



HAL
open science

Matériaux laser dopés terres rares impulsionnels dans la gamme spectrale 1 um et 1.5 um: efforts sur la montée en puissance et en cadence

Anael Jaffres

► **To cite this version:**

Anael Jaffres. Matériaux laser dopés terres rares impulsionnels dans la gamme spectrale 1 um et 1.5 um: efforts sur la montée en puissance et en cadence. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT: . pastel-00973878

HAL Id: pastel-00973878

<https://pastel.hal.science/pastel-00973878>

Submitted on 4 Apr 2014

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.

Matériaux laser dopés terres rares impulsionnels dans la gamme spectrale 1 μm et 1,5 μm : efforts sur la montée en puissance et en cadence

Anaël Jaffrès

**Directeur de thèse: Bruno Viana
Co-Directeur de thèse: Gérard Aka
Encadrant: Pascal Loiseau**

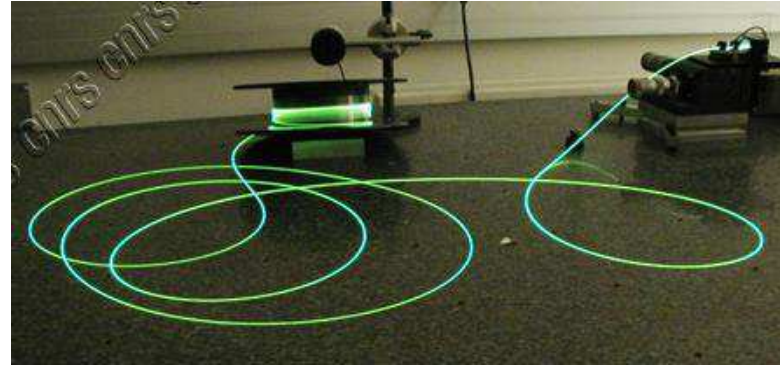
**Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris
(LCMCP)**

20 décembre 2013

- Une grande diversité d'applications laser: médecine, industrie (soudure, découpe), défense, télécommunications...



Cible du LaserMégaJoule
(énergie, défense,
recherche)

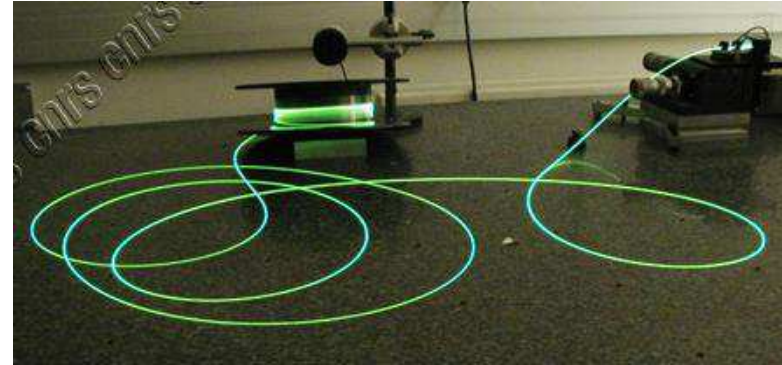


Amplificateur à fibre dopée Erbium
(télécommunications)

- Une grande diversité d'applications laser: médecine, industrie (soudure, découpe), défense, télécommunications...



Cible du LaserMégaJoule
(énergie, défense,
recherche)



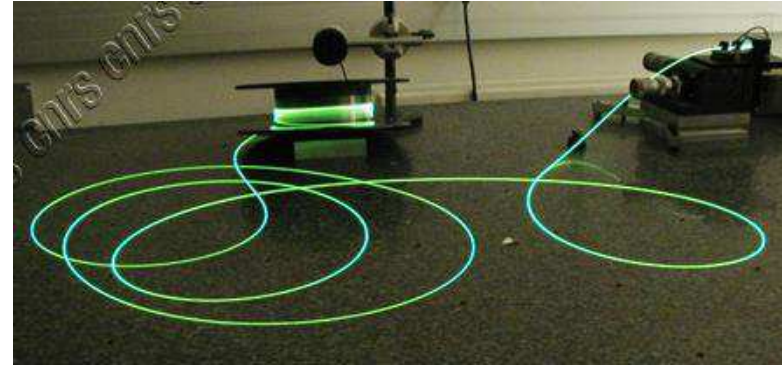
Amplificateur à fibre dopée Erbium
(télécommunications)

- Des longueurs d'onde laser requises variées: de l'IR à l'UV...
- Des milieux à gain divers: lasers à gaz, diodes lasers à semi-conducteurs, matériaux (verres ou monocristaux) dopés aux ions de transition ou de terres rares...

- Une grande diversité d'applications laser: médecine, industrie (soudure, découpe), défense, télécommunications...



Cible du LaserMégaJoule
(énergie, défense,
recherche)



Amplificateur à fibre dopée Erbium
(télécommunications)

- Des longueurs d'onde laser requises variées: de l'IR à l'UV...
- Des milieux à gain divers: lasers à gaz, diodes lasers à semi-conducteurs, matériaux (verres ou monocristaux) dopés aux ions de transition ou de terres rares...
- **Montée en puissance et en cadence: choix des monocristaux dopés terres rares et pompés par diodes laser**
- **Deux gammes spectrales étudiées: 1 μm et 1,5 μm**

Plan

1. Monocristaux dopés Yb^{3+} pour application laser émettant à 1 μm

- Intérêt du composé CaGdAlO_4 (CALGO)
- Centres diffusants: voies de caractérisation et d'élimination
- Centres colorés: voies de caractérisation et d'élimination

2. Monocristaux dopés Er^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} pour application laser émettant à 1,5 μm

- Critères de choix des matériaux
- Croissance cristalline
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

Conclusion

Plan

1. Monocristaux dopés Yb^{3+} pour application laser émettant à 1 μm

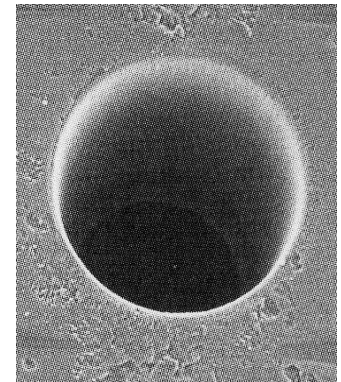
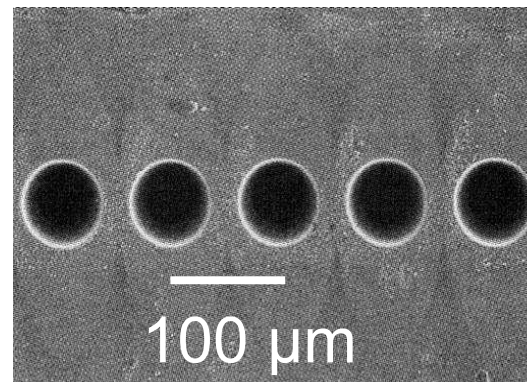
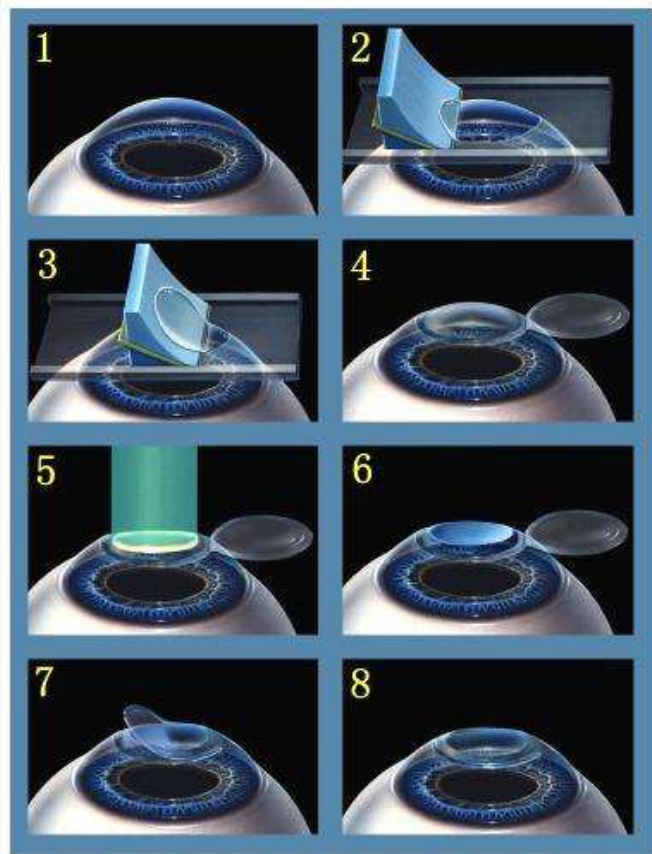
- Intérêt du composé CaGdAlO_4 (CALGO)
- Centres diffusants: voies de caractérisation et d'élimination
- Centres colorés: voies de caractérisation et d'élimination

2. Monocristaux dopés Er^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} pour application laser émettant à 1,5 μm

- Critères de choix des matériaux
- Croissance cristalline
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

Conclusion

- Génération d'impulsions laser ultra-brèves (<100 fs) de forte puissance moyenne
- Applications: chirurgie de l'œil, industrie (découpe, perçage), recherche...



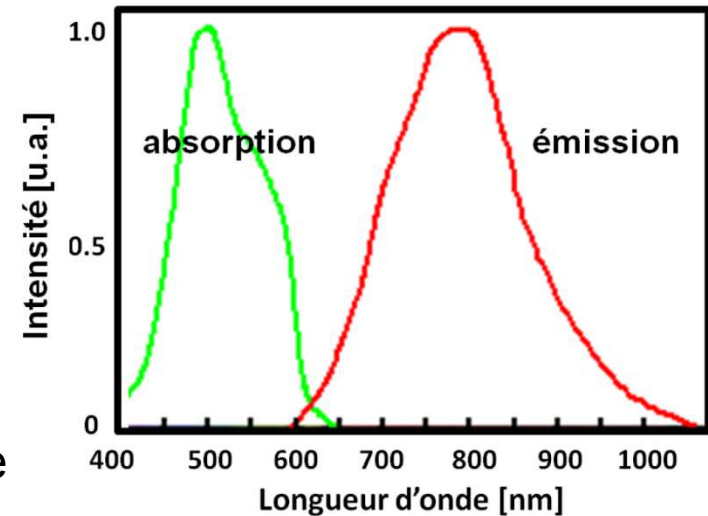
- Génération d'impulsions laser ultra-brèves (<100 fs) de forte puissance moyenne
- Applications: chirurgie de l'œil, industrie (découpe, perçage), recherche...

- Matériau de référence: Ti:Sa

😊 Spectre d'émission large, impulsion de durée 5 fs

😊 Conductivité thermique élevée: $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

☹ Limite liée au système de pompage
YVO₄:Nd pompé par diode et doublé en fréquence
Efficacité et compacité limitées



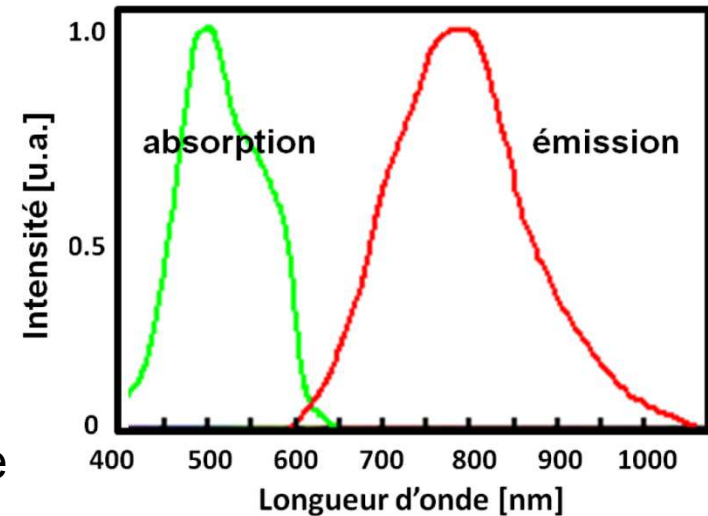
- Génération d'impulsions laser ultra-brèves (<100 fs) de forte puissance moyenne
- Applications: chirurgie de l'œil, industrie (découpe, perçage), recherche...

- Matériau de référence: Ti:Sa

😊 Spectre d'émission large, impulsion de durée 5 fs

😊 Conductivité thermique élevée: $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

☹ Limite liée au système de pompage
YVO₄:Nd pompé par diode et doublé en fréquence
Efficacité et compacité limitées

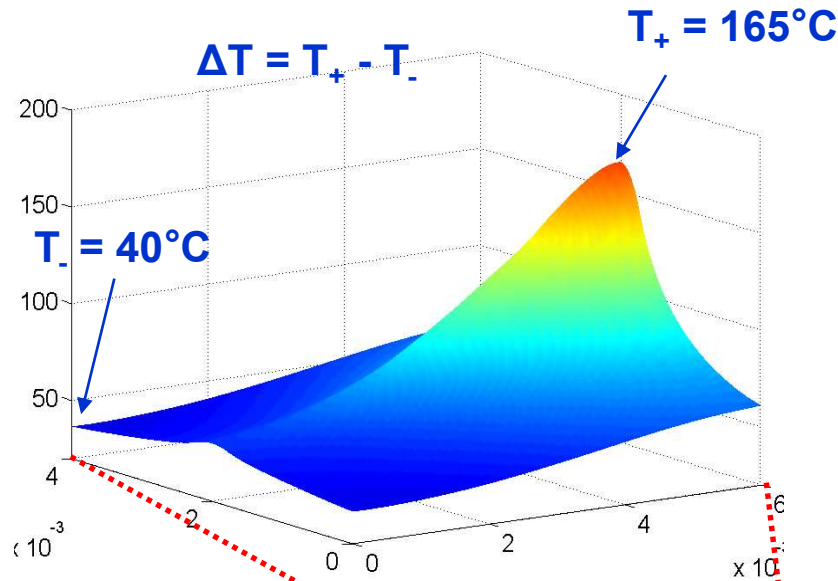


👉 Développement de matériaux dopés pompés par diodes commerciales

Diodes émettant à 800 nm 👉 Matériau dopé Nd³⁺

Diodes émettant à 980 nm 👉 Matériau dopé Yb³⁺

- Limitation principale: gestion des problèmes thermiques au sein du cristal



☹️ Lentille thermique

☹️ Fracture

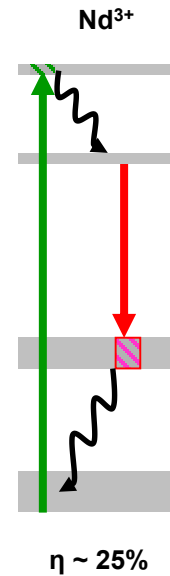
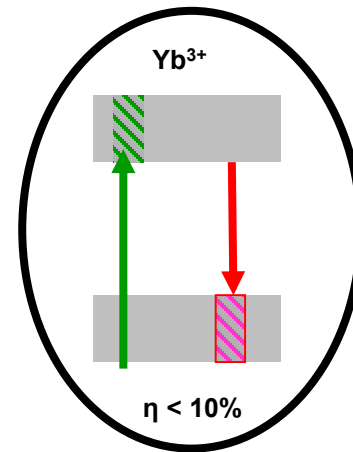
Pompage par diode
(16 W à 808 nm)

Cristal
($\text{YVO}_4:0,5\%\text{Nd}$)

☞ Choix de l'ion dopant: **Yb³⁺** vs Nd³⁺

Défaut quantique $\eta = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$

Structure énergétique Yb³⁺: 2 multiplets
Couplage électron-phonon Yb³⁺ plus fort

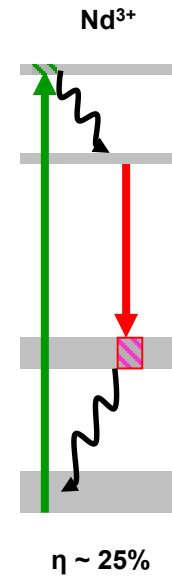
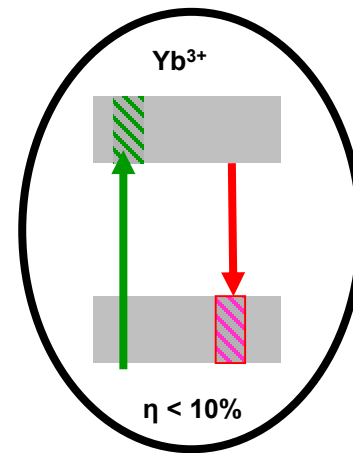


☞ Choix de l'ion dopant: **Yb³⁺** vs Nd³⁺

Défaut quantique $\eta = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$

Structure énergétique Yb³⁺: 2 multiplets
Couplage électron-phonon Yb³⁺ plus fort

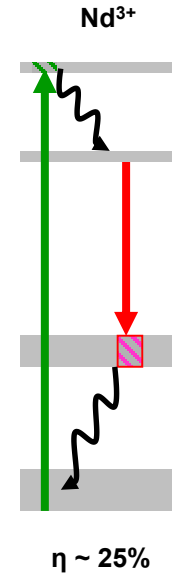
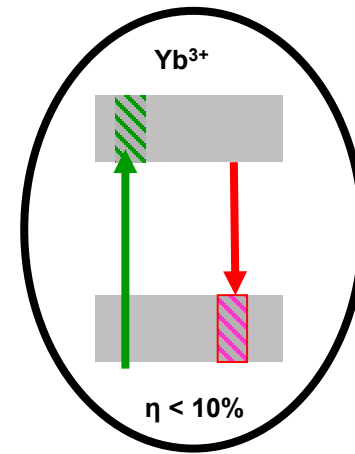
☞ Matrice laser: bonnes propriétés thermomécaniques



☞ Choix de l'ion dopant: Yb^{3+} vs Nd^{3+}

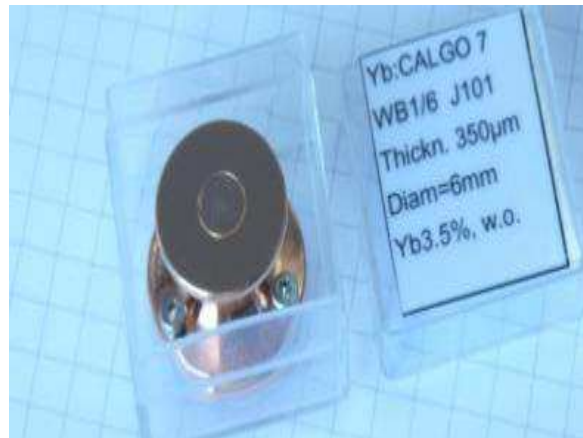
Défaut quantique $\eta = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$

Structure énergétique Yb^{3+} : 2 multiplets
Couplage électron-phonon Yb^{3+} plus fort

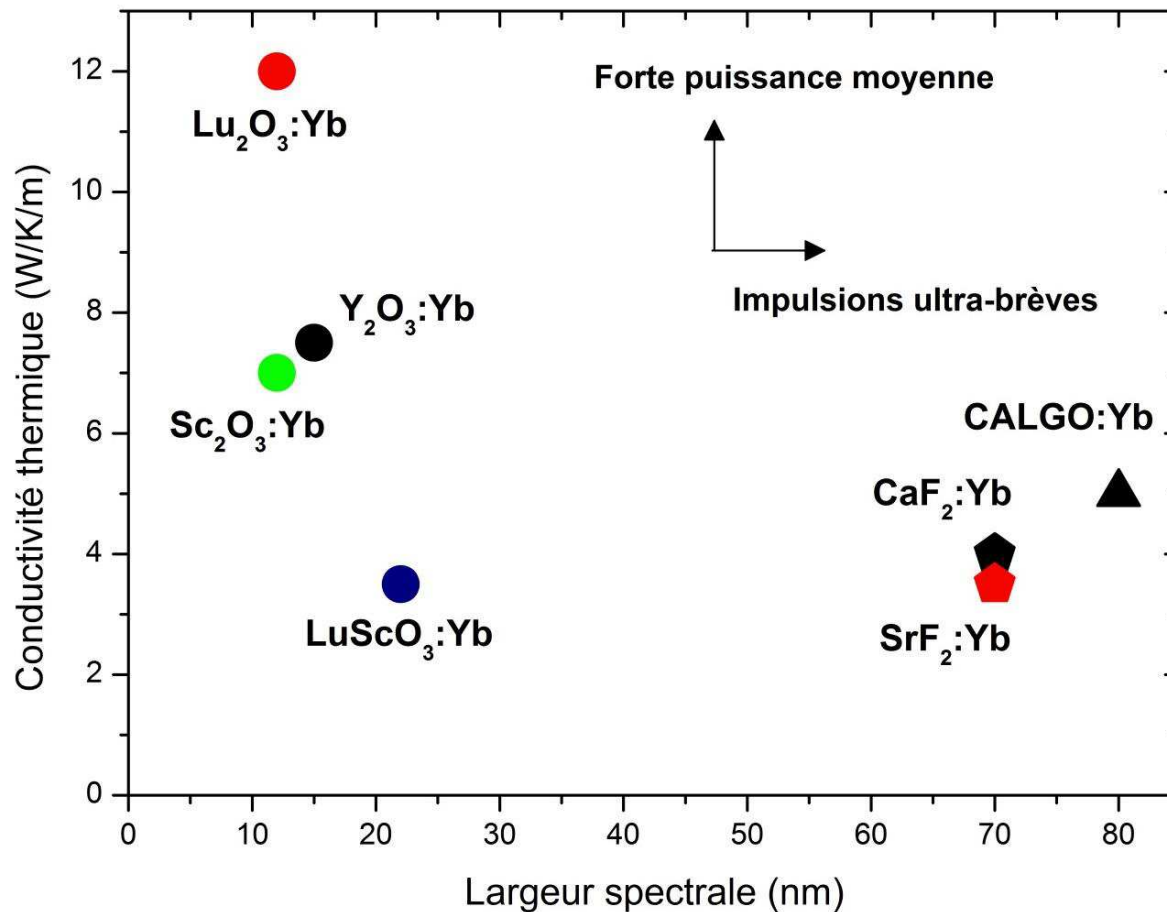


☞ Matrice laser: bonnes propriétés thermomécaniques

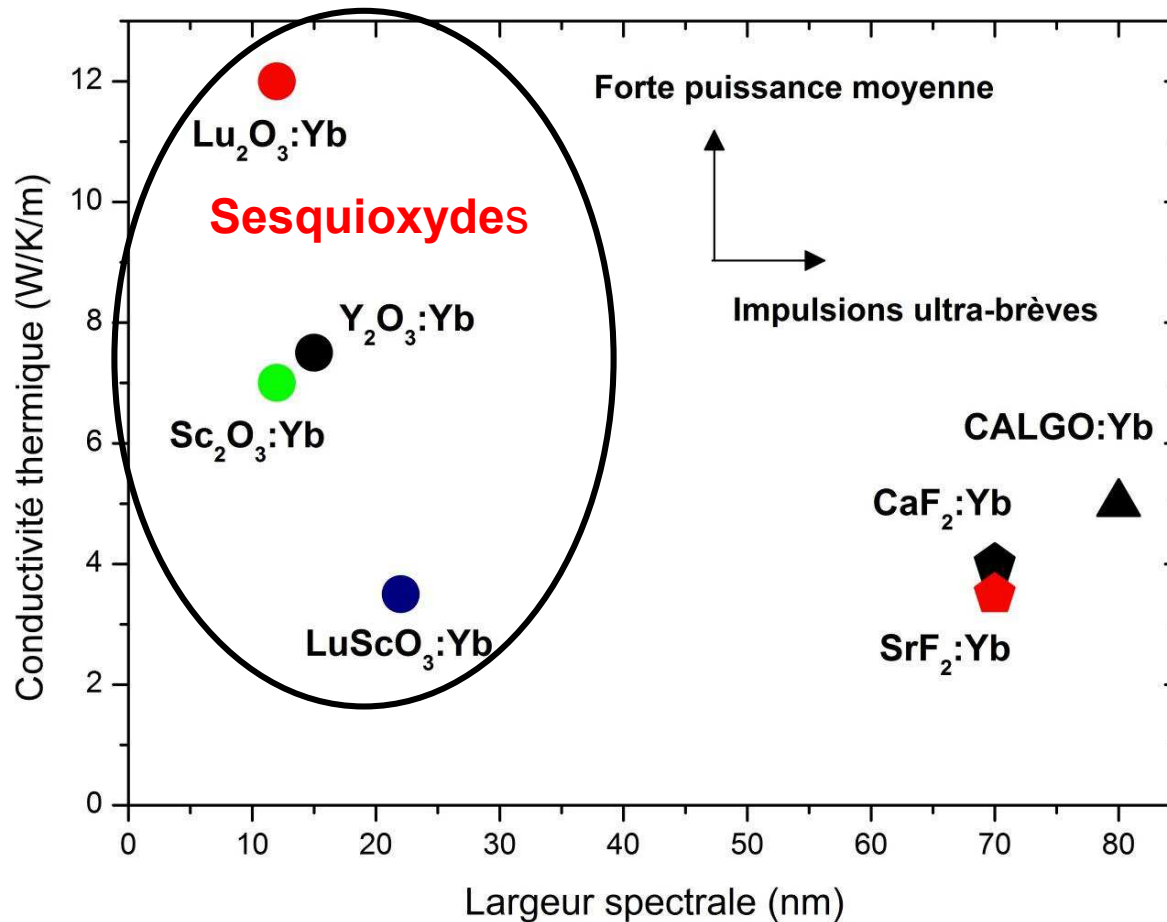
☞ Configuration du cristal laser: disques minces, fibres cristallines, composites...



