



Les oxoborates non linéaires $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{R} = (\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Nd})$: croissance cristalline et propriétés optiques

Lucian Gheorghe

► To cite this version:

Lucian Gheorghe. Les oxoborates non linéaires $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{R} = (\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Nd})$: croissance cristalline et propriétés optiques. Physics [physics]. Chimie ParisTech, 2007. English. NNT: . pastel-00003607

HAL Id: pastel-00003607

<https://pastel.hal.science/pastel-00003607>

Submitted on 8 Apr 2008

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

**Les oxoborates non linéaires $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$,
 $R = (Lu, Sc, Nd)$: croissance cristalline et
propriétés optiques**

Présentée par Lucian GHEORGHE

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

Soutenue le 31 mai 2007,

devant le jury composé de :

M. Ariel DE KOZAK	Président
M. Alain MAILLARD	Rapporteur
M. Serban GEORGESCU	Rapporteur
M. Pascal LOISEAU	Examineur
Mme. Gaëlle LUCAS - LECLIN	Examineur
M. Gérard AKA	Directeur de thèse
M. Voicu LUPEI	Directeur de thèse

**Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
et au INFLPR Bucarest**



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) et le Laboratoire de Électronique Quantique de l'État Solide (LEQES). Je voudrais tout d'abord remercier les professeurs Daniel Vivien et Didier Gourier pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire durant mes séjours à Paris.

Je souhaite remercier M. Alain Maillard et M. Serban Georgescu d'avoir jugé ce travail en acceptant d'en être rapporteurs, M. Ariel de Kozak, président de ce jury, ainsi que Mme. Gaëlle Lucas Leclin et M. Pascal Loiseau pour avoir participé au jury.

J'adresse toute ma reconnaissance aux trois personnes qui m'ont encadré durant cette thèse : M. Gérard Aka, M. Pascal Loiseau et M. Voicu Lupei. 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 que scientifiques que techniques, auront été des points très importants de ma formation.

Pour tout ce qu'ils m'ont appris, pour les longues discussions, pour ces trois années de travail dans une réconfortante bonne humeur et pour toutes les preuves d'amitié qu'ils m'ont données, je remercie du fond du coeur M. Gérard Aka et M. Pascal Loiseau.

Je tiens à remercier tous les membres du 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. Je remercie aussi tous les membres du LEQES.

Je remercie Frédérika Auge et toute l'équipe du LOA (ENSTA à Palaiseau) pour m'avoir accueilli et aidé à utiliser le laser femtosecondes du leur laboratoire.

Je remercie aussi Cyrille, mon premier professeur de langue Française.

Bon courage Ke et Arnaud pour le vôtre rédactions !!

Merci enfin à mes parents d'être toujours là pour moi. Et le meilleur pour le fin, merci à ma fille, un sourire de toi et ma vie prend un sens. Merci surtout à ma femme sans qui rien n'aurait été possible.....

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Propriétés de la matrice non linéaire GdCOB	7
A. Caractéristiques physiques et structurales de la matrice GdCOB	9
1. Historique	9
2. Caractéristiques structurales du cristal GdCOB	10
3. Propriétés physiques du monocristal GdCOB	14
a. Propriétés thermiques	14
Comportement à la fusion	14
Dilatation thermique	15
Conductivité thermique	16
b. Domaine de transparence du matériau	16
B. Propriétés non linéaires	17
1. Propriétés d'optique cristalline	18
2. Rappels d'Optique Non Linéaire (ONL)	23
a. Polarisation non linéaire	23
b. Susceptibilités non linéaires	25
c. Mélange d'ondes	26
Interactions à 1 onde : génération du second harmonique	28
Interactions à 2 ondes : généralisation des processus du second ordre	30
d. Accord de phase	31
Type d'accord	32
Tolérance angulaire	34
Accord de phase non critique	37
3. Efficacité non linéaire des borates (relation structure / propriété)	39
4. Angles d'accord de phase pour la Génération de Second Harmonique (GSH) dans le GdCOB	43
a. Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GSH	44
b. Détermination des domaines de longueurs d'onde accessibles en accord de phase non critique	46

5. Evaluation du tenseur d_{ijk} pour la prévision de l'efficacité non linéaire des matériaux	47
a. Présentation du tenseur	47
b. Coefficients non linéaires du GdCOB	48
C. Conclusion du chapitre I	50
D. Bibliographie du chapitre I	52

Chapitre II : Recherche, synthèse et cristallogenèse de nouvelles

compositions de la famille GdCOB	56
A. Critères de sélection de nouveaux matériaux de la famille du GdCOB	57
B. Compositions du type $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc, Lu$)	60
1 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$	61
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	61
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	62
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	66
d - Domaine d'existence des phases	68
2 – Synthèse et caractérisation des solutions solides $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$	69
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	69
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	69
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	72
d - Domaine d'existence des phases	73
C. Croissance cristalline: la méthode de tirage Czochralski	74
1. Principe de la technique	74
2. Déroulement d'un tirage	76
3. Paramètres de la croissance	79
a. Paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage	80
b. Incorporation du dopant	82
D. Cristallogenèse de $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ par la méthode Czochralski	84
1. Conditions d'élaboration	85
2. Analyse élémentaire par la méthode ICP	87
3. Affinement structural par la méthode de Rietveld	88
E. Cristallogenèse de $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ par la méthode Czochralski	93
1. Conditions d'élaboration	93

2. Analyse élémentaire par la méthode ICP	94
3. Affinement structural par la méthode de Rietveld	95
F. Conclusion du chapitre II	100
G. Bibliographie du chapitre II	102

Chapitre III : Propriétés non linéaires des matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc, Lu$)

A. Estimations des propriétés non linéaires des cristaux élaborés	105
1. Caractérisation optique des cristaux	105
2. Détermination des indices de réfraction	106
a. Détails expérimentaux	106
b. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$	108
c. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$	110
d. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$	112
3. Angles d'accord de phase théoriques pour la génération du second harmonique	114
B. Détermination expérimentale de certaines caractéristiques non linéaires	118
1. Mesures des longueurs d'onde converties par GSH en condition de APNC	118
2. Mesures de tolérance angulaire en GSH type I en APNC	124
3. Mesures de rendement de conversion	126
C. GSH intracavité en APNC de l'émission d'un laser saphir-titane continu	127
1. Mesures de tolérance thermique	129
2. Génération de l'émission bleue	131
3. Evaluation des coefficients non linéaires effectifs	134
D. Conclusion du chapitre III	136
E. Bibliographie du chapitre III	138

Chapitre IV : Propriétés optiques et laser des cristaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc, Lu$) dopés néodyme

A. Cristallogenèse de $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$: Nd par la méthode Czochralski	142
1. Elaboration des cristaux	142
2. Propriétés non linéaires des cristaux élaborés	144
B. Rappels sur les propriétés optiques des lanthanides	146
1. Propriétés optiques des ions lanthanide	146

a. Règles de sélection	148
2. Absorption	149
a. Généralités	149
b. Dispositifs expérimentaux	150
3. Fluorescence	150
a. Généralités	150
b. Dispositifs expérimentaux	152
Spectres de fluorescence	152
Déclins de fluorescence	153
C. Propriétés d'absorption du néodyme dans les matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	154
1. Spectres en lumière polarisée à température ambiante	154
2. Spectres d'absorption à basse température	157
D. Propriétés d'émission du néodyme dans les matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	158
1. Spectres d'émission en lumière polarisée à température ambiante	158
2. Temps de vie radiatif expérimental	163
E. Propriétés laser des cristaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés néodyme	164
1. Principe de fonctionnement d'un laser et paramètres laser	164
2. Etude de l'émission laser vers 936nm	171
3. Etude de l'émission laser vers 1061nm	175
Tests laser en pompage saphir dopé au titane	176
F. Conclusion du chapitre IV	179
G. Bibliographie du chapitre IV	181

Conclusion et perspectives **183**

Annexes **188**

Annexe 1: Susceptibilités non linéaires - propriétés de symétrie	189
Annexe 2: Méthode d'affinement structural Rietveld	191
Annexe 3: Formules de calcul des angles d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH dans le GdCOB ($n_x < n_y < n_z$)	193
Annexe 4: Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation	194

Introduction

Depuis la découverte du premier laser par Maiman en 1960 [1], les applications des lasers se sont considérablement développées et popularisées [2]. Ainsi ces faisceaux de lumière cohérente sont-ils utilisés dans des domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, le spectacle, la chirurgie et la médecine [3], l'usinage [4-6], les télécommunications [7], l'affichage [8, 9], le stockage optique de l'information, la photolithographie [10], 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 [2]. Par exemple, une longueur d'onde courte est recherchée pour augmenter la densité d'information stockée sur les disques enregistrables. C'est pourquoi une diode laser infrarouge est utilisée pour les CD (compact disc), une diode laser rouge pour les DVD (digital video disc) et une diode bleue pour les DVR (digital video recorder), classés par ordre de capacité croissante [11, 12]. Une longueur d'onde élevée peut aussi se révéler utile : par exemple, les traitements médicaux utilisent des sources laser de longueurs d'ondes voisines de $2\mu\text{m}$ et $2,9\mu\text{m}$ dont le rayonnement est fortement absorbé par l'eau contenue dans les cellules [3]. Parallèlement un fort intérêt se porte actuellement sur les lasers dits accordables, c'est-à-dire ceux dont la longueur d'onde d'émission peut être modulée à la demande, dans une large gamme. Certains dispositifs laser sont, en outre, capables de produire des impulsions ultra brèves.

Parmi les dispositifs laser connus, deux types de système sont aujourd'hui préférés, ce sont les diodes laser et les lasers solides, car ils sont compacts, fiables et ont un rendement énergétique élevé [13 - 15]. Les lasers solides offrent, de plus, la possibilité de modifier la longueur d'onde d'émission en changeant l'ion activateur. Les diodes laser, de moins bonne qualité spectrale, peuvent servir de source de pompage aux lasers solides. Ainsi les diodes AlGaAs, qui émettent autour de 808 nm, sont-elles utilisées pour le pompage des matériaux dopés par l'ion Nd^{3+} , qui génèrent une émission laser autour de $1\mu\text{m}$.

Cependant, il n'existe quasiment pas de lasers solides d'utilisation commode susceptibles d'émettre dans le domaine du visible mis à part quelques rares exemples de lasers solides dopés par l'ion praséodyme [2]. Les cas de lasers solides accordables (susceptibles de couvrir un certain domaine spectral de façon continue) sont limités à l'alexandrite ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$), la forstérite ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$) ou le LiSAF:Cr (quelques dizaines de nanomètres) et au laser à saphir dopé au titane (une centaine de nanomètres) [16].

Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est en fait apparue très peu de temps après la démonstration de l'effet laser. En 1961, Franken met en évidence le premier effet d'optique non linéaire. A l'aide d'un monocristal de quartz, il réussit à produire le second harmonique de l'émission laser du rubis [17]. Un cristal non linéaire permet de réaliser la somme ou la différence de fréquences produites par des 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. Pour le domaine du visible et plus particulièrement celui du bleu et du violet, la réalisation de dispositifs compacts et fiables devrait ouvrir la voie à des systèmes de stockage de l'information sur CD-ROM ou DVD avec des capacités supérieures à celles obtenues actuellement. De plus ce domaine de longueurs d'onde peut être utilisé pour de nombreuses applications médicales [3].

Plusieurs matériaux non linéaires ont été découverts et développés pour la conversion de fréquence, tels que KTP (KTiOPO_4), LBO (LiB_3O_5), β -BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), KNbO_3 , etc... Ces cristaux non linéaires doivent satisfaire certaines conditions liant polarisation et orientation, appelées conditions d'accord de phase, pour être efficaces à une longueur d'onde ou fréquence donnée. Tous ces composés présentent donc des propriétés non linéaires intrinsèques, spécifiques, liées à leur composition et à leur structure. Pour augmenter la plage spectrale déjà accessible, plusieurs solutions existent:

- le choix de nouveaux matériaux, après réflexion sur la relation entre structures et propriétés non linéaires,
- adopter des configurations d'accord de phase pour lesquelles l'orientation n'est souvent pas très simple à obtenir,
- concilier les deux points précédents en sélectionnant des cristaux (généralement nouveaux) ayant des propriétés non linéaires autorisant la conversion de fréquence selon les axes cristallographiques du cristal. Jusqu'à présent, ce type d'accord de phase, dit non critique, est obtenu suivant différents schémas, dont l'exemple le plus courant est le cristal LBO maintenu à 149°C : il est alors capable de convertir l'émission laser à 1064 nm d'un cristal YAG : Nd^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Nd^{3+}).

Depuis la découverte des propriétés non linéaires d'une nouvelle famille d'oxoborates de calcium et de terre rare $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (avec $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$), de nouvelles perspectives se sont ouvertes vers une étude des propriétés non linéaires en fonction de la composition. Jusqu'à maintenant, les études menées sur GdCOB et YCOB ont permis :

- de développer un procédé de cristallogénèse de ces cristaux
- de mettre en évidence leurs propriétés de conversion de fréquence sur un large domaine de fréquence.

Cette famille d'oxoborates comporte de nombreux autres membres. En particulier, la substitution cationique partielle ou totale de ces composés pourrait conduire à la modification de certaines propriétés intervenant dans la mise en oeuvre de leur non linéarité (efficacité non linéaire, indices de réfraction, configuration d'accord de phase), ce qui conduit à de nouveaux cristaux non linéaires. En effet, après avoir exploré diverses solutions pour l'émission laser bleue, nous avons pris le parti d'effectuer un changement de composition de ces phases. Nous souhaitons ainsi affranchir les dispositifs miniaturisables de tous systèmes de refroidissement ou de chauffage tout en simplifiant les opérations préalables d'orientation des cristaux.

Ce travail de thèse s'inscrit ainsi dans le cadre d'une étude de la relation structure - propriétés au sein de cette famille d'oxoborates, en recherchant de nouvelles matrices mixtes $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$). Nous avons donc fait le choix d'exploiter cette variété de compositions pour réaliser la conversion de fréquence en accord de phase non critique (à température ambiante) de longueurs d'onde spécifiques. Notre choix s'est alors porté sur l'émission du laser Saphir : Titane ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$) accordable dans la plage spectrale 700 - 980nm et également sur des matrices laser dopées au néodyme appartenant à la famille LnCOB qui émettent aux longueurs d'onde autour de 936 et 1060nm.

Le premier chapitre sera consacré à un rappel général sur la structure et les propriétés d'usage de GdCOB . Puis, nous rappellerons sommairement les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes d'optique non linéaire afin de mieux expliciter notre démarche et les choix que nous avons faits pour mener à bien ce travail de thèse.

Le deuxième chapitre permettra la sélection de nouvelles matrices à travers différentes substitutions cationiques s'articulant autour de deux axes de recherche:

- l'élargissement de la plage spectrale d'utilisation du matériau,
- permettre l'accord de phase non critique (APNC), ce qui faciliterait l'orientation des cristaux, augmenterait leur tolérance angulaire et diminuerait la divergence du faisceau dans les cristaux. La synthèse des matrices mixtes $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}$ ou Lu) sera

tout d'abord réalisée sous forme pulvérulente. Leurs caractérisations nous permettront d'évaluer l'existence des solutions solides envisagées. Dans la seconde partie de ce chapitre, la faisabilité de la cristallogenèse par la méthode de tirage Czochralski des matériaux non linéaires sélectionnés sera testée. Nous avons limité notre champ d'investigation aux cristaux qui peuvent être élaborés par la technique Czochralski, qui permet d'obtenir rapidement des cristaux de grande dimension et de très bonne qualité optique.

Dans le troisième chapitre nous exposerons l'ensemble des caractérisations auxquelles nous avons eu recours pour juger de la qualité et des propriétés non linéaires des cristaux élaborés. Nous mettrons ainsi en évidence des systèmes lasers émettant dans le bleu basés sur des matériaux laser infrarouge déjà commercialisés associés à nos nouvelles matrices non linéaires. Les tests laser de doublage de fréquence intracavité de nos matériaux, en accord de phase non critique, de l'émission d'un laser saphir-titane continu seront présentés.

Enfin, nous consacrerons le chapitre IV, à l'étude des matrices $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}$ ou Lu) dopées par l'ion néodyme. Au début de ce chapitre seront présentées les croissances cristallines par la méthode Czochralski des ces matrices et leurs propriétés non linéaires. Ensuite, nous étudierons les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission des cristaux $\text{Gd}_{1-x-y}\text{R}_x\text{Nd}_y\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ obtenus et nous déduirons les valeurs de plusieurs paramètres qui permettront de caractériser le comportement de ces matériaux en tant qu'émetteurs laser. Nous qualifierons la capacité de ces cristaux à accomplir l'autodoublage de fréquence de l'émission laser infrarouge des ions Nd^{3+} dans les matrices $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ dopées. Enfin, nous décrirons les premiers tests laser que nous avons pu réaliser vers 1060nm.

Bibliographie

- [1] T.H. Maiman
"Stimulated optical radiation in ruby"
Nature, 187 493-494 (1960)
- [2] F. Mougel
"Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $\text{Ca}_4\text{TRO}(\text{BO}_3)_3$ – Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser"
Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1999)
- [3] R. Ignatius, M. Ignatius
"Diode sources make cancer treatments cost effective"
Laser Focus World 34(7) 139-143 (1998)
- [4] *"Industrial laser Review: Laser solutions for manufacturing"*
Laser Focus World 34(9) (1998)
- [5] B. Craig
"Ultrafast pulses promise better processing of fine structures"
Laser Focus World 34(9) 79-88 (1998)
- [6] E. Wiener Avnear
"Laser micromachining creates precise 3-D structures"
Laser Focus World 34(11) 105-112 (1998)
- [7] J.W. Scott
"Vertical cavity lasers facilitate gigabit communications"
Laser Focus World 34(10) 75-78 (1998)
- [8] D. Hargis, A. Earman
"Diode pumped microlasers promise portable projectors"
Laser Focus World 34(5) 243-251 (1998)
- [9] D. Hargis, A. Earman
"Lasers replace conventional technology in display designs"
Laser Focus World 34(7) 145-149 (1998)
- [10] R.D. Mead, C.I. Miyake
"Lithography offers market for UV solid state lasers"
Laser Focus World 34 (1) 113-120 (1998)
- [11] E. Molva
"Une histoire de diode bleue"
Photoniques N°1 28-35 (2001)

[12] L. Poupinet, B. Hyot, B. Béchevet
"Dans la famille DVD, je voudrais..."
Photoniques N°3 37- 40 (2001)

[13] S. G. Anderson
"Review and forecast of the laser markets Part I: Non diode laser"
Laser Focus World january 88-110 (2001)

[14] R. V. Steele
"Review and forecast of the laser markets Part II: Diode laser"
Laser Focus World february 84-99 (2001)

[15] S. J. Matthews
"Light from crystals"
Laser Focus World November 115-122 (2001)

[16] E.J. Lerner
"Tunable lasers cover the spectrum"
Laser Focus World 34(10) 143-152 (1998)

[17] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich
"Generation of optical harmonics"
Phys. Rev. Lett. 7 118-119 (1961).

Chapitre I : Propriétés de la matrice non linéaire GdCOB

A. Caractéristiques physiques et structurales de la matrice GdCOB	9
1. Historique	9
2. Caractéristiques structurales du cristal GdCOB	10
3. Propriétés physiques du monocristal GdCOB	14
a. Propriétés thermiques	14
Comportement à la fusion	14
Dilatation thermique	15
Conductivité thermique	16
b. Domaine de transparence du matériau	16
B. Propriétés non linéaires	17
1. Propriétés d'optique cristalline	18
2. Rappels d'Optique Non Linéaire (ONL)	23
a. Polarisation non linéaire	23
b. Susceptibilités non linéaires	25
c. Mélange d'ondes	26
Interactions à 1 onde : génération du second harmonique	28
Interactions à 2 ondes : généralisation des processus du second ordre	30
d. Accord de phase	31
Type d'accord	32
Tolérance angulaire	34
Accord de phase non critique	37
3. Efficacité non linéaire des borates (relation structure / propriété)	39
4. Angles d'accord de phase pour la Génération de Second Harmonique (GSH) dans le GdCOB	43
a. Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GSH	44
b. Détermination des domaines de longueurs d'onde accessibles en accord de phase non critique	46
5. Evaluation du tenseur d_{ijk} pour la prévision de l'efficacité non linéaire des matériaux	47
a. Présentation du tenseur	47

b. Coefficients non linéaires du GdCOB	48
C. Conclusion du chapitre I	50
D. Bibliographie du chapitre I	52

I.A. Caractéristiques physiques et structurales de la matrice GdCOB

I.A.1. Historique

L'histoire de la famille du GdCOB débute le jour où T. N. Khamaganova et al. [1] tentent de préparer dans un flux d'oxyde de plomb le composé $\text{Sm}_2\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_4$ à partir des oxydes simples. Contre toute attente, les cristaux obtenus par refroidissement de ce bain ont pour formule brute $\text{Sm}_2\text{Ca}_8\text{O}_2(\text{BO}_3)_6$ (SmCOB). Puis il est montré que la phase existe pour d'autres lanthanides par Norrestam et al [2]. Ils démontrent que la phase $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ existe avec $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ et Y^{3+} . La détermination structurale est réalisée sur la phase au samarium à partir d'un monocristal obtenu par flux. Tous ces composés sont présentés comme ayant une fusion congruente. Ce point est fondamental car il implique que ces phases peuvent être synthétisées sous forme de monocristaux de taille importante par la technique Czochralski. Cependant, il n'est pas fait mention de cette technique de synthèse. Enfin, Ilyukhin et Dzhurinskii publient la structure des phases au gadolinium, au terbium et au lutécium [3] qui confirme les résultats précédents sur SmCOB (groupe d'espace Cm).

Les publications suivantes vont traiter des propriétés spectroscopiques de ces phases élaborées sous forme pulvérulente et dopées soit par des ions lanthanides luminescents comme le terbium (Tb^{3+}), le cérium (Ce^{3+}) [4] ou le dysprosium (Dy^{3+}), soit par des éléments de transition comme le manganèse (Mn^{2+}) [5].

Suite à ces études, de nombreux critères suggéraient que ces phases étaient potentiellement intéressantes pour l'optique non linéaire: (i) la présence de groupements borates, (ii) une structure non centrosymétrique, (iii) une fusion congruente, etc...

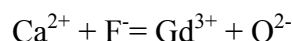
Les études entreprises à l'ENSCP au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (actuellement Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris) ont confirmé la fusion congruente de la phase $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) et mis en évidence la possibilité de croissance par la technique Czochralski de monocristaux de grandes dimensions (typiquement 25 mm de diamètre sur 80 mm de longueur). D'autre part, les propriétés non linéaires ont pu être mises en évidence pour la première fois. Ces études ont conduit en 1995 au dépôt d'un brevet avec la société Crismatec sur le GdCOB et les autres composés de la même famille, YCOB, LaCOB et LuCOB [6]. Le brevet mentionne également la possibilité de doper ces matrices hôtes avec des ions néodyme afin de réaliser des cristaux laser, voire des cristaux autodoubleurs.

La phase GdCOB est alors étudiée pour ses propriétés de doubleur de fréquence [7,8], de matrice laser au néodyme et d'autodoubleur de fréquence émettant dans le vert à 531nm [9]. Une émission laser bleue a été également obtenue à 465 nm par autosomme de fréquence dans le GdCOB substitué au néodyme [10].

La famille d'oxoborates de calcium et de gadolinium comporte de nombreux autres membres. En particulier, le gadolinium ou le calcium peuvent être substitués partiellement ou totalement par d'autres ions, ce qui conduit à de nouveaux cristaux non linéaires, donc à de nouvelles performances (efficacité non linéaire, indices de réfraction, configuration d'accord de phase). Ceci est l'axe principal de nos recherches.

I.A.2. Caractéristiques structurales du cristal GdCOB

La structure type des oxoborates $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ s'apparente au fluoroborate $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ et dérive de la fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ [2]. On peut en effet considérer qu'il s'agit d'une substitution, d'une part, des groupements phosphates par des borates, et, d'autre part, des ions Ca^{2+} et F^- par les ions Gd^{3+} et O^{2-} suivant la relation :



Le groupe d'espace du GdCOB est monoclinique de type Cm avec deux unités formulaires ($Z = 2$) par maille. Il est non centrosymétrique, le seul élément de symétrie est un miroir m, perpendiculaire à l'axe b de la maille, dans lequel se trouvent les sites Gd^{3+} (symétrie ponctuelle C_s). Les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau 1 [11]. Ces valeurs ont été obtenues à partir du diagramme indexé de diffraction des rayons X sur poudre d'un monocristal broyé de GdCOB (Figure 1).

Tableau 1: Paramètres de maille du monocristal de GdCOB.

Cristal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å³)
GdCOB	8,0967(4)	16,0174(7)	3,5584(1)	101,265(4)	452,6(4)

Pour la diffraction des rayons X sur poudre, l'appareil utilisé a été un diffractomètre Siemens D5000 à monochromateur secondaire en montage réflexion Bragg - Brentano. La radiation est celle d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,78897\text{\AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,79285\text{\AA}$). L'acquisition du diffractogramme a été faite par pas de $0,01^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 10 secondes.

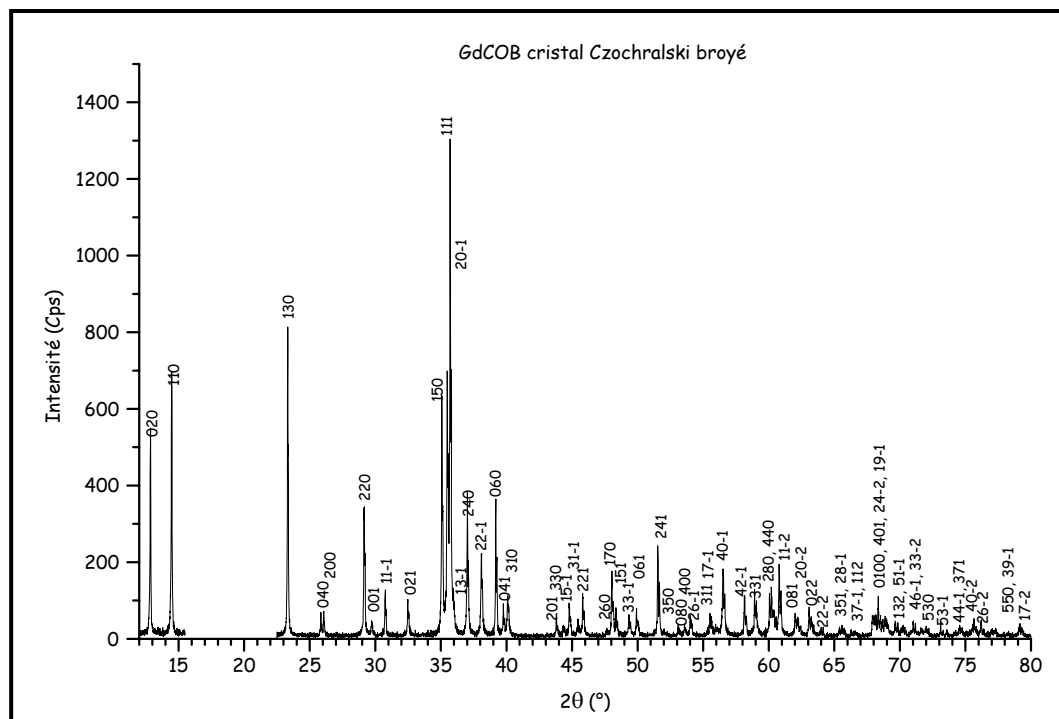


Figure 1: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un monocristal broyé de GdCOB.

La structure GdCOB comprend un type de site pour l'ion gadolinium et deux sites différents pour l'ion calcium, Ca(1) et Ca(2). Les polyèdres de coordination des trois cations, formés par les ions oxygène en position de proches voisins, sont des octaèdres distordus. Les ions calcium en site 2 possèdent également deux ions oxygène voisins supplémentaires, dont les distances au cation sont nettement plus longues que les six autres: nous dirons à son égard qu'il est en coordinence 6+2. Parmi les liaisons gadolinium – oxygène, deux d'entre elles mettent en jeu des ions oxygène qui ne participent pas aux groupements borates. Ces deux liaisons sont contenues dans le plan défini par les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$. Ceci explique pourquoi les paramètres a et c sont nettement plus sensibles que le paramètre b aux variations du rayon ionique de la terre rare [2].

Les premières études structurales sur les phases $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Lu) [3] ont été réalisées sur des cristaux élaborés par flux ou par refroidissement lent de la phase. Elles ont montré un relatif désordre structural (défauts d'anti-site) entre les sites du calcium et de la terre rare (Ln), d'autant plus marqué que celle-ci avait un petit rayon ionique. Dans le cas du GdCOB un désordre statistique 0,86 Gd + 0,14 Ca sur le site du gadolinium est signalé [3]. L'affinement structural du GdCOB sur des monocristaux réalisés par la technique Czochralski a été réalisé sur des échantillons taillés sous la forme de sphères de quelques dixièmes de millimètres [11]. Il a alors été trouvé que le désordre structural du GdCOB

préparé par tirage Czochralski était inférieur à 3%. Cette valeur, beaucoup plus faible que celle publiée par Ilyukhin et Dzhurinskii, peut être attribuée à la méthode de cristallogenèse employée. Par ailleurs ce faible désordre structural ne concerne que les sites du Gd et du calcium Ca(1). Les ions Gd^{3+} , sauf précision contraire, seront supposés occuper le site de l'ion trivalent. Dans cette structure, ils sont situés aux quatre sommets de la maille et au centre des faces normales à l'axe c. Les ions Gd^{3+} sont donc alignés le long de l'axe c, séparés par de courtes distances (3,5 Å). Chaque chaîne ainsi formée est séparée d'une distance de $\frac{b}{2}$ et les transferts d'énergie sont unidimensionnels au sein d'une même chaîne [12]. Ceci explique pourquoi les interactions entre ions Gd^{3+} sont fortes le long de ces chaînes [4,5]. W. Shaik et al. [5] mesurent une probabilité de transfert d'énergie entre les ions de Gd^{3+} au sein d'une même chaîne très élevée ($2.10^{11} s^{-1}$).

La structure de GdCOB contient aussi des groupements BO_3 qui assurent les liaisons entre les cations via ses oxygènes. Les groupements borates sont triangulaires et isolés dans la matrice. Ils forment des chaînes en "zigzag" selon b. La distance B - O vaut environ 1,38Å. Un dessin de la maille et des polyèdres de coordination est donné sur la figure 2. Les distances entre cations et oxygène pour la structure GdCOB sont données dans le tableau 2. Les coordonnées des atomes pour le GdCOB [13] sont données dans le tableau 3.

Tableau 2: Distances cation - oxygène (Å) dans le GdCOB.

Site Gd		Site Ca(1)		Site Ca(2)	
Gd-O(1):	2,250(6)	Ca(1)-O(1):	2,323(4)	Ca(2)-O(2):	2,331(5)
Gd-O(1):	2,257(5)	Ca(1)-O(3):	2,327(4)	Ca(2)-O(4):	2,331(4)
Gd-O(6):	2,351(7)	Ca(1)-O(5):	2,345(5)	Ca(2)-O(4):	2,355(5)
Gd-O(4):	2,394(5)	Ca(1)-O(2):	2,356(4)	Ca(2)-O(5):	2,470(5)
Gd-O(4):	2,394(5)	Ca(1)-O(3):	2,371(5)	Ca(2)-O(3):	2,476(5)
Gd-O(6):	2,448(6)	Ca(1)-O(2):	2,374(5)	Ca(2)-O(5):	2,635(4)
				Ca(2)-O(5):	2,844(4)
				Ca(2)-O(6):	2,944(2)

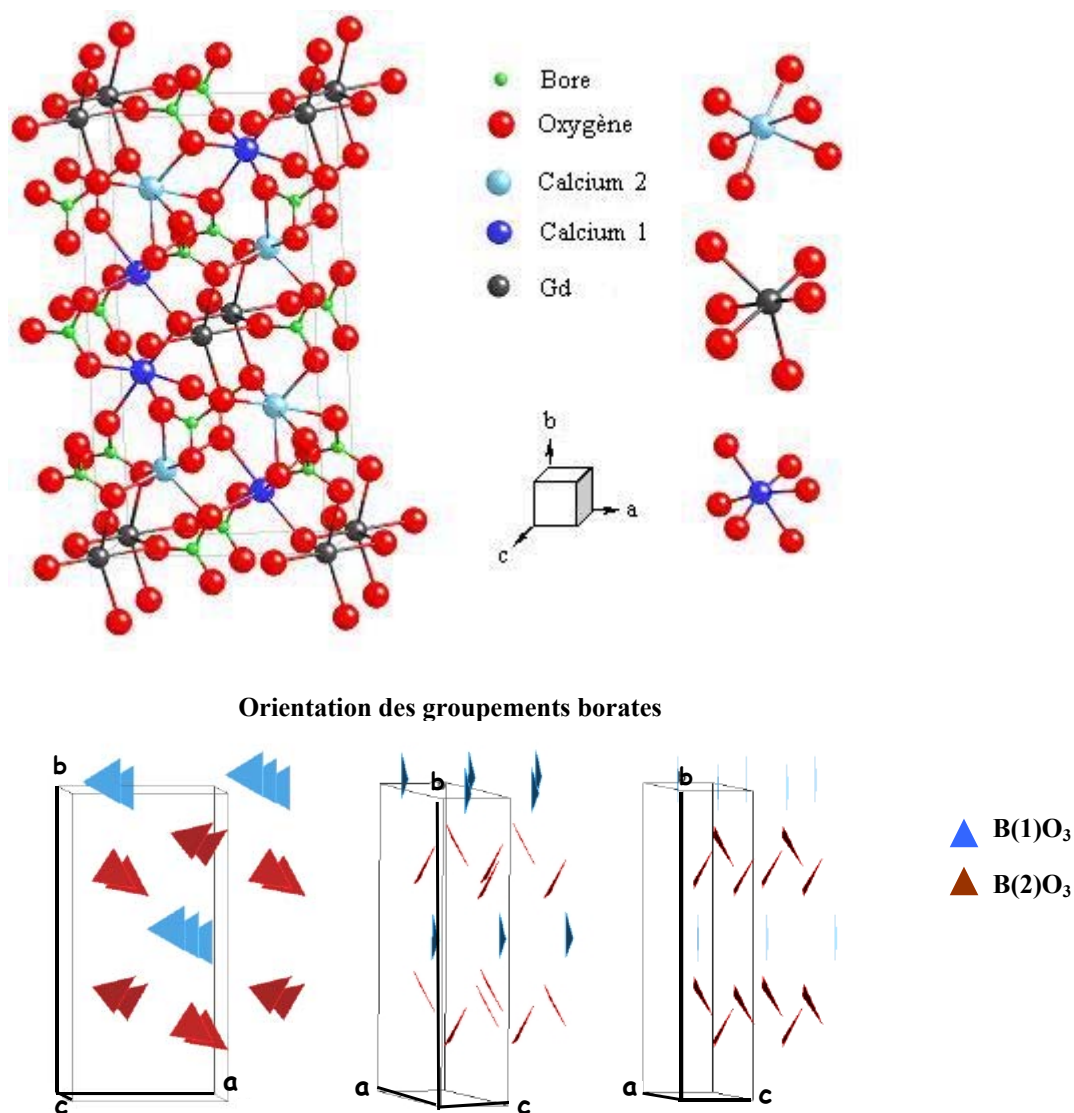


Figure 2: Schéma de la structure GdCOB, des sites cationiques et des groupements borates.

Tableau 3: Coordonnées atomiques d'un cristal de GdCOB obtenu par la technique Czochralski

atome	Position de Wyckoff groupe Cm	Coordonnées atomiques		
		x	y	z
Gd	2a	0	0	0
Ca(1)	4b	0,1415(1)	0,3873(1)	0,3263(3)
Ca(2)	4b	0,2618(1)	0,1816(1)	0,6521(3)
O(1)	2a	0,8259(7)	0	0,4212(17)
O(2)	4b	0,4611(5)	-0,0746(3)	0,7490(12)
O(3)	4b	0,7925(5)	0,1724(3)	-0,1146(13)
O(4)	4b	0,0862(5)	0,1430(3)	0,0781(12)
O(5)	4b	0,9690(5)	0,2684(3)	0,2773(13)
O(6)	2a	0,2024(8)	0	0,6087(20)
B(1)	2a	0,3762(9)	0	0,7011(21)
B(2)	4b	0,9491(6)	0,1944(4)	0,0819(15)

I.A.3. Propriétés physiques du monocristal GdCOB

Avant d'aborder spécifiquement les propriétés optiques de matériau GdCOB, nous allons décrire dans cette partie quelques propriétés physiques de ce composé non dopé. Nous présenterons les propriétés thermiques (tout particulièrement la température de fusion et le comportement à la fusion, les propriétés de dilatation et la conductivité thermique) puis nous étudierons le domaine de transparence de ce type de cristal.

a. Propriétés thermiques

Comportement à la fusion

Comme il a été signalé dans le bref rappel historique, ce composé est décrit comme étant à fusion congruente [2]. Si on se base sur la définition de la fusion congruente qui stipule qu'il n'y a pas de décomposition du composé lors de sa fusion, cela se traduit par un diagramme de diffraction des rayons X inchangé pour la phase frittée et la phase fondue recristallisée. C'est bien ce qu'on observe [11].

Cependant il faut savoir que la diffraction des rayons X n'est pas la méthode de choix pour étudier la pureté d'une phase puisqu'une impureté peut être présente jusqu'à des teneurs de 5% sans être décelable par cette méthode. Par conséquent, une autre méthode est employée habituellement: l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). En effet lorsque l'on réalise des cycles montée - descente en température, on ne doit observer que les pics liés à la fusion et à la cristallisation du matériau.

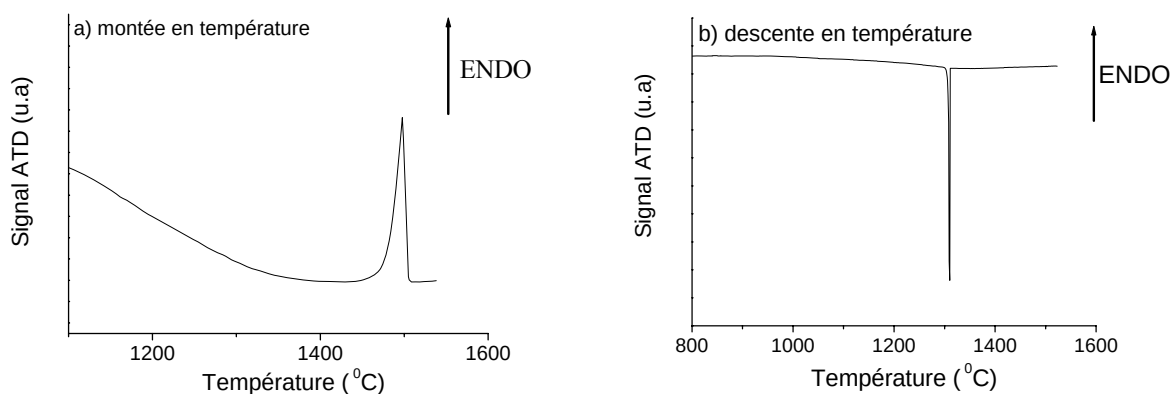


Figure 3: Analyse thermique différentielle de GdCOB

Ces études ont été faites sur des échantillons de GdCOB synthétisés par réaction à l'état solide et aussi sur des morceaux de monocristaux de GdCOB [11]. Les diagrammes de diffraction des rayons X ne montrent aucune différence avant fusion ou après recristallisation de la phase GdCOB. L'analyse thermique différentielle (Figure 3) présente uniquement un pic de fusion à la montée en température et un pic de cristallisation lors du refroidissement. On peut déduire que sa fusion est bien congruente. La température de fusion est de $1480 \pm 5^\circ\text{C}$.

Dilatation thermique

La dilatation thermique des cristaux de GdCOB, élaborés par la méthode Czochralski, a été évaluée par F. Mougel [11] à l'aide de deux méthodes: la dilatométrie sur monocristal de GdCOB et la diffraction des rayons X en température sur des monocristaux broyés. Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés de 20°C à 1100°C par pas de 40°C . Ils ne présentent que les pics de la phase GdCOB quelle que soit la température. Une légère anomalie est détectée à partir de 900°C [11]. Les coefficients de dilatation thermique α_p selon la direction cristallographique $\vec{p}$ ($p = a, b, c$) ont été mesurés sur des échantillons chauffés jusqu'à 1000°C à $20^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Les courbes montrent aussi un très léger changement de pente à partir de 850°C [11]. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont donc cohérents et donnés dans le tableau 4.

Tableau 4: Coefficients de dilatation thermique de GdCOB déterminés par les méthodes: (1) diffraction des rayons X (2) dilatométrie suivant les axes cristallographiques a, b, et c

Cristal	$\alpha_a (\times 10^6 \text{ K}^{-1})$	$\alpha_b (\times 10^6 \text{ K}^{-1})$	$\alpha_c (\times 10^6 \text{ K}^{-1})$
(1)	11,1(1) ($T < 860^\circ\text{C}$)	8,3(2) ($T < 860^\circ\text{C}$)	15,0(2) ($T < 860^\circ\text{C}$)
GdCOB	17,0(4) ($T > 860^\circ\text{C}$)	13,3(3) ($T > 860^\circ\text{C}$)	21,0(7) ($T > 860^\circ\text{C}$)
(2)	10,2	8,3	14,3

Les coefficients de dilatation selon les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ sont plus élevées que le coefficient de dilatation selon la direction $\vec{b}$.

Conductivité thermique

Une méthode dérivée de la technique de Cowan [14] montre que la conductivité thermique dans GdCOB [11] est moyenne (Tableau 5). Elle est de l'ordre de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ suivant les axes X et Z et de $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ selon Y. Les gradients thermiques restent donc assez faibles. Comme la plupart des borates, ces LnCOB sont moins bons conducteurs thermiques que le YAG (Tableau 5) mais davantage (3 à 4 fois) que les verres.

Tableau 5: Conductivité thermique de matériaux non linéaires, de matériaux laser et de verres couramment employés.

Matériaux		Conductivité Thermique $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Non linéaire	GdCOB [13]	$k_x = 2,18$ (à 18°C)
		$k_y = 1,32$ (à 18°C)
		$k_z = 2,40$ (à 18°C)
	YCOB [11]	2
	BBO [15]	1,6 // c
		$1,2 \pm c$
	LBO [15]	3,5
Laser	KTP [15]	2 // a
		3 // b
		3,3 // c
Laser	YVO4 [16, 17]	5,2
	YAG [16, 17]	11,1
Verre	Phosphate (Kigre) [18, 19]	0,8

b. Domaine de transparence du matériau

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

La courbe de transmission a été enregistré avec un spectrophotomètre double faisceau ultraviolet - visible - proche infrarouge Cary 5E (Varian) [11] sur un échantillon de monocristal de GdCOB de 6 mm d'épaisseur. Le spectre de transmission est donné dans la figure 4.

Nous utiliserons les interactions entre deux puis trois ondes électromagnétiques pour expliquer les principaux processus non linéaires. Puis, les conditions et les configurations d'accord de phase impliquées dans ces phénomènes seront détaillées par type et par "propriétés caractéristiques", telles que l'acceptance angulaire du milieu, qui seront définies. L'accord de phase non critique choisi dans le cadre de cette étude sera développé plus avant.

A partir de ces considérations, nous évaluerons l'efficacité non linéaire des borates afin de positionner sommairement les cristaux GdCOB parmi les cristaux non linéaires usuels.

Enfin, nous terminerons ce chapitre sur les propriétés du second ordre et du troisième ordre du GdCOB, telles que les accords de phase qu'il permet et ses coefficients d'efficacité non linéaire.

I. B. 1. Propriétés d'optique cristalline

L'emploi des cristaux GdCOB en optique non linéaire nécessite une orientation cristalline particulière, comme nous le verrons plus loin (§B.2). Pour ce faire, nous utilisons une méthode optique mettant en jeu certaines propriétés interférentielles. Pour comprendre ces propriétés et leur utilité pour l'orientation cristalline, il nous faut définir d'abord les différents types de cristaux, sachant que les cristaux GdCOB étudiés sont de nature biaxe négative.

La cristallinité confère à un matériau des propriétés optiques particulières. Dans un premier temps, deux types de cristaux sont à différencier:

- *les cristaux opaques* (exemples: Si, Ge), dont l'orientation est obtenue par diffraction des rayons X (selon la méthode de Laüe, par exemple) en s'aidant de repères physiques (faces, clivages, figures de corrosion, macles, etc...).

