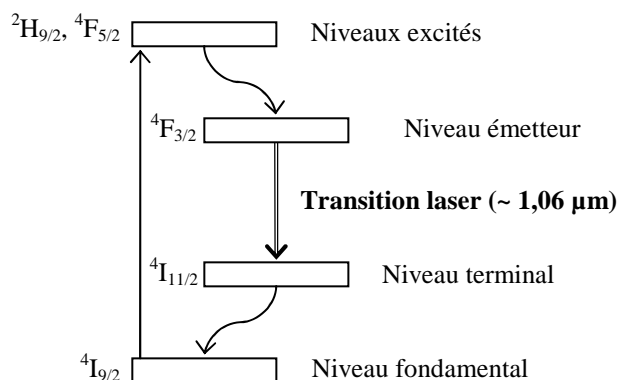


Figure 76. Schéma de principe de l'émission laser vers 1,06 μm avec les ions Nd^{3+} (laser à quatre niveaux).

Tableau 43. Caractéristiques des cristaux dopés néodyme testés pour l'émission laser à 1,06 μm (seul le cristal de YAG est traité anti-reflets).

| Cristal | Acronyme | Dopage (% et cm^{-3}) | Origine | Epaisseur (mm) | λ_{pompage} (nm) | Qualité |
|--------------------------------------|----------|------------------------------------|----------------|-------------------|------------------------------------|-------------|
| $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | YAG | 1,4% - $1,9 \cdot 10^{20}$ | FEE, Allemagne | 1 | 808 | Bonne |
| CaGdAlO_4 | CALGO | 3% - $3,8 \cdot 10^{20}$ | LCAES | 5 | 805 | Diffusion |
| CaYAlO_4 | CYAO | 3% - $3,8 \cdot 10^{20}$ | LETI 291P | 5 | 806 | Bonne |
| SrLaAlO_4 | SLAO | 3% - $3,4 \cdot 10^{20}$ | ITME, Pologne | 3 | 805 | Bonne |
| $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ | SLGM | 2% - $1,2 \cdot 10^{20}$ | LETI 312T | 5 | 809 | Bonne |
| $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ | SGGM | 2% - $1,2 \cdot 10^{20}$ | LCAES | 4,2 | 809 | Bulles |
| CaWO_4 | CWO | 2% - $1,0 \cdot 10^{20}$ | LETI 461Po | 5,5 | 803 | Bonne |
| SrWO_4 | SWO | 4,5% - $1,5 \cdot 10^{20}$ | LETI 462 Po | 7 | 803 | Bonne |
| BaWO_4 | BWO | 10% - $1,7 \cdot 10^{20}$ | LCAES | 5 | 803 | Contraintes |
| ASL | ASL | 7% - $2,2 \cdot 10^{20}$ | LETI 478T | 5 | 792 | Bonne |

Les performances laser obtenues avec les cristaux listés ci-dessus en cavité plan – concave (Figure 70) sont représentées sur les figures suivantes ainsi que dans le Tableau 44. Plusieurs conclusions s'imposent. Nous retrouvons des performances proches entre CaWO_4 et le YAG, 839 et 899 mW pour 1,8 et 2,1 W absorbés respectivement (Figure 77), comme le mentionnait déjà N. Faure dans sa thèse ^[20]. L'ASL, dont la composition n'est pas optimisée pour l'émission à 1,06 μm (10% serait mieux que 7% de dopage en néodyme ^[26]), et le SLGM permettent d'obtenir une puissance de sortie voisine de 600 mW (Figure 77 et Figure 78). Dans une gamme de puissance un peu inférieure viennent se classer les aluminates SLAO et CYAO (~ 400 mW) et CALGO (~ 300 mW) ainsi que SrWO_4 (Figure 79 et Figure 80). Les deux cristaux ressortant de l'ensemble par leurs piètres performances sont SGGM et BaWO_4 : SGGM affiche un comportement erratique plutôt étrange et BaWO_4 montre un seuil très élevé (700 mW) pour un système à quatre niveaux. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe suivant.

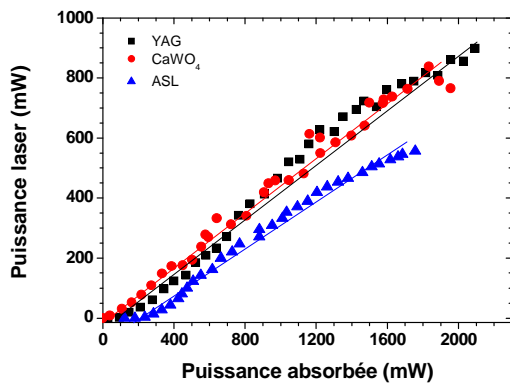


Figure 77. Courbe d'efficacité laser à 1,06 μm ($T_{oc}=1\%$) du YAG, CaWO_4 et de l'ASL.

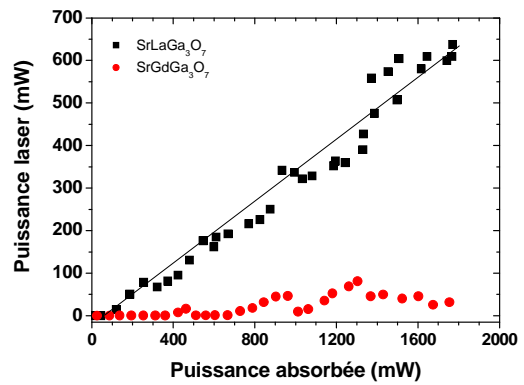


Figure 78. Courbe d'efficacité laser à 1,06 μm ($T_{oc}=1\%$) du SLGM et SGM.

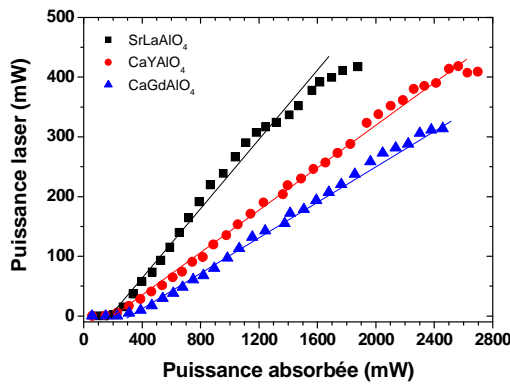


Figure 79. Courbe d'efficacité laser à 1,06 μm ($T_{oc}=1\%$) du CYAO, CALGO et SLAO.

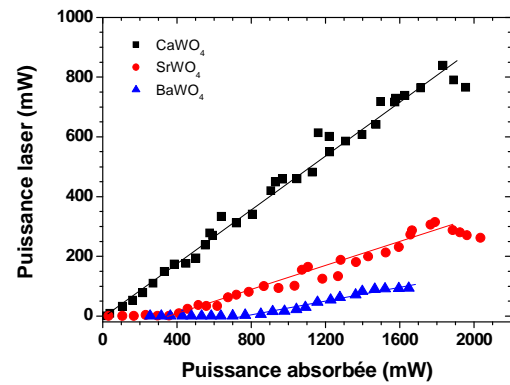


Figure 80. Courbe d'efficacité laser à 1,06 μm ($T_{oc}=1\%$) des scheelites CaWO_4 , SrWO_4 et BaWO_4 .

Tableau 44. Récapitulatif des performances autour de 1,06 μm des cristaux dopés néodyme ayant démontré un effet laser sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

| Cristal | Dopage | Epaisseur | P max vs. P abs | Seuil (abs.) | Pente |
|-----------------|--------|-----------|-----------------|--------------|-------|
| YAG | 1,4% | 1 mm | 899 mW / 2,09 W | 94 mW | 48,3% |
| CaWO_4 | 2% | 5,5 mm | 839 mW / 1,83 W | 40 mW | 44,7% |
| SLGM | 2% | 5 mm | 637 mW / 1,77 W | 45 mW | 37,5% |
| ASL 478T | 7% | 5 mm | 556 mW / 1,76 W | 220 mW | 38,3% |
| CYAO | 3% | 5 mm | 419 mW / 2,56 W | 220 mW | 17,8% |
| SLAO | 3% | 3 mm | 418 mW / 1,88 W | 200 mW | 26,5% |
| SrWO_4 | 4,5% | 7 mm | 315 mW / 1,79 W | 400 mW | 20,6% |
| CALGO | 3% | 5 mm | 314 mW / 2,46 W | 300 mW | 15,5% |
| BaWO_4 | 1,7% | 5 mm | 93 mW / 1,65 W | 700 mW | 12,5% |
| SGGM | 2% | 4,2 mm | 80 mW / 1,30 W | 400 mW | - |

7.1.3 Comparaison des différents matériaux

L'ensemble des tests laser réalisés nous a permis de montrer que deux matériaux se distinguent particulièrement : CaWO_4 et ASL. Nous remarquerons que l'ASL a l'avantage d'une longueur d'onde laser très courte (900 nm) et de performances très intéressantes (1,67 W à 900 nm pour 2,53 W absorbés).

Les performances de CaWO_4 et de SLGM pourraient très certainement être améliorées par dépôt de traitement anti-reflets et dépôt du miroir d'entrée directement sur le cristal. Parmi les autres matrices, le traitement anti-reflets pourrait éventuellement faciliter l'obtention d'un effet laser.

Toutefois, les matrices SGGM et BaWO_4 devront faire l'objet d'une étude plus approfondie de leur cristallogénèse afin d'améliorer la qualité cristalline (bulles pour le SGGM et contraintes dans BaWO_4). Cette qualité cristalline discutable est très certainement responsable des mauvaises performances laser à $1,06 \mu\text{m}$ ainsi que de l'absence d'effet laser autour de 900 nm. Quant aux aluminates SLAO, CYAO et CALGO, leurs performances laser à $1,06 \mu\text{m}$ très honorables indiquent que la qualité cristalline est suffisante. L'explication de l'absence d'effet laser autour de 900 nm doit donc se trouver ailleurs, par exemple au niveau du taux de dopage en néodyme. Une concentration trop élevée peut être à l'origine d'une réabsorption délétère pour l'effet laser, il faudrait ainsi pouvoir tester des cristaux dopés avec seulement 1% d'ions néodyme pour confirmer cette assertion.

7.2 Tests laser en cavité dépliée à trois miroirs

7.2.1 Intérêt

Utiliser une cavité à bras replié à trois miroirs, dite cavité en V, permet d'obtenir un deuxième point de focalisation du faisceau dans le second bras de la cavité. Cela permet notamment d'insérer des éléments autres que le cristal laser, par exemple, un cristal non linéaire. Sachant que l'expression de la puissance convertie (cf. Chapitre I) fait intervenir au dénominateur la section du faisceau fondamental, plus la taille de ce faisceau sera faible (en d'autres termes plus la focalisation sera grande), meilleure sera la conversion de fréquence. Toutefois, avant d'insérer de tels éléments, l'effet laser dans l'infrarouge autour de 900 nm doit être mis en évidence. C'est ce que nous nous proposons de vérifier ici. Compte tenu des miroirs à notre disposition, nous avons limité nos investigations aux cristaux d'ASL:Nd.

Dans une telle cavité, le bras entre le miroir de repli M2 et le miroir de sortie M3 peut être du type plan – concave ou biconcave selon la nature de M3 (cf. figure ci-dessous). Remarquons que l'angle α entre les deux bras a une importance cruciale. En effet, les caractéristiques de transmission des miroirs sont données en incidence normale. Dès que l'incidence n'est plus

normale, les courbes de transmission évoluent. Par exemple, un miroir HR en incidence normale peut présenter plusieurs pourcents de transmission pour un angle d'incidence d'une dizaine de degrés.

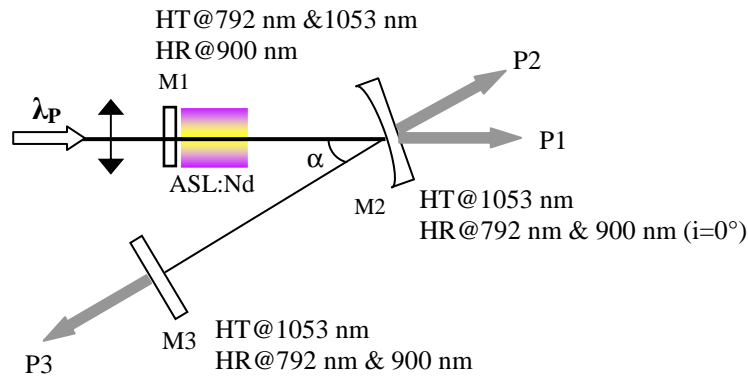


Figure 81. Schéma de la cavité à bras replié à trois miroirs, dite cavité en V.

7.2.2 Résultats

Les résultats que nous présentons ici sont obtenus avec un cristal d'ASL:Nd 5% (8Sé) de 5 mm d'épaisseur. Le miroir d'entrée M1 est déposé sur le cristal, la seconde face du cristal étant traitée anti-reflets à 900 et 450 nm. L'effet laser sort par les trois voies représentées sur le schéma de la cavité ci-dessus, la puissance laser totale P est donc la somme de P1, P2 et P3. Dans un premier temps, nous étudions une cavité où le miroir M3 est plan.

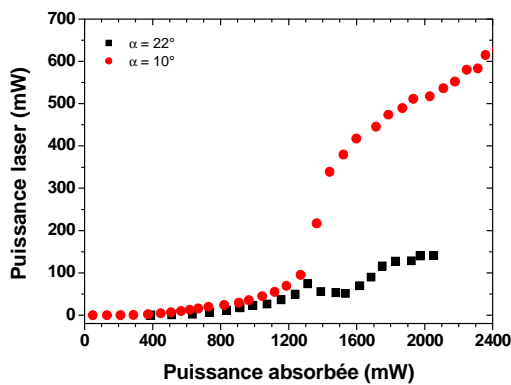


Figure 82. Courbes d'efficacité laser de l'ASL:Nd 5% (8Se) en cavité dépliée pour deux angles différents (22° et 10°) avec $R_c (M2) = 100$ mm.

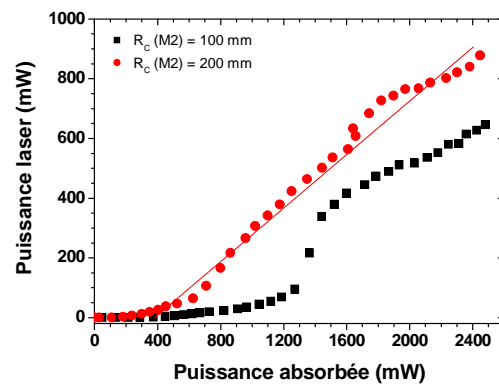


Figure 83. Courbes d'efficacité laser de l'ASL:Nd 5% (8Se) en cavité dépliée pour deux rayons de courbures différents du miroir M2 (100 et 200 mm) avec $\alpha = 10^\circ$.

Les résultats de la Figure 82 montrent qu'un angle α petit est favorable à une meilleure émission laser. En effet, plus l'angle α est grand, plus la transmission à 900 nm du miroir de repli M2 est grande et donc plus les pertes sont importantes et délétères pour l'effet laser.

D'autre part, un rayon de courbure grand (200 mm) pour le miroir de repli M2 permet d'observer les meilleures performances laser : 878 mW à 900 nm pour 2,45 W absorbés à 792 nm (Figure 83).

Dans l'optique du doublage de fréquence, nous caractérisons maintenant une cavité où M3 est un miroir concave ($R_C = 100$ mm). Dans ce cas, la taille du faisceau (*waist* en anglais) sera plus petite au point de focalisation entre M2 et M3. Toutefois, le réglage de la cavité s'avère plus délicat et nous n'avons pas pu observer plus de 28 mW à 900 nm (Figure 84).

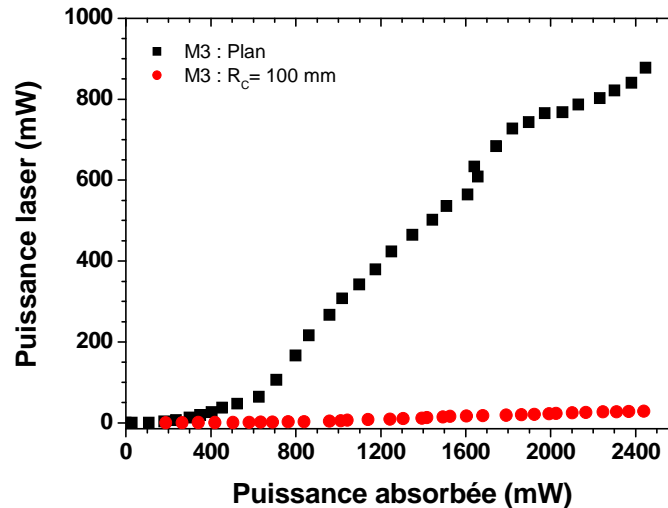


Figure 84. Courbes d'efficacité laser de l'ASL:Nd (8Se) pour R_C (M2) = 200 mm et M3 plan ou concave ($R_C = 100$ m) avec $\alpha = 10^\circ$.

Le tableau ci-dessous récapitule les performances laser de l'ASL dans les différentes configurations de cavité dépliée que nous avons étudiées. La configuration avec un miroir M3 plan et un rayon de courbure de 200 mm pour M2 s'avère la plus performante avec une puissance laser extraite maximale de 878 mW à 900 nm pour 2,45 W absorbés à 792 nm et un rendement différentiel de 45%. Parmi les différentes configurations testées de cavité à bras replié, cette dernière aura notre préférence pour les premiers tests de génération du second harmonique intracavité.

Tableau 45. Propriétés laser de l'ASL:Nd (8Se) dans une cavité dépliée.

| α | R_C (M2) | M3 | P max vs. P abs | Seuil (abs.) | Pente |
|----------|------------|----------------|-----------------|--------------|-------|
| 22° | 100 mm | Plan | 141 mW / 2,05 W | 650 mW | 9% |
| 10° | 100 mm | Plan | 646 mW / 2,48 W | 400 mW | 36% |
| 10° | 200 mm | Plan | 878 mW / 2,45 W | 200 mW | 45% |
| 10° | 200 mm | $R_C = 100$ mm | 28 mW / 2,44 W | 550 mW | 1,5% |

7.3 Doublage de fréquence intracavité

Compte tenu des performances laser de nos cristaux autour de 900 nm ainsi que des miroirs à notre disposition, nous limitons l'étude du doublage de fréquence intracavité aux cristaux d'ASL, *i.e.* nous observons le doublage de fréquence de 900 nm en 450 nm. Les cristaux non linéaires seront donc choisis pour cette configuration.

7.3.1 Choix des cristaux non linéaires

Le choix des cristaux non linéaires utilisés pour l'étude du doublage de fréquence répond à plusieurs critères décrits dans le chapitre I de ce manuscrit. Ainsi, il faut bien entendu qu'un accord de phase soit possible pour le doublage de fréquence de 900 nm en 450 nm. Nous retiendrons essentiellement quatre autres critères : angle de double réfraction ρ (*walk-off*) faible, coefficient non linéaire effectif d_{eff} élevée, acceptances thermique et angulaire élevées. Ces caractéristiques sont résumées dans le Tableau 46. Ainsi, nous avons sélectionné des cristaux comme le LBO (LiB_3O_5) pour son faible angle de double réfraction et sa grande tolérance angulaire, le BiBO (BiB_3O_6) pour son coefficient d_{eff} élevé ou encore YCOB ($\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) et GdCOB ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) pour leurs tolérances angulaire et thermique élevées ainsi que leur faible angle de double réfraction. Ces deux derniers présentent l'avantage d'une croissance facile par la méthode de tirage de Czochralski. Notons aussi que KNbO_3 , que nous avons retenu, est assez intéressant grâce un coefficient d_{eff} particulièrement élevé (12,7 pm/V) mais ses indices de réfraction varient très fortement avec la température. Ainsi, l'utilisation de ce cristal nécessite un excellent contrôle thermique afin de profiter pleinement de ses capacités. Des cristaux « classiques » comme BBO ou KDP ont été exclus pour cause d'un fort angle de double réfraction, d'une faible acceptance angulaire (BBO) et d'un faible d_{eff} (KDP).

Nous rajouterons à cette liste de cristaux une solution solide (Gd,Y)COB, de composition $\text{Gd}_{0,58}\text{Y}_{0,42}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Ce composé a été étudié par E. Reino durant ses travaux de thèse ^[18], il a la particularité de présenter un accord de phase non critique à 900 nm suivant l'axe Z. Il est ainsi possible d'utiliser toute la longueur du cristal pour effectuer la conversion de fréquence puisque l'angle de double réfraction est nul dans cette configuration

Tableau 46. Principaux paramètres de cristaux non linéaires usuels pour la GSH de 900 nm vers 450 nm.

| | BBO $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ | KDP KH_2PO_4 | KNbO₃ | YCOB $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ | GdCOB $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ | LBO LiB_3O_5 | BiBO BiB_3O_6 |
|---|--|--|---|--|--|--|---|
| Hygroscopie | Oui | Oui | Non | Légère | Non | Oui | Non |
| Cond. thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) | 1,4 | 1,3 | 3,5 | 2 | 2 | 3,5 | - |
| Angles d'accord de phase | $\theta = 26,1^\circ$ | $\theta = 42,1^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 68,3^\circ$ | $\theta = 161,7^\circ$ $\varphi = 0^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 2,4^\circ$ | $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 2,9^\circ$ | $\theta = 158,7^\circ$ $\varphi = 0^\circ$ |
| Double réfraction (mrad) | 62,45 | 28,95 | 37,65 | 26,12 | 12,5 | 13,09 | 46,5 |
| d_{eff} (pm/V) | 2,01 | 0,28 | 12,7 | 0,73 | 0,53 | 0,80 | 3,47 |
| $\Delta\theta\cdot L$ (mrad.cm) | 0,43 | 1,04 | 0,53 | 1,02 | 2,10 | 2,14 | 0,54 |
| $\Delta T\cdot L$ (K.cm) | 26,93 | 9,90 | 0,42 | 36,85 | 37 | 8 | - |
| Seuil de dommage ($\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) | 5 | 0,2 | 0,35 | 3 | 3 | 5 | ~ 0,3 |

Les caractéristiques des différents cristaux doubleurs en notre possession, testés pour cette étude, sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 47. Caractéristiques des cristaux doubleurs de fréquence testés.

| Nature | Origine | Longueur | Section | Accord de phase | Traitements AR |
|-------------------|---------------|----------|-------------------------|-----------------|----------------|
| BiBO | Castech | 10 mm | 4 x 4 mm ² | 900→450 nm | 900 & 450 nm |
| | FEE | 10 mm | 3 x 2,8 mm ² | 912→456 nm | 912 & 456 nm |
| LBO | Castech | 10 mm | 4 x 4 mm ² | 900→450 nm | 900 & 450 nm |
| | Crystal Laser | 7 mm | 2 x 2 mm ² | 914→457 nm | 914 & 457 nm |
| KNbO ₃ | FEE | 10 mm | 3 x 2,7 mm ² | 905→452,5 nm | 905 & 452,5 nm |
| YCOB | LCAES | 10 mm | 5 x 5 mm ² | 900→450 nm | 900 & 450 nm |
| GdCOB | LCAES | 15 mm | 5 x 5 mm ² | 900→450 nm | 900 & 450 nm |
| (Gd,Y)COB | LCAES | 10 mm | 5 x 5 mm ² | 900→450 nm | 900 & 450 nm |

7.3.2 Cavité plan-concave

Les premiers essais de doublage de fréquence intracavité sont effectués dans une cavité plan-concave. Le cristal doubleur est inséré directement après le cristal laser d'ASL:Nd, ainsi que le montre la figure ci-dessous. Le cristal d'ASL:Nd est placé dans un bloc de cuivre refroidi par un dispositif à effet Peltier, il est ainsi maintenu à 10°C ; en revanche, nous ne contrôlons pas la température du cristal non linéaire. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un miroir de sortie M2 présentant un rayon de courbure de 100 mm (les autres rayons de courbure testés sont 50 et 200 mm).

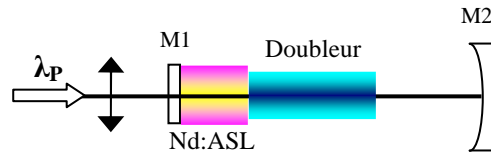


Figure 85. Schéma de la cavité plan-concave utilisée pour le doublage de fréquence intracavité. M1 est traité HR@900 & 450 nm et HT@792 & 1053 nm, et M2 est HR@792 & 900 nm et HT@450 & 1053 nm.

Les tests réalisés montrent que ce sont le LBO et le BiBO qui conduisent aux puissances laser bleues les plus élevées (Figure 86). Ainsi, nous avons pu mesurer jusqu'à **320 mW** avec un cristal de **BiBO** de 10 mm de long (pour 3,2 W absorbés) et jusqu'à **220 mW** avec un cristal de **LBO** de 10 mm de long (pour 2,6 W absorbés). Concernant les cristaux de BiBO, certes la puissance maximale est obtenue avec le cristal fourni par Castech mais à puissance absorbée égale, c'est le cristal fourni par FEE qui conduit à la puissance bleue la plus élevée (par exemple, 306 mW contre 197 mW pour 2,46 W absorbés).

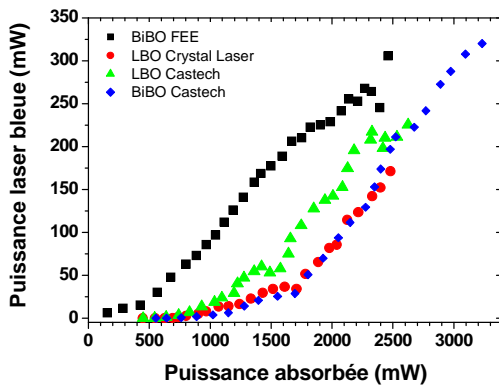


Figure 86. Puissance laser bleue en fonction de la puissance absorbée pour les différents cristaux de LBO et BiBO.