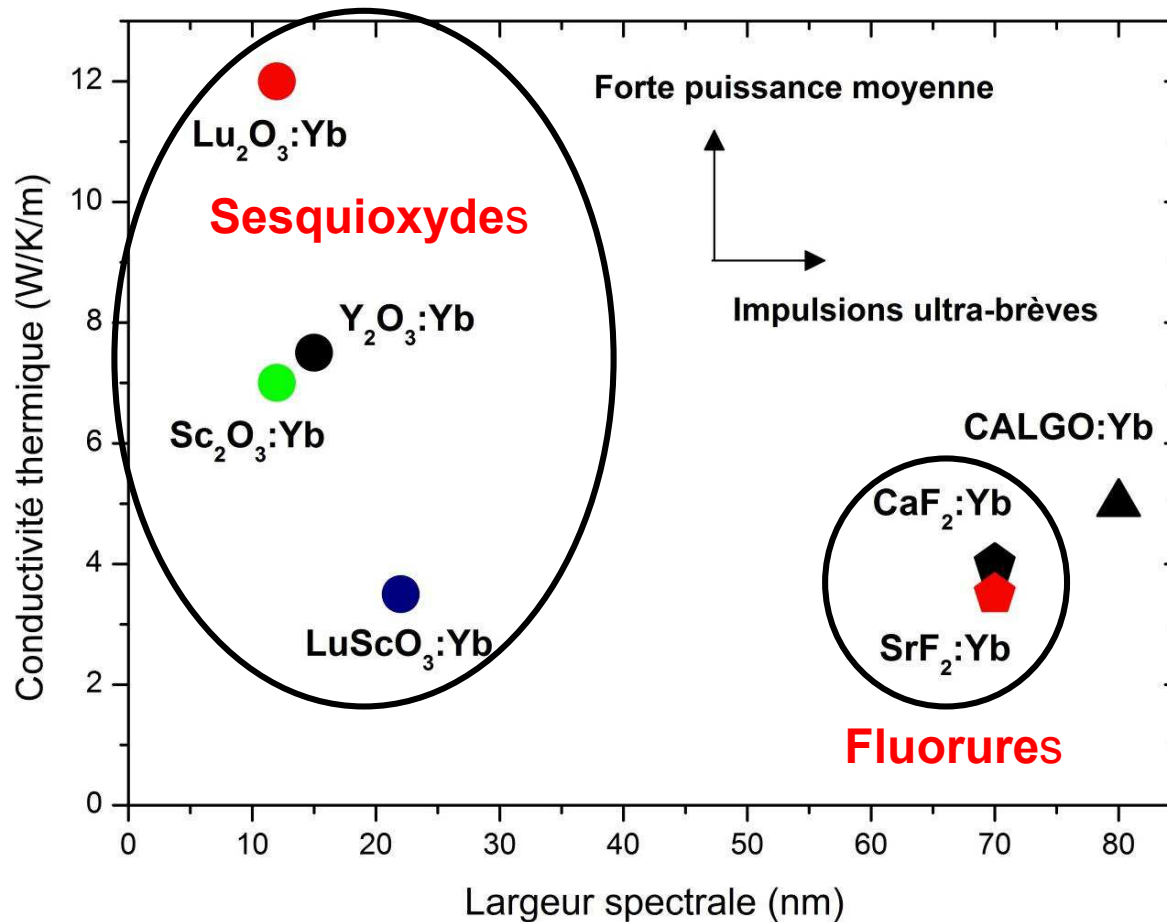
- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission



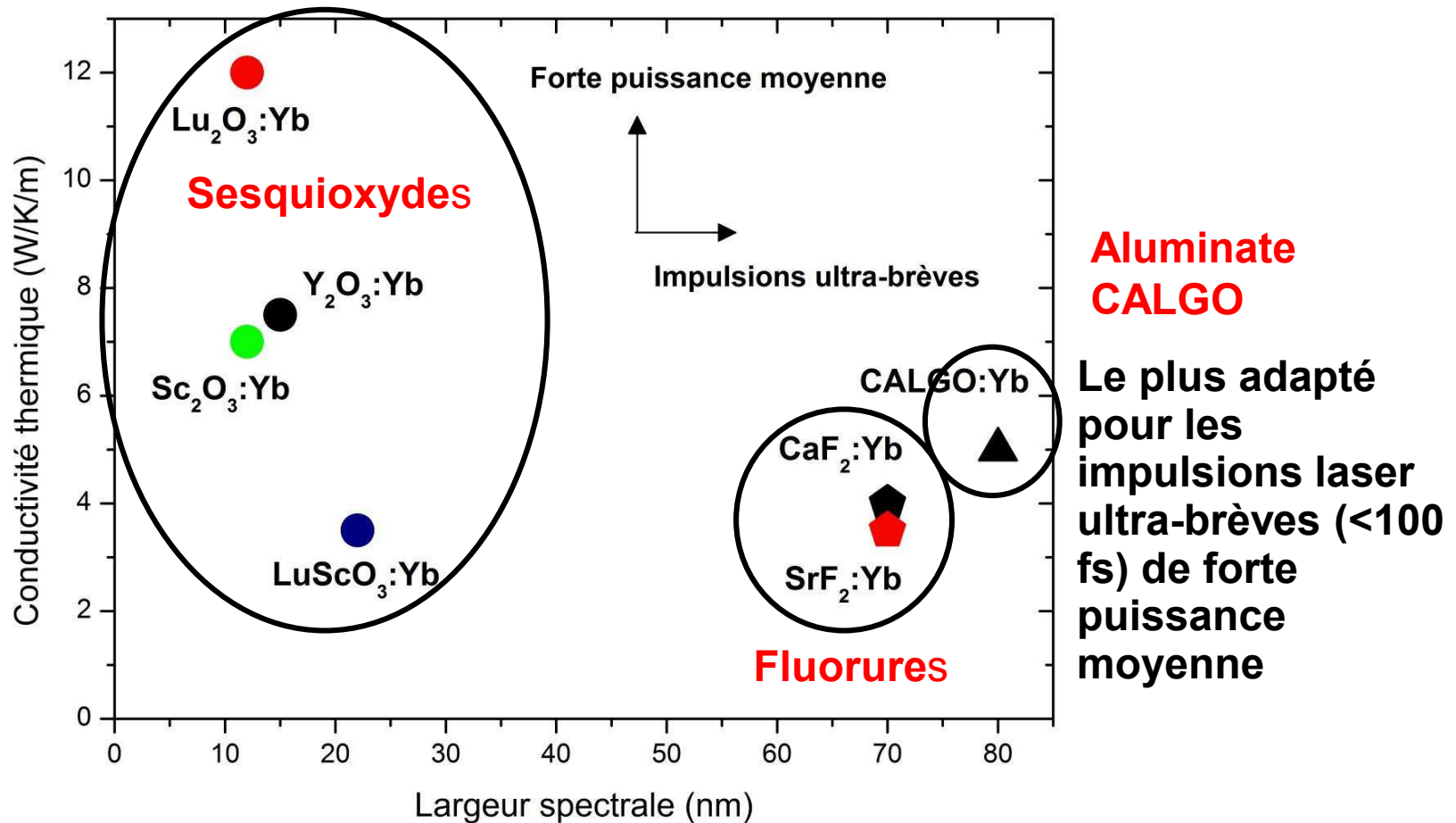
- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission



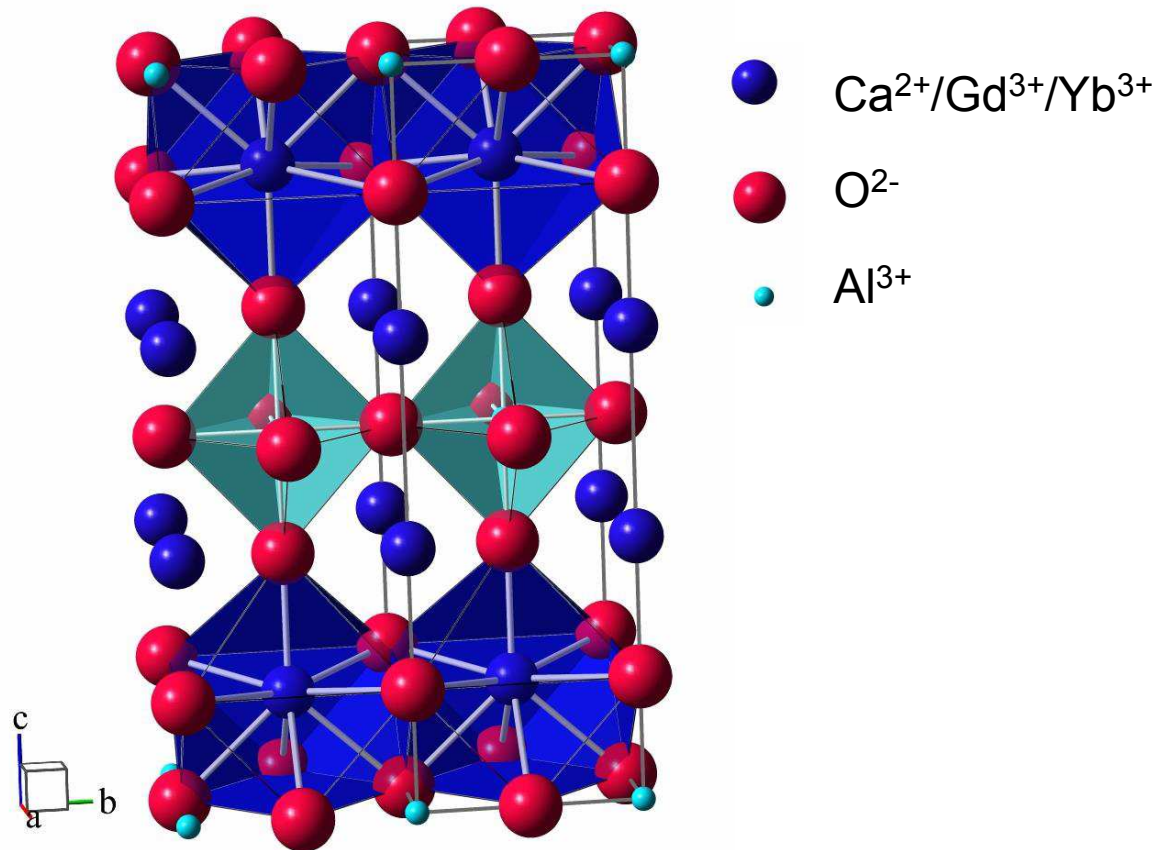
- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission



- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission



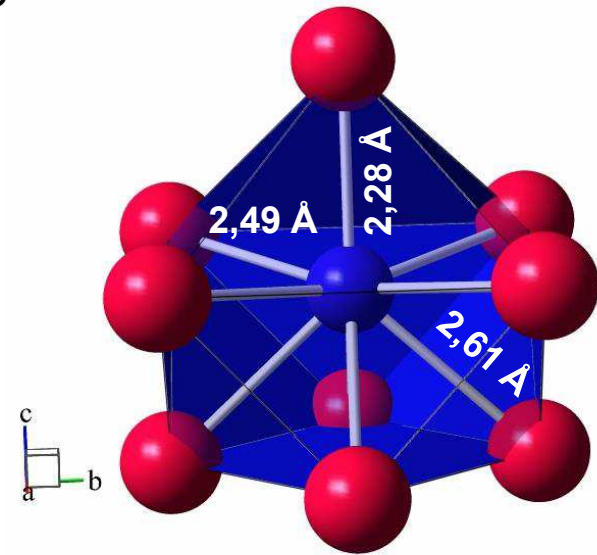
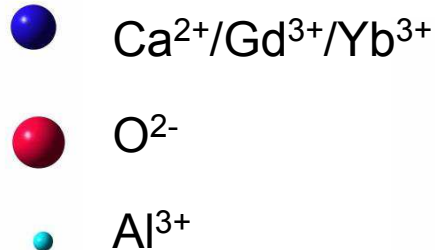
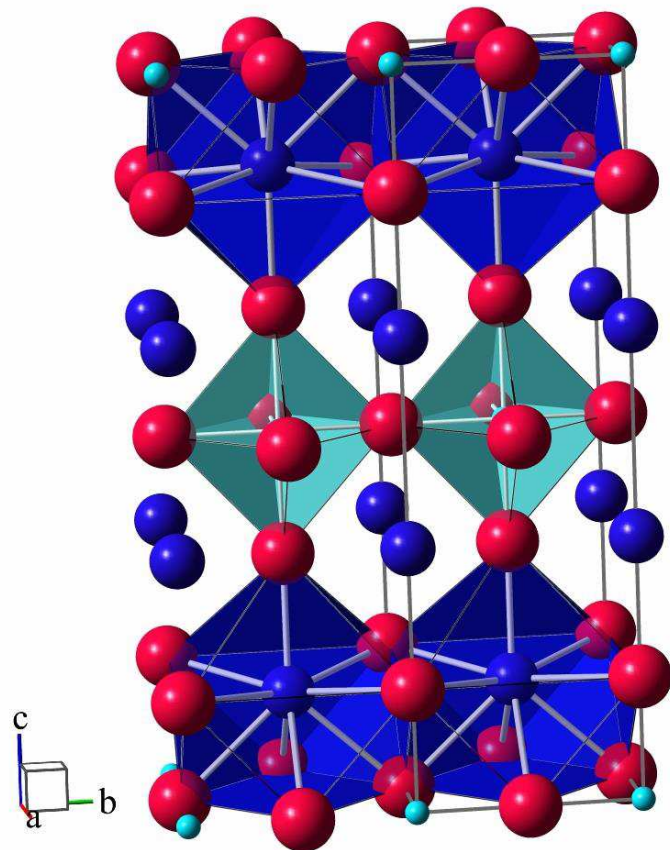
- Matériau désordonné: un seul site cristalllographique partagé par Ca^{2+} et Gd^{3+}



$I4/mmm$, cristal uniaxe

Fusion congruente à $T_f=1860^\circ\text{C}$

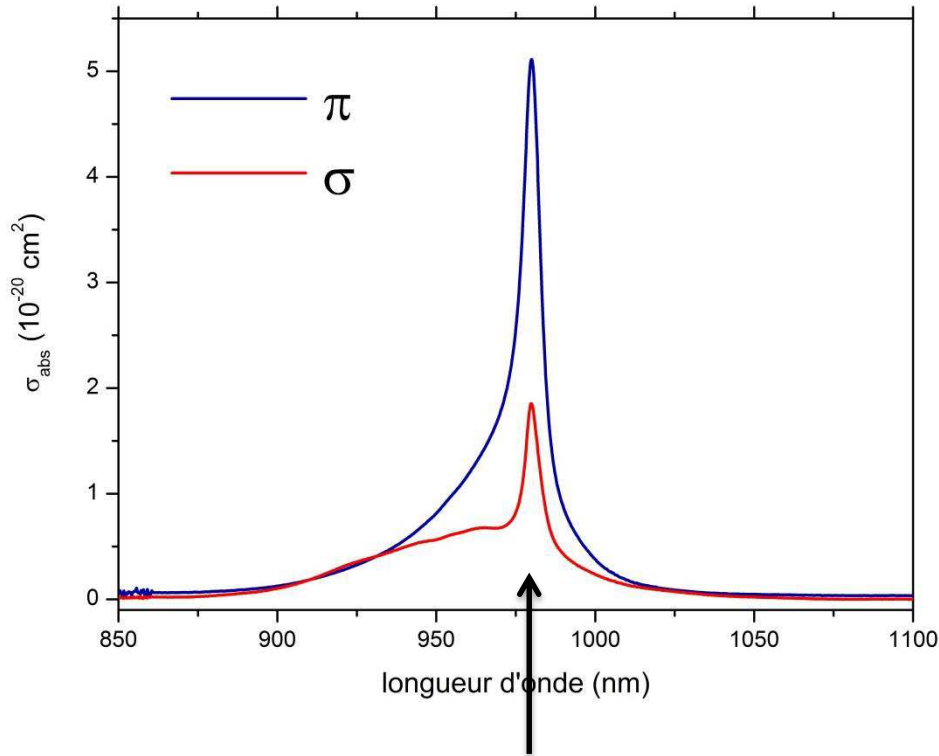
- Matériau désordonné: un seul site cristalllographique partagé par Ca^{2+} et Gd^{3+}



$I4/mmm$, cristal uniaxe
Fusion congruente à $T_f=1860^\circ\text{C}$

- ☞ Existence de 2 familles de sites d'émissions complémentaires
- ☞ Large spectre d'émission (FWHM=80 nm)

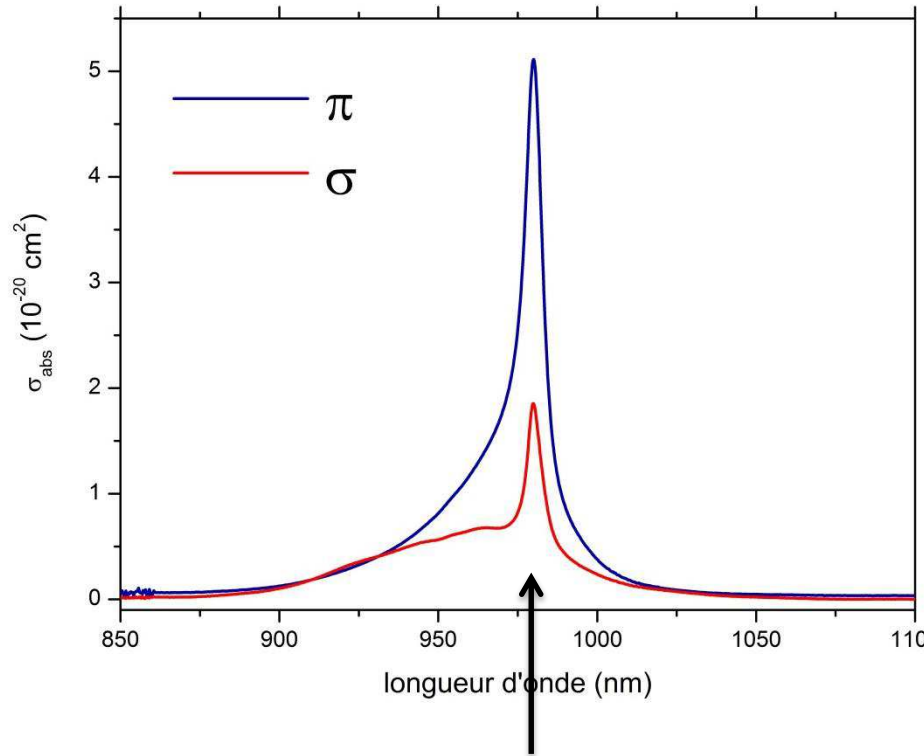
- Sections efficaces d'absorption de l'ion Yb^{3+}



$$\sigma_{\text{abs}} = 5.10^{-20} \text{ cm}^2 (\pi)$$

Pompage par diode à 980 nm

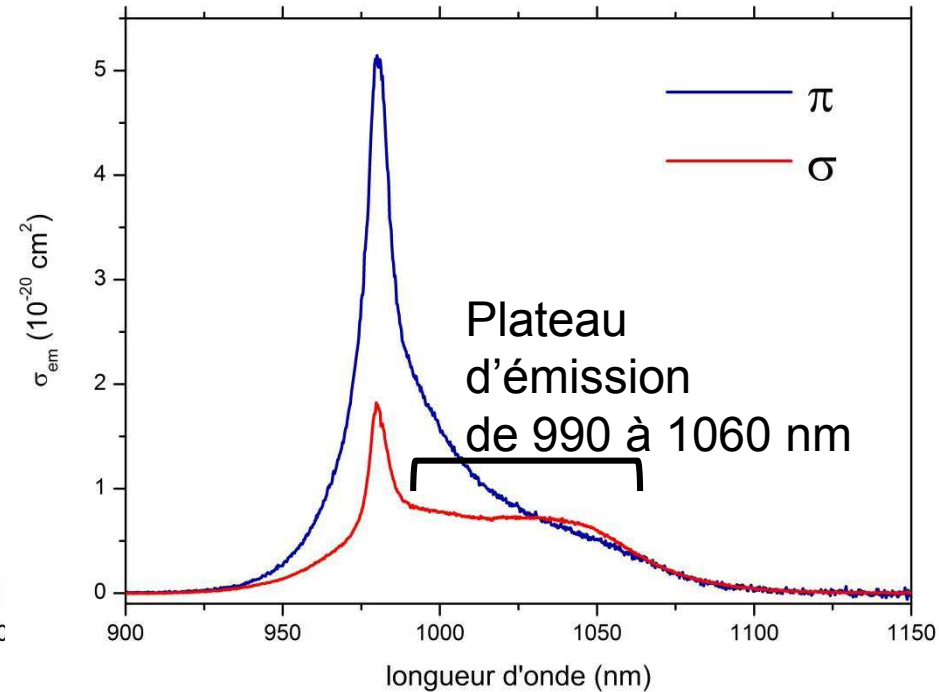
- Sections efficaces d'absorption de l'ion Yb^{3+}



$$\sigma_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 (\pi)$$

Pompage par diode à 980 nm

- Sections efficaces d'émission



Emission large et plate (σ)

Impulsions laser fs

- Résultats laser très prometteurs

Fortes puissances (continu)

- LCF (2012) (disque mince)

152 W/36% efficacité

- ILP Hambourg (2013) (massif)

30 W/57% efficacité

- Résultats laser très prometteurs

Fortes puissances (continu)

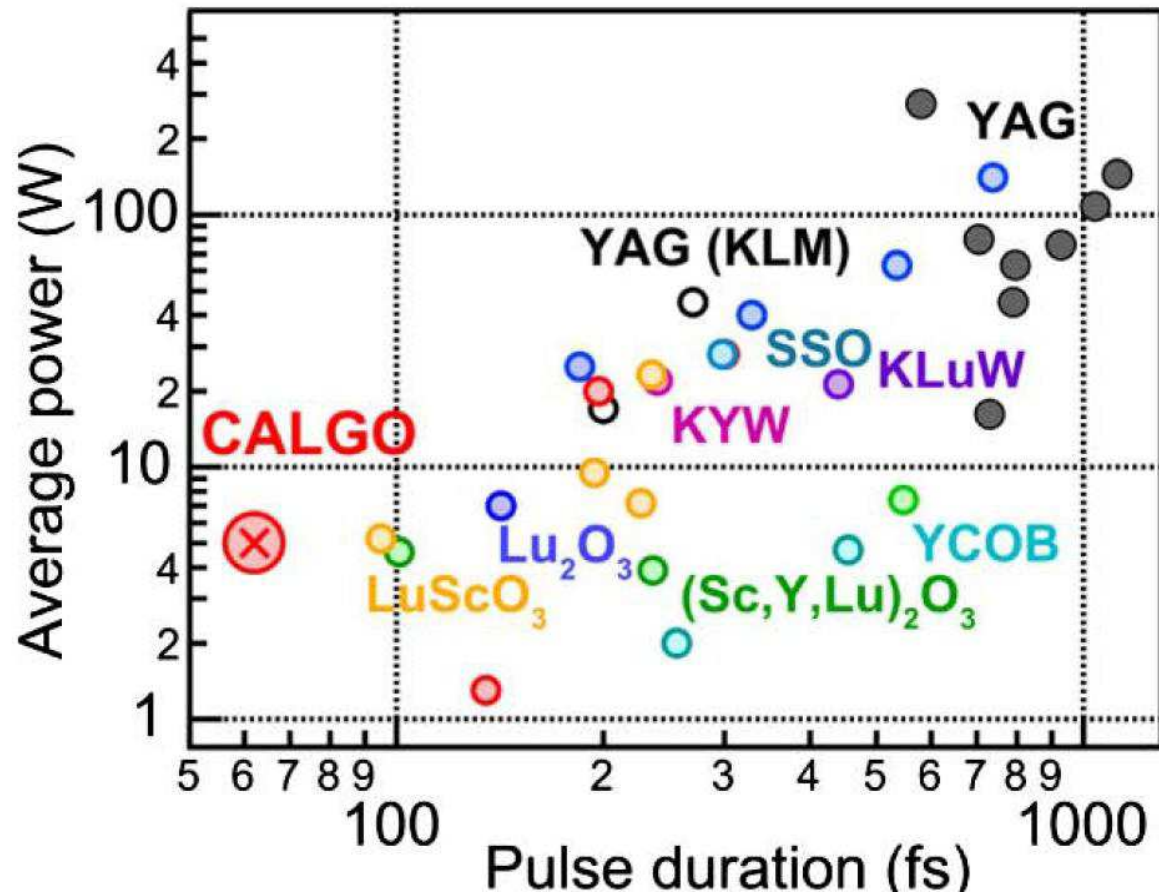
- LCF (2012) (disque mince)

152 W/36% efficacité

- ILP Hambourg (2013) (massif)