- *les cristaux transparents*, qui peuvent être orientés par diffraction des rayons X ou, au moins partiellement, en utilisant une méthode optique, *i.e.* des phénomènes interférentiels. Dans ce dernier cas, trois groupes de cristaux sont à distinguer : les cristaux isotropes et les cristaux anisotropes parmi lesquels nous distinguons deux familles, les uniaxes et les biaxes.

L'utilisation d'un conoscope de "Des Cloiseaux" permet alors de repérer la direction des axes optiques, en étudiant une lame du cristal en lumière polarisée, monochromatique et convergente [20, 21]. Pour comprendre cette méthode d'orientation, nous allons développer plus avant les notions de cristal "uniaxe" et "biaxe". L'anisotropie diélectrique du milieu rend

les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes [20]. Cette anisotropie est mise à profit pour caractériser leurs propriétés cristallines et optiques.

Le vecteur de déplacement électrique $\vec{D}$ est lié au champ électrique $\vec{E}$ par un tenseur d'ordre 2, ϵ_{ij} . Quelle que soit la symétrie, ϵ_{ij} est toujours diagonalisable dans un repère spatial orthogonal, appelé repère cristallographique. Les valeurs propres de ce tenseur sont ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z .

Au sein du trièdre cristallographique (X, Y, Z), la direction de propagation d'une onde est décrite par les angles (θ, ϕ) (Figure 5). Par la suite, nous utiliserons toujours ce repère.

Comme nous le verrons plus tard, les équations de Maxwell aboutissent à l'équation de Fresnel (Eq. 29, page 33), quadratique en n^2 . Cette dernière associe à chaque direction de propagation $\vec{s}$, deux valeurs d'indice et par conséquent deux vitesses de propagation. Lorsque deux ondes se propagent selon une même direction, elles peuvent avoir des polarisations et des vitesses différentes. De simples considérations géométriques montrent que les deux polarisations sont orthogonales entre elles (Figure 6).

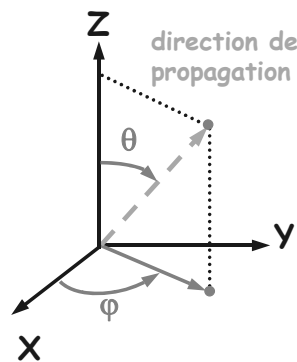


Figure 5: Définition des angles θ, ϕ dans un repère cristallographique X, Y, Z.

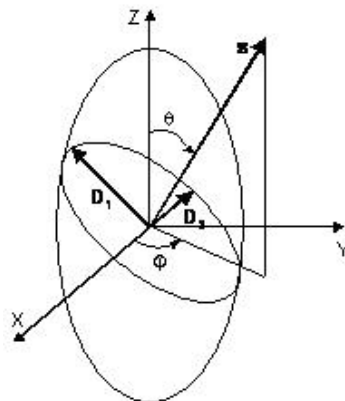


Figure 6: Repère cristallographique et ellipsoïde des indices d'un milieu anisotrope.

En vérifiant l'équation 1, les composantes de l'amplitude du vecteur de déplacement électrique décrivent l'ellipsoïde des indices du cristal :

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Le plan normal à $\vec{s}$ passant par l'origine de l'ellipsoïde coupe ce dernier suivant une ellipse dont les demi axes donnent les directions de vibration de $\vec{D}$, ainsi que les vitesses de propagation correspondantes (Figure 6). Ces deux demi axes, orthogonaux entre eux et avec la direction de propagation, forment un trièdre orthogonal.

La nature de l'ellipsoïde et le nombre de plans le coupant selon un cercle définissent les trois groupes de cristaux. Les normales à ces plans particuliers correspondent alors aux directions de propagation selon lesquelles aucune polarisation n'est privilégiée. Ces directions sont celles des axes optiques du matériau selon lesquels il paraît isotrope.

Groupe (I): cristaux isotropes

De même que les corps amorphes, ces cristaux (exemple : CaF_2 , la fluorine) n'ont qu'un indice optique n . Leur ellipsoïde des indices est une sphère, pour laquelle il existe une infinité d'axes propres égaux. Les trois directions cristallographiques sont équivalentes et orthogonales. Il s'agit des groupes cubiques, où les composantes diélectriques sont toutes égales ($\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$).

Groupe (II): cristaux uniaxes

Ces cristaux possèdent un axe optique et deux indices optiques différents n_p et n_g ($n_p < n_g$). La résolution de l'équation de Fresnel (Eq. 34) montre que les surfaces d'indice de réfraction forment des ellipsoïdes de révolution, dont deux des trois axes principaux sont égaux. Les composantes diélectriques suivent alors les relations : $\epsilon_x = \epsilon_y$ et $\epsilon_y \neq \epsilon_z$. Par convention, l'axe cristallographique Z est confondu avec l'axe optique (Figure 7).

Les systèmes cristallins présentant ce phénomène de biréfringence sont ceux qui comprennent les axes de symétrie d'ordre 3, 4 ou 6, tels que les systèmes rhomboédriques (3), quadratiques (4) et hexagonaux (6).

Le plan principal est le plan contenant à la fois l'axe optique et le vecteur de propagation de l'onde qui traverse le milieu étudié. Les axes principaux sont les axes diélectriques ou cristallographiques de ces cristaux (X, Y, Z).

Deux types d'ondes sont ainsi définis:

- l'onde ordinaire est polarisée perpendiculairement au plan principal, dont l'indice est noté n_o .

Elle se propage à vitesse constante dans le matériau telle que $v_o = \frac{c}{n_o}$ (c étant ici la célérité de la lumière).

- l'onde extraordinaire est polarisée dans le plan principal, dont l'indice est noté n_e . Sa vitesse varie en fonction de l'angle θ , entre la direction de propagation de cette onde et l'axe optique.

La biréfringence peut être :

- positive, si n_g est parallèle à l'axe optique, *i.e.* $n_o (= n_p) < n_e$
- négative, si n_g est perpendiculaire à l'axe optique, *i.e.* $n_o (= n_g) > n_e$.

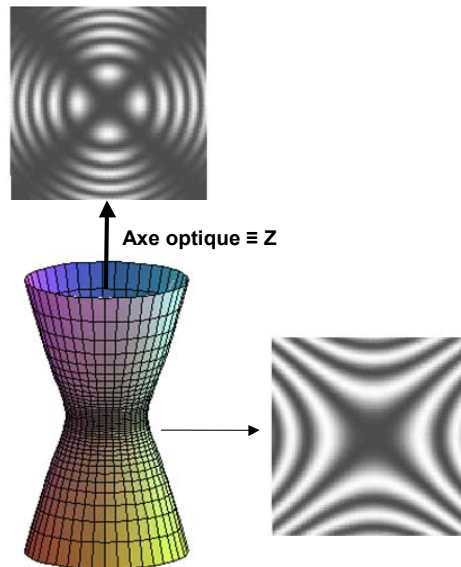


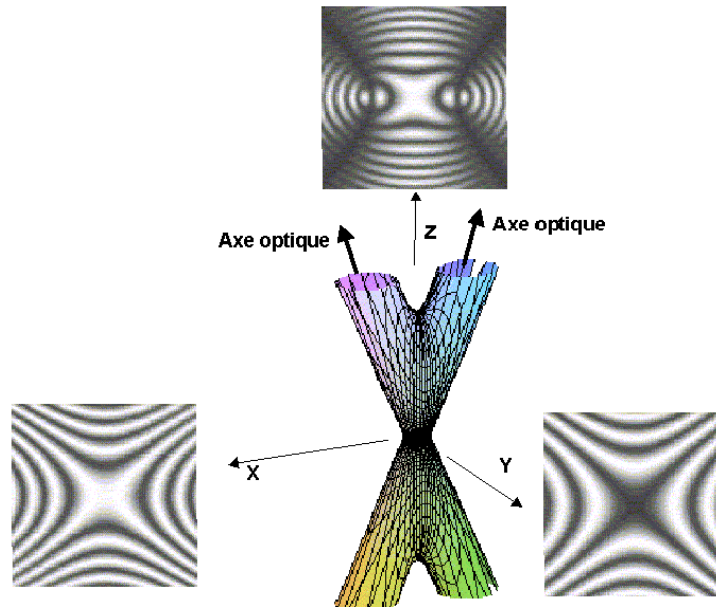
Figure 7: Surface d'égale différence de phase et figures d'interférences en lumière polarisée convergente pour un milieu uniaxe. (En haut: vue perpendiculaire à l'axe optique; à droite: vue "parallèle" à cet axe)

Groupe (III) : cristaux biaxes

Ces cristaux possèdent deux axes optiques et trois indices optiques distincts ($n_g > n_m > n_p$). L'ellipsoïde d'indice n'est plus de révolution (Figure 8). De même, les composantes diélectriques de ces matériaux sont toutes différentes ($\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$).

Les systèmes de symétrie satisfaisant ces conditions comportent des miroirs et/ou des axes 2, soient les systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique. Les oxoborates LnCOB font partie des cristaux biaxes. Par analogie avec les cristaux uniaxes, la biréfringence des cristaux biaxes peut être définie:

- positive, lorsque l'indice maximum n_g suit la direction de la bissectrice de l'angle aigu, entre les deux axes optiques,
- négative, lorsque n_g est confondu avec la bissectrice de l'angle obtus, entre les deux axes optiques.



**Figure 8: Surface d'égalité de différence de phase et figures de conoscopie pour un milieu biaxe positif. Pour un milieu biaxe négatif l'axe X est inversé avec l'axe Z.
(En haut: vue perpendiculaire à l'axe Z; à gauche et à droite: vue perpendiculaire aux axes X et Y)**

A l'aide de la technique conoscopique, il a été établi [11] que les cristaux GdCOB sont biaxes négatifs (groupe (III)). L'orientation relative des repères cristallographiques (a, b, c) et cristallographiques (X, Y, Z) est précisée dans la figure 9.

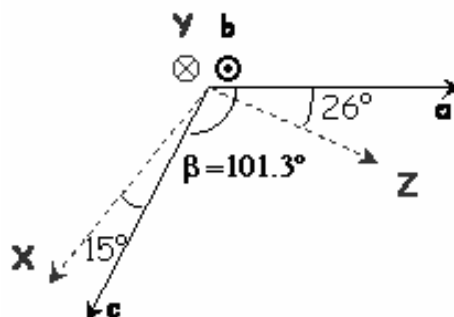


Figure 9: Orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallographiques au sein de la matrice GdCOB

I. B. 2. Rappels d'Optique Non Linéaire (ONL)

Avant la découverte du premier laser par Maiman et son équipe en 1960 (laser à rubis, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) [22], on ne pouvait pas imaginer l'interaction de la lumière avec elle-même via la matière. La modification de longueur d'onde ne pouvait se faire que par des phénomènes d'absorption et d'émission. Ce n'est qu'après l'invention du laser, que Franken [23] et ses collègues en 1961 ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire [18, 19]. C'était la génération du second harmonique de l'émission laser du rubis par un cristal de quartz. L'expérience montre la création d'un faisceau lumineux à la fréquence double de celle du faisceau incident.

Cette découverte permet dès lors l'accès à de nouvelles longueurs d'onde par interaction de la lumière avec un milieu non linéaire.

a. Polarisation non linéaire

La lumière est considérée comme une vibration harmonique des champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$. Cette onde électromagnétique se propage perpendiculairement aux directions de $\vec{E}$ et $\vec{B}$: $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{B})$ forment un trièdre direct, où le vecteur d'onde $\vec{k}$ représente la direction de propagation de l'onde électromagnétique.

Une onde laser est une source lumineuse cohérente (*i.e.* de diffusion "sphérique") très monochromatique, directionnelle et de forte intensité. Elle possède un fort champ électromagnétique oscillant, de fréquence de l'ordre de 10^{13} à 10^{15} Hz.

En traversant un milieu dont l'indice de réfraction est constant, ce champ électromagnétique crée une polarisation induite proportionnelle à l'amplitude de ce champ laser. L'effet optique produit est linéaire. La non linéarité apparaît lorsque la polarisation du milieu n'est plus directement proportionnelle au champ électrique appliqué.

Macroscopiquement, au sein d'un matériau constitué de particules chargées (noyaux et électrons), le champ électrique appliqué provoque un déplacement de ces charges. Les charges positives suivent le sens du champ électrique, tandis que les charges négatives vont dans le sens inverse. Le champ magnétique de l'onde laser est assez faible pour que son effet sur ces particules soit négligé. Ces processus varient de façon considérable d'un matériau à l'autre. Ainsi, dans un milieu conducteur, les électrons créent un courant électrique en se déplaçant tant qu'ils subissent ce champ. Dans un matériau diélectrique, les particules sont

liées de façon "élastique". Leurs déplacements instantanés varient peu de leurs positions d'origine. Des moments dipolaires électriques induits oscillants (à la même fréquence que le champ électrique) se créent. Ceux-ci conduisent à la polarisation du matériau.

Ces effets élémentaires sont interprétés à partir des équations constitutives (*i.e.* liant la polarisation au champ électrique exciteur) qui évaluent la propagation linéaire du champ électromagnétique dans la matière et l'interaction des ondes entre elles et avec la matière. La forme du champ électrique traversant un matériau et la forme des susceptibilités non linéaires de ce matériau (définies plus loin) conditionneront l'apparition de ces phénomènes.

Les noyaux étant plus lourds que les électrons, nous considérerons que seuls les électrons sont animés. La réponse de ces derniers sous l'influence du champ électrique de l'onde laser est alors décrite par un potentiel anharmonique.

Si nous admettons que les déplacements de particules sont petits, l'amplitude du mouvement des charges au sein du matériau diélectrique dépend de l'amplitude du champ électrique quasi linéairement. Près de cet équilibre, la polarisation est linéaire et peut être résumée par l'expression :

$$\tilde{P}_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \cdot \tilde{E}_j \quad (\text{Eq. 2})$$

où ϵ_0 représente la permittivité du vide et $\chi^{(1)}$, la susceptibilité linéaire. Les indices (i, j) font référence aux coordonnées cartésiennes (x, y, z). La susceptibilité linéaire est liée à la constante diélectrique relative du milieu par la relation suivante:

$$\epsilon = 1 + \chi^{(1)} \quad (\text{Eq. 3})$$

$\tilde{E}_j = \text{Re}(E \cdot e^{-i\omega t})$ est le champ électrique de l'onde incidente.

D'après la théorie de l'électromagnétisme, un dipôle électrique rayonne un champ à sa fréquence d'oscillation. Donc, ces dipôles électriques oscillant à la fréquence laser vont rayonner un champ de fréquence ω . L'onde laser ne sera pas modifiée.

A la limite perturbative, le champ laser garde une amplitude plus grande que celle du champ intra-atomique. La polarisation peut alors s'exprimer par un développement en puissance de $\tilde{E}$:

$$\tilde{P}_i = \epsilon_0 \sum [\chi_{ij}^{(1)} \cdot \tilde{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \tilde{E}_j \cdot \tilde{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \tilde{E}_j \cdot \tilde{E}_k \cdot \tilde{E}_l + \dots] \quad (\text{Eq. 4})$$

avec $\chi^{(p)}$, les tenseurs de la susceptibilité électrique d'ordre p. Lorsque l'exposant p de ces tenseurs est supérieur à l'unité, il s'agit de tenseurs de susceptibilité non linéaire. Ces tenseurs d'ordre p sont invariants par toutes les opérations du groupe de symétrie du milieu.

Supposons que $\tilde{E}_j, \tilde{E}_k, \tilde{E}_l$, etc...(les composantes du champ électrique de l'onde incidente) soient identiques. La réponse anharmonique des électrons conduit à différentes composantes de la polarisation. La principale oscille à la fréquence ω et d'autres aux fréquences $2\omega, 3\omega$, etc... La composante continue est de fréquence nulle. Ainsi, la composante de polarisation en 2ω correspond à la génération du second harmonique (ou doublage de fréquence). Cette propriété non linéaire se traduit par un rayonnement à la fréquence double de celle du faisceau laser incident. De même, la composante en 3ω génère le troisième harmonique (ou triplage de fréquence) de l'onde incidente. Cependant, dans la pratique, on préfère souvent obtenir ce troisième harmonique par sommes des fréquences ω et 2ω .

b. Susceptibilités non linéaires

Les susceptibilités jouent un rôle clef en optique non linéaire. Elles caractérisent entièrement la dépendance de la polarisation d'un milieu par rapport au champ électrique auquel il est soumis. Les phénomènes non linéaires sont susceptibles ou non de se produire en fonction de ces tenseurs.

Les tenseurs des susceptibilités sont complexes, mais en travaillant hors de la résonance du milieu, seule leur partie réelle décrit les processus de mélange d'ondes. Les susceptibilités non linéaires complexes ne sont employées que pour tenir compte des effets d'absorption ou de dispersion non linéaires d'un milieu.

Considérons un matériau non linéaire sous un champ électrique, $\tilde{E}$ résultant de la somme discrète d'ondes planes monochromatiques $\tilde{E}_n$ de vecteur d'onde k_n et de fréquence ω_n .

$$\tilde{E}(r, t) = \sum_{n>0} \tilde{E}_n(r, t) \quad (\text{Eq. 5})$$

Le champ réel, $\tilde{E}_n(r, t)$ est la somme d'une amplitude complexe et de son conjugué:

$$\tilde{E}_n(r, t) = \tilde{E}_n^+(r, t) + \tilde{E}_n^-(r, t) . \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\tilde{E}_n^+(r, t) = \sum_{i=x,y,z} E_{n,i} \cdot e_i \cdot \exp(-i\omega_n t + i k_n \cdot r) = \tilde{E}_n^-(r, t)^* \quad (\text{Eq. 7})$$

où e_i désigne le vecteur unitaire dans la direction i et $*$ le complexe conjugué de la valeur à laquelle il se rapporte. Le module de la variable complexe $E_{n,i}$ est égale à la demi amplitude de la composante de polarisation e_i du champ $\tilde{E}_n(r, t)$. Pour simplifier la notation, cette variable devient :

$$\begin{cases} E_{n,i} = E_i(\omega_n) \\ E_{n,i}^* = E_i(-\omega_n) \end{cases} \quad (\text{Eq. 8})$$

L'équation 5 devient alors :

$$\tilde{E}(r, t) = \sum_n \sum_{i=x,y,z} E_i(\omega_n) \cdot e_i \exp(-i\omega_n t + i k_n \cdot r), \quad (\text{Eq. 9})$$

pour laquelle la somme porte sur les valeurs positives et négatives de n , en notant que :

$$\begin{cases} \omega_{-n} = -\omega_n \\ k_{-n} = -k_n = \frac{-n_i(\omega_n)\omega_n}{c} \end{cases} \quad (\text{Eq. 10})$$

La polarisation $\tilde{P}$ dépend, nous l'avons vu, de façon non linéaire du champ électrique total (cf. Eq 4), en supposant celui-ci égal à sa valeur locale. Dans ces conditions, la polarisation subit une décomposition de Fourier :

$$\tilde{P}(r, t) = \sum_m \sum_p \sum_{i=x,y,z} P_i^{(p)}(\omega_m) \cdot e_i \exp(-i\omega_m t + i k_m \cdot r) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$P_i^{(p)}(\omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{n_1, \dots, n_p} \sum_{i_1, \dots, i_p} \chi_{i, i_1, \dots, i_p}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_p}) E_{i_1}(\omega_{n_1}) \dots E_{i_p}(\omega_{n_p}) \quad (\text{Eq. 12})$$

La somme des fréquences des ondes ω_n est représentée par ω_m . Le vecteur d'onde κ_m est égal à la somme des vecteurs d'ondes k_n laser impliqués. Le terme $P_i^{(p)}(\omega_m)$ caractérise la non linéarité d'ordre p d'un milieu. Il est relié aux différentes composantes du champ électrique par le tenseur de susceptibilité du même ordre $\chi^{(p)}$.

Les considérations de symétrie réduisent à dix le nombre d'éléments indépendants du tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ du deuxième ordre (voir Annexe 1).

c. Mélange d'ondes

Ci-dessous, nous tenterons d'expliquer comment la polarisation non linéaire est à l'origine de nouvelles composantes du champ $\tilde{E}$. Puis, deux cas de mélanges d'ondes seront

présentés: l'interaction à une onde conduisant à la génération du second harmonique et celles à deux ondes en généralisant les phénomènes du second ordre.

Par hypothèse, le milieu étudié est non magnétique et ses densités de charge et de courant macroscopiques sont nulles. Le champ électrique résulte d'une somme discrète d'ondes planes du type (Eq. 5). La polarisation joue le rôle d'un terme source. La non linéarité du milieu s'exprime par une variation dans le temps de la polarisation induite $P(t)$, ce qui introduit de nouvelles composantes au champ électromagnétique, comme l'indique l'équation d'onde suivante :

$$\nabla^2 \tilde{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial t^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

La décomposition de Fourier temporelle du champ électrique et de la polarisation, tout en distinguant les parties responsables des processus non linéaires de celles qui ne le sont pas, simplifie cette relation. En faisant l'hypothèse d'un matériau isotrope magnétiquement, caractérisé par $\chi^{(1)}$ réel, la polarisation peut être exprimée par :

$$\tilde{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \tilde{E}(\omega) + \tilde{P}^{NL}(\omega), \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\tilde{P}^{NL}(\omega) = \sum_m \sum_{p>1} \sum_i P_i^{(p)}(\omega_m) \cdot e_i \exp(i\kappa_m \cdot r) \delta(\omega - \omega_m) \quad (\text{Eq. 15})$$

où δ représente une distribution de Dirac. L'expression provenant des équations de Maxwell devient alors l'équation d'onde non linéaire :

$$\nabla^2 \tilde{E}(\omega) + n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{E}(\omega) = - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \tilde{P}^{NL}(\omega) \quad (\text{Eq. 16})$$

L'indice de réfraction du milieu à la fréquence ω est défini par $n(\omega) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}$.

Cette nouvelle équation d'onde traduit notamment l'interaction rayonnement – matière. Dans le cas de mélange d'ondes, il faudra faire face à un système d'équations couplées (au moins une égalité par onde). De plus, chaque composante de la polarisation engendre des effets différents: la modification de la propagation des ondes incidentes (variation de l'indice de réfraction ou de l'intensité), la création de nouvelles composantes du champ à partir de ces ondes incidentes (mélange de fréquence, effet Raman stimulé, etc...) etc...

Par la suite, nous nous intéresserons essentiellement aux processus associés à l'existence d'une susceptibilité du second ordre, $\chi^{(2)}$. La polarisation est alors proportionnelle

au produit des amplitudes de deux champs interagissant. Dans ce cas, l'addition et la différence de fréquences sont les mélanges les plus usuels. Par souci de clarté, une brève description est donnée ci-après des effets impliquant une, puis deux ondes laser.

Interaction à 1 onde: génération du second harmonique

Au sein d'un système constitué d'un cristal de longueur L et de susceptibilité $\chi^{(2)}$, et d'un faisceau laser de pompe d'amplitude de champ $E(\omega)$ (Figure 10), l'équation 12 entraîne la présence de deux composantes de la polarisation :

- l'une à la fréquence nulle :

$$P^{(2)}(0) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) |E(\omega)|^2 \quad (\text{Eq. 17})$$

Une polarisation permanente apparaît dans le milieu. Des charges électriques sont ainsi concentrées sur les faces du cristal perpendiculaires à la direction de polarisation de l'onde de pompe. En résumé, un champ électrique statique est créé: c'est le principe de la rectification optique.

- l'autre à la fréquence 2ω :

$$P^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E(\omega)^2 \quad (\text{Eq. 18})$$

Son rayonnement est appelé second harmonique par analogie avec l'acoustique.

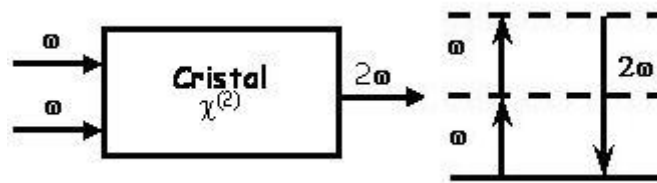


Figure 10: Schéma de principe du doublage de fréquence.

Contrairement à l'amplification laser, les phénomènes non linéaires ne sont en aucun cas des résultats d'absorption ou d'émission d'un matériau. Les états excités concernés sont des états virtuels par lesquels passeraient des électrons (Figure 10). Les ondes mises en jeu sont couplées par les susceptibilités présentées précédemment.

La visualisation des processus non linéaires en termes d'excitation et de désexcitation entre des niveaux virtuels sera employée par la suite. La virtualité de ces niveaux s'explique par le fait que les "molécules" ne peuvent rester sur ces niveaux qu'un temps limité par le principe d'incertitude d'Heisenberg. D'après la largeur spectrale ($\Delta\nu \sim 10^{15}$ Hz) entre deux

états impliqués dans les processus non linéaires du milieu, la durée de vie des états "excités" est de l'ordre de la femtoseconde, *i.e.* quasi instantanée comparée aux rayonnements visibles.

Initialement, le champ électrique présent dans le cristal se propageant selon Z prend la forme :

$$\tilde{E}(z, t) = E(\omega) \exp(-i\omega t + ik_{\omega}z) + \text{c.c.} \quad (\text{Eq. 19})$$

et où le vecteur d'onde de la pompe est : $k_{\omega} = \frac{n(\omega) \cdot \omega}{c}$

Emettons l'hypothèse que l'amplitude de ce champ reste invariable en traversant le cristal (*i.e.* la pompe est suffisamment intense et le doublage de fréquence est relativement peu efficace). L'approximation de l'enveloppe lentement variable, à laquelle le lecteur pourra se reporter [23], permet aisément la résolution de l'équation d'onde non linéaire (Eq. 21). L'amplitude du nouveau faisceau à la fréquence double est :

$$E(2\omega)[z = L] = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{\chi^{(2)}E(\omega)^2}{2k_{2\omega}(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})} \{\exp[i(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L] - 1\} \quad (\text{Eq. 20})$$

avec $\kappa_{2\omega} = \frac{2n(\omega) \cdot \omega}{c}$

Le flux du vecteur de Poynting à travers la surface S, éclairée par le faisceau laser, représente la puissance moyenne. Elle dépend notamment du carré de l'amplitude du champ à cette fréquence. Dans notre cas, elle devient :

$$\Pi(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^5}{\epsilon_0 c^6 S \kappa_{2\omega}^2 k_{2\omega}} \frac{\sin^2[(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L/2]}{[(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L/2]^2} \Pi(\omega)^2 L^2 \quad (\text{Eq. 21})$$

où $\Delta kL = (\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L$ représente le déphasage entre la polarisation non linéaire et le champ rayonné. L'expression de l'intensité de cet harmonique est :

$$I(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^2}{\epsilon_0 c^2 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} \frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} I(\omega)^2 L^2 \quad (\text{Eq. 22})$$

Les expressions de la puissance moyenne et celle de l'intensité du faisceau à la fréquence double appellent ainsi plusieurs commentaires:

- la puissance varie en raison inverse de la surface illuminée par la pompe. La focalisation de ce faisceau incident pourrait a priori améliorer l'effet non linéaire, si une divergence importante de ce même faisceau ne compensait pas ces gains, en contre partie. Le cas idéal exige une "largeur" du faisceau de l'ordre de $(\lambda_{\text{pompe}} \cdot L)$. Mais, il faut également souligner que la puissance en 2ω est proportionnelle au carré de celle de la pompe.

- l'efficacité du doublage dépend du carré de la longueur du cristal non linéaire dans les meilleurs des cas. En effet, le sinus cardinal dont l'argument dépend de L entraîne d'autres conditions qui seront développées dans le paragraphe §I.B.2.d consacré à l'accord de phase.

Interactions à 2 ondes: généralisation des processus du second ordre

Remplaçons dans le système précédent l'onde électromagnétique incidente par deux faisceaux laser monochromatiques de fréquences ω_1 et ω_2 . Gardons-les colinéaires à l'axe Z. La polarisation du cristal devient alors :

$$\tilde{P}_i^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[\left| \tilde{E}_i(\omega_1, t) \right|^2 + 2\tilde{E}_i(\omega_1, t) \cdot \tilde{E}_i(\omega_2, t) + \left| \tilde{E}_i(\omega_2, t) \right|^2 \right] \quad (\text{Eq. 23})$$

Cette expression conduit à quatre processus différents:

- deux termes en $|E_i(\omega_1)|^2$ et $|E_i(\omega_2)|^2$ engendrent des processus de rectification optique à la fréquence "zéro" à partir des différences $(\omega_1 - \omega_1)$ et $(\omega_2 - \omega_2)$,

- $E_i^2(\omega_{\text{lou2}}) \exp(-i2\omega_{\text{lou2}}t) + \text{c.c.}$ entraîne la possibilité de génération du second harmonique des ondes de fréquence ω_1 ou ω_2 , rencontrée dans le cas d'une interaction à une onde laser,

- la génération de somme de fréquence provient du terme: $E_i(\omega_1)E_i(\omega_2) \exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t] + \text{c.c.}$, qui est une généralisation du doublage de fréquence si $\omega = \omega_1 = \omega_2$ (Figure 11),

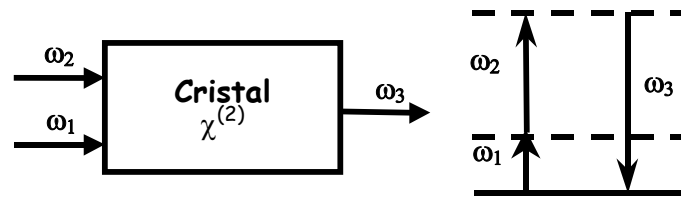


Figure 11: Schéma de principe de la somme de fréquence.

- la génération de différence de fréquence (ou mélange paramétrique) provient du terme : $E_i(\omega_1)E_i(\omega_2) \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t] + \text{c.c.}$ (Figure 12), que nous ne décrivons pas ici.

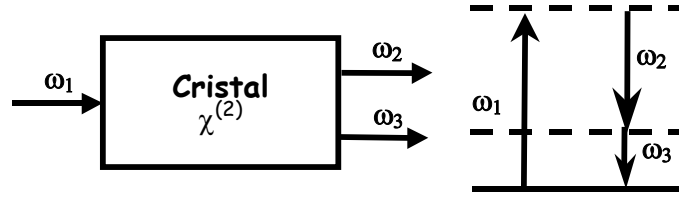


Figure 12: Schéma de principe de la différence de fréquence.

Ces quatre phénomènes n'ont pas lieu simultanément. Seul le processus conservant les énergies et les quantités de mouvement des photons aura lieu. La loi de conservation de la quantité de mouvement est discutée dans le paragraphe suivant.

d. Accord de phase

Le mélange d'ondes doit satisfaire la loi de conservation de l'énergie ($E = \hbar\omega$). Dans le cas de la somme de fréquence à deux ondes, un photon de fréquence ω_1 associé à un deuxième photon de fréquence ω_2 crée un troisième de fréquence ω_3 , tel que :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (\text{Eq. 24})$$

Cette première condition est dite d'accord de fréquence.

L'accord de phase sous-entend que les vitesses de phase des ondes désirées soient en phase avec le comportement de la polarisation non linéaire de cette onde. Une deuxième condition vient donc restreindre le mélange d'onde : la conservation de la quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, dite condition d'accord de phase. Cette loi se traduit par la relation de Chasles suivante:

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (\text{Eq. 25})$$

Pour obtenir l'accord de phase, les angles entre les vecteurs $\vec{k}$ des trois ondes doivent être ajustés pour satisfaire cette dernière équation. Cependant, l'accord de phase non colinéaire a l'inconvénient de raccourcir la longueur d'interaction entre ces ondes, ce qui réduit l'efficacité du processus. Il est donc préférable de restreindre l'étude à l'accord de phase colinéaire. Sachant que $k = \frac{n(\omega)\omega}{c}$ et en réduisant l'écriture des indices de réfraction à $n_i = n(\omega_i)$, nous obtenons l'égalité suivante :

$$n_3\omega_3 = n_1\omega_1 + n_2\omega_2 \quad (\text{Eq. 26})$$

Remplaçons ω_3 par la somme des deux autres fréquences (Eq. 24):

$$(n_3 - n_1)\omega_1 + (n_3 - n_2)\omega_2 = 0 \quad (\text{Eq. 27})$$

De façon générale, loin des résonances du matériau, l'indice de réfraction croît de manière monotone avec la fréquence. Donc, si $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$, alors $n_1 > n_2 > n_3$.

Ces considérations imposent l'emploi de cristaux biréfringents (*i.e.* non cubiques) en particulier pour le doublage de fréquence. L'équation 27 devient alors : $n_{2\omega} = n_\omega$ ($\omega_1 = \omega_2$).

Type d'accord

Dans un milieu anisotrope, il existe pour chaque direction de propagation deux modes de polarisation rectiligne pour lesquels la polarisation est conservée. Ces ondes sont polarisées de façon orthogonale et se propagent à des vitesses différentes.

Prenons l'exemple d'un cristal uniaxe. Les ondes ordinaire et extraordinaire se propagent avec des indices de réfraction n_o et $n_e(\theta)$. L'angle θ représente la position de la propagation de l'onde relative à l'axe optique. $n_e(\theta)$ varie entre n_o ($\theta = 0^\circ$) et n_e ($\theta = 90^\circ$). Le tenseur $\chi^{(2)}$ confère aux ondes ordinaire et extraordinaire la possibilité de se "mélanger" dans ce milieu anisotrope. De plus, elles remplissent les conditions d'accord de phase dans le cas du doublage de fréquence :

si $n_e < n_o$ la valeur de l'angle θ_{ap} satisfaisant l'accord de phase permet de vérifier $n_o(\omega) = n_e(2\omega, \theta_{ap})$,

si $n_e > n_o$ la valeur de θ_{ap} et telle que $n_e(\omega, \theta_{ap}) = n_o(2\omega)$.

Plus précisément, il existe alors deux types d'accords (Figure 13 et tableau 6) :

le type I, pour lequel les deux ondes incidentes couplées ont la même polarisation,

le type II, pour lequel les deux ondes incidentes couplées ont des polarisations perpendiculaires.

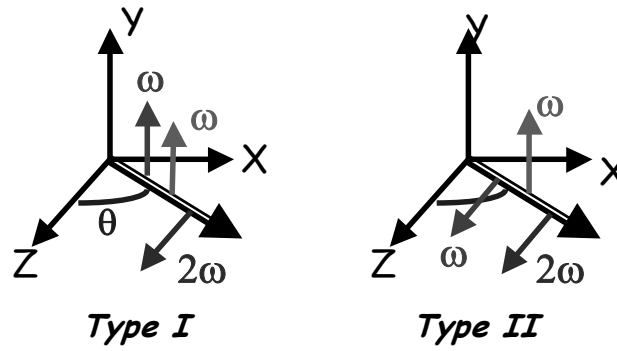


Figure 13: Types I et II d'accord de phase pour la génération du second harmonique

Tableau 6: Désignation des différents types d'accord de phase dans un matériau uniaxe. Les deux premières ondes représentent les ondes incidentes interagissantes. La dernière est celle générée par l'effet non linéaire du second ordre (e = onde extraordinaire et o = onde ordinaire).

Type I	Type II
eeo	oeo
ooo	ooo
	oeo
	ooo

Dans un cristal biaxe, les deux axes optiques contenus dans le plan ZX sont distants d'un angle V_z , tel que :

$$\sin V_z = \frac{n_z}{n_y} \left(\frac{n_y^2 - n_x^2}{n_z^2 - n_x^2} \right)^{1/2} \quad (\text{pour } n_z > n_y > n_x) \quad (\text{Eq. 28})$$

Le long de ces axes optiques les indices de réfraction sont indépendants de la polarisation. Les deux modes principaux de propagation sont déterminés par résolution de l'équation de Fresnel :

$$\frac{\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi}{n^2 - n_x^2} + \frac{\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi}{n^2 - n_y^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n^2 - n_z^2} = 0 \quad (\text{Eq. 29})$$

Associée à l'équation 27, cette relation conduit aux angles d'accord de phase (θ , φ) des différents types. Mais, nous ne détaillerons pas ce calcul; le lecteur pourra se reporter à la référence [24]. Les deux solutions indépendantes correspondent alors aux indices de réfraction des deux modes de propagation définis par (θ , φ).

Par analogie avec les cristaux uniaxes, les notions d'ondes ordinaire et extraordinaire ne sont employées que pour les propagations dans les plans principaux (plan contenant deux axes cristallographiques). Cependant, les définitions des types I et II restent les mêmes. Les solutions à l'équation de Fresnel sont décrites par des surfaces d'indices. Les directions d'accord de phase pour la génération du second harmonique sont déterminées par l'intersection des surfaces des types I et II aux fréquences ω et 2ω .

Dans le cas des cristaux uniaxes, les angles d'accord de phase se calculent simplement si les deux ondes sont extraordinaires. Pour les biaxes, une solution analytique existe uniquement dans les plans principaux et en présence de deux ondes extraordinaires [11]. Hors plans principaux, la détermination des angles d'accord de phase fait intervenir des méthodes plus complexes. Il faut résoudre numériquement l'équation 29 associée aux conditions de type I ou type II. La connaissance précise des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde est essentielle pour ce type de résolution.

Tolérance angulaire

Lors du mélange d'ondes électromagnétiques à partir d'une onde incidente, les relations Eq. 21 et Eq. 22 montrent une variation de l'efficacité de la génération des phénomènes non linéaires du second ordre comme le sinus cardinal au carré de $\frac{\Delta k \cdot L}{2}$.

Dans le cas de la GSH, cette variation décrit l'effet de la différence entre les vitesses de phase des ondes en interaction [25]. Au-delà de $\Delta k L \neq 0$, le processus non linéaire est considérablement réduit (Figure 14).

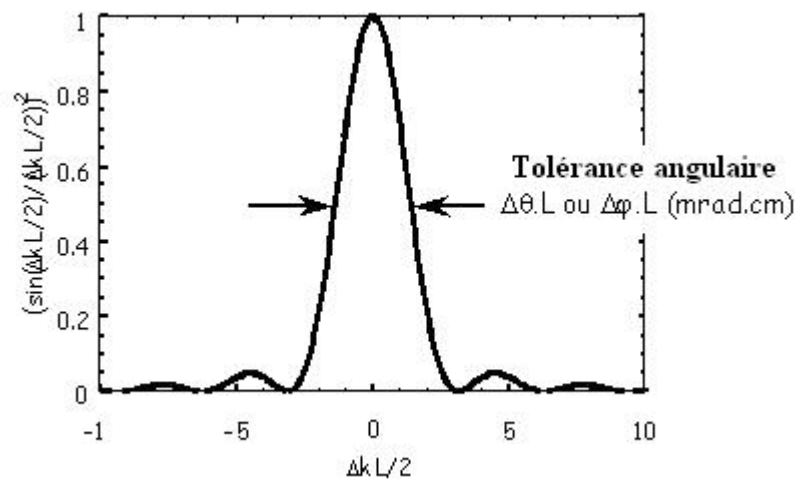


Figure 14: Définition de la tolérance angulaire à partir du sinus cardinal élevé au carré.

L'interprétation physique est la suivante : en entrant dans un milieu non linéaire, la polarisation et le champ électrique généré sont déphasés de π radians. Dans ces conditions, le travail fourni par ce champ sur les dipôles induits devient négatif. Le matériau extrait alors l'énergie de l'onde incidente pour la céder au nouvel harmonique.

En raison de la différence de vitesse de phase de ces deux faisceaux, le transfert d'énergie est de moins en moins efficace. En dépassant la longueur de cohérence définie par $L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|}$, la différence de phase est décalée de $\pi/2$, le transfert se fait alors dans le sens inverse, du second harmonique vers le faisceau de pompe. Le transfert d'énergie ira dans un sens ou dans l'autre après chaque nouvelle distance L_c , longueur de cohérence.

Il faut accorder une attention particulière à l'orientation des cristaux non linéaires. Une faible déviation $\Delta\theta = (\theta - \theta_{ap})$ (et/ou $\Delta\varphi$, dans les cristaux biaxes) de la direction d'accord de phase diminue l'efficacité de la conversion de fréquence, comme le montre la figure 14. Cette déviation entraîne un décalage des vitesses de phase, dont le développement en série de Taylor conduit à l'expression suivante :

$$\Delta k(\theta - \theta_{ap}) \approx \left. \frac{\partial(\Delta k)}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_{ap}} \Delta\theta + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2(\Delta k)}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=\theta_{ap}} (\Delta\theta)^2 = \gamma_{apc} \Delta\theta + \gamma_{apnc} (\Delta\theta)^2 \quad (\text{Eq. 30})$$

où γ_{apc} et γ_{apnc} sont appelés respectivement largeurs angulaires en accord de phase critique et non critique (*i.e.* suivant un axe principal, par opposition au premier qui correspond à une direction quelconque).

Une deuxième équation analogue est établie avec $\Delta\varphi$.

La largeur de bande angulaire en accord de phase critique est nulle lorsque la propagation se fait suivant les axes et plans principaux ($\theta_{ap} = 90^\circ$ ou $\varphi_{ap} = 90^\circ$). En dehors de ces directions particulières, la largeur de bande angulaire en accord de phase critique γ_{apc} est plus petite devant γ_{apnc} . En introduisant les résultats dus à la conservation de quantité de mouvement ces largeurs peuvent être calculées.

Les phénomènes non linéaires requièrent de larges tolérances angulaires de même que des tolérances thermiques et spectrales élevées [24, 25], que nous ne développerons pas ici.

Différentes configurations permettent donc l'obtention de l'accord de phase. Nous venons de présenter brièvement :

- l'accord de phase angulaire scalaire ou à propagation colinéaire,
- l'accord de phase angulaire vectoriel ou à propagation non colinéaire (non considérée ici).

D'autres méthodes, que nous n'utiliserons pas dans le cadre de cette étude, sont couramment employées:

- *l'accord de phase en température* : les indices de réfraction varient avec la température. L'accord de phase non critique (voir ci-après) est parfois obtenu en ajustant cette température. En propagation colinéaire, le doublage de fréquence est obtenu si :

$$n(2\omega, T_{ap}) = \frac{1}{2} [n(\omega, T_{ap}) + n'(\omega, T_{ap})] \quad (\text{Eq. 31})$$

où les indices n et n' sont généralement différents, par exemple ordinaire et extraordinaire selon le type du processus. La détermination de la température d'accord de phase T_{ap} , nécessitant de connaître les indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de la température.

- *le quasi - accord de phase* : les avantages de cette méthode, vis à vis de la méthode classique d'accord de phase en angle, sont l'accès à certains angles (comme le non critique) et l'utilisation de cristaux à symétrie cubique (isotrope optiquement en régime linéaire). Contrairement au cas de l'accord de phase angulaire, le champ créé croît substantiellement après la longueur de cohérence. Cette technique, décrite pour la première fois par Armstrong et al. [26], est généralement mise en œuvre en "divisant" le cristal en segments de longueur $L_c / 2$. Chaque segment est tourné de 180° de l'axe de propagation par rapport à son voisin (Figure 15). L'absence de centre d'inversion modifie par la même occasion le signe des coefficients du tenseur des susceptibilités.

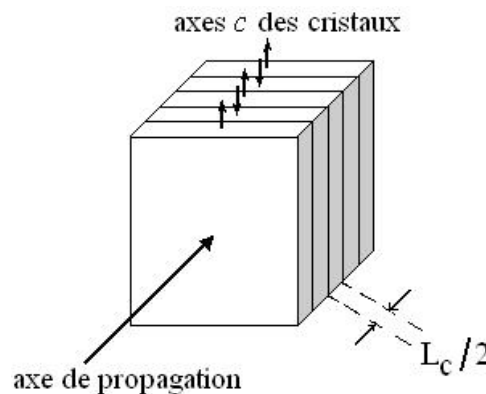


Figure 15: Réalisation schématique du quasi - accord de phase dans un assemblage de cristaux uniaxes par alternance du sens de l'axe c.

- *l'accord de phase de Čerenkov* : cette dernière technique est utilisée pour la génération du second harmonique dans les guides d'ondes. L'onde fondamentale suit le mode des guides d'ondes, alors que le second harmonique est un mode de radiation. Ce dernier se propage dans le substrat ou la gaine en formant un angle θ (Figure 16). Cet angle assure que les vitesses de ces deux ondes sont bien en phase ($V_{\omega} \cdot \cos\theta = V_{2\omega}$ et $V_{\omega} > V_{2\omega}$). L'onde guidée et polarisée non linéairement crée le rayonnement d'un second harmonique de façon périodique.