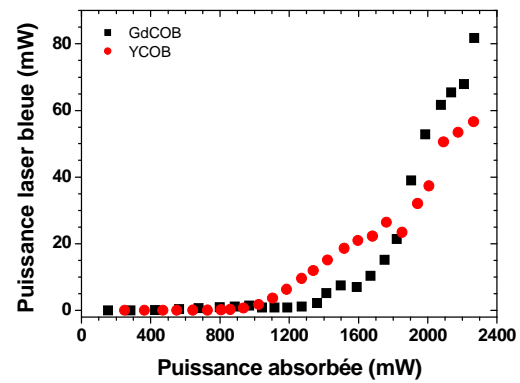


Figure 87. Puissance laser bleue en fonction de la puissance absorbée pour les cristaux de GdCOB et YCOB.

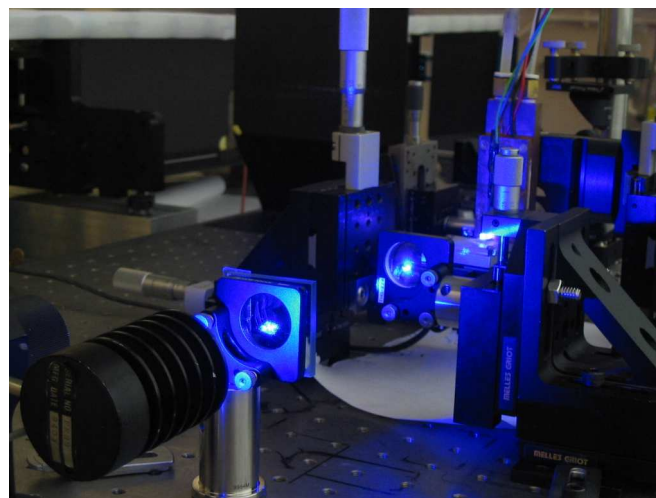


Figure 88. Cavité laser plan-concave pour le doublage de fréquence intracavité (cas de ASL:Nd + LBO).

Les cristaux **GdCOB** (15 mm) et **YCOB** (10 mm), ainsi que le montre la Figure 87, ont permis d'atteindre des puissances laser à 450 nm de **82 mW** et **57 mW** respectivement pour 2,27 W absorbés. Nous constatons que le cristal de GdCOB, malgré un d_{eff} plus faible que YCOB, conduit à une meilleure efficacité de doublage intracavité dans le bleu. En effet, son faible angle de double réfraction (12 mrad), associé à une tolérance angulaire relativement large, laisse espérer de meilleurs résultats avec un cristal plus long.

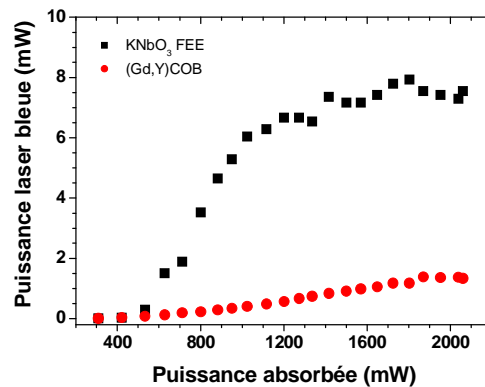


Figure 89. Puissance laser bleue en fonction de la puissance absorbée pour les cristaux KNbO₃ et (Gd_{0,58}Y_{0,42})COB.

Les deux cristaux de KNbO₃ et (Gd_{0,58}Y_{0,42})COB (Figure 89) sont ceux qui ont donné les moins bons résultats. Sur la figure ci-dessous, il est clair que KNbO₃ a un bon potentiel (augmentation rapide) mais son utilisation est limitée par des problèmes thermiques qui apparaissent dès 1 W de pompe absorbée. Il faut, toutefois, reconnaître que le cristal de KNbO₃ n'a pas été maintenu à température constante durant le test laser. La puissance laser bleue ne dépasse pas 8 mW. L'utilisation de KNbO₃ nécessiterait un contrôle thermique précis du cristal.

Le cristal (Gd_{0,58}Y_{0,42})COB a permis d'observer un doublage de fréquence. Toutefois, la puissance mesurée n'a pas dépassé 1,4 mW, contre 50 à 60 mW avec YCOB ou GdCOB dans des conditions équivalentes (même cavité, même puissance absorbée). Nous pouvons au moins partiellement attribuer ce résultat à la qualité cristalline discutable de l'échantillon (aspect inhomogène visible à l'œil). Un échantillon de meilleure qualité permettrait plus certainement de conclure quant au potentiel de ce cristal.

Le tableau ci-dessous résume les performances citées précédemment avec les différents cristaux non linéaires utilisés pour réaliser le doublage de fréquence intracavité 900 nm → 450 nm.

Tableau 48. Propriétés du doublage de fréquence en cavité plan-concave.

| Cristal | Origine | Longueur | Accord de phase | P max vs. P abs | Seuil (abs.) |
|--|---------------|----------|-----------------|-----------------|--------------|
| BiBO | Castech | 10 mm | 900→450 nm | 320 mW / 3,23 W | 600 mW |
| | FEE | 10 mm | 912→456 nm | 305 mW / 2,46 W | 400 mW |
| LBO | Castech | 10 mm | 900→450 nm | 225 mW / 2,62 W | 500 mW |
| | Cristal Laser | 7 mm | 914→457 nm | 171 mW / 2,48 W | 500 mW |
| GdCOB | LCAES | 15 mm | 900→450 nm | 82 mW / 2,27 W | 500 mW |
| YCOB | LCAES | 10 mm | 900→450 nm | 57 mW / 2,27 W | 600 mW |
| KNbO ₃ | FEE | 10 mm | 905→452,5 nm | 8 mW / 1,80 W | 400 mW |
| (Gd _{0,58} Y _{0,42})COB | LCAES | 10 mm | 900→450 nm | 1,4 mW / 1,87 W | 400 mW |

7.3.3 Cavité à bras replié à trois miroirs

Les bons résultats obtenus dans la cavité plan-concave nous incitent à étudier la cavité dépliée à trois miroirs. Dans un premier temps, nous utiliserons un miroir M3 plan, la cavité est ainsi plus facile à régler et ce sont ces conditions qui ont optimisé la puissance laser infrarouge à 900 nm dans les tests précédents. Le cristal doubleur est inséré au niveau du point de focalisation entre M2 et M3, *i.e.* au niveau de M3 (Figure 90 et Figure 91). La puissance laser bleue est émise essentiellement par les sorties 2 et 3, une faible proportion se retrouve sur la sortie 1 ($P_2 \sim P_3$ et $P_1 \sim P_2/100$).

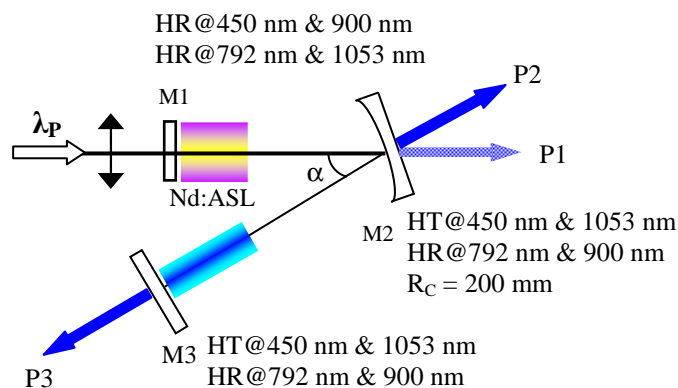


Figure 90. Schéma de la cavité à bras replié utilisée pour le doublage de fréquence intracavité. L'angle α est voisin de 10° .

Dans cette cavité, seul le LBO a vraiment conduit à de bons résultats. Le BiBO est décevant, la puissance bleue générée est très instable : il semble que le BiBO souffre de problèmes thermiques dans cette configuration où le faisceau laser est beaucoup plus focalisé au niveau du doubleur que dans la cavité plan-concave. Un contrôle thermique du cristal doubleur s'avère donc nécessaire. En outre, la focalisation étant plus forte, la tolérance angulaire plutôt faible du BiBO peut limiter l'efficacité de la conversion de fréquence.

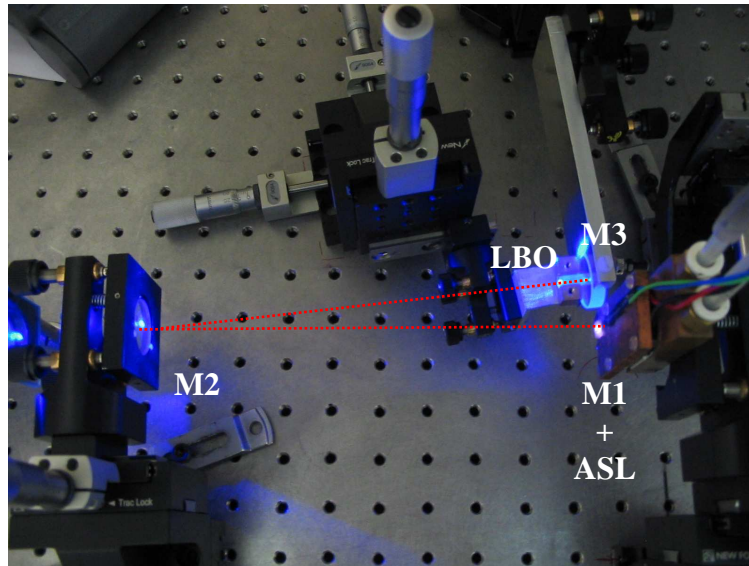


Figure 91. Photo de la cavité laser à trois miroirs utilisée pour le doublage de fréquence intracavité.

Cette configuration à bras replié (miroir M3 plan) permet d'augmenter de manière notable la puissance bleue générée par le LBO (Figure 92 et Figure 93). Ainsi, nous avons pu mesurer jusqu'à **472 mW** à 450 nm avec l'échantillon de **LBO** de **7 mm** fourni par **Cristal Laser** pour 2,47 W absorbés. Ce résultat est très encourageant, d'autant plus que ce cristal, orienté pour le doublage 914 → 457 nm, doit être légèrement tourné dans la cavité afin de se placer dans les conditions d'accord de phase. Ce même cristal vraiment taillé pour le doublage 900 → 450 nm pourrait conduire à une puissance peut-être supérieure encore.

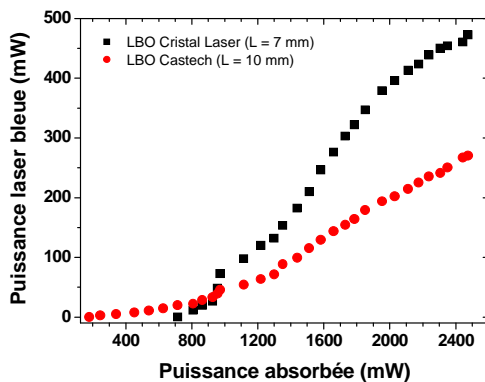


Figure 92. Puissance laser bleue générée par les deux cristaux de LBO dans la cavité dépliée avec un miroir M3 plan.

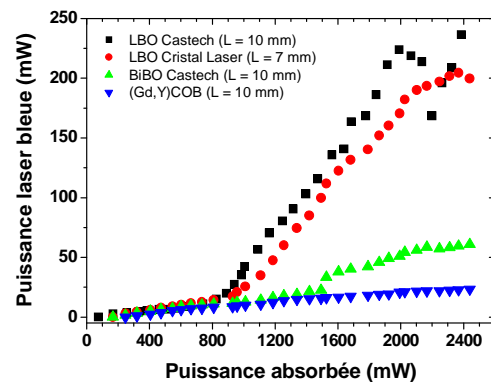


Figure 93. Puissance laser bleue pour différents cristaux doubleurs dans la cavité dépliée avec un miroir M3 concave ($R_C = 100$ mm).

Si nous remplaçons le miroir M3 plan par un miroir concave ($R_C = 100$ mm) de mêmes caractéristiques, nous observons de meilleures performances qu'en cavité plan-concave avec le LBO. Notons enfin, la meilleure performance jamais obtenue avec la solution solide (Gd,Y)COB : **23 mW** à 450 nm pour 2,44 W absorbés, contre 1,4 mW précédemment. Le

tableau ci-dessous résume les performances obtenues dans les différentes configurations de cavité laser.

Tableau 49. Propriétés du doublage de fréquence : comparaison des différentes cavités.

| Cristal | Origine | Longueur | Cavité | P max vs. P abs | Seuil (abs.) |
|--|---------------|----------|----------------|-----------------|--------------|
| BiBO | Castech | 10 mm | Plan-concave | 320 mW / 3,23 W | 600 mW |
| | | | V – M3 concave | 61 mW / 2,44 W | 350 mW |
| LBO | Castech | 10 mm | Plan-concave | 225 mW / 2,62 W | 500 mW |
| | | | V – M3 concave | 236 mW / 2,39 W | 250 mW |
| | | | V – M3 plan | 270 mW / 2,47 W | 300 mW |
| LBO | Cristal Laser | 7 mm | Plan-concave | 171 mW / 2,48 W | 500 mW |
| | | | V – M3 concave | 204 mW / 2,37 W | 300 mW |
| (Gd _{0,58} Y _{0,42})COB | LCAES | 10 mm | V – M3 plan | 472 mW / 2,47 W | 730 mW |
| | | | Plan-concave | 1,4 mW / 1,87 W | 400 mW |
| | | | V – M3 concave | 23 mW / 2,44 W | 400 mW |

Notre étude a permis d'aboutir à des résultats très intéressants. Nous avons pu obtenir jusqu'à 472 mW d'effet laser à 450 nm en utilisant un cristal d'ASL:Nd et un cristal de LBO comme doubleur de fréquence (dans une cavité dépliée à trois miroirs). Toutefois, quelques pistes mériteraient d'être explorées. Par exemple, nous pourrions envisager le doublage de fréquence avec des matériaux périodiquement retournés (*periodically poled* selon l'expression anglophone) en extracavité. Mais également, nous pouvons envisager d'améliorer nos performances du point de vue de la puissance laser extraite, en agissant sur l'aspect thermique (meilleur refroidissement des cristaux laser et meilleur contrôle de la température des doubleurs de fréquence), ou encore du point de la longueur d'onde laser en jouant sur les caractéristiques des miroirs de la cavité. Enfin, dans l'optique d'une miniaturisation de nos systèmes, il serait très intéressant de pouvoir pomper nos cristaux par diode. Ces trois points sont brièvement développés ci-dessous.

Evacuation de la charge thermique

Les courbes de rendement laser de l'ASL et de CaWO₄ (Figure 73 et Figure 74), par exemple, montrent un comportement de moins en moins linéaire aux fortes puissances de pompage. Ce phénomène est en partie dû à des problèmes de charge thermique mal évacuée par le matériau laser. Afin de remédier à cet écueil, il pourrait être intéressant d'utiliser un « radiateur » en saphir ou composé du matériau laser non dopé. Ce cristal pourrait être soudé sur le cristal laser par diffusion s'il s'agit du matériau non dopé ou par un procédé sol-gel comme celui récemment développé au laboratoire par J. Petit durant ses travaux de thèse^[25]. Des essais de collage sont en cours : si leur qualité est satisfaisante, il serait intéressant d'envelopper complètement les cristaux laser ainsi que le montre la Figure 94.

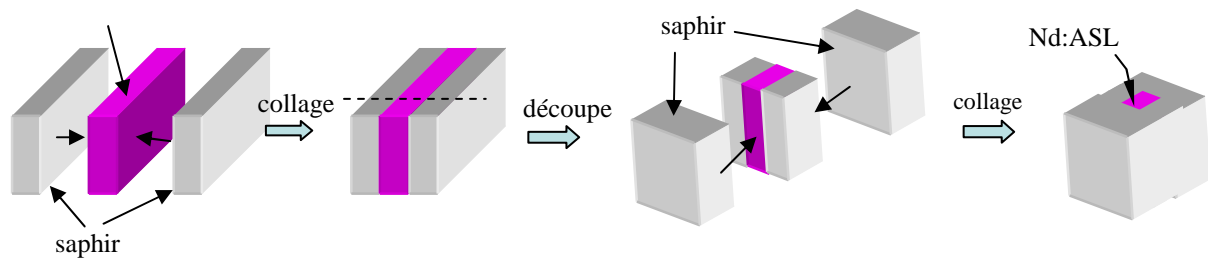


Figure 94. Principe du collage de saphir envisagé tout autour des cristaux laser, par exemple d'ASL:Nd.

Pompage par diode

Afin de miniaturiser le dispositif laser, une étape importante est la démonstration de l'effet laser en pompage par diode. Hormis l'ASL et les tungstates de strontium et de baryum, tous les matériaux présentés dans cette étude ont déjà fait l'objet de pompage par diode pour des applications à 1,06 μm , notamment dans les travaux de N. Faure ^[20] : il devrait donc être possible d'observer un effet laser autour 900 nm en pompage par diode avec CaWO_4 et SLGM par exemple.

L'ASL:Nd, de part ses bandes d'absorption décalées vers le bleu par rapport aux oxydes habituels (792 et 798 nm au lieu de 805 – 808 nm en moyenne), pourrait être problématique en terme d'application quand il s'agira de disposer d'une diode laser de pompe commercialement disponible. *De facto*, les diodes laser à semi-conducteur usuellement utilisées ne sont plus adaptées. Toutefois, récemment, au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay, D. Paboeuf, G. Lucas-Leclin et P. George ^[60] ont pu démontrer pour la première fois un effet laser à 900 nm sur nos cristaux d'ASL (8Se) avec un nouveau type de diode de pompage⁵ : 150 mW de puissance laser à 900 nm sont mesurés pour 560 mW de puissance absorbées à 798 nm. Pour comparaison, en pompage par saphir:titane, pour la même puissance absorbée, nous obtenions 200 mW d'effet laser. De plus, ce dispositif peut encore être amélioré, notamment en optimisant l'épaisseur du cristal pour le pompage par diode. Ce résultat est incontestablement un fait marquant pour le développement futur d'un laser bleu à base d'ASL:Nd pompé par diode.

⁵ Il s'agit, en fait, d'améliorer la brillance des diodes laser en travaillant la qualité spatiale du faisceau en cavité externe. On parle de *tapered amplifier laser diode* en anglais : dans une première section (*ridge*), l'émission de la diode est contrainte à être monomode (introduction de pertes sur les autres modes). La seconde partie (*taper*) permet l'amplification du faisceau

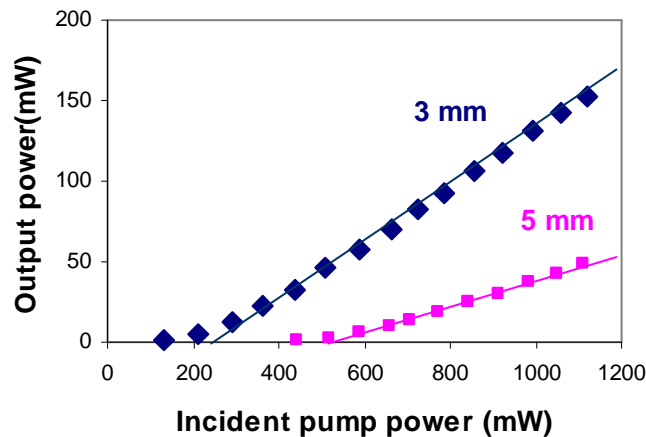


Figure 95. Courbes d'efficacité laser de l'ASL:Nd (8Sé) en pompage par diode tapered pour deux épaisseurs différentes en cavité plan-concave avec $T_{OC} = 3\%$ (résultats de D. Paboeuf *et al.*).

Décalage des longueurs d'onde laser

Pour obtenir une longueur d'onde laser courte, nous avons actionné le levier de la chimie du solide. En effet, notre recherche s'est concentrée sur l'influence de la matrice sur les niveaux énergétiques de l'ion Nd^{3+} . Il existe toutefois un autre moyen d'obtenir des longueurs d'onde plus courtes. Il s'agit alors de forcer l'effet laser à avoir lieu vers un niveau terminal qui ne sera plus le sous-niveau Stark le plus haut du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$, mais un autre sous-niveau Stark, situé à des énergies plus faibles, décalant *de facto* la longueur d'onde laser vers le bleu. Pour ce faire, la transmission des miroirs est un paramètre crucial : il faut inhiber, bien sûr, la transition laser vers $1,06 \mu m$ ($T > 70-80\%$) mais aussi la longueur d'onde « naturelle », 946 nm dans le cas du YAG ($T > 30\%$), tout en permettant l'effet laser vers la longueur d'onde souhaitée, 899 nm dans le cas du YAG. Cela suppose donc d'utiliser des miroirs très spécifiques.

La faisabilité de ce type de manipulation a déjà été démontrée par M. Castaing, E. Hérault et F. Balembois au laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay avec lequel nous avons collaboré. Il a ainsi été possible d'observer un effet laser à 899 nm dans le YAG:Nd 0,5% (épaisseur 3 mm) en pompage par diode en utilisant une cavité à bras replié à trois miroirs comme celle décrite Figure 81 : 630 mW à 899 nm ont été mesurés pour une puissance incidente de $8,97 \text{ W}$ à 808 nm . Le seuil se situe à 3 W en puissance incidente et la pente est de 13% . Cette performance a pu être obtenue grâce à un miroir M3 présentant une transmission de $2,6\%$ à 899 nm et de $46,5\%$ à 946 nm . Compte tenu de ce résultat intéressant, une cavité avec un miroir M3 concave ($R_C = 100 \text{ mm}$) a été construite. Un cristal non linéaire, le LBO de 10 mm fourni par Castech, a été inséré dans cette cavité. 100 mW de puissance bleue ont été ainsi mesurés. Ces performances sont certainement perfectibles, notamment en utilisant un miroir M2 encore moins transparent à 899 nm afin d'augmenter la puissance intracavité à 899 nm et donc de permettre une meilleure performance en terme de puissance bleue.

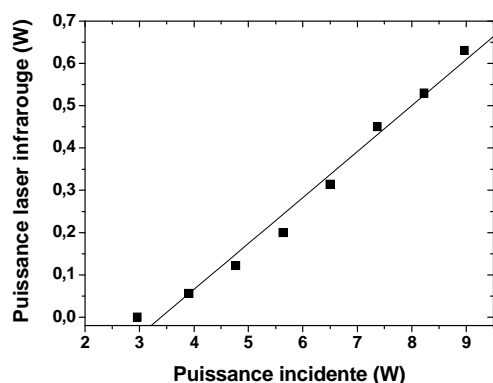


Figure 96. Courbe d'efficacité laser du YAG:Nd 0,5% à 899 nm.

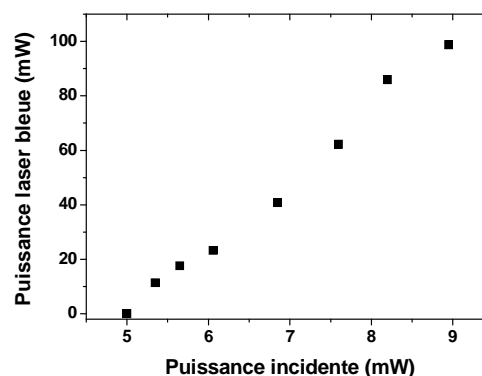


Figure 97. Courbe d'efficacité laser du doublage de fréquence du YAG:Nd 0,5% par le LBO à 449,5 nm.

Ce type d'expérience pourrait être renouvelée avec d'autres cristaux dopés néodyme à condition de disposer des miroirs idoines. Ainsi, les courbes de gain dans l'ASL:Nd (Figure 68) laissent présager un possible effet laser à 872 nm, sous réserve de miroirs adaptés !

8 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la recherche de matériaux dopés néodyme pour la réalisation de lasers émettant vers 900 nm sur la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Ces lasers sont alors le point de départ de processus de conversion de fréquence (somme ou doublage de fréquence) permettant de générer une radiation laser bleue. Dans cette optique, nous avons recherché des matériaux dans lesquels l'ion Nd^{3+} présente une longueur d'onde laser courte, proche de 900 nm. Nous avons ainsi été amenés à étudier des matrices aluminates ABAlO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr} - B = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$), des matrices de structure méllilite ABGa_3O_7 ($A = \text{Ca}, \text{Sr} - B = \text{La}, \text{Gd}$), de structure scheelite AMO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} - M = \text{Mo}, \text{W}$) ou encore magnétoplombite comme l'ASL ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$).

La croissance cristalline par la méthode de tirage Czochralski des matrices envisagées ($\text{CaGdAlO}_4:\text{Nd}$ 3%, $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ 2%, $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$ 2%, $\text{SrWO}_4:\text{Nd}$ 4,5%, $\text{BaWO}_4:\text{Nd}$ 10% et $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nd}_y\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ pour $x = 0,03$; $y = 0,05$ et $x = 0,05$; $y = 0,07$) s'est révélée assez aisée. Malgré tout, des centres diffusants ont été remarqués dans le cristal de CaGdAlO_4 (CALGO) ainsi que des bulles dans $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGM).