30 W/57% efficacité

Impulsions brèves



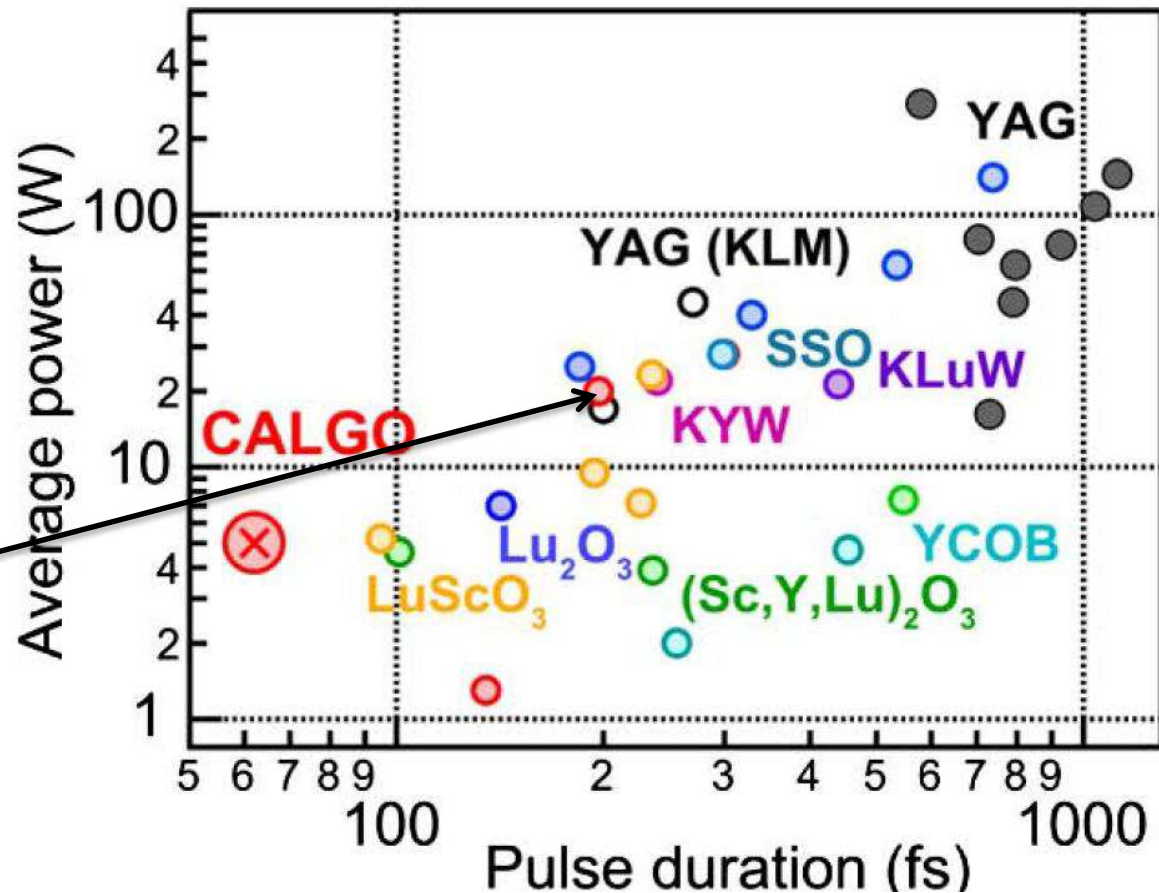
- Résultats laser très prometteurs

Fortes puissances (continu)

- LCF (2012) (disque mince)
152 W/36% efficacité
- ILP Hambourg (2013) (massif)
30 W/57% efficacité

Impulsions brèves

- LCF (2012) (disque mince)
20 W/197 fs/23 MHz



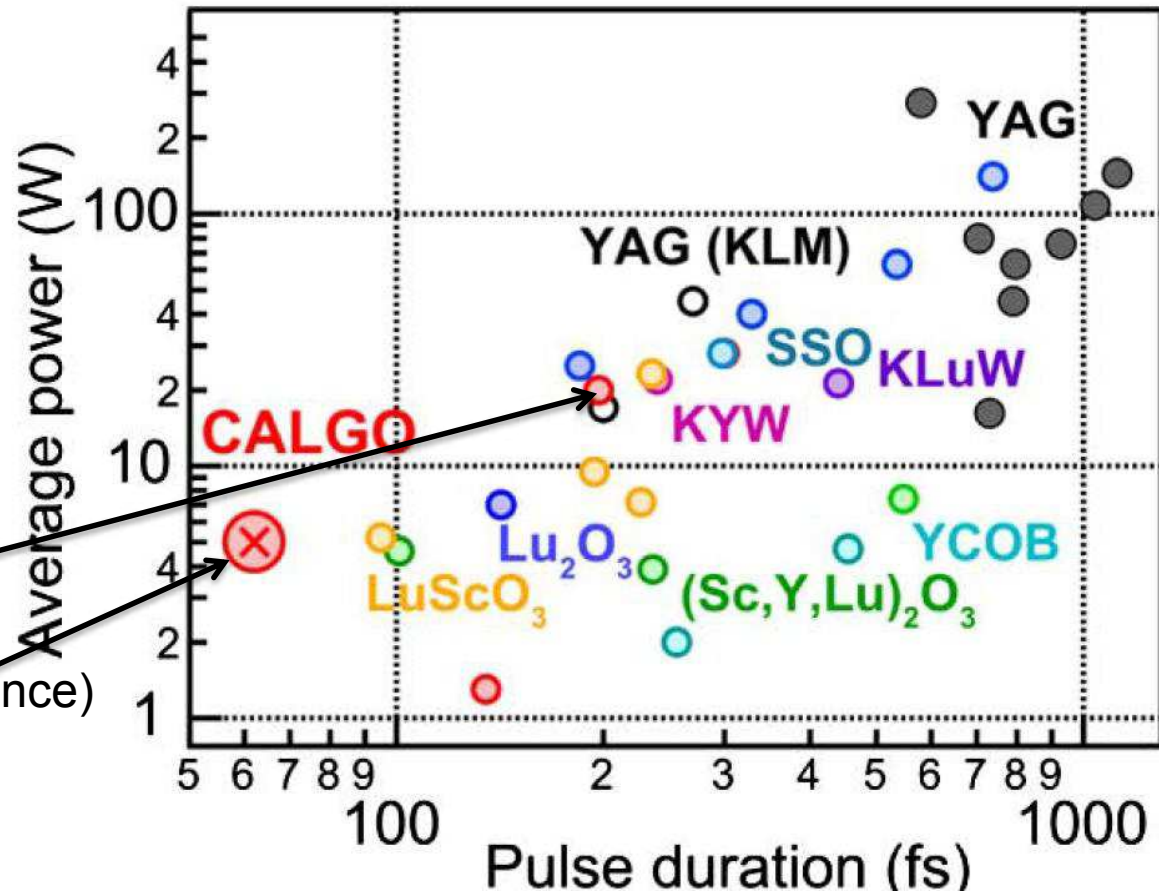
- Résultats laser très prometteurs

Fortes puissances (continu)

- LCF (2012) (disque mince)
152 W/36% efficacité
- ILP Hambourg (2013) (massif)
30 W/57% efficacité

Impulsions brèves

- LCF (2012) (disque mince)
20 W/197 fs/23 MHz
- ETH Zurich (2013) (disque mince)
5,1 W/62 fs/65 MHz



- Matériau en voie de pré-industrialisation (FEE)



- Utilisé dans les lasers commerciaux Montfort Laser

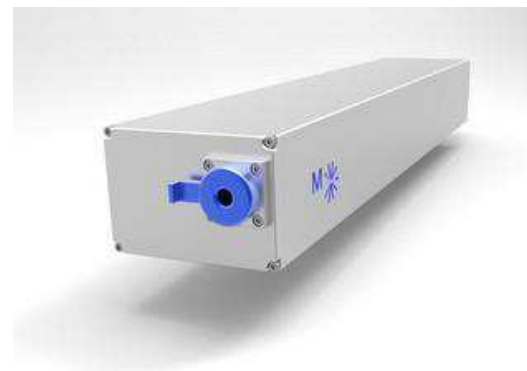
M-FEMTO Sub-100fs 3W

3W/<100 fs/75 MHz

$M^2 < 1,2$

520 x 100 x 100 mm³

Applications: spectroscopie ultrarapide,
chirurgie, micro-usinage...



- Matériau en voie de pré-industrialisation (FEE)



- Utilisé dans les lasers commerciaux Montfort Laser

M-FEMTO Sub-100fs 3W

3W/<100 fs/75 MHz

$M^2 < 1,2$

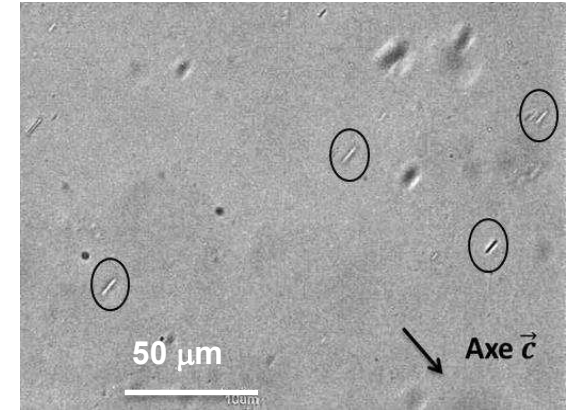
520 x 100 x 100 mm³

Applications: spectroscopie ultrarapide,
chirurgie, micro-usinage...

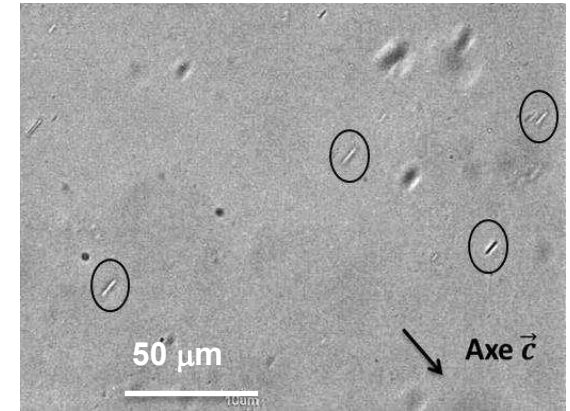


- Limite principale de ce matériau: qualité cristalline variable
 - ☹ Centres diffusants (rendements laser perfectibles)
 - ☹ Centres colorés (échauffement du matériau)

- Centres diffusants visibles par microscopie optique
- Géométrie et orientation identiques dans tous les cristaux
- Taille typique: 10 μm \rightarrow Phénomènes de diffusion importants, pentes d'efficacité laser limitées à 40-50%
- Pertes maximales estimées à 5%/mm

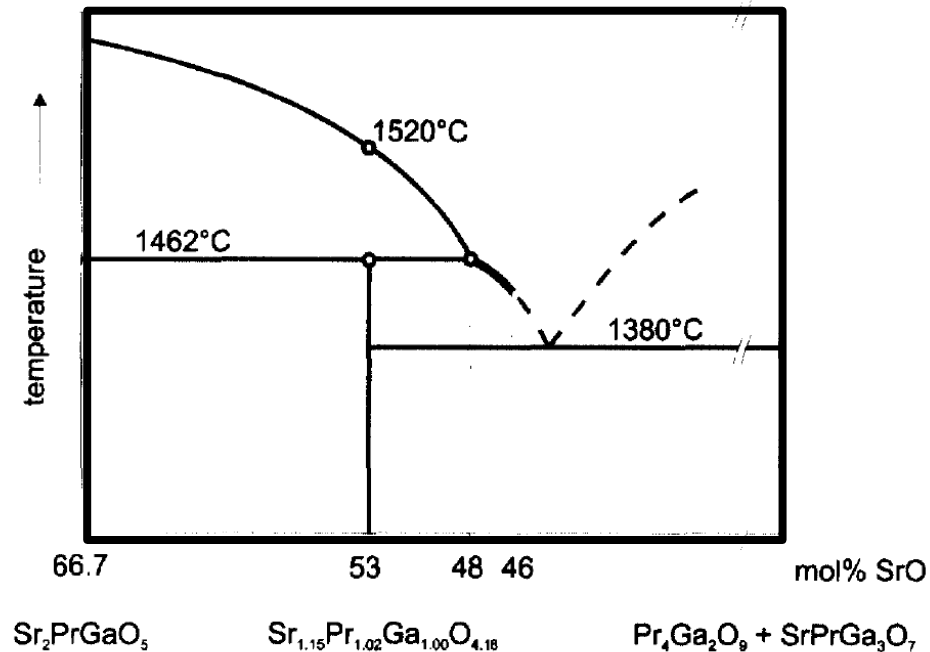


- Centres diffusants visibles par microscopie optique
- Géométrie et orientation identiques dans tous les cristaux
- Taille typique: 10 μm \rightarrow Phénomènes de diffusion importants, pentes d'efficacité laser limitées à 40-50%
- Pertes maximales estimées à 5%/mm
 - Tentatives de caractérisations infructueuses
 - ✗ DRX
 - ✗ ATD
 - ✗ MEB
 - ✗ FIB-MEB
 - \rightarrow Soit phases secondaires, soit bulles



Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4



Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès de Gd^{3+} - Yb^{3+} (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**

Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès de Gd^{3+} - Yb^{3+} (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**

Chimie de la Matière Condensée de Paris
CM
CP
Germe \perp c
30 tpm

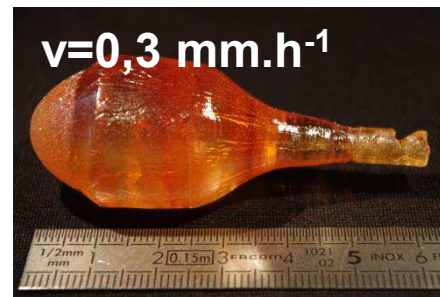


Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès de Gd^{3+} - Yb^{3+} (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**



Germe \perp c
30 tpm

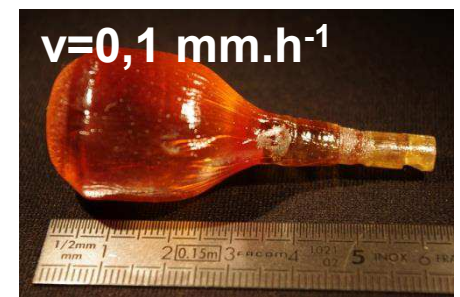
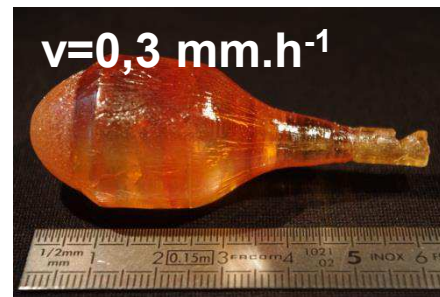


Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès de Gd^{3+} - Yb^{3+} (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**



Germe \perp c
30 tpm

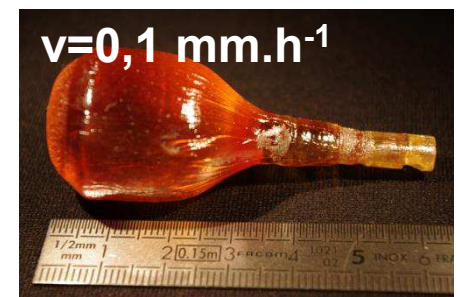
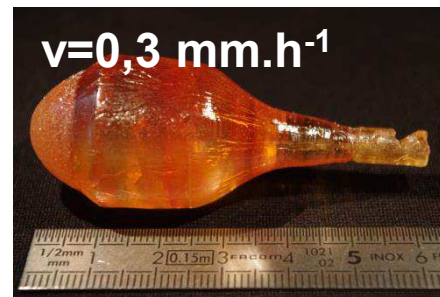


Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès de Gd^{3+} - Yb^{3+} (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**



Germe $\perp c$
30 tpm



Germe //a
12 tpm

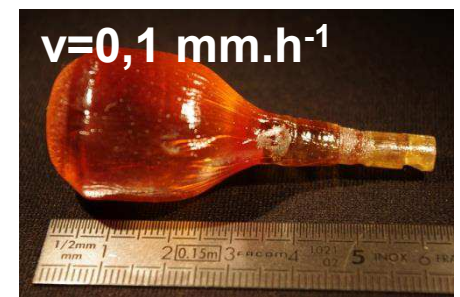
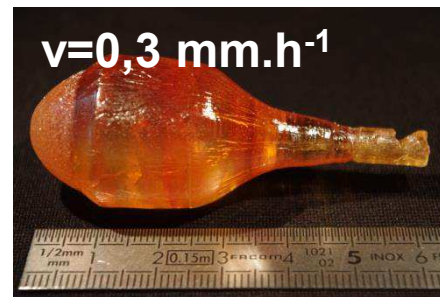


Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès de Gd^{3+} - Yb^{3+} (1%): 5 cristaux de **CALGO:5%Yb**



Germe $\perp c$
30 tpm



Germe // a
12 tpm



☹️ Pas d'effet notable sur les centres diffusants

Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès d'un constituant (Ca^{2+}) pour 'améliorer' la qualité cristalline pour les composés CaNdAlO_4 , CaYAlO_4

Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en RE^{3+} pour les composés SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4
- ➔ Excès d'un constituant (Ca^{2+}) pour 'améliorer' la qualité cristalline pour les composés CaNdAlO_4 , CaYAlO_4
- ➔ **Excès de Ca^{2+} (5%, 10%): 2 cristaux**



☹ **Pas d'effet notable sur les centres diffusants**

Voie d'élimination des centres diffusants n°2: Solution solide $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$

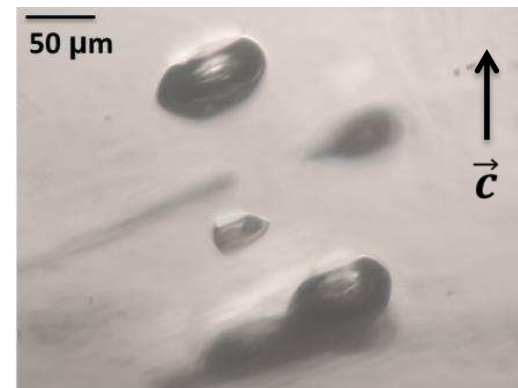
- Substitution $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$ qui stabilise la structure en évitant sa décomposition (dans le cas de CaLaAlO_4)

Voie d'élimination des centres diffusants n°2: Solution solide Ca^{2+} - Sr^{2+}

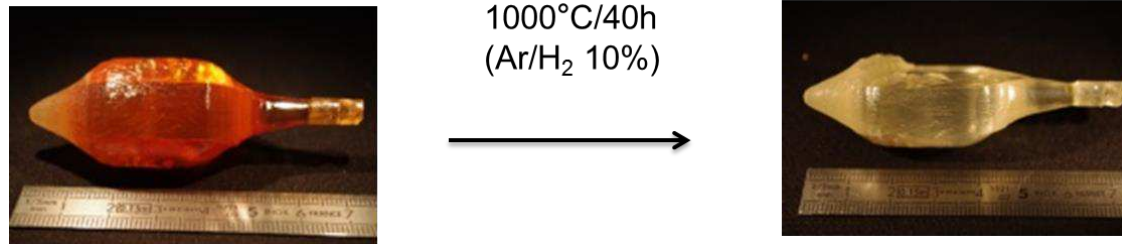
- Substitution Ca^{2+} - Sr^{2+} qui stabilise la structure en évitant sa décomposition (dans le cas de CaLaAlO_4)
- ☞ Solution solide $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ possible jusqu'à 50% (par réaction à l'état solide)

Voie d'élimination des centres diffusants n°2: Solution solide $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$

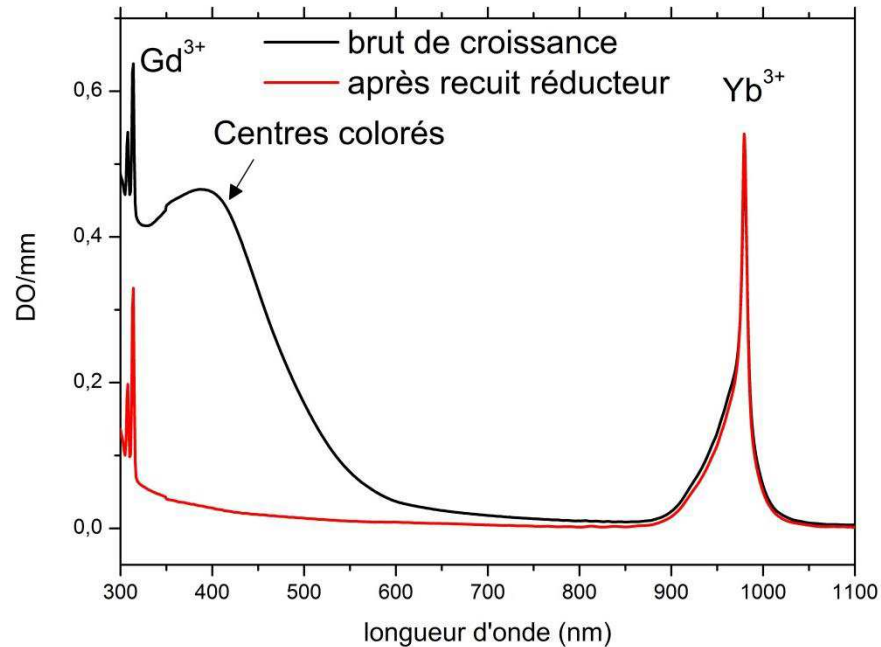
- Substitution $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$ qui stabilise la structure en évitant sa décomposition (dans le cas de CaLaAlO_4)
- ☞ Solution solide $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ possible jusqu'à 50% (par réaction à l'état solide)
- ☞ Cristal de CALGOS:5%Yb: Solution solide $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$ (75%-25%)
- 😊 Suppression des défauts typiques du CALGO
- ☹ Mais apparition d'autres types de défauts (bulles)...