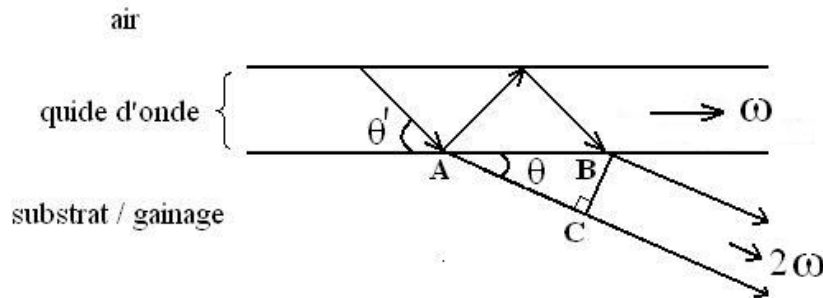


Figure 16: Illustration d'un accord de phase par la méthode Čerenkov pour le doublage de fréquence dans les guides d'ondes.

Les travaux présentés ici concernent uniquement l'accord de phase angulaire à propagation colinéaire. Pour nous affranchir des contraintes de déviation de faisceau, nous optons pour l'accord de phase non critique angulairement par opposition à l'accord de phase non critique en longueur d'onde. Notre choix permet une forte tolérance angulaire mais une très faible tolérance spectrale.

Accord de phase non critique

L'accord de phase non critique est un cas particulier des accords de phase décrits précédemment, pour lequel la propagation des ondes s'effectue selon l'un des axes principaux du milieu, X, Y ou Z.

La possibilité d'obtenir ces conditions dans le cas d'ondes laser à fréquences spécifiques est assez restreinte. Dans la plupart des applications, un ajustement de la température du cristal est d'ailleurs nécessaire.

Malgré ces contraintes, lorsque l'efficacité de doublage le permet, l'accord de phase non critique est préféré et envié. En effet, dans ce cas, la mise en oeuvre des cristaux non linéaires est facilitée.

Le paragraphe §I. B. 1 expose une approche de la méthode d'orientation. Si le repérage des axes optiques et des axes cristallographiques est aisé, l'orientation dans les plans principaux ou même hors plans principaux est loin d'être évidente. Par soucis de commodité d'orientation, il est évident qu'un accord de phase non critique est préférable.

Les autres avantages sont moins pragmatiques.

Tous les résultats concernant le mélange d'ondes sont appliqués à des ondes planes. La taille de faisceau influence l'intensité de la conversion de fréquence : plus le faisceau est réduit, plus le phénomène est intense. Cependant, pour des tailles de faisceau trop réduites, les effets de divergence ou de diffraction du faisceau ne peuvent plus être négligés. Un rayonnement convergent ou divergent est assimilé à des ondes planes se propageant dans différentes directions. Or, la direction de propagation est primordiale dans notre cas. Toute divergence du faisceau le dévie de l'angle optimal d'accord de phase décrit précédemment. Cette divergence est d'autant plus dommageable qu'elle se rapproche de la largeur de bande (Eq. 30), *i.e.* $\theta_{\text{déviation}} \sim \theta_{\text{largeur de bande}}$. L'effet de la déviation est quantifiable en substituant $\Delta\theta$ par $\theta_{\text{déviation}}$. En adoptant la configuration non critique, les acceptances angulaires à mi-hauteur sont meilleures.

Au sein d'un milieu biréfringent, la direction de propagation d'une onde extraordinaire (*i.e.* son vecteur d'onde) s'écarte généralement de la direction de propagation de l'énergie (*i.e.* du faisceau). Dans les deux configurations (type I et II), les faisceaux ordinaire et extraordinaire de taille finie ne parviennent pas à se recouvrir totalement pour interagir sur toute la longueur du cristal non linéaire (Figure 17). Le terme de "walk off" (ou de double réfraction) est couramment employé pour désigner ce décalage entre les ondes dans un cristal biréfringent. La double réfraction du milieu provoque la séparation physique des deux ondes.

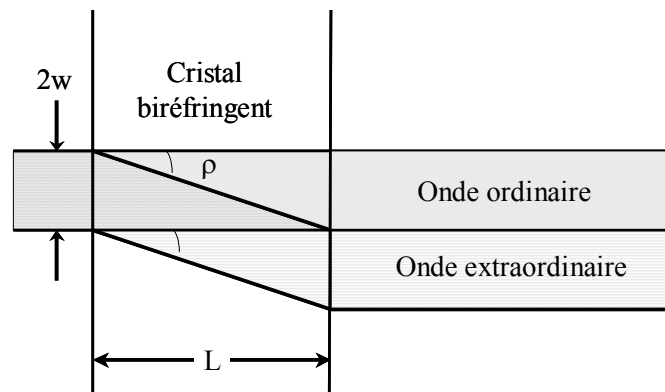


Figure 17: Schéma de l'effet de la double réfraction ("walk off") dans un cristal biréfringent.
(2w) représente le diamètre du faisceau.

L'angle de biréfringence (ou de double réfraction) ρ dévie donc le faisceau. Cette déviation devient critique lorsque les cristaux traversés sont trop longs (Eq. 32), *i.e.* lorsque :

$$L \geq \frac{2w}{\tan \rho} \text{ dans les cristaux uniaxes} \quad (\text{Eq. 32})$$

En accord de phase non critique, cet angle est nul quelle que soit la longueur du cristal. La longueur du cristal n'est plus critique. Elle peut être augmentée afin d'améliorer l'efficacité de la conversion.

Aucun calcul de ρ ne sera donné ici par souci de simplification. En effet, il reste assez simple dans un cristal uniaxe, mais se complique pour un cristal biaxe. Le lecteur pourra se reporter aux détails de ce calcul pour les milieux biaxes, dans l'article de Bréhat et Wyncke [27].

Les atouts majeurs d'une configuration non critique nous ont semblé utiles pour l'amélioration des performances non linéaires du oxoborate $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Nous expliquerons, au début du chapitre suivant, la méthode adoptée pour rester dans le cadre de cet accord de phase angulaire (non critique).

I.B.3. Efficacité non linéaire des borates (relation structure/propriété)

Pour obtenir des effets d'optique non linéaire du second ordre, nous avons vu que les matériaux doivent être non centrosymétriques et biréfringents. La recherche de nouveaux matériaux porte sur la génération de nouvelles fréquences laser non accessibles par la voie classique (effet laser direct).

Le cristal idéal posséderait les propriétés suivantes:

- des coefficients non linéaires d_{ijk} (liés au tenseur de susceptibilité et au coefficient d_{eff} comme nous le définirons plus loin) élevés
- une fenêtre de transparence étendue de l'infrarouge à l'ultraviolet
- une large gamme d'accord de phase
- un seuil de dommage laser élevé
- de bonnes stabilités chimiques et mécaniques
- une croissance cristalline aisée

Réunir l'ensemble de ces propriétés à l'état optimum dans un même matériau est utopiste: un compromis est nécessaire. Les propriétés seront donc optimisées pour chaque application spécifique.

Connaissant la difficulté à maîtriser la croissance de monocristaux de grande dimension, les équipes de recherche se basent sur des relations entre structures et propriétés et sur des connaissances en cristallographie pour sélectionner les matériaux les plus prometteurs qui nécessiteront des efforts de cristallisation pour leur développement.

15% des composés inorganiques sont non centrosymétriques. Néanmoins, parmi les matériaux inorganiques, 36% des borates ont une structure non centrosymétrique [28]. Cette famille offre donc une voie de recherche privilégiée. Les borates sont appréciés de par :

- leur structure dont l'arrangement des différentes unités actives pour l'optique non linéaire est très riche (voir ci-dessous)
- leurs propriétés non linéaires appropriées aux domaines d'application visés
- un bon compromis entre la performance non linéaire et la faisabilité de croissance en rapport avec la taille des cristaux.

Les borates anhydres déjà commercialisés pour des applications d'optique non linéaire tels que BBO (β -BaB₂O₄) ou LBO (LiB₃O₅) en sont de bons exemples. Malgré des tenseurs de susceptibilité modestes dans l'absolu, ce sont de très bons candidats pour les lasers à forte puissance. Un seuil de dommage élevé, une bonne transparence vers l'ultraviolet et une bonne biréfringence militent fortement en leur faveur.

Dans le cadre d'une démarche prédictive, C. Chen et al. ont établi la "théorie des groupes anioniques". Ce modèle tend à relier les propriétés microstructurales et volumiques d'un cristal. Ces auteurs [29, 30] supposent que seuls les groupes anioniques contribuent aux processus non linéaires. Comme pour les matériaux organiques, chaque contribution d'une molécule liée à une structure de base est additionnée pour s'approcher des propriétés conférées au volume : le tenseur de la susceptibilité macroscopique résulte de la superposition des susceptibilités non linéaires microscopiques.

En se reportant aux matériaux connus et à leurs propriétés, C. Chen et al. [31] ont mis en place un modèle pour les matériaux inorganiques permettant de prédire à l'aide d'un calcul numérique les coefficients d_{ijk} , Δn et les fréquences de coupures. Cette technique de calcul est basée sur la structure et les calculs d'orbitales moléculaires locales des groupes borates.

Certaines règles élémentaires en ressortent :

- les susceptibilités non linéaires macroscopiques augmentent dans le cas de structures planes et d'orbitales Π conjuguées perpendiculaires à ces plans,
- l'arrangement spatial des unités anioniques doit favoriser l'addition des susceptibilités microscopiques,

- l'augmentation de la densité des groupements borates entraîne des valeurs importantes des susceptibilités.

Plusieurs groupements borates sont recensés comme le montre la figure 18 ci-dessous:

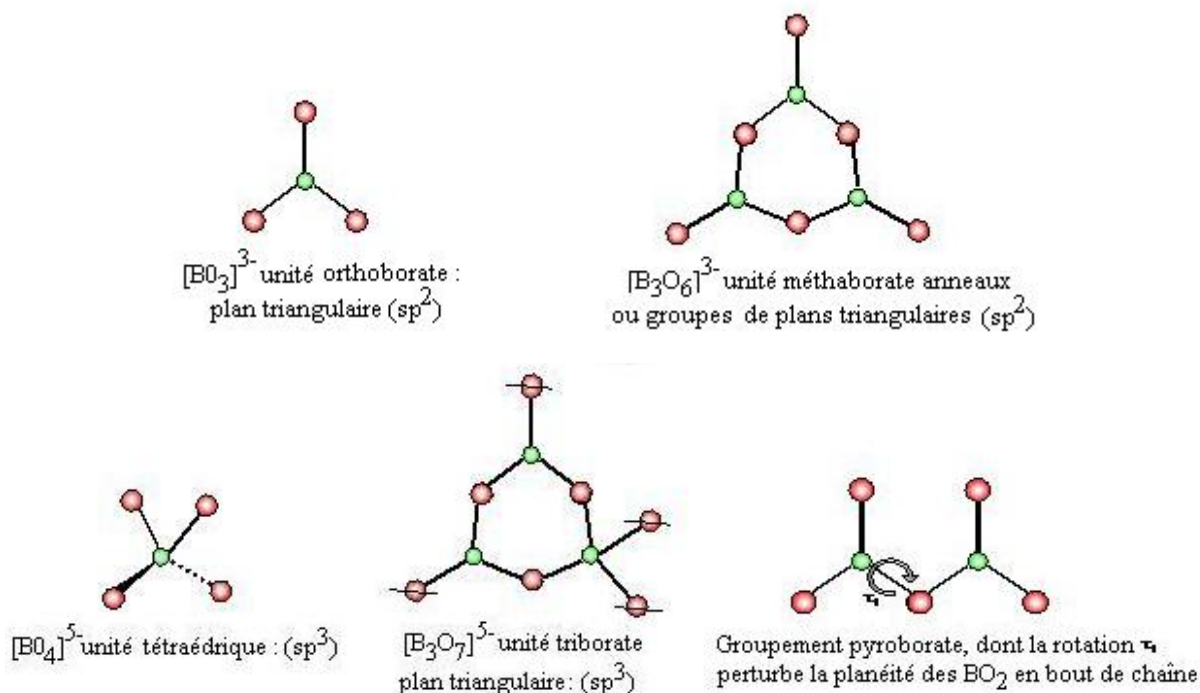


Figure 18: Les principaux groupements borates.

D'après les règles énoncées auparavant, les groupements formés de plusieurs entités orthoborates et/ou tétraédriques assurent aux matériaux une meilleure contribution microscopique des susceptibilités que les unités simples. Leurs susceptibilités du second ordre évoluent comme suit [31]:

$$\chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_6) \sim \chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_7) > \chi^{(2)}(\text{BO}_3) > \chi^{(2)}(\text{BO}_4)$$

Leur seuil d'absorption varie de façon inverse, car les bandes interdites de ces groupements anioniques vérifient les relations suivantes [31]:

$$\Delta E_g(\text{BO}_4) > \Delta E_g(\text{BO}_3) > \Delta E_g(\text{B}_3\text{O}_7) > \Delta E_g(\text{B}_3\text{O}_6)$$

En dehors de la zone de transparence l'absorption empêche toute conversion de fréquence. Ainsi, les entités triborates et métaborates sont les plus mauvaises candidates pour élargir la fenêtre de transparence dans l'ultraviolet. Cependant, pour d'autres applications en dehors de cette gamme, elles sont à favoriser [32, 33].

La structure de la famille du LnCOB (Ln = Gd, Y) est constituée de groupements orthoborates dont les orbitales liantes π sont perpendiculaires au plan triangulaire qu'ils forment. Deux types de groupes [BO₃]³⁻ sont à distinguer : un tiers par maille est strictement

coplanaire et aligné suivant l'axe $\vec{a}$ et le reste est perpendiculaire à ces plans. Ces deux tiers restants définissent des plans dont les normales s'inclinent à 30° de l'axe c . Par projection sur le plan (a, b) , ces groupes sont tournés de 13° par rapport à a (Figure 2).

Cet arrangement des groupements $[\text{BO}_3]$ en chaînes zigzag induit une compensation partielle des effets de polarisabilité. L'idéal serait qu'ils soient tous alignés et coplanaires pour additionner leurs effets et produire une forte susceptibilité non linéaire du second ordre. Ceci explique que les coefficients non linéaires du second ordre du GdCOB et YCOB sont moins remarquables que ceux du BBO [33], formé de groupements $[\text{BO}_3]^{3-}$ condensés en anneaux $[\text{B}_3\text{O}_6]$ [28].

Cependant, l'intérêt de cette structure réside en sa densité élevée d'entités borates (1.28 fois plus importante que celle du BBO). Ainsi, les oxoborates de calcium et de terre rare connaissent-ils actuellement un intérêt grandissant en raison de leurs propriétés:

- un seuil d'absorption d'énergie élevée, vers 210 nm, dû aux groupements $[\text{BO}_3]^{3-}$, mais restreint en présence de gadolinium à 320 nm en raison des ses bandes fines d'absorption
- une large fenêtre de transparence allant jusqu'à $2,7 \mu\text{m}$
- un seuil de dommage moyen pouvant atteindre 1 GW.cm^{-2} pour $\lambda = 1064 \mu\text{m}$
- un coefficient non linéaire effectif compétitif en regard de LBO
- un angle de biréfringence faible
- de larges acceptances angulaires et thermiques, mais une biréfringence modérée due à la non coplanéité des groupements orthoborates, ce qui diminue le domaine de longueurs d'onde accessible par accord de phase
- la propriété d'être non hygroscopique et stable contrairement à certains cristaux dont les groupements anioniques rendent leurs structures lamellaires comme le $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$
- la faculté d'être élaboré aisément sous forme de cristaux à partir de l'état fondu

Cet engouement concerne l'utilisation de ce matériau pour la conversion de fréquence et la conversion paramétrique. La taille des sites cationiques, assez grande, permet l'élargissement de cette gamme de matériau (pour une optimisation des propriétés) en rendant le dopage possible, par exemple.

Les propriétés d'optique non linéaire ne sont pas les seules prises en compte par l'industrie lors de l'évaluation d'un matériau. Les matériaux doivent être compétitifs en terme de propriétés, de performances et de marché selon l'application et le coût visés.

L'élaboration, la mise en forme et les conditions d'utilisation représentent pour une même application des facteurs importants. L'élaboration doit être aisée.

Généralement, l'industriel préférera les matériaux à fusion congruente pour une production massive par la méthode de tirage Czochralski. Les stabilités chimique et mécanique sont indispensables pour une mise en forme facile et des conditions d'utilisation peu draconiennes. La durée de vie des cristaux commercialisés impose des seuils de dommage élevés, *i.e.* une grande tolérance locale aux puissances lumineuses, et une bonne dissipation de la chaleur.

Les principales caractéristiques mises en jeu dans le choix d'un matériau non linéaire sont ainsi regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 7: Principaux paramètres du GdCOB et d'autres cristaux non linéaires usuels

Matériaux	YCOB [11]	GdCOB [11,13]	BBO [11, 15]	LBO [11, 15]	KTP [11, 15] (KTiOPO ₄)	KDP [11, 15] (KH ₂ PO ₄)
Type de cristal	Biaxe négatif	Biaxe négatif	Uniaxe négatif	Biaxe négatif	Biaxe positif	Uniaxe négatif
Inertie chimique	stable	stable	hygroscopique	légère hygroscopique	stable	hygroscopique
Croissance cristalline	Czochralski	Czochralski	flux	flux	flux	Solution
Conductivité thermique (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	2	2,18 // X 1,32 // Y 2,40 // Z	1,6 // c 1,2 ⊥ c	3,5	2 // a 3 // b 3,3 // c	1,21 // c 1,34 ⊥ c
Fenêtre de transparence (μm)	0,22 – 2,6	0,32-2,4	0,19 – 3,5	0,16 – 2,6	0,35-4	0,18 – 1,5
Walk off (°) à 1064 nm	0,86 (θ = 90°)	0,87 (θ = 19,6°)	3,2 (θ = 22,8°)	0,4 (θ = 90°)	0,27 (θ = 90°)	1,6 (θ = 41°)
GSH (φ = 35,3°)	(φ = 35,3°)	(φ = 0°)	(φ = 90°)	(φ = 10,7°)	(φ = 23° - 25°)	(φ = 90°)
Seuil de dommage (GW.cm ⁻²)	> 1 (@1,064μm, 6 ns)	> 1 (@1,064μm, 6ns)	1 (@1,064μm, 1,3 ns)	0,5 (@1,064μm, 8 ns)	2,4 (@1,064μm, 11 ns)	8 (@1,064μm, 1,3 ns)

I.B.4. Angles d'accord de phase pour la Génération de Second Harmonique (GSH) dans le GdCOB

Les indices de réfraction de la matrice GdCOB ont été mesurés pour la première fois par G. Aka et. al. [8, 12]. Ces mesures ont été réalisées par la méthode du minimum de déviation du prisme. Les courbes de dispersion d'indice du cristal GdCOB sont ainsi tracées

en fonction de la longueur d'onde. La variation de ces indices (ou courbe de dispersion) est modélisée par l'équation de Sellmeier à un pôle :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (\text{Eq. 33})$$

pour laquelle les longueurs d'ondes λ sont exprimées en micromètres. Les coefficients A, B, C et D sont calculés sur la base des résultats expérimentaux dans la plage de longueurs d'onde $[0,35\mu\text{m} ; 1,12\mu\text{m}]$, pour chaque direction cristallographique (Tableau 8).

Tableau 8: Coefficients de Sellmeier suivant les axes X, Y et Z de la matrice GdCOB.

Matrice	Indice de réfraction	Coefficient de Sellmeier			
		A	B	C	D
GdCOB	n_x	2,8130	0,02163	0,02061	0,00717
	n_y	2,9007	0,02278	0,01845	0,01296
	n_z	2,9304	0,02312	0,01906	0,01230

M. Iwai et al. [7] ont publié un autre ensemble de coefficients d'équations de Sellmeier pour GdCOB, mais les valeurs rapportées ne sont pas fiables. Les plus récentes valeurs publiées par Z. Wang et al. [34] ont confirmé les valeurs des coefficients de Sellmeier obtenues par G. Aka [8, 12] et F. Mougél [11].

La biréfringence maximale ($n_z - n_x$) est en moyenne de 0,033 pour le cristal de GdCOB [8, 11, 12].

Les coefficients de Sellmeier permettent de tracer les courbes d'accord de phase en type I et en type II pour GdCOB en doublage ($\omega + \omega$) de fréquence. Les courbes d'accord de phase hors plans principaux ne seront pas présentées dans ce chapitre. Soulignons qu'aucun doublage n'est possible dans la direction de l'axe X parce que le coefficient d'efficacité non linéaire d_{eff} (cf. définition page 48) est nul dans cette direction.

a. Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GSH

Comme indiqué lors des rappels sur l'optique non linéaire, les angles d'accord de phase dans les plans principaux XY, YZ et ZX ont été calculés pour différentes fréquences

fondamentales en type I et en type II [11]. Pour le GdCOB ces angles sont regroupés sur les courbes suivantes (Figure 19 et Figure 20) pour la GSH.

En type I, l'accord de phase est possible à partir de 824 nm et en type II, cet accord peut être observé à partir de 1216 nm. Par ailleurs, les mesures expérimentales donnent des résultats très proches de ces prévisions théoriques.

A 1064 nm, longueur d'onde de l'émission laser du YAG : Nd³⁺ (Y₃Al₅O₁₂ : Nd³⁺) très utilisée actuellement, GdCOB satisfait les conditions d'accord de phase. Deux configurations sont possibles (Tableau 9) pour le doublage de fréquence.

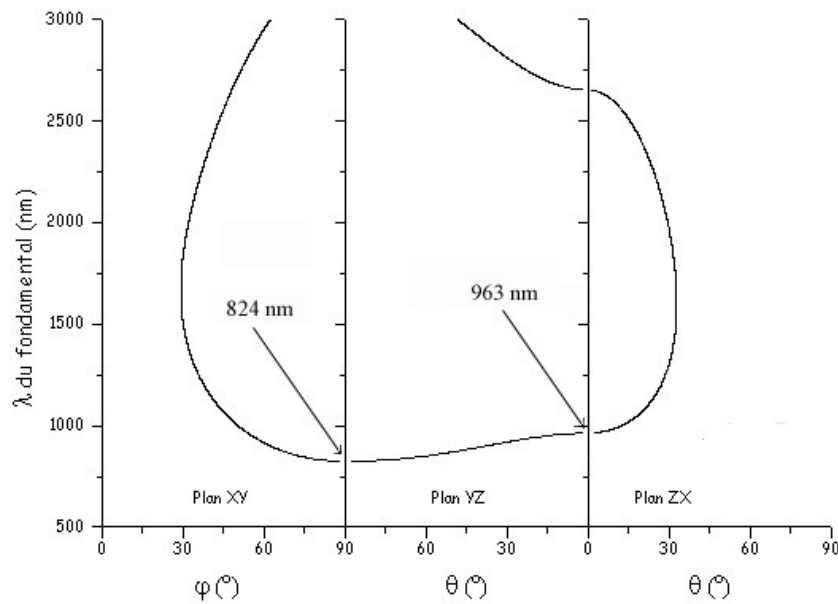


Figure 19: Courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I dans le GdCOB

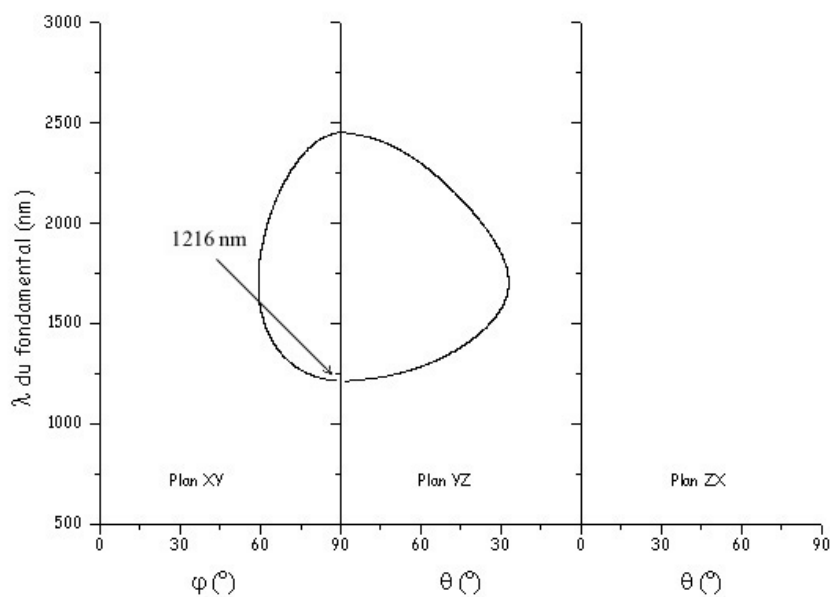


Figure 20: Courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type II dans le GdCOB.

Tableau 9: Configurations possibles pour la GSH à 1064nm du YAG: Nd³⁺

Cristal	Configuration		
GdCOB	Plan XY type I	$\varphi = 45,2^\circ$	$\theta = 90^\circ$
	Plan ZX type I	$\theta = 19,6^\circ$	$\varphi = 0^\circ$

La structure de GdCOB (groupe d'espace C_m) est caractérisée par un plan miroir m perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$ et donc à l'axe Y. Ce miroir rend les quatre cadrans ($0^\circ < \theta < 90^\circ$, $0^\circ < \varphi < 90^\circ$), ($0^\circ < \theta < 90^\circ$, $90^\circ < \varphi < 180^\circ$), ($90^\circ < \theta < 180^\circ$, $0^\circ < \varphi < 90^\circ$) et ($90^\circ < \theta < 180^\circ$, $90^\circ < \varphi < 180^\circ$) du trièdre (X, Y, Z) non équivalents. Or, lors de l'orientation des cristaux, la méthode utilisée, basée sur les propriétés cristallines (cf. §I.B.1), ne permet pas de distinguer, par exemple, les positions ($\theta = 19,6^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) et ($\theta = 19,6^\circ$, $\varphi = 180^\circ$). Cependant, ces deux configurations n'ont aucune raison d'être optiquement équivalentes puisqu'elles sont contenues dans le plan miroir d'où un réel problème d'orientation. Il faut donc, avant de procéder à la découpe finale des cristaux, tester les deux configurations de doublage et choisir, bien sûr, celle qui donne le meilleur rendement.

b. Détermination des domaines de longueurs d'onde accessibles en accord de phase non critique

Les courbes des Figures 19 et 20 prévoient l'accord de phase non critique pour la génération du second harmonique en type I à 824 nm selon l'axe Y et à 963 nm selon l'axe Z. Le type II n'est possible que selon Y à 1216 nm.

Z. Wang et al. [34] ont complété les vérifications d'accord de phase de F. Mougél [11] en mesurant les longueurs d'ondes générées suivant les axes Y et Z entre 200nm et 2000nm. Le tableau 10 reproduit les résultats expérimentaux publiés.

Tableau 10: Longueurs d'onde à l'accord de phase (λ_{ap}) non critique mesurées entre 200 et 2000 nm

Cristal	Axe	λ_{ap} type I	λ_{ap} type II
		(nm)	(nm)
GdCOB	Y	831 ± 1	1255 ± 5
	Z	973 ± 2	

Ces nouvelles données justifient les calculs de F. Mougel à quelques nanomètres près, tout en validant les indices de réfraction mesurés et modélisés par l'équation de Sellmeier à 1 pôle (Eq. 38, Tableau 8). Néanmoins, la validité de ces indices et de ces prédictions est restreinte au domaine des longueurs d'onde étudiées, car au-delà les courbes de dispersion des indices peuvent évoluer différemment.

I.B.5. Evaluation du tenseur d_{ijk} pour la prévision de l'efficacité non linéaire des matériaux

a. Présentation du tenseur

Les phénomènes non linéaires sont liés au tenseur de susceptibilité $\chi^{(p)}$ (§I.B.2.b). Au second ordre, un nouveau tenseur est défini:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (\text{Eq. 34})$$

Compte tenu de l'égalité $d_{ijk} = d_{ikj}$, une notation contractée d_{il} est employée pour simplifier l'écriture :

jk	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
l	1	2	3	4	5	6

Ce nouveau tenseur est représenté par la matrice 3x6 suivante:

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

En considérant la symétrie de Kleinman, la réduction suivante s'impose:

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

La polarisation non linéaire s'écrit sous forme matricielle en utilisant le tenseur d_{il} et les "solutions" des équations 18 ou 23, selon les cas. L'expression générale de la polarisation non linéaire pour la génération du second harmonique est alors (en type I):

$$P(2\omega) = 2d_{\text{eff}}E^2(\omega) \quad (\text{Eq. 35})$$

Le coefficient non linéaire effectif d_{eff} est ainsi défini.

Les considérations de symétrie ponctuelle amènent une nouvelle réduction du tenseur. Les LnCOB (Ln = Y, Gd) adoptent une structure monoclinique de classe m. Le nouveau tenseur se réduit alors à six éléments indépendants:

$$d_{ijk} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{32} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{13} & 0 \end{bmatrix}$$

Le coefficient non linéaire effectif prend des formes différentes en fonction des types d'accord de phase (Tableau 11).

Tableau 11: Expressions des coefficients non linéaires effectifs des oxoborates LnCOB pour la génération du second harmonique.

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

Les six éléments indépendants de la matrice peuvent être calculés ou déterminés expérimentalement. La littérature s'est ainsi enrichie de différentes mesures et/ou calculs des coefficients d_{ij} effectués sur LnCOB de façon concordante [35 - 37].

Pour les coefficients d_{eff} hors plans principaux, Wyncke et Bréhat [27] expliquent la méthode à adopter.

b. Coefficients non linéaires du GdCOB

La connaissance des coefficients non linéaires d_{il} permet d'évaluer l'efficacité de doublage dans n'importe quelle configuration d'accord de phase. Expérimentalement, deux techniques permettent d'évaluer les d_{il} : la méthode des franges de Maker et les mesures directes de d_{eff} absolus en configuration d'accord de phase. Il est également possible de calculer théoriquement ces coefficients en étudiant l'arrangement des atomes à l'échelle

microscopique [38]. Le Tableau 12 fournit les plus récentes et probablement les plus fiables valeurs mesurées des coefficients d_{ij} [39] du GdCOB.

Tableau 12: Coefficients non linéaires d_{ij} du GdCOB [39]

d_{11} (pm/V)	d_{12} (pm/V)	d_{13} (pm/V)	d_{31} (pm/V)	d_{32} (pm/V)	d_{33} (pm/V)
0,28	0,22	-0,59	-0,34	1,67	-1,20

Soulignons que le coefficient d_{32} est très élevé, ce qui explique pourquoi le d_{eff} est plus élevé en type I dans le plan ZX ($d_{\text{eff}} = d_{12}\cos\theta - d_{32}\sin\theta$) que dans le plan XY ($d_{\text{eff}} = d_{13}\sin\phi$).

I.C. Conclusion du chapitre I

Le oxoborate de calcium et de gadolinium ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) adoptent une structure monoclinique de groupe d'espace Cm. Cette structure est formée d'octaèdres cationiques dont les oxygènes sont liés ou non à des groupements borates $[\text{BO}_3]^{3-}$. Ces entités triangulaires planes sont isolées entre elles pour former des chaînes "zigzag" suivant l'axe b. Les cristaux transparents de ces composés sont biaxes négatifs. Par ailleurs, leur orientation est généralement obtenue en exploitant cette dernière propriété sur la base de phénomènes interférentiels à l'aide d'un conoscope de "des Cloiseaux".

L'élaboration des cristaux de GdCOB est aisément obtenue par la méthode de tirage Czochralski, que nous présenterons au chapitre III. L'utilisation de cette méthode industrielle est possible en raison de la fusion congruente de GdCOB.

A son avantage, ce matériau possède des coefficients de dilatation thermique assez voisins suivant les trois directions cristallographiques ainsi qu'une conductivité thermique moyenne mais anisotrope (*i.e.* plus importante selon les axes X et Z que selon Y). Dans les systèmes laser à haute densité d'énergie, ce cristal limite les phénomènes d'absorption laser et donc les variations d'indice de réfraction : sa fenêtre de transparence étendue, allant de 320 nm jusqu'à 2400 nm, fait du GdCOB un bon candidat pour la génération d'harmoniques.

Nous avons reporté dans ce chapitre la faculté de cette matrice à générer des harmoniques du second ordre, notamment à partir de fréquences fondamentales laser usuelles, produites typiquement par des cristaux lasers dopés au néodyme. Dans ce cas, la conversion de fréquence est possible suivant des directions de propagation contenues dans les plans principaux. Cependant, ces phénomènes ne se produisent pas selon les axes principaux. Pourtant ce type de configuration, appelé accord de phase non critique, aurait bien des avantages. D'une part, il simplifie les étapes d'orientation, point intéressant industriellement. D'autre part, il se caractérise par une acceptance angulaire plus large et par l'absence de processus de double réfraction, rendant envisageable l'utilisation de cristaux non linéaires plus longs, garants de meilleurs rendements de conversion.

Dans la famille de GdCOB, la recherche de nouveaux matériaux non linéaires pour s'assurer un meilleur doublage en accord de phase non critique (à température ambiante) aux fréquences fondamentales d'émission laser situées entre 790 – 824nm (selon l'axe Y) et 920 - 963nm (selon l'axe Z) constitue l'objet principal de ce travail de thèse. L'autre volet de ce

travail de thèse réside dans l'étude des émissions laser de ces nouveaux matériaux dans le cas d'un dopage par le néodyme.

I. D. Bibliographie du chapitre I

- [1] T. N. Khamagavanova, V. K. Trunov, B. F. Dzhurinskii
"The crystal structure of calcium samarium oxide borate $\text{Ca}_8\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{BO}_3)_6$ "
Russian Journal Inorganic Chemistry **36** (4), 858-862 (1991)
- [2] R. Norrestam, M. Nygren, J-O Bovin
"Structural investigations of new calcium rare earth oxyborates with composition $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ "
Chem. Mater. **4**, 737-743 (1992)
- [3] A.B. Ilyukhin, B.F. Dzhurinskii
"Crystal Structures of binary oxoborates $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Lu) and $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ "
Russian Journal of Inorganic Chemistry **38**(6) 917-920 (1993)
- [4] G.J. Dirksen, G. Blasse
"Tetracalcium gadolinium oxoborate ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$) as a new host lattice for luminescent materials"
Journal of Alloys and Compounds **191**, 121-126 (1993)
- [5] W. van Schaik, MME Heek, W. Middel, G. Blasse
"Luminescence and energy migration in a one dimensional Gd^{3+} compound $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ "
Journal of luminescence **63**, 103-115 (1995)
- [6] G. Aka, L. Bloch, J. Godard, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin and Crismatec company
"Cristaux non linéaires et leurs applications"
Brevet français n°FR95/01963 (1995) extension européenne n°96904152.4-2205 (1996)
- [7] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki
"Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Re} = \text{Y}$ or Gd) as new nonlinear optical material"
Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L276-L279 (1997)
- [8] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J. L. Damelet
"Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ "
J. Opt. Soc. Am. B **14** (9), 2238-2247(1997)
- [9] F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J. M. Benitez, D. Vivien
"Infrared laser performance and self-frequency doubling of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Nd}:\text{GdCOB}$)"
Optical Materials **8**, 161-173 (1997)
- [10] F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien
"CW blue laser generation by self sum frequency mixing in $\text{Nd}:\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (NdGdCOB) single crystal"
Optical Materials **13**, 293-297 (1999)

[11] F. Mougél

"Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $\text{Ca}_4\text{TRO}(\text{BO}_3)_3$ – Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser"

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1999)

[12] G.Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, JM. Benitez, F. Salin, J. Godard

"A new non linear and neodymium laser self frequency doubling crystal with congruent melting $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB)."

Eur. J. Solid State Inorg. Chem **33**, 727-736 (1996)

[13] F. Mougél, A. Kahn-Harari, G. Aka, D. Pelenc

"Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals"

J. Mater. Chem. **8** (7) 1619-1623 (1998)

[14] R.D. Cowan

"Pulse Method of Measuring Diffusivity at High Temperatures"

J. Appl. Phys. **34** (4), 926-927 (1965)

[15] C. Varona

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

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (2006)

[16] 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: GdVO_4 laser"

Quantum Electronics **33** (7), 651-654 (2003)

[17] C. Czeranowsky, M. Schmidt, E. Heumann, G. Huber, S. Kutovoi, Y. Zavartsev

"Continuous wave diode pumped intracavity doubled Nd: GdVO_4 laser with 840 mW output at 456 nm"

Opt. Comm. **205**, 361-365 (2002)

[18] Documentation technique disponible sur le site internet de la société Kigre Inc.

<http://kigre.com>

[19] B. Simondi-Teisseire

"Cristallogenèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type mélite dopes Yb, Er et Yb-Er"

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1996)

[20] M. Born, E. Wolf

"Principles of Optics. Electromagnetic theory of propagation interference and diffraction of light". Sixth edition

Cambridge University Press,

[21] P. Fleury, J. P. Mathieu

"Images optiques. Physique générale et expérimentale"

Eyrolles Editeur - Paris

- [22] T.H. Maiman
"Stimulated optical radiation in Ruby"
Nature **187**, 493-494 (1960)
- [23] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich
"Generation of optical harmonics"
Phys. Rev. Lett. **7**, 118-119 (1961)
- [24] J. Y. Courtois
"Optique non linéaire", article issu du volume:
C. Fabre, J. P. Pocholle
"Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales."
EDP Sciences, (1996-2002)
- [25] R. L. Sutherland
"Handbook of nonlinear optics"
Ed. Dekker, New York, (1996)
- [26] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan
"Interactions between light waves in a nonlinear dielectric"
Phys. Rev. **127**, 1918 (1962)
- [27] 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)
- [28] P. Becker
"Borate materials in nonlinear optics"
Adv. Mater. **10** (13), 979-991 (1998)
- [29] C. Chen
"An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystal"
Acta Phys. Sin. **25**(2), 146-161 (1976)
- [30] C. Chen
"A localized quantal theoretical treatment for SHG effects in mixed-oxide types crystals "
Sci. Sin. **22**(7), 756-776 (1979)
- [31] C. Chen, N. Ye, J. Lin, J. Jiang, W. Zeng, B. Wu
"Computer-assisted search for nonlinear optical crystals"
Adv. Mat. **11** (13), 1071-1078 (1999)
- [32] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers
"Nonlinear optical properties of borate crystals"
Solid State Comm. **114** (1), 21-25 (2000)

- [33] D.A. Kesler, A. Akeha, K.I. Schaffers, T. Alekel
"New borate structures for NLO applications"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **329**, 15-22 (1994)
- [34] Z. Wang, X. Xu, K. Fu, R. Song, J. Wang, J. Wei, Y. Liu, Z. Shao
"Non-critical phase matching of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ ($Gd_xY_{1-x}COB$) crystal."
Solid State Comm. **120**, 397-400 (2001)
- [35] C. Chen, Z. Shao, J. Jiang, J. Wei, J. Lin, J. Wang, N. Ye, J. Lv, B. Wu, M. Jiang, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki
"Determination of the nonlinear optical coefficients of $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal."
J. Opt. Soc. Am. B. **17** (4), 566-571 (2000)
- [36] F. Mougél, G. Aka, F. Salin, D. Pelenc, B. Ferrand, A. Kahn-Harari, D. Vivien
"Accurate SHG phase matching angles predictive and evaluation of nonlinear coefficients of YCOB crystal."
OSA TOPS – Advanced Solid State Lasers **26**, 77-81 (1999)
- [37] G. Aka, F. Mougél, D. Vivien, R. Klein, G. Kugel, B. Ferrand, D. Pelenc
"Conversion efficiency and absolute effective nonlinear optical coefficients of YCOB and GdCOB measured for type I SHG phase matching configurations."
OSA TOPS – Advanced Solid State Lasers **50**, 548-553 (2001)
- [38] C. T. Chen
"Development of new nonlinear optical crystals in the borate series"
Harwood Academic publishers 1993
- [39] M.V. Pack, D. J. Darrell, A. V. Smith, G. Aka, B. Ferrand, D. Pelenc
"Measurement of the $\chi(2)$ tensor of $GdCa_4O(BO_3)_3$ and $YCa_4O(BO_3)_3$ crystals"
JOSA B, **22** (2), 417-425 (2005)

Chapitre II : Recherche, synthèse et cristallogenèse de nouvelles compositions de la famille du GdCOB

A. Critères de sélection de nouveaux matériaux de la famille du GdCOB	57
B. Compositions du type $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu)	60
1 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$	61
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	61
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	62
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	66
d - Domaine d'existence des phases	68
2 – Synthèse et caractérisation des solutions solides $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$	69
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	69
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	69
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	72
d - Domaine d'existence des phases	73
C. Croissance cristalline: la méthode de tirage Czochralski	74
1. Principe de la technique	74
2. Déroulement d'un tirage	76
3. Paramètres de la croissance	79
a. Paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage	80
b. Incorporation du dopant	82
D. Cristallogenèse de $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ par la méthode Czochralski	84
1. Conditions d'élaboration	85
2. Analyse élémentaire par la méthode ICP	87
3. Affinement structural par la méthode de Rietveld	88
E. Cristallogenèse de $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ par la méthode Czochralski	93
1. Conditions d'élaboration	93
2. Analyse élémentaire par la méthode ICP	94
3. Affinement structural par la méthode de Rietveld	95
F. Conclusion du chapitre II	100
G. Bibliographie du chapitre II	102

La conversion de fréquence en accord de phase non critique (APNC) constitue une voie originale pour la conception de nouveaux microsystèmes associant les cristaux non linéaires de la famille LnCOB, aux propriétés laser de systèmes communs, émettant notamment dans l'infrarouge proche.

Une première partie de ce chapitre exposera les différents critères de sélection des matériaux de la famille GdCOB, pour lesquels de nouvelles configurations d'accord de phase non critique peuvent être possibles. Nous présenterons les résultats obtenus sur des compositions mixtes de $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$), élaborées sous forme de composés "frittés", où le gadolinium est partiellement substitué par le lutécium ($\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) ou par le scandium ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$).

Dans la seconde partie, nous procédons à la croissance cristalline par la méthode de tirage Czochralski des matériaux sélectionnés. Chaque cristal sera caractérisé d'un point de vue structural par diffraction des rayons X, puis en composition par analyse élémentaire d'absorption atomique.

II. A. Critères de sélection de nouveaux matériaux de la famille du GdCOB

Nous cherchons en particulier à améliorer les performances obtenues pour GdCOB selon deux axes: *élargir la plage spectrale d'utilisation du matériau* et permettre l'accord de phase non critique, ce qui faciliterait considérablement les étapes *d'orientation des cristaux*.

Il existe déjà des cristaux permettant l'accès à cette configuration particulière, par exemple pour le doublage de fréquence du YAG : Nd^{3+} à 1064 nm. C'est le cas du cristal LBO (LiB_3O_5), mais il faut pour cela élever sa température à environ 149°C (cf. chapitre I, Eq. 31). Notre objectif est de réaliser le doublage de fréquence (Génération du Second Harmonique - GSH) en APNC de longueurs d'onde spécifiques (situées dans le domaine du proche infrarouge) à température ambiante, par un ajustement de la composition GdCOB.

Notre étude concernant la conversion de fréquence s'appuie sur les systèmes laser classiques déjà existants et également sur des nouveaux systèmes laser. Ainsi, nos critères de sélection doivent tenir compte de leurs longueurs d'onde spécifiques, afin d'en permettre une conversion de fréquence dans le visible, notamment bleu. Le Tableau 1 présente une liste non exhaustive des principales matrices lasers auxquelles nous nous sommes intéressées, dont les transitions laser sont susceptibles de conduire à une émission bleue

- par association à un cristal non linéaire
- ou par l'autodoublage des fréquences d'émission laser fondamentales vers 936 nm.

Tableau 1: Principales matrices lasers envisagées dans le cadre de nos études.

Matrice lasers	Transition laser	Domaine visible accessible
Saphir dopé au titane Sa: Ti (Al_2O_3 : Ti)	650 nm - 1100 nm (autour de 800nm) $^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$	UV par GSH Bleu par GSH Vert par GSH
Oxoborate de calcium, de gadolinium et de scandium dopé au néodyme GdScCOB: Nd^{3+} ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: Nd)	1061 nm : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 936 nm : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	Vert par GSH et UV par GTH Bleu par GSH (autodoublage de fréquence)
Oxoborate de calcium, de gadolinium et de lutécium dopé au néodyme GdLuCOB: Nd^{3+} ($\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: Nd)	1061 nm : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 936 nm : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	Vert par GSH et UV par GTH Bleu par GSH (autodoublage de fréquence)

La voie privilégiée dans cette étude a consisté à réaliser des substitutions cationiques sur la base de GdCOB, afin de permettre la conversion de fréquence en APNC de telles sources laser. En effet, les propriétés optiques d'un matériau, comme tous ses paramètres de maille, dépendent du numéro atomique et des rayons ioniques des éléments formant la structure. En connaissant ces rayons ioniques, nous pourrions prévoir le sens de variation des paramètres de maille et donc des contraintes induites par la substitution cationique. De plus, le numéro atomique joue sur les caractéristiques non linéaires en modifiant les indices de réfraction. Ainsi, la composition influe sur la biréfringence du matériau et donc sur sa capacité à produire de nouvelles fréquences.