Les spectroscopies optiques classiques (absorption, fluorescence, dynamique de fluorescence) ont permis de caractériser ces divers matériaux. Nous avons ainsi pu mesurer des sections efficaces d'absorption comprises entre 2 et $5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour ces différents matériaux autour de 805 nm. L'ASL est la seule matrice dans laquelle les raies sont nettement décalées vers le bleu. Ainsi, la section efficace d'absorption maximale ($2,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) est mesurée à 792 nm. Les longueurs d'onde laser potentielles ont été déterminées grâce aux spectres de fluorescence et aux sections efficaces de gain. Nous pouvons donc attendre des longueurs d'onde laser de 915 nm dans la matrice CALGO, 911 nm dans le SGGM et 900 nm dans l'ASL. Remarquons

également l'évolution dans les scheelites : un décalage vers le bleu de 914,5 à 894 nm de la longueur d'onde laser potentielle est observé à mesure que l'ion substitué par le néodyme est grand (Ca → Sr → Ba). Enfin, le temps de vie expérimental du niveau émetteur $^4F_{3/2}$ des ions Nd^{3+} est également un paramètre important. Deux matrices se distinguent tout particulièrement : le CALGO pour son temps de vie court (91 μs), plutôt néfaste pour l'émission laser (inversion de population plus délicate à réaliser) et l'ASL pour son temps de vie long (**380 μs**) pour un environnement de type oxyde, et cette fois, très favorable à l'émission laser. Dans les autres matrices, les ions néodyme présentent des temps de vie compris entre 150 et 250 μs , valeurs moyennes *a priori* tout à fait compatibles avec l'observation d'un effet laser.

Les cristaux élaborés ont fait l'objet de tests laser autour de 900 nm, en cavité plan-concave. Nous avons ainsi pu observer un effet laser à **908 nm** dans **SrLaGa₃O₇** (**135 mW** pour 2,1 W absorbés), à **914,8 nm** dans **CaWO₄** (**438 mW** pour 2,16 W absorbés) ainsi qu'à **900 nm** dans l'**ASL** (**1,67 W** pour 2,53 W absorbés). Ces performances sont perfectibles, notamment pour SrLaGa₃O₇ et CaWO₄ par dépôt du miroir d'entrée sur la première face du cristal et d'un traitement anti-reflets sur la seconde. Dans les autres matrices, les essais n'ont pas été concluants : pour le CALGO et SrWO₄, la concentration en néodyme est peut-être trop élevée, générant ainsi une réabsorption trop grande. Dans les matrices SGGM et BaWO₄, la qualité cristalline discutable (bulles dans la première et contraintes résiduelles dans la seconde) est une raison à invoquer pour expliquer cette absence d'effet laser vers 900 nm.

L'excellent résultat obtenu avec l'ASL:Nd nous a naturellement conduit à mener des expériences de doublage de fréquence intracavité afin de réaliser un laser bleu émettant à 450 nm. Différents cristaux non linéaires ont été évalués : LBO (LiB₃O₅), BiBO (BiB₃O₆), KNbO₃, GdCOB, YCOB, ou encore la solution solide (Gd_{0,58}Y_{0,42})COB. En cavité plan-concave, les meilleurs résultats sont obtenus avec un cristal de **BiBO** de **10 mm** de long : **320 mW** de puissance laser bleue sont extraits pour 3,23 W absorbés à 792 nm. Le **LBO** (10 mm) permet d'obtenir **225 mW** à 450 nm (pour 2,62 W absorbés). En dessous de ces performances, nous retrouvons le **GdCOB** (15 mm) avec **82 mW** (pour 2,27 W absorbés) et le **YCOB** (10 mm) avec **57 mW** (pour 2,27 W absorbés). KNbO₃ et (Gd_{0,58}Y_{0,42})COB sont décevants et ne permettent de mesurer que 8 et 1,4 mW respectivement (pour 1,80 et 1,87 W absorbés). Une cavité de configuration différente (cavité à bras replié à trois miroirs) permet de focaliser plus fortement le rayonnement laser à 900 nm dans le cristal non linéaire. Ainsi, avec une telle configuration, **472 mW** ont été obtenus à **450 nm** avec un cristal de **LBO** (7 mm) pour 2,47 W absorbés.

Le pompage par diode de l'ASL:Nd a été démontré récemment à l'Institut d'Optique d'Orsay (150 mW extraits à 900 nm pour 0,56 W absorbés). Il permet d'envisager pour le futur la réalisation d'un système laser compact, pompé par diode, à base d'ASL:Nd. Remarquons enfin que l'ASL:Nd est un des rares matériaux dopés néodyme (avec le YAG, la pérovskite YAlO₃ et les vanadates GdVO₄ et YVO₄) avec lequel il est possible de réaliser un laser bleu.

9 Bibliographie

^[1] E. Molva

“*Une histoire de diode bleue*”

Photoniques **1**, 28-35 (2001)

^[2] Site internet de la société Philips

<http://www.research.philips.com/technologies/storage/>

^[3] G. Niven

“*Laser TV: coming to a home theatre near you*”

Optics and Laser Europe **142**, 33-34 (2006)

^[4] Site internet de la société Sony

http://www.sony.net/Products/SC-HP/cx_news/vol40/sideview.html

^[5] R. Zhou, E. Li, H. Li, P. Wang, J. Yao

“*Continuous-wave, 15.2 W diode-end-pumped Nd:YAG laser operating at 946 nm*”

Opt. Lett. **31**(12), 1869-1871 (2006)

^[6] Z. Ye, Q. Lou, J. Dong, Y. Wei, L. Lin

“*Compact continuous-wave blue lasers by direct frequency doubling of laser diodes with periodically poled lithium niobate waveguide crystals*”

Opt. Lett. **30**, 73-74 (2005)

^[7] E.U. Rafailov, W. Sibbett, A. Mooradian, J.G. McInerney, H. Karlsson, S. Wang, F. Laurell

“*Efficient frequency doubling of a vertical-extended-cavity surface emitting laser diode by use of a periodically poled KTP crystal*”

Opt. Lett. **28**, 2091-2093 (2003)

^[8] E. Schielen, M. Golling, P. Unger

“*Diode-pumped semiconductor disk laser with intracavity frequency doubling using lithium triborate (LBO)*”

IEEE Photon. Technol. Lett. **14**, 777-779 (2002)

^[9] H. Zellmer, P. Riedel, A. Tunnermann

“*Visible upconversion lasers in praseodymium-ytterbium-doped fibers*”

Appl. Phys. B **69**, 417-421 (1999)

^[10] J. Chilla, S. Butterworth, A. Zeitschel, J. Charles, A. Caprara, M. Reed, L. Spinelli

“*High power optically pumped semiconductor lasers*”

in Nanobiophotonics and Biomedical Applications, Proc. SPIE, 5332, 143-150 (2004)

^[11] L. Marshall

“*Many variant lasers compete in the blue*”

Laser Focus World, October, 79-83 (2004)

^[12] L. F. Johnson, K. Nassau

Proc. I.R.E. **49**, 704-706 (1961)

^[13] A. A. Kaminskii

“*Laser crystals, their physics and properties*”

Ed. Springer-Verlag, New-York, 1990

- [14] R. D. Shannon
“Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”
Act. Cryst. A**32** (2), 751-767 (1976)
- [15] P. Caro, J. Derouet
“La configuration 4f3 du néodyme en phase solide : influence de la structure et de la liaison chimique”
Bull. Soc. Chim. France **1**, 46-54 (1972)
- [16] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Caro
“The lanthanides nephelauxetic effect revisited”
New J. Chem.**11**, 467-472 (1987)
- [17] S. F. A. Kettle
“Physical Inorganic Chemistry, a Coordination Chemistry Approach”
Spektrum Academic Publishers, Oxford, UK (1996) pp. 163
- [18] E. Reïno
“Les oxoborates de calcium et de lanthanide, $Ca_4LnO(BO_3)_3$ ($Ln = Gd, Y, La$) : synthèse et recherche d'angles d'accord de phase non critique pour la conversion de fréquence de longueurs d'onde laser spécifiques”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2002)
- [19] J. Petit
“Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2006)
- [20] N. Faure
“Nouveaux matériaux laser dopés néodyme, adaptés au pompage par diode”
Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (1995)
- [21] I. Pracka, W. Giersz, M. Swirkowicz, A. Pajaczkowska, S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczynski
“The Czochralski growth of $SrLaGa_3O_7$ single crystals and their optical and lasing properties”
Mater. Sc. and Engin. B **26**, 201-206 (1994)
- [22] B. Elouadi, R. C. Powell, S. L. Holt
“Investigation of energy transfer processes in Nb-compensated $CaMoO_4:Nd^{3+}$ crystals”
J. Solid State Chem. **69**, 369-375 (1987)
- [23] L. B. Barbosa, D. Reyes Ardila, C. Cusatis, J. P. Andreetta
“Growth and characterization of crack-free scheelite calcium molybdate single crystal fiber”
J. Cryst. Growth **235**, 327-332 (2002)
- [24] L. Vasylechko, N. Kodama, A. Matkovskii, Ya. Zhydachevskii
“Crystal structure and optical spectroscopy of $CaGdAlO_4:Er$ single crystal”
J. Alloys and Comp. **300-301**, 475-478 (2000)
- [25] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, M. Berkowski
“Growth and optical study of neodymium doped $LaGaO_3$ crystal”
Spectrochimica Acta Part A **54**, 2051-2056 (1998)

[26] V. Delacarte

“Cristallogénèse et étude spectroscopique de l'aluminate de strontium lanthane $Sr_{1-x}La_xMg_xAl_{12-x}O_{19}$ dopé Nd, Cr, Nd-Cr ou Pr. Propriétés laser de l'ASL:Nd”

Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1994)

[27] S. Alablanche

“L'ASN, aluminate de strontium néodyme, nouveau matériau laser de la famille des magnétoplombites. Cristallogénèse, étude structurale, propriétés optiques.”

Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1991)

[28] F. Mougel

“Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$. Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser.”

Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1999)

[29] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov

“Synthesis, growth, and characterization of tetragonal $ABCO_4$ crystals”

Prog. Crystal Growth and Charac. **36**(1-2), 123-132 (1998)

[30] J.-P. Wells, M. Yamaga, N. Kodama, T. P. J. Han

“Polarized laser spectroscopy and crystal-field analysis of Er^{3+} doped $CaGdAlO_4$ ”

J. Phys.: Condens. Matter **11**, 7545-7555 (1999)

[31] J. Petit, P. Goldner, B. Viana

“Laser emission with low quantum defect in $Yb:CaGdAlO_4$ ”

Opt. Lett. **30**(11), 1345-1347

[32] W. Ryba-Romanowski, A. Brenier, C. Garapon, A. Gloubokov

“Optical spectra and luminescence dynamics of Pr^{3+} and Nd^{3+} in $SrLaAlO_4$ single crystals”

Appl. Phys. B **61**, 345-350 (1995)

[33] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokolska, W. A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, A. Pajaczkowska, M. Berkowski

“Anisotropy of optical properties of $SrLaAlO_4$ and $SrLaAlO_4:Nd$ ”

J. Alloys and Comp. **217**, 263-267 (1995)

[34] W. Piekarczyk, M. Berkowski, G. Jasiolek

“The Czochralski growth of $BaLaGa_3O_7$ single crystals”

J. Cryst Growth **71**, 395-398 (1985)

[35] G. J. Quarles, L. Esterowitz, G. H. Rosenblatt, M. H. Randles, J. E. Creamer, R. F. Belt

“Spectroscopic characterization of Nd-doped $SrGdGa_3O_7$ as a diode pump laser host”

Solid State Lasers III, Proc. of the SPIE, vol. **1627**, 168-174 (1992)

[36] M. H. Randles, J. E. Creamer, R. F. Belt

“Disordered oxide crystal hosts for diode pumped lasers”

J. Cryst. Growth **128**, 1016-1020 (1993)

[37] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, W. A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, A. Pajaczkowska

“Optical characterization of $BaLaAlO_4:Nd$ ”

J. Alloys and Comp. **259**, 69-73 (1997)

[38] F. Hanson, D. Dick, H. R. Verdun, M. Kokta

“Optical properties and lasing of $Nd:SrGdGa_3O_7$ ”

J. Opt. Soc. Am. B **8**(8), 1668-1673 (1991)

- [39] T. T. Basiev, S. V. Vasiliev, M. E. Doroschenko, V. V. Osiko, V. M. Puzikov, M. B. Kosmyna
“*Laser and self-Raman-laser oscillations of $PbMoO_4:Nd^{3+}$ crystal under laser diode pumping*”
Opt. Lett. **31**, 65-67 (2006)
- [40] A. Brenier, G. Jia, C. Tu
“*Raman lasers at 1.171 and 1.517 μm with self-frequency conversion in $SrWO_4:Nd^{3+}$ crystal*”
J. Phys. Cond. Matt. **16**, 9103-9108 (2004)
- [41] H. Jelinckova, J. Sulc, T. T. Basiev, P. G. Zverev, S. V. Kravtsov
“*Stimulated Raman scattering in $Nd:SrWO_4$* ”
Laser Phys. Lett. **2**, 4-11 (2005)
- [42] T. T. Basiev
“*New crystals for Raman lasers*”
Phys. of the solid state **47**(8), 1400-1405 (2005)
- [43] P. Cerny, H. Jelinckova, T. T. Basiev, P. G. Zverev
“*Highly efficient picosecond Raman generators based on the $BaWO_4$ crystal in the near infrared, visible and ultraviolet*”
IEEE J. of Quantum Electron. **38**(11), 1471-1477 (2002)
- [44] T. T. Basiev, M. E. Doroschenko, V. V. Osiko, S. E. Sverchkov, B. I. Galagan
“*New mid IR (1.5-2.2 μm) Raman lasers based on barium tungstate and barium nitrate crystals*”
Laser Phys. Lett. **2**(5), 237-238 (2005)
- [45] T. T. Basiev, M. N. Basieva, M. E. Doroschenko, V. V. Fedorov, V. V. Osiko, S. B. Mirov
“*Stimulated Raman scattering in mid IR spectral range 2.31-2.75-3.7 μm in $BaWO_4$ crystal under 1.9 and 1.56 μm pumping*”
Laser Phys. Lett. **3**(1), 17-20 (2006)
- [46] V. A. Lisinetskii, S. V. Rozhok, D. N. Bus'ko, R. V. Chulkov, A. S. Grabtchikov, V. A. Orlovich, T. T. Basiev, P. G. Zverev
“*Measurements of Raman gain coefficient for barium tungstate crystal*”
Laser Phys. Lett. **2**(8), 396-400 (2005)
- [47] L. H. C. Andrade, D. Reyes Ardilla, L. B. Barbosa, J. P. Andreetta, M. Siu Li, A. Brenier, Y. Guyot, G. Boulon
“*Spectroscopic study of floating zone technique-grown Nd^{3+} -doped $CaMoO_4$* ”
Eur. Phys. J. Appl. Phys. **29**, 55-64 (2005)
- [48] W. W. Ge, H. J. Zhang, J. Y. Wang, J. H. Liu, X. G. Xu, X. B. Hu, M. H. Jiang, D. G. Ran, S. Q. Sun, H. R. Xia, R. I. Boughton
“*Thermal and mechanical properties of $BaWO_4$ crystal*”
J. Appl. Phys. **98**, 013542 (2005)
- [49] A. K. Chauhan
“*Czochralski growth and radiation hardness of $BaWO_4$ crystals*”
J. Cryst. Growth **254**, 418-422 (2003)
- [50] L. I. Ivleva, T. T. Basiev, I. S. Voronina, P. G. Zverev, V. V. Osiko, N. M. Polozkov
“ *$SrWO_4:Nd^{3+}$ - new material for multifunctional lasers*”
Opt. Mater. **23**, 439-442 (2003)
- [51] T. M. Yanushkevich, V. M. Zhukovskii
Inorg. Mater. **8**(11), 1794-1795 (1972)

- ^[52] Y. E. Romanyuk, D. Ehrentraut, M. Pollnau, S. García-Revilla, R. Valiente
“Low-temperature flux growth of sulfates, molybdates, and tungstates of Ca, Sr and Ba and investigation of doping with Mn^{6+} ”
Appl. Phys. A **79**, 613-618 (2004)
- ^[53] G. Wandahl, A. Norlund Christensen
Acta Chemica Scandinavica Series A **41**, 358-360 (1987)
- ^[54] G. Liu, X. Zhao, H. A. Eick
J. Alloys and Comp. **187**, 145-146 (1992)
- ^[55] A. A. Kaminskii, H. J. Eichler, K. Ueda, N. V. Klassen, B. S. Redkin, L. E. Li, J. Findeisen, D. Jacque, J. García-Sole, J. Fernández, R. Balda
“Properties of Nd^{3+} -doped and undoped tetragonal $PbWO_4$, $NaY(WO_4)_2$, $CaWO_4$ and undoped $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals”
Appl. Opt. **38**(21), 4533-4547 (1999)
- ^[56] Quartz & Silice
“Mixed strontium and lanthanum oxides and a laser using monocrystals of these oxides”
US Patent N° 5140604 (1992)
- ^[57] P. Higel
“De la caractérisation de matrices cristallines hexa-aluminates et nickelates à la recherche de bistabilité optique de terres rares”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2006)
- ^[58] T. Gbehi
“Hexaaluminates de barium phases I et II et aluminates mixtes d'ions alcalino-terreux (Ba, Ca) et d'ions lanthanides (La, Nd). Cristallochimie, défauts, propriétés optiques”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1987)
- ^[59] L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, C. Varona, P. Loiseau, G. Aka, D. Vivien, B. Ferrand
“Czochralski growth and characterization of neodymium-doped strontium lanthanum aluminate (ASL:Nd) single crystals”
J. Cryst. Growth **277**, 410-415 (2005)
- ^[60] D. Paboeuf
“Cavités externes pour l'amélioration de la luminance des diodes laser de puissance”
Rapport de stage de 3^{ème} année, Ecole Supérieure d'Optique, Orsay (2006)
- ^[61] T. Y. Fan, R. L. Byer
J. Quantum Electron. **24**, 6 (1988)
- ^[62] Yu. D. Zavartsev, A. I. Zagumennyi, F. Zerrouk, S. A. Kutovoi, V. A. Mikhailov, V. V. Podreshetnikov, A. A. Sirotkin, I. A. Shcherbakov
“Diode-pumped quasi-three-level 456-nm Nd:GdVO₄ laser”
Quantum Electronics **33**(7), 651-654 (2003)
- ^[63] C. Czeranowsky, M. Schmidt, E. Heumann, G. Huber, S. Kutovoi, Y. Zavartsev
“Continuous wave diode pumped intracavity doubled Nd:GdVO₄ laser with 840 mW output power at 456 nm”
Opt. Comm. **205**, 361-365 (2002)

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Le danger qui menace les chercheurs aujourd'hui serait de conclure qu'il n'y a plus rien à découvrir.

Pierre Joliot

Ce travail de thèse s'est attaché à la réalisation de systèmes laser émettant dans deux gammes de longueurs d'onde distinctes : autour de 1,55 μm avec des matériaux dopés à l'erbium et autour de 900 nm avec des matériaux dopés au néodyme. Cette émission vers 900 nm génère ensuite par l'intermédiaire d'un cristal non linéaire un laser bleu.

Dans les deux cas, nous avons cherché, par une approche « Matériaux », à trouver les matrices hôtes de l'ion luminescent (Er^{3+} ou Nd^{3+}) les mieux adaptées à notre cahier des charges. Ainsi, pour la réalisation d'un laser émettant vers 1,55 μm , les phénomènes de transfert d'énergie entre l'ion sensibilisateur (Yb^{3+}) et l'ion activateur (Er^{3+}) ainsi que les relaxations non radiatives entre le niveau excité et le niveau émetteur de l'erbium nous ont conduit à sélectionner des matériaux en fonction de leurs fréquences de phonons, proches de 1050 cm^{-1} ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$). La charge thermique importante dans ce schéma de laser nous a également incités à privilégier des matériaux présentant une bonne conductivité thermique (GdVO_4). Nous avons également tenté d'améliorer les performances de deux matériaux précédemment étudiés au LCAES ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Y}(\text{Gd})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$).

Ainsi, la matrice **CAS** ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) avait été précédemment étudiée par B. Simondi-Teisseire au laboratoire ^[1]. Les résultats étaient prometteurs mais limités par la qualité cristalline : des centres diffusants étaient présents en nombre. Nous avons réalisé deux essais de cristallogenèse : sous atmosphère d'azote en creuset d'iridium et sous air en creuset de platine. Ce dernier semble conduire à des monocristaux de meilleure qualité. Toutefois, nous n'avons pas réussi, à ce jour, à améliorer les performances laser obtenues par B. Simondi-Teisseire (environ 15 à 20 mW à 1555 μm pour environ 1 W incident).

Les matrices **LnCOB** ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, Ln = Y, Gd) posent moins de problèmes de cristallogenèse. Les études précédentes ^[2,3] nous ont affranchis de l'étape d'optimisation des concentrations des dopants. Dans ces matrices, les ions Er^{3+} présentent un temps de vie de l'ordre de 1,2 ms pour le niveau émetteur $^4\text{I}_{13/2}$; le temps de vie des niveaux thermalisés $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) et $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) est quant à lui assez court ($\sim 66\ \mu\text{s}$). Nous avons pu mettre en évidence un effet laser à 1546 nm dans YCOB et GdCOB. Nos résultats sont difficilement comparables à ceux de la littérature ^[2,3] (cavités différentes, pompage par diode contre saphir:titane, *etc.*), néanmoins, nous avons pu obtenir un seuil autour de 300 mW incidents. Dans ces conditions, nous mesurons une puissance maximale comprise entre 30 et 40 mW pour 0,93 W incidents. Un essai de collage (par un procédé sol-gel) de saphir sur un échantillon de GdCOB:Er, Yb s'est révélé infructueux, très certainement à cause d'une mauvaise qualité de ce collage. Des essais d'adhérence moléculaire de GdCOB non dopé sur GdCOB dopé pourraient peut-être se révéler plus performants malgré la conductivité thermique relativement faible de ces oxoborates.

La matrice **GdVO₄** a fait l'objet d'une étude en concentration qui a permis d'obtenir une composition optimisée de 0,75% at. en ions erbium et 37,5% at. en ions ytterbium. Nonobstant la cristallogenèse délicate de ce matériau (croissance en hélice), des échantillons

de bonne qualité ont pu être préparés pour les tests laser. Nous pouvions espérer un effet laser plus efficace qu'avec les matrices LnCOB grâce à un temps de vie plus élevé du niveau émetteur (3,2 ms) et un temps de vie comparable pour les niveaux excités thermalisés (72 μ s). Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effet laser autour de 1,55 μ m avec nos échantillons de GdVO₄:Er, Yb. Peut-être des traitements anti-reflets permettraient-ils de remédier partiellement à ce problème.

Nous avons également étudié les matrices oxyapatites **Ca₈Ln₂(PO₄)₆O₂** avec Ln = La, Gd. Une étude en concentration sur la composition à base de gadolinium a permis de déterminer les taux de substitutions idéaux : 2% at. en erbium, 15% at. en ytterbium et 2% at. en cérium. Nous pouvons observer un temps de vie long pour le niveau émetteur (~ 6,5 ms) et le temps de vie des niveaux thermalisés ⁴I_{11/2} (Er³⁺) et ²F_{5/2} (Yb³⁺) peut descendre à ~ 175 μ s. Bien que la matrice au gadolinium semble plus propice au dopage par de petites terres rares comme l'erbium ou l'ytterbium, nous avons rencontré des problèmes de cristallogénèse liés à la perte de la congruence à la fusion avec des dopages de l'ordre de 10% at. En revanche, la composition à base de lanthane permet d'obtenir un cristal de meilleure qualité. Cependant, nous devons encore progresser en matière de cristallogénèse de cette matrice. En effet, la littérature rapporte l'élaboration de monocristaux de bonne qualité ^[4] avec 2% at. d'ytterbium : il faut alors trouver le taux maximal de substitution du lanthane par des petites terres rares comme l'ytterbium et l'erbium et ensuite adapter les concentrations afin d'obtenir les meilleures propriétés spectroscopiques (notamment temps de vie) compte tenu des contraintes liées à la cristallogénèse.

Enfin, mentionnons une perspective pour la réalisation de laser à 1,55 μ m : aujourd'hui, pour le pompage des matériaux dopés à l'erbium, de nouvelles diodes laser émergent. Il est possible d'accéder à des puissances de plus de 1 W à 1480 nm ^[5]. Cette longueur d'onde permet d'exciter les ions Er³⁺ directement dans le niveau émetteur ⁴I_{13/2}. Ainsi, comparée à une excitation vers 980 nm, la charge thermique supportée par le matériau laser est beaucoup plus faible (le défaut quantique η_Q chute d'environ 37% à 4%). Ce type de pompage permet également de se dispenser de l'ajout du sensibilisateur Yb³⁺.

La deuxième partie de ce travail a concerné la réalisation d'un laser bleu. Nous avons dans un premier temps cherché à obtenir un laser infrarouge émettant vers 900 nm grâce à la transition ⁴F_{3/2} \rightarrow ⁴I_{9/2} de l'ion Nd³⁺. Afin de pouvoir observer une longueur d'onde laser courte, proche de 900 nm, nous avons cherché à introduire l'ion néodyme dans des matrices de type oxyde où il occupe des sites en coordinence élevée (≥ 8) avec des distances Nd-O plutôt grandes. C'est ainsi que nous avons retenu des aluminates comme CaGdAlO₄ ou l'ASL (Sr_{1-x}La_xMg_xAl_{12-x}O₁₉), des gallates comme SrGdGa₃O₇ et des tungstates de structure scheelite comme CaWO₄, SrWO₄ ou BaWO₄.