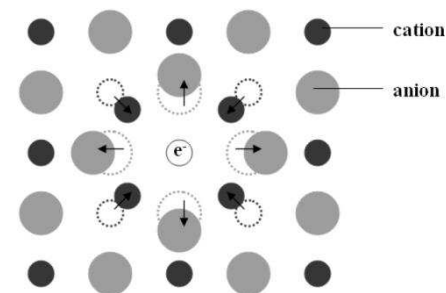
- Présence de centres colorés dans le cristal brut de croissance



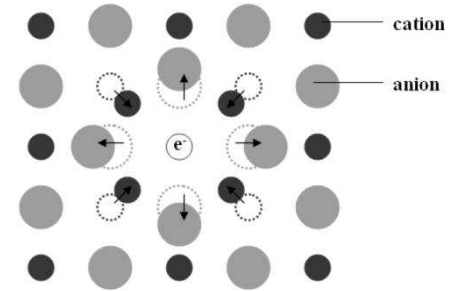
- Caractérisation optique: bande d'absorption large à 390 nm



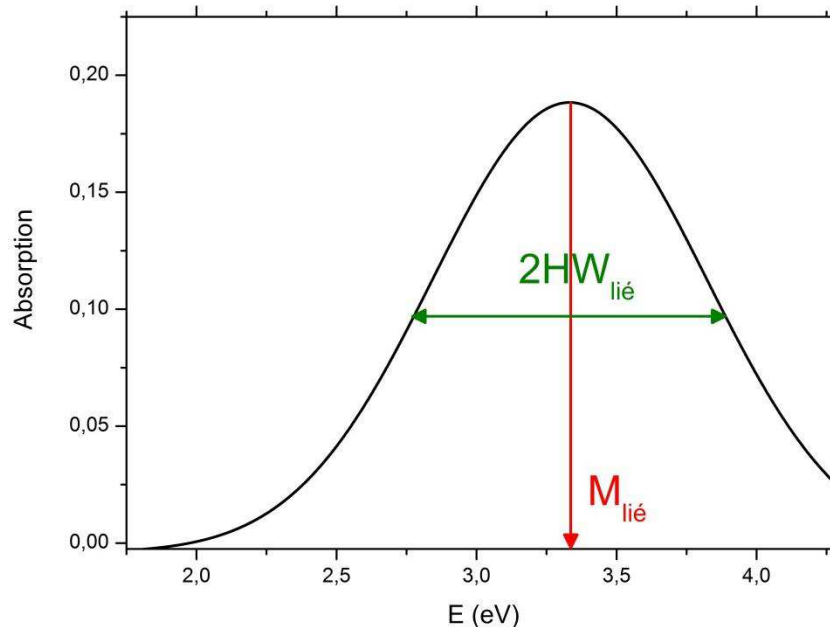
- Nature des centres colorés: polarons O^- ($\text{O}^{2-} + \text{h}^\bullet$) ?
- Polaron=Charge (électron ou trou) + Polarisation induite
- ☞ Petit polaron, grand polaron
- ☞ Polaron libre, polaron lié



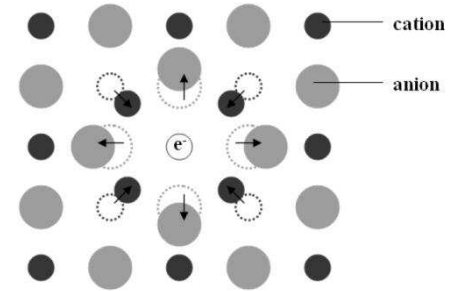
- Nature des centres colorés: polarons O^- ($O^{2-} + h^\bullet$) ?
- Polaron=Charge (électron ou trou) + Polarisation induite
- ☞ Petit polaron, grand polaron
- ☞ Polaron libre, polaron lié
- Signature optique théorique du petit polaron lié:



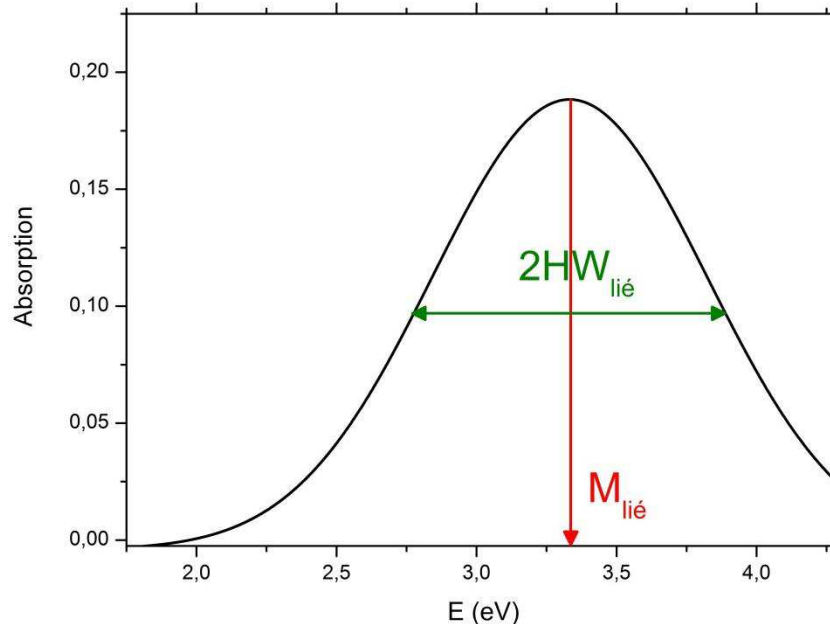
$$\frac{HW_{lié}^2}{M_{lié}} < 0,14 \text{ eV}$$



- Nature des centres colorés: polarons O^- ($O^{2-} + h^\bullet$) ?
- Polaron=Charge (électron ou trou) + Polarisation induite
- ☞ Petit polaron, grand polaron
- ☞ Polaron libre, polaron lié
- Signature optique théorique du petit polaron lié:



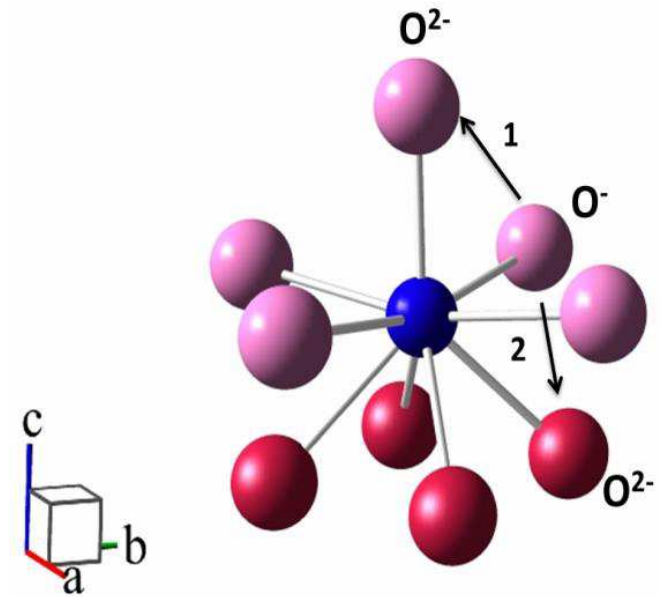
$$\frac{HW_{lié}^2}{M_{lié}} < 0,14 \text{ eV}$$



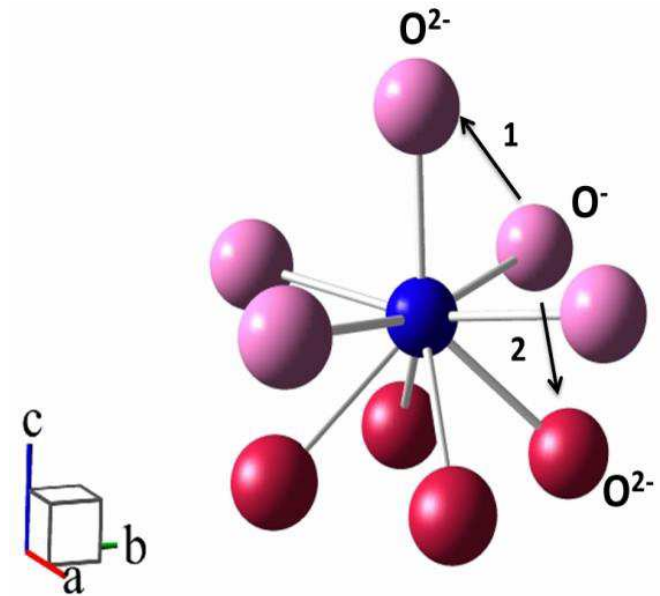
- Dans le cas du CALGO

M (eV)	HW (eV)	(HW) ² / M
2,8-3,5	0,3-0,6	0,06-0,1

- Petit polaron lié: stabilisé par des défauts structuraux
- ☞ $(V_{\text{Ca}})''$, $(V_{\text{Gd}})'''$, $(V_{\text{Al}})'''$ (lacunes)
- ☞ Gd_{Al} et Al_{Gd} (antisites)
- ☞ Environnements locaux riches en Ca^{2+} et déficitaires en Gd^{3+} (distribution inhomogène)



- Petit polaron lié: stabilisé par des défauts structuraux
- ☞ $(V_{\text{Ca}})''$, $(V_{\text{Gd}})'''$, $(V_{\text{Al}})'''$ (lacunes)
- ☞ Gd_{Al} et Al_{Gd} (antisites)
- ☞ Environnements locaux riches en Ca^{2+} et déficitaires en Gd^{3+} (distribution inhomogène)



- Forces d'oscillateur typiques du polaron (entre 0,01 et 0,1)

Entre **$5 \cdot 10^{17}$ et $5 \cdot 10^{18}$ O/cm³**, soit **0,00125%-0,0125%** des oxygènes

Non détectable par spectroscopie diélectrique

Voie d'élimination des centres colorés n°1: recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

Voie d'élimination des centres colorés n°1: recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

Voie d'élimination n°2: introduire des charges + en excès

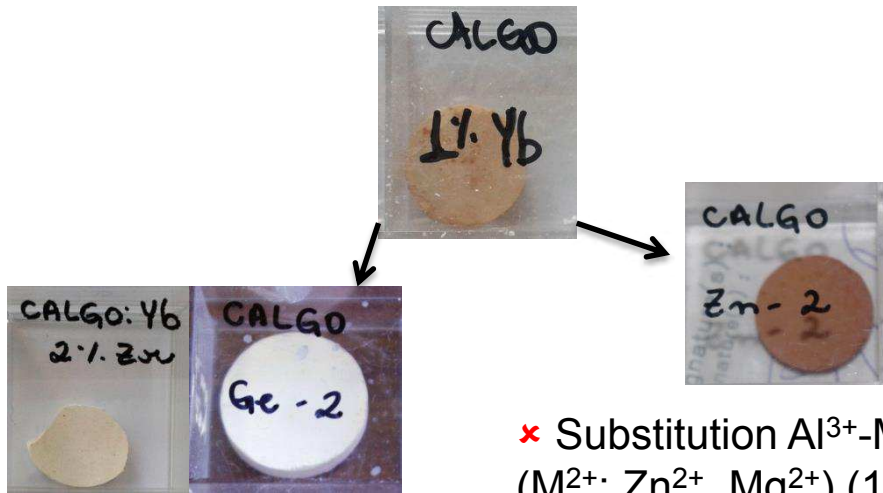
☞ Substitution Al^{3+} - M^{4+} (M^{4+} : Zr^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+})

Voie d'élimination des centres colorés n°1: recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

Voie d'élimination n°2: introduire des charges + en excès

☞ Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$ (M^{4+} : Zr^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+})

- Par voie solide



✗ Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{2+}$
(M^{2+} : Zn^{2+} , Mg^{2+}) (1, 5, 10%)

✓ Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$
(M^{4+} : Zr^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+}) (1, 2, 5, 10%)

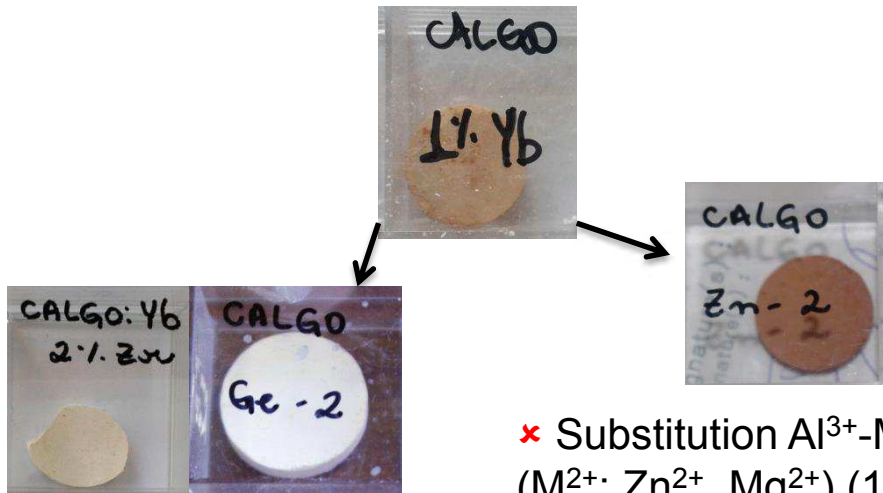
Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$ ☞ Effet de décoloration

Voie d'élimination des centres colorés n°1: recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

Voie d'élimination n°2: introduire des charges + en excès

☞ Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$ (M^{4+} : Zr^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+})

- Par voie solide

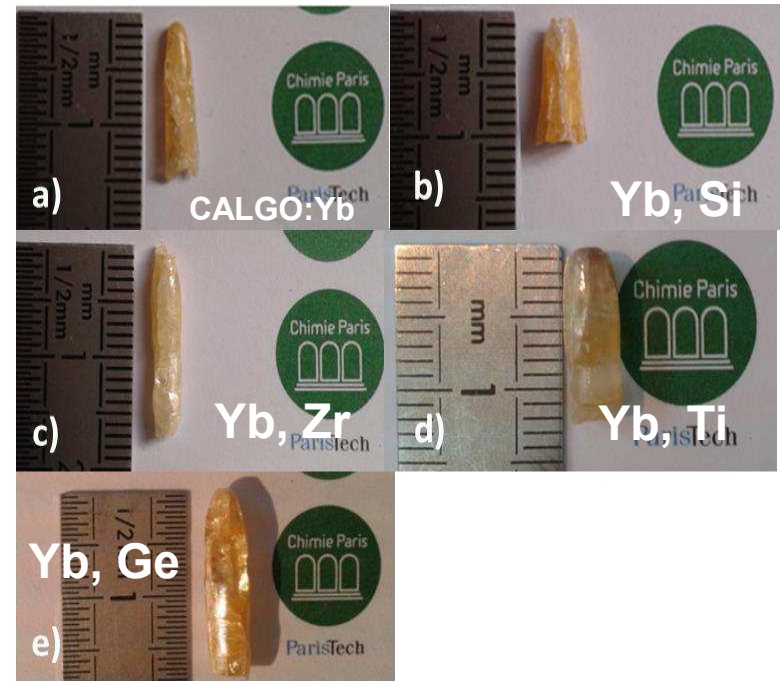


✗ Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{2+}$
(M^{2+} : Zn^{2+} , Mg^{2+}) (1, 5, 10%)

✓ Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$
(M^{4+} : Zr^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+}) (1, 2, 5, 10%)

Substitution $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$ ☞ Effet de décoloration

- Par four à image (FAI)



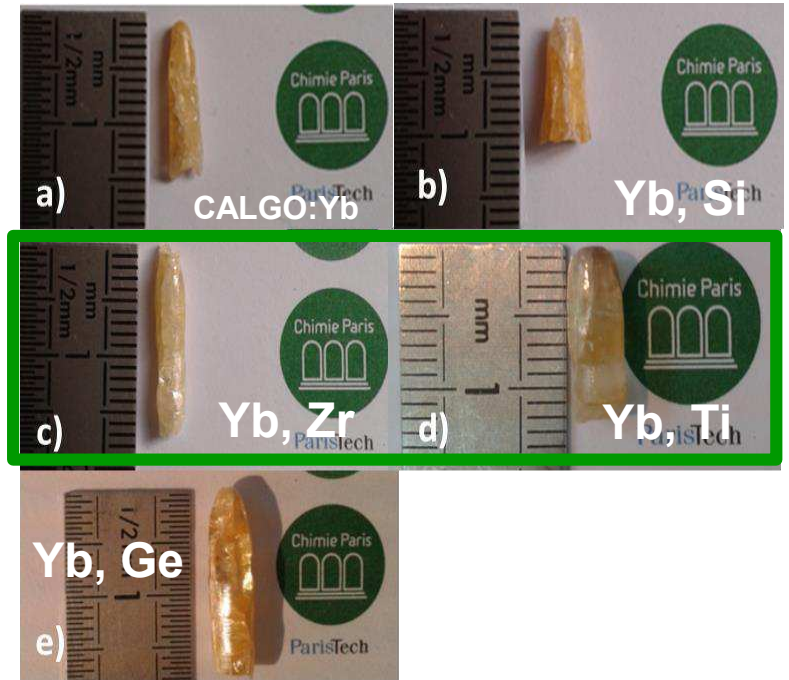
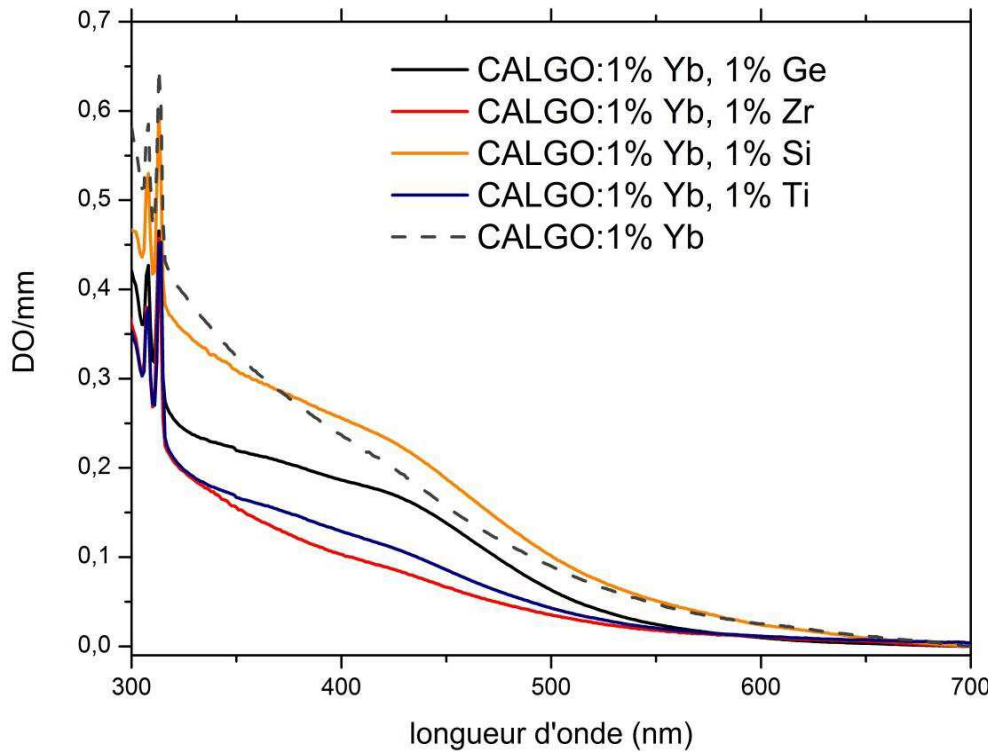
☞ Décoloration moins nette par FAI

Voie d'élimination des centres colorés n°1: recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

Voie d'élimination n°2: introduire des charges + en excès

☞ Substitution Al^{3+} - M^{4+} (M^{4+} : Zr^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+})

- Par four à image (FAI)



☞ Décoloration moins nette par FAI

Conclusion sur les lasers à 1 μm (CALGO:Yb)

- CALGO:Yb matériau d'intérêt pour les lasers de forte puissance moyenne et ultra-brefs: bonne conductivité thermique et large plateau d'émission
- Potentiel laser déjà démontré: 5,1 W/62 fs/65 MHz (2013)
- Limite principale: qualité cristalline variable

Conclusion sur les lasers à 1 μm (CALGO:Yb)

- CALGO:Yb matériau d'intérêt pour les lasers de forte puissance moyenne et ultra-brefs: bonne conductivité thermique et large plateau d'émission
- Potentiel laser déjà démontré: 5,1 W/62 fs/65 MHz (2013)
- Limite principale: qualité cristalline variable
- **Centres diffusants**: soit phases secondaires, soit bulles
- ☞ Croissance à partir d'un mélange non-stœchiométrique: pas d'effet
- ☞ Solution solide 75%Ca²⁺-25%Sr²⁺: disparition des centres diffusants typiques mais d'autres défauts (bulles) sont induits

Conclusion sur les lasers à 1 μm (CALGO:Yb)

- CALGO:Yb matériau d'intérêt pour les lasers de forte puissance moyenne et ultra-brefs: bonne conductivité thermique et large plateau d'émission
- Potentiel laser déjà démontré: 5,1 W/62 fs/65 MHz (2013)
- Limite principale: qualité cristalline variable
- **Centres diffusants**: soit phases secondaires, soit bulles
- ☞ Croissance à partir d'un mélange non-stœchiométrique: pas d'effet
- ☞ Solution solide 75%Ca²⁺-25%Sr²⁺: disparition des centres diffusants typiques mais d'autres défauts (bulles) sont induits
- **Centres colorés**: polarons O⁻ lié à des défauts structuraux
- ☞ Substitution Al³⁺-M⁴⁺ (M=Zr, Ge, Ti, Si): décoloration nette par voie solide, peu d'effet au four à image

Plan

1. Monocristaux dopés Yb^{3+} pour application laser émettant à 1 μm

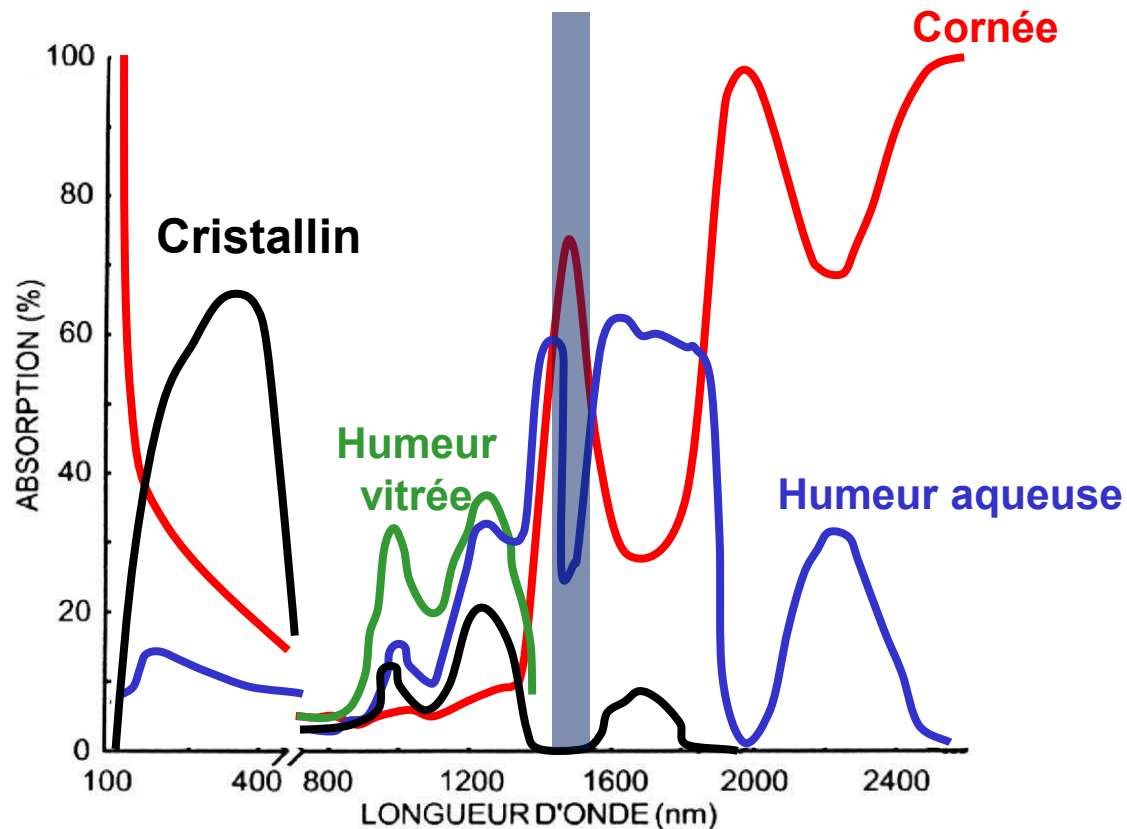
- Intérêt du composé CaGdAlO_4 (CALGO)
- Centres diffusants: voies de caractérisation et d'élimination
- Centres colorés: voies de caractérisation et d'élimination

2. Monocristaux dopés Er^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} pour application laser émettant à 1,5 μm

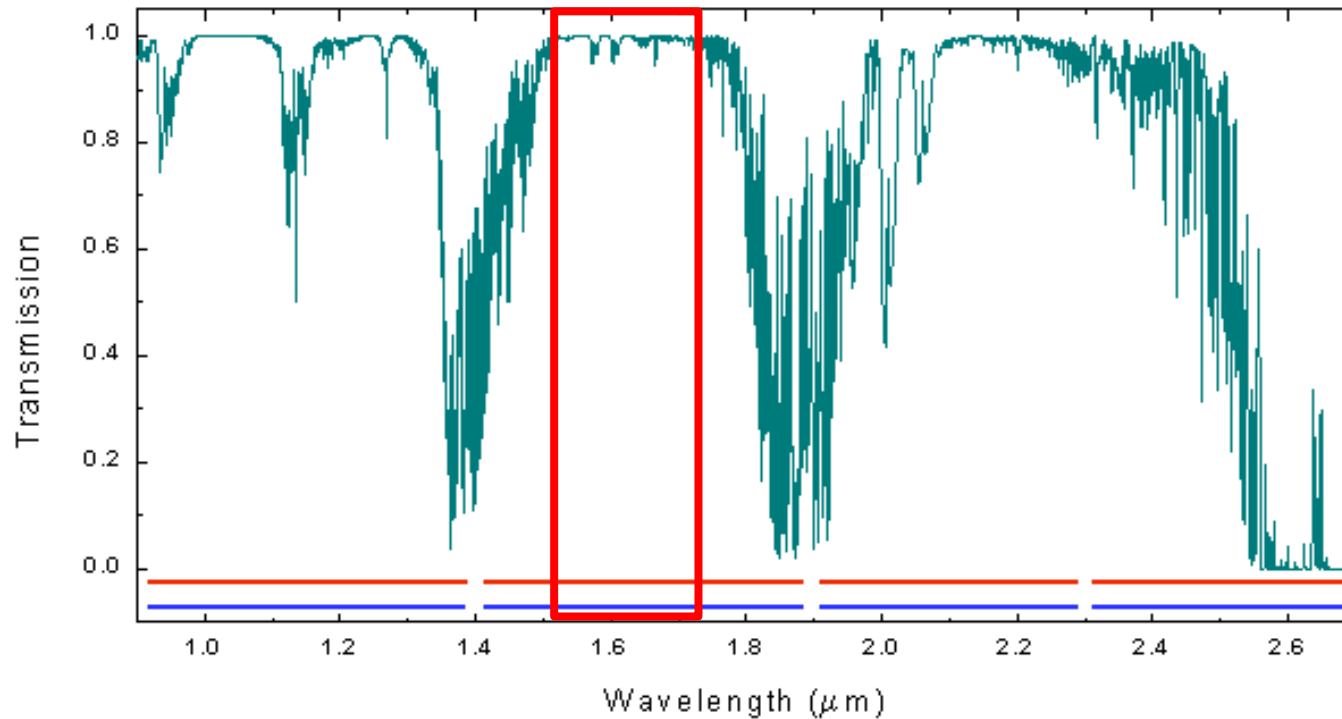
- Critères de choix des matériaux
- Croissance cristalline
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