Précédemment, il a été trouvé que la substitution des cations trivalents Gd^{3+} avec des cations de rayon plus petit conduit à une biréfringence optique plus grande [1]. Par exemple, le YCOB ($r_Y = 0,89 \text{ \AA}$) est plus biréfringent que le GdCOB ($r_{\text{Gd}} = 0,94 \text{ \AA}$), ce qui explique sa faculté à générer un troisième harmonique de l'émission laser à 1064 nm d'un cristal YAG : Nd^{3+} contrairement à GdCOB [2]. Dans le GdCOB, les ions Gd^{3+} pourraient être partiellement substitués par les ions Sc^{3+} ($r_{\text{Sc}} = 0,75 \text{ \AA}$) ou Lu^{3+} ($r_{\text{Lu}} = 0,86 \text{ \AA}$) qui ont des rayons ioniques plus petits. En conséquence, la taille moyenne des cations localisés dans les sites de Gd^{3+}

devrait alors diminuer. Ainsi, en changeant le paramètre de composition x des cristaux $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R}^{3+} = \text{Sc}^{3+}$ ou Lu^{3+}), la biréfringence optique peut être contrôlée pour accomplir la GSH en APNC de longueurs d'onde d'émission laser plus courtes que celles de GdCOB (824 nm le long d'axe Y et 963 nm le long d'axe Z [2]).

La valeur moyenne de la biréfringence optique de $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ varie de façon inverse par rapport à la taille du cation R^{3+} introduit dans la matrice GdCOB. Par exemple, pour la même valeur du paramètre de composition x , la biréfringence de $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ sera plus grande que la biréfringence du $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (le rayon ionique de Sc^{3+} est plus petit que le rayon ionique de Lu^{3+}). D'autre part les valeurs des longueurs d'onde situées en conditions d'APNC baissent avec l'augmentation du paramètre de composition x . Ainsi, au sein de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{COB}$, la biréfringence peut être contrôlée et par conséquent, la conversion de fréquence aussi, en fonction de la teneur x en cations R^{3+} (Figure 1).

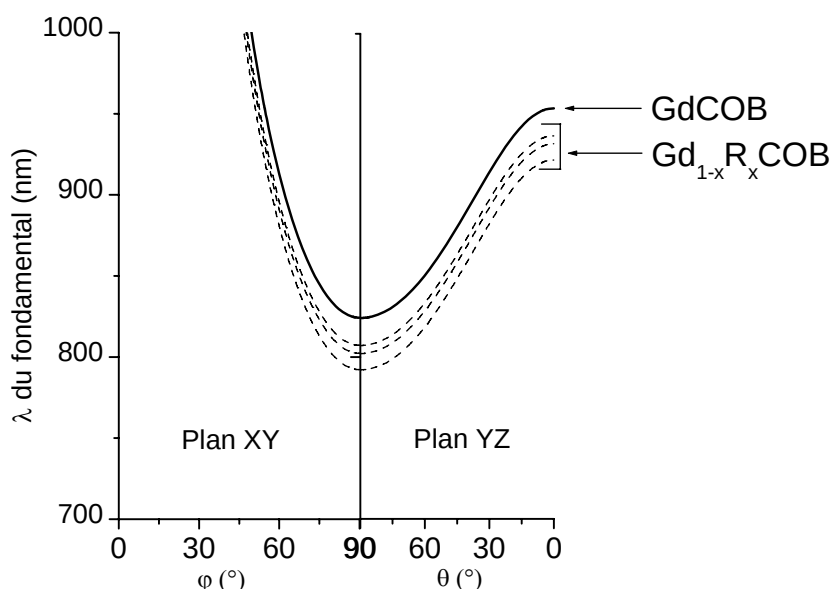


Figure 1: Exemple d'ajustement de l'accord de phase non critique type I en GSH suivant l'axe Y dans les mixtes $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{COB}$. Les courbes en pointillés ne sont données qu'à titre de tendance à observer.

En gardant l'objectif d'explorer le plus de solutions possibles pour obtenir une émission laser bleue dans cette configuration particulière (APNC), différentes substitutions partielles des cations Gd^{3+} avec des ions optiquement inactifs de rayons plus petits, ont été choisies en gardant néanmoins un intérêt certain pour la faisabilité de la croissance cristalline.

Depuis quelques années, plusieurs laboratoires ont focalisé leurs travaux de recherche sur des matrices substituées du type $\text{Gd}_{1-x}\text{M}_x\text{COB}$ avec $\text{M} = \text{Sr}, \text{Li}, \text{Bi}$ ou Y [3], etc. Dans ce cadre, plusieurs fréquences ont donc été étudiées. Les plus en vue sont celles du laser YAG :

Nd^{3+} à 1064 nm (en doublage ou triplage) et celles du laser YAP : Nd^{3+} ($\text{YAlO}_3 : \text{Nd}^{3+}$) à 930 nm (en doublage). Nous nous sommes aussi intéressés au doublage de fréquence de l'émission du néodyme dans YAlO_3 (à 930 nm) mais notre étude se démarque de ces travaux dans la mesure où nous nous sommes également intéressés aux doublements de fréquence des émissions du laser saphir dopé au titane dans l'infrarouge proche et du laser $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3 : \text{Nd}$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$) à 936 nm, pour une émission bleue.

Dans le but de changer significativement la taille moyenne des cations situés dans les sites de Gd^{3+} au sein de la matrice GdCOB et en tenant compte de la faisabilité des phases, les substitutions choisies sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2: Rayons ioniques (Å) en coordinence 6 et numéros atomiques des cations envisagés [4].

Ion	Numéro atomique	Rayon ionique (Å)
Gd^{3+}	64	0,94
Lu^{3+}	71	0,86
Sc^{3+}	21	0,75

Il est bien évident que l'effet réel de ces ions sur la structure et l'ensemble des propriétés résultantes restera à définir. Ce chapitre a pour but essentiel de dégager les effets structuraux de telles substitutions.

II. B. Compositions du type $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$)

Diverses compositions, correspondant à la substitution sur le site de Gd^{3+} , peuvent être envisagées: $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{COB}$, etc... Parmi ces choix, les solutions solides $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{COB}$ et $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{COB}$ n'ont encore jamais été étudiées. Les caractéristiques du scandium et lutécium (nombres d'électrons et rayons ioniques considérablement différents en rapport avec les cations Gd^{3+} , Tableau 2) font de ces deux compositions des candidates très intéressantes pour réaliser le doublage de fréquence en APNC d'émissions laser de longueurs d'onde plus courtes que celles permises en APNC dans le GdCOB, du fait d'une modification de la biréfringence du matériau.

Les composés $\text{ScCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (ScCOB) et $\text{LuCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LuCOB) n'ont pas une fusion congruente, donc ces cristaux ne peuvent pas être obtenus à partir de bains de même composition par la méthode de tirage Czochralski. Ilyukhin et Dzhurinskii [5] ont fait des investigations structurales sur des petits cristaux de LuCOB obtenus par croissance en flux.

Dans la structure de GdCOB, les ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} peuvent seulement substituer partiellement les ions Gd^{3+} . Par conséquent, un des problèmes principaux est d'établir les limites d'existence des solutions solides GdCOB - LuCOB et GdCOB - ScCOB sans modification du comportement congruent à la fusion du GdCOB. La synthèse de toutes les matrices étudiées sera tout d'abord réalisée sous forme polycristalline. Leurs caractérisations nous permettront d'évaluer l'existence des solutions solides envisagées.

II.B.1. Synthèse et caractérisation des solutions solides $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_4\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

a. Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide

Avant de procéder à la croissance cristalline des composés, qui fait l'objet du prochain sous - chapitre, les échantillons envisagés ont été synthétisés par réaction à l'état solide. Cette méthode permet l'obtention rapide de composés "frittés", sur lesquels certaines caractérisations structurales et physico-chimiques peuvent être faites. La réaction à l'état solide fait interagir les différents réactifs par traitement thermique de leur mélange. Pour ce faire, les réactifs sous forme de poudre sont pesés dans les proportions stoechiométriques et mélangés dans un mortier en porcelaine, puis à l'aide d'un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 10 à 15 minutes. Le but de cette opération est de réaliser un mélange homogène des différents produits de départ. Ce mélange est ensuite comprimé à l'aide d'une presse (3,5 à 4 tonnes pour un diamètre de 20mm). Les pastilles ainsi obtenues sont mises dans un four afin de subir un traitement thermique qui va permettre le frittage et la réaction à l'état solide. Un traitement thermique typique est représenté sur la figure 2. Le préfrittage s'achève sur un premier palier en température à 900°C pendant 12h servant à la décomposition des carbonates. Puis, le frittage s'effectue sur un palier à une centaine de degrés en dessous du point de fusion, à 1350°C pendant 36 à 48h. Quand les pastilles sont sorties du four, elles sont denses et solides.

Les poudres utilisées sont:

CaCO_3 Prolabo 99,5%

B_2O_3 Alfa 99,9%

Gd_2O_3 Rhône Poulenc 4N

Sc_2O_3 Rhône Poulenc 4N

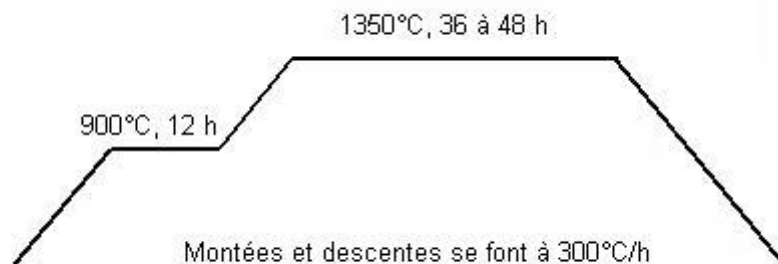
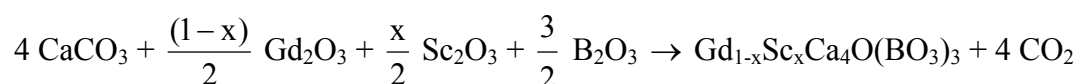


Figure 2: Traitement thermique utilisé lors de la synthèse par réaction à l'état solide des phases LnCOB.

La phase $Gd_{1-x}Sc_xCOB$ est alors formée selon la réaction suivante:



Ainsi, les compositions $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ à $x = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ et $0,30$ ont été préparées par réaction à l'état solide. Chaque "fritté" obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre et par analyse thermique différentielle (ATD). Les phases composant chaque matériau sont alors identifiées. Parallèlement, le domaine d'existence de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Sc_x(BO_3)_3$, en gardant le comportement congruent à la fusion, sera précisé au travers de cette étude.

b - Diffraction des Rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont réalisés sur un diffractomètre Siemens D5000 à monochromateur secondaire qui opère en géométrie focalisante par réflexion de type Bragg-Brentano. Chaque échantillon finement broyé est réparti sur une lame de verre montée sur une plaque métallique. La surface plane de la poudre est constituée de la superposition des orientations cristallines statistiquement présentes dans le composé. La source de rayons X est fixe et lorsque l'échantillon subit une rotation de θ , le détecteur tourne de 2θ , de façon à collecter l'intensité diffractée en position de Bragg (voir Figure 3). La radiation émise provient d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,78897\text{\AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,79285\text{\AA}$). Les diffractogrammes obtenus donnent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Le diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (Diffrac-AT).

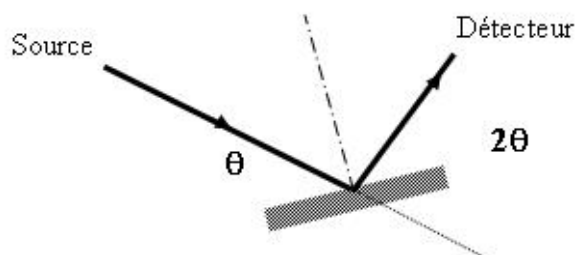


Figure 3: Schéma de principe du diffractomètre.

Les conditions d'enregistrement sont définies en fonction de l'emploi envisagé du diagramme :

- balayage du détecteur par pas de $0,02^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 5s pour un diagramme de routine, nécessaire pour une simple identification de phase,
- balayage par pas de $0,01^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 10s pour un diagramme destiné à la mesure des paramètres de maille.

Les raies (hkl) du diagramme expérimental sont exploitées grâce au programme Profile de Diffrac AT, de façon à fournir une liste de leurs positions, largeurs à mi-hauteur et intensités.

Connaissant le groupe d'espace du composé et des valeurs initiales de paramètres, le programme U-Fit fournit une liste de raies théoriques. L'affinement de la position des raies, obtenu par une méthode des moindres carrés, permet finalement d'extraire les paramètres de maille effectifs du composé. Tous les composés étudiés possèdent une structure voisine de celle du GdCOB, dont les positions atomiques sont connues. Ces données permettent, via un programme de simulation, de construire un diagramme théorique. Celui-ci est une aide précieuse pour l'affinement des paramètres de maille.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons "frittés" (Figure 4) montrent que les composés de formule $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ sont monophasés pour une teneur en scandium inférieure ou égale à 5% ($x \leq 0,05$) et que les "frittés" avec une teneur en scandium supérieure ou égale à 10% ($x \geq 0,10$) contiennent une phase supplémentaire minoritaire de $Ca_3(BO_3)_2$ (borate de calcium). Les diagrammes obtenus pour les "frittés" avec $x \geq 0,10$ n'ont pas permis d'identifier d'autres phases parasites supplémentaires qui fassent intervenir le scandium dans leurs compositions ($ScBO_3$ ou Sc_2O_3 par exemple). Les traces du $Ca_3(BO_3)_2$ ont été identifiées par ses raies caractéristiques [6]:

- (012) à $2\theta = 22,2^\circ$
- (104) et (211) à $2\theta = 37,9^\circ$

- (300) à $2\theta = 42,0^\circ$

- (223) à $2\theta = 56,3^\circ$.

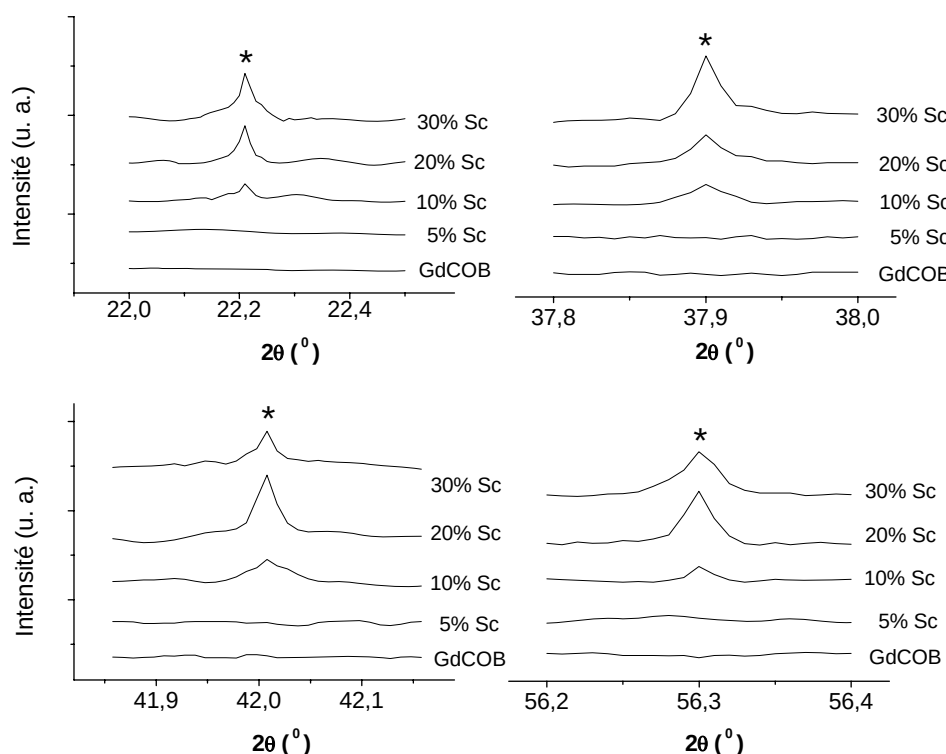


Figure 4: Fragments des diffractogrammes des rayons X sur les "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Les raies marquées avec le signe "*" sont caractéristiques de la phase parasite $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$.

L'allure générale de tous les diffractogrammes est la même, sauf le décalage des pics de diffraction vers les grands angles en augmentant la teneur en scandium, ce qui indique une diminution du volume de la maille (Tableau 3).

Tableau 3: Caractérisation des "frittés" de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Teneur en Sc^{3+}	0	0,05	0,10	0,20	0,30
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8,0967(4)	8,092(1)	8,089(6)	8,083(4)	8,078(2)
b (Å)	16,0174(7)	16,013(9)	16,009(6)	15,996(2)	15,986(6)
c (Å)	3,5584(1)	3,551(4)	3,548(0)	3,541(5)	3,534(8)
β (°)	101,265(4)	101,24(6)	101,25(5)	101,24(5)	101,25(0)
Volume (Å ³)	452,59(4)	451,68(4)	450,75(3)	449,05(4)	447,87(7)
Phases	GdCOB	GdScCOB	GdScCOB + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	GdScCOB + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	GdScCOB + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$

L'ensemble des paramètres cristallins diminue avec le taux de substitution x , ce qui confirme l'insertion effective des cations Sc^{3+} , plus petits que ceux du gadolinium, dans la structure GdCOB. Cette observation va dans le sens de la loi de Végard. En effet, au sein d'une solution solide, la variation des paramètres et notamment du volume de maille doit suivre une évolution linéaire et monotone en fonction du taux de substitution. Seul l'angle β reste pratiquement constant. Leurs évolutions en fonction de la teneur en scandium sont présentées dans la figure 5.

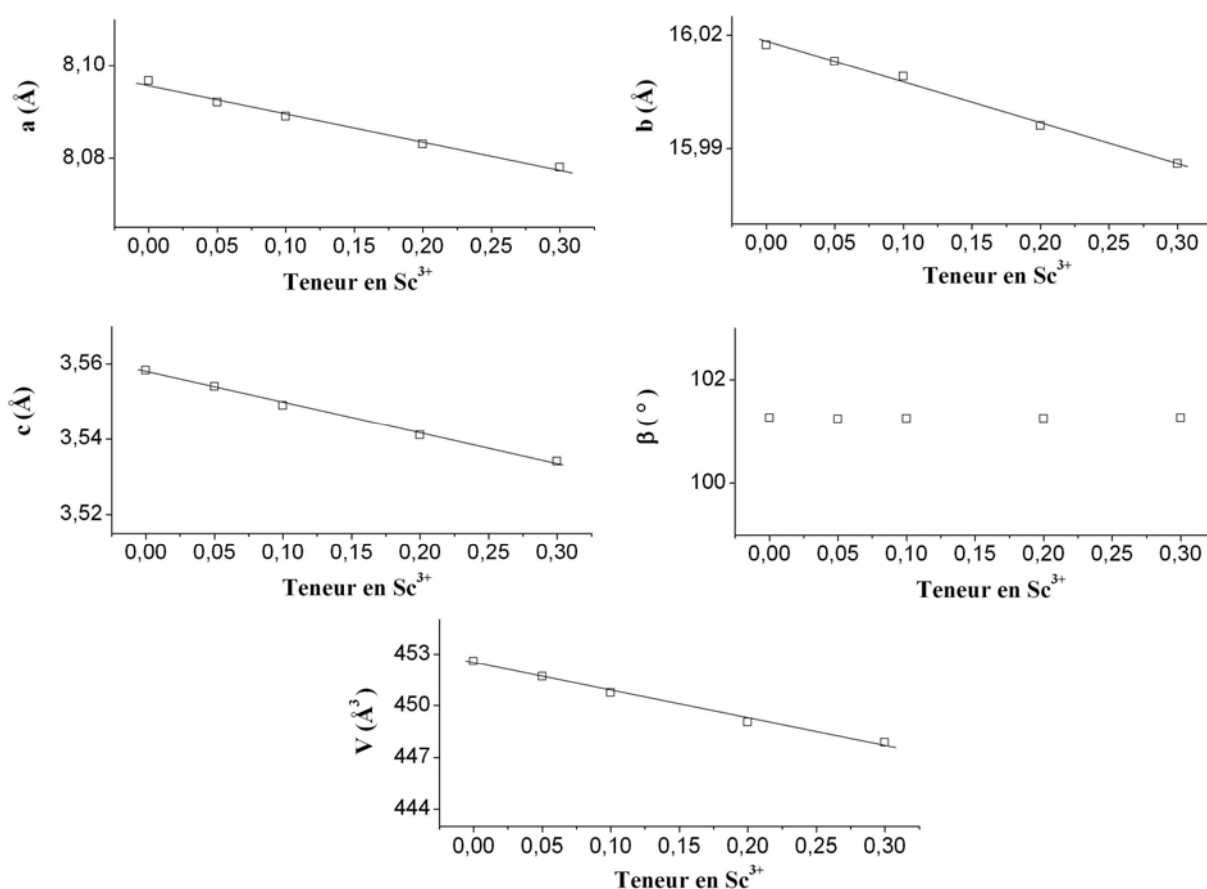


Figure 5: Evolution des paramètres de maille dans la solution solide Gd_{1-x}Sc_xCa₄O(BO₃)₃.

La décroissance régulière des paramètres de maille, indique l'existence d'une solution solide entre GdCOB et ScCOB jusqu'à 30% de substitution en scandium. Pour examiner si la présence de la phase parasite minoritaire Ca₃(BO₃)₂ dans les solutions solides Gd_{1-x}Sc_xCa₄O(BO₃)₃ avec $x \geq 0,10$ est exclusivement une conséquence de la méthode de synthèse employé, nous avons utilisé une méthode d'analyse complémentaire, l'analyse thermique différentielle, qui permet également de préciser le comportement à la fusion.

c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de détecter un événement thermodynamique sur une substance que l'on soumet à un traitement thermique choisi. Cette technique, applicable à la plupart des solides, met en évidence les transformations allotropiques éventuelles, les décompositions, les comportements à la fusion, etc. Cette analyse mesure des propriétés physiques ou chimiques (enthalpie, point de fusion, etc.), en fonction de la température, pour un matériau donné.

Nous utilisons pour ces analyses un appareil NETZCH STA 409. Une centaine de milligrammes de poudre (pesée) est portée en température dans un four tubulaire vertical, dont la programmation est contrôlée par un thermocouple (de contrôle). Ce four, piloté par ordinateur, renferme deux creusets en platine contenant l'un, l'échantillon à analyser, et l'autre, une référence inerte : l'alumine ultra pure calcinée à 1000°C (sans changement thermodynamique dans la gamme de température explorée). Un thermocouple (différentiel) situé sous chaque creuset mesure leur température (Figure 6).

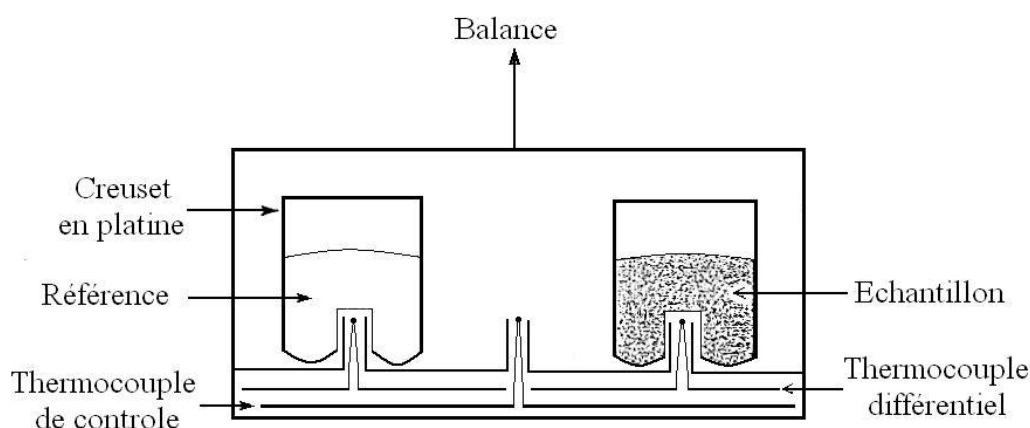


Figure 6: Principe du dispositif ATD

L'analyse thermique différentielle est sensible à la différence de température (ΔT) entre les deux creusets, au cours d'un programme en température. Les événements thermiques enregistrés en fonction de la température sont caractéristiques du comportement du matériau. Ces événements thermodynamiques sont traduits en différence de potentiel en fonction de la température. En général, deux cycles consécutifs de montée à 1550°C et de descente à l'ambiante (avec une vitesse de $\pm 10^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$) sont employés dans une investigation de type ATD. Pour s'affranchir d'éventuels effets spécifiques à la nature des composés "frittés"

introduits initialement dans le creuset ATD, seuls les thermogrammes obtenus lors du deuxième cycle ont été analysés.

De nouvelles compositions $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ avec $x = 0,06; 0,07; 0,08$ et $0,09$ ont été préparées par réaction à l'état solide dans les mêmes conditions que les composés préparés précédemment. Tous les composés $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ synthétisés ont été étudiés par ATD. Le tableau 4 présente les points de fusion et de solidification (respectivement les débuts extrapolés des pics de fusions et des pics de solidifications des thermogrammes correspondant au deuxième cycle ATD) pour les composés "frittés" $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$.

Tableau 4 : Comportement à la fusion des "frittés" de la solution solide $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$.

Teneur en Sc^{3+}	0	0,05	0,07	0,08	0,10	0,20	0,30
$T_{\text{fusion}} (^{\circ}C)$	1490	1483	1481	1479	1476	1464	1451
$T_{\text{solidification}} (^{\circ}C)$	1298	1288	1284	1279	1268	1257	1243

D'après ce tableau, la substitution du gadolinium par le scandium abaisse la température de fusion. Les thermogrammes correspondant au deuxième cycle d'ATD des "frittés" $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ pour $x = 0,07; 0,08$ et $0,10$ sont présentés dans les figures 7 et 8. Le composé avec $x = 0,07$ présente seulement un pic à la montée (placé à $\sim 1498^{\circ}C$ dans la figure 7) et également un seul pic à la descente (placé à $\sim 1310^{\circ}C$ dans la figure 8), associés respectivement aux phénomènes de fusion et de solidification, confirmant la fusion congruente de ce composé.

Pour les autres deux composés ($x = 0,08$ et $0,10$) chaque courbe de chauffage et de refroidissement présente deux pics. Les pics autour de $1498^{\circ}C$ et $1310^{\circ}C$ (Figure 7 et Figure 8 respectivement) sont associés respectivement à la fusion et à la solidification des composés $Gd_{0,92}Sc_{0,08}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,90}Sc_{0,10}Ca_4O(BO_3)_3$. Les pics supplémentaires observés à $1491^{\circ}C$ (partiellement superposés au pic à $1498^{\circ}C$ dans la figure 7) et $1302^{\circ}C$ (Figure 8) établissent la "non congruence" de la fusion de ces deux derniers composés. Le début extrapolé du pic de fusion (situé à $1491^{\circ}C$) est $1479^{\circ}C$ et il correspond exactement à la température de fusion de la phase parasite $Ca_3(BO_3)_2$ [6]. Ainsi, les pics ATD supplémentaires observés représentent probablement les phénomènes de fusion et de solidification du borate de calcium identifié par DRX précédemment.

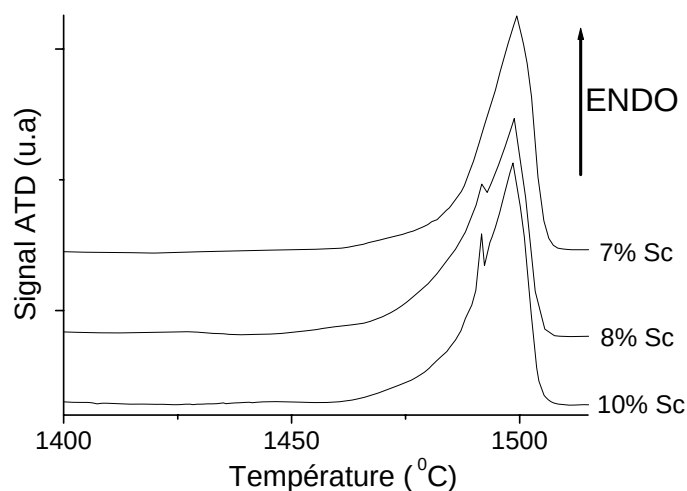


Figure 7: Comportement à fusion des "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

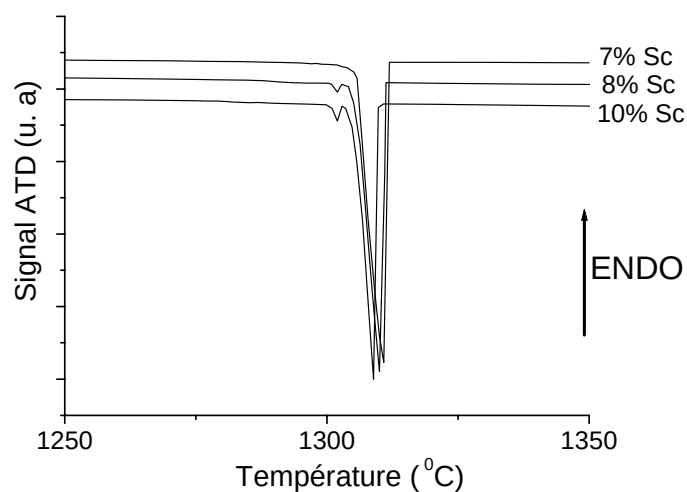


Figure 8: Comportement à la solidification après fusion des "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Nous notons que la limite de chauffage (1550°C), imposée par la nature des creusets de platine employés lors des essais ATD, ne nous permettent pas d'observer la fusion de Sc_2O_3 (point de fusion à 2485°C) si ce composé existe comme phase parasite.

d. Domaine d'existence des phases

Les études de diffraction des rayons X sur les échantillons de $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ élaborés par réaction à l'état solide ont montré que les composés avec $x \leq 0,05$ sont monophasés et que tous les composés avec $0,10 \leq x \leq 0,30$ contiennent une phase parasite de

borate de calcium. Les analyses thermiques différentielles de tous les composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, synthétisés par réaction dans l'état solide, montrent que la fusion de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est bien congruente jusqu'à une limite de 7% de substitution en scandium. À partir de cette limite, la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ présente un écart de comportement à la fusion congruente qui pourrait introduire des difficultés supplémentaires à la cristallogénèse.

II.B.2. Synthèse et caractérisation des solutions solides $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Les oxoborates mixtes $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ n'ont encore jamais été étudiés. Nous avons choisi de substituer le gadolinium par le lutécium dans la matrice de GdCOB, dans la mesure où leurs numéros atomiques sont assez différents (en coordinence 6 $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,94\text{\AA}$ et $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0,86\text{\AA}$), ce qui permet de modifier la biréfringence et d'accéder à une gamme de longueurs d'onde doublées nouvelle.

a. Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide

Différentes phases $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été synthétisées par réaction à l'état solide avec $x = 0; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$ et $0,30$. Cette première étape vise à établir le domaine d'existence de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Le mode opératoire était identique à celui de la matrice précédente. Les mélanges des oxydes de lutécium et de gadolinium, du carbonate de calcium et d'oxyde de bore ont été réalisés dans les proportions stoechiométriques. Les mélanges ont été homogénéisés et soumis à un préfrittage à 900°C durant 12 heures puis à un frittage à 1350°C durant 48 heures.

Chaque phase a alors été identifiée et analysée par diffraction des rayons X et par ATD pour déterminer le domaine d'existence de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ en gardant le comportement congruent à la fusion.

b. Diffraction des Rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur les échantillons de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Figure 9) montrent que les composés avec une teneur en lutécium

inférieure ou égale à 20% sont monophasés et que tous les composés avec une teneur en lutécium supérieure ou égale à 25% sont polyphasés contenant une phase supplémentaire minoritaire de $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$. Les diagrammes des "frittés" de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $x \geq 0,25$ ne permettent pas l'identification de phases parasites supplémentaires qui fassent intervenir le lutécium dans leurs compositions (LuBO_3 ou Lu_2O_3 par exemple).

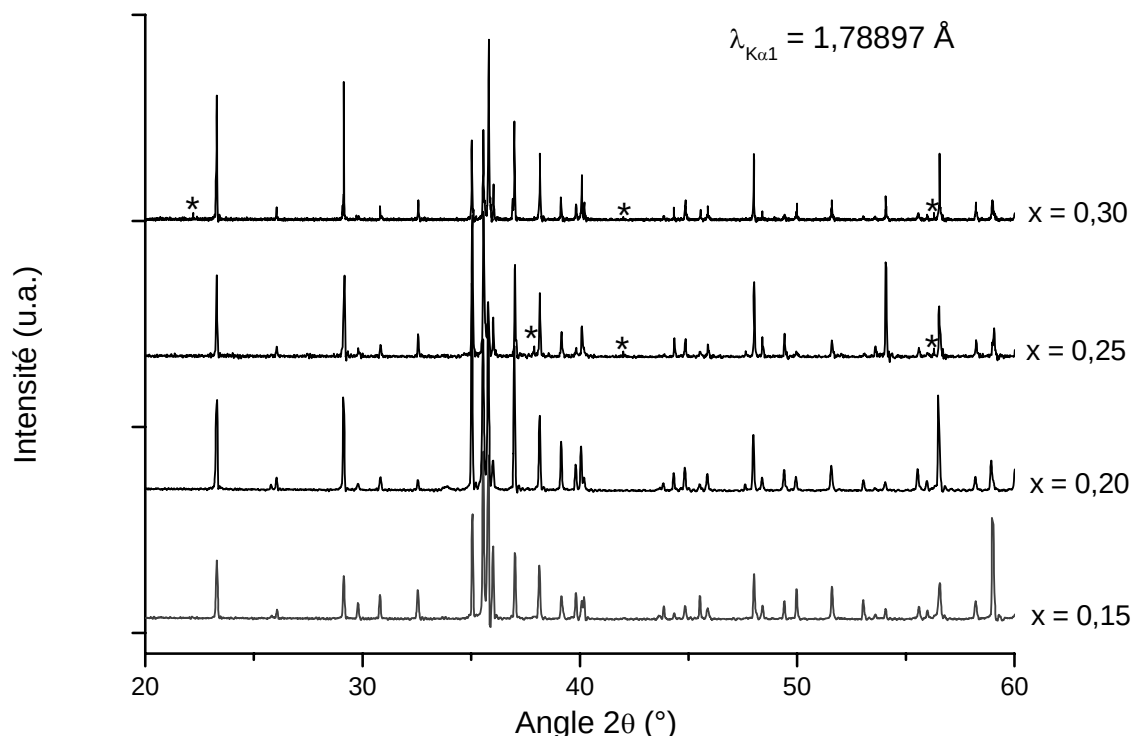


Figure 9: Diffractogrammes des rayons X sur les "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Les raies marquées avec le signe "*" sont caractéristiques de la phase parasite $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$.

Le rayon ionique de Lu^{3+} étant plus faible que celui de Gd^{3+} , les pics de diffraction se déplacent vers les grands angles en augmentant la teneur en lutécium ($x \leq 0,3$). Les volumes de maille en seront d'autant plus petits. Seul l'angle β reste presque constant. Le tableau 5 résume les calculs et observations obtenus par diffraction des rayons X sur poudre des six "frittés". La décroissance linéaire de l'ensemble des paramètres cristallins (sans pouvoir déceler une éventuelle rupture de pente, figure 10) semble indiquer que la solution solide entre GdCOB et ScCOB s'étend jusqu'à 30% de substitution en lutécium. Comme dans le cas de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, afin d'examiner si la présence de la phase parasite minoritaire $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ dans les solutions solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $x \geq 0,20$ est

uniquement une conséquence de la méthode de synthèse utilisée, nous devons étudier de nouveaux composés $Gd_{1-x}Lu_xCOB$ avec $0,20 < x < 0,25$ (synthèses dans les mêmes conditions) par ATD.

Tableau 5: Caractérisation des "frittés" de la solution solide $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$.

Teneur en Lu^{3+}	0,0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8,0967(4)	8,0944(0)	8,0901(6)	8,0873(4)	8,0847(1)	8,0811(2)
b (Å)	16,0174(7)	16,017(2)	16,012(6)	16,007(3)	15,995(8)	15,991(6)
c (Å)	3,5584(1)	3,554(4)	3,551(0)	3,546(5)	3,541(8)	3,536(8)
β (°)	101,265(4)	101,23(6)	101,24(5)	101,25(5)	101,25(0)	101,24(3)
Volume (Å ³)	452,6(4)	451,71(8)	451,02(8)	450,03(7)	449,10(5)	448,17(4)
Phases	GdCOB	GdLuCOB	GdLuCOB	GdLuCOB	GdLuCOB + $Ca_3(BO_3)_2$	GdLuCOB + $Ca_3(BO_3)_2$

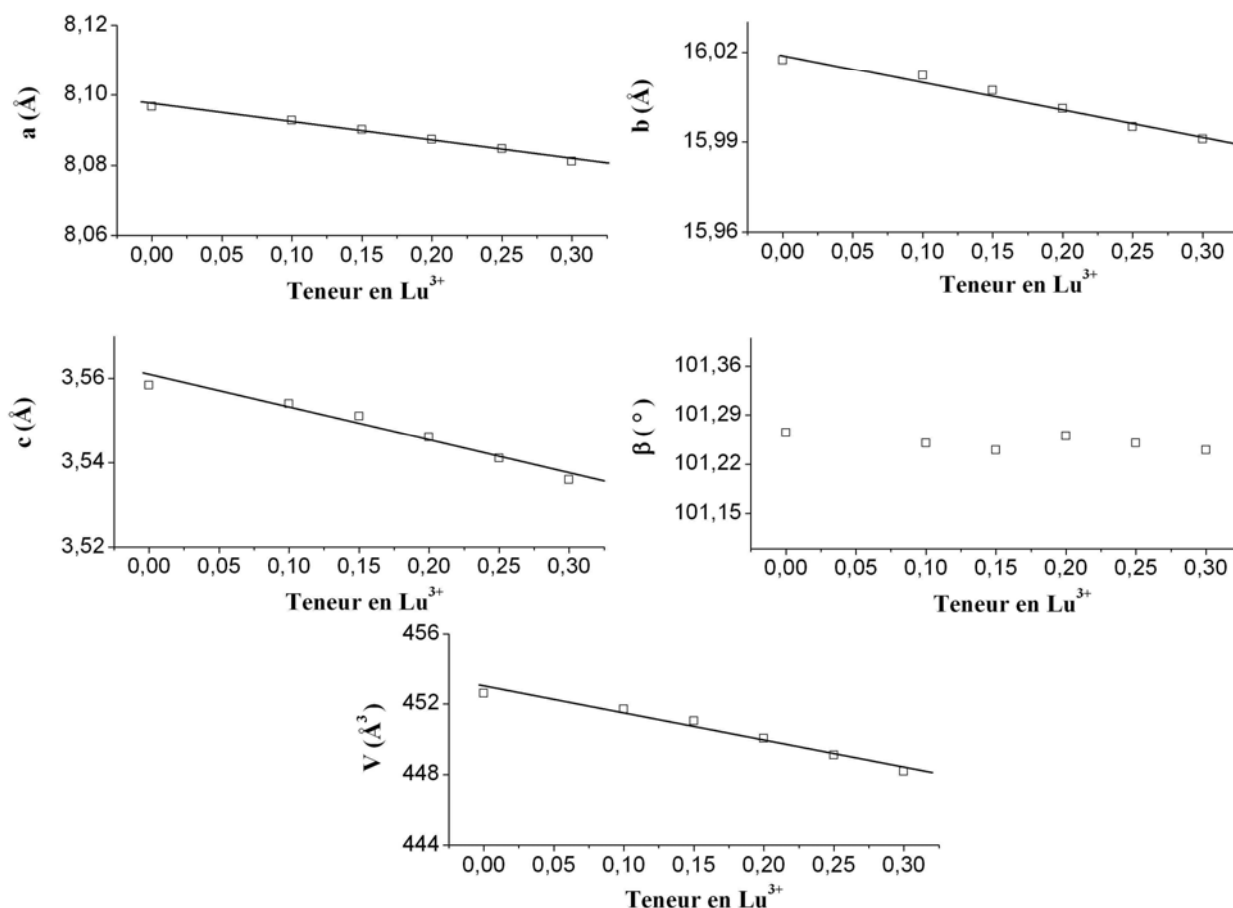


Figure 10: Evolution des paramètres de maille dans la solution solide $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ en fonction de la teneur en Lu^{3+} .

c. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

De nouvelles compositions $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $x = 0,21; 0,22; 0,23; 0,24$ et $0,27$ ont été préparées par réaction à l'état solide et tous les composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ synthétisés ont été étudiés par ATD. Comme dans le cas du scandium, la substitution du gadolinium par le lutécium abaisse la température de fusion. Plus le taux de lutécium substitué est important, plus le point de fusion (les débuts extrapolés des pics de fusion) diminue (Tableau 6). Ces analyses confirment l'insertion du lutécium dans la matrice sans pour autant en donner la quantité exacte. Nous attendrons les résultats de cristallogénèse pour nous prononcer.

Tableau 6 : Comportement à la fusion des "frittés" de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Teneur en Lu^{3+}	0,0	0,10	0,15	0,20	0,22	0,23	0,24	0,25	0,30
$T_{\text{Fusion}} (^{\circ}\text{C})$	1490	1486	1483	1479	1477	1475	1474	1472	1468
$T_{\text{Solidification}} (^{\circ}\text{C})$	1298	1289	1285	1278	1275	1272	1270	1268	1264

Les thermogrammes correspondant au deuxième cycle d'ATD des "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ pour $x = 0,22; 0,23; 0,24$ et $0,27$ sont présentés dans les figures 11 et 12. Les composés avec $x = 0,22$ et $0,23$ présentent seulement un pic sur les courbes de chauffage (dans la figure 11) et également sur les courbes de refroidissement (dans la figure 12), associés respectivement aux phénomènes congruents de fusion et de solidification de ces composés.

Pour les échantillons avec $x = 0,24$ et $0,27$ nous pouvons observer l'apparition d'un pic supplémentaire sur chaque courbe de chauffage et de refroidissement. Ces pics sont situés exactement aux mêmes températures que celles observées pour la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $x \geq 0,08$. Donc, les pics supplémentaires observés représentent vraisemblablement les phénomènes de fusion et de solidification de la phase parasite $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$. Nous notons que, dans ce cas aussi, la limite de chauffage (1550°C) imposée par les creusets de platine employés ne nous permet pas d'observer la fusion de Lu_2O_3 (point de fusion à 2490°C) si ce composé existe comme phase parasite.

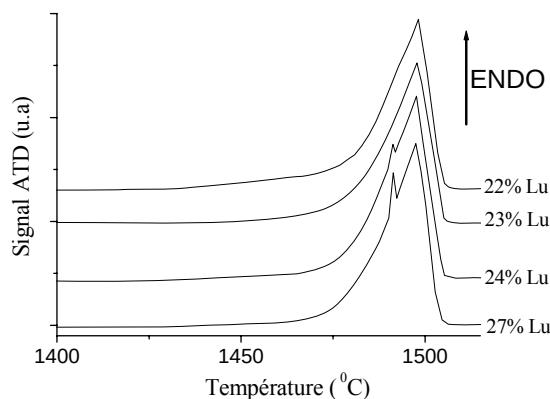


Figure 11: Comportement à la fusion des "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

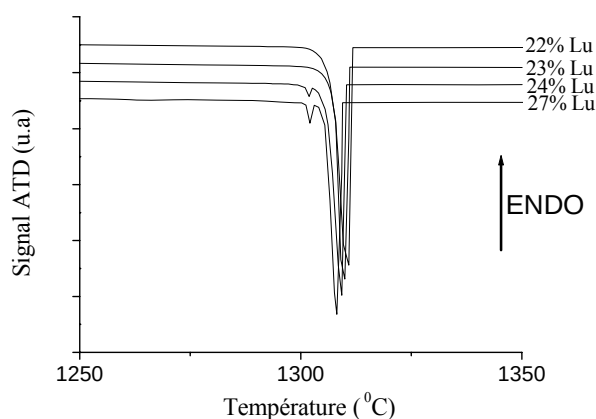


Figure 12: Comportement à la solidification après fusion des "frittés" $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

d. Domaine d'existence des phases

Les premières investigations par diffraction des rayons X sur les composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont montré que les composés avec $x \leq 0,20$ sont monophasés et que tous les composés avec $0,25 \leq x \leq 0,30$ contiennent une phase parasite de borate de calcium. Les analyses thermiques différentielles des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $0,22 \leq x \leq 0,27$ ont établi que la limite de solubilité des ions lutécium dans la phase GdCOB sans modification de son comportement à la fusion est 23%. Jusqu'à cette limite de substitution avec des ions Lu^{3+} , la fusion des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ reste congruente. Au-dessus de cette limite les composés montrent un comportement à la de fusion non congruent avec la formation d'au moins une phase parasite.