Les matrices aluminates comme **CaGdAlO₄** (CALGO) et gallates comme **SrGdGa₃O₇** (SGGM) se sont révélées de croissance plutôt aisée. Dans ces matrices, l'ion néodyme présente des raies (en absorption et en émission) assez larges, dues au désordre lié à l'occupation statistique par les lanthanides et les alcalino-terreux du même site. Les sections efficaces d'absorption γ sont élevées (~ 4 à $5 \cdot 10^{-20}$ cm² vers 806 – 808 nm), permettant ainsi un pompage optique facile. Nous pouvons atteindre une longueur d'onde laser de 915 nm environ dans le CALGO et de 911 nm dans le SGGM. Toutefois, le temps de vie de l'ion Nd³⁺ est de seulement 90 μ s dans notre échantillon de CALGO:Nd 3% et le cristal de SGGM:Nd 2% souffre de la présence de quelques bulles. Ainsi, nous n'avons pu mettre en évidence d'effet laser sur la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de l'ion Nd³⁺. Malgré tout, sur un échantillon de **SrLaGa₃O₇** (SLGM) : Nd 2%, un effet laser à **908 nm** a été observé (**135 mW** pour 2,1 W absorbés). Pour pouvoir générer un effet laser vers 915 nm dans la matrice CALGO, il serait intéressant d'envisager une nouvelle croissance cristalline avec un taux de dopage plus faible en néodyme, ce dernier pouvant probablement être le responsable d'une réabsorption trop importante nous privant d'effet laser. Enfin, dans ces aluminates, le temps de vie expérimental est relativement court même pour des concentrations faibles, ce qui limite la valeur du produit $\sigma_{\text{emi}} \cdot \tau_{\text{exp}}$.

Les matrices de structure scheelite, de formule générale **AMoO₄** (A = Ca, Sr, Ba – M = Mo, W) nous ont permis de vérifier que la croissance cristalline est assez aisée à l'exception de BaMoO₄ qui présente une transformation de phase à haute température et nécessite donc une croissance par la méthode du flux. La croissance de BaWO₄ est certainement perfectible (présence de contraintes résiduelles même après un recuit). L'étude de cette série de composés a permis de remarquer que l'influence du métal de transition (W ou Mo) est très limitée sur les propriétés spectroscopiques alors qu'en revanche, ces dernières sont beaucoup plus sensibles à la nature de l'alcalino-terreux substitué (Ca, Sr ou Ba). Ainsi, un décalage vers le bleu des longueurs d'onde laser potentielles est observé de 914,5 nm avec CaWO₄ jusqu'à 894 nm avec BaWO₄. A ce jour, seul CaWO₄ a été le siège d'un effet laser à **914,5 nm** (plus de **430 mW** pour 2,16 W absorbés). Les performances obtenues sont très encourageantes d'autant plus qu'elles demeurent perfectibles.

Enfin, c'est la matrice **ASL** (Sr_{1-x}La_{x-y}Nd_yMg_xAl_{12-x}O₁₉) qui s'est révélée la plus performante pour la composition $x = 0,3$ et $y = 0,05$. La croissance cristalline est maîtrisée : des essais à l'échelle industrielle, au CEA, ont été très concluants. Les propriétés spectroscopiques de l'ion Nd³⁺ se sont avérées très intéressantes. Un temps de vie long (380 μ s) combiné à une section efficace d'émission élevée ($2,3 \cdot 10^{-20}$ cm² à 900 nm), équivalente à celle du YAG (à 946 nm), lui donne tous les atouts pour pouvoir observer facilement un effet laser. De plus, la longueur d'onde laser (900 nm) est la plus courte longueur d'onde laser « naturelle » observée avec l'ion Nd³⁺. Des tests laser ont conduit à **1,67 W** d'effet laser à **900 nm** pour 2,53 W absorbés en cavité plan-concave. C'est avec ces cristaux que nous avons entrepris des expériences laser de doublage de fréquence intracavité. De nouveau, les résultats sont très

encourageants. Outre l'obtention de la plus courte longueur d'onde laser (**450 nm**) avec l'ion Nd^{3+} par simple doublage de fréquence en régime continu, nous avons pu obtenir jusqu'à **470 mW** à 450 nm avec un cristal non linéaire de **LBO** (LiB_3O_5) de 7 mm de long dans une cavité dépliée à trois miroirs. Cette génération du second harmonique a également été mise en évidence dans une cavité plan-concave avec le même cristal de **LBO** (170 mW) mais aussi des cristaux de **BiBO** (BiB_3O_6 – 320 mW), de **GdCOB** (82 mW), **d'YCOB** (57 mW), de **KNbO₃** (8 mW) et de **(Gd_{0,58}Y_{0,42})COB** (23 mW). Ces performances, notamment avec BiBO et KNbO₃, pourraient certainement être améliorées en utilisant un dispositif assurant un bon contrôle thermique des cristaux non linéaires.

Un autre point très positif avec cette matrice ASL doit être mentionné. Très récemment, la faisabilité du pompage par diode laser de la matrice ASL pour une émission laser à 900 nm a été démontrée pour la première fois, au laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay^[6]. Une puissance laser de 150 mW à 900 nm a été obtenue pour 560 mW absorbés à 798 nm. Ces performances sont encore perfectibles, notamment en optimisant l'épaisseur des cristaux d'ASL:Nd.

Il existe plusieurs possibilités envisageables pour améliorer le système laser que nous proposons. Tout d'abord, d'un point de vue matériau, nous pourrions continuer nos investigations sur de **nouveaux cristaux**. Dans ce sens, des études récentes^[7] ont permis d'évaluer des matériaux dopés néodyme comme $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ ou LaGaO_3 . Nous retiendrons particulièrement la pérovskite LaGaO_3 qui présente une section efficace d'absorption plutôt élevée, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 800 nm, un temps de vie du niveau émetteur voisin de 200 μs et un rapport de branchement de 50,4% vers le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ ^[8]. Dans cette matrice, les longueurs d'onde laser potentielles sont de 917 et 910 nm.

Un second point à améliorer concerne la gestion de la charge thermique. Nous avons remarqué qu'aux fortes puissances de pompage, des perturbations dans la puissance laser apparaissent. Nous pouvons envisager des **collages de saphir** (par un procédé sol-gel du même type que celui utilisé avec le verre phosphate codopé Er-Yb) ou de la matrice non dopée par des processus d'adhérence moléculaire. Également, dans les processus de conversion de fréquence, les cristaux non linéaires pourraient être insérés dans des dispositifs à effet Peltier afin d'assurer une stabilité de la température du cristal, et ainsi des conditions d'accord de phase.

Le troisième point concerne la configuration du test laser elle-même. Au lieu de changer de matériau pour obtenir une **nouvelle longueur d'onde**, il est possible de changer les caractéristiques des miroirs pour générer un effet laser non pas à la longueur d'onde « naturelle » (*i.e.* le plus souvent vers le sous-niveau Stark le plus élevé du niveau fondamental) mais à une longueur d'onde plus courte. Il a déjà été démontré, à l'Institut

d'Optique d'Orsay, un effet laser à 899 nm dans le YAG au lieu de 946 nm ; nous pouvons de même espérer, sous réserve de disposer des miroirs idoines, générer un effet laser vers 872 nm dans l'ASL.

Enfin, la perspective la plus intéressante concerne l'ASL:Nd. Ce travail de thèse nous a permis de mettre en avant ses excellentes performances laser. L'ASL est l'un des seuls matériaux dopés néodyme (avec le YAG, la pérovskite YAlO_3 et les vanadates GdVO_4 et YVO_4) avec lequel il est possible de générer un laser bleu par doublage de fréquence intracavité. La récente démonstration de son émission laser à 900 nm en pompage par diode nous permet d'envisager, pour le futur, la réalisation d'un système laser compact, pompé par diode, à base d'ASL:Nd.

Bibliographie

- ^[1] B. Simondi-Teisseire
“Cristallogenèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type ménilite dopes Yb, Er et Yb-Er”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1996)
- ^[2] B. Denker, B. Galagan, L. Ivleva, V. Osiko, S. Sverchkov, I. Voronina, J.E. Hellstrom, G. Karlsson, F. Laurell
“Luminescent and laser properties of Yb-Er:GdCa₄O(BO₃)₃: a new crystal for eye-safe 1.5- μ m lasers”
Appl. Phys. B **79**, 577–581 (2004)
- ^[3] P. Burns, J. M. Dawes, P. Dekker, J. A. Piper, H. Zhang, J. Wang
“CW Diode-Pumped Microlaser Operation at 1.5–1.6 μ m in Er, Yb :YCOB”
IEEE Photon. Technol. Lett. **14** (12), 1677-1679 (2002)
- ^[4] A. Yoshikawa, C. Fujiwara, H. Sato, T. Nishi, H. Ohta, T. Fukuda, Y. Waseda, G. Boulon, M. Ito, Y. Guyot, K. Lebbou
“Czochralski growth of Yb doped oxyapatite for high power laser application”
Opt. Mater. **26**, 385-390 (2004)
- ^[5] A. Guermache
“Etude et réalisation de lasers de pompe à 1480nm pour l’amplification Raman”
Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications (2005)
- ^[6] D. Paboef
“Cavités externes pour l’amélioration de la luminance des diodes laser de puissance”
Rapport de stage de 3^{ème} année, Ecole Supérieure d’Optique, Orsay (2006)
- ^[7] A. Vallée
“Synthèse et caractérisation de monocristaux de tungstates, molybdates, gallates et aluminates dopés Nd³⁺ pour des applications laser à 900 nm”
Stage de master, Université P. et M. Curie – Paris VI (2006)
- ^[8] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, M. Berkowski
“Growth and optical study of neodymium doped LaGaO₃ crystal”
Spectrochimica Acta Part A **54**, 2051-2056 (1998)

ANNEXES

Sommaire

| | | |
|----------|--|--------------|
| 1 | Méthodes de cristallogénèse | III |
| 1.1 | Fusion de zone..... | III |
| 1.2 | Méthode de tirage de Czochralski..... | V |
| 1.2.1 | <i>Dispositif expérimental</i> | <i>V</i> |
| 1.2.2 | <i>Principaux paramètres de tirage.....</i> | <i>VIII</i> |
| 2 | Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)..... | XI |
| 3 | Résonance paramagnétique électronique (RPE)..... | XIV |
| 3.1 | Dispositif expérimental | XIV |
| 3.2 | Généralités sur la RPE des lanthanides | XV |
| 4 | Absorption des rayons X (EXAFS)..... | XVIII |
| 4.1 | Principe de la méthode | XVIII |
| 4.2 | Dispositif expérimental | XXI |
| 5 | Caractérisations spectroscopiques..... | XXIII |
| 5.1 | Absorption..... | XXIII |
| 5.2 | Fluorescence optique..... | XXIV |
| 5.2.1 | <i>Dispositif expérimental</i> | <i>XXIV</i> |
| 5.2.2 | <i>Section efficace d'émission stimulée</i> | <i>XXV</i> |
| 5.2.3 | <i>Section efficace de gain.....</i> | <i>XXV</i> |
| 5.3 | Dynamique de fluorescence | XXVI |
| 5.4 | Analyse de Judd-Ofelt..... | XXVII |
| 6 | Données sur les monocristaux dopés néodyme..... | XXIX |
| 7 | Données sur les cristaux non linéaires..... | XXXV |
| 8 | Données sur les monocristaux dopés erbium et/ou ytterbium | XXXVI |
| 9 | Bibliographie..... | XXXIX |

1 Méthodes de cristallogenèse

Nous présentons ci-dessous les deux méthodes d'élaboration de monocristaux utilisées pendant ce travail de thèse : dans un premier temps, une méthode de fusion de zone (four à concentration de rayonnements), puis la méthode de tirage de Czochralski.

1.1 Fusion de zone

Deux miroirs elliptiques concentrent le rayonnement d'une lampe au xénon (Cinémécanica) de forte puissance (6,5 kW) sur le matériau à cristalliser. Ces miroirs ont la particularité de posséder un double foyer, l'un proche et l'autre éloigné. Le dispositif est constitué de manière à placer ce second foyer à équidistance des deux miroirs mis face à face (Figure 1). Au niveau des premiers foyers, la lampe au xénon et le matériau sont disposés respectivement à gauche et à droite du montage.

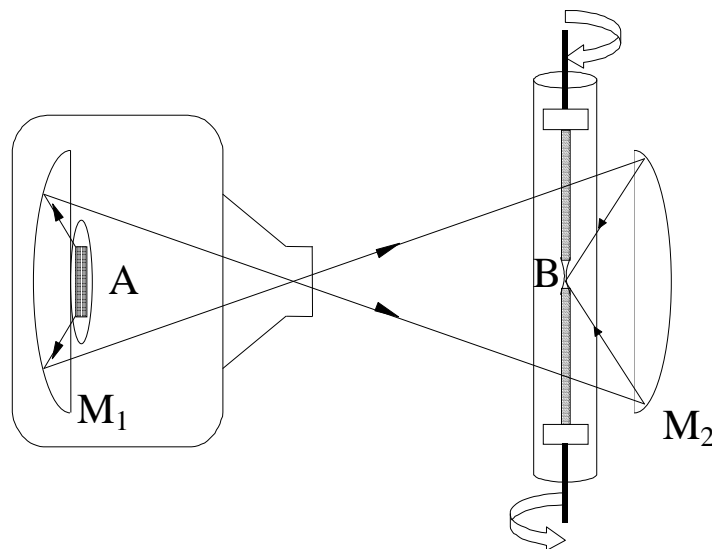


Figure 1. Schéma de principe de la technique du four à concentration de rayonnement.
A : Lampe Xénon – B : Zone fondue – M₁, M₂ : Miroirs elliptiques

Le composé est le plus souvent sous la forme de barreaux frittés d'environ 10 - 20 g. Dans le cadre de notre étude, deux barreaux sont montés sur des tiges verticales. Une fois fondus, ils sont assemblés de sorte que la zone commune soit à la hauteur du foyer proche du miroir de droite. Cette méthode permet d'atteindre des températures supérieures à 2000°C (croissance de corindon possible) sous réserve que le matériau absorbe suffisamment le rayonnement de la lampe au xénon.

Avant tirage, le barreau inférieur (ou le germe s'il existe), en rotation est peu à peu amené à la fusion au niveau du faisceau lumineux. En parallèle, le barreau supérieur, en rotation inverse

est approché de la zone du foyer pour fondre à son tour. Les deux gouttes formées sont associées, ce qui donne naissance à une zone fondue, dite "flottante" (Figure 2).

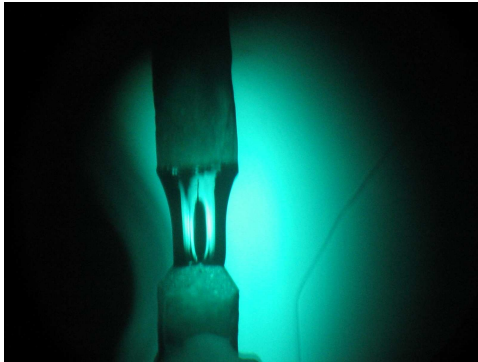


Figure 2. Zone fondue stabilisé entre deux barreaux frittés.

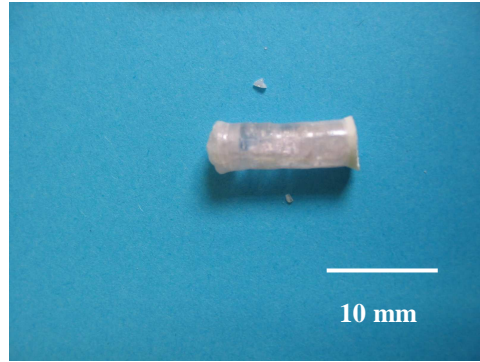


Figure 3. Exemple de cristal élaboré au moyen du four à concentration de rayonnements ($\text{Ca}_8\text{Gd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Er}$ (1%), Yb (5%)).

L'ensemble est translaté verticalement vers le bas : la partie liquide cristallise progressivement en s'éloignant de la source de chaleur. Et, la zone flottante est régulièrement alimentée par la fusion du barreau du haut. Ce mode d'élaboration rapide (quelques heures) de cristaux (de 3 à 5 mm de diamètre et 20 à 30 mm de long) met en jeu de forts gradients thermiques qui causent d'importantes fissures (Figure 3).

Un phénomène est couramment mis en jeu au cours de la croissance : la ségrégation du dopant. L'ion introduit dans la matrice aura une affinité plus ou moins marquée pour le cristal ou la zone fondue. Le coefficient de ségrégation caractérise cet effet :

$$k = \frac{C_s}{C_L}$$

où C_s et C_L sont les concentrations en "dopant" dans le solide et le liquide, respectivement. L'ion dopant aura tendance à s'accumuler dans le liquide si $k < 1$. Au fur et à mesure que le barreau fritté fond, le liquide s'enrichit en dopant. Le cristal alors formé est appauvri en dopant. Ainsi, la concentration en dopant augmente dans le cristal en vérifiant l'équation suivante :

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1}$$

avec C_0 , la concentration initiale du liquide et g , la fraction de liquide cristallisée. En présence d'un gradient de concentration trop important, des précipités peuvent apparaître. L'idéal est d'introduire des ions dans la matrice tels que $k = 1$, pour obtenir une répartition uniforme entre le solide et le liquide.

Cette ségrégation est d'autant plus dommageable que la fraction cristallisée est grande. Par conséquent, la méthode d'élaboration de Czochralski (détaillée plus bas) nécessitera une étude succincte d'homogénéité pour s'assurer que la composition du cristal ne varie pas trop au cours du tirage.

Historiquement, la technique de la zone fondue a été mise au point pour la purification du silicium. Le barreau de silicium est alors placé dans un four à déplacement vertical. La zone fondue est créée localement en fonction du déplacement du four. Puis, la ségrégation du dopant permet de délocaliser les impuretés et de les concentrer vers les extrémités du barreau. La méthode de concentration du rayonnement n'est qu'une variante de cette dernière, remplaçant le four par un faisceau lumineux.

En résumé, les principaux avantages de cette méthode de croissance sont les suivants :

- L'**absence de pollution** : aucun creuset n'est nécessaire.
- Le **faible coût** : les quantités de matière mises en jeu sont limitées (entre 10 et 20 g).
- La **rapidité** : une demi-journée ou une journée suffit pour obtenir un échantillon de ~ 5 mm de diamètre et d'environ 10 à 20 mm de diamètre.

En revanche, les principaux inconvénients à retenir sont :

- Les **forts gradients thermiques** : la propagation des rayons lumineux impose l'absence de montage réfractaire (fractures fréquentes dans les cristaux).
- La **stabilité de la zone fondue** : des composés trop denses ou présentant des tensions de surface trop faibles peuvent rendre la zone fondue très instable et la croissance peut alors être très délicate.
- Les phénomènes de **ségrégation** : la concentration en dopant peut varier de manière importante entre les deux extrémités du cristal si le coefficient de ségrégation k est différent de 1.

1.2 Méthode de tirage de Czochralski

1.2.1 Dispositif expérimental

Connue depuis 1918 et largement employée dans l'industrie (pour la synthèse du silicium, du grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopé par Nd^{3+} , *etc.*), la cristallogenèse par la méthode Czochralski repose sur le principe du tirage vertical de cristaux à partir d'un bain du matériau fondu (Figure 4).

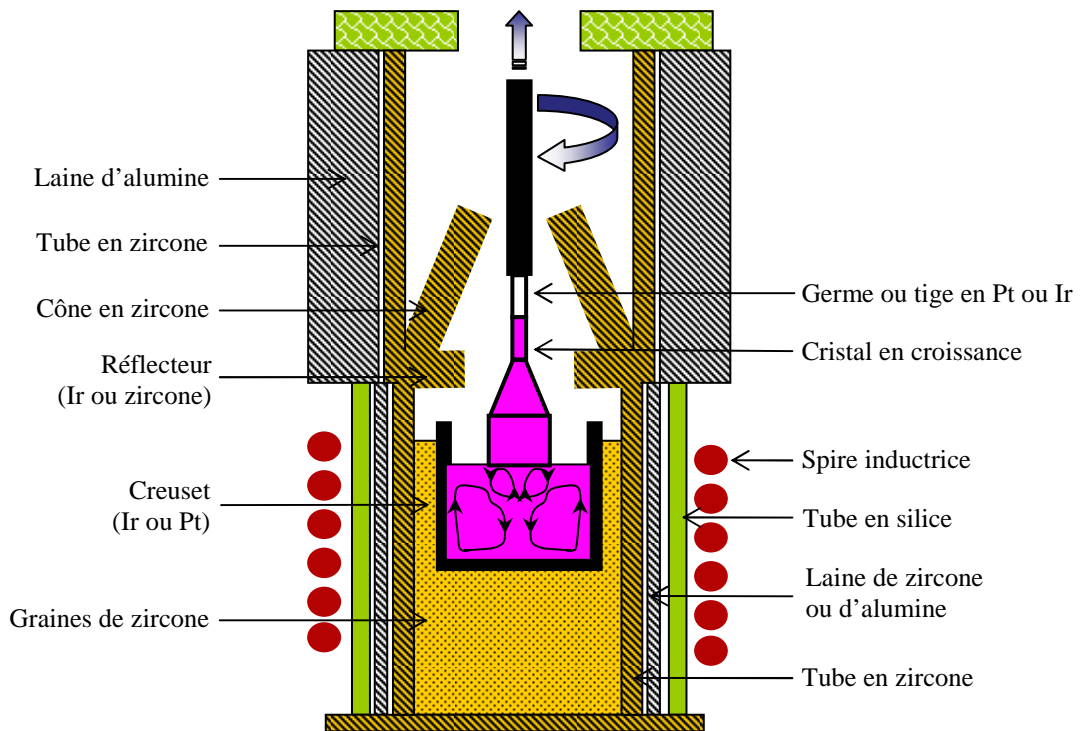


Figure 4. Schéma de principe du montage expérimental pour le tirage de monocristaux par la méthode de Czochralski.

Un creuset en iridium ou en platine (jouant le rôle de suscepteur) contenant le matériau à fondre est chauffé par induction (par une spire) à l'aide d'un générateur moyenne fréquence. Afin de limiter les pertes thermiques, des réfractaires isolent l'ensemble (Figure 4). Enfin, un cuvelage fermé et refroidi à l'eau renferme le dispositif sous atmosphère contrôlée (généralement, argon ou azote avec les creusets en iridium et air avec les creusets en platine). En effet, l'iridium, choisi pour son inertie chimique comme le platine, s'oxyde rapidement, à la différence de ce dernier, sous atmosphère oxydante (avec une pression partielle d'oxygène > 2%) ; l'azote ou l'argon diminue ce risque. Par ailleurs, le point de fusion élevé de ce métal (2446°C contre 1772°C pour le platine) permet d'assurer une bonne tenue mécanique à très haute température (< 2100°C).

La **charge** est préparée par réaction à l'état solide du mélange de précurseurs (en général, oxydes et carbonates, plus rarement ammoniums). Un « cylindre » de charge d'environ 300 g, obtenu après pressage isostatique à 60 MPa est fritté, concassé et porté à la fusion dans le creuset : le bain est formé. Puis, fixé à une broche, un germe (ou une tige en iridium ou en platine en absence de germe) est approché de la surface du liquide. A son contact, les forces de capillarité permettent l'accrochage sur quelques millimètres du liquide. Une interface triple, liquide-solide-vapeur est créée.

Le tirage peut alors débuter en appliquant à la broche une translation verticale de l'ordre de 1 mm.h⁻¹ et une vitesse de rotation de quelques dizaines de tours par minute. Au contact de la broche (ou du germe) avec ce liquide, un point froid se crée sur lequel se produit une

germination multiple. Un seul des germes formés sera sélectionné pendant l'étape d'**affinage** (Figure 5). Les translations imposent une vitesse de croissance de l'ordre de $0,5$ à 1 mm.h^{-1} pendant une vingtaine d'heures pour favoriser une orientation précise. Le chauffage est assez important pour pouvoir garder un diamètre du cristal de quelques millimètres (de 5 à 10 mm).

Les expériences d'optique nécessitent des cristaux de taille et d'orientation telles que le diamètre du monocristal soit de quelques centimètres. L'apport de matière est alors assuré en diminuant le chauffage (*i.e.* en augmentant la surface du point froid). Le profil du cristal est contrôlé par un relevé automatique de sa prise de masse en cours de croissance. Cette étape d'accroissement progressif du diamètre forme la **tête**, définie par un angle conduisant au diamètre du cristal final (Figure 5). Vient enfin le **corps du cristal** où seront taillées les pièces pour l'optique. Cette opération doit imposer un taux de croissance régulier. Les défauts sont minimisés par une régulation **PI** (proportionnelle et intégrale ^[1]) ou une régulation à partir de **paramètres flous** évoluant avec l'accroissement du poids du cristal. La régulation à l'aide de paramètres flous est un contrôle comportemental envisagé pour des systèmes comme le nôtre présentant trop de paramètres non maîtrisés et difficilement reproductibles. Différents écarts à la consigne (déviations nettes de la vitesse de prise de poids) sont définis et mesurés (écarts minimaux, moyens ou importants, négatifs et positifs) ainsi que leurs dérivées. La puissance est alors modifiée en fonction de valeurs prédéfinies et attribuées à chaque "catégorie" d'écart à la consigne. Des échelles de temps sont prédéterminées par l'utilisateur afin d'évaluer le temps de réaction pour chaque catégorie d'écart. Une soixantaine de règles entre en jeu pour définir le comportement du contrôleur qui ressemble ainsi à un système expert. Parmi toutes les possibilités, la solution choisie représente leur barycentre. Aucune preuve "mathématique" ne peut prouver la stabilité du système, car la cristallogenèse est une science "non linéaire", incertaine. Le laboratoire a opté pour ce type de régulation car elle s'adapte aux besoins de conception et d'élaboration d'une diversité de nouveaux matériaux aux propriétés diverses (thermomécaniques, viscosité, température de fusion, *etc.*).