Conclusion

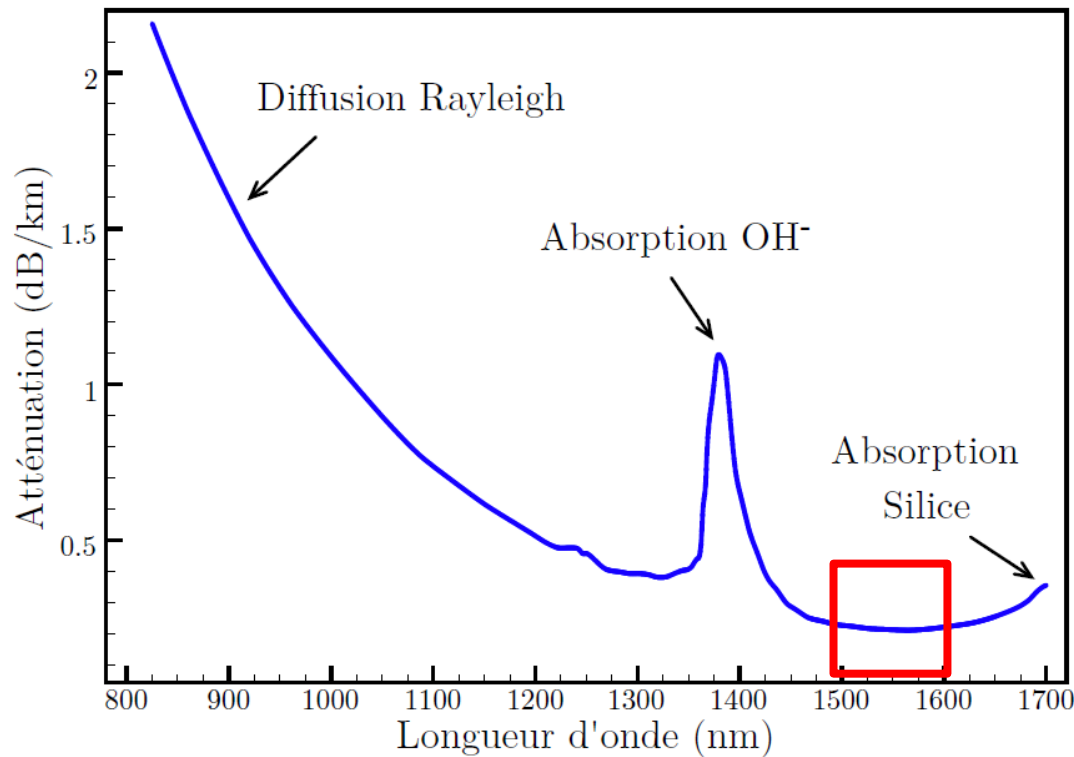
- Intérêt de cette longueur d'onde \rightarrow Zone de sécurité oculaire



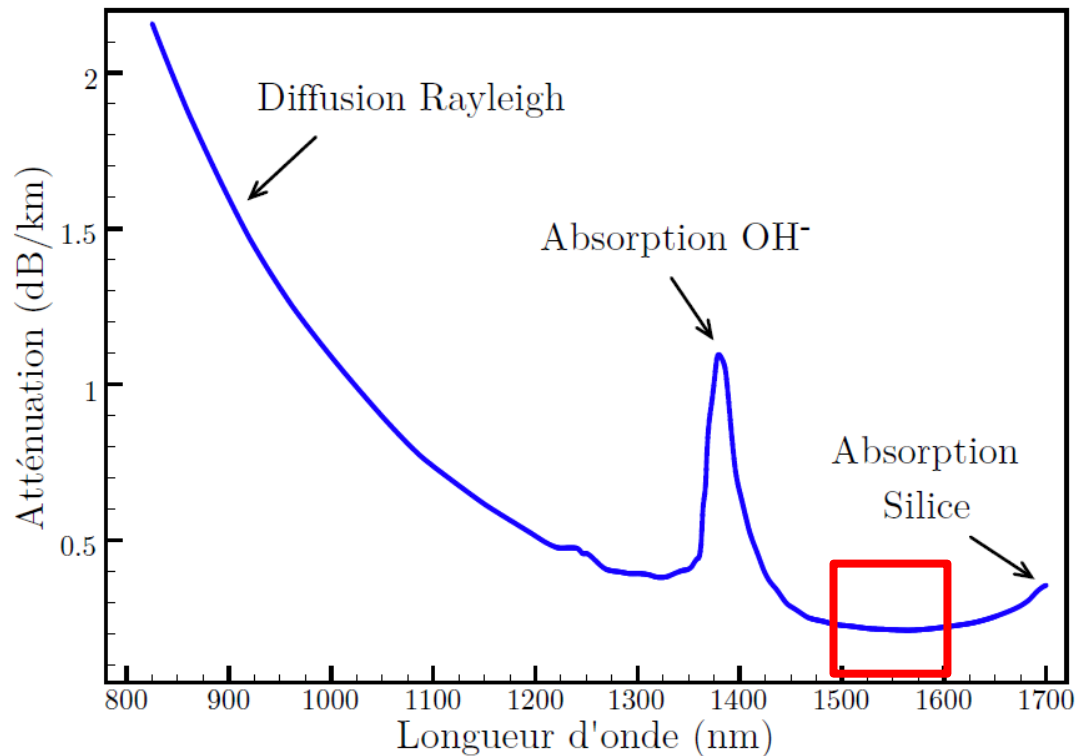
- Intérêt de cette longueur d'onde \rightarrow Zone de sécurité oculaire
 \rightarrow Zone de transparence de l'atmosphère



- Intérêt de cette longueur d'onde \rightarrow Zone de sécurité oculaire
 - \rightarrow Zone de transparence de l'atmosphère
 - \rightarrow Minimum d'absorption fibres optiques



- Intérêt de cette longueur d'onde \rightarrow Zone de sécurité oculaire
 - \rightarrow Zone de transparence de l'atmosphère
 - \rightarrow Minimum d'absorption fibres optiques



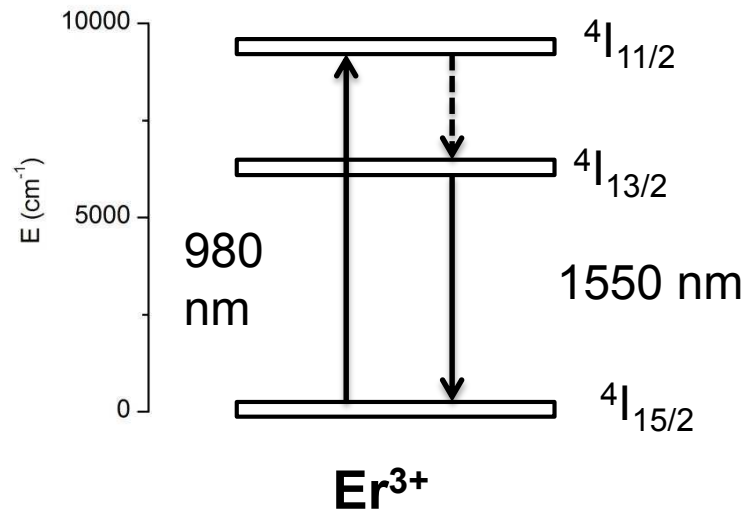
- Applications: Sécurité oculaire, télémétrie, télécommunications

- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} , $\sim 0,5\%$ ($6,7 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$)
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

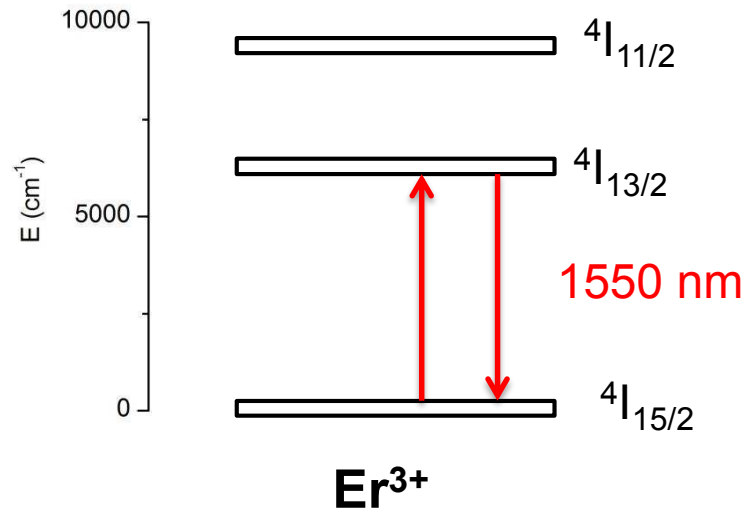
😊 Compacité, faible coût

☹️ $\sigma_{\text{abs}} \text{Er}^{3+}: 4I_{11/2}$ faible ($0,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$)

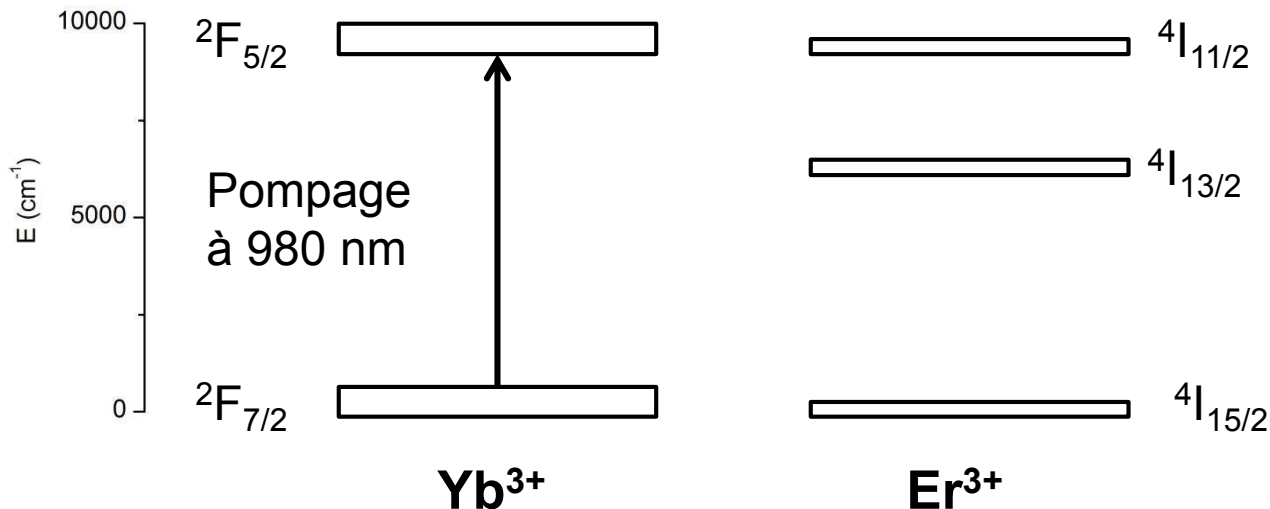
☹️ $\eta = 60\%$



- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} , $\sim 0,5\%$ ($6,7 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$)
- Pompage par diode InP à **1500 nm**
- ☹ Efficacité faible et encombrement des diodes de pompe
- ☹ $\sigma_{\text{abs}} \text{Er}^{3+}: 4I_{13/2}$ faible ($< 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$)
- 😊 $\eta = 90\%$



- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} + **Codopant Yb^{3+}**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm
- 😊 Compacité, faible coût
- 😊 Absorption optimale, $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
- ☹ $\eta=60\%$

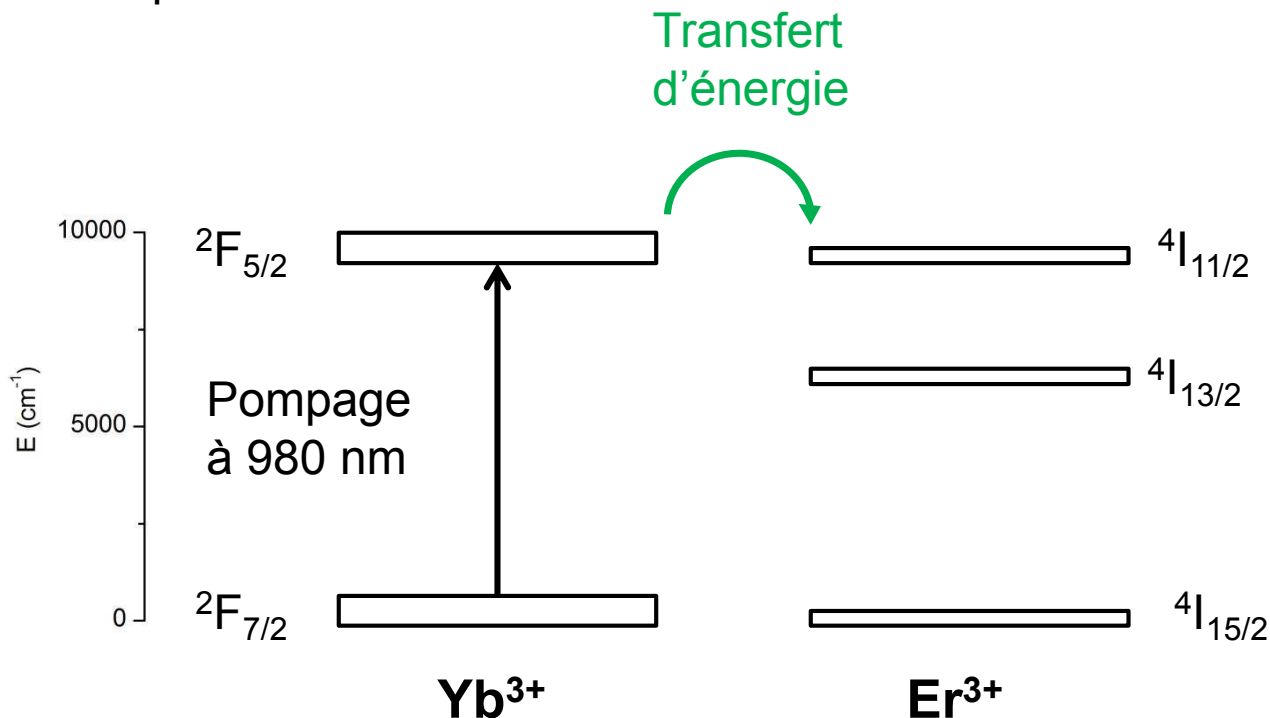


- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} + **Codopant Yb^{3+}**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

😊 Compacité, faible coût

😊 Absorption optimale, $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

☹ $\eta=60\%$



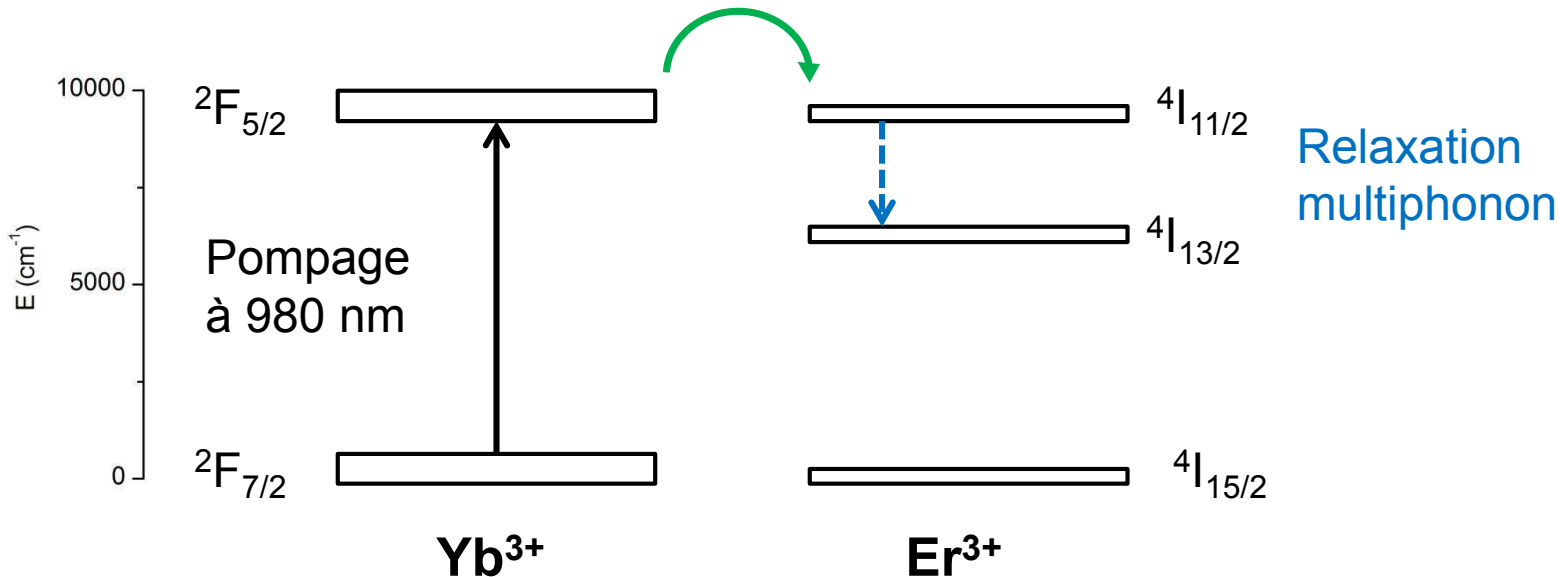
- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} + **Codopant Yb^{3+}**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

😊 Compacité, faible coût

😊 Absorption optimale, $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

☹ $\eta=60\%$

Transfert
d'énergie

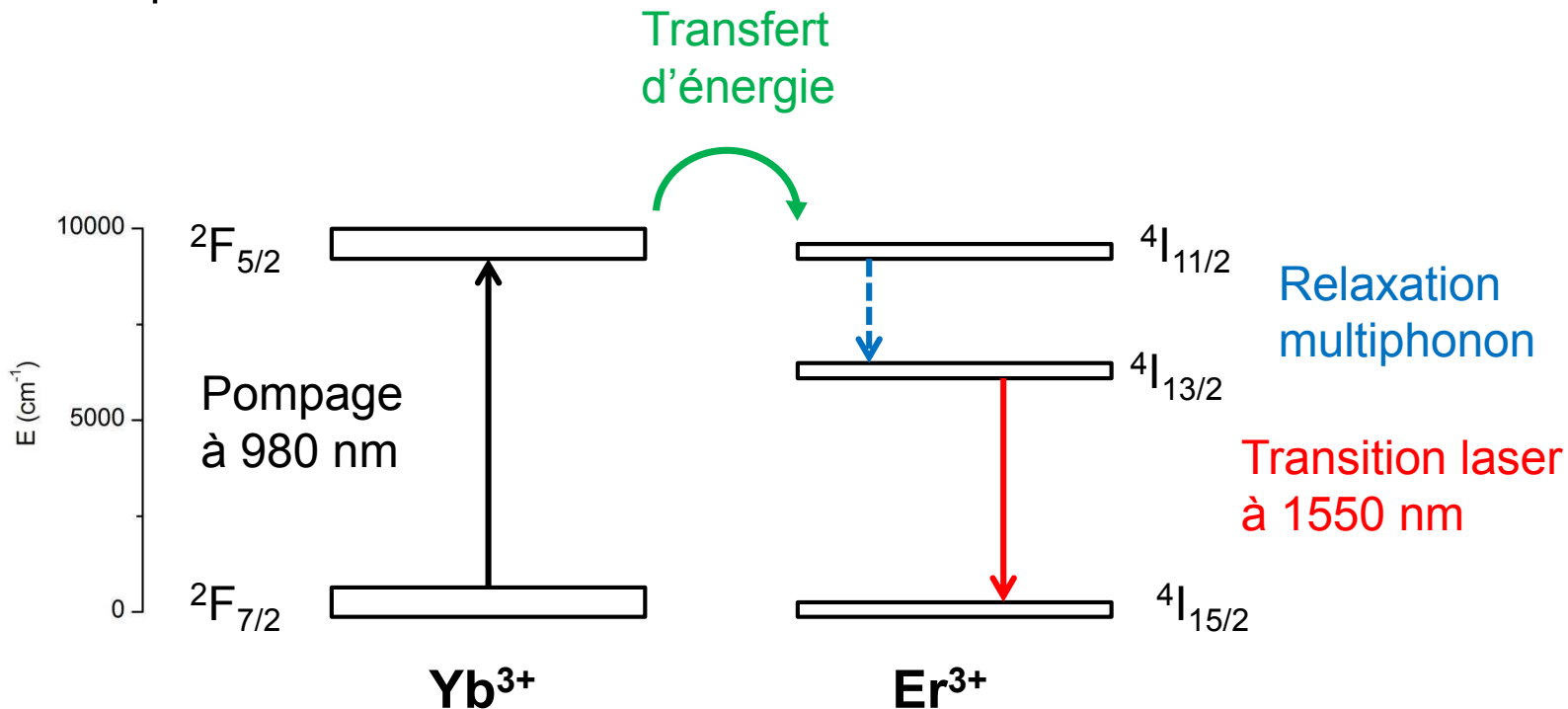


- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} + **Codopant Yb^{3+}**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

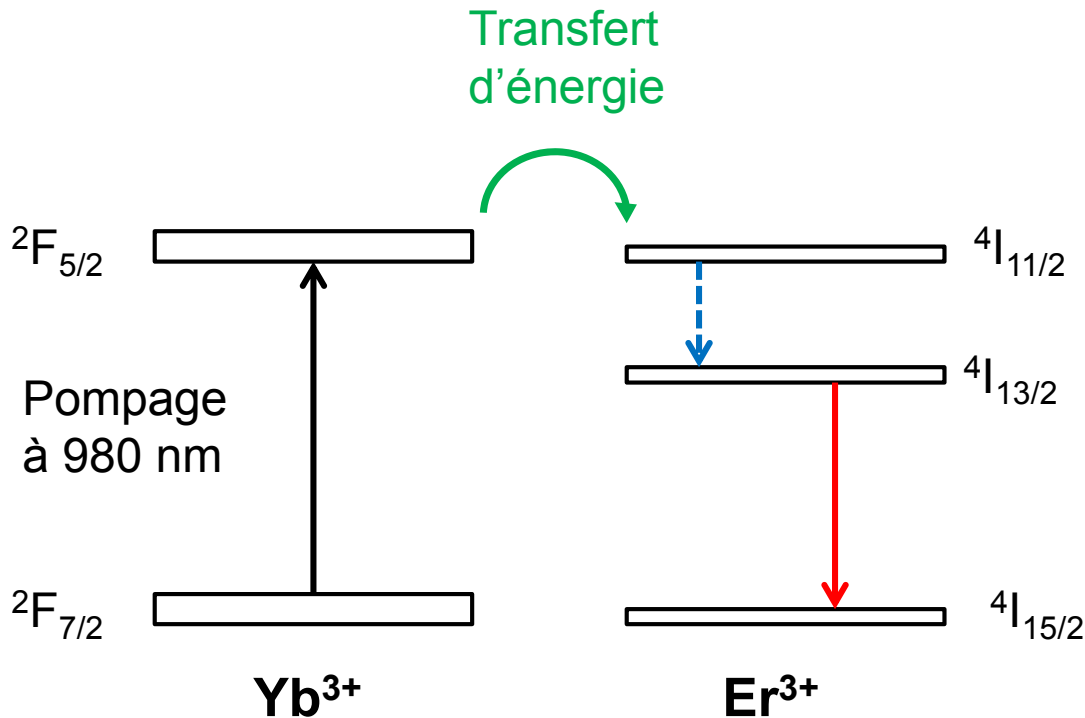
😊 Compacité, faible coût

😊 Absorption optimale, $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

☹ $\eta=60\%$



- Emission laser à 1,5 μm
- Dopant Er^{3+} + **Codopant Yb^{3+}**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm



- Choix de la matrice

- ☞ Sites d'insertion compatibles
- ☞ Bonnes propriétés thermomécaniques
- ☞ Fréquence de phonons idéale autour de 1100 cm^{-1}
- ☞ Recouvrement spectral Yb-Er

- Choix des dopants

- ☞ Concentrations Er^{3+} , Yb^{3+} (efficacité du transfert d'énergie, processus parasites)
- ☞ Codopage Ce^{3+} éventuellement

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Temps de vie Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P _{max} /λ _{laser}	Q-Switch E _{max} /λ _{laser}
Verre (phosphate)	/	0.8	8 ms/>90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Temps de vie Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P _{max} /λ _{laser}	Q-Switch E _{max} /λ _{laser}
Verre (phosphate)	/	0.8	8 ms/>90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm

☞ Recherche de nouveaux matériaux cristallins pour application laser en régime Q-Switch à forte cadence afin de remplacer le verre commercial



THALES

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Temps de vie Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P _{max} /λ _{laser}	Q-Switch E _{max} /λ _{laser}
Verre (phosphate)	/	0.8	8 ms/ >90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm
Aluminate YAG	CZ	11	7.7 ms/ 55%	30 mW/ 1645 nm	1.7 mJ/1645 nm

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Temps de vie Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P _{max} /λ _{laser}	Q-Switch E _{max} /λ _{laser}
Verre (phosphate)	/	0.8	8 ms/> 90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm
Aluminate YAG	CZ	11	7.7 ms/ 55%	30 mW/ 1645 nm	1.7 mJ/1645 nm
Borate YAB	Flux	4,5	0.3 ms/90%	1W/1555 nm	0.5 mJ/1555 nm

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Temps de vie Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P _{max} /λ _{laser}	Q-Switch E _{max} /λ _{laser}
Verre (phosphate)	/	0.8	8 ms/> 90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm
Aluminate YAG	CZ	11	7.7 ms/ 55%	30 mW/ 1645 nm	1.7 mJ/1645 nm
Borate YAB	Flux	4,5	0.3 ms/90%	1W/1555 nm	0.5 mJ/1555 nm
Vanadate (YVO ₄ , GdVO ₄)	CZ	9	2.5 ms/ 55%	125 mW/1600 nm	0.2 mJ/1600 nm