II. C. Croissance cristalline : la méthode de tirage Czochralski

Pour les applications optiques visées dans ce mémoire, il est indispensable de disposer de monocristaux. La cristallogénèse par tirage Czochralski est une des méthodes industrielles les plus employées à cette fin, puisqu'elle est utilisée entre autres pour la croissance cristalline du silicium et du germanium, ce qui représente un marché économique énorme. Cette technique est également adaptée à l'élaboration de monocristaux d'oxydes comme le rubis ou le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [7]. Elle fait partie des méthodes de cristallisation à partir de l'état fondu, à l'instar des méthodes Bridgman et Kyropoulos. L'industrialisation du procédé est facilitée dans les cas où le matériau a une fusion congruente, c'est-à-dire que liquide et solide obtenu par cristallisation ont la même composition. La méthode de tirage Czochralski se distingue des techniques Bridgman et Kyropoulos en ceci que l'interface liquide solide ne migre pas, mais le cristal formé est extrait progressivement du bain fondu.

II. C. 1. Principe de la technique

Connue depuis 1918 la cristallogénèse par la méthode Czochralski consiste dans le tirage vertical de cristaux à partir d'un bain du matériau fondu (Figure 13).

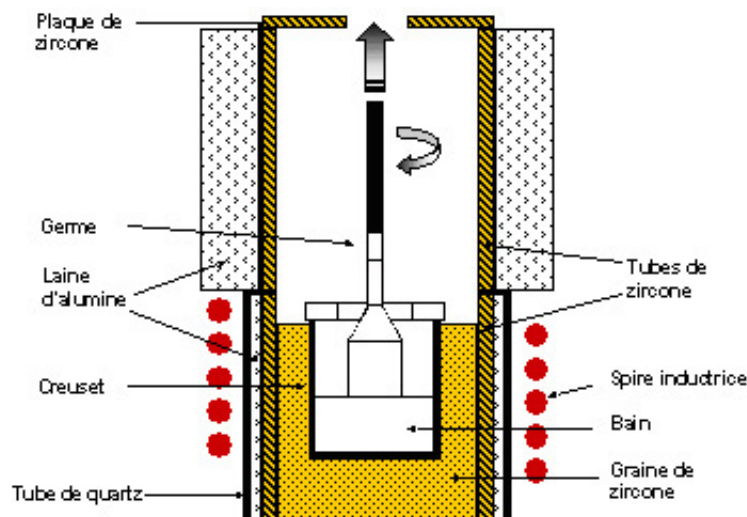


Figure 13: Schéma du montage du tirage vertical Czochralski.

Dans le cas des matériaux (spécialement les oxydes) utilisés pour des applications laser, cette technique est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux (jusqu'à 25 mm de diamètre et 10 cm de long au Laboratoire) de qualité optique suffisante. Dans son principe, elle demeure simple. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la fusion dans un

creuset. Un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium ou de platine) est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, formant un ménisque et créant une interface triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre de 1 mm/h, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide [8].

Si le principe d'élaboration est simple, l'utilisation de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de tous les paramètres thermiques. Derrière cette apparente simplicité se cache une mise en oeuvre assez coûteuse et délicate. Cela relève principalement de deux raisons.

La première est que la majorité de ces oxydes ont un haut point de fusion, pouvant s'élever à environ 2000°C dans certains cas (matrices silicatées notamment) [9]. Cela impose de trouver une méthode de chauffage permettant d'atteindre de telles températures. La technique la plus efficace consiste à utiliser un creuset conducteur chauffé par induction. Pour ce faire, le creuset est placé au sein d'une spire inductrice alimentée par un générateur de haute fréquence (HF) de puissance. Un tel appareil est déjà en soi coûteux. Les borates de calcium et de terres rares que nous souhaitons élaborer possèdent des températures de fusion voisines de 1500°C. Le chauffage par induction est bien adapté pour atteindre cette gamme de température.

Il faut de plus utiliser un creuset qui non seulement ne fonde pas avant l'oxyde, mais qui de plus soit chimiquement inerte vis à vis du composé fondu. Pour les oxydes à bas point de fusion, un creuset de platine peut être utilisé, mais dans la majorité des cas, seule l'utilisation d'un creuset d'iridium est possible, du fait du point de fusion élevé de ce métal (2446°C [4]). Or, il s'agit d'un métal précieux extrêmement coûteux (environ 6000 € pour un creuset de 50 mm de diamètre et 50 mm de profondeur, tel que ceux utilisés au Laboratoire). Malheureusement, l'iridium s'oxyde très fortement à l'air à haute température. Cela impose de réaliser la croissance dans une enceinte à l'abri de l'air, sous atmosphère inerte (azote ou argon). Cependant, la croissance d'oxydes nécessite la présence de traces d'oxygène dans l'atmosphère, afin d'éviter les phénomènes de non-stoechiométrie. De ce fait, les creusets d'iridium s'usent par oxydation au cours des tirages.

La seconde difficulté consiste à faire croître un cristal dont le profil soit le plus régulier possible : les variations de diamètre au cours de la croissance provoquent l'apparition de contraintes et de défauts au sein du cristal. Ces variations de diamètre sont liées à des

variations de température à l'interface solide-liquide. En effet, il est possible de montrer à l'aide d'arguments de thermique et de mécanique des fluides que le ménisque est instable dans la plupart des cas [8]. Il est donc nécessaire d'exercer un contrôle constant sur le processus de cristallisation en jouant sur la température du creuset. Le premier type de régulation mis en oeuvre dans la littérature a consisté à mesurer la température du ménisque par pyrométrie optique [10]. Une autre approche consiste à imager le ménisque [11]. Cette technique est toutefois délicate d'utilisation (le cristal est vu de biais, et le ménisque apparaît elliptique), et peu sensible. La méthode qui donne les meilleurs résultats consiste tout simplement à peser le cristal (la méthode utilisée dans notre Laboratoire) ou bien le creuset en cours de croissance [12, 13]. L'utilisation d'un système de pesée suffisamment sensible permet alors d'obtenir des monocristaux parfaitement réguliers. Nous notons qu'afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure réponse du milieu à une variation de puissance, des réfractaires enveloppent le creuset et le cristal au cours de la croissance (Figure 13).

Les principaux avantages de cette méthode sont:

- sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux
- une vision directe du cristal et du liquide, et la possibilité de suivre directement la croissance
- une absence de contact entre le creuset et le cristal
- un dopage aisé des cristaux
- une vitesse de croissance relativement élevée
- la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille

II. C. 2. Déroulement d'un tirage

Le matériau de départ (la charge) est préparé par réaction à l'état solide du mélange d'oxydes et de carbonates comme indiqué au paragraphe II.B.1.a. Pour assurer une stoechiométrie proche de la composition souhaitée, les pertes au feu des différents réactifs sont prises en compte. En comparant les différentes mesures, nous avons décidé d'introduire avant la réaction un excès, en fonction des lots, de carbonate de calcium (1,01%) et d'oxyde de bore (1,025%). Les autres réactifs gardent en effet des pertes au feu assez négligeables. Le solide de départ est donc constitué du composé déjà chimiquement formé. L'étape de frittage ne permet cependant pas une bonne densification, et le matériau est relativement poreux.

Chaque tirage comporte huit étapes:

- Remplissage du creuset: à froid, le creuset est rempli de matériau "fritté" peu dense. Une fois fondu, le matériau occupe approximativement la moitié du volume utile du creuset. On procède alors au remplissage à chaud du creuset par un complément de matériau "fritté" que l'on verse directement dans le bain liquide.

- Mise en contact du germe : le germe en rotation est ensuite approché lentement de la surface du bain. Si la température du bain est trop élevée, le germe fond jusqu'à ce qu'il y ait rupture du contact entre lui et le bain. Si, au contraire, la température est trop basse, il y aura cristallisation rapide autour du germe initial avec création de nouveaux germes induisant une croissance polycristalline. Ce dernier cas est relativement facile à éviter car, après la mise en contact, il y a formation d'une "peau" en surface du bain facilement visible. On cherche donc à imposer au bain une température intermédiaire. Dans ce cas, le liquide monte autour du germe par capillarité et forme un ménisque. Le germe crée un point froid sur lequel il y aura la cristallisation.

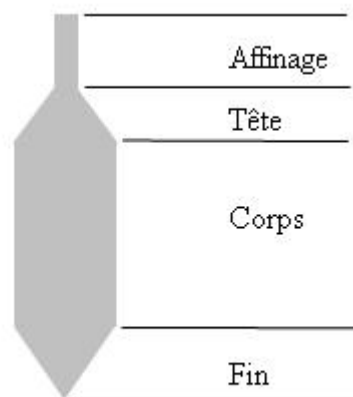


Figure 14: Forme du cristal générée suivant les différentes étapes de sa formation

- Affinage: l'affinage consiste à faire croître un cristal cylindrique de diamètre inférieur ou égal à celui du germe, de façon à éliminer les germes parasites qui peuvent apparaître lors de la mise en contact avec le bain liquide (voir Figure 14).
- Tête: cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre nominal. On obtient un tronçon conique.

- Corps: le diamètre est maintenu constant durant toute cette phase de croissance de façon à obtenir un cylindre à partir duquel seront extraits les morceaux utiles.
- Pied: cette étape est le pendant de la tête. Le diamètre du cristal est progressivement réduit de façon à minimiser la zone de contact entre le liquide et le cristal lors du décrochage. En effet, au moment où le contact entre le cristal et le bain est rompu, le cristal subit un choc thermique d'autant plus important que la taille de l'interface est grande. Eventuellement, il peut y avoir un décrochage au cours de cette phase.
- Décrochage: si le décrochage n'a pas naturellement eu lieu pendant la formation du pied, l'opérateur augmente manuellement la vitesse de translation jusqu'à rupture du contact entre cristal et bain. Ensuite, une rampe de refroidissement de deux jours permet à l'ensemble du système de regagner doucement la température ambiante.
- Recuit: enfin, le cristal récupéré est recuit à 1350°C pendant 36 heures afin de relaxer les contraintes internes (Figure 15). Cela permet de limiter la formation de fissures lors de la découpe ou du polissage du cristal. L'étape cruciale de ce traitement est le refroidissement, qui est extrêmement lent. Cela laisse le temps aux contraintes existantes de se relâcher et évite d'en créer de nouvelles. A l'issue de ce recuit, il ne reste plus qu'à tailler et polir le cristal.

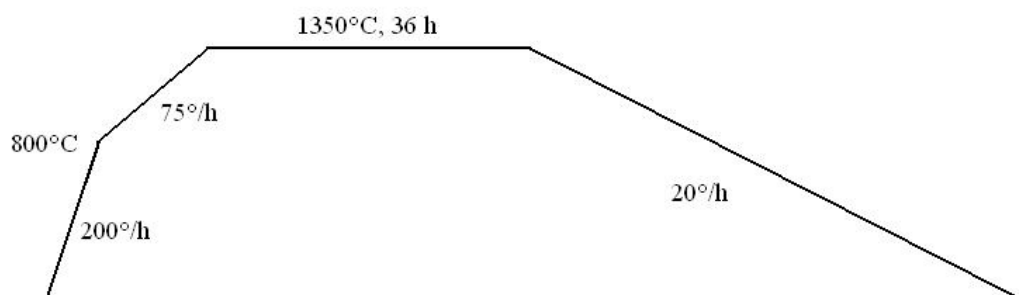


Figure 15: Traitement thermique de recuit des cristaux élaborés

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.

II. C. 3. Paramètres de la croissance

La qualité chimique, cristalline et optique des matériaux à application laser doit être parfaite. Les impuretés, précipités, bulles, 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 par exemple) 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). 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 cependant 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 [14]. Plusieurs études ont déterminé leurs mécanismes [15]: 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 convexe. Les choix du diamètre du cristal et de la vitesse de rotation vont forcément intervenir également dans le mécanisme de formation de bulles.

L'interface solide-liquide-vapeur est instable [8], si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface triple. En migrant, celle-ci modifie le diamètre du cristal extrait et provoque ainsi l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. La qualité du monocristal est donc intimement liée à la finesse de la régulation thermique. La solution qui donne les meilleurs résultats consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme

à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau; il faut éventuellement modifier la puissance calorifique délivrée au bain en conséquence.

a. Paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage

Parmi les grandeurs susceptibles d'influencer la régulation thermique par mesure du poids, certaines sont imposées par le matériau, d'autres peuvent être ajustées par l'expérimentateur en fonction de son objectif et de la faisabilité du cristal.

Les paramètres liés au matériau: ce sont la *densité du liquide* et du *solide* et l'intensité de la *force de capillarité*. Les densités du liquide et du solide permettent de calculer à tout instant quel est le niveau du bain liquide et d'en déduire la longueur du cristal extrait. La force de capillarité intervient dans la pesée du cristal. En effet, la valeur lue sur la balance est la somme du poids total de l'ensemble en rotation et de la force de capillarité qu'exerce le bain sur la partie du cristal située à l'interface triple. Il est possible de démontrer que cette dernière force est proportionnelle à la circonférence de l'interface [8]. La force de capillarité varie donc avec le diamètre du cristal. Elle demeure constante durant l'affinage et le corps mais varie au cours de la croissance de la tête et du pied. Il faut donc en tenir compte sous peine de sous-estimer la prise de poids de la tête et de surestimer celle du pied. Or, la force de capillarité dépend également du matériau considéré. Une bonne évaluation de cette force consiste à la mesurer lors de la mise en contact du germe avec le bain, connaissant la circonférence du germe.

Les paramètres de tirage: ce sont le *diamètre du creuset*, la *vitesse de tirage* et la *vitesse de rotation*. Les deux premiers paramètres permettent de calculer la vitesse de cristallisation à tout instant. Certains cristaux doivent croître très rapidement pour éviter la présence de défauts, d'autres au contraire exigent une croissance très lente pour être de bonne qualité. Or, la vitesse de cristallisation par tirage Czochralski dépend des vitesses de tirage de la broche et de baisse du niveau du bain liquide. La vitesse de cristallisation s'écrit comme suit:

$$V_c = \frac{V_r}{1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \cdot \frac{r^2}{R_c^2}} \quad \text{Eq. 1}$$

où V_r et V_c sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation, ρ_s et ρ_l sont les densités du matériau à l'état solide et liquide respectivement, r est le rayon du cristal en cours

de croissance et R_c est le rayon du creuset. L'accroissement théorique de poids pendant une période Δt dépend de cette vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide.

La vitesse de rotation du cristal influence fortement sur la qualité du cristal à venir et offre la possibilité d'exercer un contrôle direct sur l'ensemble du processus. Cela est bénéfique à de nombreux égards. La première utilité de cette rotation est de s'affranchir des inévitables écarts à la symétrie de révolution de la thermique du système [8]. La symétrie de révolution du processus s'en trouve donc renforcée, et cela permet d'obtenir des cristaux de section circulaire. La seconde raison est plus subtile. Le cristal en rotation entraîne une partie du liquide dans son mouvement. Cela bouleverse localement les mouvements de convection naturels, ce qui a pour effet de considérablement modifier l'interface solide-liquide. Il est clair que l'effet sera d'autant plus important que le diamètre du cristal sera grand et que la vitesse de rotation sera élevée.

Raisonnons à diamètre du cristal constant. Lorsque la vitesse de rotation du cristal est faible, seuls les mouvements de convection sont présents dans le bain. La forme de l'interface solide-liquide qui en résulte est convexe (Figure 16a) [16, 17]. Une rotation plus importante du cristal amorce un mouvement de succion du liquide situé sous le cristal vers l'interface solide-liquide. Le liquide ainsi aspiré est éjecté tangentiellement à la surface du cristal. Cela va à l'encontre des mouvements de convection naturels, avec pour résultat d'adoucir la forme de l'interface. Lorsque la vitesse de rotation s'accroît, ces mouvements forcés compensent parfaitement la convection naturelle: l'interface devient plane (Figure 16b).

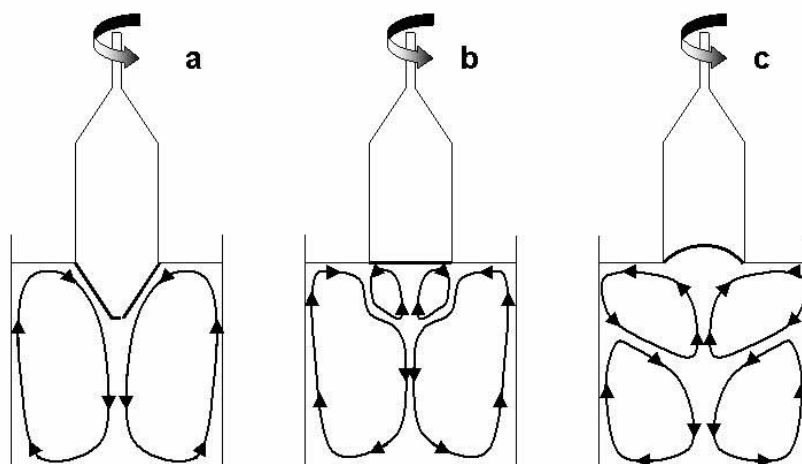


Figure 16: Schéma des courants de convection dans le bain fondu

- (a) rotations lentes, interface convexe.**
- (b) rotations idéales, interface plane.**
- (c) rotations rapides, interface concave.**

Enfin, si la rotation s'accélère encore, les mouvements forcés deviennent prépondérants, l'interface se creuse (Figure 16c). Ainsi, en jouant sur la vitesse de rotation, il est possible de générer la forme d'interface que l'on désire. En pratique, il apparaît que lorsque l'interface est plane, elle est souvent instable [18]. Par conséquent, la vitesse de rotation doit être imposée de façon à former une interface légèrement convexe.

Paramètres géométriques: ce sont toutes les dimensions géométriques qui permettent de définir la forme du cristal généré. L'expérimentateur les fixe en fonction du volume de cristal utile dont il souhaite disposer, mais également en fonction de ce qu'il sait du matériau. En effet, si le risque de générer différentes directions de croissance est grand pour un matériau, il faut alors imposer un diamètre d'affinage petit. Au contraire, s'il existe des plans de clivage, en particulier si ceux-ci sont normaux à la direction de croissance, il convient d'augmenter le diamètre d'affinage et de limiter le poids total du cristal en fin de croissance de façon à ce qu'aucune fracture n'occasionne la chute du cristal dans le bain. Les paramètres géométriques sont donc:

- *diamètre d'affinage*
- *demi-angle conique de la tête*
- *diamètre du corps*
- *demi-angle conique du pied*

Pour définir complètement la forme du cristal visée, il reste à imposer les longueurs de l'affinage et du corps. En fonction des diamètres des parties cristallines considérées et de la vitesse de cristallisation, les grandeurs imposées dans la pratique sont les *durées des phases d'affinage et de corps*.

Les paramètres de régulation: la régulation consiste à faire coïncider la prise de poids ΔM pendant un intervalle de temps Δt et une consigne ΔM_C en agissant sur la puissance de chauffe du générateur.

b. Incorporation du dopant

Un autre phénomène qui joue aussi un rôle fondamental dans l'élaboration des monocristaux est l'incorporation du dopant (Lu^{3+} ou Sc^{3+} dans notre cas) dans la matrice hôte (le GdCOB). A cet égard, il faut tenir compte d'un phénomène très courant dans les processus de cristallisation de matériaux dopés: la ségrégation du dopant. En effet, la plupart du temps,

ce dernier présente une affinité plus ou moins marquée pour le cristal ou bien pour le bain fondu. Pour caractériser cela, un coefficient de ségrégation est défini par:

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad (\text{Eq. 2})$$

où C_s et C_l sont les concentrations en dopant dans le solide et le liquide respectivement. Lorsque $k < 1$, le dopant s'accumule dans le liquide et sa concentration dans le solide est plus faible qu'attendu. Au fil de la croissance, le liquide s'enrichit ainsi en dopant. Par suite, le solide qui se forme s'en trouve enrichi également : tout au long du cristal, la concentration en dopant va en augmentant. Cela est quantifié par l'équation suivante [8] :

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (\text{Eq. 3})$$

où C_0 est la concentration initiale du bain, g est la fraction de liquide cristallisé.

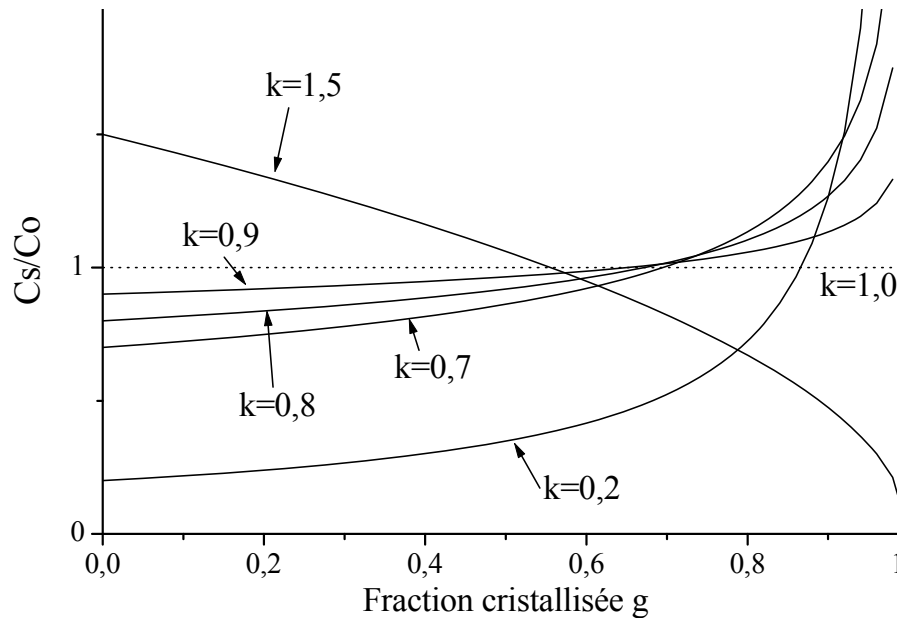


Figure 17: Evolution de la concentration en dopant dans le cristal au cours de la croissance

Au cours de tirage g augmente, et si $k < 1$, C_s fait de même (Figure 17). Si le gradient de concentration correspondant est trop important, certaines parties du cristal seront inutilisables, leur composition étant trop éloignée de la composition optimale. Le cas idéal est celui où $k = 1$, la distribution de soluté est uniforme dans tout le solide et sa concentration égale à celle du bain. Par conséquent, la méthode d'élaboration de Czochralski nécessitera une étude succincte d'homogénéité pour s'assurer que la composition du cristal ne varie pas trop au cours du tirage.

Il est donc intéressant de connaître l'influence des paramètres de la croissance sur ce phénomène. En particulier, le fait que le cristal soit en rotation joue ici encore un rôle important. Cette rotation a pour effet de créer au voisinage de l'interface solide-liquide une double couche de diffusion thermique et de matière [19]. Les phénomènes de transport au voisinage de cette interface sont purement diffusifs. L'épaisseur de la double couche de diffusion du dopant est donnée par:

$$\delta = 1,6 * D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad (\text{Eq. 4})$$

où D est le coefficient de diffusion, ν est la viscosité cinématique du liquide et Ω la vitesse de rotation du cristal.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de diffusion (seconde loi de Fick) conduit à une description où le coefficient de ségrégation effectif s'exprime en fonction de sa valeur thermodynamique:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{\nu_c \delta}{D}\right)} \quad (\text{Eq. 5})$$

La principale conséquence de cette relation est que l'incorporation du dopant dépend des conditions de tirage. La vitesse de rotation, d'abord, permet de jouer sur l'épaisseur de la double couche: des vitesses de rotation élevées se traduisent par une plus faible valeur de δ , et k_{eff} tend vers k . La vitesse de cristallisation ν_c joue également un rôle: toute variation de cette vitesse se solde par une variation du coefficient de ségrégation effectif.

II. D. Croissance cristalline de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

L'élaboration de cristaux de GdCOB par tirage Czochralski est déjà bien maîtrisée au laboratoire. Nous nous sommes intéressé à l'incorporation des ions de scandium dans GdCOB. La fusion des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ demeure congruente jusqu'à une teneur de 7% en Sc ($x = 0,07$) d'après l'étude décrite au paragraphe II.B.1. Pour avoir un effet notable sur les propriétés non linéaires, la substitution se doit d'être importante. Nous avons donc choisi 10% comme valeur initiale de la teneur en scandium dans la charge, compte tenu du coefficient de ségrégation du scandium attendu plus petit que 1. Le composé $\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ a été synthétisé par réaction à l'état solide dans les conditions présentées dans le paragraphe II.B.1.

II. D. 1. Conditions d'élaboration

Pour la première fois, deux cristaux de $\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été élaborés par la méthode Czochralski. Les cristaux ont été élaborés en tenant compte des pertes au feu (§II.C.2) et les croissances cristallines ont été initiées sur des germes de GdCOB orientés suivant l'axe **b**. Le premier cristal (GdScCOB_1) a été élaboré suivant les conditions mentionnées dans le Tableau 7.

Tableau 7: Cristallogénèse et caractérisation du cristal GdScCOB_1

Cristal		$\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ tirage_1
Affinage	Longueur (mm)	15
	Diamètre (mm)	6
	R (tr/mn)	25
	V_c (mm.h ⁻¹)	1,2
Tête	½ angle (°)	30
	R (tr/mn)	25
	V_c (mm.h ⁻¹)	1,2
Corps	Longueur (mm)	50
	Diamètre (mm)	20
	R (tr/mn)	25
	V_c (mm.h ⁻¹)	1,2
Pied ou Décrochage	½ angle (°)	30
	R (tr/mn)	25
	V_c (mm.h ⁻¹)	1,2
Germe	Orientation	$\vec{b}$
	nature	GdCOB



GdScCOB_1

Le cristal obtenu (GdScCOB_1 dans le Tableau 7) est quasiment inutilisable à cause des clivages et fissures formées dès le début du corps. Seule la tête est claire et transparente. Cependant, dans un échantillon de la tête coupé perpendiculairement à l'axe de croissance **b**, nous avons observé d'importants effets de coeur (filet d'inclusions au centre du cristal)

provoqués sans doute par une vitesse de tirage trop élevée. Par souci d'optimisation du procédé d'élaboration, un deuxième essai de tirage a été entrepris en diminuant la vitesse de cristallisation V_c afin de faciliter l'incorporation du dopant (Tableau 8). La vitesse de rotation R a été augmentée pour s'assurer une meilleure homogénéisation du bain. Le demi-angle de pieds a aussi été augmenté pour permettre une diminution de diamètre du cristal plus rapide et ainsi limiter la longueur total du cristal. Comme dans le cas du premier essai de croissance cristalline, la densité de la phase liquide a été évaluée approximativement au cours du remplissage du creuset à 3,4 contre 3,6 pour celle de la phase solide.

Tableau 8: Cristallogénèse et caractérisation du cristal GdScCOB_2

Gd_{0,9}Sc_{0,1}Ca₄O(BO₃)₃		
Cristal	tirage_2	
Affinage	Longueur (mm)	15
	Diamètre (mm)	6
	R (tr/mn)	35
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8
Tête	½ angle (°)	30
	R (tr/mn)	35
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8
Corps	Longueur (mm)	50
	Diamètre (mm)	20
	R (tr/mn)	35
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8
Pied ou Décrochage	½ angle (°)	45
	R (tr/mn)	35
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8
Germe	Orientation	$\vec{b}$
	nature	GdCOB



GdScCOB_2

Le cristal obtenu (GdScCOB_2) est transparent, avec une bonne qualité optique, sans bulle et non hygroscopique. Seules quelques facettes apparaissent sous forme de fines "coutures".

Une fois décrochée de la broche, le cristal ainsi élaboré a été recuit dans un four haute température afin de relaxer les contraintes internes. Sans ce traitement thermique, schématisé sur la Figure 15, les chocs lors de la découpe, du polissage ou de la simple manipulation du cristal occasionnent un relâchement brutal des contraintes avec création de défauts et de fissures.

Comme tous les cristaux de type LnCOB élaborés par la technique Czochralski, le cristal $\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,10}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ a une forme caractéristique qui s'écarte de la symétrie de révolution. En effet les parties qui devraient être cylindriques, comme le corps, sont en réalité tronquées : des facettes apparaissent, générant un faciès prismatique. Dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance le cristal a une forme de losange. Ces facettes naturelles peuvent servir de points de repère lorsque l'on cherche à orienter les cristaux, car elles correspondent à des plans denses perpendiculairement auxquels la croissance est lente. Dans le cas des matériaux de type LnCOB, ces plans sont $(20\bar{1})$ et (202) [20].

II. D. 2. Analyse élémentaire par la méthode ICP

La composition chimique d'un échantillon peut être déterminée par absorption atomique (ICP). Les analyses sont effectuées au service central de microanalyse du CNRS à Vernaison. La technique consiste à prélever environ 300 mg de produit, qui sont broyés sous forme de poudre et dissous dans un mélange d'acide (acide perchlorique - acide nitrique). Sous l'action d'un champ électrique intense, la solution forme un plasma, dont l'émission lumineuse est analysée. L'intensité lumineuse aux longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément à doser est mesurée. Par comparaison avec des solutions étalons, on peut ainsi déterminer la concentration massique des différents éléments de l'échantillon de départ. Seuls les cations peuvent être dosés, mais grâce au principe d'électroneutralité, la concentration en oxygène est déduite approximativement. A partir des concentrations massiques, il est possible de remonter à des concentrations molaires et donc à une formule chimique.

Des échantillons découpés dans les parties de la tête, du corps et de la fin du cristal GdScCOB_2 ont été analysés par la méthode ICP. Les concentrations massiques mesurées sont présentées dans le tableau 9 et les concentrations résultantes en scandium sont données dans le tableau 10.

Tableau 9: Résultats de dosage des cations pour le cristal GdScCOB_2. Les incertitudes sont respectivement de 0,6%, 0,55%, 0,4% et 0,1% pour les pourcentages massiques de Ca, Gd, B et Sc.

Elément		Gd	Sc	Ca	B
Pourcentage massique	tête	28,56	0,34	31,30	6,50
	corps	28,42	0,35	31,50	6,44
	fin	28,30	0,35	31,20	6,46

Tableau 10: Concentrations en scandium du cristal GdScCOB_2

Bain	Tête	Corps	Fin	Erreur de mesure
10 %	3,9 %	4,1 %	4,1 %	0,3 %

D'après le tableau 10, les concentrations en scandium dans la phase solide sont plus petites que la concentration initiale du bain, ce qui indique que la valeur du coefficient de ségrégation des ions de scandium dans la structure de GdCOB est inférieure à 1. Ce résultat a confirmé notre prévision : il est la conséquence de la grande différence entre les rayons ioniques des ions Gd^{3+} et Sc^{3+} (cf. Tableau 2). Pour une fraction du bain cristallisée d'approximativement 20 %, la valeur calculée du coefficient de ségrégation est $k = 0,4$; les variations de concentration en cours de tirage restent comprises dans la marge d'erreur de la mesure ($\pm 0,03$). Une conclusion très importante est que le cristal a une bonne uniformité de composition le long de la direction de croissance (l'axe b). La composition chimique réelle du cristal GdScCOB_2 élaboré par la méthode de tirage Czochralski est $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$.

II. D. 3. Affinement structural par la méthode de Rietveld

Pour préciser le type d'environnement du scandium, nous cherchons à déterminer les positions des atomes dans la maille. En particulier, il est intéressant de savoir si les ions scandium se substituent au gadolinium seulement ou bien également au calcium et, dans ce cas, quel est le site du calcium qui est le plus favorable à la substitution. Dans ce but, nous avons effectué un affinement structural sur le diffractogramme d'un échantillon du cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$, broyé très finement et tamisé à $10\mu m$, par la méthode de Rietveld. Le diagramme de rayons X "brut", contenant les contributions des raies $K\alpha_{1Co} = 1,78897\text{\AA}$ et $K\alpha_{2Co} = 1,79285\text{\AA}$, a été enregistré sur une assez grande plage angulaire ($12^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$)

afin de mieux estimer les facteurs de déplacement atomique qui sont plus fortement corrélés aux taux d'occupation des sites. Le balayage a été fait avec un pas de $0,01^\circ$ en 2θ et avec un temps de comptage de 24,6s par pas.

Nous avons utilisé la méthode d'affinement par moindres carrés, dite de Rietveld (annexe 2), gérée par le programme Fullprof - Winplotr [21]. Cette méthode, proposée en 1969 par H. M. Rietveld [22], suppose la connaissance d'un modèle structural approché. Pour cela nous nous sommes basés sur la détermination structurale faite par F. Mougel [2] sur le GdCOB. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld se décompose en deux grandes étapes :

La première étape concerne ce que l'on appelle l'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM). Cette procédure permet, connaissant le groupe d'espace, d'affiner le fond continu, les paramètres de maille, le déplacement de la surface de l'échantillon par rapport au cercle de focalisation et le profil des raies de diffraction. Il s'agit en fait de déterminer les paramètres que l'on qualifie parfois de non structuraux, c'est-à-dire les paramètres qui définissent tout ce qui est indépendant du contenu de la maille : l'intensité des raies est ajustée sans contrainte structurale (le contenu de la maille n'est pas précise dans cette première procédure). Ainsi, le fond continu a-t-il été affiné par interpolation avec un polynôme de cinquième degré. Les paramètres de maille (a , b , c et β) et le déplacement de l'échantillon ont été ajustés à partir des valeurs de paramètres de maille indiquées dans la description de F. Mougel [2]. Enfin le profil de raie a été décrit par une fonction de type pseudo - Voigt dans laquelle interviennent les paramètres de Caglioti U , V et W utilisés pour reproduire l'évolution de largeur de raie en fonction de l'angle de Bragg θ , le paramètre de mélange Lorentzien - Gaussien η et un paramètre X décrivant l'évolution de η en fonction de θ . Deux paramètres sont également affinés pour rendre compte de l'asymétrie des raies aux petits angles. Au total, cette première étape conduit à l'affinement de 18 paramètres.

La seconde étape concerne l'affinement de Rietveld proprement dit. L'initialisation de cette procédure repose sur la liste des paramètres non structuraux générés précédemment ainsi que sur la donnée d'un modèle structural approché de la structure. En plus des paramètres mentionnés plus haut, l'affinement de Rietveld fait donc intervenir les paramètres suivants: le facteur d'échelle (paramètre expérimental), les positions atomiques (x_i , y_i , z_i) de chaque ion i dans la maille, le taux d'occupation N_i correspondant et les paramètres de déplacement atomiques isotropes B_i . L'ensemble de ces paramètres est tout d'abord évalué séparément et méthodiquement pour chaque type de site dans l'ordre énoncé précédemment. Une fois que la convergence est assurée, ils peuvent être affinés simultanément en dernière étape.

L'affinement par la méthode de Rietveld du cristal $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ a été réalisé en faisant les hypothèses suivantes:

- la matrice a la composition souhaitée, c'est à dire $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$
- l'occupation des sites est totale (absence de lacunes)
- les paramètres de déplacement atomique pour l'ensemble des ions oxygène et bore sont identiques et égaux respectivement à $0,5\text{\AA}^2$ et $1\text{\AA}^2$

Hormis les paramètres non structuraux de l'APCM, la procédure de Rietveld a nécessité d'affiner un total de 32 paramètres. Ce nombre de paramètres reste raisonnable par rapport au nombre de réflexions indépendantes du diffractogramme qui est de 171 sur la gamme d'angle enregistrée.

Les résultats de l'affinement Rietveld du composé $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ sont regroupés dans la Figure 18 et dans les Tableaux 11, 12 et 13.

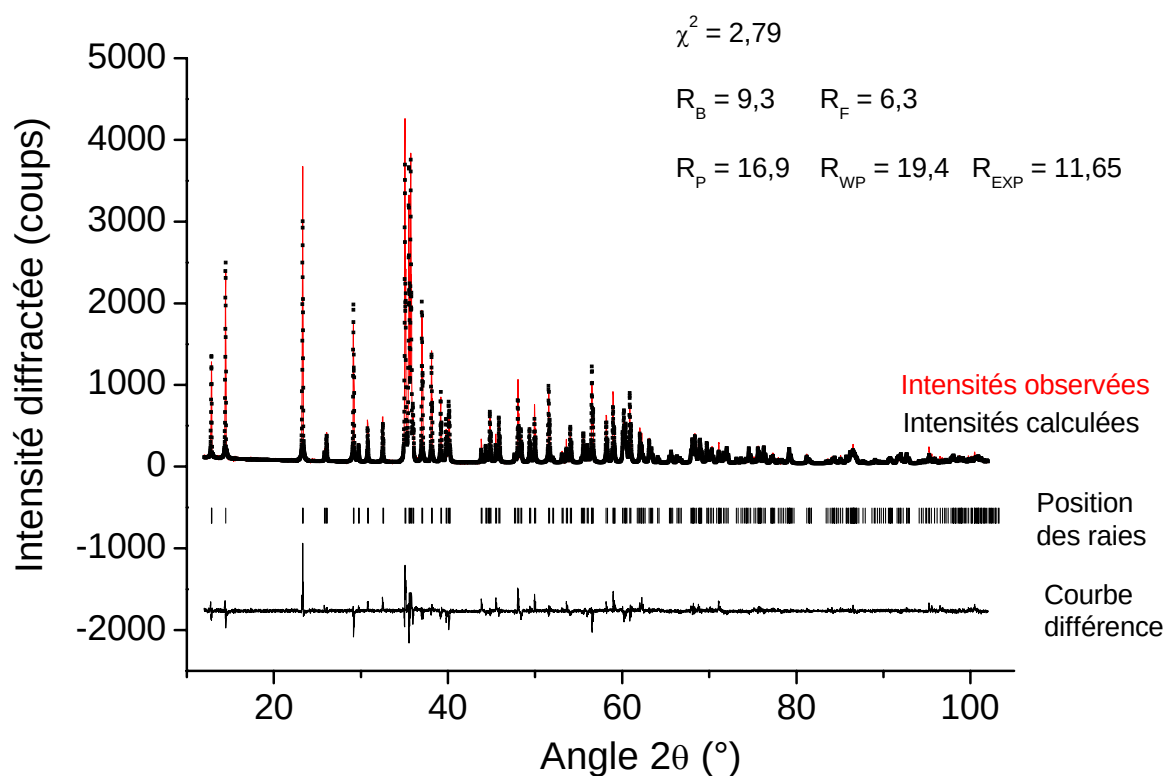


Figure 18 : Affinement Rietveld du diffractogramme sur poudre de $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Les facteurs R_B , R_F , R_P , R_{WP} et R_{EXP} sont définis dans l'annexe 2.

Les valeurs des paramètres de maille issus de la première étape d'affinement Rietveld du cristal $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ sont regroupées dans le tableau 11. Les valeurs obtenues sont plus petites que les valeurs du GdCOB (tableau 1 du chapitre I), ce qui confirme encore une fois l'insertion effective des cations Sc^{3+} , plus petits que ceux du gadolinium, dans la structure GdCOB.

Les facteurs R_B et R_F sont les meilleurs paramètres pour évaluer la qualité du modèle structural. En général on juge qu'un modèle structural est bon lorsque ces deux facteurs sont inférieurs à 7 sachant que cela dépend aussi de la complexité de la structure. Dans notre cas $R_B = 9,3$ et $R_F = 6,3$, donc la qualité de l'affinement reste assez moyenne (voir notamment la courbe différence de la figure 18, qui présente une intensité résiduelle de pics relativement élevée), et cela en raison notamment d'une statistique de mesure de qualité insuffisante.

La qualité moyenne d'affinement permet cependant de dégager les tendances suivantes:

- les sites Gd et Ca(1) présentent un désordre statistique d'occupation plus élevé que le site Ca(2).

- le taux d'occupation du site Ca(1) est supérieur à l'unité (excès d'électrons par rapport à la situation idéale où le site est occupé seulement par des ions Ca^{2+}) et le taux d'occupation du site Gd plus petit que 1 (déficit d'électrons par rapport à la situation idéale où le site est occupé seulement avec un mélange des ions Gd^{3+} et Sc^{3+}) dénotent un désordre d'antisite.

Une analyse pseudo - quantitative des résultats (la qualité moyenne de l'affinement nécessite de prendre des précaution) montre que le taux d'occupation du site Gd par les ions Ca^{2+} pourrait être compris entre 23% et de 27%. Ces deux valeurs correspondraient respectivement aux situations extrêmes pour lesquelles tous les cations Sc^{3+} seraient situés dans le site Gd ou dans les sites du calcium. Compte tenu du rayon ionique de l'ion Sc^{3+} beaucoup plus petit que le rayon ionique de l'ion Gd^{3+} (en coordinence 6 $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,75\text{\AA}$ et $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,94\text{\AA}$), le désordre d'occupation des sites Gd et Ca(1) semble augmenter avec le diminution du rayon ionique comme cela a été signalé par Ilyukhin et al. [5]. Nous rappelons que dans le cas du cristal GdCOB élaboré par flux un désordre statistique $0,86\text{Gd} + 0,14\text{Ca}$ sur le site du gadolinium a été déterminé [5].

Les distances entre cations et oxygènes, et les distances moyennes respectives issues de l'affinement Rietveld, sont regroupées dans le tableau 12. Les valeurs obtenues sont semblables aux valeurs obtenues pour le cristal GdCOB [2].

Tableau 11 : Paramètres de maille de $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ déduits de l'affinement Rietveld

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
8,0946(1)	16,0163(2)	3,5549(0)	101,2574(0)	452,009(2)

Tableau 12 : Distances cations - oxygène (Å) dans le $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Atomes	Distance
Gd - O(1)	2,07(1)
Gd - O(1)	2,47(2)
Gd - O(4)	2,551(9)
Gd - O(4)	2,551(9)
Gd - O(6)	2,41(1)
Gd - O(6)	2,46(1)
(Gd - O) moyenne	2,41(4)
Ca(1) - O(1)	2,32(1)
Ca(1) - O(2)	2,27(1)
Ca(1) - O(2)	2,32(1)
Ca(1) - O(3)	2,43(1)
Ca(1) - O(3)	2,33(1)
Ca(1) - O(5)	2,291(9)
(Ca(1) - O) moyenne	2,32(1)
Ca(2) - O(2)	2,343(8)
Ca(2) - O(3)	2,533(9)
Ca(2) - O(4)	2,35(1)
Ca(2) - O(4)	2,28(1)
Ca(2) - O(5)	2,89(1)
Ca(2) - O(5)	2,44(1)
Ca(2) - O(5)	2,591(9)
Ca(2) - O(6)	2,946(4)
(Ca(2) - O) moyenne	2,54(1)
B(1) - O(2)	1,37(1)
B(1) - O(2)	1,37(1)
B(1) - O(6)	1,37(2)
B(2) - O(3)	1,37(1)
B(2) - O(4)	1,37(1)
B(2) - O(5)	1,37(1)

Tableau 13: Coordonnées atomiques, taux d'occupation et paramètres de déplacement atomique isotropes (B) pour le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

Site	Occupation	Taux	Positions atomiques			B ($\text{\AA}^2$)
		d'occupation	x	y	z	
Gd	0,96Gd+0,04Sc	0,840(4)	0	0	0	0,50(7)
Ca(1)	Ca	1,167(4)	0,1390(5)	0,3880(2)	0,331(1)	2,6(1)
Ca(2)	Ca	1,080(4)	0,2659(5)	0,1817(2)	0,666(1)	1,8(1)
O(1)	O	1	0,822(2)	0	0,492(5)	0,5
O(2)	O	1	0,470(2)	-0,0760(4)	0,764(3)	0,5
O(3)	O	1	0,8043(8)	0,1678(5)	-0,114(3)	0,5
O(4)	O	1	1,0875(9)	0,1531(5)	0,073(4)	0,5
O(5)	O	1	0,970(1)	0,2721(4)	0,286(2)	0,5
O(6)	O	1	0,2106(6)	0	0,602(5)	0,5
B(1)	B	1	0,3846(7)	0	0,708(9)	1,0
B(2)	B	1	0,9552(6)	0,2085(5)	0,023(3)	1,0

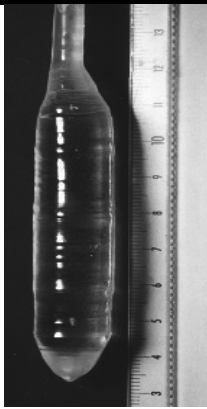
II. E. Croissance cristalline de la solution solide $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$

D'après les études décrites au sous-chapitre II.B.2, la fusion des composés $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ est congruente jusqu'à une teneur en lutécium de 23%. Nous avons choisi 7% et 13% comme valeurs théoriques du contenu en lutécium pour les cristaux à élaborer. Les deux charges ont été synthétisées par réaction à l'état solide.