Pour minimiser toute contrainte thermique lors de la désolidarisation du cristal du bain, le diamètre est diminué. La phase de **décrochage** (Figure 5) du cristal est alors amorcée : le contact avec la surface du bain est supprimé. Un refroidissement d'une durée moyenne de 48 heures est alors réalisé afin de réduire les contraintes du cristal.

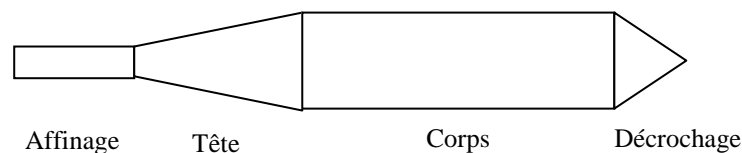


Figure 5. Profil classique d'un cristal élaboré par la méthode de Czochralski.

Enfin, le cristal est sorti de la machine Czochralski et subit un **recuit à environ $0,8T_F$** (T en K) (avec une vitesse de chauffe de $75^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ et une vitesse de refroidissement de $25^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ environ). Les contraintes résiduelles au sein du cristal sont alors éliminées.

Les monocristaux peuvent atteindre un diamètre relativement important (20-25 mm au LCAES et jusqu'à 40-50 mm au CEA). Ils sont homogènes et possèdent peu de défauts en raison notamment de l'absence de surface de contact entre le solide et le creuset, inhérente à la méthode Czochralski. D'autre part, le contrôle des gradients thermiques radiaux et axiaux est plus efficace que pour la méthode de fusion de zone décrite plus avant.

Cependant, cette technique impose une composition du liquide et du solide identique. Donc, les composés doivent impérativement posséder une fusion congruente ou proche de la congruence. L'optimisation du montage, de la vitesse de tirage, de la vitesse de rotation, du profil du cristal, de l'atmosphère, *etc.* est primordiale pour l'obtention de cristaux de qualité.

1.2.2 Principaux paramètres de tirage

La qualité chimique, cristalline et optique des matériaux à application laser doit être parfaite. Les impuretés, précipités, bulles, macles, clivages, *etc.* entraînent une absorption résiduelle, la formation de centres diffusants ou de centres colorés qui affectent les caractéristiques optiques du cristal. Nous avons vu que plusieurs paramètres interviennent lors de la croissance par la méthode de Czochralski. La qualité des cristaux élaborés par cette technique dépend d'autant d'éléments, ce qui rend plus complexe et incertain les résultats.

Nous ne prétendons pas détailler l'ensemble des paramètres et modèles à suivre pour éviter chaque type de défauts, mais juste en donner un aperçu. Les contraintes thermiques et mécaniques (dislocations, contraintes, *etc.*) liées aux propriétés inhérentes au matériau et à sa structure peuvent créer des clivages. De même, la disparité entre les vitesses de croissance selon les différentes directions cristallographiques peut induire des facettes. Ces plans dont l'énergie de surface est minimale sont souvent le siège d'autres défauts (ségrégation des dopants ou impuretés). Cependant, les facettes, et par conséquent les défauts qu'elles génèrent, disparaissent sous de forts gradients thermiques. Les contraintes internes que ces derniers provoquent nous font préférer une autre méthode : rendre l'interface solide-liquide plane.

La formation de **bulles** ou inclusions solides dans les monocristaux d'oxyde par la méthode Czochralski est très courante ^[2]. Plusieurs études ont déterminé leurs mécanismes ^[3] : le piégeage d'impuretés liquides ou gazeuses. En règle générale, le piégeage des gaz dissous dans le bain est encore une fois influencé par la forme de l'interface solide-liquide. L'une des solutions pour éviter ce phénomène consiste à diminuer la vitesse de tirage, tout en maintenant une interface plane ou légèrement concave. Cependant, le choix du diamètre du cristal et les rotations qu'il impose au bain vont forcément intervenir dans le mécanisme de formation de bulles. Par exemple, plus le diamètre du cristal augmente plus les forces

centrifuges dans le liquide deviennent importantes à sa périphérie ^[4]. Les flux de convection forcée régnant dans le matériau en fusion prennent alors une dimension non négligeable.

En effet, dans le bain, les gradients de température et de densité créent des mouvements de **convections libres** depuis le bord du creuset vers son centre (Fig. 5a). En plongeant un germe ou une broche d'iridium, à partir de certaines vitesses de rotation R , de nouveaux mouvements de **convection forcée** s'imposent sous le cristal ^[5]. Ces mouvements partent du centre vers les bords du creuset. En effet, la température croît du centre vers l'extérieur du creuset, en passant de la température de solidification à celle de fusion de la phase souhaitée. Ainsi, des cellules de convection se créent.

Les mouvements de convection forcée vont pouvoir modifier les isothermes du bain à partir d'un seuil de la vitesse R . L'interface solide-liquide formée est **convexe** lorsque les rotations sont **trop lentes** (les mouvements forcés sont annihilés par les forces naturelles du bain) (Figure 6a). En **augmentant la vitesse de rotation à une valeur critique**, l'interface devient **plane** (Figure 6b). Le flux des convections forcées prend alors une dimension équivalente à celle du diamètre du cristal. Les convections libres sont reléguées aux bords du creuset. La température à l'interface ne varie plus : une certaine stabilité est établie ce qui permet une bonne planéité. Au-delà, les mouvements forcés gagnent du volume. Ils s'étendent vers les parois du creuset ce qui augmente la température à l'interface en la rendant **concave** (Figure 6c).

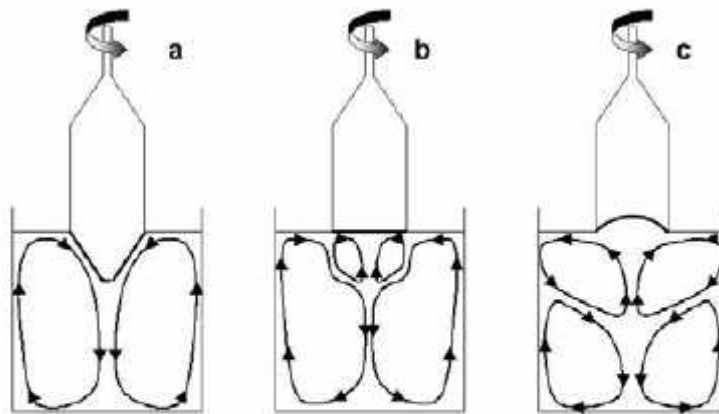


Figure 6. Schéma des courants de convection dans le bain fondu [6] :
 (a) rotations lentes, interface convexe
 (b) rotations idéales, interface plane
 (c) rotations rapides, interface concave

Ces considérations ont amené S. Miyazawa ^[4] à expliquer qualitativement le piégeage de bulles de gaz au sein du matériau (Figure 7).

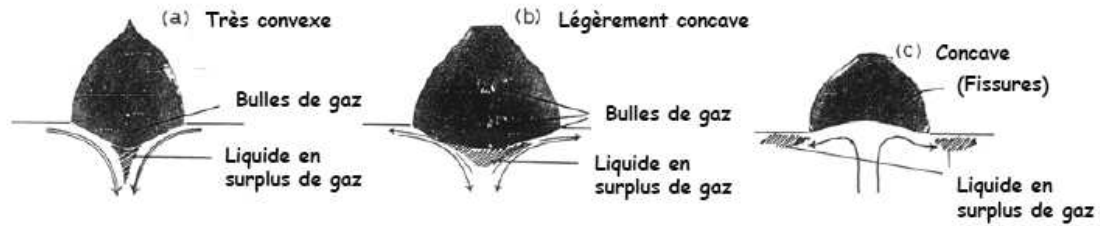


Figure 7. Zone d'incorporation possible de bulles en fonction de la vitesse de rotation du cristal : (a) lente, (b) moyenne, (c) rapide ^[4].

Les inclusions s'introduiront dans la matrice de façon comparable. La ségrégation comme nous l'avons vue précédemment est inévitable. Il faudrait augmenter fortement les gradients thermiques afin de maintenir les conditions stables, nécessaires. Généralement, ces conditions néfastes pour la qualité optique sont remplacées par un contrôle limité au maintien d'une vitesse de tirage faible. L'instabilité du système doit absolument être évitée. Toute fluctuation thermique brutale ou anormale conduit à l'apparition de défauts (précipités ou autres).

2 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Siemens D 5000 (diffractomètre du type $\theta - 2\theta$ comme représenté Figure 8) pourvu d'une anticathode au cobalt de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,79285 \text{ \AA}$ (rapport d'intensité 1 : 0,5104). La haute résolution de cet appareillage permet de minimiser la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction.

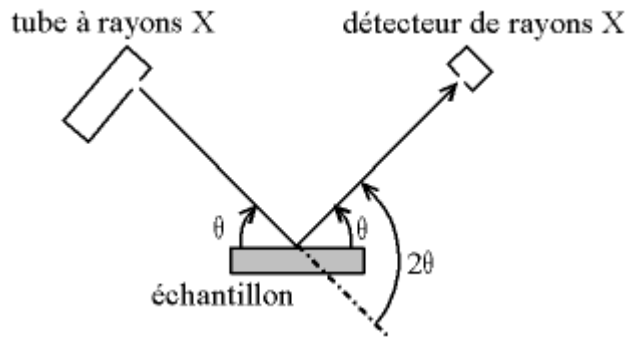


Figure 8. Disposition géométrique des éléments du diffractomètre en configuration dite $\theta - 2\theta$.

Pour déterminer des paramètres de maille, les diffractogrammes sont traités à l'aide du programme Winplotr-Fullprof. En effet, connaissant le groupe d'espace, le diagramme de diffraction X sur poudre permet d'accéder aux paramètres cristallins connaissant la position des raies grâce à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

D'autre part, l'intensité des raies (proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl}) permet d'accéder aux positions atomiques :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right] \cdot \exp[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

où F_{hkl} est le facteur de structure pour la raie hkl ; x_j , y_j et z_j sont les coordonnées réduites de l'atome j dans la maille élémentaire ; h , k , et l sont les indices de Miller de la raie considérée ; f_j est le coefficient de diffusion atomique de l'atome j à la longueur d'onde d'enregistrement λ ; B_j est le facteur de déplacement atomique isotrope pour l'atome j .

Les affinements de structure présentés dans ce mémoire, sont également obtenus avec le programme d'affinement Winplotr-Fullprof selon la méthode de Rietveld. Dans cette procédure, le programme cherche à minimiser le résidu M défini par :

$$M = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2$$

où $\omega_i = (1/\sigma_i)^2$ (pour un affinement par moindres carrés) est le poids associé à l'intensité expérimentale y_i mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme (σ_i est la variance associée à l'observation y_i), y_{ci} est l'intensité calculée au pas i .

Les critères qui sont habituellement utilisés pour juger du degré de convergence et de la qualité de l'affinement sont les suivants :

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k(\text{"obs"}) - I_k(\text{calc})|}{\sum_k I_k(\text{"obs"})} \quad \text{« R – Facteur de Bragg »}$$

$$R_F = \frac{\sum_k |\sqrt{I_k(\text{"obs"})} - \sqrt{I_k(\text{calc})}|}{\sum_k \sqrt{I_k(\text{"obs"})}} \quad \text{« R – Facteur de structure »}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad \text{« R – Profile »}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}} \quad \text{« R – Weighted Profile »}$$

$$R_{exp} = \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_i^2} \quad \text{« R – Expected Profile »}$$

où $I_k(\text{«obs»})$ représente l'intensité « observée » (intégrée) de la $k^{\text{ième}}$ réflexion calculée au terme de l'affinement en distribuant chaque intensité individuelle y_i entre les pics de Bragg qui y contribuent sur la base des intensités intégrées calculées $I_k(\text{calc})$ par la relation :

$$I_k(\text{"obs"}) = \sum_i I_k(\text{calc}) \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

avec Ω_{ik} décrivant la forme du $k^{\text{ième}}$ pic au pas de mesure i et y_{bi} l'intensité du fond continu au pas de mesure i .

N est le nombre d'observations (points de mesure)

P est le nombre de paramètres affinés

C est le nombre de contraintes introduites dans l'affinement

D'un point de vue mathématique, les facteurs de profil R_p , R_{wp} et R_{exp} apparaissent comme les mieux adaptés pour juger de la qualité de l'affinement. En particulier, le facteur pondéré, R_{wp} , est le plus significatif pour juger l'avancement de l'affinement car le résidu M intervient à son numérateur. Il a pour forme limite R_{exp} qui correspond au facteur attendu pour un affinement parfait avec des données correctement pondérées. Néanmoins, le rôle du fond continu n'est

pas sans influence sur la valeur des facteurs de profil puisque leurs expressions font intervenir l'intensité observée y_i qui contient l'intensité du fond continu au point i .

Les facteurs R_B et R_F sont utilisés pour évaluer la qualité du modèle structural ; ils ne prennent pas en compte la contribution du fond continu. Mais ces facteurs ne sont pas réellement basés sur les intensités de Bragg observées, car ils sont déduits à partir du modèle structural (cf. relation de $I_k(\ll\text{obs}\gg)$ indiquée ci-dessus) : leur valeur est donc déviée en faveur du modèle utilisé. Néanmoins, ces facteurs sont les plus comparables à ceux obtenus par affinement structural sur monocristal.

3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

3.1 Dispositif expérimental

Dans la pratique les spectres RPE sont enregistrés à fréquence ν constante (domaine hyperfréquence) et l'on mesure la puissance absorbée par l'échantillon en faisant varier le champ magnétique B_0 . Le maximum d'absorption se produit lorsque la condition de résonance est réalisée (accord entre l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident et l'éclatement Zeeman des niveaux de spin).

Pour des raisons de détection, le spectre RPE qu'on enregistre est proportionnel à la dérivée par rapport au champ magnétique de l'absorption RPE. En effet, une transition RPE est observable lorsque le niveau de base ($m_s = -1/2$ dans le cas d'un spin $S = 1/2$) est plus peuplé que le niveau supérieur ($m_s = +1/2$). Or, la différence en énergie entre ces deux états est très faible devant l'énergie thermique kT (même à basse température, 4K) si bien que l'excédent de population sur le niveau de base est très faible et que les transitions RPE sont très faibles. Pour obtenir un rapport signal sur bruit convenable, on utilise une détection synchrone : cette détection consiste à moduler le champ magnétique B_0 et à détecter la réponse qui est modulée à la même fréquence et en phase avec le champ magnétique B_0 . Cette détection permet de moyennner autour de 0 la contribution du bruit au signal et ainsi d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit. Le signal détecté est alors proportionnel à la dérivée de la puissance absorbée. Typiquement, la fréquence de modulation utilisée est de 100 kHz et l'amplitude de modulation est choisie inférieure au tiers de la largeur de raie (dans notre cas 10 G) afin d'éviter les risques de déformation des signaux (surmodulation).

Le schéma de principe d'un spectromètre RPE est donné sur la Figure 9. Les spectres RPE ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Eleksys E500 travaillant en bande X, c'est-à-dire dans un domaine de fréquence centré à environ 9,5 GHz. Le spectromètre peut être équipé d'un accessoire Oxford Instrument à hélium perdu permettant de travailler dans une gamme de température allant de 4 K à 300 K. Les basses températures sont intéressantes en particulier pour l'enregistrement des spectres des lanthanides à moment orbital L non nul caractérisées par un temps de relaxation spin-réseau T_1 très court (T_1 augmentant lorsque la température diminue). La quantité d'échantillon analysé est de l'ordre de 100 mg.

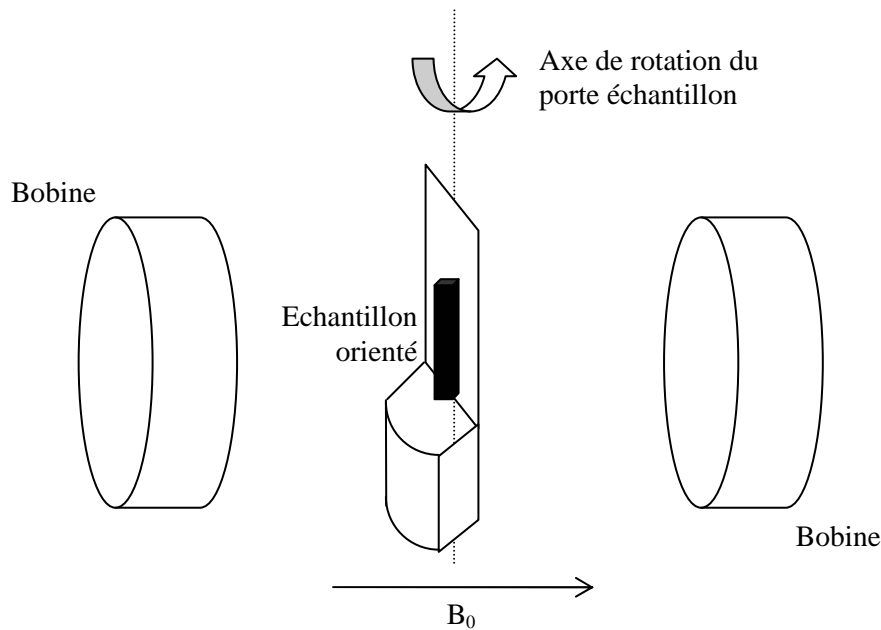


Figure 9. Positionnement de l'échantillon dans la cavité RPE. Le champ micro-onde est généré par une diode gun et acheminé dans la cavité RPE à l'aide d'un guide d'onde. Sa fréquence est accordée avec la cavité. Le champ micro-onde est orthogonal au champ externe B_0 produit par l'électroaimant alimenté par un générateur de courant. Le champ B_0 est modulé en amplitude afin de permettre une détection synchrone, fournissant un signal RPE dérivé de l'absorption.

3.2 Généralités sur la RPE des lanthanides

L'absorption du rayonnement micro-onde (encore appelé hyperfréquence) induit des transitions dipolaires magnétiques mettant en jeu des énergies de l'ordre du cm^{-1} . La technique RPE est notamment remarquable par sa haute résolution comparativement aux spectroscopies optiques.

Dans le cas des ions lanthanides à nombre impair d'électrons f (cas du néodyme), après application du champ cristallin et en l'absence de champ magnétique, les niveaux d'énergie sont doublement dégénérés (doublets de Kramers) et la séparation en énergie de ces doublets est de l'ordre d'une centaine de cm^{-1} . Les ordres de grandeurs des énergies mises en jeu en RPE étant de l'ordre du cm^{-1} , seul le doublet de Kramers de plus basse énergie du niveau fondamental de la terre rare étudiée sera sondé par cette spectroscopie à basse température. En présence d'un champ magnétique, la dégénérescence des doublets est levée, et les transitions RPE observées se produisent entre les deux niveaux non dégénérés du doublet Stark fondamental (dans le cas de l'ion Nd^{3+} , les deux niveaux issus du doublet de plus basse énergie du niveau $^4I_{9/2}$). Le système se comporte donc du point de vue de la RPE comme un système à spin $1/2$. On introduit alors la notion de spin effectif \tilde{S} : c'est un moment cinétique fictif qui est tel que la dégénérescence du niveau fondamental est égale à $2\tilde{S}+1$.

Ainsi, dans le cas des ions lanthanides, le champ magnétique B_0 agit sur des doublets de Kramers, le spin effectif est alors égal à $1/2$. Si on ne considère que le Hamiltonien Zeeman électronique, le système est complètement décrit par le diagramme de niveau d'énergie de la Figure 10.

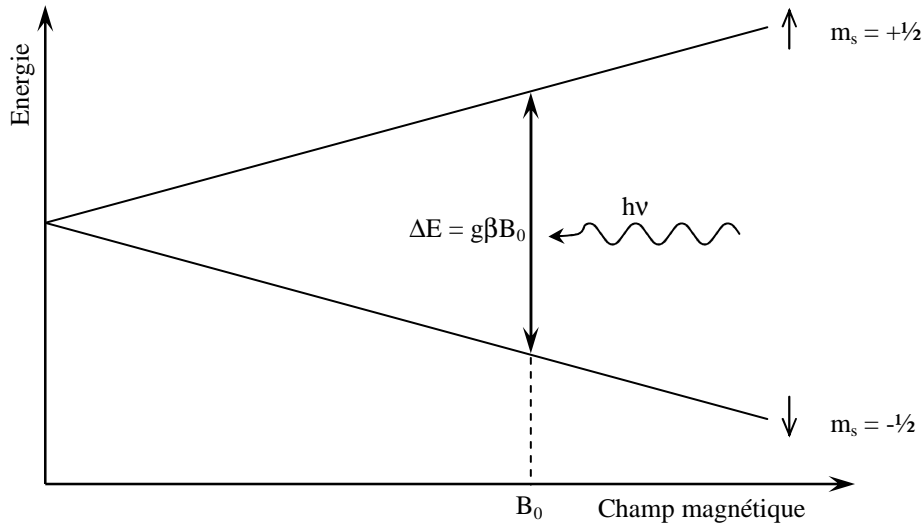


Figure 10. Variation de l'énergie des deux états de spin d'un électron en fonction du champ magnétique externe B_0 appliqué.

Dans un solide, l'atome n'est pas isolé et l'électron non apparié subit de la part des atomes voisins plusieurs champs électrostatiques dont la résultante est le champ cristallin. Ce champ électrostatique en agissant sur le moment cinétique orbital \vec{L} (dans le cas où L est différent de 0) va perturber le couplage spin-orbite. Finalement, comme le facteur g est directement lié à la fonction d'onde du niveau que l'on sonde et que cette fonction d'onde est notamment déterminée par le champ cristallin ressenti par cet ion, le facteur g (qui est alors décrit par un tenseur \tilde{g}) de l'électron va être sensible à l'environnement dans lequel se trouve l'ion lanthanide et va refléter l'anisotropie du site dans lequel il est placé. Ainsi, si un ion peut se trouver dans plusieurs sites (sites qui diffèrent par leur symétrie par exemple), le spectre RPE associé à cet ion présentera pour chaque type de site une (ou des) transition(s) à des valeurs de champ magnétique différentes.

Lorsque le facteur g est anisotrope, la condition de résonance dépend de l'orientation du champ magnétique B_0 par rapport aux axes principaux (x, y, z) du tenseur \tilde{g} :

$$h\nu = \Delta E = g(\theta, \phi)\beta B_0 \quad \text{avec} \quad g^2(\theta, \phi) = g_{zz}^2 \cos^2\theta + g_{xx}^2 \sin^2\theta \cos^2\phi + g_{yy}^2 \sin^2\theta \sin^2\phi$$

Les angles (θ, ϕ) repèrent l'orientation du champ B_0 par rapport au trièdre direct (x, y, z) . Par conséquent dans le cas d'une poudre, comme toutes les orientations du champ B_0 par rapport

au tenseur \tilde{g} sont représentées de manière statistique, le spectre RPE va être la résultante de toutes les orientations du champ par rapport aux axes du tenseur \tilde{g} . Le spectre obtenu est alors appelé spectre de poudre.

Dans le cas d'un site de symétrie axiale, la caractérisation du facteur g revient à la détermination de deux composantes notées g_{\perp} et $g_{//}$ ($g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ et $g_{//} = g_{zz}$). La condition de résonance s'écrit alors :

$$h\nu = \Delta E = g(\theta)\beta B_0 \quad \text{avec} \quad g^2(\theta) = g_{//}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta$$

Pour la plupart des lanthanides paramagnétiques, dont le néodyme, il est nécessaire de travailler à basse température (typiquement au-dessous de 60 K) pour obtenir un spectre RPE. En effet, les terres rares de moment cinétique orbital L différent de 0 se caractérisent par un fort couplage spin-orbite. Les phonons du réseau en agissant sur L vont donc être très fortement couplés au moment cinétique de spin par l'intermédiaire de l'Hamiltonien de couplage spin-orbite. Ainsi les terres rares se caractérisent par des temps de relaxation spin réseau (ou longitudinal) T_1 très courts qui induisent un fort élargissement $\Delta E \approx \hbar/T_1$ des transitions RPE, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg (T_1 correspond au temps de rétablissement de la composante de l'aimantation parallèle au champ magnétique après un basculement de l'aimantation sous l'effet du rayonnement micro-onde ; il est déterminé par les interactions entre les spins électroniques et le réseau). Cet élargissement par temps de vie des niveaux implique qu'à température ambiante ces transitions sont très larges et ne sont pas détectables. Il est donc nécessaire d'abaisser la température de l'échantillon (température de l'hélium liquide) afin d'allonger le temps de relaxation spin-réseau et ainsi d'affiner les transitions RPE.

Les seules terres rares qui peuvent être détectées en RPE à température ambiante sont Gd^{3+} , Tb^{4+} et Eu^{2+} , de configuration $4f^7$. Elles se caractérisent par un terme spectroscopique fondamental de type 8S , c'est-à-dire un niveau pour lequel le moment cinétique orbital L est nul et pour lequel le couplage spin-orbite est très faible. Dans ce cas, l'ensemble des doublets de Kramers du multiplet fondamental est peuplé. Les spectres RPE présentent alors une structure fine.

Le néodyme possède trois isotopes pairs $^{142}, ^{144}, ^{146}\text{Nd}$ ayant un spin nucléaire $I = 0$ et une abondance naturelle totale de 79,5 %, et deux isotopes impairs $^{143}, ^{145}\text{Nd}$ ayant un spin nucléaire $I = 7/2$ d'abondance respective 12,2 % et 8,3 %. Ces deux derniers isotopes sont susceptibles de conduire à l'apparition de deux structures hyperfines créant chacune $2I + 1 = 8$ raies.