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Temps de vie $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2}/$ Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu $P_{\text{max}}/\lambda_{\text{laser}}$	Q-Switch $E_{\text{max}}/\lambda_{\text{laser}}$
Verre (phosphate)	/	0.8	8 ms/ >90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm
Aluminate YAG	CZ	11	7.7 ms/ 55%	30 mW/ 1645 nm	1.7 mJ/1645 nm
Borate YAB	Flux	4,5	0.3 ms/90%	1W/1555 nm	0.5 mJ/1555 nm
Vanadate (YVO_4 , GdVO_4)	CZ	9	2.5 ms/ 55%	125 mW/1600 nm	0.2 mJ/1600 nm
Silicate (CAS, YSO)	CZ	2-4	8 ms/70-80%	20 mW/1555 nm	/

- **Familles des silicates**

☞ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) et Y_2SiO_5 (YSO)

😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

😊 Effet laser déjà démontré

- **Familles des silicates**

- ☞ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) et Y_2SiO_5 (YSO)

- 😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

- 😊 Effet laser déjà démontré

- ☞ Dérivé du CAS: $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ (CGS)

- ☞ Dérivé du CAS: $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGM)

- **Familles des silicates**

- ☞ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) et Y_2SiO_5 (YSO)

- 😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

- 😊 Effet laser déjà démontré

- ☞ Dérivé du CAS: $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ (CGS)

- ☞ Dérivé du CAS: $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGM)

- **Famille des aluminates**

- ☞ CaGdAlO_4 (CALGO)

- **Familles des silicates**

- ☞ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) et Y_2SiO_5 (YSO)

- 😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

- 😊 Effet laser déjà démontré

- ☞ Dérivé du CAS: $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ (CGS)

- ☞ Dérivé du CAS: $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGM)

- **Famille des aluminates**

- ☞ CaGdAlO_4 (CALGO)

- **Famille des sesquioxydes (céramiques transparentes)**

- ☞ Y_2O_3

- **Familles des silicates**

☞ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) et Y_2SiO_5 (YSO)

😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

😊 Effet laser déjà démontré

☞ Dérivé du CAS: $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ (CGS)

☞ Dérivé du CAS: $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGM)

- **Famille des aluminates**

☞ CaGdAlO_4 (CALGO)

- **Famille des sesquioxydes (céramiques transparentes)**

☞ Y_2O_3

- **Familles des silicates**

☞ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) et Y_2SiO_5 (YSO)

- ☺ Bonnes propriétés spectroscopiques
- ☺ Effet laser déjà démontré

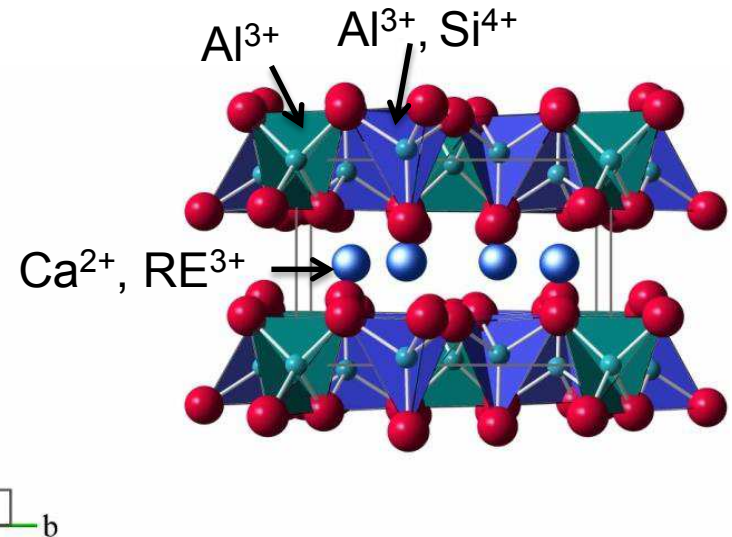
Stratégie

- Détermination des taux de dopants optimaux
- Croissances par méthode Czochralski
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

- Cristal uniaxe tétragonal, P-42₁m
- Croissance cristalline par technique Czochralski
- T_f=1580°C, creuset Pt-Rh, sous air



0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce
v=0,2 mm.h⁻¹, 20 tpm, germe // c



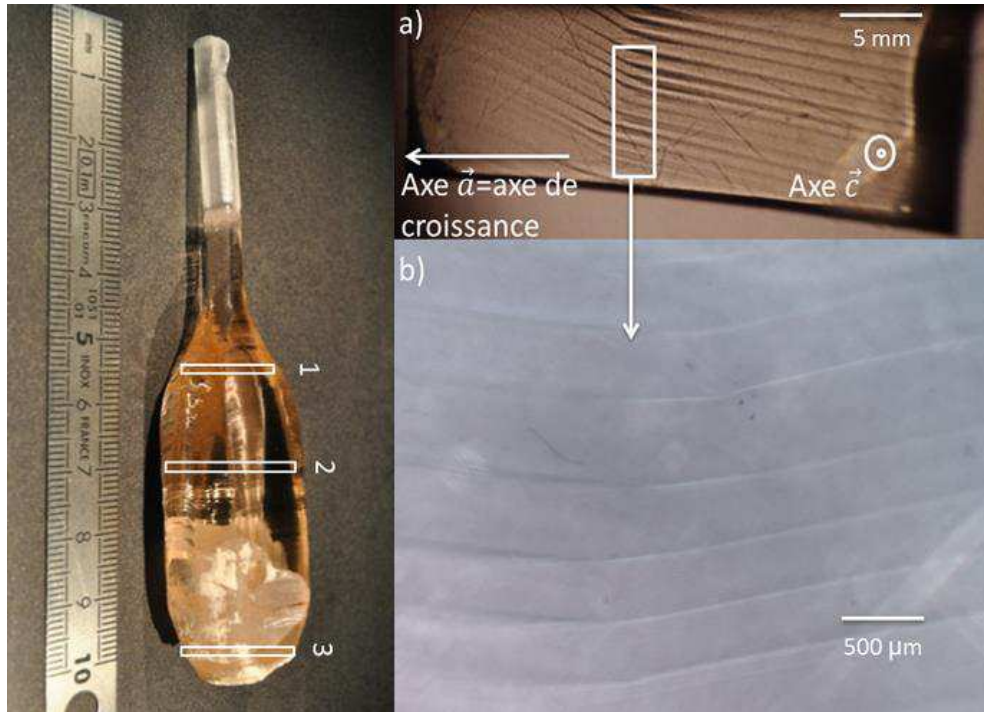
0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce
v=0,2 mm.h⁻¹, 20 tpm, germe // a



0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce
v=0,1 mm.h⁻¹, 30 tpm, germe // c

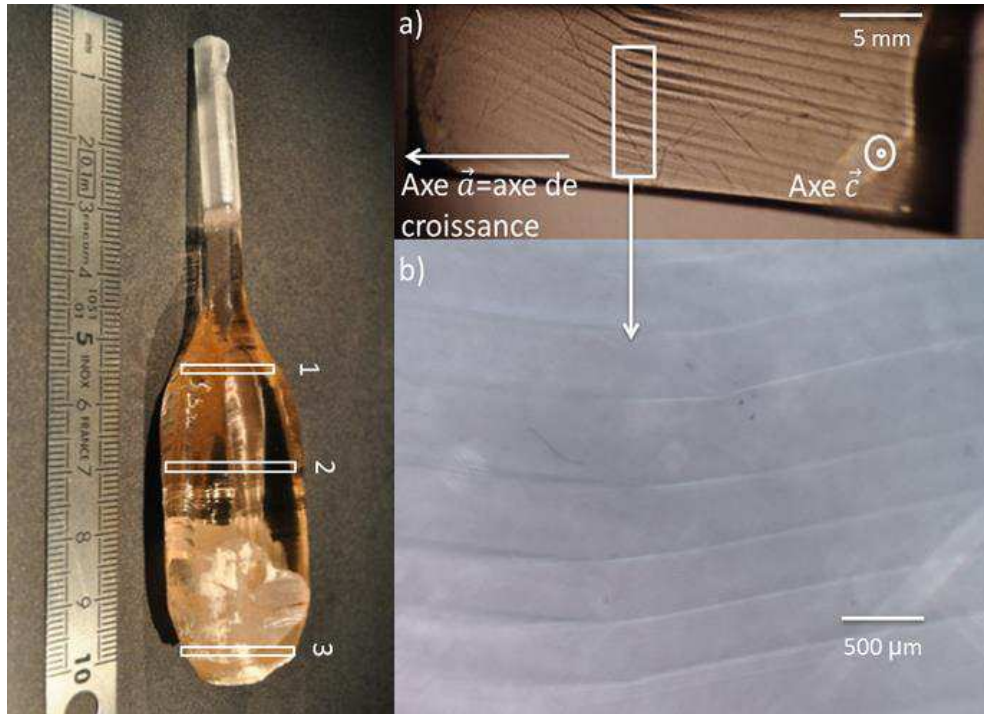
- Qualité cristalline: présence de stries espacées de quelques centaines de μm
- Pas d'influence de l'orientation du germe
- Influence de la vitesse de croissance: défauts moins visibles

☞ $v_{\text{corps}} = 0,2 \text{ mm/h}$

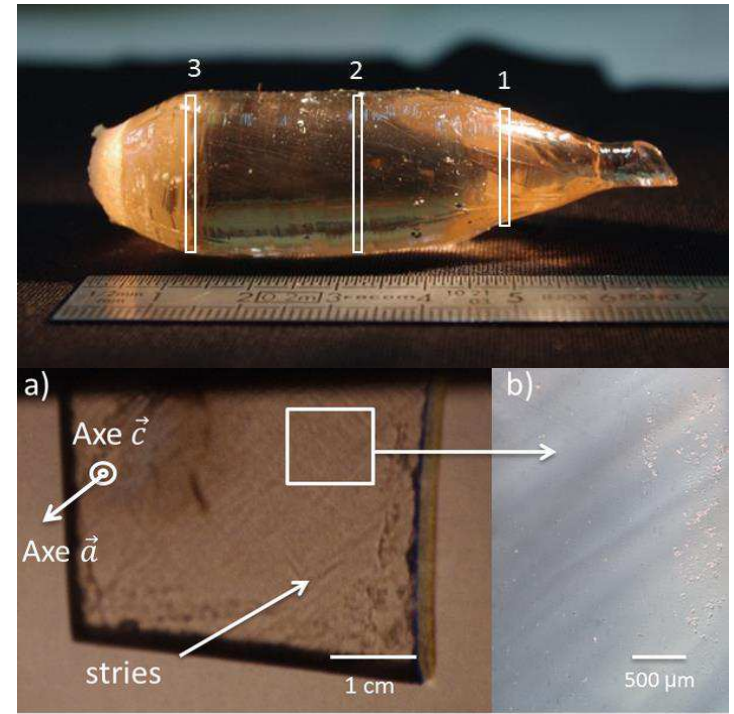


- Qualité cristalline: présence de stries espacées de quelques centaines de μm
- Pas d'influence de l'orientation du germe
- Influence de la vitesse de croissance: défauts moins visibles

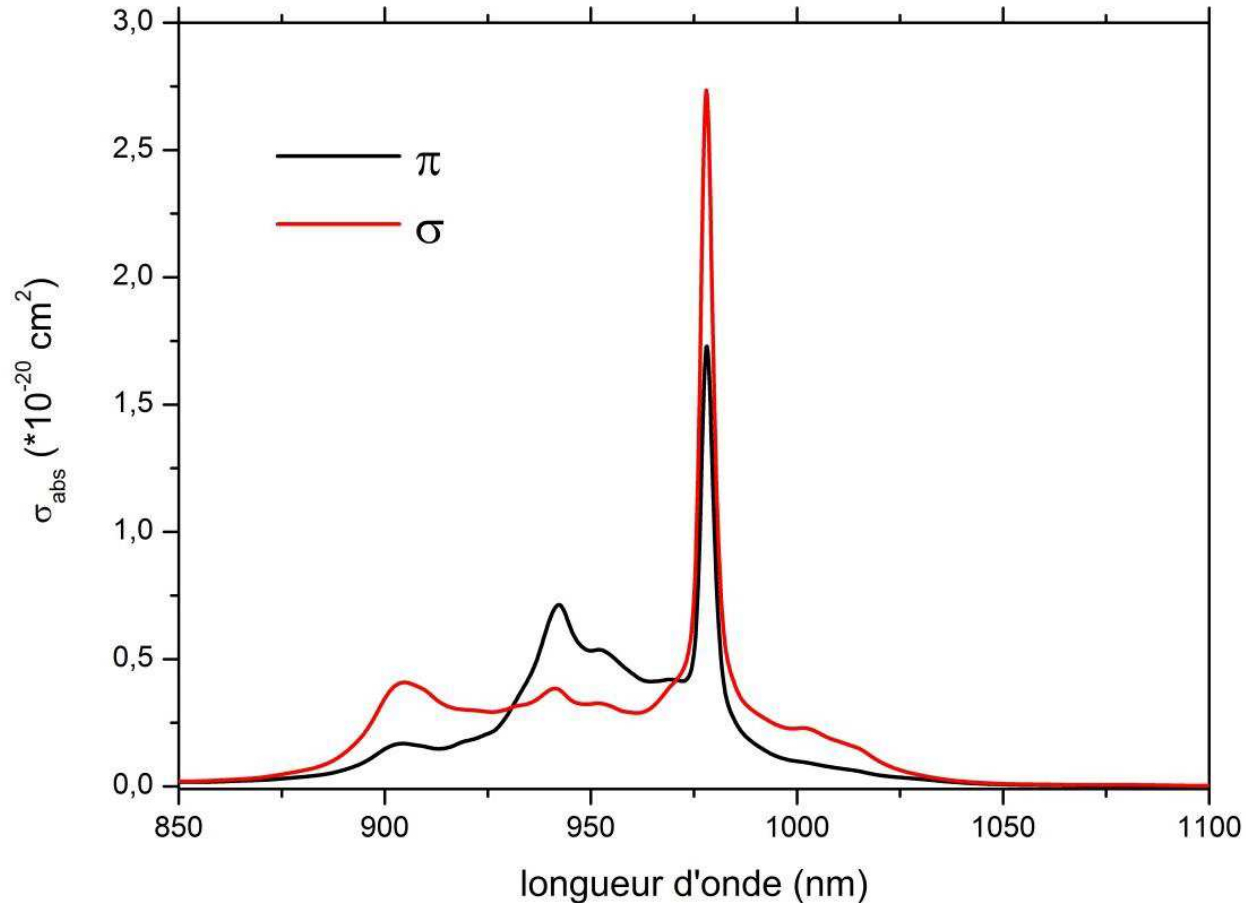
$v_{\text{corps}} = 0,2 \text{ mm/h}$



$v_{\text{corps}} = 0,1 \text{ mm/h}$



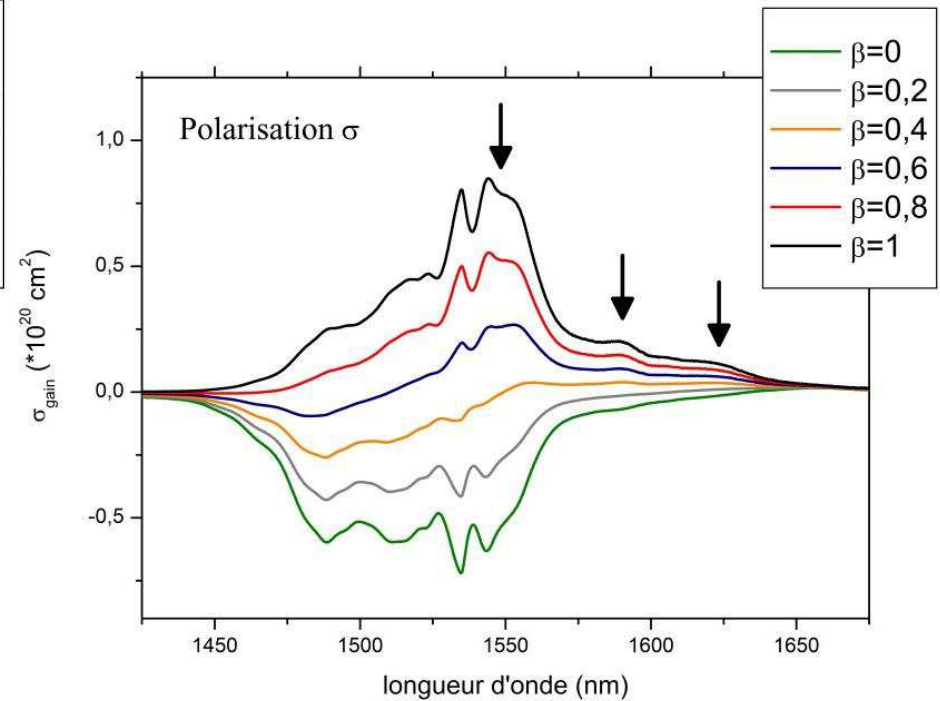
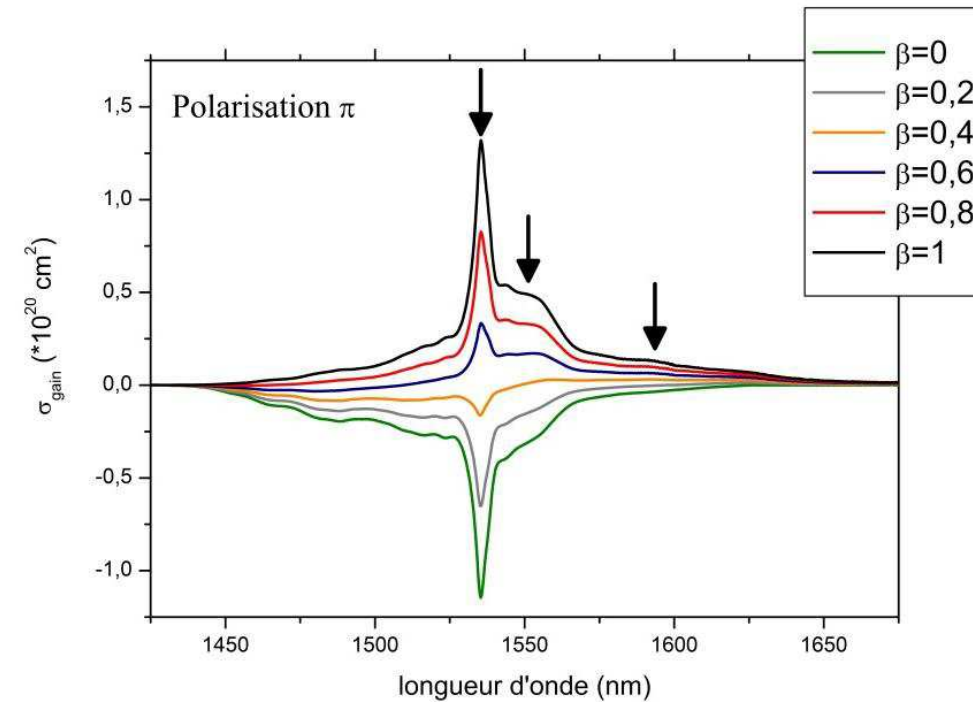
- Sections efficaces d'absorption de l'ion Yb^{3+}



$\sigma_{\text{abs}} = 2,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 (\sigma)$ \rightarrow Pompage par diode à 980 nm

\rightarrow 90% absorbé pour 3 mm d'épaisseur

- Sections efficaces de gain de l'ion Er^{3+}



$$\sigma_{\text{em}} = 0,8 - 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\lambda_{\text{laser}} > 1535 \text{ nm pour } \beta = 60\%$$

- Temps de vie expérimentaux à 1 μm et 1,5 μm

Matériau	τ @ 1 μm (μs)	τ @ 1,5 μm (ms)
CAS:Er, Yb, Ce	200-250	7,5-8

- Temps de vie expérimentaux à 1 μm et 1,5 μm

Matériau	τ @ 1 μm (μs)	τ @ 1,5 μm (ms)
CAS:Er, Yb, Ce	200-250	7,5-8

- Estimation de l'efficacité du transfert d'énergie Yb³⁺-Er³⁺ (ETE)

$$\text{ETE} = 1 - \frac{\tau_{Yb-Er}(1 \mu\text{m})}{\tau_{Yb}(1 \mu\text{m}) \sim 900 \mu\text{s}}$$

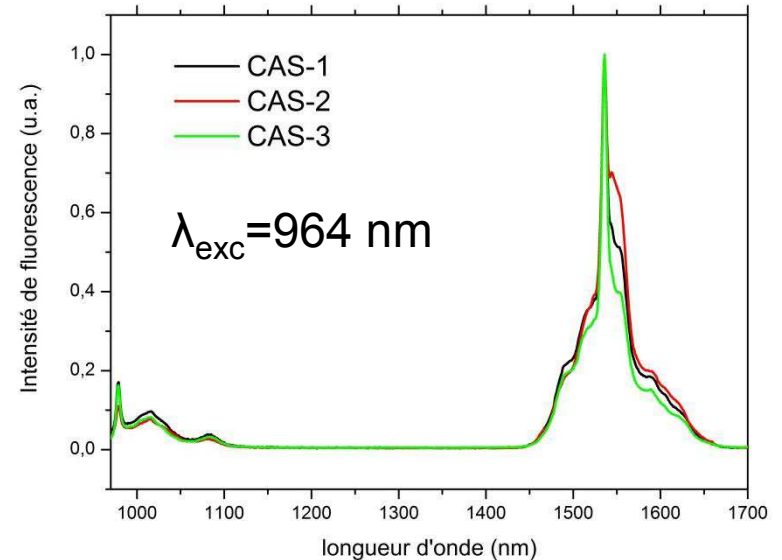
- Temps de vie expérimentaux à 1 μm et 1,5 μm

Matériau	τ @ 1 μm (μs)	τ @ 1,5 μm (ms)
CAS:Er, Yb, Ce	200-250	7,5-8

- Estimation de l'efficacité du transfert d'énergie Yb³⁺-Er³⁺ (ETE)

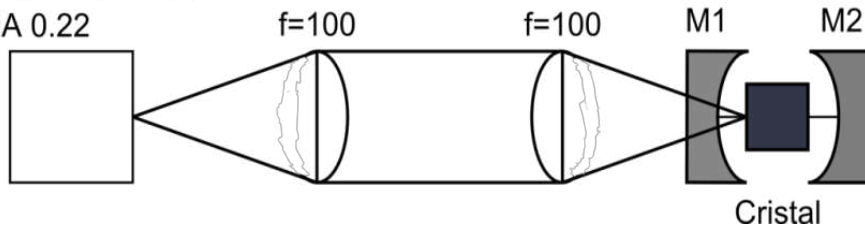
$$\text{ETE} = 1 - \frac{\tau_{\text{Yb-Er}}(1 \mu\text{m})}{\tau_{\text{Yb}}(1 \mu\text{m}) \sim 900 \mu\text{s}}$$

Pour le CAS ETE=75-85%



Résultats Laser en régime continu

Diode Laser
@ 980 nm
Diamètre 100 μm
NA 0.22

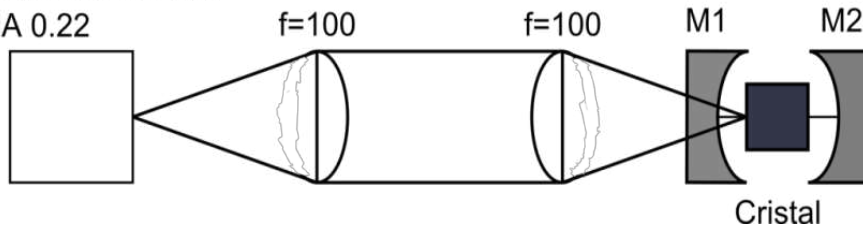


Cavité biconcave

- M1, $r=5$ mm, HR @ 1500-1650 nm, HT @ 950-980 nm
- M2, $r=5$ mm, $T_{OC} = 2\%$ @ 1555 nm, $>70\%R$ @ 950-980 nm
- Diamètre de pompe: 100 μm
- Diamètre du faisceau laser: 60 μm

Résultats Laser en régime continu

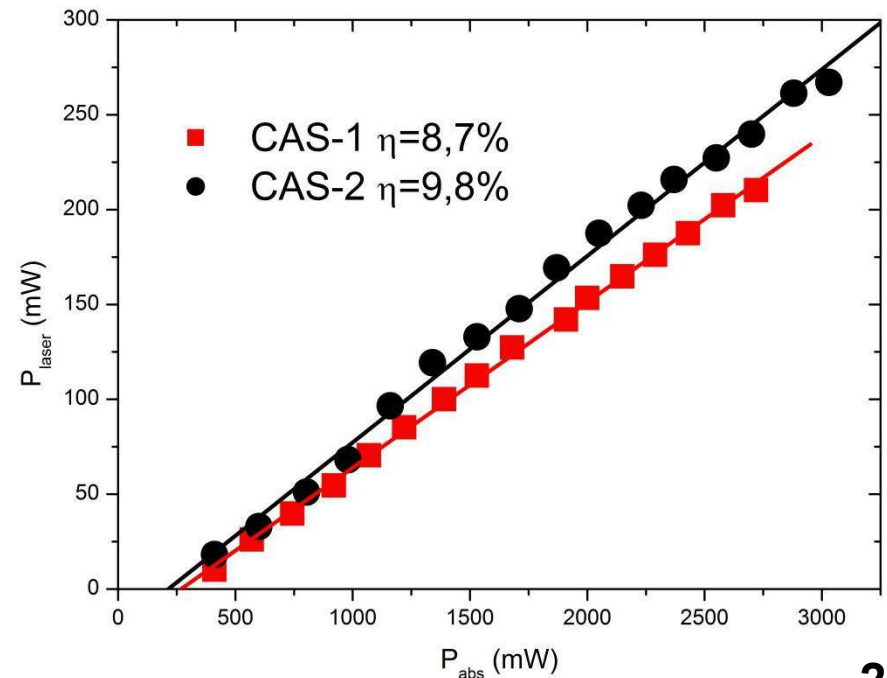
Diode Laser
@ 980 nm
Diamètre 100 μm
NA 0.22