II. E. 1. Conditions d'élaboration

Deux cristaux de $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ ont été élaborés par la méthode de tirage Czochralski. Les cristaux ont été préparés en tenant compte des pertes au feu, suivant les conditions mentionnées dans le tableau 14.

Tableau 14: Cristallogénèse des cristaux $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Cristal		$\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{COB}$	$\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{COB}$	
Affinage	Longueur (mm)	15	20	
	Diamètre (mm)	6	6	
	R (tr/mn)	30	35	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,9	0,8	
Tête	½ angle (°)	30	30	
	R (tr/mn)	30	35	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,9	0,8	
Corps	Longueur (mm)	55	50	
	Diamètre (mm)	20	18	
	R (tr/mn)	30	35	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,9	0,8	
Pied ou Décrochage	½ angle (°)	50	50	
	R (tr/mn)	30	35	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,9	0,8	
Germe	Orientation	$\vec{b}$	$\vec{b}$	
	nature	GdCOB	GdCOB	

Immédiatement après la croissance, les cristaux élaborés ont été recuits dans un four haute température afin de relaxer les contraintes internes. Les cristaux obtenus sont transparents et sans bulle, avec une bonne qualité optique. Leurs croissances sont aisées, comme le montrent les photos des cristaux présentées dans le tableau 14. Lors de la découpe, nous avons observé de légers effets de cœur seulement dans le cristal $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{COB}$.

II. E. 2. Analyse élémentaire par la méthode ICP

Comme dans le cas du cristal $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, des échantillons découpés dans les parties de la tête, du corps et du pied des cristaux de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ élaborés ont été analysés par la méthode ICP. A partir des concentrations massiques mesurées expérimentalement nous avons déterminé les compositions chimiques réelles des cristaux élaborés. Les formules chimiques des cristaux obtenus sont $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et

$\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Ces calculs permettent d'estimer la valeur du coefficient de ségrégation des ions lutécium dans la structure de GdCOB. Sa valeur est $k = 0,99$ avec une marge d'erreur de la mesure de $\pm 0,02$. Par exemple, dans le tableau 15 sont présentées les concentrations en lutécium pour les échantillons extraits du cristal $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Tableau 15: Concentrations en lutécium du cristal $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Bain	Tête	Corps	Fin	Erreur de mesure
13,0 %	12,9 %	13,0 %	13,0 %	0,2 %

Nous pouvons aussi observer que le cristal a une bonne uniformité de composition le long de la direction de croissance (l'axe b).

II. E. 3. Affinement structural par la méthode de Rietveld

Un affinement structural par la méthode de Rietveld a été effectué sur trois diffractogrammes des échantillons du cristal $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ broyés très finement et tamisés à $10\mu\text{m}$. Compte tenu des problèmes de statistique de mesure, nous avons réalisé une simulation commune (même description structurale) des trois diagrammes simultanément. Les diagrammes ont été enregistrés dans les conditions suivantes :

- balayage du 12° à 102° par pas de $0,01^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 24,2s
- balayage du 12° à 102° par pas de $0,01^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 25s
- balayage du 12° à 120° par pas de $0,01^\circ$ en 2θ avec un temps de comptage de 21,3s

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 19, 20 et 21 et dans les tableaux 16, 17 et 18. Les valeurs des paramètres de maille issus de la première étape d'affinement Rietveld du cristal $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ sont regroupés dans le tableau 16. Ces valeurs sont plus petites que celles du GdCOB (Tableau 1 du chapitre I) et ressemblent fortement à celles de la maille du cristal $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Tableau 11).

Tableau 16 : Paramètres de maille de $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ déduits de l'affinement Rietveld

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
8,0931(1)	16,0163(2)	3,5521(0)	101,2392(0)	451,598(2)

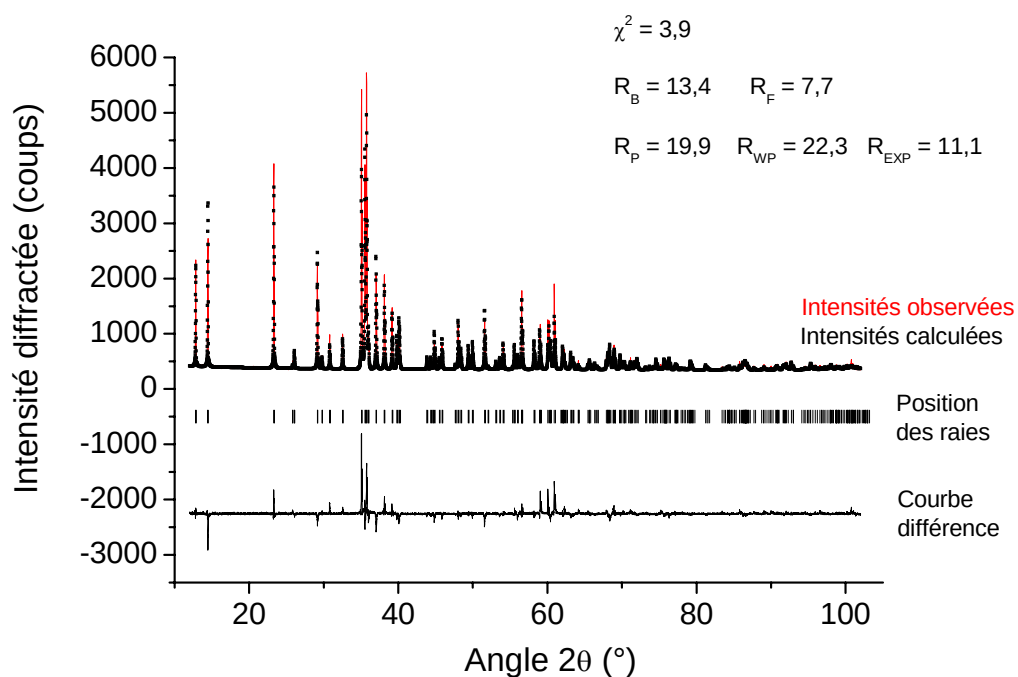


Figure 19 : Affinement Rietveld du premier diffractogramme sur poudre de $\text{Gd}_{0.87}\text{Lu}_{0.13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

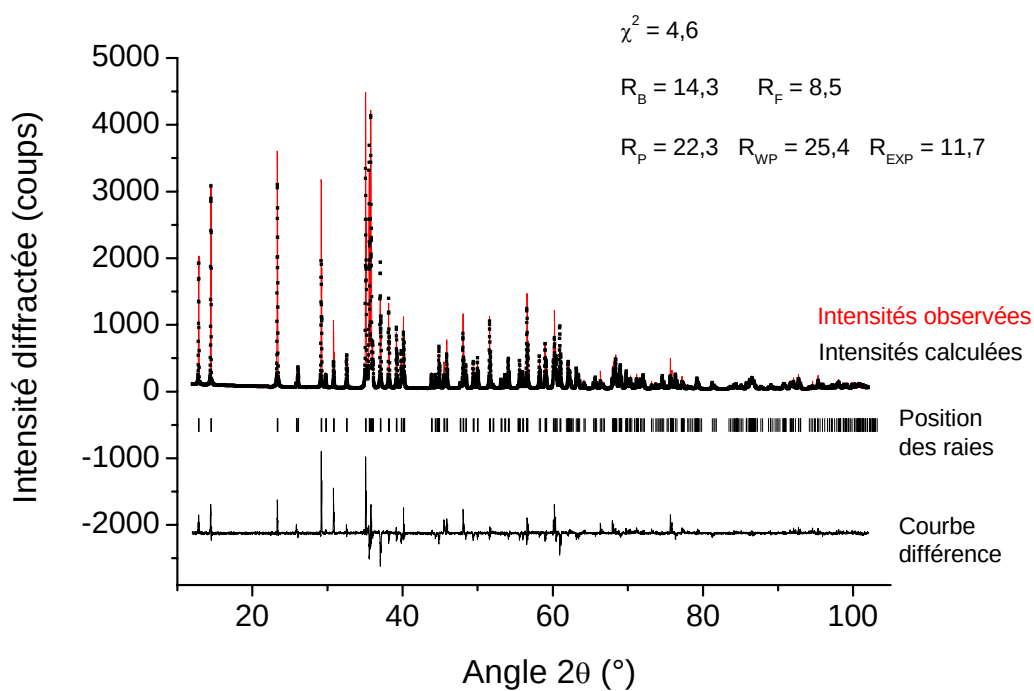


Figure 20 : Affinement Rietveld du deuxième diffractogramme sur poudre de $\text{Gd}_{0.87}\text{Lu}_{0.13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

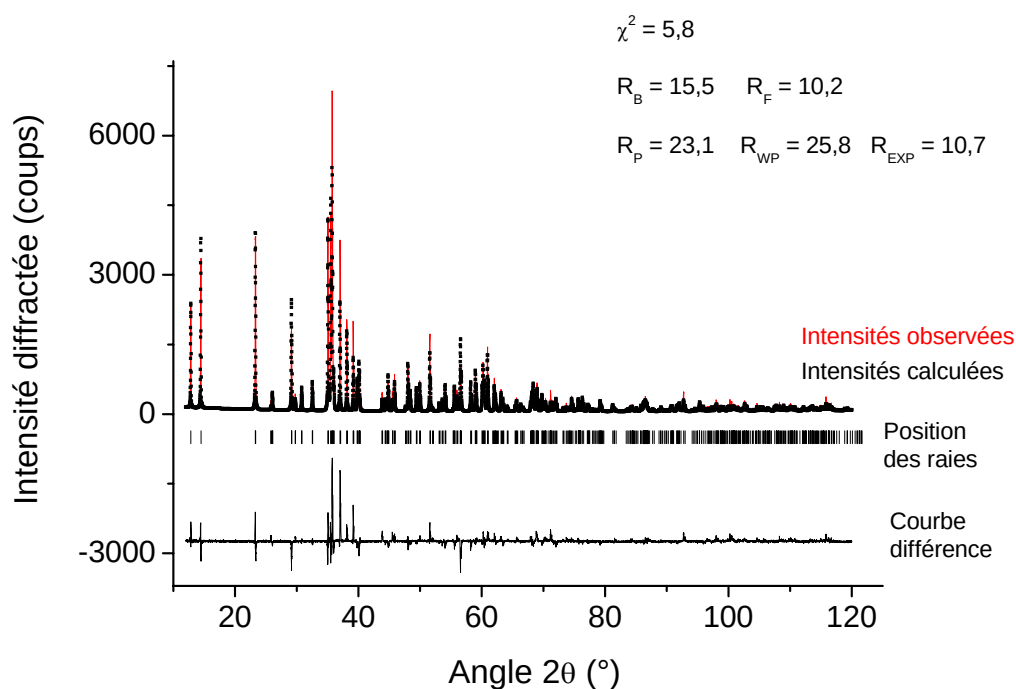


Figure 21 : Affinement Rietveld du troisième diffractogramme sur poudre de $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

Tableau 17 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et paramètres de déplacement atomique isotropes (B) pour le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

Site	Occupation	Taux d'occupation	Positions atomiques			B ($\text{\AA}^2$)
			x	y	z	
Gd	0,87Gd+0,13Lu	0,883(4)	0	0	0	1,07(9)
Ca(1)	Ca	1,142(4)	0,1384(5)	0,3874(2)	0,328(1)	1,6(1)
Ca(2)	Ca	1,047(4)	0,2630(5)	0,1801(3)	0,654(1)	1,4(1)
O(1)	O	1	0,813(2)	0	0,456(7)	0,9(1)
O(2)	O	1	0,457(1)	-0,0773(4)	0,770(3)	0,9(1)
O(3)	O	1	0,7903(9)	0,1656(6)	-0,146(3)	0,9(1)
O(4)	O	1	1,073(1)	0,1466(6)	0,084(4)	0,9(1)
O(5)	O	1	0,971(1)	0,2728(4)	0,245(3)	0,9(1)
O(6)	O	1	0,2129(7)	0	0,582(7)	0,9(1)
B(1)	B	1	0,3843(8)	0	0,70(1)	2,0(6)
B(2)	B	1	0,9400(8)	0,2009(6)	0,032(6)	2,0(6)

Tableau 18 : Distances cations - oxygène (Å) dans le $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Atomes	Distance
Gd - O(1)	2,20(2)
Gd - O(1)	2,42(2)
Gd - O(4)	2,426(9)
Gd - O(4)	2,426(9)
Gd - O(6)	2,48(1)
Gd - O(6)	2,42(2)
(Gd - O) moyenne	2,40(2)
Ca(1) - O(1)	2,28(1)
Ca(1) - O(2)	2,29(1)
Ca(1) - O(2)	2,41(1)
Ca(1) - O(3)	2,42(1)
Ca(1) - O(3)	2,19(1)
Ca(1) - O(5)	2,26(1)
(Ca(1) - O) moyenne	2,31(1)
Ca(2) - O(2)	2,25(1)
Ca(2) - O(3)	2,56(1)
Ca(2) - O(4)	2,35(1)
Ca(2) - O(4)	2,42(1)
Ca(2) - O(5)	2,92(2)
Ca(2) - O(5)	2,54(1)
Ca(2) - O(5)	2,54(1)
Ca(2) - O(6)	2,917(5)
(Ca(2) - O) moyenne	2,56(1)
B(1) - O(2)	1,37(1)
B(1) - O(2)	1,37(1)
B(1) - O(6)	1,37(2)
B(2) - O(3)	1,37(1)
B(2) - O(4)	1,37(1)
B(2) - O(5)	1,37(1)

Malheureusement, dans ce cas aussi, la qualité de l'affinement n'est pas très bonne globalement (voir notamment les courbes différence dans les Figures 18, 19 et 20). Néanmoins la simulation simultanée de trois diagrammes permet de minimiser les problèmes dus à la mauvaise statistique de mesure. Une autre solution consisterait par exemple à utiliser un diffractomètre muni d'un porte - échantillon tournant.

La qualité moyenne de l'affinement permet seulement de faire des observations semblables aux celles obtenues dans le cas du cristal $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$:

- les sites Gd et Ca(1) présentent un désordre statistique plus élevé que le site Ca(2).
- le taux d'occupation du site Ca(1) est supérieur à l'unité (excès d'électrons par rapport à la situation idéale où le site est occupé seulement par des ions Ca^{2+}) et le taux d'occupation du site Gd est plus petit que 1 (déficit d'électrons par rapport à la situation idéale où le site est occupé seulement avec un mélange des ions Gd^{3+} et Lu^{3+}) dénote un désordre d'antisite.

D'après les résultats obtenus, le taux d'occupation du site Gd par le calcium pourrait être comprise entre 15% et 17%. Ces deux valeurs correspondent aux situations extrêmes pour lesquelles tous les cations lutécium seraient situés respectivement dans les sites du calcium ou du gadolinium. Ce résultat est en accord avec la tendance mentionnée précédemment selon laquelle le désordre d'occupation des sites du gadolinium et du calcium est d'autant plus grand que l'ion Gd^{3+} est partiellement substitué par une terre rare plus petite (le rayon ionique de l'ion Lu^{3+} est compris entre ceux des ions Gd^{3+} et Sc^{3+} , cf. Tableau 2). Ainsi le désordre dans $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est plus faible que dans $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: il est compris entre celui mentionné dans la littérature [5] pour GdCOB (14% de Ca dans le site de terre rare) et pour LuCOB (36% de Ca dans le site de terre rare).

Les distances entre cations et oxygènes, et les distances moyennes respectives issues de l'affinement Rietveld, sont regroupées dans le Tableau 18. Les valeurs moyennes obtenues sont quasiment identiques à celles obtenues pour le cristal $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

II.F. Conclusion du chapitre II

Dans la structure de GdCOB les ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} peuvent seulement substituer partiellement les ions Gd^{3+} , cela étant notamment fonction de leurs différences de rayon ionique. Par conséquent, un des problèmes principaux est d'établir les limites d'existence des solutions solide $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Sc}$) sans modification du comportement congruent à la fusion de GdCOB. Nous avons synthétisé des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ sous forme polycristalline par réaction à l'état solide. Diverses analyses (diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle) ont ensuite été effectuées sur ces poudres.

Pour les composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ les résultats obtenus ont établi que la limite de solubilité des ions scandium dans la phase GdCOB, sans modification de son comportement à la fusion congruente, est 7%. Jusqu'à cette limite de solubilité la fusion des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est congruente et au-dessus de cette limite les composés montrent un comportement de fusion non congruente, conduisant à la formation d'au moins une phase parasite de $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, qui pourrait introduire des difficultés supplémentaires à la cristallogénèse.

Dans le cas des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ les mêmes investigations ont établi que la limite de solubilité des ions lutécium dans la phase GdCOB, sans modification de son comportement en température, est 23%. Ainsi, la fusion de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est bien congruente jusqu'à cette limite de substitution en lutécium et pour un taux de dopage avec des ions Lu^{3+} supérieur à cette valeur, la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ présente un écart de comportement à la fusion congruente.

Des cristaux ont été élaborés pour la première fois par la méthode de tirage Czochralski à partir de charges préparées par réaction à l'état solide de compositions $\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Les compositions chimiques réelles des cristaux élaborés ont été établies par absorption atomique (ICP), comme étant $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ respectivement. Les valeurs des coefficients de ségrégation des ions Sc^{3+} et Lu^{3+} dans la matrice GdCOB ont aussi été déterminées et les valeurs trouvées sont 0,4 et 0,99 respectivement.

Des affinements structuraux par la méthode de Rietveld ont été faits pour les cristaux $\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Malgré la qualité moyenne des affinements,

les résultats obtenus montrent un désordre statistique d'occupation élevé sur les sites Gd et Ca(1), d'autant plus grand que l'ion Gd^{3+} est substitué par un terre rare plus petite que lui.

II. G. Bibliographie du chapitre II

- [1] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori and T. Sasaki
"Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Re=Y or Gd) as new nonlinear optical material"
Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L276 - L279 (1997)
- [2] F. Mougel
"Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $\text{Ca}_4\text{TRO}(\text{BO}_3)_3$. Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser"
Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1999)
- [3] E. Reino
"Les oxoborates de calcium et de lanthanide, $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ (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 de l'Université Paris VI (2002)
- [4] D. R. Lide
"Handbook of chemistry and physics."
CRC Press, Boca Raton, New York, 78th Edition (1997-1998)
- [5] A. B. Ilyukhin, B. F. Dzhurinskii
"Crystal structures of binary oxoborates $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Ln=Gd, Tb, and Lu) and $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$."
Russian Journal of Inorganic Chemistry **38** (6), 917-920 (1993)
- [6] A. Vegas, F.H. Cano, S. Garcia-Blanco
"The crystal structure of calcium orthoborate: a redetermination"
Acta Crystallogr. **B 31**, 1416-1419 (1975)
- [7] M. R. Kotka
"Czochralski Growth of Oxide Laser Crystals"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **33**, 329 (1994)
- [8] D. J. T. Hurle
"Crystal pulling from the melt"
Springer Verlag (1993)
- [9] K. B. Steinbruegge, T. Henningsen, R. H. Hopkins, R. Mazelsky, N. T. Melamed, E. P. Riedel, G. W. Roland
"Laser Properties of Nd^{3+} and Ho^{3+} Doped Crystals with Apatite Structure"
Applied Optics **11**(5), 999 (1972)
- [10] E. J. Patzner, R. G. Dessauer, M. R. Poponiak
"Determination of the crystal growth temperature"
SCP and Solid State Tech. **201** (1967)

- [11] D. F. O'Kane, T. W. Kwap, L. Gulitz, A. L. Bednowitz
"Infrared TV system of computer controlled Czochralski crystal growth"
J. Crystal Growth **13/14**, 624 (1972)
- [12] W. Bardsley, G. W. Green, C. H. Holliday, D. T. J. Hurle
"Automatic Control of Czochralski Crystal Growth"
J. Crystal Growth **16** (3), 277-279 (1972)
- [13] G. C. Joyce, D. T. J. Hurle, Q. QA. E. Vaughn
"Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czochralski Growth"
J. Crystal Growth **132**, 1 (1993)
- [14] S. Miyazawa
"Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals."
J. Crystal Growth **49**, 515-521 (1980)
- [15] 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. Crystal Growth **83**, 507-516 (1987)
- [16] C. D. Brandle
"Czochralski growth of large oxide crystals"
Crystal Growth: a tutorial approach, North Holland Publishing Company (1979)
- [17] B. Cockayne
"Development in Melt-Grown Oxide Crystals"
J. Crystal Growth **3**(4), 60 (1968)
- [18] S. Brown, A. Marshall, P. Hirst
"The growth of single crystals of lead molybdate by the Czochralski technique"
Materials Science and Engineering **A173**, 23 (1993)
- [19] J. C. Brice
"Crystal Growth Processes"
Blackie Halsted Press (1986)
- [20] L. Shah, Q. Ye, J. M. Eichenholz, D.A. Hammons, M. Richardson, B. H. T. Chai, R. E. Peale
"Laser tunability in $\text{Yb}^{3+} : \text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3 \{ \text{Yb} : \text{YCOB} \}$ "
Optics communications **167**, 149-153 (1999)
- [21] J. Rodriguez - Carvajal
"Fullprof : A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis"
Astract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congres of the IUCr
Toulouse, France p. 127 (1990)
- [22] H. M. Rietveld
"A profile refinement method for nuclear and magnetic structures"
J. Appl. Crystallogr **2**, 65 (1969)

Chapitre III : Propriétés non linéaires des matrices

$Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc, Lu$)

A. Estimations des propriétés non linéaires des cristaux élaborés	105
1. Caractérisation optique des cristaux	105
2. Détermination des indices de réfraction	106
a. Détails expérimentaux	106
b. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$	108
c. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$	110
d. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$	112
3. Angles d'accord de phase théoriques pour la génération du second harmonique	114
B. Détermination expérimentale de certaines caractéristiques non linéaires	118
1. Mesures des longueurs d'onde converties par GSH en condition d'accord de phase non critique	118
2. Mesures de tolérance angulaire en GSH de type I en APNC	124
3. Mesures de rendement de conversion	126
C. GSH intracavité en APNC de l'émission d'un laser saphir-titane continu	127
1. Mesures de tolérance thermique	129
2. Génération de l'émission bleue	131
3. Evaluation des coefficients non linéaires effectifs	134
D. Conclusion du chapitre III	136
E. Bibliographie du chapitre III	138

La croissance cristalline de matériaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ a été étudiée dans le chapitre précédent. Trois cristaux ayant les compositions $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$, $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ ont été élaborés pour la première fois par la méthode de tirage Czochralski.

Sur la base des mesures expérimentales d'indices de réfraction des monocristaux obtenus, dans le présent chapitre, nous procédons à l'estimation des propriétés non linéaires de ces monocristaux. La détermination expérimentale de certaines caractéristiques non linéaires sera ensuite présentée et les valeurs obtenues seront comparées avec les valeurs estimées. Les tests laser de doublage de fréquence intracavité de nos matériaux en accord de phase non critique de l'émission d'un laser saphir titane continu seront présentés et comparés avec les résultats obtenus pour d'autres matériaux non linéaires comme $LiNbO_3$ périodiquement polarisé (PPLN) et BiB_3O_6 (BiBO).

III. A. Estimations des propriétés non linéaires des cristaux élaborés

Le premier travail pour la caractérisation des cristaux $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$, $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ a été de déterminer le signe optique de ces cristaux et l'orientation relative entre le trièdre cristallographique (a , b , c , β) et le trièdre cristallographique (X , Y , Z).

Nous avons vu dans le chapitre I la nécessité de connaître les indices de réfraction des matériaux non linéaires et leurs courbes de dispersion. Tout d'abord, les indices de réfraction ont été mesurés pour différentes longueurs d'onde dans le domaine du visible, de l'ultraviolet et de l'infrarouge, selon les trois directions cristallographiques. A partir de ces mesures, le comportement des courbes de dispersion a été modélisé selon les formules empiriques dites de Sellmeier. Les courbes d'accord de phase pour différents processus non linéaires d'ordre 2 sont alors accessibles par le calcul. Les formules de calcul des angles d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH sont présentées dans l'annexe 3.

III. A. 1. Caractérisation optique des cristaux

La caractérisation optique des cristaux a tout d'abord été réalisée en utilisant la technique conoscopique [1] et comparée à la diffraction des rayons X (Laue). La structure monoclinique de ces cristaux implique qu'ils sont biaxes. En utilisant la technique

conoscopique, on détermine qu'ils sont biaxes négatifs. L'orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallophysiques est donnée sur la figure 1. X, Y et Z sont les directions principales de l'ellipsoïde des indices définies au paragraphe I. B. 1. On a choisi par convention $n_X < n_Y < n_Z$.

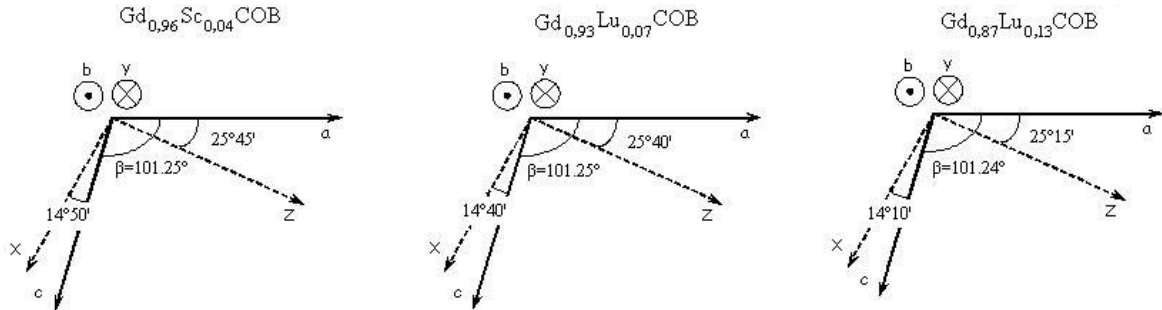


Figure 1: Orientation relative entre les trièdres cristallophysiques X, Y, Z et cristallographiques a, b, c, β pour les cristaux élaborés.

Comparativement au cristal GdCOB (Figure 9, Chapitre I) nous remarquons que par rapport aux trièdres cristallographiques, les trièdres cristallophysiques de nos cristaux sont tournés autour de l'axe Y (ou de l'axe b) dans le sens trigonométrique.

III. A. 2. Détermination des indices de réfraction

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées par la méthode du minimum de déviation du prisme que nous allons rappeler brièvement avant de donner les résultats obtenus pour $Gd_{0.96}Sc_{0.04}Ca_4O(BO_3)_3$, $Gd_{0.93}Lu_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0.87}Lu_{0.13}Ca_4O(BO_3)_3$.

a. Détails expérimentaux

La base théorique sur laquelle est fondée la méthode du minimum de déviation est décrite en annexe 4. Dans le cas des cristaux biaxes il faut deux prismes pour déterminer les indices de réfraction selon les trois directions cristallographiques X, Y et Z.

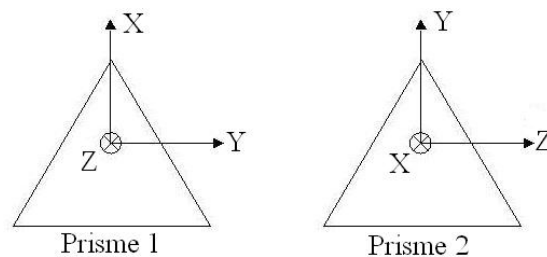


Figure 2: Orientation des prismes découpés pour les mesures d'indices.

Ces prismes sont découpés selon l'orientation donnée sur la figure 2. L'angle du prisme est d'environ 60° . Cette valeur correspond à l'angle de réfraction limite estimé à partir d'une valeur d'indice moyen de 1,7 déterminée à l'aide de liquides d'indice. Pour le prisme 1, au minimum de déviation, la lumière se propage exactement selon Y si le prisme est taillé de telle sorte que la bissectrice de l'angle au sommet aigu coïncide avec X. A l'aide d'un polariseur, on peut sélectionner soit X soit Z et ainsi déterminer l'indice selon ces deux directions. Pour le deuxième prisme le principe est le même et on détermine cette fois n_X et n_Y . Un indice de réfraction est donc déterminé deux fois. Il sert à évaluer la fiabilité des mesures réalisées. Dans tous les cas, ces indices obtenus avec deux prismes différents sont identiques aux incertitudes près.

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

Pour les mesures dans le visible, nous avons utilisé des lampes à vapeur qui donnent accès à des longueurs d'ondes discrètes dans le visible : lampes à vapeur de mercure, de cadmium, de sodium, d'hélium et une lampe à vapeur de mercure - zinc - cadmium. On observe donc un ensemble de traits verticaux de différentes couleurs dont on mesure le minimum de déviation. Afin de s'assurer de la cohérence des mesures, nous avons mesuré le minimum de déviation de trois façons différentes. Nous pouvons calculer le minimum de déviation en repérant l'angle du faisceau direct de la fente et en utilisant l'une des deux faces du prisme successivement, enfin on peut utiliser directement la position du minimum de déviation mesuré à l'aide des deux faces du cristal (on mesure alors $2D_m$). Dans tous les cas, la valeur des indices ainsi obtenue est identique aux incertitudes près (celles-ci sont de $2 \cdot 10^{-4}$, voir annexe 4).

Pour mesurer les valeurs d'indices de réfraction dans l'intervalle 1100 - 1700nm, en fonction de la longueur d'onde, nous avons utilisé un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par le troisième harmonique d'un laser YAG : Nd^{3+} pulsé. Pour vérifier la qualité des

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

b. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

L'ensemble des mesures des indices de réfraction est présenté dans le tableau 1. La variation de ces indices en fonction de la longueur d'onde est modélisée selon une équation de Sellmeier à un pôle:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Les coefficients A, B, C et D (des équations de Sellmeier) pour chacune des directions cristallographiques sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 1: Indices de réfraction mesurés selon les directions cristallographiques du cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

λ (μm)	n_x	n_y	n_z
0,40466	1,7213	1,7486	1,7589
0,43584	1,7145	1,7418	1,7519
0,46782	1,7091	1,7363	1,7462
0,46801	1,7090	1,7362	1,7462
0,47222	1,7084	1,7356	1,7455
0,47999	1,7073	1,7345	1,7444
0,48105	1,7071	1,7343	1,7442
0,50858	1,7037	1,7308	1,7406
0,54607	1,6998	1,7268	1,7366
0,57906	1,697	1,7240	1,7337
0,5893	1,6963	1,7232	1,7328
0,63623	1,6933	1,7200	1,7296
0,64385	1,6928	1,7196	1,7292
0,73966	1,6885	1,7150	1,7245
0,79868	1,6865	1,7129	1,7223
0,93466	1,6832	1,7092	1,7184
1,064	1,6810	1,7066	1,7156
1,1	1,6805	1,7059	1,7149
1,2	1,6792	1,7043	1,7131
1,3	1,6780	1,7028	1,7114
1,4	1,6770	1,7014	1,7098
1,5	1,6761	1,7001	1,7082
1,6	1,6752	1,6987	1,7066
1,7	1,6743	1,6974	1,7050

Tableau 2: Coefficients de Sellmeier des indices de réfraction du cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

Direction	A	B	C	D
X	2,81268	0,02196	0,01844	0,00588
Y	2,90365	0,02302	0,01577	0,01054
Z	2,93852	0,02255	0,02078	0,01362

Les indices de réfraction mesurés et les valeurs calculées d'après les équations de Sellmeier sont représentés sur la figure 3. Autour de 800nm, la biréfringence de $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ est en moyenne de 0,036 ($n_z - n_x$). On note un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées à partir des équations de Sellmeier.

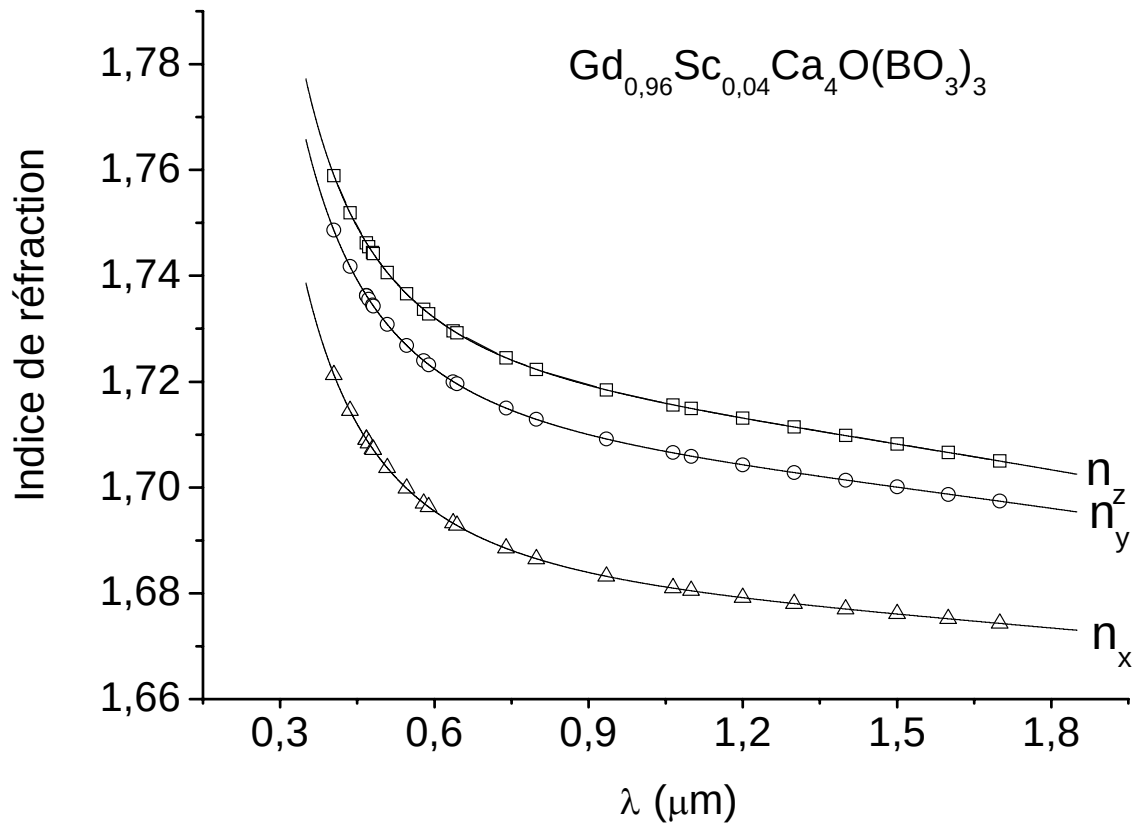


Figure 3: Indices de réfraction et courbes de dispersion de $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$. Les traits continus représentent les courbes de dispersion extrapolées par les formules de Sellmeier.

c. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

Les mesures ont été faites de la même façon pour $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ que pour le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$. Le tableau 3 regroupe ces mesures. Les coefficients de Sellmeier A, B, C et D pour chaque direction cristallographique sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 3: Indices de réfraction mesurés selon les directions cristallographiques du cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

λ (μm)	n_x	n_y	n_z
0,40466	1,7202	1,7476	1,7575
0,43584	1,7134	1,7406	1,7504
0,46782	1,7080	1,7351	1,7448
0,46801	1,7079	1,7350	1,7447
0,47222	1,7073	1,7344	1,7440
0,47999	1,7062	1,7333	1,7429
0,48105	1,7060	1,7331	1,7428
0,50858	1,7026	1,7295	1,7391
0,54607	1,6987	1,7254	1,7351
0,57906	1,6960	1,7226	1,7321
0,5893	1,6951	1,7218	1,7313
0,63623	1,6921	1,7186	1,7281
0,64385	1,6918	1,7181	1,7276
0,73966	1,6873	1,7135	1,7229
0,79868	1,6853	1,7114	1,7206
0,93466	1,6820	1,7076	1,7168
1,064	1,6797	1,7050	1,7139
1,1	1,6791	1,7044	1,7133
1,2	1,6778	1,7028	1,7115
1,3	1,6766	1,7012	1,7098
1,4	1,6755	1,6998	1,7082
1,5	1,6744	1,6984	1,7066
1,6	1,6734	1,6970	1,7050
1,7	1,6725	1,6957	1,7034

Tableau 4: Coefficients Sellmeier des indices de réfraction du cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

Direction	A	B	C	D
X	2,80959	0,02181	0,01889	0,00691
Y	2,89898	0,02286	0,01812	0,01094
Z	2,93200	0,02302	0,01904	0,01325

Les indices de réfraction ainsi que les modélisations d'après les équations de Sellmeier sont représentés sur la figure 4. Nous avons obtenu un bon accord entre les valeurs expérimentales des indices de réfraction et celles calculées à partir des équations de Sellmeier.

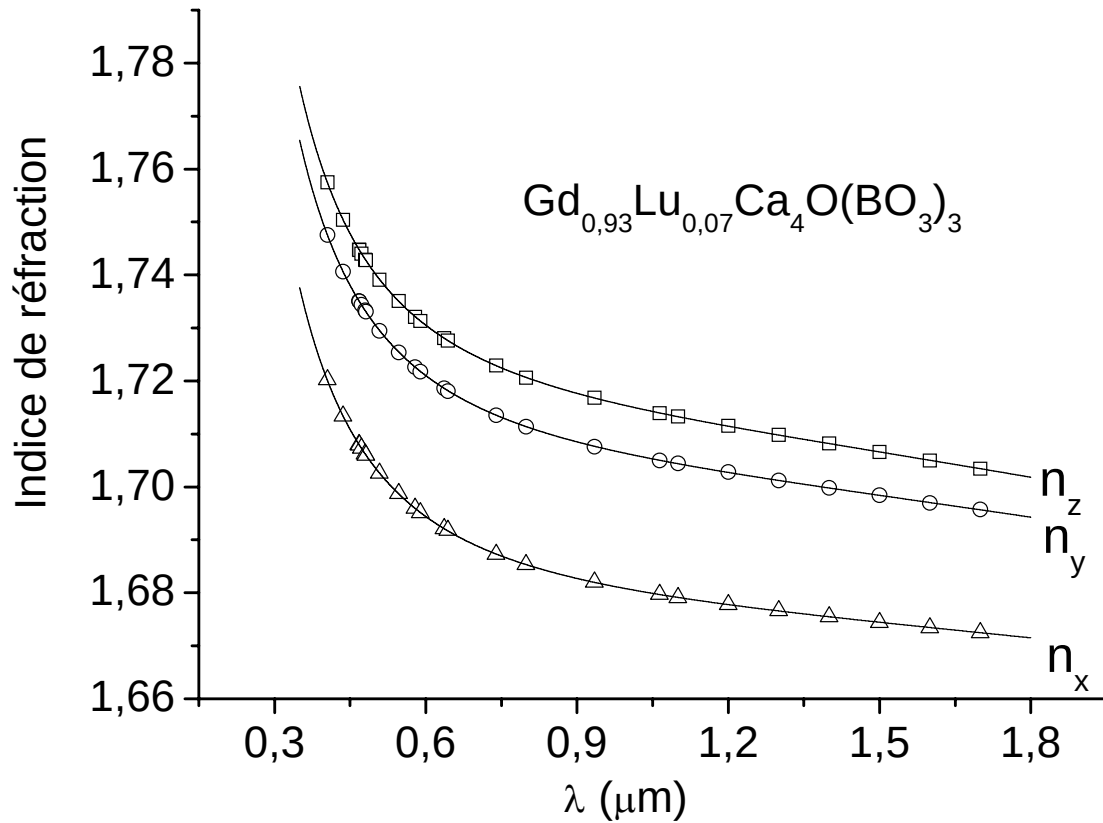


Figure 4: Indices de réfraction et courbes de dispersion de $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$. Les traits continus représentent les courbes de dispersion extrapolées par les formules de Sellmeier.

Autour de 800nm, la biréfringence du cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ ($n_z - n_x$) est en moyenne de 0,036. Nous observons que pour les cristaux $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$, les valeurs moyennes des biréfringences sont quasiment identiques. Ainsi, concernant l'augmentation de la biréfringence optique de GdCOB par dopage avec des ions R^{3+} ($R = Sc$ ou Lu), l'effet de l'incorporation de 4% d'ions Sc^{3+} dans la structure de GdCOB est approximativement le même que celui de l'incorporation de 7% d'ions Lu^{3+} . En conséquence, nous pouvons affirmer que l'effet des ions Sc^{3+} ($r_{Sc} = 0,75\text{\AA}$) sur la biréfringence optique de GdCOB est plus grand que l'effet des ions Lu^{3+} ($r_{Lu} = 0,86\text{\AA}$), ce qui confirme en outre le fait que la valeur moyenne de la biréfringence optique de $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ varie de façon inverse par rapport à la taille du cation R^{3+} introduit dans la matrice GdCOB.

d. Résultats des mesures pour le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

Les mesures ont été faites dans les mêmes conditions comme pour les deux premiers cristaux. L'ensemble des mesures des indices de réfraction est présenté dans le tableau 5. Les coefficients des équations de Sellmeier pour chacune des directions cristallographiques sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 5: Indices de réfraction mesurés selon les directions cristallographiques du cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

λ (μm)	n_x	n_y	n_z
0,40466	1,7187	1,7477	1,7572
0,43584	1,712	1,7404	1,7501
0,46782	1,7067	1,7347	1,7445
0,46801	1,7066	1,7346	1,7443
0,47222	1,7061	1,7340	1,7438
0,47999	1,7050	1,7329	1,7426
0,48105	1,7048	1,7327	1,7425
0,50858	1,7013	1,7291	1,7389
0,54607	1,6976	1,7251	1,7349
0,57906	1,6948	1,7223	1,7320
0,5893	1,6941	1,7215	1,7312
0,63623	1,6912	1,7184	1,7281
0,64385	1,6907	1,7179	1,7275
0,73966	1,6865	1,7133	1,7229
0,79868	1,6845	1,7112	1,7207
0,93466	1,6812	1,7075	1,7168
1,064	1,6790	1,7047	1,7139
1,1	1,6785	1,7040	1,7131
1,2	1,6772	1,7022	1,7111
1,3	1,6761	1,7005	1,7093
1,4	1,6750	1,6988	1,7075
1,5	1,6741	1,6972	1,7058
1,6	1,6731	1,6955	1,7040
1,7	1,6722	1,6939	1,7022

Tableau 6 : Coefficients de Sellmeier des indices de réfraction du cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

Direction	A	B	C	D
X	2,80691	0,02141	0,01924	0,00622
Y	2,90342	0,02064	0,02914	0,01432
Z	2,93547	0,02167	0,02386	0,01575

Les indices de réfraction mesurés et les valeurs calculées d'après les équations de Sellmeier sont représentés sur la figure 5. Dans ce cas aussi nous avons obtenu un bon accord entre les valeurs expérimentales des indices de réfraction et celles calculées à partir des équations de Sellmeier.