4 Absorption des rayons X (EXAFS)

4.1 Principe de la méthode

L'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) permet d'obtenir des informations sur l'environnement local de l'élément considéré : coordinence, distances avec les voisins, ... Nous l'avons utilisé pour mieux connaître l'environnement du néodyme lorsqu'il entre en substitution dans nos matrices laser. En effet, alors que la diffraction des rayons X ne donne accès qu'à des informations sur l'environnement moyenné de l'ion substitué et de l'ion substituant, l'EXAFS nous permet de cibler l'ion absorbeur qui nous intéresse (ici Nd) même s'il est présent en faibles proportions : on peut ainsi accéder à son environnement propre.

Ces informations sont obtenues en analysant la structure fine des oscillations qui se produisent juste après le seuil d'absorption des rayons X de l'atome considéré. La variation brusque de l'absorption X, appelée seuil, se produit lorsque l'énergie $E_{h\nu}$ du photon X incident correspond à l'énergie E_0 nécessaire pour éjecter un électron de cœur de l'atome absorbeur. Pour des énergies supérieures, les photoélectrons sont éjectés avec une énergie cinétique E_c qui vaut approximativement :

$$E_{h\nu} - E_0 = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_e}$$

où k est le vecteur d'onde associé. Pour comprendre le phénomène EXAFS, il faut prendre en compte la nature ondulatoire des photoélectrons. L'onde associée au photoélectron émis par l'atome absorbeur est rétrodiffusée par les atomes voisins. Ces ondes rétrodiffusées et celles émises par l'atome absorbeur interfèrent de manière destructive ou constructive suivant l'énergie du faisceau X incident et la distance entre les atomes. De ces interférences naissent les oscillations EXAFS qui se superposent à l'absorption X de l'échantillon.

L'allure générale d'un spectre X comporte trois régions (Figure 11) :

- La zone avant le seuil, nommée **préseuil**, comportant en général une structure traduisant l'existence de transitions électroniques vers des états liés de l'atome ou du solide.
- La région du seuil, qui s'étend jusqu'à environ 50 eV au-delà du saut d'absorption et qui est appelée **XANES** (X-Ray Absorption Near Edge Structure). Dans cette région, où l'énergie cinétique est faible, le libre parcours moyen de l'électron est important et les phénomènes de **diffusion multiple** sont donc importants.
- La région de l'**EXAFS** (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) qui peut s'étendre jusqu'à 1000 à 2000 eV au-delà du seuil. Dans cette région, le libre parcours moyen de l'électron est faible et la **rétrodiffusion simple** conduit aux amplitudes les plus notables.

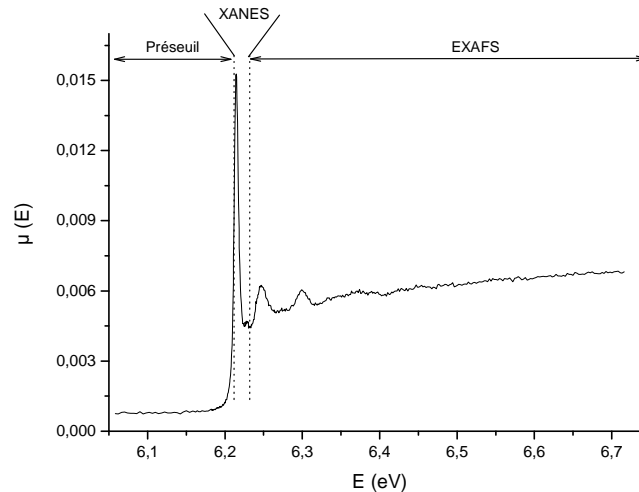


Figure 11. Exemple de spectre d'absorption X et définition des trois zones qui le compose. Ce spectre a été enregistré au seuil L_3 du néodyme (CaWO_4 ; Nd, Na).

La distinction entre XANES et EXAFS est donc fondée en partie sur la variation du libre parcours moyen élastique du photoélectron en fonction de son énergie cinétique E_c . Cependant que ce soit le XANES ou l'EXAFS, c'est le même phénomène qui se produit.

L'EXAFS correspond en fait au cas où les chemins à deux composantes (rétrodiffusion simple de photoélectron) sont privilégiés puisque le libre parcours moyen est faible. Cependant pour des contributions EXAFS à grandes distances, la diffusion multiple peut ne plus être négligeable. En effet, pour un trajet à deux composantes relativement long, il est possible de trouver des chemins à plus de deux composantes qui représentent des « distances » équivalentes. Il convient donc de vérifier avant d'exploiter les contributions aux grandes distances, correspondant à des valeurs de libre parcours moyen élevées, que ces dernières ne sont pas perturbées par de la diffusion multiple.

Plusieurs chaînes de programmes existent pour traiter le signal d'absorption X enregistré afin d'obtenir les informations structurales recherchées. Nous avons utilisé les programmes WinXAS, Feff 8.0 et Feffit.

- La première étape est l'extraction du signal EXAFS à partir du spectre d'absorption $\mu(E) = \log(I_0/I_t)$ en transmission ou $\mu(E) = \log(I_f/I_0)$ en fluorescence. On commence par soustraire le fond continu μ_0 qui correspond à l'absorption en l'absence de seuil. Ce fond continu est extrapolé à partir de la zone du préseuil située avant les transitions électroniques vers les états liés (approximation victorine ou linéaire). On corrige ensuite le spectre de l'absorption atomique μ_1 (région après le seuil) qui est modélisée par un polynôme de degré 1 à 6.

Le signal EXAFS $k\chi(E)$ est alors égal à $k\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_l(E)}{\mu_{lth}(E) - \mu_{0th}(E)}$ (méthode de Lengeler-Eisenberg ^[6,7]). L'énergie de référence E_0 pour le calcul de l'échelle des vecteurs d'onde k est prise au point d'inflexion dans la montée du seuil de l'absorption. $E = h\nu = hc/\lambda$ est l'énergie des photons X.

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (E - E_0)}{h^2}}$$

On obtient alors le signal EXAFS $k\chi(k)$.

- La deuxième étape est l'analyse spectrale par transformée de Fourier de $k\chi(k)$ (Figure 12): obtention de la fonction de pseudo distribution radiale $F(R)$ et filtrage via une transformée de Fourier inverse des différentes composantes du spectre EXAFS correspondant aux sphères de coordination successives.

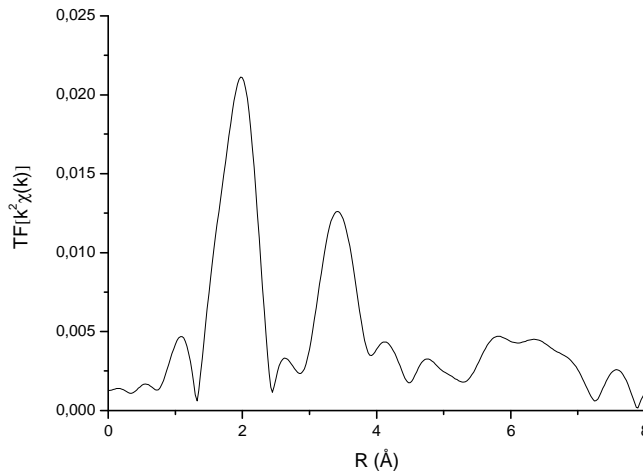


Figure 12. Exemple de transformée de Fourier du signal EXAFS (Cas de $\text{CaWO}_4:\text{Nd, Na}$).

- La dernière étape consiste en l'affinement des données structurales : distances, nombre de voisins, facteurs de Debye-Waller... L'affinement se fait par minimisation, selon la méthode des moindres carrés, de la fonction comparant expérience et simulation.

L'expression théorique, dans l'approximation de la rétrodiffusion simple, des oscillations EXAFS est donnée par :

$$k\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i} e^{-2k^2\sigma_i^2} e^{-\frac{2R_i\Gamma}{k}} f_i(\pi, k) \sin[2kR_i + \Phi_i(k)]$$

Les paramètres associés aux atomes de la $i^{\text{ème}}$ couche sont :

- N_i le nombre d'atomes de la couche
- R_i la distance entre l'absorbeur et les atomes voisins dans la couche i

- σ_i le facteur de Debye-Waller caractérisant la distribution des distances au sein d'une même couche
- Γ la constante de libre parcours moyen ($\lambda = k / \Gamma$)
- S_0^2 le facteur d'échelle
- Φ_i la phase du signal dépendant du couple absorbeur / rétrodiffuseur
- f_i l'amplitude de rétrodiffusion de l'atome rétrodiffuseur

Les différents paramètres peuvent être regroupés en fonction de leur influence sur le signal EXAFS : certains agissent sur la fréquence ou la phase du signal (E_0 et R_i) et d'autres agissent sur l'amplitude (N_i , S_0^2 , σ_i et Γ). Les paramètres dits de phase interviennent dans l'argument du sinus de l'expression précédente et ceux dits d'amplitude sont des facteurs multiplicatifs du signal sinusoïdal.

La qualité de la simulation est appréciée par la comparaison des spectres EXAFS, module et phase de la TF expérimentaux et simulés. Le résidu ρ correspondant au facteur d'accord au sens des moindres carrés permet en outre de suivre l'avancement de l'affinement.

$$\rho = \frac{\sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i)]^2}{\sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

où $w(k)$ est un facteur pondérant (en général pris égal à k) et P_i est l'ensemble des paramètres à affiner.

4.2 Dispositif expérimental

L'enregistrement des spectres a été réalisé sur la ligne XAS (responsable : Dr. Stefan Mangold) du synchrotron ANKA, à Karlsruhe (Allemagne). Les échantillons (dopés au Nd^{3+}) ont été étudiés au seuil L_3 du néodyme (6,208 keV) en mode de fluorescence en utilisant un double monochromateur Si (111). Les spectres ont été enregistrés à basse température (15K) pour réduire les vibrations thermiquement activées et ainsi accéder plus précisément aux distances caractéristiques des première et seconde couches de coordination. Les échantillons sont broyés en poudre afin de s'affranchir des phénomènes de polarisation qui peuvent être observés avec les monocristaux (la poudre est ensuite mélangée à de la cellulose et pressée en pastilles).

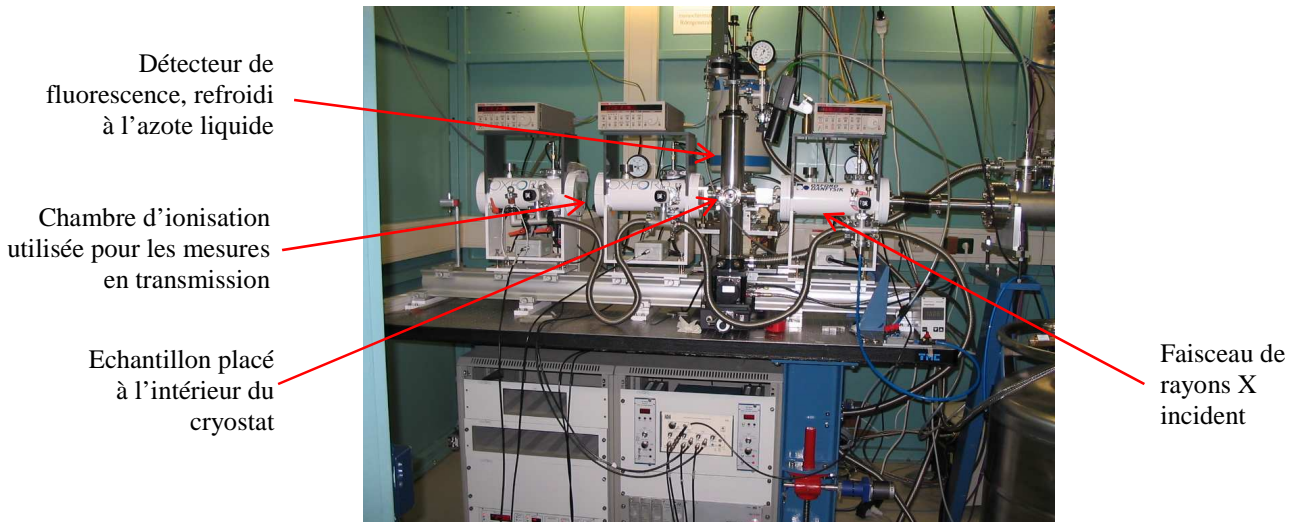


Figure 13. Photo de la ligne XAS utilisée pour l'acquisition des spectres d'absorption des rayons X.

5 Caractérisations spectroscopiques

5.1 Absorption

Les spectres d'absorption présentés dans ce manuscrit sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV-Visible-IR Cary 5E (Varian). La gamme de longueur d'onde accessible s'étend de l'ultraviolet (180 nm) jusqu'à l'infrarouge (3200 nm). Cet appareillage permet d'obtenir 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 CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium, adapté au spectrophotomètre, permet d'enregistrer des spectres à des températures comprises entre 10 et 300 K. L'intérêt d'enregistrer des spectres à basse température est le plus souvent de ne peupler que le niveau Stark fondamental et d'obtenir des spectres mieux résolus.

La totalité des spectres présentés dans ce manuscrit a été enregistrée en absorbance : l'absorbance (Abs) est égal au logarithme décimal du rapport de l'intensité du faisceau de référence (I_0) divisé par l'intensité transmise par l'échantillon (I) :

$$Abs = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'absorbance (Abs) est une grandeur qui dépend notamment de l'épaisseur (e) de l'échantillon et de la concentration volumique (N_V) des espèces optiquement actives dans la matrice hôte. Afin de s'affranchir de ces dépendances, il est habituel d'utiliser le coefficient d'absorption (k) défini par :

$$k = \frac{2,3Abs}{e}$$

Il s'exprime couramment en cm^{-1} . Toutefois, ce coefficient d'absorption (k) dépend encore de la concentration (N_V) des espèces actives. On définit alors la section efficace d'absorption (σ_{abs}) par :

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{N_V} = \frac{2,3Abs}{eN_V}$$

Cette grandeur, s'exprimant en cm^2 , est alors indépendante de l'épaisseur de l'échantillon et de la concentration des ions actifs. Les sections efficaces d'absorption permettent, par exemple, de comparer aisément les propriétés d'un même ion dans des matrices différentes.

5.2 Fluorescence optique

5.2.1 Dispositif expérimental

Pour la réalisation des spectres de fluorescence continue (par opposition à l'étude de la dynamique de fluorescence décrite dans le paragraphe suivant) du néodyme, l'excitation est réalisée à partir d'un laser saphir:titane continu accordable entre 700 et 1050 nm, pompé par un laser à argon ionisé (Coherent Innova 90) d'une puissance de 7W ou par le laser argon lui-même. La fluorescence est détectée par une cellule PbS (refroidie à l'azote liquide) sensible dans le domaine 800-3000 nm. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur à détection synchrone (EG&G) afin d'améliorer le rapport signal/bruit (Figure 14).

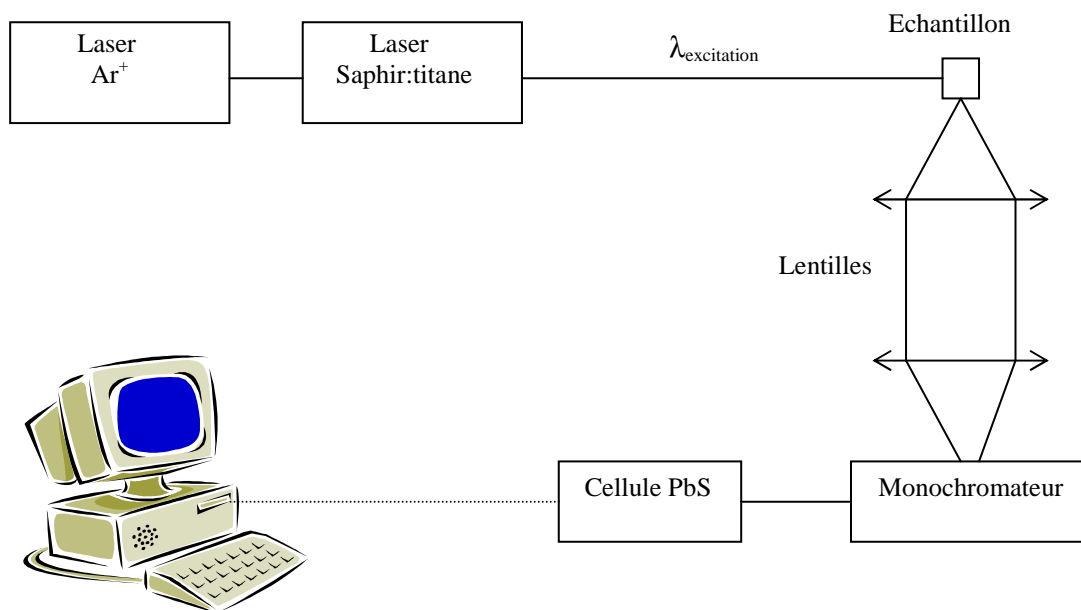


Figure 14. Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence.

Le même cryostat que celui employé pour les expériences d'absorption optique à basse température peut être utilisé pour réaliser les spectres de fluorescence entre 15 K et 300 K. Pour l'étude de la fluorescence du néodyme, il est préférable d'utiliser des échantillons de grande surface (assurant un bon contact avec le doigt froid en cuivre) et de faible épaisseur pour minimiser les risques de chauffage du matériau dus aux phénomènes de relaxation non radiatives (générées par l'excitation continue par le laser).

L'évolution de l'intensité de fluorescence détectée par le dispositif n'est pas linéaire en fonction de la longueur d'onde. En effet, les différents éléments optiques (lentilles, monochromateur, cellule PbS, éventuellement polariseurs, ...) ont des transmissions et/ou des réflexions variables avec la longueur d'onde et/ou de la polarisation du faisceau lumineux. Ces effets peuvent être corrigés grâce à l'étalonnage en intensité du système avec une lampe QTH Oriel dont le fichier des intensités calibrées est fourni l'*American National Standards Institute* (ANSI). Cette lampe possède un spectre d'émission suffisamment large pour couvrir

tout le domaine spectral que nous explorons dans ce manuscrit. Nous disposons donc d'intensités de fluorescence qui peuvent être comparées.

5.2.2 Section efficace d'émission stimulée

Les sections efficaces d'émission stimulée peuvent être calculées de deux manières distinctes : la méthode de réciprocité et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Ces deux méthodes exploitent le lien qui existe entre les probabilités d'absorption et d'émission stimulée pour la première et entre les probabilités d'émissions spontanée et stimulée pour la seconde. La méthode de réciprocité n'utilise donc pas le spectre de fluorescence mais le spectre d'absorption. En revanche, elle nécessite la connaissance des fonctions de partition et donc des positions des sous-niveaux Stark :

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left[-\frac{E_{ZL} - 1/\lambda}{kT}\right]$$

où k est la constante de Boltzmann ($0,6955 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (en K), E_{ZL} est l'énergie qui sépare le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental et le premier sous-niveau Stark de l'état excité (en cm^{-1}). Z_f et Z_e sont les fonctions de partition de l'état fondamental et de l'état excité respectivement (cf. Chapitre I §1.5.2).

Les sections efficaces d'émission stimulée présentées dans ce manuscrit sont toutes calculées selon la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Cette méthode utilise le spectre de fluorescence. La section efficace d'émission stimulée s'exprime donc en fonction de l'intensité de fluorescence $I(\lambda)$ selon :

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{transition} \lambda I(\lambda) d\lambda}$$

où n est l'indice de réfraction du matériau, c la vitesse de la lumière dans le vide (en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), τ_{rad} est le temps de vie radiatif du niveau émetteur considéré (en s) et β le rapport de branchement pour la transition considérée. La longueur d'onde λ sera exprimée en cm afin d'obtenir une section efficace en cm^2 .

5.2.3 Section efficace de gain

Connaissant les sections efficaces d'absorption et d'émission sur une même gamme de longueurs d'onde (celle de la transition laser), il est possible de calculer les sections efficaces de gain σ_g définies par :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{emi}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda)$$

où β représente le taux d'inversion de population. Un effet laser peut être attendu à la longueur d'onde λ si $\sigma_g(\lambda) > 0$. En général, l'effet laser est observé à la longueur d'onde λ pour laquelle $\sigma_g(\lambda)$ est la plus positive. Le calcul des sections efficaces de gain permet d'estimer les longueurs d'onde laser potentielles ainsi que de déterminer le taux minimal d'inversion de population β_{\min} pour lequel un effet laser peut être établi à λ donnée.

5.3 Dynamique de fluorescence

Pour la réalisation des courbes de dynamique de fluorescence des ions néodyme, l'excitation est réalisée grâce à un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) accordable entre 420 et 2500 nm, excité lui-même par un laser pulsé YAG : Nd triplé (355 nm) (Figure 15). Le signal est détecté au moyen d'une cellule InGaAs, sensible dans le domaine du proche IR, et appropriée pour l'émission la plus intense du néodyme vers 1064 nm, correspondant à la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Le déclin est visualisé sur un oscilloscope TDS 420 (Tektronix), puis les données sont stockées sur un micro-ordinateur et traitées à l'aide d'un tableur (Origin, Kaleidagraph, Excel, ...).

Lorsque le profil de déclin est exponentiel, il est de la forme :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{exp}}}\right)$$

où $I_0 = I(t = 0)$. Dans ce cas la valeur du temps de vie se déduit de la mesure de la pente de la droite $\ln I(t) = \ln I_0 - \frac{t}{\tau_{\text{exp}}}$ ou de la détermination du temps t tel que $I(t) = I_0 / e$.

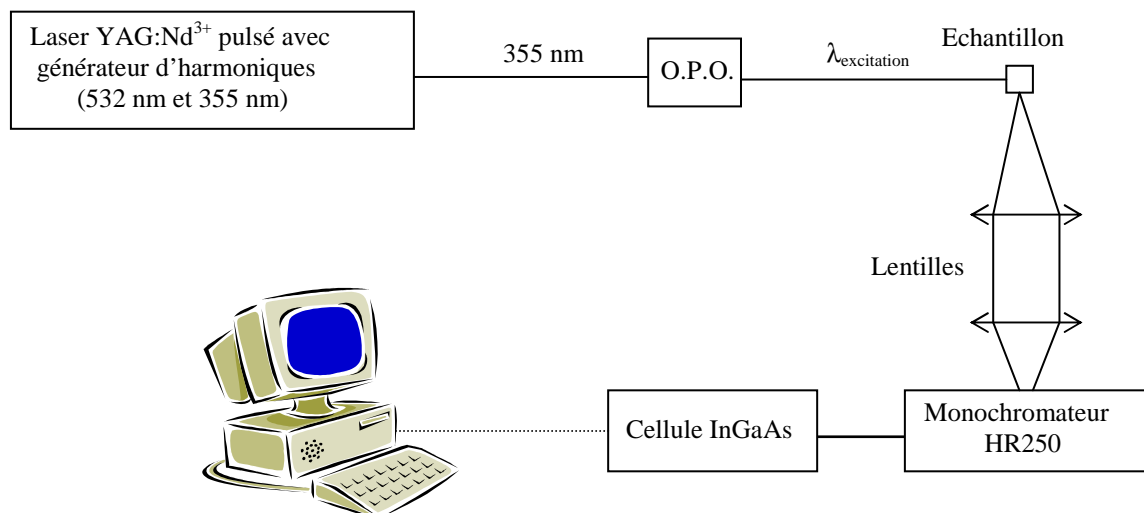


Figure 15. Dispositif expérimental d'acquisition des déclin de fluorescence.

5.4 Analyse de Judd-Ofelt

L'analyse de Judd-Ofelt permet d'accéder aux probabilités de transitions radiatives d'un niveau émetteur donné vers le(les) différent(s) niveau(x) terminal(aux) possible(s). Le point de départ de cette théorie est les forces d'oscillateur. La force d'oscillateur f associée à une raie donnée caractérise la probabilité d'absorption de la transition correspondante. Dans le système u.e.s. c.g.s., f s'exprime selon :

$$f = \frac{mc}{\pi e^2} \int \sigma_{abs}(\nu) d\nu$$

où m est la masse de l'électron ($9,1 \cdot 10^{-28}$ g), e la charge de l'électron ($4,8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.), c la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^{10}$ cm.s⁻¹) et $\sigma_{abs}(\nu)$ la section efficace d'absorption (en cm²) à la fréquence ν (en Hz).