- $P_{\text{max}} = 270 \text{ mW}$
- Pente d'efficacité: 10%
- $\lambda_{\text{laser}} = 1555 \text{ nm}$

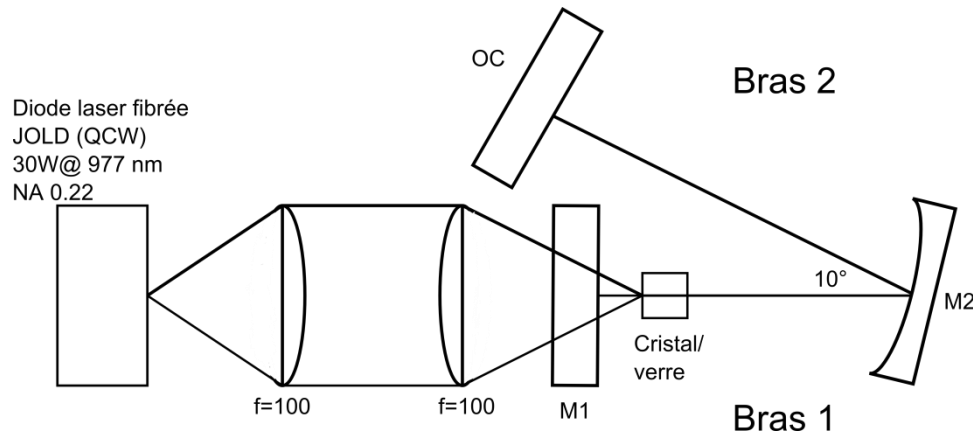
Cavité biconcave

- M1, $r=5 \text{ mm}$, HR @ 1500-1650 nm, HT @ 950-980 nm
- M2, $r=5 \text{ mm}$, $T_{\text{OC}} = 2\%$ @ 1555 nm, $>70\%R$ @ 950-980 nm
- Diamètre de pompe: 100 μm
- Diamètre du faisceau laser: 60 μm



Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

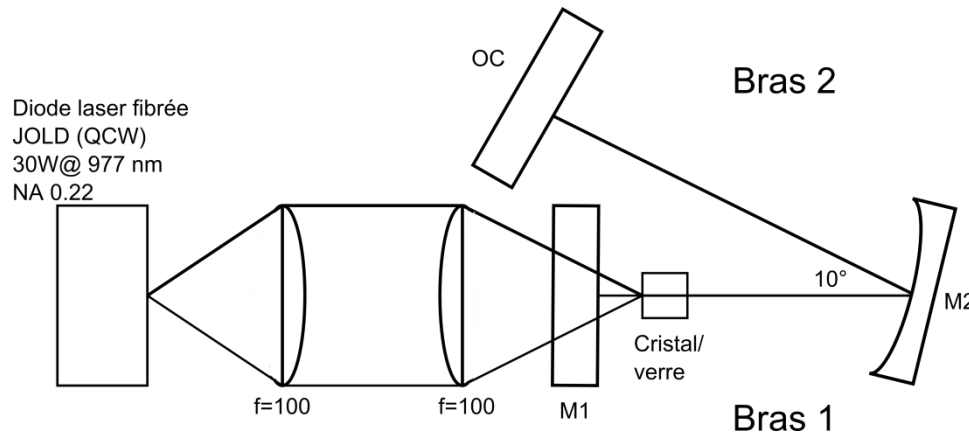


Cavité à 3 miroirs

- M1 plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm
- M2 concave, $r=100$ mm, HR à 1550 nm
- OC plan, $T_{OC}=4$ ou 7% à 1550 nm
- Diamètre de pompe: 200 μm
- Diamètre du faisceau laser: 120 μm

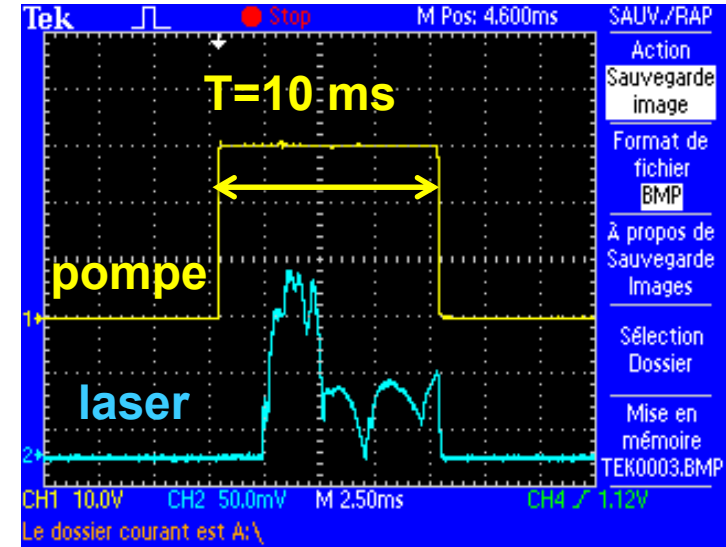
Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES



Cavité à 3 miroirs

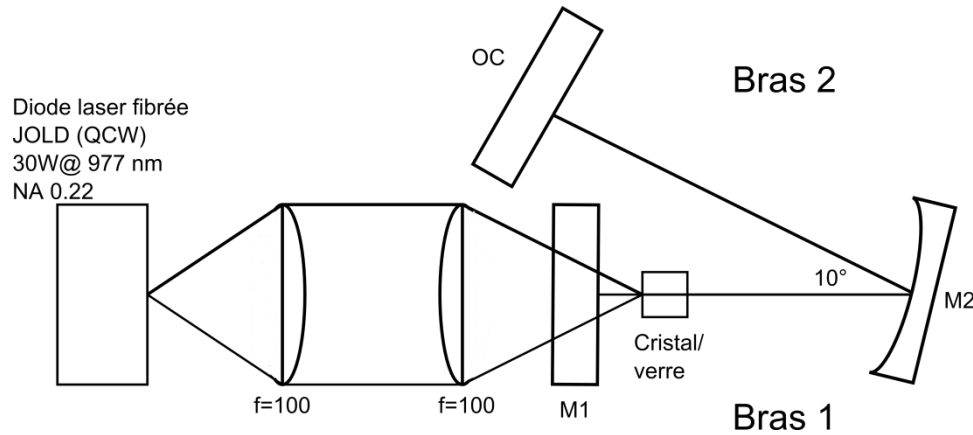
- M1 plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm
- M2 concave, $r=100$ mm, HR à 1550 nm
- OC plan, $T_{OC}=4$ ou 7% à 1550 nm
- Diamètre de pompe: 200 μm
- Diamètre du faisceau laser: 120 μm



- $f=10\text{Hz}$, $T=10$ ms
- Rapport cyclique $\eta=T \times f=10\%$

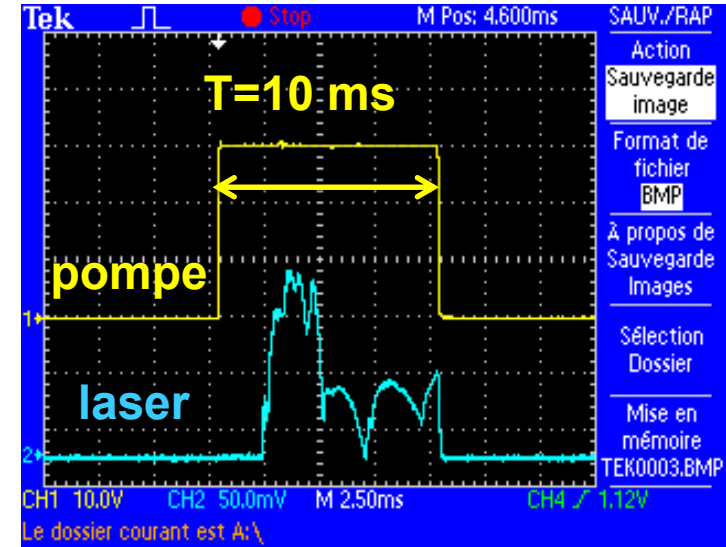
Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES



Cavité à 3 miroirs

- M1 plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm
- M2 concave, $r=100$ mm, HR à 1550 nm
- OC plan, $T_{OC}=4$ ou 7% à 1550 nm
- Diamètre de pompe: 200 μm
- Diamètre du faisceau laser: 120 μm



- $f=10\text{Hz}$, $T=10$ ms
- Rapport cyclique $\eta=T \times f=10\%$

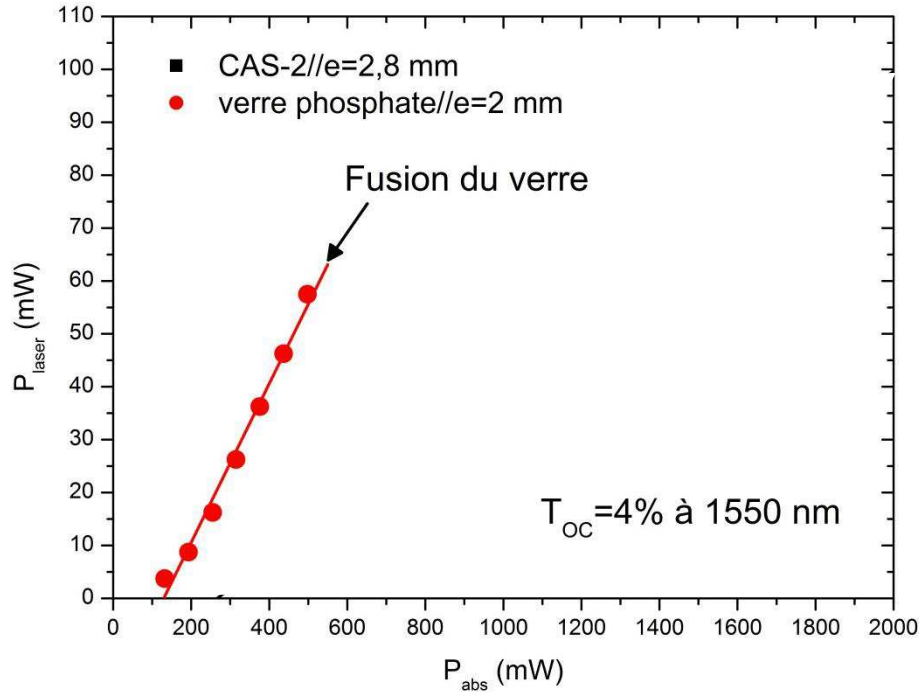
Echantillons testés

- CAS-2// $e=2,8$ mm
- Verre phosphate// $e=2$ mm

Résultats Laser en régime quasi-continu



$T_{OC}=4\%$ à 1550 nm



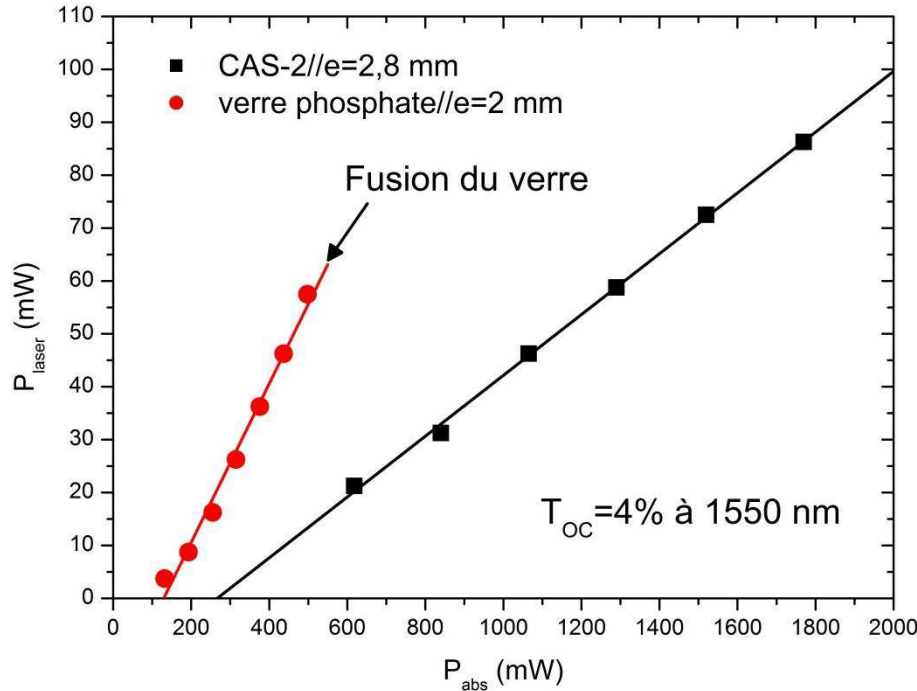
- Verre phosphate

$P_{laser}=60 \text{ mW}/\text{eff}=15\%$

Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

$T_{OC}=4\%$ à 1550 nm



- Verre phosphate

$P_{laser}=60 \text{ mW/eff}=15\%$

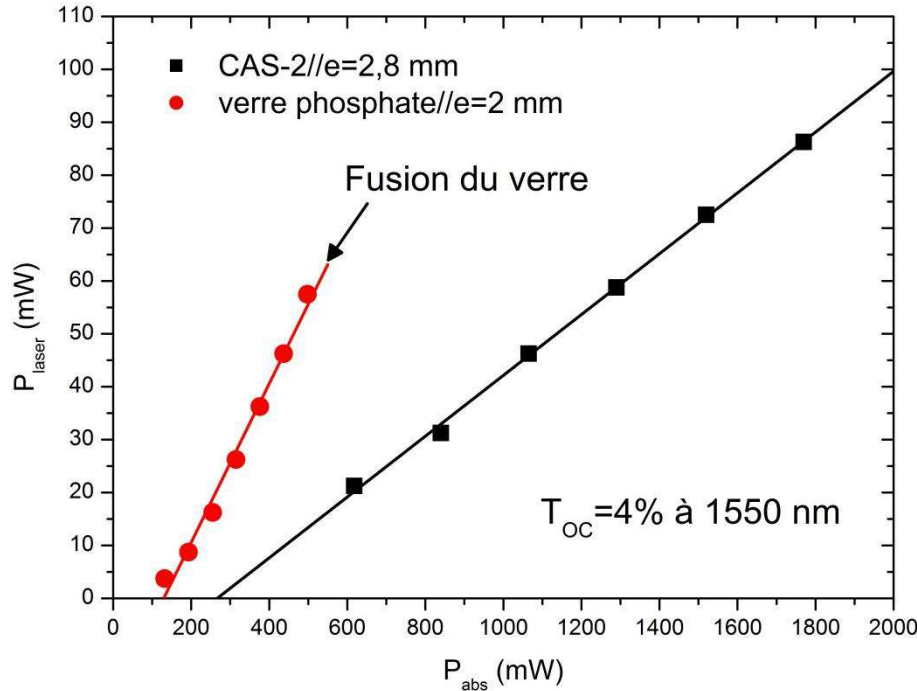
- CAS-2

$P_{laser}=90 \text{ mW/eff}=6\%$

Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

$T_{OC}=4\%$ à 1550 nm



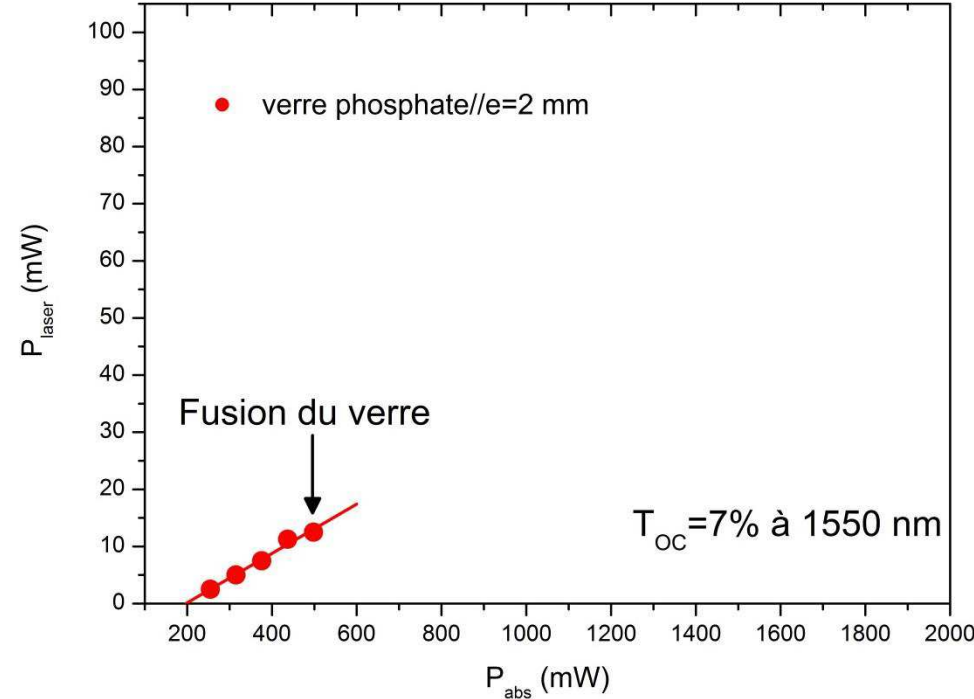
- Verre phosphate

$P_{laser}=60 \text{ mW/eff}=15\%$

- CAS-2

$P_{laser}=90 \text{ mW/eff}=6\%$

$T_{OC}=7\%$ à 1550 nm



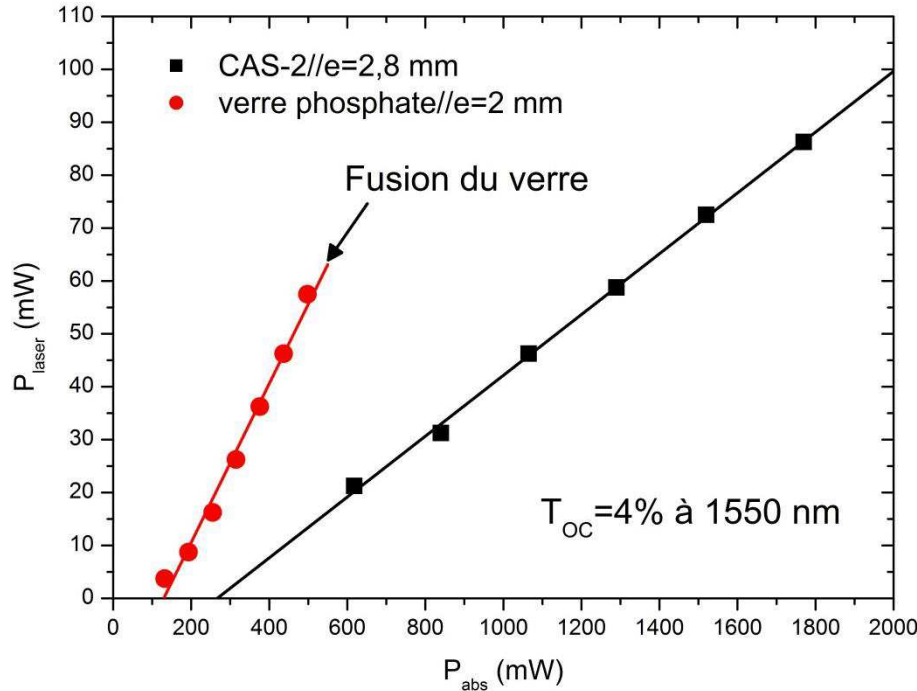
- Verre phosphate

$P_{laser}=15 \text{ mW/eff}=4\%$

Résultats Laser en régime quasi-continu

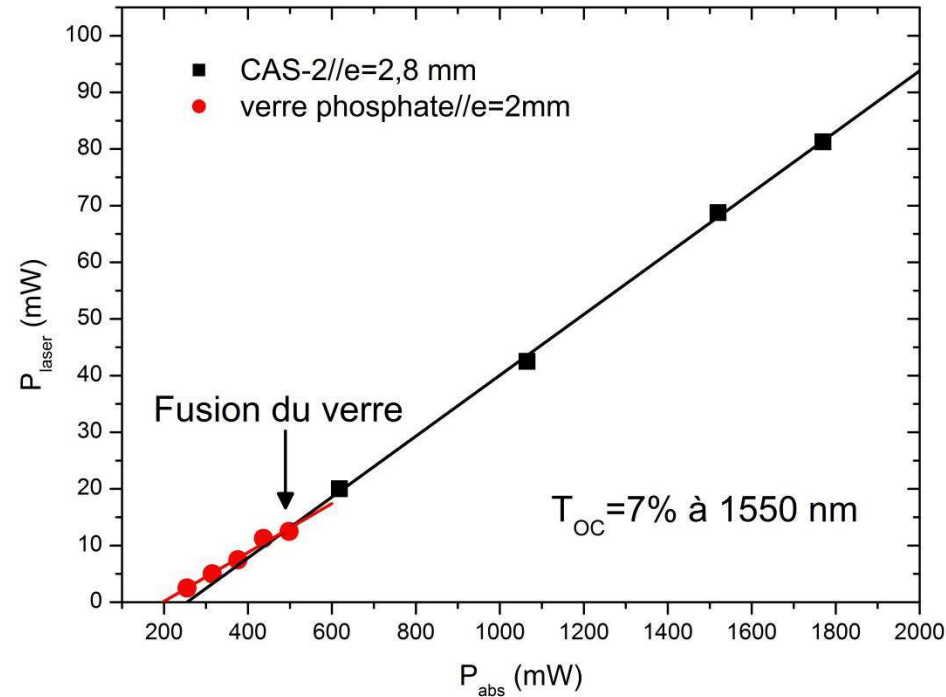
THALES

$T_{OC}=4\%$ à 1550 nm



- Verre phosphate
 $P_{laser}=60 \text{ mW/eff}=15\%$
- CAS-2
 $P_{laser}=90 \text{ mW/eff}=6\%$

$T_{OC}=7\%$ à 1550 nm

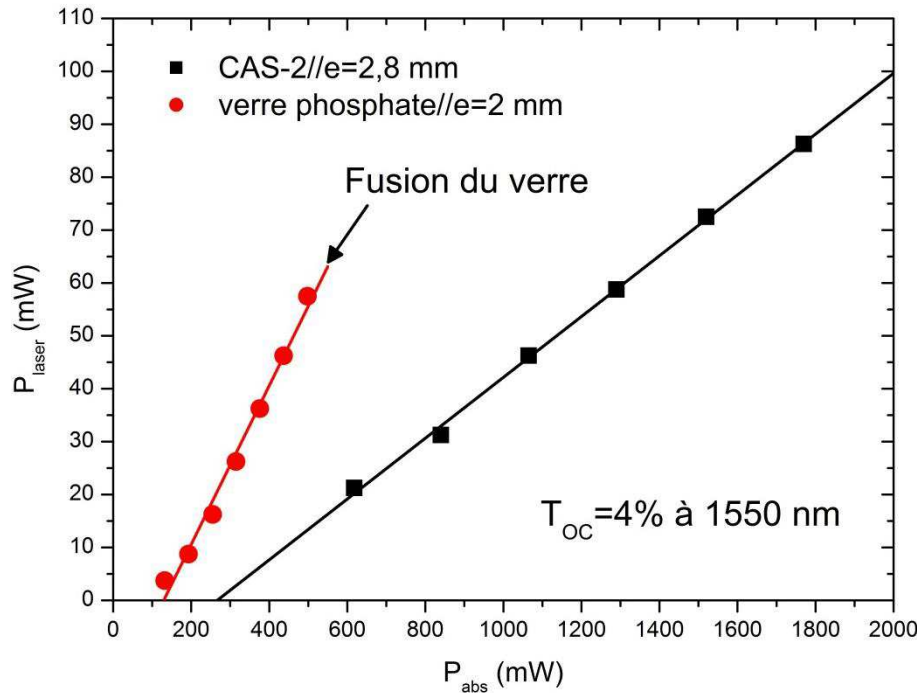


- Verre phosphate
 $P_{laser}=15 \text{ mW/eff}=4\%$
- CAS-2
 $P_{laser}=80 \text{ mW/eff}=5,5\%$