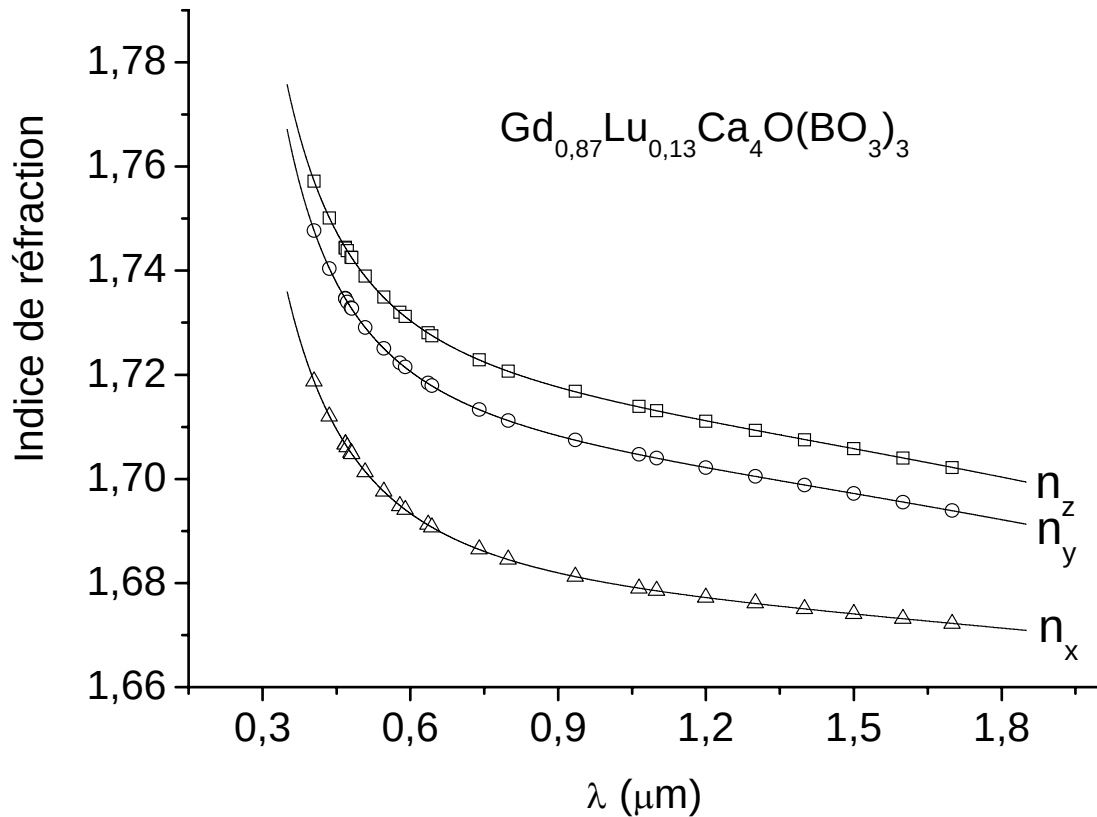


Figure 5: Indices de réfraction et courbes de dispersion de $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$. Les traits continus représentent les courbes de dispersion extrapolées par les formules de Sellmeier.

Dans le cas du cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, la biréfringence ($n_z - n_x$) optique autour de 800nm est de 0,037. Par comparaison avec la biréfringence du cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ autour de 800nm (0,036), cette valeur est plus grande. Ce fait confirme qu'au sein de la famille des cristaux $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$, la biréfringence optique augmente avec l'augmentation de la teneur en ions Lu^{3+} .

Nous remarquons qu'autour de 800nm, la biréfringence des trois cristaux étudiés est plus grande que la biréfringence du cristal $GdCOB$ (0,033 [2]). Ceci démontre bien que la substitution des cations trivalents Gd^{3+} par de cations de rayon plus petit conduit à une biréfringence optique plus grande.

III. A. 3. Angles d'accord de phase théoriques pour la génération du second harmonique

Connaissant maintenant les équations de Sellmeier des cristaux élaborés, les courbes d'accord de phase pour différentes interactions non linéaires du deuxième ordre peuvent être établies. Nous avons utilisé les équations données en annexe 3. Nous présentons tout d'abord les résultats des calculs d'angle d'accord de phase dans les trois plans principaux XY, YZ et ZX pour différentes fréquences de l'onde fondamentale. Nous présentons les résultats pour le type I sur les figures 6 - 8 et pour le type II sur les figures 9 - 11, pour le $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$, le $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et le $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$.

Pour les trois cristaux, il existe des angles d'accord de phase en type I et en type II, dans tous les plans principaux (sauf en type II dans le plan ZX pour le $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$).

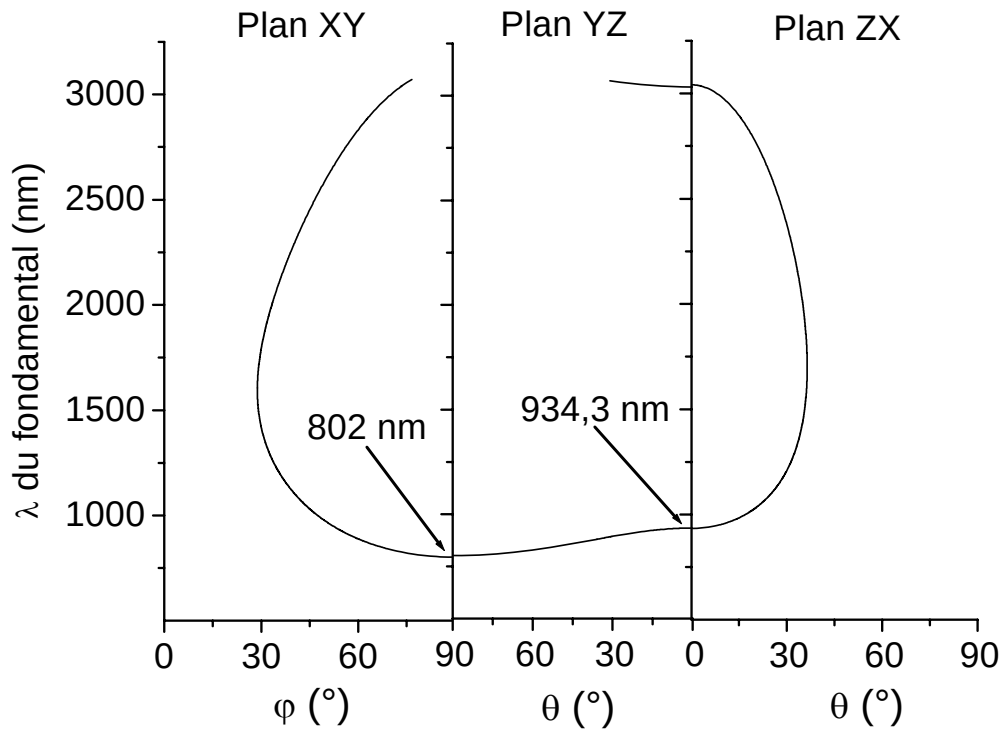


Figure 6: Courbe d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I dans $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

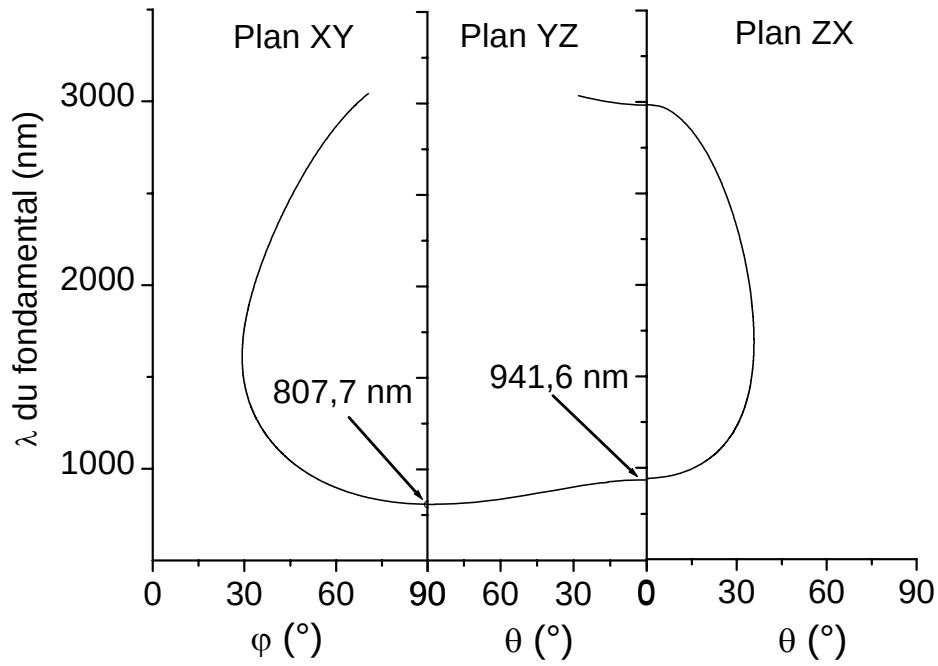


Figure 7: Courbe d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I dans $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

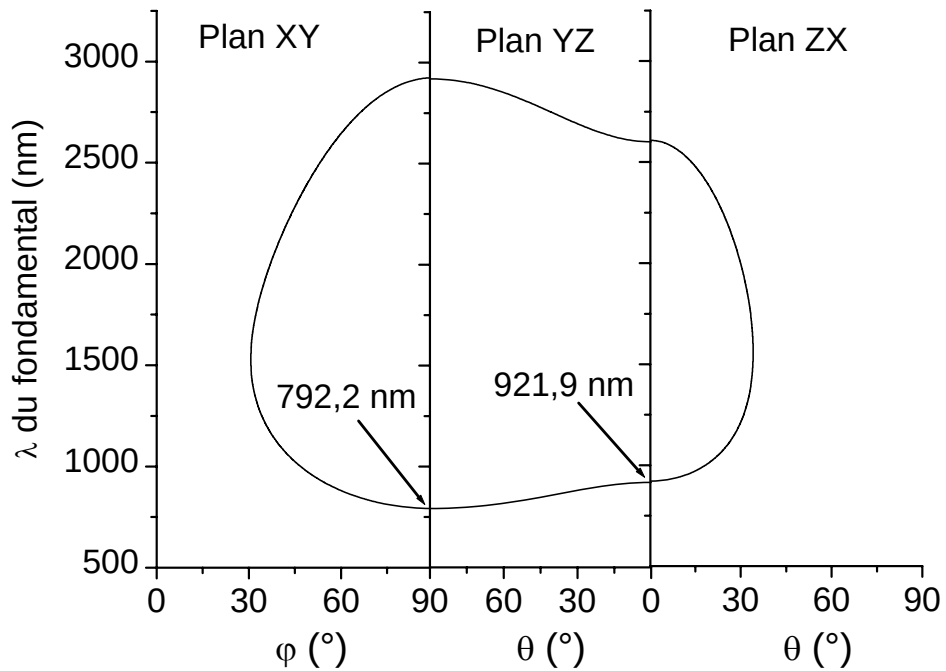


Figure 8: Courbe d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I dans $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

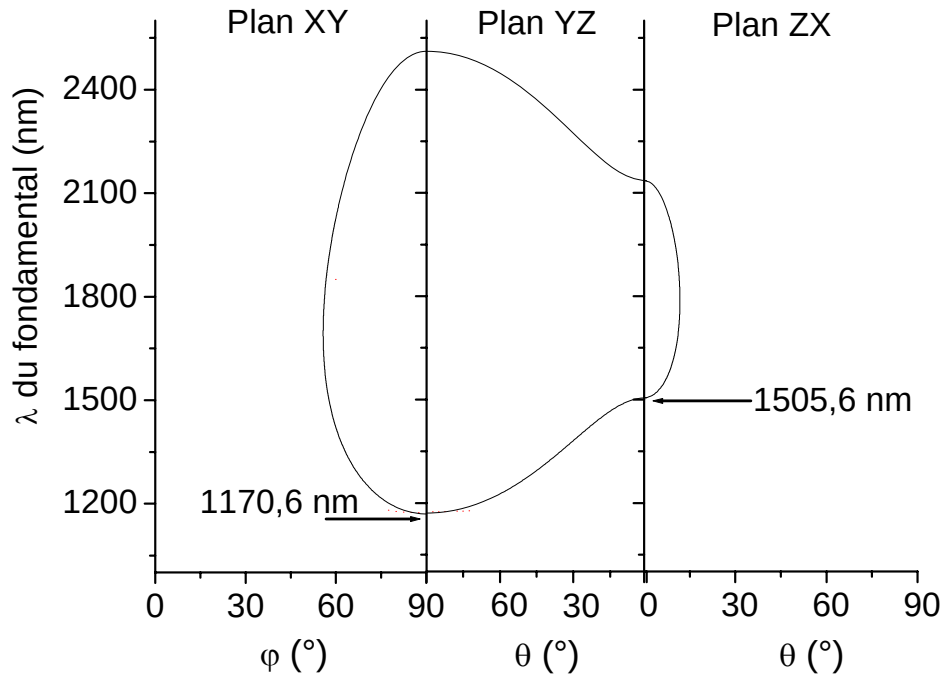


Figure 9: Courbe d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type II dans $Gd_{0.96}Sc_{0.04}Ca_4O(BO_3)_3$

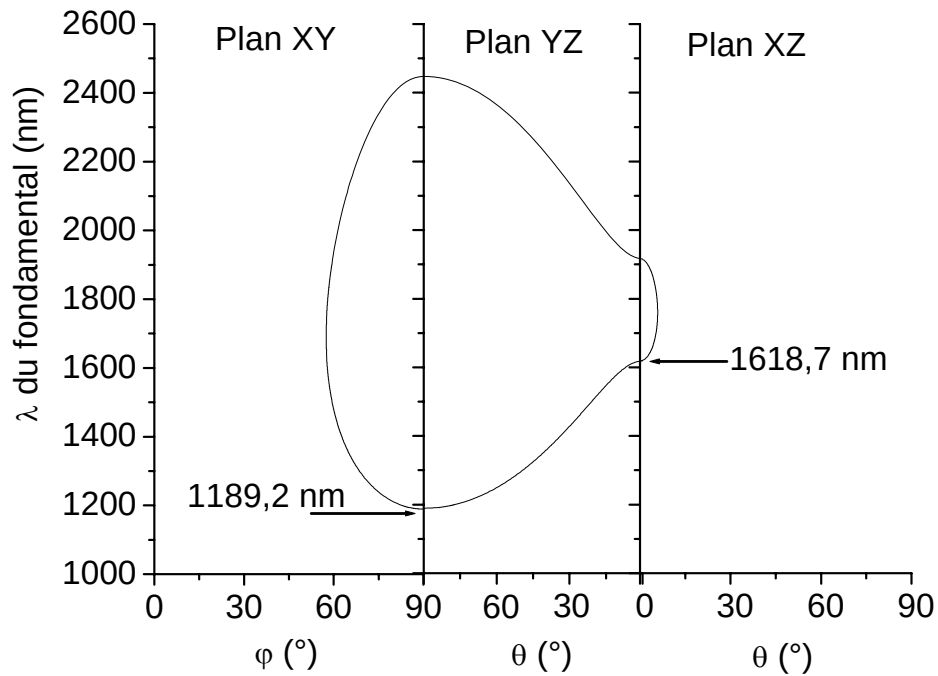


Figure 10: Courbe d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type II dans $Gd_{0.93}Lu_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$

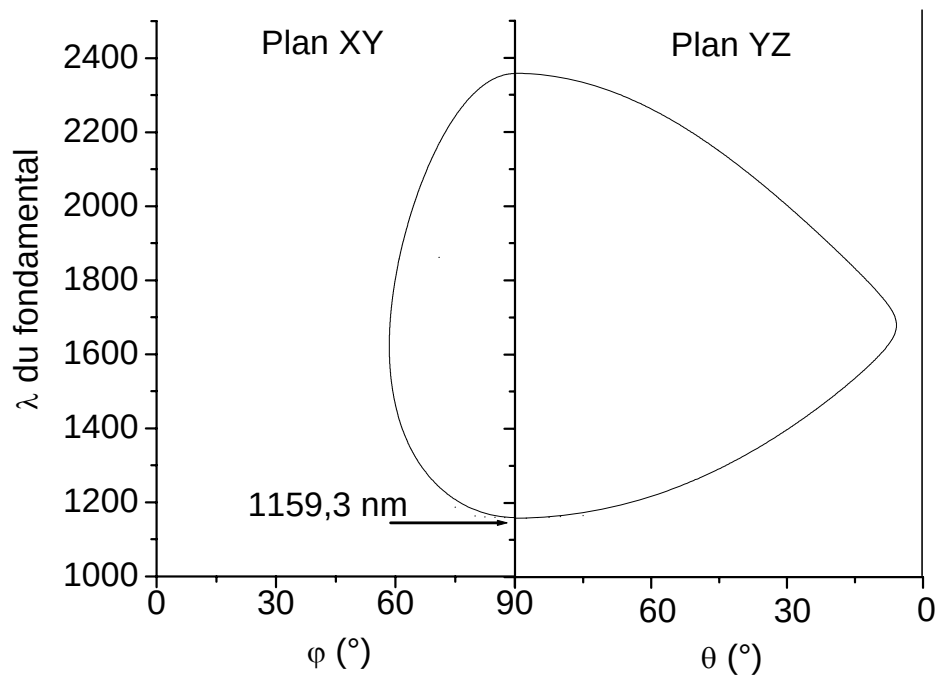


Figure 11: Courbe d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type II dans $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

En type I, l'accord de phase est possible à partir de:

792,2nm pour $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

802,0nm pour $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

807,7nm pour $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

En type II, l'accord de phase commence à:

1159,3nm pour $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$

1170,6nm pour $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$

1189,2nm pour $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

Nous rappelons que pour le GdCOB l'accord de phase est possible à partir de 824nm en type I et de 1216nm en type II [2]. Par rapport au GdCOB, la diminution de la longueur d'onde à partir de laquelle l'accord de phase est possible, peut être attribuée à la plus forte biréfringence de nos cristaux.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, les configurations d'accord de phase non critique (APNC) sont particulièrement intéressantes car, dans ce cas, la tolérance angulaire est importante et le walk - off est nul. Dans notre cas, les longueurs d'onde les plus intéressantes sont celles de l'émission laser de matériaux solides dans la gamme 790 - 820nm

ou 920 - 950nm, qui conduisent à des émissions laser visibles bleues. Les configurations d'accord de phase non critique en type I et type II pour les trois cristaux étudiés sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7: Configurations d'accord de phase non critique en type I et type II des cristaux élaborés

Cristal	Configuration			
	APNC en type I		APNC en type II	
	Suivant Y	Suivant Z	Suivant Y	Suivant Z
	Longueur d'onde fondamentale (nm)			
$Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$	792,2	921,9	1159,3	-
$Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$	802,0	934,3	1170,6	1505,6
$Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$	807,7	941,6	1189,2	1618,7

III. B. Détermination expérimentale de certaines caractéristiques non linéaires

Tous les résultats précédents sont fondés sur des mesures expérimentales des indices de réfraction et sur leur extrapolation en dehors du domaine des mesures. Il existe un moyen expérimental commode de vérification. C'est l'utilisation d'un laser accordable dans la plage spectrale de travail qui permet de mesurer directement les longueurs d'onde converties par GSH en APNC.

Les tolérances angulaires des cristaux élaborés pour la GSH en type I dans la direction de l'axe Y ont aussi été mesurées. Enfin, des expériences de mesure de rendement de conversion ont été réalisées sur le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$.

III. B. 1. Mesures des longueurs d'onde converties par GSH en condition d'accord de phase non critique

Pour la détermination expérimentale des longueurs d'ondes converties par GSH en APNC et selon les directions cristallographiques Y et Z, nous avons utilisé le montage indiqué sur la figure 12. Des échantillons cubiques des cristaux de dimensions 7mm x 7mm x 7mm, polis et orientés selon les directions cristallographiques X, Y, Z, ont été utilisés.

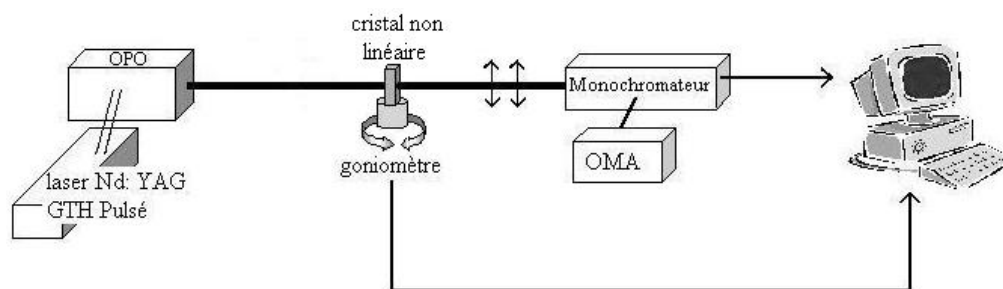


Figure 12 : Schéma du montage pour la détermination des longueurs d'onde converties par GSH en APNC

Le faisceau incident, émis par un oscillateur paramétrique optique pompé par le troisième harmonique d'un laser YAG : Nd^{3+} pulsé, est focalisé sur le cristal non linéaire. Le faisceau doublé par le cristal, est transmis vers un analyseur optique multicanaux EGG Princeton OMA3. L'ensemble du montage est entièrement piloté par ordinateur et la précision de l'angle de rotation du cristal est de $0,01^\circ$. En enregistrant la longueur d'onde du second harmonique en fonction de l'orientation du cristal, nous pouvons reconstituer expérimentalement les courbes d'accord de phase autour des directions cristallographiques Y et Z des cristaux. Le faisceau incident est polarisé linéairement et verticalement. Dans ces conditions les accords de phase en type I sont accessibles directement. Pour étudier les conditions d'accord de phase en type II, nous avons inséré une lame demi-onde avant les cristaux, afin de tourner de 90° la polarisation d'une partie du faisceau incident (approximativement à 45° des axes neutres). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 13 - 18.

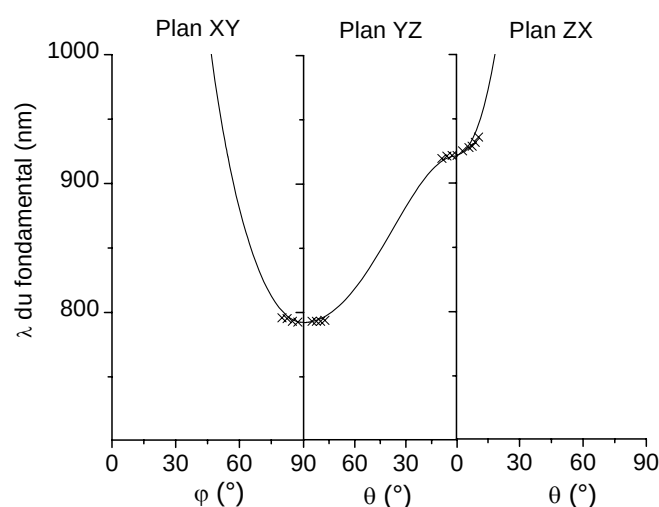


Figure 13 : Courbes d'accord de phase pour la GSH en type I de $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

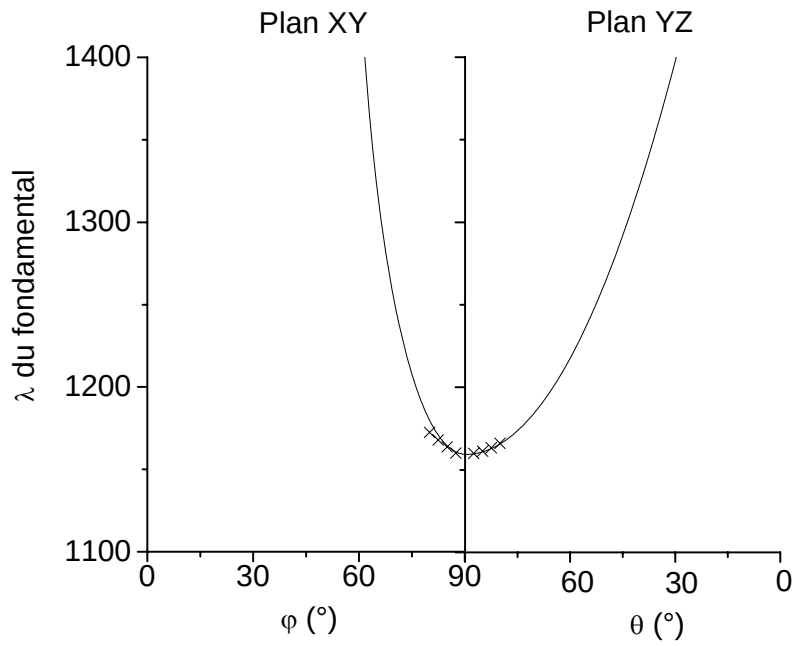


Figure 14: Courbes d'accord de phase pour la GSH en type II de $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

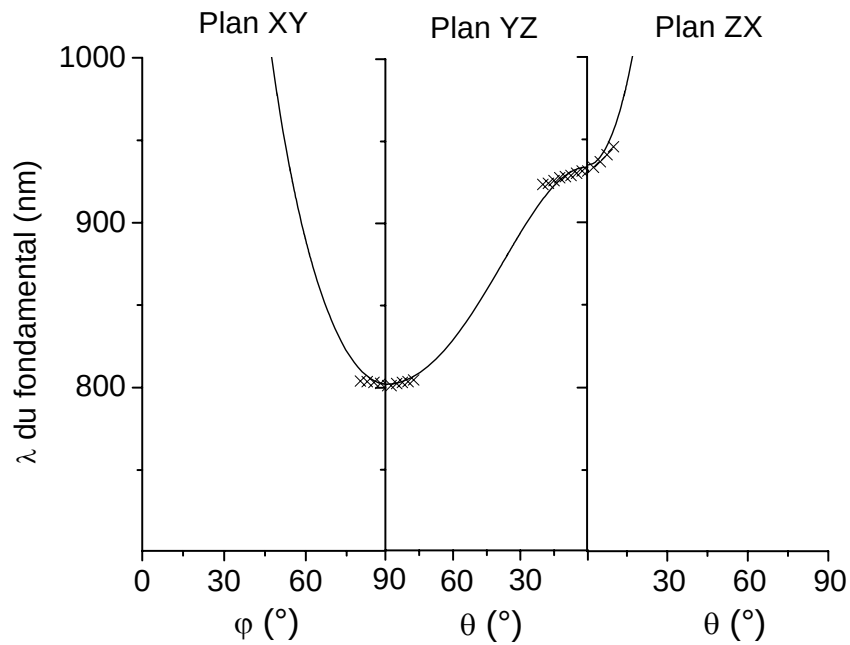


Figure 15 : Courbes d'accord de phase pour la GSH en type I de $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

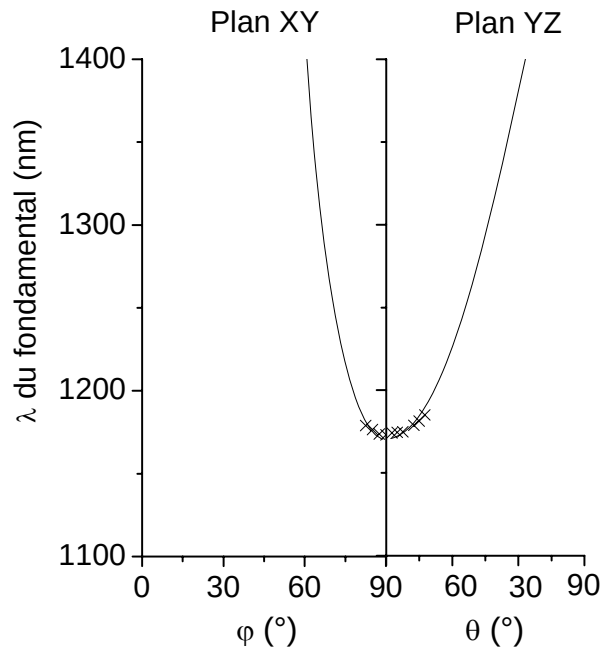


Figure 16 : Courbes d'accord de phase pour la GSH en type II de $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

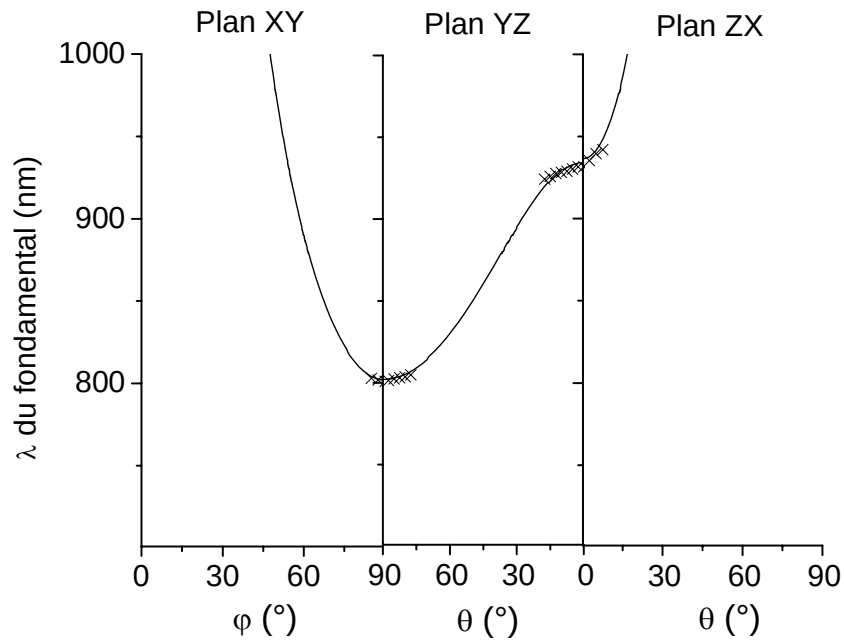


Figure 17 : Courbes d'accord de phase pour la GSH en type I de $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

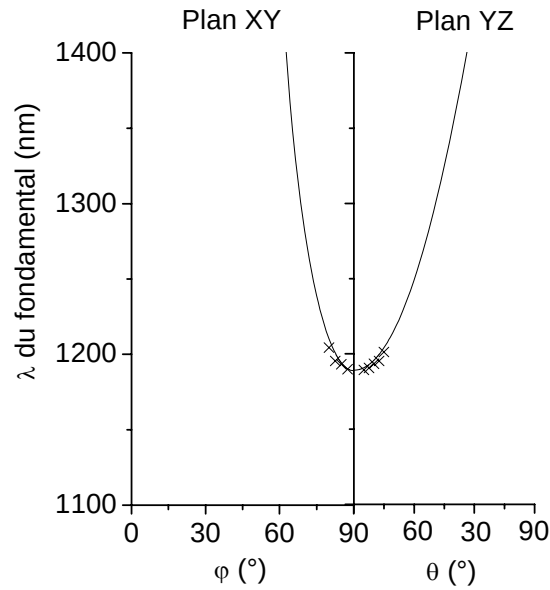


Figure 18 : Courbes d'accord de phase pour la GSH en type II de $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$. Les lignes continues représentent les courbes calculées et les croix les points expérimentaux.

Les figures 19 - 21 regroupent les spectres d'émission correspondants à la GSH en APNC des cristaux analysés.

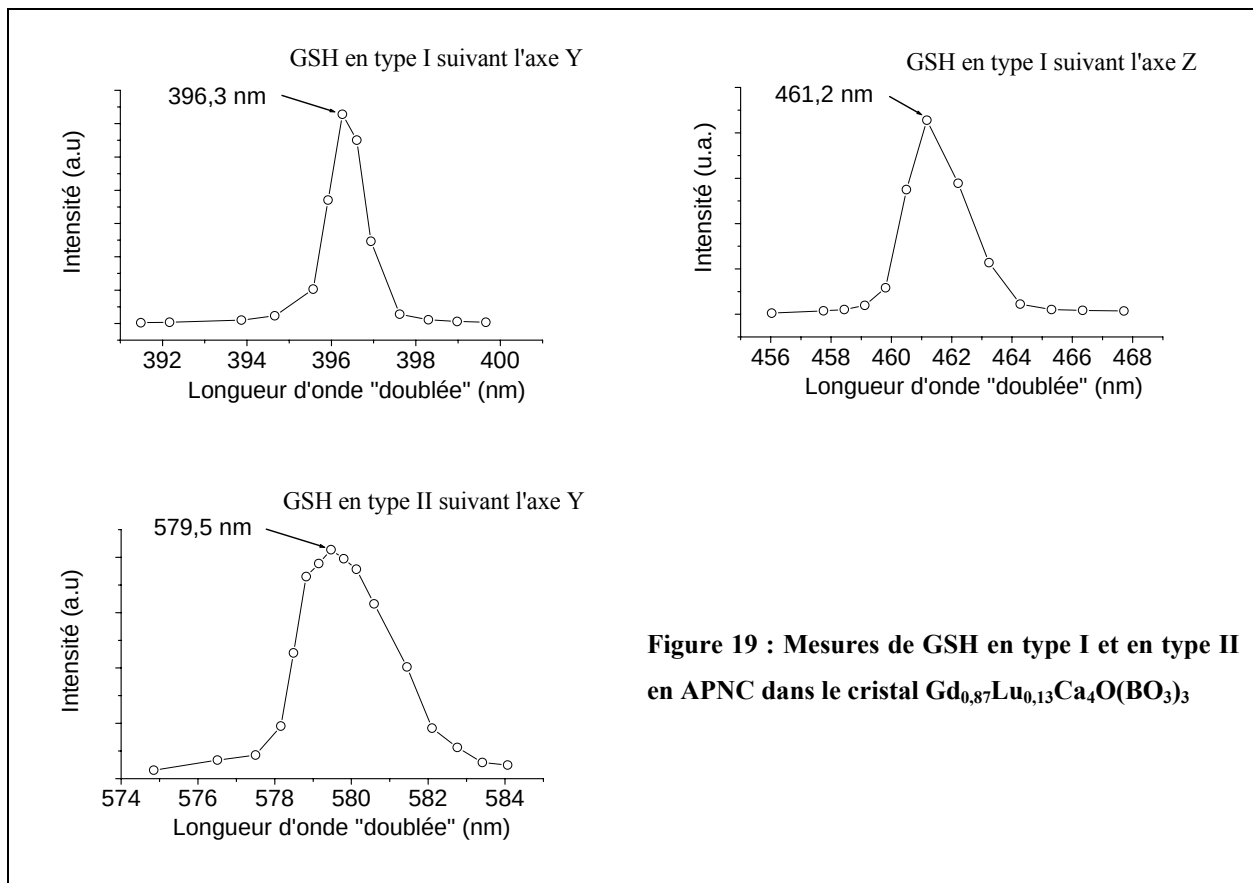
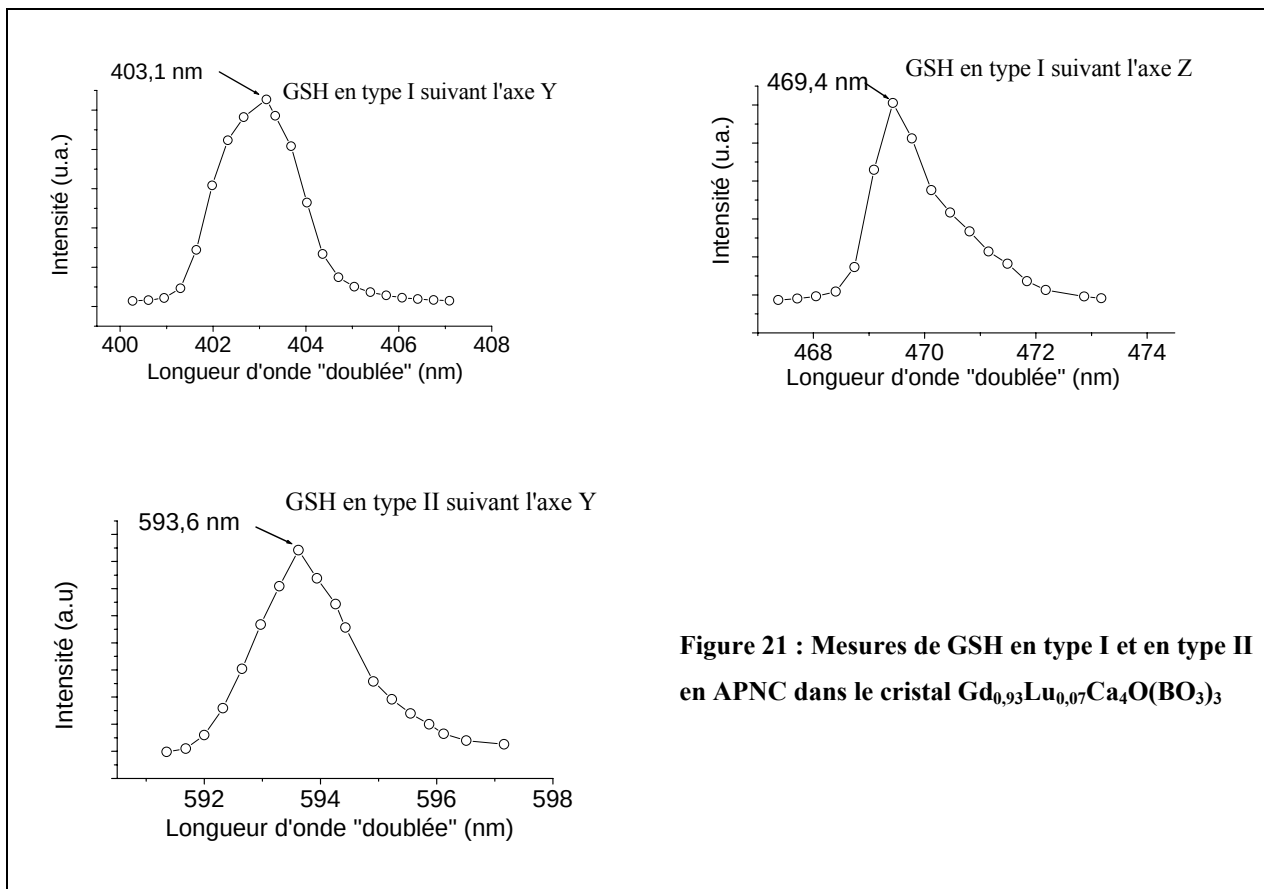
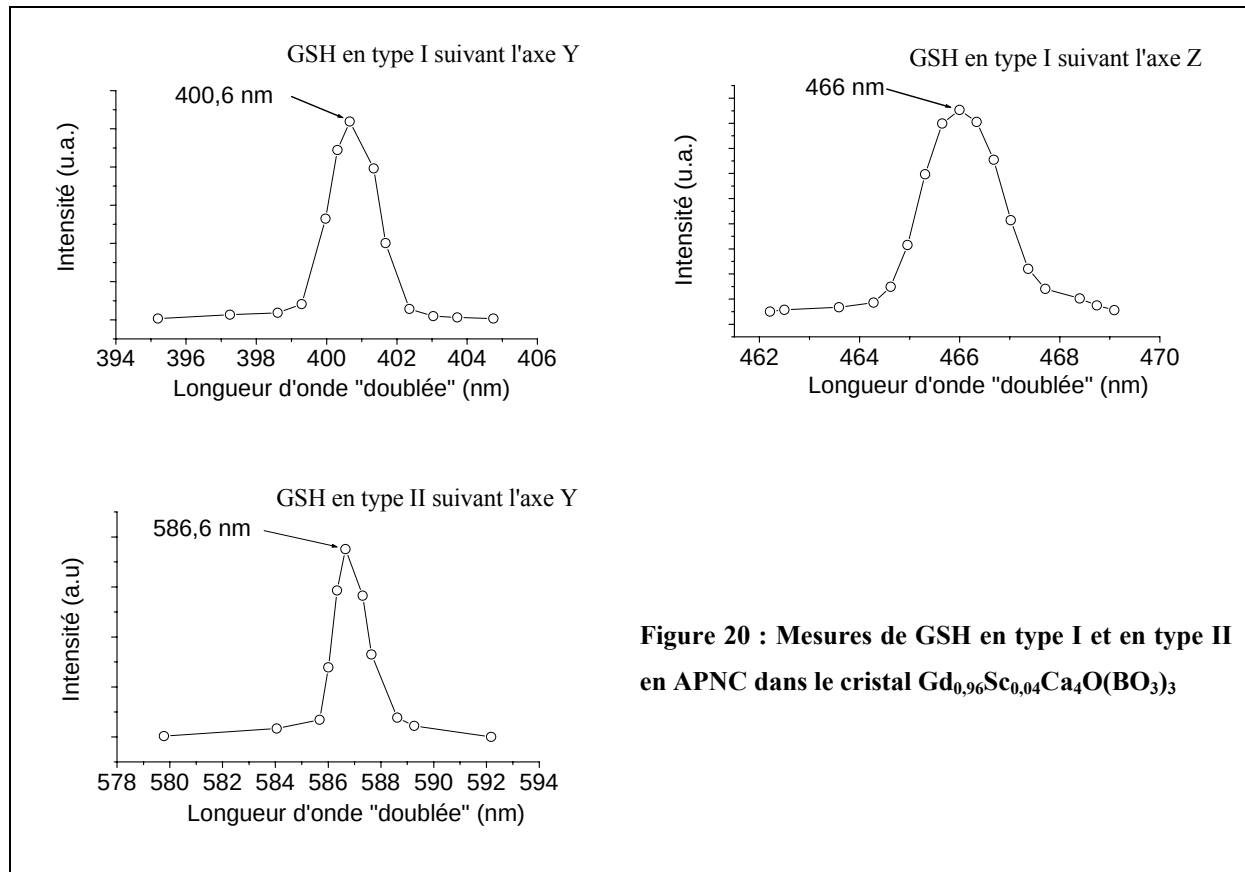


Figure 19 : Mesures de GSH en type I et en type II en APNC dans le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$



Tous les résultats théoriques et expérimentaux concernant la génération du second harmonique en APNC en type I et type II dans les cristaux étudiés, à température ambiante, sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8: Configurations d'accord de phase non critique en type I et type II des cristaux élaborés

Cristal	APNC en type I				APNC en type II			
	Suivant Y		Suivant Z		Suivant Y		Suivant Z	
	valeur de la longueur d'onde fondamentale doublée (nm)							
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
Gd _{0,87} Lu _{0,13} COB	792,2	792,6	921,9	922,4	1159,3	1159	-	-
Gd _{0,96} Sc _{0,04} COB	802,0	801,2	934,3	932	1170,6	1173,2	1505,6	-
Gd _{0,93} Lu _{0,07} COB	807,7	806,2	941,6	938,8	1189,2	1187,2	1618,7	-

Nous notons que les valeurs des longueurs d'ondes déterminées expérimentalement sont en bon accord avec les valeurs calculées sur la base des équations de Sellmeier. Les valeurs expérimentales valident non seulement les indices de réfraction mesurés précédemment mais aussi confirment la fiabilité des équations de Sellmeier déterminées.

III. B. 2. Mesures de tolérance angulaire en GSH de type I en APNC

Pour la GSH en type I suivant l'axe Y, les tolérances angulaires externes ont été mesurées sur des lames minces de 1mm d'épaisseur. Pour ces mesures nous avons utilisé un montage semblable à celui de la figure 12. En maintenant les échantillons à $\theta = \theta_{AP} = 90^\circ$, nous avons mesuré les angles de tolérance $\Delta\phi$ en tournant les cristaux autour de l'axe Z dans le plan XY. Les ondes fondamentales ont été polarisées parallèlement à l'axe Z et se propagent de part et d'autre de l'axe Y. Nous avons mesuré l'intensité du second harmonique et l'avons reportée en fonction de l'angle de rotation du cristal afin de vérifier que cette évolution suit bien une loi en sinus cardinal au carré. Les courbes de tolérance angulaire représentant l'angle externe de rotation en fonction de l'intensité du doublage suivant l'axe Y à 396,3nm dans le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, à 400,6nm dans le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et respectivement à 403,1nm dans le cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ sont présentées dans la figure 22.