La quantité accessible expérimentalement est la surface de la transition $S = \int Abs(\lambda) d\lambda$ où Abs représente l'absorbance à la longueur d'onde λ . La force d'oscillateur expérimentale f_{exp} s'exprime alors :

$$f_{exp} = \frac{mc^2 \ln 10}{\pi e^2 l N \bar{\lambda}^2} S = \frac{2,6 \cdot 10^{19}}{l N \bar{\lambda}^2} S$$

avec l l'épaisseur du cristal (en cm), N la concentration volumique d'ions actifs (cm⁻³), $\bar{\lambda}$ la longueur d'onde moyenne de la transition (nm) et S la surface de la transition (Abs.nm). Pour une transition comprise entre λ_1 et λ_2 , $\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde telle que :

$$\int_{\lambda_1}^{\bar{\lambda}} Abs(\lambda) d\lambda = \int_{\bar{\lambda}}^{\lambda_2} Abs(\lambda) d\lambda = \frac{S}{2}$$

La valeur de f_{exp} doit être corrigée d'un facteur multiplicatif β qui tient compte de l'effet du milieu sur l'onde électromagnétique : $\beta = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ pour une transition dipolaire électrique et

$\beta = 1/n$ pour une transition dipolaire magnétique. Le caractère dipolaire magnétique est en général faible pour l'ion Nd³⁺, nous avons donc considéré que les transitions étaient de nature purement dipolaires électriques et nous avons utilisé la formule suivante :

$$f_{exp} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \times \frac{2,6 \cdot 10^{19}}{l N \bar{\lambda}^2} S$$

D'autre part, les forces d'oscillateurs peuvent être calculées par la théorie de Judd-Ofelt. Si l'on considère une transition d'un niveau J vers un autre J' , la force d'oscillateur $f_{JJ'}^{DE}$ relative au caractère dipolaire électrique de la transition est égale à :

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE}$$

où h est la constante de Planck, n l'indice de réfraction et $\bar{\lambda}$ la longueur d'onde moyenne de la transition $J \rightarrow J'$. Dans l'approche de Judd-Ofelt, $S_{JJ'}^{DE}$ est égal à ^[8]:

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle \left\| 4f^{N'} \alpha' \psi_{J'} \left\| U^{(t)} \left\| 4f^N \alpha \psi_J \right\| \right\rangle^2$$

où $\left\| U^{(t)} \right\|$ sont les éléments de matrice de l'opérateur tensoriel $U^{(t)}$ de rang t ($t = 2, 4, 6$) et Ω_t les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt qui sont généralement considérés comme des quantités phénoménologiques. Ces éléments de matrice sont répertoriés dans la littérature. Un programme (écrit au laboratoire) permet de calculer ces forces d'oscillateurs théoriques et la comparaison avec les forces d'oscillateur expérimentales permet grâce à une méthode des moindres carrés, de déterminer un jeu de paramètres Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Les forces d'oscillateurs théoriques sont ensuite recalculées et comparées aux valeurs expérimentales pour valider la méthode. Bien entendu, dans le cas de matériaux anisotropes, les spectres d'absorption peuvent être enregistrés en lumière polarisée. On peut alors considérer des forces d'oscillateurs, des surfaces de transition, des paramètres Ω_t , *etc.* pour chacune des polarisations.

L'étape suivante consiste à calculer les probabilités de transitions radiatives et les rapports de branchement. Considérons des ions initialement portés dans un niveau J et susceptibles de se désexciter en passant à un niveau J' d'énergie inférieure avec émission de radiation de longueur d'onde λ . La probabilité de transition radiative relative à la contribution dipolaire électrique $A_{JJ'}^{DE}$ est reliée à la force d'oscillateur $f_{JJ'}^{DE}$ par la formule :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2}{mc\bar{\lambda}^2} f_{JJ'}^{DE}$$

Dans le cas de l'ion Nd^{3+} , nous étudions les transitions à partir de l'état ${}^4F_{3/2}$ ($J=3/2$) vers les niveaux 4I_J ($J'=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$). Un programme (CAIRD) permet de calculer ces probabilités de transition $A_{JJ'}^{DE}$ à partir des paramètres d'intensité de Judd-Ofelt Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Nous pouvons alors calculer les rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ qui représentent la probabilité d'une transition par rapport à la totalité de celles observées et qui s'exprime par la formule :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{DE}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{DE}}$$

Enfin, le temps de vie radiatif τ_{rad} peut également être calculé :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{DE}}$$

6 Données sur les monocristaux dopés néodyme

Les astérisques * indiquent une longueur d'onde déduite d'un spectre de fluorescence ou d'un diagramme de niveaux d'énergie ; elle ne résulte pas de tests laser.

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | λ_a (nm) | σ_a (10^{-20} cm ²) | Vers 1060 nm | | Vers 900 nm | | Eclat. $^4I_{9/2}$ (cm ⁻¹) | Judd-Ofelt | $\beta_{9/2}/\beta_{11/2}$ $X=\Omega_4/\Omega_6$ | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarques / Références |
|--|--|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|------------------|---|------------------|---|--|---|---|--|--|
| | | | | | | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | | | | | |
| MATERIAUX DE « REFERENCE » | | | | | | | | | | | | | | |
| YAG Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | Cubique Ia3d Z = 8 | a=12,0089 V= 1732 | 1930 – 1970 | 808 | 6,3 | 1064 | 38 | 946 | 2,3 | 857 | $\Omega_2=0,2$ $\Omega_4=2,7$ $\Omega_6=5,0$ | 30 / 56 0,54 | 11,1 | 1% Nd $\tau = 250\mu s$ [8-10] |
| YLF YLiF ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,168 c= 10,736 V= 286,7 | 820 – 900 non cong. | 806 (σ) 792 (π) | 1,3 5,9 | 1053 1047 | 17 23 | 908 | | | $\Omega_2=0,38$ $\Omega_4=3,5$ $\Omega_6=5,2$ | ? / 48 0,67 | 6 | $\tau = 570\mu s$ [8] |
| YVO₄ | Quadratique I4 ₁ /amd Z = 4 | a= 7,119 c= 6,289 V= 318,8 | 1810 1825 | 807 – 809 | 12,0(σ) 27,0(π) | 1066 1064 | 17 65 | 915 | 4,3 0,48 | 433 | $\Omega_2=5,88$ $\Omega_4=4,08$ $\Omega_6=5,11$ | 42 / 47 0,80 | 5,2 | 1,1% Nd $\tau = 97 \mu s$ [9,10] |
| GdVO₄ | Quadratique I4 ₁ /amd Z = 4 | a= 7,213 c= 6,348 V= 330,2 | 1795 | 808 | 12,3(σ) 53,6(π) | 1064 1062 | 23 98 | 912 | 5,6 6,6 | 409 | $\Omega_2=6,9$ $\Omega_4=6,4$ $\Omega_6=6,4$ | 43 / 47 1 | 11,7 | <3% Nd $\tau = 100\mu s$ [9,10] |
| MATRICE DE STRUCTURE MELILITE | | | | | | | | | | | | | | |
| CAS Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ | Quadratique P-42 ₁ m Z = 2 | a= 7,684 c= 5,065 V= 299 | 1580 – 1585 | 807 | 6,2 (σ) 1,9 (π) | 1061 | 5,3 – 2,7 | | | | $\Omega_2=3,6$ $\Omega_4=4,8$ $\Omega_6=1,1$ | ? / 48 4,36 | 2,2 // c | [11] |
| SLGM SrLaGa ₃ O ₇ | Quadratique P-42 ₁ m Z = 2 | a= 8,0531 c= 5,3225 V= 345,2 | 1650 | 809 (σ) 813,5(π) | 4,6 1,5 | 1061 | 2,4 – 5,1 | 907 | | 389 | $\Omega_2=2,2$ $\Omega_4=4,2$ $\Omega_6=4,2$ | ? / 45 1 | 4,23 // c 4,09 \perp c | 2% Nd [12] |
| SGGM SrGdGa ₃ O ₇ | Quadratique P-42 ₁ m Z = 2 | a= 7,963 c= 5,255 V= 333 | 1600 | 809 (σ) 812 (π) | 3,8 1,8 | 1065 | 6 (σ) 4 (π) | 911 | 1,8 1,3 | 391 | $\Omega_2=2,94$ $\Omega_4=6,33$ $\Omega_6=6,96$ | 42 / 48 0,91 | 3,40 // c 3,86 \perp c | 4% Nd $\tau = 245\mu s$ [13] |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | λ_a (nm) | σ_a (10^{-20} cm ²) | Vers 1060 nm | | Vers 900 nm | | Eclat. $^4I_{9/2}$ (cm ⁻¹) | Judd-Ofelt (10^{20} cm ²) | $\beta_{9/2}/\beta_{11/2}$ $X=\Omega_4/\Omega_6$ | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarques / Références |
|---|---|---|-------------|-------------------------------------|---|------------------|---|------------------|---|--|---|---|--|---|
| | | | | | | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | | | | | |
| MATRICES ALUMINATE & GALLATE | | | | | | | | | | | | | | |
| CYAO CaYAlO ₄ | Quadratique I4/mmm Z = 2 | a= 3,648 c= 11,89 V= 158 | 1810 | 806,4(σ) 806,8(π) | 10,8 9,2 | 1080 | 8,9 | 916* | | | $\Omega_2=1,6$ $\Omega_4=7,9$ $\Omega_6=7,9$ | ? / 45 1 | | 1% Nd $\tau = 130\mu s$ [14,15] |
| CALGO CaGdAlO ₄ | Quadratique I4/mmm Z = 2 | a= 3,6586 c=11,9787 V= 160,3 | 1830 | 805,6 | 5,75 | 1079 | | 915,5 * | | | | | 6,28 $\perp c$ 5,64 //c | [16] |
| SGAO SrGdAlO ₄ | Quadratique I4/mmm Z = 2 | a= 3,697 c= 12,36 V= 168,9 | | | | 1077 | | 913* | | | | | | |
| SLAO SrLaAlO ₄ | Quadratique I4/mmm Z = 2 | a= 3,754 c= 12,63 V= 178,0 | 1650 | | | | | | | | | | 7,078 //a 1,170 //c | [14,17,18] |
| SLGO SrLaGaO ₄ | Quadratique I4/mmm Z = 2 | a= 3,843 c= 12,68 V= 187,3 | 1520 | | | | | | | | | | 3,297 //a 4,215 //c | [14] |
| BLAO BaLaAlO ₄ | Ortho- rhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z = 2 | a= 9,8837 b= 7,2855 c= 5,8328 V= 420,0 | | | | | | 915* | | 421 | $\Omega_2=0,14$ $\Omega_4=2,8$ $\Omega_6=3,7$ | 42 / 47 0,76 | | $\tau_{rad}=297\mu s$ [19] |
| LaGaO₃ | Ortho- rhombique Pbnm Z = 4 | a= 5,522 b= 5,491 c= 7,772 V= 235,7 | 1750 | ~810 | | 1066 | | 918* 909* | | 537 | $\Omega_2=0,72$ $\Omega_4=2,49$ $\Omega_6=1,99$ | 50,4/43,0 1,25 | $\alpha = 9.10^{-6}K^{-1}$ | 1%Nd $\tau = 225\mu s$ d = 7,23 [20] |
| ASL Sr _{1-x} Nd _y La _{x-y} Mg _x Al _{12-x} O ₁₉ | Hexagonal P6 ₃ /mmc Z = 2 | a= 5,577 c= 21,997 V= 592,5 | ~1850 | 792 798 | 2,91 | 1050 | | 900 | 2,3 | 553 | $\Omega_2=1,3$ $\Omega_4=2,29$ $\Omega_6=2,42$ | 44,5 / 45 0,95 | 4,2 // c 6,4 $\perp c$ | y = 5% $\tau = 420\mu s$ |
| ACL Ca _{1-x} Nd _y La _{x-y} Mg _x Al _{12-x} O ₁₉ | Hexagonal P6 ₃ /mmc Z = 2 | a= 5,572 c= 21,943 V= 590,0 | >1750 | 792 799 | | 1053 | | 901 | | | | | | y = 5% $\tau = 355\mu s$ |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | λ_a (nm) | σ_a (10^{-20} cm ²) | Vers 1060 nm | | Vers 900 nm | | Eclat. $^4I_{9/2}$ (cm ⁻¹) | Judd- Ofelt (10^{20} cm ²) | $\beta_{9/2}/\beta_{11/2}$ $X=\Omega_4/\Omega_6$ | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarques / Références |
|---|--|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|--|---|---|--|---------------------------------------|
| | | | | | | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | | | | | |
| MATRICE TUNGSTATE | | | | | | | | | | | | | | |
| CWO CaWO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,2429 c= 11,373 V= 312,6 | 1580 | 803 (π) 805 (σ) | 12,7 2,8 | 1058 1065 | 18 | 914,8 | | 475 | $\Omega_2=11,9$ $\Omega_4=4,6$ $\Omega_6=4,3$ | ? / 45 1,07 | 3,0 | d = 6,12 $\tau = 180\mu s$ [21] |
| SWO SrWO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,416 c= 11,951 V= 350,6 | 1540 | | | 1060 1067 | | 906,7 * | | 393 | $\Omega_2=12,5$ $\Omega_4=5,7$ $\Omega_6=4,4$ | 47,5 / 44 1,30 | 3,0 | d = 6,3 1,1% Nd [22] |
| BWO BaWO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,614 c= 12,719 V= 400,9 | 1475 | ~ 803 | | | | 900* 894? | | 314 | | | 2,32 //a 2,26 //c | d = 6,39 [23] |
| KGW KGd(WO ₄) ₂ | Monoclin. C2/c | a= 11,539 b= 10,43 c= 8,1157 $\beta=138,947^\circ$ | Non congr. Trans. à 1075 | 808 | | 1064 1067 | 32 35 | 910 – 911* | | 340 | | ? / 56 | 3,8 | FLUX 3% Nd [24,25] |
| KYW KY(WO ₄) ₂ | Monoclin. C2/c | a= 10,64 b= 10,35 c= 7,540 $\beta=130,50^\circ$ | Non congr. Trans à 1014 | | | | | 913 * | | 355 | | ? / 59 | | FLUX [24] |
| NGW NaGd(WO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,243 c= 11,368 V= 312,5 | 1400 | 805 (σ) 803 (π) | 3,3 16,2 | 1058 | 9,4 | | | | | | | d = 7,2 [21] |
| NYW NaY(WO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,205 c= 11,251 V= 304,8 | Cong. | | | | | | | | | | | 1 à 5% Nd [8] |
| NLW NaLa(WO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,349 c= 11,628 V= 332,7 | Cong. | | | | | 910,6 * | | 424 | | | | d = 6,63 [8] |
| NBW NaBi(WO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,28 c= 11,50 V= 320,6 | 920 | | | 1064 | 17 | 910,7 * | | 435 | | ? / 49 | 2,4 | d = 7,57 [26] |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | λ_a (nm) | σ_a (10^{-20} cm ²) | Vers 1060 nm | | Vers 900 nm | | Eclat. $^4I_{9/2}$ (cm ⁻¹) | Judd- Ofelt (10^{20} cm ²) | $\beta_{9/2}/\beta_{11/2}$ $X=\Omega_4/\Omega_6$ | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarques / Références |
|---|--|--|----------------------|-----------------------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|--|---|---|--|--|
| | | | | | | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | | | | | |
| MATRICE MOLYBDATE | | | | | | | | | | | | | | |
| CMO CaMoO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,2273 c= 11,4352 V= 312,5 | 1445 | 803,7 814 | | 1060 1067 | (σ) (π) | 914,5 * | | 458 | $\Omega_2=14,65$ $\Omega_4=4,63$ $\Omega_6= 3,87$ | 44,8/45,5 1,20 | 3,9 | d = 4,35 $\tau = 135\mu s$ [27,28] |
| SMO SrMoO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,394 c= 12,020 V= 349,7 | 1457 | | | 1058 1064 | | 906,8 * | | 374 | | | | |
| BMO BaMoO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,547 c= 12,743 V= 392,1 | 1450 | 801 | | 1058 | | 899 895?* | | 302 | | | | d = 4,975 1,5% Nd $\tau = 210\mu s$ [29,30] |
| PMO PbMoO ₄ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,434 c= 12,107 V= 357,5 | 1065 | 809 | | | | 906* | | 363 | | | | |
| NLM NaLa(MoO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,343 c= 11,743 V= 345,2 | 1300 - 1350 | 806 (σ) 803 (π) | 3,6 15,0 | 1060 1065 | | 910,7 * | | 412 | $\Omega_2=0,1926$ $\Omega_4=1,013$ $\Omega_6=5,053$ | 31 / 57 0,20 | 2,2 | 0,1% Nd [31] |
| KLM KLa(MoO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | | Trans. à 560°C | ~ 804 (π) | 11,4 | 1060 | 9,7 | 906?* | 1,9 | 355 | $\Omega_2=18,5$ $\Omega_4=4,66$ $\Omega_6=4,49$ | 44 / 46 1,04 | | FLUX $\tau = 200\mu s$ [32] |
| LLM LiLa(MoO ₄) ₂ | Ortho- rhombique Pcab | a= 9,92 b= 10,09 c= 13,58 V= 1359 | | | | | | 910,3 * | | 400 | | | | [8] |
| LGM LiGd(MoO ₄) ₂ | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,19 c= 11,30 V= 304,4 | | | | | | 913,7 * | | 446 | | | | [8] |
| KBM K ₃ Bi(MoO ₄) ₄ | Hexagonal | a= 6,024 c= 20,83 | | | | | | 918,4 * | | 474 | | | | [33] |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | λ_a (nm) | σ_a (10^{-20} cm ²) | Vers 1060 nm | | Vers 900 nm | | Eclat. $^4I_{9/2}$ (cm ⁻¹) | Judd-Ofelt (10^{20} cm ²) | $\beta_{9/2}/\beta_{11/2}$ $X=\Omega_4/\Omega_6$ | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarques / Références |
|---|---|---|------------------------|------------------|---|------------------|---|------------------|---|--|---|---|--|--|
| | | | | | | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | | | | | |
| MATRICE CHROMATE | | | | | | | | | | | | | | |
| SCO SrCrO4 | Monoclinique P2 ₁ /n Z = 4 | a= 7,065 b= 7,375 c= 6,741 $\beta=103,080^\circ$ V= 342,1 | Env. 1250 – 1275 | | | 1066 | | 910?* | | | | | | d = 3,9 Attention Cr ^{VI} |
| BCO BaCrO4 | Orthorhombique Pnma Z = 4 | a= 9,113 b= 5,528 c= 7,336 V= 369,6 | Env. 1430 – 1480 | | | 1068 | | 906* | | | | | | Attention Cr ^{VI} |
| MATRICE BORATE | | | | | | | | | | | | | | |
| GdCOB Ca ₄ GdO(BO ₃) ₃ | Monoclin. Cm Z = 2 | a= 8,0967 b= 16,0174 c= 3,5584 $\beta=101,265^\circ$ V= 452,6 | 1480 | 811 | 2,23 (E//X) | 1061 | 4,2 (E//X) | 936 | 5 | 662 | $\Omega_2=1,07$ $\Omega_4=2,64$ $\Omega_6=1,52$ | 52 / 40,9 1,74 | 2 | 4% Nd $\tau = 98 \mu s$ [34] |
| YCOB Ca ₄ YO(BO ₃) ₃ | Monoclin. Cm Z = 2 | a= 8,0770 b= 16,0194 c= 3,5308 $\beta=101,167^\circ$ V= 448,1 | 1500 | | | 1061 | 2 | 932 | 7 | 654 | $\Omega_2=0,81$ $\Omega_4=2,61$ $\Omega_6=1,38$ | 53 / 40,2 1,89 | 1,9 | |
| NYAB Nd _x Y _{1-x} Al ₃ (BO ₃) ₄ | Trigonal R32 | a= 9,293 c= 7,245 | Non congr. | | | 1061 1062 | 11,3 | 900,6 * | | 289 | $\Omega_2=3,09$ $\Omega_4=5,04$ $\Omega_6=3,11$ | 49 / 43 1,62 | | FLUX $\tau=56\mu s$ [35-37] |
| LCB La ₂ CaB ₁₀ O ₁₉ | Monoclin. C2 Z = 2 | a= 11,043 b= 6,563 c= 9,129 $\beta= 91,47^\circ$ V= 663,3 | 1050 | | | 1050* | | 915?* | | | $\Omega_2=3,49$ $\Omega_4=3,06$ $\Omega_6=4,63$ | 0,66 | | 3% Nd [38,39] |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | λ_a (nm) | σ_a (10^{-20} cm ²) | Vers 1060 nm | | Vers 900 nm | | Eclat. $^4I_{9/2}$ (cm ⁻¹) | Judd-Ofelt (10^{20} cm ²) | $\beta_{9/2}/\beta_{11/2}$ $X=\Omega_4/\Omega_6$ | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarques / Références |
|--|--|---|-------------------------|------------------|---|------------------|---|---------------------|---|--|---|---|--|--|
| | | | | | | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | λ_e (nm) | σ_e (10^{-20} cm ²) | | | | | |
| LaB₃O₆ | Monoclin. C2/c Z = 4 | a= 9,946 b= 8,163 c= 6,4965 $\beta=127,06^\circ$ V= 420,9 | | ~800 | | 1062 | 0,35 | | | | $\Omega_2=0,54$ $\Omega_4=2,31$ $\Omega_6=6,94$ | 33,6/53,8 0,33 | | 7%Nd $\tau=366 \mu s$ d = 4,22 [40] |
| AUTRES TYPES DE MATRICES | | | | | | | | | | | | | | |
| LOS La ₂ O ₂ S | Hexagonal P-3m1 Z = 1 | a= 4,051 c= 6,944 | | | | | | 900,2 * | | 90 | | | | Croissance Bridgeman [8] |
| YPP YP ₅ O ₁₄ 17%Nd | Monoclin. P2 ₁ /c Z = 4 | | | | | | | 896,2 * | | 310 | | | | Croissance par flux [8] |
| YPP YP ₅ O ₁₄ 15%Nd | Ortho- rhombique Pnma Z = 4 | | | | | | | 895,3 887,8 * | | 227 299 | | | | Croissance par flux [8] |
| YPP YP ₅ O ₁₄ 2%Nd | Monoclin. C2/c | | | | | | | 905,3 * | | 446 | | | | Croissance par flux [8] |
| YPP YP ₅ O ₁₄ | Ortho- rhombique Pcmn | a= 8,84 b= 12,74 c= 8,72 | 860 non cong. | | | | | | | | | | | V= 982,1 [8] |
| YTP YP ₃ O ₉ | Mono- clinique C | a= 14,15 b= 20,14 c= 10,061 $\beta= 127,9^\circ$ V=2262,5 | 1450 presq. cong. | | | | | | | | | | | [8] |

7 Données sur les cristaux non linéaires

| Matériau | Structure / Groupe Ponctuel | Fusion (°C) | Signe | Fenêtre de transparence (nm) | Accord de phase 900 → 450 | d_{eff} (pm/V) | Walk-off (mrad) | Acceptances | | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Remarque |
|--|-----------------------------------|----------------|-------------------|------------------------------------|---|--|--------------------|---------------------|------------------------|--|--|
| | | | | | | | | Thermique (K.cm) | Angulaire (mrad.cm) | | |
| MATRICE BORATE | | | | | | | | | | | |
| LBO LiB ₃ O ₅ | Ortho- rhombique mm2 | 834 | Biaxe Négatif | 160 – 2600 | XY $\theta = 90^\circ$ $\phi = 22,9^\circ$ | 0,797 | 13,09 | 8,02 | 2,14 | 3,5 | Sellmeier connu |
| BBO β -BaB ₂ O ₄ | 3m | 1095 | Uniaxe Négatif | 198 – 2600 | $\theta = 26,1^\circ$ | 2,01 | 62,45 | 26,93 | 0,43 | 1,6 //c 1,2 \perp c | Sellmeier connu |
| BIBO BiB ₃ O ₆ | Monoclin. 2 | 726 Cong. | Biaxe Positif | 290 – 3100 | YZ $\theta = 158,7^\circ$ $\phi = 90^\circ$ | 3,47 | 46,50 | | 0,54 | | Sellmeier connu |
| LCB La ₂ CaB ₁₀ O ₁₉ | Monoclin. 2 | 1050 Cong. | Biaxe | 190 – 3000 | Oui | | | | | | $d_{\text{eff}} = 1,05$ GSH1,06 μ m |
| YCOB Ca ₄ YO(BO ₃) ₃ | Monoclin. | 1510 Cong. | Biaxe Négatif | 220 – 2700 | XZ $\theta = 161,7^\circ$ $\phi = 0^\circ$ | -0,731 | 26,12 | 36,85 | 1,02 | 1,9 | Sellmeier connu |
| GdCOB Ca ₄ GdO(BO ₃) ₃ | Monoclin. | 1490 Cong. | Biaxe Négatif | 320 - 2400 | XY $\theta = 90^\circ$ $\phi = 62,4^\circ$ | 0,533 | 12,50 | | 2,10 | 2 | Sellmeier connu |
| MATRICE PHOSPHATE | | | | | | | | | | | |
| KDP KH ₂ PO ₄ | Quadra. -42m | | Uniaxe Négatif | 178 – 1450 | $\theta = 42,1^\circ$ | $\theta = 36,5^\circ$ | 28,95 | 9,90 | 1,04 | 1,21 //c 1,34 \perp c | Sellmeier connu |
| KTP KTiOPO ₄ | Ortho- rhombique mm2 | 1172 | Biaxe Positif | 350 – 4500 | | | | | | 2 //a 3 //b 3,3 //c | Sellmeier connu |
| MATRICE NIOBATE | | | | | | | | | | | |
| KNbO₃ | mm2 | | Biaxe Positif | 400 – >4000 | YZ $\theta = 50,3^\circ$ $\phi = 90^\circ$ | 11,9 $d_{31} = -11,9$ $d_{32} = -13,7$ $d_{33} = -20,6$ | 17,82 | 0,47 | 1,12 | >3,5 | Sellmeier connu |