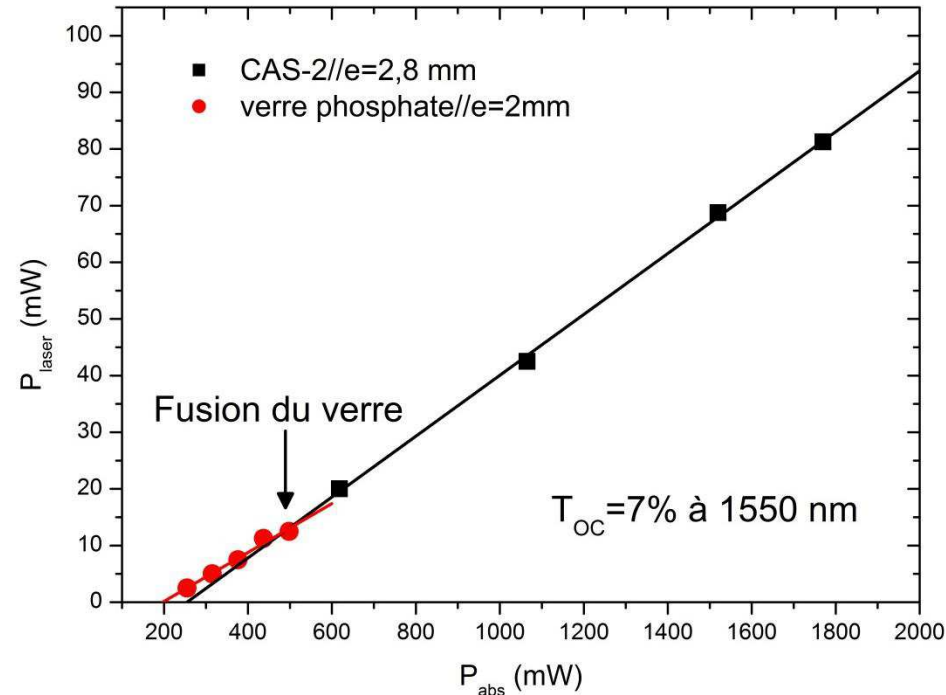
Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

$T_{OC}=4\%$ à 1550 nm



$T_{OC}=7\%$ à 1550 nm

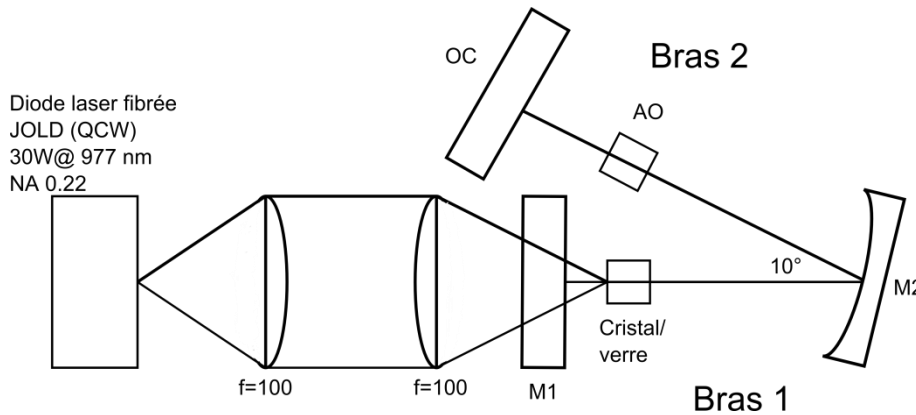


- Verre phosphate
☹️ Fond pour $P_{abs}=0,5 \text{ W}$

- CAS-2
😊 Intact pour le maximum de la puissance disponible

Résultats Laser en régime Q-Switch

THALES



AO=modulateur acousto-optique

Conditions de pompage

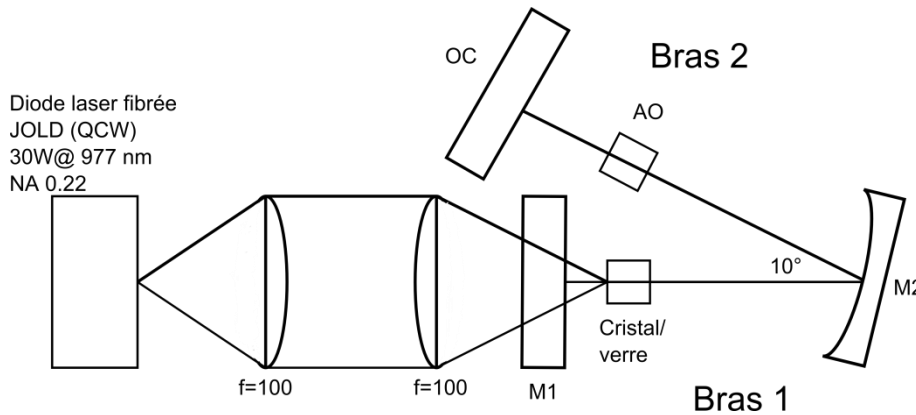
- $f=10\text{Hz}$, $T=2,5, 8, 10 \text{ ms}$
- Rapport cyclique $\eta=2,5, 8, 10\%$
- $T_{OC}=4\%$ à 1550 nm

Echantillons testés

- CAS-2//e=2,8 mm
- Verre phosphate//e=2 mm

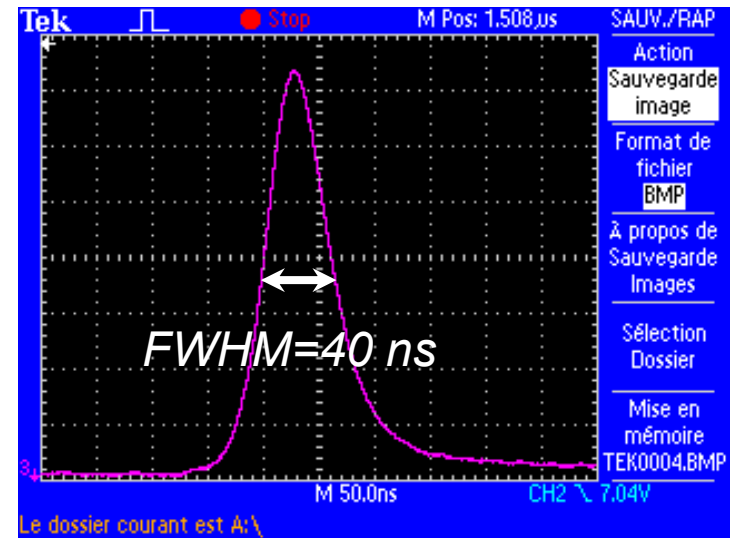
Résultats Laser en régime Q-Switch

THALES



AO=modulateur acousto-optique

Impulsion laser Q-Switch obtenue dans CAS-2



Conditions de pompage

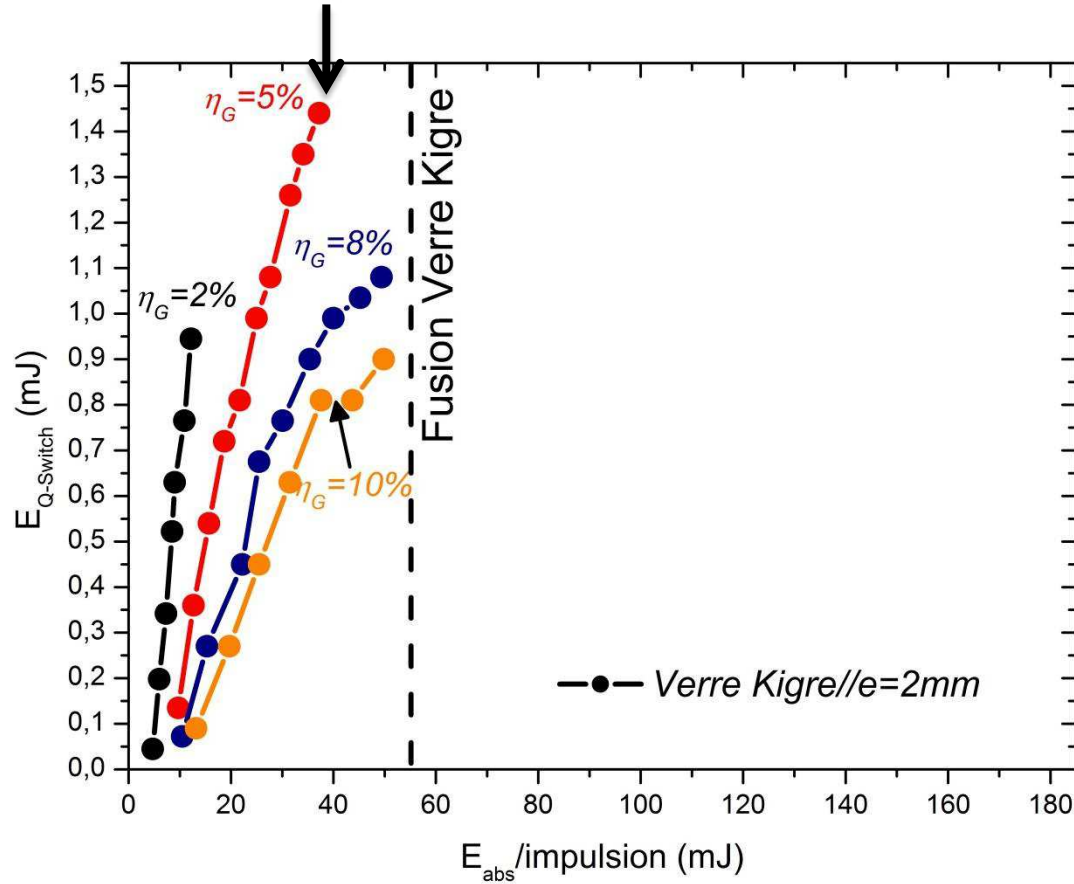
- $f=10\text{Hz}$, $T=2,5, 8, 10 \text{ ms}$
- Rapport cyclique $\eta=2,5, 8, 10\%$
- $T_{OC}=4\%$ à 1550 nm

Echantillons testés

- CAS-2// $e=2,8 \text{ mm}$
- Verre phosphate// $e=2 \text{ mm}$

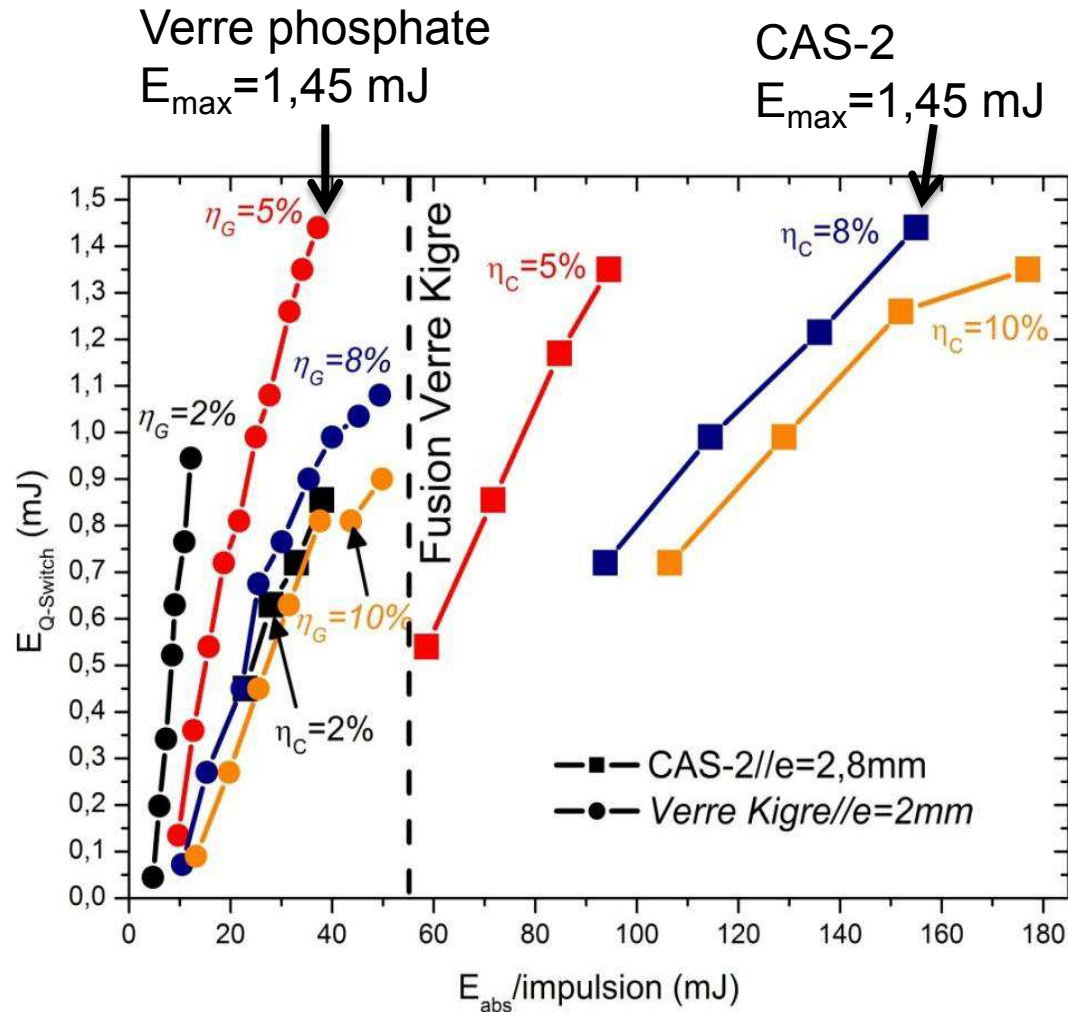
Régime Q-Switch

Verre phosphate
 $E_{\text{max}} = 1,45 \text{ mJ}$



Régime Q-Switch

THALES



😊 Energies similaires pour le cristal CAS et le verre phosphate

😊 Meilleure résistance au pompage incident pour le CAS

Conclusion sur les lasers à 1,5 μm (CAS:Er, Yb, Ce)

- Nouveaux matériaux cristallins pour application laser en régime Q-Switch à forte cadence afin de remplacer le verre commercial
- Croissance cristalline de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Er, Yb, Ce
 - ☞ Présence de stries
 - ☞ Voies d'amélioration possibles ☞ Jouer sur les paramètres de croissance

Conclusion sur les lasers à 1,5 μm (CAS:Er, Yb, Ce)

- Nouveaux matériaux cristallins pour application laser en régime Q-Switch à forte cadence afin de remplacer le verre commercial
- Croissance cristalline de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Er, Yb, Ce
 - ☞ Présence de stries
 - ☞ Voies d'amélioration possibles ☞ Jouer sur les paramètres de croissance
- Obtention de **270 mW de puissance laser à 1555 nm** et pente d'efficacité de 10% en régime continu
- 1^{er} résultats laser en régime Q-Switch

😊 $E_{\text{Q-Switch}} = 1.4 \text{ mJ}$

😊 Pas de fracture (jusqu'à 150 mJ d'énergie absorbée /pulse)

😊 Energies similaires à celles du verre phosphate commercial (mais ce dernier fond pour 50 mJ d'énergie absorbée /pulse)

- **CALGO et CAS: Matériaux avec un potentiel laser fort mais perfectibles en matière de qualité cristalline**

- **CALGO et CAS: Matériaux avec un potentiel laser fort mais perfectibles en matière de qualité cristalline**
- **Perspectives pour les lasers à 1 μm (CALGO:Yb)**
 - Effet bénéfique d'un codopage par l'ion Zr^{4+} sur la décoloration des monocristaux de CALGO:Yb $^{3+}$? Croissance par méthode Czochralski
 - Solutions solides Ca^{2+} - Sr^{2+} (avec des taux de strontium entre 5 et 20% par exemple): piste intéressante à tester pour éliminer les centres diffusants
 - Solutions solides CaGdAlO_4 - CaYAIO_4
 - Autres techniques de croissance: flux, Bridgman...

- **CALGO et CAS: Matériaux avec un potentiel laser fort mais perfectibles en matière de qualité cristalline**
- **Perspectives pour les lasers à 1 μm (CALGO:Yb)**
 - Effet bénéfique d'un codopage par l'ion Zr^{4+} sur la décoloration des monocristaux de CALGO:Yb $^{3+}$? Croissance par méthode Czochralski
 - Solutions solides Ca^{2+} - Sr^{2+} (avec des taux de strontium entre 5 et 20% par exemple): piste intéressante à tester pour éliminer les centres diffusants
 - Solutions solides CaGdAlO_4 - CaYAIO_4
 - Autres techniques de croissance: flux, Bridgman...
- **Perspectives pour les lasers à 1,5 μm (CAS:Er,Yb,Ce)**
 - Optimisation des paramètres de croissances afin de supprimer les stries observées
 - Tester des matrices similaires au composé CAS (CGS, CAGS)



C.Larat
E.Lallier

G.Aka
P.Loiseau
B.Viana
J.C.Badot
A.Suganuma
F.Pacaud
B.Gomes de Melo....

F.Druon
S.Ricaud
J.Pouysegur
P.Georges



D.Rytz
S.Vernay
C.Liebald

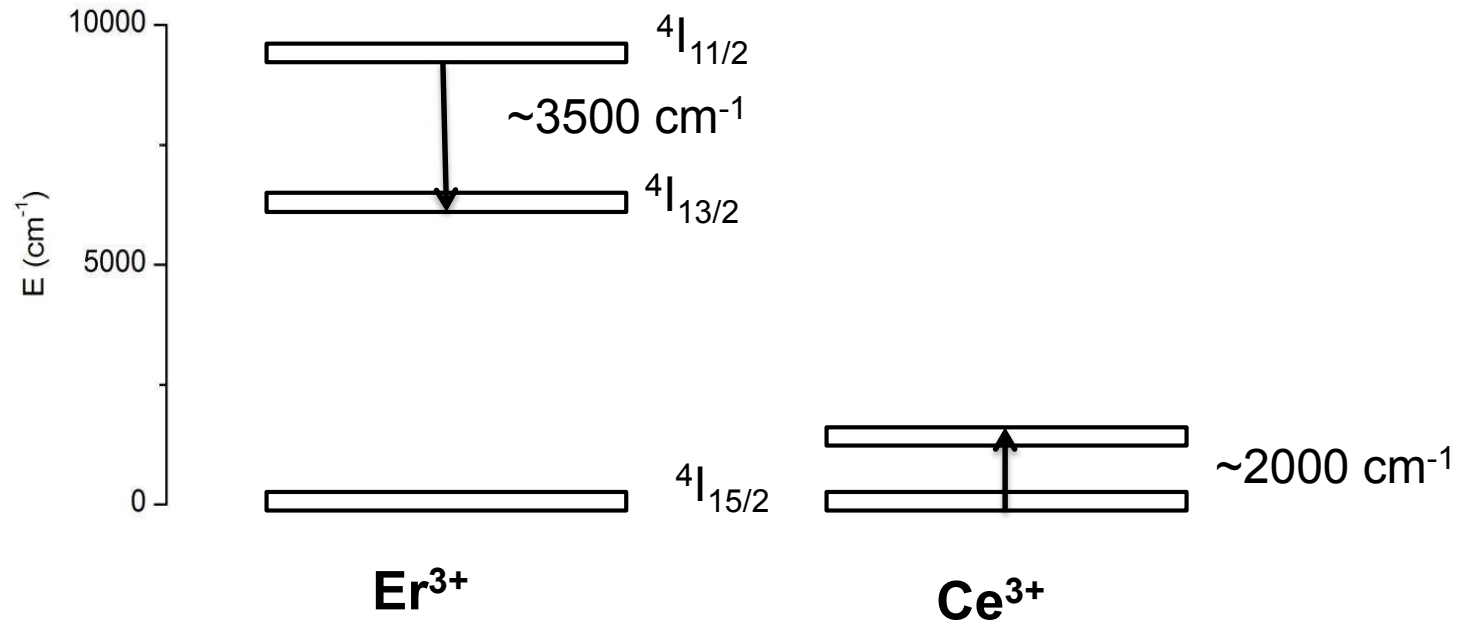


M.Jacquet
M.Escudier
I.Estève



A.Cannas
P.Adam

Influence de l'ion Ce^{3+}



- Voie possible pour éliminer les stries: modifier la matrice de départ



- Substitution Al^{3+} - B^{3+}
- Diminuer T_f
- ☹ ATD: fusion congruente ?
- ☹ Voie solide: phases parasites
- ☹ FAI: matériau non transparent
- ☹ Incorporation du bore limitée



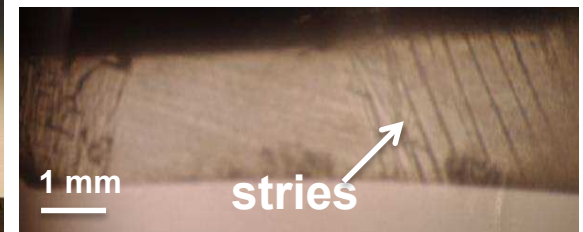
- Voie possible pour éliminer les stries: modifier la matrice de départ



- Substitution $\text{Al}^{3+}-\text{B}^{3+}$
- Diminuer T_f
- ☹️ ATD: fusion congruente ?
- ☹️ Voie solide: phases parasites
- ☹️ FAI: matériau non transparent
- ☹️ Incorporation du bore limitée



- Substitution $\text{Al}^{3+}-\text{Ga}^{3+}$
- Diminuer T_f + stries
- ☺️ Voie solide
- ☺️ FAI
- ☹️ Croissance Czochralski de $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:0,5\%\text{Er}, 2,5\%\text{Yb}, 3,3\%\text{Ce}$



Matériaux dopés Er, Yb	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Temps de vie Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
			En continu P _{max} /λ _{laser}	Q-Switch E _{max} /λ _{laser}
Verre (phosphate)	0.8	8 ms/>90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm
Aluminate YAG	11	7.7 ms/55%	30 mW/1645 nm	1.7 mJ/1645 nm
Borate (YCOB, YAB)	2-4	0.3-1.3 ms/90%	1W/1555 nm	0.5 mJ/1555 nm
Vanadate (YVO ₄ , GdVO ₄)	9	2.5 ms/55%	125 mW/1600 nm	0.2 mJ/1600 nm
Silicate (CAS, YSO)	2-4	8 ms/70-80%	20 mW/1555 nm	/

Simondi-Teisseire *et al*, *IEEE J. Quant. Elec.*, 32, 11, 2004 (1996)/Chen *et al*, *IEEE J. Quant. Elec.*, 48, 5, 616 (2012)
 Georgiou *et al*, *Opt. Eng.*, 44, 6, 064202 (2005)/Ryabtsev *et al*, *App. Phys. B*, 108, 2, 283 (2012)
 Tolstik *et al*, *App. Phys. B*, 86, 2, 275 (2006)

- Synthèse de compositions $\text{Ca}_{2(1-x-y-z)}\text{Er}_{2x}\text{Yb}_{2y}\text{Ce}_{2z}\text{Al}_2\text{SiO}_7$ par voie solide
- $x = 0,5 \%$ Er^{3+} , soit $6,20 \cdot 10^{19}$ ions. cm^{-3}
- Taux d'ions Yb^{3+} variable ($y = 0$ à 15%)
- Taux d'ions Ce^{3+} variable ($z = 0$ à $3,33 \%$)

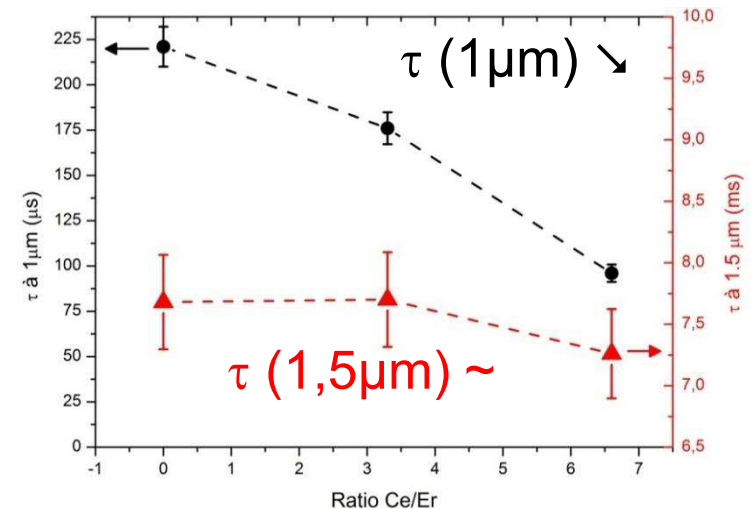
- Estimation du transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Yb}}}{\tau_{\text{Yb}}^0 (\sim 900 \mu\text{s})}$$

τ_{Yb} : temps de vie de Yb^{3+} en présence d'ions Er^{3+} à $1 \mu\text{m}$

τ_{Yb}^0 : temps de vie de Yb^{3+} en l'absence d'ions Er^{3+} à $1 \mu\text{m}$

- Mesures de temps de vie à $1 \mu\text{m}$ et $1,5 \mu\text{m}$



2 compositions optimisées pour le CAS

- ☞ $0,5\% \text{Er}^{3+}$, $2,25\% \text{Yb}^{3+}$, $2,5\% \text{Ce}^{3+}$
- ☞ $0,5\% \text{Er}^{3+}$, $2,5\% \text{Yb}^{3+}$, $3,3\% \text{Ce}^{3+}$

Matériau	Dopage théorique	Préparation de la charge	Conditions de croissance			
			Laboratoire	Germe	V _{corps} (mm.h ⁻¹)	Rotation (tpm)
CALGO:Yb 8 cristaux	5%Yb	1% excès RE ³⁺	LCMCP	⊥ c	0,6	30
					0,3	
					0,1	
	5%Yb	5% excès Ca ²⁺	LCMCP	⊥ c	0,6	12
					0,5	
					0,5	
Non dopé	10% excès Ca ²⁺	FEE	//a	0,7	12	
CALGOS:Yb 1 cristal	5%Yb	Stoechiométrique Ca _{0.75} Sr _{0.25} Gd _{0.95} Yb _{0.05} AlO ₄	LCMCP	⊥ c	0,6	30
CALGO:Er, Yb, Ce 3 cristaux	0,5%Er 7,5-15%Yb 0-3,3%Ce	stoechiométrique	LCMCP, FEE	⊥ c //a	0,4-0,6	12 -30