8 Données sur les monocristaux dopés erbium et/ou ytterbium

* Le temps de vie du niveau $^4I_{11/2}$ correspond au temps de vie des niveaux thermalisés $^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) - ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ dans le cas du codopage $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | Dopage $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ | | Temps de vie* | | $\hbar\omega_{\text{max}}$ (cm^{-1}) | $\lambda_{\text{ém}}$ (nm) | P_{seuil} (mW) | η | Pompage |
|--|---|---|-------------------|--|---|--|--------------------------------|-----------------------|---|----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | | (%) | (cm^{-3}) | $^4I_{11/2}$ (μs) | $^4I_{13/2}$ (ms) | | | | | |
| YAG [41-43] $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | Cubique Ia3d Z = 8 | a= 12,0089 V= 1732 | 1930 – 1970 | 11,1 | 5% 0,5% | $6,9.10^{20}$ $6,9.10^{19}$ | 100 | 7,7 | 700 | 1646 | 46 | 7% | Diode InGaAs |
| YSO [42-45] Y_2SiO_5 | Monoclin. I2/a Z = 8 | a= 10,41 b= 6,721 c= 12,49 $\beta=102,6^\circ$ V= 852,7 | 1930 – 2070 | 4,49 // <i>a</i> 4,60 // <i>b</i> 4,08 // <i>c</i> | 3,6% 0,36% | $6,9.10^{20}$ $6,9.10^{19}$ | 18 | 6 $\tau_R=5,$ 8 | 1100 | 1617 | 61 | 5,6% | Diode InGaAs |
| SSO [43] Sc_2SiO_5 | Monoclin. C2/c Z = 8 | a= 12,05 b= 6,43 c= 9,97 $\beta=103,9^\circ$ V= 749,8 | 1920 | 7,5 | 3,6% 0,14% | $7,7.10^{20}$ $3,0.10^{19}$ | 8,9 | 5,6 | 1551 | 805 | 1,8% | Laser Saphir:Ti | |
| | | | | | | | | | | 255 | 2,4% | Diode | |
| SPS [43] $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ | Monoclin. C2/m Z = 2 | a= 6,56 b= 8,58 c= 4,74 $\beta=103,8^\circ$ V= 259,8 | 1960 | | 5,7% 0,5% | $8,8.10^{20}$ $7,7.10^{19}$ | 5,6 | 6,6 | 1556 | 130 | 2,3% | Laser Saphir:Ti | |
| CAS [46-48] $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ | Quadratique P-42 ₁ m Z = 2 | a= 7,684 c= 5,065 V= 299 | 1580 – 1585 | 2,2 // <i>c</i> | 7,5% 0,75% | 1.10^{21} 1.10^{20} | 41 | 7,6 | 1020 | 1555 | 90 | 2,7% | Laser Saphir:Ti |
| | | | | | 4,5% 1% + 5% Ce^{3+} | 3.10^{20} $6,7.10^{19}+$ $3,3.10^{20}$ Ce^{3+} | | | | | 20 | 5,5% | |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Dopage Yb ³⁺ / Er ³⁺ | | Temps de vie* | | $\hbar\omega_{\max}$ (cm ⁻¹) | $\lambda_{\text{ém}}$ (nm) | P _{seuil} (mW) | η | Pompage |
|---|---|--|-------------------|--|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|----------------------------|-------------------------|--------|------------------------------------|
| | | | | | (%) | (cm ⁻³) | ⁴ I _{11/2} (μs) | ⁴ I _{13/2} (ms) | | | | | |
| SYS [49] SrY ₄ (SiO ₄) ₃ O | Hexagonal P6 ₃ /m Z = 2 | a= 9,354 c= 6,853 V= 519 | 2000 | | 8,5% 0,09% | 1,3.10 ²¹ 1,4.10 ¹⁹ | 13 | 6 τ _R = 5 | | 1554 | 274 | 0,4% | Diode InGaAs |
| YCOB [50-52] Ca ₄ YO(BO ₃) ₃ | Monoclin. Cm Z = 2 | a= 8,0770 b= 16,019 c= 3,5308 β= 101,167° V= 448,1 | 1500 | 1,9 | 30% 1,4% 20% 2% | 1,3.10 ²¹ 6,2.10 ¹⁹ 9.10 ²⁰ 9.10 ¹⁹ | 66 126 | 1,18 1,23 | ~1400 | 1536 | ≈ 700 | 20,6% | Diode InGaAs |
| GdCOB [53] Ca ₄ GdO(BO ₃) ₃ | Monoclin. Cm Z = 2 | a= 8,0967 b= 16,017 c= 3,5584 β= 101,265° V= 452,6 | 1480 | 2 | 38,5% 2,5% | 1,6.10 ²¹ 1.10 ²⁰ | 0,25 (!?) | 1,2 | ~1400 | | ≈ 700 | 15% | Laser Saphir :Ti et Diode |
| BOGS [54] Sr ₃ Gd(BO ₃) ₃ | Hexagonal R-3 Z = 6 | a= 12,507 c= 9,276 V= 1256,7 | 1250 | | 26,2% 1,22% | 1,2.10 ²¹ 5,8.10 ¹⁹ | 110 | 0,66 | | 1533 | | | |
| CaBOYS (Ca _{0,3} Sr _{0,7}) ₃ Y(BO ₃) ₃ | Hexagonal R-3 Z = 6 | a= 12,265 c= 9,010 V= 1173,8 | 1380 | 1,2 | 26,2% 1,22% | 1,3.10 ²¹ 6,2.10 ¹⁹ | 71 | 0,67 | | 1536 | | | |
| LSB [55,56] LaSc ₃ (BO ₃) ₄ | Monoclin. C2/c Z = 4 | a= 7,727 b= 9,840 c= 12,046 β= 105,42° V= 882,9 | 1475 – 1495 | | 10% 0,5% | 1,4.10 ²¹ 6,8.10 ¹⁹ | 58 | 0,7 | | 1560 | 480 | 10% | Diode |
| CYB [57] Ca ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄ | Orthorhom. Pc2 ₁ m Z = 4 | a = 8,551 b= 15,466 c= 7,150 V= 945,7 | 1360 | | 10% 1% | 8,5.10 ²⁰ 8,5.10 ¹⁹ | | 3,29 | | | | | |

| Matériau | Structure | Maille (Å) | Fusion (°C) | Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Dopage Yb ³⁺ / Er ³⁺ | | Temps de vie* | | hν _{max} (cm ⁻¹) | λ _{ém} (nm) | P _{seuil} (mW) | η | Pompage |
|---|--|---|--------------------------|--|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|
| | | | | | (%) | (cm ⁻³) | ⁴ I _{11/2} (μs) | ⁴ I _{13/2} (ms) | | | | | |
| La ₂ (WO ₄) ₃ [58] | Monoclin. C2/c Z = 4 | a= 7,873 b= 11,841 c= 11,654 β= 109,25° V= 1025,7 | 1065 presq. congr. | | 0% 2% | 0 1,6.10 ²⁰ | 150 | 5,74 | | | | | |
| NaY(WO ₄) ₂ [59] | Quadratique I4 ₁ /a Z = 4 | a= 5,205 c= 11,251 V= 304,8 | Cong. | | 2% 0,5% | 1,3.10 ²⁰ 3,3.10 ¹⁹ | | τ _{rad} = 4,19 | | 1537 | | | |
| KYb(WO ₄) ₂ [60] | Monoclin. C2/c Z = 2 | a= 10,590 b= 10,290 c= 7,478 β= 130,72° V= 617,6 | Non congr. | | 94% 6% | 3,0.10 ²¹ 19.10 ¹⁹ | 77 | 12,7 (?!) | | 1509 | | | |
| YVO ₄ [61] | Quadratique I4 ₁ /amd Z = 4 | a= 7,119 c= 6,289 V= 318,8 | 1810 – 1825 | 5,2 | 0% 0,5% | 0 6,3.10 ¹⁹ | | | ~900-940 | 1604 | 60 | 19% | Laser Saphir :Ti |
| GdVO ₄ | Quadratique I4 ₁ /amd Z = 4 | a= 7,213 c= 6,348 V= 330,2 | 1795 | 11,7 | 37,5% 0,75% | 4,5.10 ²¹ 9,0.10 ¹⁹ | 72 | 3,22 | ~900-940 | 1560 1590 ? | | | |
| CLAPO Ca ₈ La ₂ (PO ₄) ₃ O ₂ | Hexagonal P6 ₃ /m Z = 1 | a= 9,461 c= 6,931 V= 537,68 | 1650 | 1,36 | 10% 2% | 3,8.10 ²⁰ 7,4.10 ¹⁹ | 160 | 6,75 | | | | | |
| Kigre [46,62] Verre phosphate | | | | 0,8 | | 2.10 ²¹ 8.10 ¹⁹ | 1,5 – 3 | 8 τ _{rad} = 8,8 | ~1100 1300 ? | 1535 | 20 40 – 50 | 35% 20 – 30% | Laser Diode |

9 Bibliographie

^[1] P. H. Haumesser

“Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l’ytterbium”

Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2000)

^[2] K. Nassau, A. M. Broyer

J. Appl. Phys. **33**, 3064 (1962)

^[3] B. Cockayne, M. Chesswar, D. B. Gasson

J. Mater. Sci. **2**, 7 (1967)

^[4] S. Miyazawa

“Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals”

J. Cryst. Growth **49**, 515-521 (1980)

^[5] M. Berkowski, K. Iliev, V. Nikolov, P. Peshev, W. Piekarczyk

“On the conditions of the formations of a flat crystal/melt interface Czochralski growth of single crystals”

J. Cryst. Growth **83**, 507-516 (1987)

^[6] *“Spectroscopie d’absorption X – I. Initiation: EXAFS”*

Formation continue de l’Université de Nantes, IMN

^[7] A. Michalowicz

“Méthodes et programmes d’analyse des spectres d’absorption des rayons X. Applications à l’étude de l’ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques”

Thèse Paris – Val de Marne (1990)

^[8] A. A. Kaminskii

“Laser crystals, their physics and properties”

Ed. Springer-Verlag, New-York (1990)

^[9] Yu. D. Zavartsev, A. I. Zagumennyi, F. Zerrouk, S. A. Kutovoi, V. A. Mikhailov, V. V. Podreshetnikov, A. A. Sirotkin, I. A. Shcherbakov

“Diode-pumped quasi-three-level 456-nm Nd:GdVO₄ laser”

Quantum Electronics **33**(7), 651-654 (2003)

^[10] C. Czeranowsky, M. Schmidt, E. Heumann, G. Huber, S. Kutovoi, Y. Zavartsev

“Continuous wave diode pumped intracavity doubled Nd:GdVO₄ laser with 840 mW output power at 456 nm”

Opt. Comm. **205**, 361-365 (2002)

^[11] N. Faure

“Nouveaux matériaux laser dopés néodyme, adaptés au pompage par diode”

Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (1995)

^[12] I. Pracka, W. Giersz, M. Swirkowicz, A. Pajaczkowska, S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczunski

“The Czochralski growth of SrLaGa₃O₇ single crystals and their optical and lasing properties”

Mater. Sci. Engin. B **26**, 201-206 (1994)

- [13] F. Hanson, D. Dick, H. R. Verdun, M. Kokta
“*Optical properties and lasing of Nd:SrGdGa₃O₇*”
J. Opt. Soc. Am. B **8**(8), 1668-1673 (1991)
- [14] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov
“*Synthesis, growth and characterization of tetragonal ABCO₄ crystals*”
Prog. Crystal Growth and Charact. **36**(1-2), 123-162 (1998)
- [15] H. R. Verdún, L. M. Thomas
“*Nd:CaYAlO₄ – a new crystal for solid-state lasers emitting at 1.08 μm*”
Appl. Phys. Lett. **56**(7), 608-610 (1990)
- [16] J. Petit
“*Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissance*”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (2006)
- [17] W. Ryba-Romanowski, A. Brenier, C. Garapon, A. Gloubokov
“*Optical spectra and luminescence dynamics of Pr³⁺ and Nd³⁺ in SrLaAlO₄ single crystals*”
Appl. Phys. B **61**, 345-350 (1995)
- [18] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, I. Sokolska, W. A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, A. Pajaczkowska, M. Berkowski
“*Anisotropy of optical properties of SrLaAlO₄ and SrLaAlO₄:Nd*”
J. Alloys and Comp. **217**, 263-267 (1995)
- [19] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, W. A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, A. Pajaczkowska
“*Optical characterization of BaLaAlO₄:Nd*”
J. Alloys and Comp. **259**, 69-73 (1997)
- [20] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, M. Berkowski
“*Growth and optical study of neodymium doped LaGaO₃ crystal*”
Spectrochimica Acta Part A **54**, 2051-2056 (1998)
- [21] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon
“*Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂*”
Appl. Phys. B **63**, 593-598 (1996)
- [22] F. Cornacchia, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, E. Bovero, N. Magnani
“*Optical spectroscopy of SrWO₄:Nd³⁺ single crystals*”
J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6867-6876 (2004)
- [23] W. W. Ge, H. J. Zhang, J. Y. Wang, J. H. Liu, X. G. Xu, X. B. Hu, M. H. Jiang, D. G. Ran, S. Q. Sun, H. R. Xia, R. I. Boughton
“*Thermal and mechanical properties of BaWO₄ crystal*”
J. Appl. Phys. **98**, 013542 (2005)
- [24] A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, A. A. Pavlyuk, V. V. Lyubchenko
“*Anisotropy of luminescence properties of the laser crystals KGd(WO₄)₂ and KY(WO₄)₂ with Nd³⁺ ions*”
Traduit de Izvestiya Akademia Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, **16**(4), 720-728 (1980)
- [25] V. Kushawha, L. Major
“*Relative performance of a 1.06 μm laser with various Nd doped crystals*”
Opt. Laser Technol. **26**(5), 351-353 (1994)

- [26] A. Méndez-Blas, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo
“Growth and 10 K spectroscopy of Nd^{3+} in $NaBi(WO_4)_2$ single crystal”
J. Alloys and Comp. **323-324**, 315-320 (2001)
- [27] L. H. C. Andrade, D. Reyes Ardilla, L. B. Barbosa, J. P. Andreetta, M. Siu Li, A. Brenier, Y. Guyot, G. Boulon
“Spectroscopic study of floating zone technique-grown Nd^{3+} -doped $CaMoO_4$ ”
Eur. Phys. J. Appl. Phys. **29**, 55-64 (2005)
- [28] B. Elouadi, R. C. Powell, S. L. Holt
“Investigation of energy transfer processes in Nb-compensated $CaMoO_4:Nd^{3+}$ crystals”
J. Sol. Stat. Chem. **69**, 369-375 (1987)
- [29] D. Sengupta, K. K. Sharma, J. O. Artman
“Energy-level scheme for Nd^{3+} in $PbMoO_4$ ”
J. Chem. Phys. **51**(4), 1652-1654 (1969)
- [30] I. S. Minhas, K. K. Sharma
“Optical-absorption intensities of neodymium-doped lead molybdate”
Phys. Rev. B **14**(9), 4124-4130 (1976)
- [31] S. B. Stevens, C. A. Morrison, T. H. Allik, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty
“ $NaLa(MoO_4)_2$ as a laser material”
Phys. Rev. B **43**(10) 7386-7394 (1991)
- [32] E. Cavalli, E. Zannoni, C. Mucchino, V. Carozzo, A. Toncelli, M. Tonelli, M. Bettinelli
“Optical spectroscopy of Nd^{3+} in $KLa(MoO_4)_2$ crystals”
J. Opt. Soc. Am. B **16**(11), 1958-1965 (1999)
- [33] M. Voda, R. Balda, I. Sáez de Ocariz, L. M. Lacha, M. A. Illaramendi, J. Fernández
“Spectroscopic properties of rare earths in $K_5Bi_{1-x}(RE)_x(MoO_4)_4$ crystals”
J. Alloys and Comp. **275-277**, 214-218 (1998)
- [34] F. Mougél, G. Aka, A. Khan-Harari, H. Hubert, J. M. Benitez, D. Vivien
“Infrared laser performance and self-frequency doubling of $Nd^{3+}:Ca_4GdO(BO_3)_3$ ($Nd:GdCOB$)”
Opt. Mater. **8**, 161-173 (1997)
- [35] X. Chen, Z. Luo, D. Jacque, J. J. Romero, J. García Solé, Y. Huang, A. Jiang, C. Tu
“Comparison of optical spectra of Nd^{3+} in $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB), $Nd:GdAl_3(BO_3)_4$ ($NGAB$) and $Nd:Gd_{0.2}Y_{0.8}Al_3(BO_3)_4$ ($NGYAB$) crystals”
J. Phys.: Condens. Matter **13**, 1171-1178 (2001)
- [36] D. Jacque, J. Capmany, Z. D. Luo, J. García Solé
“Optical bands and energy levels of Nd^{3+} ion in the $YAl_3(BO_3)_4$ nonlinear laser crystal”
J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9715-9729 (1997)
- [37] C. Xueyuan, L. Zundu
“Crystal-field analysis of the energy levels and spectroscopic characteristics of Nd^{3+} in $YAl_3(BO_3)_4$ crystal”
J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5147-5160 (1998)
- [38] A. Brenier, Y. Wu, P. Fu, R. Guo, F. Jing
“Evidence of self-frequency doubling from two inequivalent Nd^{3+} centers in the $La_2CaB_{10}O_{19}:Nd^{3+}$ bifunctional crystal”
J. Appl. Phys. **98**, 123528 (2005)

- [39] P. Fu, J. Wang, H. Guo, H. Zhang, Z. Xu, F. Guo, Y. Wu
“*Nd_xLa_{2-x}CaB₁₀O₁₉: synthesis and characterization*”
Prog. Crystal Growth and Charact. **40**, 107-110 (2000)
- [40] G. Jia, C. Tu, J. Li, Z. Zhu, Z. You, Y. Wang, B. Wu
“*Spectroscopic properties of Nd³⁺ doped LaB₃O₆ crystal*”
Opt. Comm. **242**, 79-85 (2004)
- [41] K. Spariosu, M. Birnbaum,
OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers **13**, 127-130 (1992)
- [42] T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber
“*Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er:Y₃Al₅O₁₂ and Er:Y₂SiO₅*”
Opt. Comm. **118**, 557-561 (1995)
- [43] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann, G. Huber
“*Spectroscopic properties and laser emission of Er³⁺ in scandium silicates near 1.5 μm*”
Opt. Mater. **10**, 9-17 (1998)
- [44] K. Spariosu, R. D. Stulz, M. B. Camargo, S. Montgomery, M. Birnbaum, B. H. T. Chai,
OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers **24**, 379-383 (1995)
- [45] C. Li, C. Wyon, R. Moncorgé
“*Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er³⁺ and Yb³⁺ in Y₂SiO₅*”
IEEE J. Quantum Electron. **28**(4), 1209-1221 (1992)
- [46] B. Simondi-Teisseire
“*Cristallogénèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type ménilite dopes Yb, Er et Yb-Er*”
Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie – Paris VI (1996)
- [47] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A.-M. Lejus, J.-M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon
“*Room-temperature CW laser operation at ~1.55 μm (eye-safe range) of Yb:Er and Yb:Er:Ce:Ca₂Al₂SiO₇ crystals*”
IEEE J. Quantum Electron. **32**(11), 2004-2009 (1996)
- [48] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A.-M. Lejus, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon
OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers **1**, 301-305 (1996)
- [49] J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel, C. Wyon, C. Li, R. Moncorgé
“*Room-temperature diode-pumped continuous-wave SrY₄(SiO₄)₃O:Yb³⁺, Er³⁺ crystal laser at 1554 nm*”
Appl. Phys. Lett. **64** (10), 1189-1191 (1994)
- [50] P. Burns, J. M. Dawes, P. Dekker, J. A. Piper, H. Zhang, J. Wang
“*CW Diode-Pumped Microlaser Operation at 1.5–1.6 μm in Er, Yb :YCOB*”
IEEE Photon. Technol. Lett. **14** (12), 1677-1679 (2002)
- [51] H. Zhang, X. Meng, C. Wang, P. Wang, L. Zhu, X. Liu, C. Dong, Y. Yang, R. Cheng, J. Dawes, J. Piper, S. Zhang, L. Sun
“*Growth, spectroscopic properties and laser output of Er:Ca₄YO(BO₃)₃ and Er:Yb:Ca₄YO(BO₃)₃ crystals*”
J. Cryst. Growth **218**, 81-86 (2000)

- ^[52] P. Wang, J. M. Dawes, P. Burns, J. A. Piper, H. Zhang, L. Zhu, X. Meng
“Diode-pumped cw $Er^{3+}:Yb^{3+}:YCOB$ laser at 1.5-1.6 μm ”
Opt. Mater. **19**, 383-387 (2002)
- ^[53] B. Denker, B. Galagan, L. Ivleva, V. Osiko, S. Sverchkov, I. Voronina, J.E. Hellstrom, G. Karlsson, F. Laurell
“Luminescent and laser properties of $Yb-Er:GdCa_4O(BO_3)_3$: a new crystal for eye-safe 1.5- μm lasers”
Appl. Phys. B **79**, 577-581 (2004)
- ^[54] J. Pan, G. Wang
“Growth of Yb^{3+} -doped $Sr_3Gd(BO_3)_3$ crystal”
J. Cryst. Growth **262**, 527-530 (2004)
- ^[55] A. Dening, E. Heumann, G. Huber, O. Kuzmin
“High-power diodepumped $Yb,Er:LSB$ laser at 1.56 μm ”
Tech. Dig. CLEO 1998, p.299
- ^[56] S. T. Durmanov, O. V. Kuznin, G. M. Kuzmicheva, S. A. Kutovoi, A. A. Martynov, E. K. Nesmov, V. L. Panyutin, Y. P. Rudnitsky, G. V. Smirnov, V. L. Hait, V. I. Chizikov
“Binary rare-earth scandium borates for diode pumped lasers”
Opt. Mater. **18**, 243-284 (2001)
- ^[57] B. Wei, Z. Hu, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang
“Growth and spectral properties of Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped $Ca_3Y_2(BO_3)_4$ crystal”
J. Cryst. Growth **273**, 190-194 (2004)
- ^[58] X. Lin, Y. Chen, K. Liao, Z. Luo, Y. Huang
“Czochralski growth and spectral properties of $Er^{3+}:La_2(WO_4)_3$ crystals”
J. Cryst. Growth **266**, 487-491 (2004)
- ^[59] Z. X. Cheng, S. J. Zhang, F. Song, H. C. Guo, J. R. Han, H. C. Chen
“Optical spectroscopy of Yb/Er codoped $NaY(WO_4)_2$ crystal”
J. Phys. Chem. Sol. **63**, 2011-2017 (2002)
- ^[60] X. Mateos, M. C. Pujol, F. Güell, R. Solé, J. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons
“Sensitization of Er^{3+} emission at 1.5 μm by Yb^{3+} in $KYb(WO_4)_2$ single crystals”
Phys. Rev. B **66**, 214104 (2002)
- ^[61] I. Sokolska, E. Heumann, S. Kück, T. Lukasiewicz
“Laser oscillation for $Er^{3+}:YVO_4$ and $Er^{3+},Yb^{3+}:YVO_4$ crystals in the spectral range around 1.6 μm ”
Appl. Phys. B **71**, 893-896 (2000)
- ^[62] Documentation technique disponible sur le site internet de la société Kigre Inc.
<http://kigre.com>

Résumé

Les lasers solides activés Ln^{3+} offrent de grands avantages: compacité, grande monochromaticité, faible divergence. Deux gammes spectrales sont étudiées: vers $1,55\mu\text{m}$ et le bleu. Le dopage Yb-Er de cristaux comme le CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ – Ln=Y,Gd), GdVO_4 ou CLAPO ($\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$) conduit à une émission vers $1,55\mu\text{m}$. Après cristallogenèse et études spectroscopiques, un effet laser vers $1,55\mu\text{m}$ est obtenu dans le CAS et les LnCOB. Avec des cristaux dopés Nd, nous désirons une courte longueur d'onde laser ($\sim 900\text{nm}$) pour réaliser un laser bleu après conversion de fréquence. Les matrices dopées Nd^{3+} sont des aluminates ABAIO_4 (A=Ca,Sr – B=Y,Gd) ou ASL ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$), gallates ABGa_3O_7 (A=Ca,Sr – B=La,Gd) ou scheelites AMO_4 (A=Ca,Sr,Ba – M=Mo,W). Après cristallogenèse et études spectroscopiques, l'effet laser est obtenu vers 900nm dans CaWO_4 , $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ et l'ASL. Avec celui-ci, un laser à 450nm est réalisé par doublage de fréquence avec LBO, BiBO, GdCOB, YCOB ou $\text{Gd}_{0,58}\text{Y}_{0,42}\text{COB}$.

Mots-clés : cristallogenèse ; laser solide bleu ; néodyme ; erbium ; conversion de fréquence ; sécurité oculaire

Abstract

Lanthanides activated solid-state lasers show many advantages: compactness, high monochromaticity, low divergence. Two spectral bands are studied: around $1.55\mu\text{m}$ and the blue one. Yb³⁺-Er³⁺ codoping of hosts like CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ – Ln=Y,Gd), GdVO_4 or CLAPO ($\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$) leads to an emission around $1.55\mu\text{m}$. After crystal growth and spectroscopic studies, laser effect is obtained around $1.55\mu\text{m}$ in CAS and LnCOB. Thanks to Nd³⁺-doped materials, we look for a short laser wavelength ($\sim 900\text{nm}$) to get a blue laser after frequency conversion. Hosts for Nd³⁺ ions are aluminates, ABAIO_4 (A=Ca,Sr – B=Y,Gd) or ASL ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$), gallates ABGa_3O_7 (A=Ca,Sr – B=La,Gd) or scheelites AMO_4 (A=Ca,Sr,Ba – M=Mo,W). After crystal growth and spectroscopic studies, laser effect around 900nm is obtained in CaWO_4 , $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ and ASL. This latter leads to a blue laser at 450nm by intracavity frequency doubling with LBO, BiBO, GdCOB, YCOB or $\text{Gd}_{0,58}\text{Y}_{0,42}\text{COB}$.

Keywords : crystal growth ; blue solid-state laser ; neodymium ; erbium ; frequency conversion ; eye-safe laser