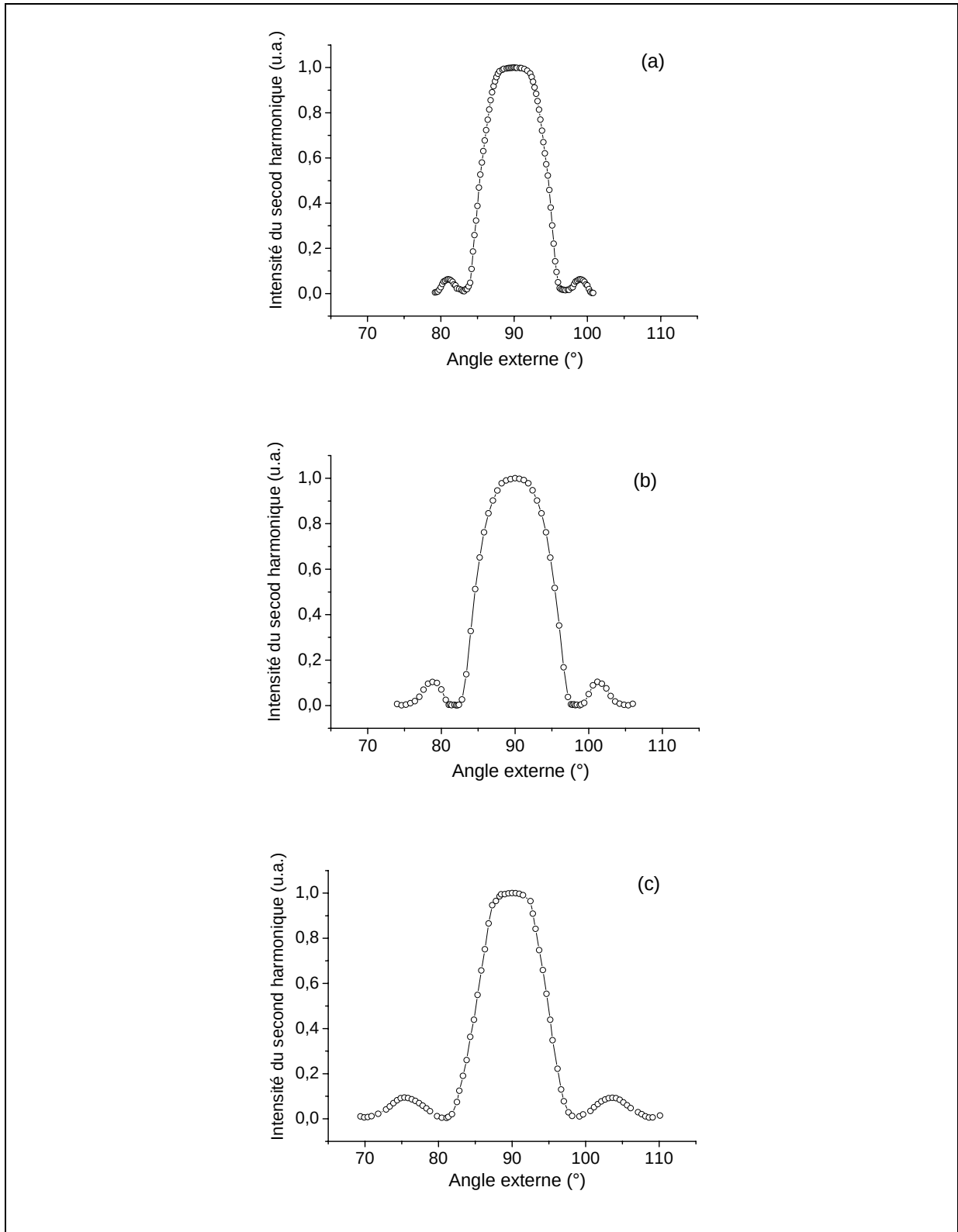


Figure 22 : Courbes de tolérance angulaire représentant l'angle externe de rotation en fonction de l'intensité du doublage suivant l'axe Y (a) à 396,3 nm pour le $Gd_{0.87}Lu_{0.13}Ca_4O(BO_3)_3$ (b) à 400,6 nm pour le $Gd_{0.96}Sc_{0.04}Ca_4O(BO_3)_3$ (c) à 403,1 nm dans le cas de $Gd_{0.93}Lu_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$

Les largeurs à mi-hauteur calculées à partir des courbes obtenues sont $9,35^\circ$; $10,9^\circ$ et $9,82^\circ$ pour $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ respectivement. Ces valeurs correspondent aux tolérances angulaires internes $\Delta\phi \cdot L^{1/2} = 58,8 \text{ mrad} \cdot \text{cm}^{1/2}$, $68,5 \text{ mrad} \cdot \text{cm}^{1/2}$ et $61,8 \text{ mrad} \cdot \text{cm}^{1/2}$ respectivement. A titre de comparaison nous remarquons que dans le cas du cristal GdCOB, la tolérance angulaire pour la GSH de type I à 1064nm en accord de phase critique dans le plan XY est $\Delta\phi \cdot L = 1,7 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$ [2]. Les valeurs beaucoup plus élevées des tolérances angulaires de nos cristaux, sont très favorables en permettant une tolérance importante concernant l'orientation des cristaux et leur alignement dans les montages optiques.

III. B. 3. Mesures de rendement de conversion

Le rendement de GSH du cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ a été mesuré en collaboration avec le Laboratoire d'Optique Appliquée de l'ENSTA à Palaiseau. Nous avons utilisé des impulsions femtosecondes à 800nm (25fs, 10Hz) comme excitation fondamentale. Cette valeur est très proche de la longueur d'onde fondamentale pour la GSH en APNC (type I) de ce cristal selon Y 801,2nm). Une lame mince de $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ de 0,5mm, découpée perpendiculairement à l'axe Y de ce cristal, a été utilisée.

En condition d'accord de phase, le rendement de conversion pour la GSH est défini par [3] :

$$\eta_{2\omega} = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 I_{\omega}^2}{\epsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega} c \lambda_{\omega}^2} \text{ (SI)} \quad \text{Eq. 2}$$

où P_i représente la puissance de l'onde à la fréquence i , n_i représente l'indice de réfraction de l'onde à la fréquence i , c est la vitesse de la lumière, L la longueur du milieu non linéaire traversé, d_{eff} le coefficient non linéaire effective, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, λ_{ω} la longueur d'onde de la radiation à la fréquence ω et I_{ω} est le flux de l'onde à la fréquence ω .

En tenant compte de pertes par réflexion et par absorption à 800 et 400nm, un rendement de conversion de 63% a pu être obtenu. Il faut souligner que ces expériences sont très dépendantes des conditions expérimentales, notamment des paramètres spatiaux du faisceau. L'intensité du second harmonique en fonction de l'énergie incidente est donnée sur la figure 23.

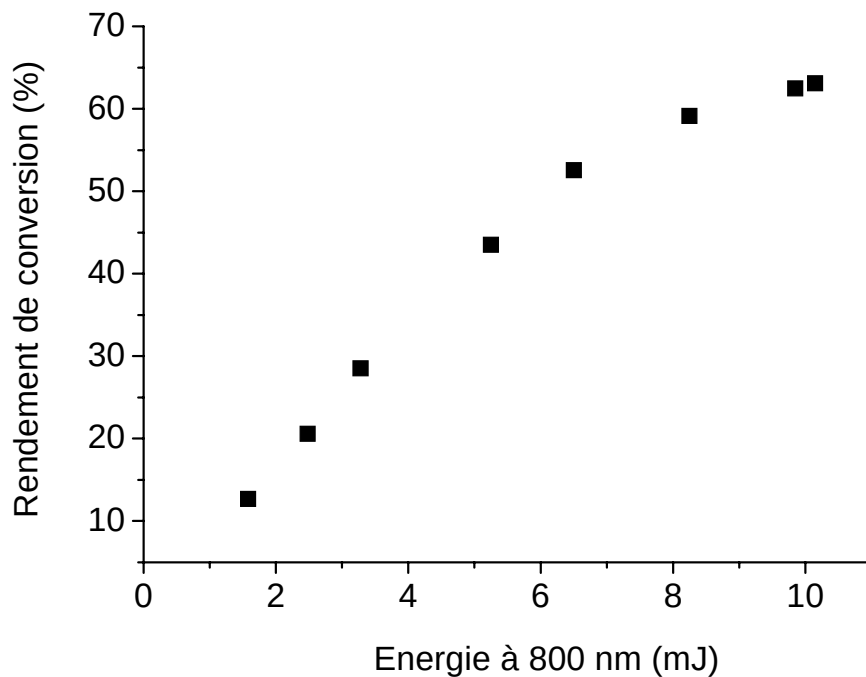


Figure 23 : Rendement de conversion pour la GSH en type I en APNC suivant l'axe Y

III. C. GSH intracavité en APNC de l'émission d'un laser saphir-titane continu

Nous avons montré au paragraphe précédent que les cristaux $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ permettent le doublage de fréquence de type I en accord de phase non critique suivant l'axe Y des émissions laser à 792,6nm, 801,2nm et 806,2nm respectivement. Comme l'émission accordable du laser saphir-titane est la plus intense dans ce domaine de longueurs d'onde, nous avons étudié la GSH intracavité en APNC suivant l'axe Y de l'émission d'un laser saphir-titane continu à ces longueurs d'onde. Ces expériences ont été faites en collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Université Technique du Danemark.

Le dispositif expérimental des mesures laser, une cavité en W, est décrit dans la figure 24. Le laser de pompe du laser saphir - titane est un laser Verdi V5 capable de délivrer une puissance jusqu'à 5,5W à 532nm.

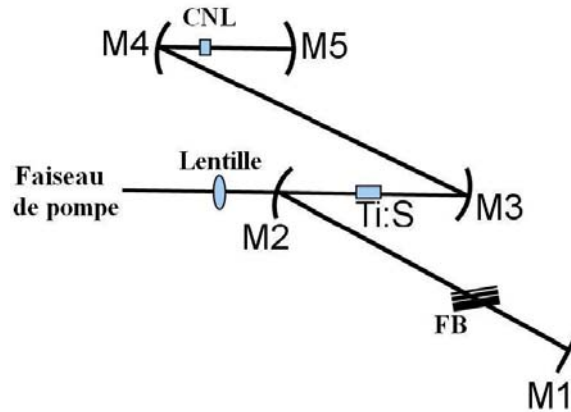


Figure 24: Dispositif expérimental pour les tests de doublage intracavité en APNC de l'émission d'un laser saphir-titane continu. CNL : cristal non linéaire. FB : filtre biréfringent.

Le faisceau laser incident de pompe est focalisé sur le cristal laser Ti:Saphir à l'aide d'une lentille de 100 mm de distance focale (à travers le miroir M2) ce qui correspond à un diamètre de faisceau dans le cristal Ti:Saphir de $50\mu m$. Tous les miroirs M1 à M5 sont hautement réflecteurs (HR) pour les longueurs d'onde fondamentales. Les miroirs M1 ($R = \infty$), M2 et M3 ($R = -100mm$) sont traités anti-reflet (AR) pour la longueur d'onde de pompe, et les miroirs M4 et M5 ($R = -50 mm$) sont traités AR pour les longueurs d'onde du domaine bleu - UV générés. La distance de M1 à M2 est de 200mm, de M2 à M3 de 113,5mm, de M3 à M4 de 208mm, et de M4 à M5 la distance est de 77mm, ce qui correspond à un diamètre de faisceau de $23\mu m$ entre les miroirs M4 et M5 quand les cristaux non linéaires sont insérés. Un filtre biréfringent (FB) a été inséré entre M1 et M2 pour pouvoir varier la longueur d'onde fondamentale du laser.

Les dimensions des cristaux utilisés sont indiquées dans la figure 25. Les trois cristaux étaient traités AR pour les longueurs d'onde fondamentales et les longueurs d'onde des seconds harmoniques. Dans toutes les expériences, les cristaux non linéaires ont été orientés pour une propagation des ondes fondamentales suivant l'axe Y avec une polarisation parallèle à l'axe Z.

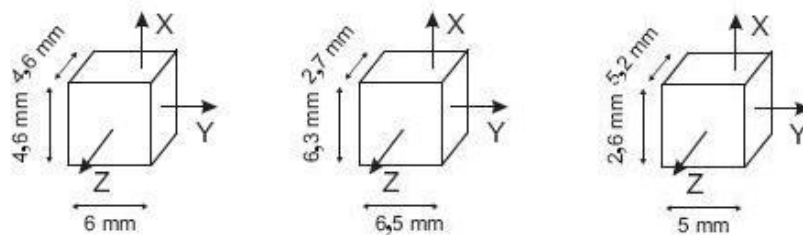


Figure 25: Les dimensions des cristaux utilisés: (gauche) $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, (centre) $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ (droit).

III. C. 1. Mesures de tolérance thermique

Pour la détermination des tolérances thermiques de nos cristaux, le montage précédent a été utilisé en déterminant tout d'abord les longueurs d'onde d'APNC suivant l'axe Y pour la GSH en type I. Ces expériences ont été faites dans une configuration d'un seul passage des émissions fondamentales dans les cristaux non linéaires. Cette expérience a été réalisée par l'introduction d'un coupleur de sortie (TOC) plan, avec une transmission de 1% pour les longueurs d'onde fondamentales, au niveau du "waist" (point de diamètre minimal du faisceau) entre les miroirs M3 et M4 du montage décrit. Pendant ces mesures la puissance du laser saphir-titane autour de 800nm était environ de 700mW.

Dans ces conditions, le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ a été monté dans un four avec température contrôlée, et la longueur d'onde fondamentale du laser saphir-titane a été optimisée pour la génération du maximum d'émission laser bleu en ajustant le filtre biréfringent. L'intensité de l'émission générée a été mesurée à travers le miroir M5. Pour une température du cristal de 40°C, il a été trouvé que la longueur d'onde fondamentale optimale était 799,0nm et non ~ 792nm comme cela a été calculé (792,2nm sur la base des équations de Sellmeier) et aussi déterminé expérimental (792,6nm) à 25°C. Pour voir si les différences entre les résultats obtenus peuvent être dus à la température plus élevée du cristal, l'évolution de l'intensité du second harmonique (pour la longueur d'onde fondamentale fixé à 799,0nm) en fonction de la température du cristal a été enregistrée. La courbe obtenue (normalisée) est présentée dans la figure 26. Des mesures semblables pour les deux autres cristaux, $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ ont été réalisées (Figure 27). Ces mesures ont été obtenues pour des longueurs d'onde fondamentales de 814,8nm et 811,2nm respectivement.

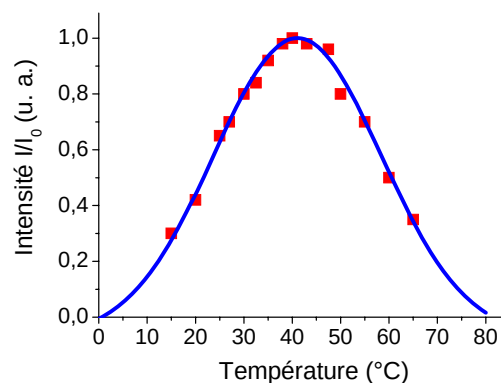


Figure 26 : Courbe de tolérance thermique de la GSH en type I du cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ en APNC suivant l'axe Y à 799,0 nm

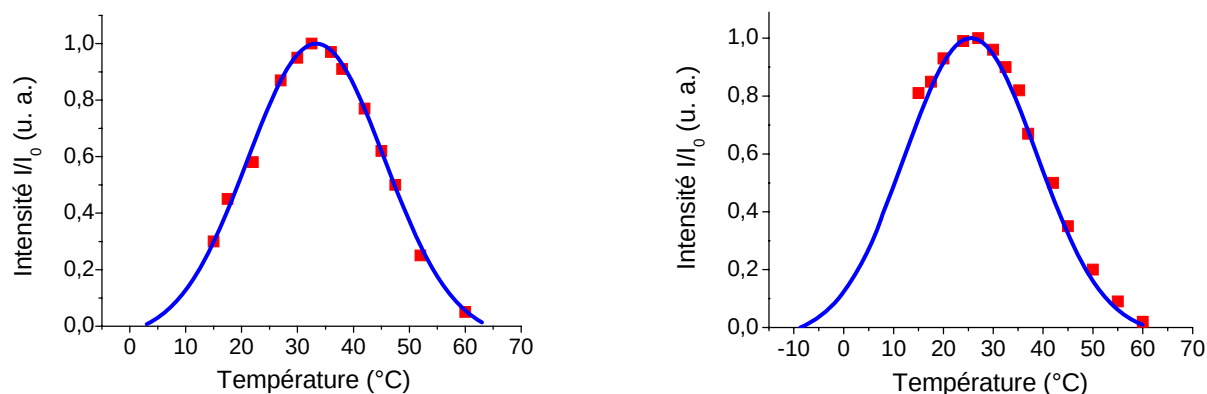


Figure 27 : Courbes de tolérance thermique de la GSH en type I des cristaux:(gauche) $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et (droite) $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ en APNC suivant l'axe Y à 814,8 nm et 811,2 nm respectivement

Les largeurs à mi-hauteur des courbes de tolérance thermique obtenues sont regroupées dans le tableau 9. Les valeurs des longueurs d'onde en APNC mesurées sont légèrement différentes des valeurs calculées, particulièrement dans le cas du cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ où la différence la plus grande de (12,8nm) a été obtenue.

Tableau 9: Longueurs d'onde fondamentales en APNC suivant l'axe Y mesurées pour la GSH en type I et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des courbes de tolérance thermique des cristaux étudiés

Cristal	Longueur d'onde fondamentale		FWHM de la bande de température (°C)
	mesuré / température de mesure	calculé	
	(nm) / (°C)	(nm)	
$Gd_{0,87}Lu_{0,13}COB$	799,0 / 41,5	792,2	38,1
$Gd_{0,96}Sc_{0,04}COB$	814,8 / 33,2	802,0	28,4
$Gd_{0,93}Lu_{0,07}COB$	811,2 / 26,3	807,7	32,5

Les valeurs élevées des tolérances thermiques (semblables à celle du GdCOB [2]) ne permettent pas d'expliquer exclusivement l'écart de détermination des longueurs d'onde en accord de phase causée par la seule différence de température de mesures (25°C pour les calculs et entre 25°C et 42°C pour ces dernières mesures).

Il est connu [4 - 7] qu'une petite variation du paramètre de composition x dans le cristal $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc$ ou Lu) conduit à un changement significatif dans les longueurs d'onde d'accord de phase. En conséquence, une explication possible quant aux

différences obtenues pourrait être l'existence d'une légèrement hétérogénéité de la composition des cristaux élaborées. Ainsi, la valeur très petite du coefficient de la ségrégation ($k = 0,4$) des ions Sc^{3+} dans le cristal $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ [4] pourrait expliquer la déviation relativement grande constatée dans le cas du cristaux $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$.

Les erreurs d'orientation sur les différents parallélépipèdes de cristaux testés corroborés avec les tolérances spectrales relatives faibles en APNC ou bien les problèmes d'étalonnage des longueurs d'onde peuvent également expliquer les différences mentionnées dans le tableau 9.

Compte tenu que les analyses des cristaux élaborés ont montré une très bonne uniformité de leurs compositions, et que les échantillons des cristaux étudiés ont été découpés à partir de prismes utilisés pour les mesures des indices de réfraction, nous supposons qu'un problème d'étalonnage de l'appareil de mesure des longueurs d'onde est à l'origine des différences observées.

III. C. 2. Génération de l'émission bleue

Pour chaque cristal non linéaire élaboré la puissance de l'émission laser bleue, produite par GSH intracavité en type I suivant l'axe Y de l'émission fondamentale d'un laser saphir-titane continu, a été mesurée en fonction de la puissance de la pompe selon le dispositif présenté dans la figure 24. La puissance générée a été mesurée dans une seule direction à travers le miroir M5. En conséquence, nous pouvons considérer que les puissances réelles des émissions bleues générées sont les valeurs mesurées multipliées par deux (le miroir M4 de la figure 24 a les mêmes caractéristiques que le miroir M5). Pour mesurer la puissance intracavité, qui est essentielle pour calculer le coefficient non linéaire effectif, il a été nécessaire de changer le miroir M1 avec un coupleur de sortie (TOC) avec une transmission de 1% pour les longueurs d'onde fondamentales. Ainsi, il a été possible de mesurer la puissance du second harmonique en fonction de la puissance intracavité de l'onde fondamentale. La relation entre la puissance du second harmonique et le carré de la puissance de l'onde fondamentale, est une relation linéaire qui sera utilisée pour le calcul des coefficients non linéaires effectifs de chaque cristal étudié. L'évolution de la puissance d'émission laser bleue mesurée dans une seule direction, générée par chaque cristal non linéaire étudié, en fonction de la puissance de pompage et de la puissance intracavité de l'onde fondamentale au carré est présentée dans les figures 28 - 30.

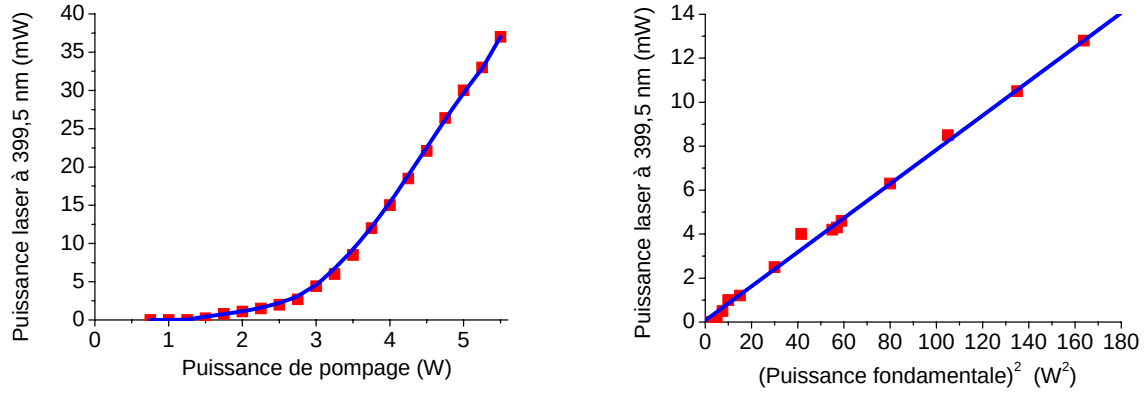


Figure 28 : Puissance d'émission laser bleue générée par GSH intracavité en type I suivant l'axe Y, de l'émission fondamentale à 799 nm d'un laser saphir-titane continu dans le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ (gauche) en fonction de la puissance de pompage et (droite) en fonction de la puissance intracavité de l'onde fondamentale au carré. La température du cristal est $T = 40^\circ C$.

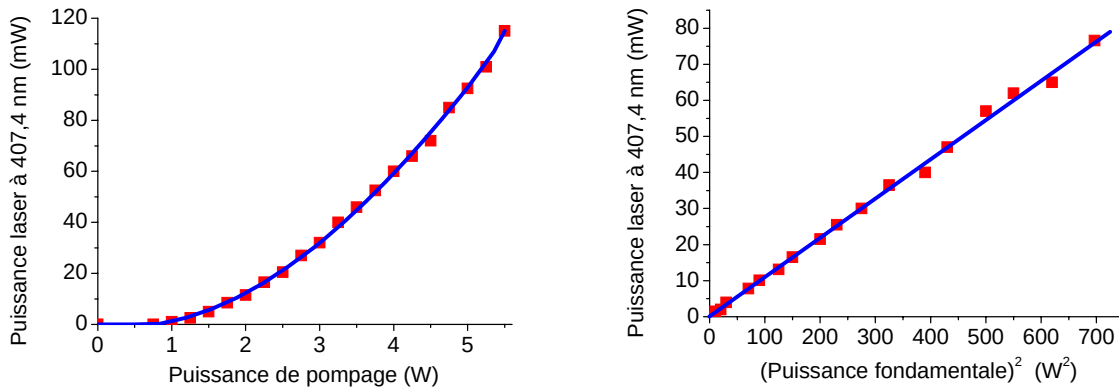


Figure 30: Puissance d'émission laser bleue générée par GSH intracavité en type I suivant l'axe Y, de l'émission fondamentale à 814,8 nm d'un laser saphir-titane continu dans le cristal $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ (gauche) en fonction de la puissance de pompage et (droite) en fonction de la puissance intracavité de l'onde fondamentale au carré. La température du cristal est $T = 30^\circ C$.

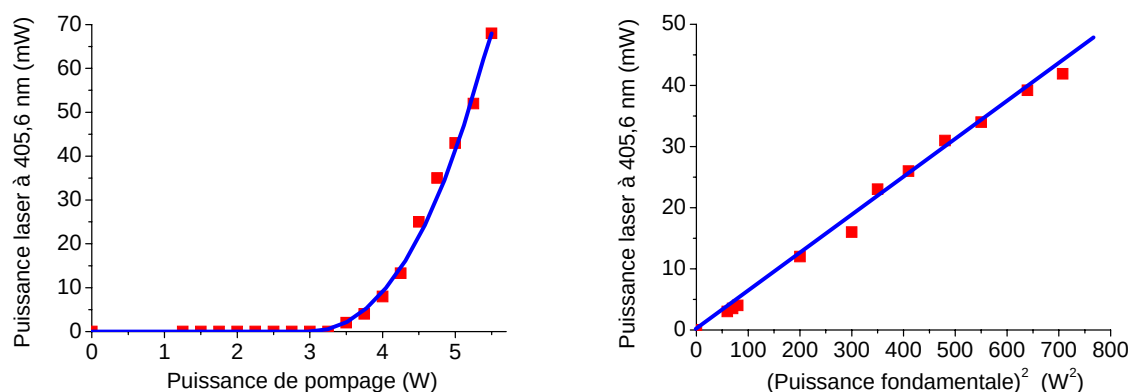


Figure 29: Puissance d'émission laser bleue générée par GSH intracavité en type I suivant l'axe Y, de l'émission fondamentale à 811,2 nm d'un laser saphir-titane continu dans le cristal $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ (gauche) en fonction de la puissance de pompe et (droite) en fonction de la puissance intracavité de l'onde fondamentale au carré. La température du cristal est $T = 30^\circ C$.

L'ensemble de résultats concernant la GSH intracavité de l'émission du laser saphir-titane continu, en APNC suivant l'axe Y (avec polarisation parallèle à l'axe Z), utilisant les cristaux non linéaires élaborés, est présenté dans le tableau 10.

Tableau 10: Paramètres de la GSH intracavité de l'émission du laser saphir-titane continu, en APNC suivant l'axe Y, pour une puissance maximale de la pompe de 5,5W. (SH = Second Harmonique)

Cristal non linéaire	Longueur d'onde du fondamental (nm)	Longueur du cristal suivant l'axe Y (mm)	Longueur d'onde de la SH (nm)	Puissance de la SH mesurée dans une seule direction (mW)	Puissance totale de la SH (mW)	Efficacité de la conversion optique de la pompe vers SH (%)
$Gd_{0,87}Lu_{0,13}COB$	799,0	6	399,5	37	74	1,3
$Gd_{0,96}Sc_{0,04}COB$	814,8	6,5	407,4	115	230	4,2
$Gd_{0,93}Lu_{0,07}COB$	811,2	5	405,6	68	136	2,5

La faible efficacité de conversion optique pour le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ est causé par l'existence en faible concentration de centres diffusants dans son volume.

A notre connaissance, ces résultats sont les plus performants obtenus pour la GSH intracavité de l'émission fondamentale du laser saphir-titane continu. Jusqu'à présent, les

meilleurs résultats avaient ont été obtenus en utilisant des cristaux non linéaires de $LiNbO_3$ périodiquement polarisé (PPLN) et des cristaux de BiB_3O_6 (BiBO). Avec un cristal de PPLN, une puissance maximale de 114mW à 403nm a été générée dans une cavité unidirectionnelle de type circulaire, pour une puissance de pompage de 4,2W [8]. En utilisant un cristal BiBO, des puissances maximales de 53mW à 392nm (pour un cristal de longueur $L = 3mm$) et de 100mW à 405nm (pour un cristal de longueur $L = 5mm$) ont été obtenues dans une cavité laser en "W", similaire à la cavité utilisée dans notre expériences [9].

III. C. 3. Evaluation des coefficients non linéaires effectifs

Nous avons vu que la relation entre la puissance du second harmonique et le carré de la puissance fondamentale est une relation linéaire. Cette relation permet de calculer les coefficients non linéaires effectifs (d_{eff}) des cristaux non linéaires étudiés suivant la direction de propagation de la radiation laser, d'après la formule:

$$d_{eff} = \sqrt{\frac{P_2 n_2 n_1^2 \pi w_0^2}{4 \epsilon_0^2 P_1^2 \omega^2 \mu_0^3 c^3 h(B, \xi)}} \quad (Eq. 3)$$

où P_1 est la puissance de l'onde fondamentale, P_2 est la puissance du second harmonique généré, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction pour les longueurs d'ondes fondamentale et doublée, w_0 est la taille du faisceau fondamental à l'intérieur du cristal non linéaire, ϵ_0 est la permittivité du vide, μ_0 est la perméabilité du vide, c est la vitesse de la lumière, ω est la fréquence du faisceau fondamental et $h(B, \xi)$ est le facteur de Boyd-Kleinman [10, 11] où:

$$B = \rho \sqrt{L \cdot k} / 2$$

$$\xi = L / (k \cdot w_0^2)$$

L est la longueur du cristal non linéaire, ρ est l'angle de walk-off et k est la magnitude du vecteur de l'onde fondamentale à l'intérieur du cristal ($k = n \cdot \omega / c$). Dans notre cas (APNC suivant l'axe Y, l'angle de walk-off est nul) le paramètre B est égal à zéro et par conséquent le facteur de Boyd-Kleinman peut s'écrire sous la forme $h(B, \xi) = \xi = L / (k \cdot w_0^2)$ [11]. Dans ces conditions le paramètre $h(B, \xi)$ peut être calculé pour chaque cristal non linéaire.

Pour la propagation des radiation suivante l'axe Y de cristaux non linéaires, les angles $\theta = \varphi = 90^\circ$ et par conséquent le coefficient non linéaire effectif $d_{eff} = d_{13} \sin \varphi$ est en fait le coefficient d_{13} des cristaux non linéaires. Dans le tableau 11 sont regroupées les valeurs des

coefficients non linéaires effectifs calculées d'après l'équation 3 pour les trois cristaux analysés.

Tableau 11: Récapitulatif des paramètres utilisés pour le calcul des coefficients non linéaires effectifs des cristaux étudiés

Cristal	Gd_{0,87}Lu_{0,13}COB	Gd_{0,93}Lu_{0,07}COB	Gd_{0,96}Sc_{0,04}COB
h(B, ξ)	0,7	0,8	0,6
P ₁ (W)	12,8	26,4	26,6
P ₂ (mW)	12,4	76,6	41,9
w ₀ (μ m)	23	23	23
λ (nm)	799,0	814,8	811,2
L (mm)	6,0	6,5	5,0
d ₁₃ = d _{eff} (pm/V)	0,51	0,55	0,60

Nous notons que les coefficients non linéaires de nos cristaux sont comparables aux coefficients non linéaires du GdCOB ($d_{13} = 0,59$ pm/V [12]) et du LiB₃O₅ ($d_{13} = 0,67$ pm/V [13]).

La capacité de doper les cristaux de GdCa₄O(BO₃)₃ avec des ions lutécium ou scandium, et donc de réaliser l'accord de phase non critique pour une variété de longueurs d'onde, fait des cristaux Gd_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ ($R^{3+} = Sc^{3+}$ ou Lu^{3+}) des candidats très attractifs pour les applications où une longueur d'onde spécifique autour de 400 nm est exigée.

III. D. Conclusion du chapitre III

Les propriétés non linéaires des cristaux $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ ont été estimées sur la base des mesures expérimentales des indices de réfraction. Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs des longueurs d'onde converties par GSH en APNC dans les cristaux élaborés, et nous avons comparé ces valeurs avec les valeurs calculées sur la base des équations de Sellmeier. Nous avons obtenu un assez bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées expérimentalement.

Les tolérances angulaires internes pour la GSH en type I en APNC suivant l'axe Y, des longueurs d'onde fondamentales caractéristiques à chaque cristal non linéaire élaboré, ont aussi été déterminées. Les valeurs trouvées sont élevées ($58,8 \text{ mrad} \cdot \text{cm}^{1/2} \leq \Delta\phi \cdot L^{1/2} \leq 68,5 \text{ mrad} \cdot \text{cm}^{1/2}$) confirmant l'avantage de l'APNC par rapport aux autres configurations.

Le rendement de conversion pour la GSH en type I en APNC suivant l'axe Y, de longueur d'onde fondamental de 800nm dans le cristal $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, a été déterminé. Un rendement élevé de 63% a pu être obtenu.

Des tests laser de doublage de fréquence intracavité en APNC suivant l'axe Y, de l'émission d'un laser saphir-titane continu, ont été faits en utilisant des cristaux orientés X, Y Z, avec des épaisseurs $5\text{mm} \leq L \leq 6,5\text{mm}$ le long de l'axe Y. Tous les échantillons ont été traités AR pour les longueurs d'onde fondamentales et aussi pour les longueurs d'onde des seconds harmoniques en APNC suivant l'axe Y. Les émissions laser bleues de puissances maximales de 74mW à 399,5nm (pour $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$ avec $L = 6\text{mm}$), de 230mW à 407,4nm (pour $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ avec $L = 6,5\text{mm}$) et de 136mW à 405,6nm (pour $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ avec $L = 5\text{mm}$), ont été obtenues dans une cavité laser en "W". A notre connaissance, ces résultats sont les plus performants obtenus pour la GSH intracavité de l'émission fondamentale d'un laser saphir-titane continu.

De plus, la réalisation de l'accord de phase non critique entre les longueurs d'onde d'émission du laser saphir-titane et les longueurs d'onde de seconds harmoniques permet l'utilisation de cristaux non linéaires plus longs du fait de l'angle de walk - off nul. Par conséquent, ces performances pourraient encore être améliorées et de futures expériences pourraient être conduites avec des cristaux d'épaisseurs plus grandes suivant l'axe Y.

Les tolérances thermiques et les coefficients non linéaires effectifs pour la propagation des radiations suivant l'axe Y ($d_{\text{eff}} = d_{13}$) des cristaux étudiés ont aussi été déterminés. Les

valeurs des tolérances angulaires sont élevées, permettant une forte focalisation du faisceau à l'intérieur des cristaux et une tolérance importante concernant l'orientation des cristaux dans les montages optiques. Les valeurs des coefficients non linéaires trouvées sont comparables aux valeurs des coefficients non linéaires du LiB_3O_5 , matériau d'optique non linéaire de référence.

III. E. Bibliographie du chapitre III

[1] M. Born, E. Wolf

"Principles of Optics, Electromagnetic theory of propagation interference and diffraction of light"

6th edition Cambridge University Press (1980)

[2] 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 de l'Université Paris VI (1999)

[3] R. L. Sutherland

"Handbook of nonlinear optics"

Ed. Dekker, New York, (1996)

[4] L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, V. Lupei

"Growth and type-I noncritical phase-matching second-harmonic generation of $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R^{3+} = Sc^{3+}$ or Lu^{3+}) crystals"

Journal of Crystal Growth **294**, 442–446 (2006)

[5] L. Gheorghe, V. Lupei, P. Loiseau, G. Aka, T. Taira

"Second-harmonic generations of blue light in nonlinear optical crystals of $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ and $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ through noncritical phase matching"

J. Opt. Soc. Am. B **23** (8), 1630-1634 (2006)

[6] M. T. Andersen, J. L. Mortensen, S. Germershausen, P. Tidemand-Lichtenberg, P. Buchhave, L. Gheorghe, V. Lupei, P. Loiseau, G. Aka

"First measurement of the nonlinear coefficient for $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ and $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ crystals"

Opt. Express **15** (8), 4893-4901 (2007)

[7] L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, V. Lupei

"Investigations of NCPM second harmonic generation and self frequency doubling in $Gd_{1-x-y}R_xNd_yCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc$ or Lu) crystals"

Optical Materials (sous press)

[8] R.T. White, L.T. McKinnie, S.D. Butterworth, G.W. Baxter, D.M. Warrington, P.G.R. Smith, G.W. Ross, C. Hanna

"Tunable single-frequency ultraviolet generation from a continuous-wave Ti:sapphire laser with an intracavity PPLN frequency doubler"

Appl. Phys. B **77**, 547-550 (2003)

[9] M. Thorhauge, J. L. Mortensen, P. Tidemand-Lichtenberg and P. Buchhave

"Tunable intra-cavity SHG og CW Ti:Sapphire lasers around 785 nm and 810 nm in BiBO-crystals"

Opt. Express **14**, 2283-2286 (2006)

- [10] G. D. Boyd, D. A. Kleinman
"Parametric Interaction of Focused Light Beams"
J. Appl. Phys. **39**, 3597-3639 (1968)
- [11] Robert C. Eckardt, Hisashi Masuda, Yuan Xuan Fan, Robert L. Byer
*"Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of KDP, KD*P, $LiIO_3$, $MgO : LiNbO_3$, and KTP Masured by Phase-Matched Second-Harmonic Generation"*
IEEE Journal of Quantum Electronics, **26** (5), 922- 933 (1990)
- [12] M.V. Pack, D. J. Darrell, A. V. Smith, G. Aka, B. Ferrand, D. Pelenc
"Measurement of the $\chi(2)$ tensor of $GdCa_4O(BO_3)_3$ and $YCa_4O(BO_3)_3$ crystals
JOSA B, **22** (2), 417-425 (2005)
- [13] D. A. Roberts
"Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals"
IEEE J. Quantum Electron., **28**, 2057–2074 (1992)

Chapitre IV : Propriétés optiques et laser des cristaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Lu, Sc$) dopés néodyme

A. Cristallogénèse de $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$: Nd par la méthode Czochralski	140
1. Elaboration des cristaux	142
2. Propriétés non linéaires des cristaux élaborés	144
B. Rappels sur les propriétés optiques des lanthanides	146
1. Propriétés optiques des ions lanthanide	146
a. Règles de sélection	148
2. Absorption	149
a. Généralités	149
b. Dispositifs expérimentaux	150
3. Fluorescence	150
a. Généralités	150
b. Dispositifs expérimentaux	152
Spectres de fluorescence	152
Déclins de fluorescence	153
C. Propriétés d'absorption du néodyme dans les matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	154
1. Spectres en lumière polarisée à température ambiante	154
2. Spectres d'absorption à basse température	157
D. Propriétés d'émission du néodyme dans les matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	158
1. Spectres d'émission en lumière polarisée à température ambiante	158
2. Temps de vie radiatif expérimental	163
E. Propriétés laser des cristaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés néodyme	164
1. Principe de fonctionnement d'un laser et paramètres laser	164
2. Etude de l'émission laser vers 936nm	171
3. Etude de l'émission laser vers 1061nm	175
Tests laser en pompage saphir dopé au titane	176
F. Conclusion du chapitre IV	179
G. Bibliographie du chapitre IV	181

Nous avons montré au chapitre précédent les avantages que présente $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc$ ou Lu) en tant que matériaux non linéaires. La structure de ce type de matrice offre par ailleurs des sites d'accueil pour des ions lanthanide luminescents.

Un des axes de recherche du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (France) et également du Laboratoire d'Électronique Quantique de l'État Solide (Bucarest, Roumanie) est l'étude de nouveaux matériaux laser. Nous avons donc tout naturellement envisagé l'insertion de l'ion néodyme dans ces nouvelles matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ afin d'étudier leurs propriétés optiques.

En raison des propriétés non linéaires de ces matrices, nous avons également envisagé et étudié l'association des caractéristiques laser et non linéaires au sein d'un même cristal. En effet, le matériau dopé par des ions luminescents et présentant l'effet laser peut, s'il est orienté de façon à satisfaire la condition d'accord de phase, générer le second harmonique in situ de sa propre émission laser. On parle alors d'autodoublage de fréquence. En plus, si la fréquence de l'émission laser peut être doublée le long d'une des directions cristallographiques (Y ou Z) on parlera alors d'autodoublage de fréquence en APNC. De tels matériaux ont un grand potentiel d'applications puisque les fonctions de deux cristaux différents sont obtenues à l'aide d'un seul cristal, ce qui simplifie les réglages de la cavité laser et diminue les coûts de mise en oeuvre.

Les cristaux possédant des propriétés d'autodoublage sont très peu nombreux. Les meilleures performances ont été rapportées pour le borate d'yttrium et d'aluminium ($YAl_3(BO_3)_4$) dopé néodyme : pour un pompage par diode laser 225mW de vert (532nm) ont été obtenus pour une puissance de pompe de 1,6W, et pour un pompage par saphir : titane 450mW de vert ont été obtenus pour une puissance de pompe de 2,2W [1, 2]. Dans le cas de $GdCOB : Nd$ une puissance maximale de 115mW de radiation laser verte (545nm) a été obtenue pour 1,2W de puissance de pompe absorbée à 811nm (pompage par diode laser) [3].

Au début de ce chapitre seront présentées la croissance cristalline par la méthode Czochralski des matériaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés néodyme et leurs propriétés non linéaires. Ensuite, ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de luminescence des matériaux élaborés. Après un rappel des propriétés optiques des terres rares, nous aborderons l'étude de l'absorption et de l'émission des cristaux $Gd_{1-x-y}Sc_xNd_yCa_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{1-x-y}Lu_xNd_yCa_4O(BO_3)_3$. Nous consacrerons la suite de ce mémoire à la mise en évidence des propriétés laser infrarouges de ces composés. Finalement, nous examinerons la possibilité de réaliser l'autodoublage de fréquence de l'émission laser infrarouge.

IV. A. Cristallogenèse de $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$: Nd par la méthode Czochralski

Les études décrites au chapitre III montrent que pour les cristaux $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$, la GSH en APNC de type I suivant l'axe Z est réalisable pour les longueurs d'onde fondamentales de 932nm et 938,8nm respectivement. Ces longueurs d'onde sont proches de celle de l'émission laser vers 936nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) des composé GdCOB dopés néodyme. Ainsi, par une modification légère des compositions de cristaux $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,93}Lu_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$, il serait possible d'ajuster l'accord de phase non critique suivant l'axe Z de façon à réaliser le doublage de fréquence de la longueur d'onde de 936nm dans cette configuration d'APNC. Dans ce but, prenant en compte les évolutions des longueurs d'ondes en APNC suivant l'axe Z en fonction du paramètre de composition x des cristaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ étudiés ainsi que les coefficients de ségrégation des ions Lu^{3+} et Sc^{3+} dans le GdCOB, nous avons estimé les valeurs du paramètre x pour accomplir la GSH en APNC suivant l'axe Z de la longueur d'onde fondamentale 936nm. Les valeurs trouvées sont $x = 0,2$ pour le cristal $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ et $x = 0,095$ pour le cristal $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$. Supposant que l'insertion des ions Nd^{3+} ne modifie pas la biréfringence des composés $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ envisagés, nous avons choisi une concentration de dopage en néodyme de 7% dans le bain. Les deux composés $Gd_{0,73}Sc_{0,20}Nd_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,835}Lu_{0,095}Nd_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ ont ainsi été synthétisés par réaction à l'état solide, en tenant compte des pertes au feu, dans les conditions présentées dans le chapitre II.

IV.A. 1. Elaboration des cristaux

Deux cristaux $Gd_{0,73}Sc_{0,20}Nd_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,835}Lu_{0,095}Nd_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ (compositions des charges) ont été élaborés par la méthode de tirage Czochralski suivant les conditions mentionnées dans le tableau 1.

Tableau 1: Cristallogénèse des cristaux $Gd_{0,73}Sc_{0,20}Nd_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,835}Lu_{0,095}Nd_{0,07}Ca_4O(BO_3)_3$

Cristal		$Gd_{0,73}Sc_{0,20}Nd_{0,07}COB$	$Gd_{0,835}Lu_{0,095}Nd_{0,07}COB$	 $Gd_{0,73}Sc_{0,20}Nd_{0,07}COB$
Affinage	Longueur (mm)	15	20	
	Diamètre (mm)	6	6	
	R (tr/mn)	35	30	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8	0,9	
Tête	$\frac{1}{2}$ angle (°)	30	30	 $Gd_{0,835}Lu_{0,095}Nd_{0,07}COB$
	R (tr/mn)	35	30	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8	0,9	
Corps	Longueur (mm)	60	70	
	Diamètre (mm)	20	18	
	R (tr/mn)	35	30	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8	0,9	
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle (°)	45	50	
	R (tr/mn)	35	30	
	V_c (mm.h ⁻¹)	0,8	0,9	
Germe	Orientation	$\bar{b}$	$\bar{b}$	
	nature	GdCOB	GdCOB	

Immédiatement après la croissance, les cristaux élaborés ont été recuits dans un four haute température afin de relaxer les contraintes internes. Les cristaux obtenus sont transparents et sans bulles, ayant une bonne qualité optique. Les compositions chimiques réelles des cristaux élaborés ont été établies par absorption atomique (ICP) comme étant $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ respectivement. Il leur correspond les coefficients de ségrégation suivants: $k_{Sc} = 0,11$ et $k_{Lu} = 1,22$. Pour l'élaboration des cristaux $Gd_{0,96}Sc_{0,04}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,87}Lu_{0,13}Ca_4O(BO_3)_3$, ils avaient été estimés à $k_{Sc} = 0,4$ et $k_{Lu} = 0,99$. Outre les erreurs propres aux déterminations de composition, les différences observées sont probablement imputables à l'insertion supplémentaire d'ions Nd^{3+} dans la structure de GdCOB.

IV. A. 2. Propriétés non linéaires des cristaux élaborés

Des échantillons cubiques de dimensions 5mm x 5mm x 5mm (Figure 1) ont été découpés à partir des cristaux obtenus, polis et orientés selon les axes cristallographiques X, Y, Z. Pour la détermination expérimentale des longueurs d'onde converties par GSH en APNC et autour des directions cristallographiques Y et Z, nous avons utilisé le même montage que celui décrit dans la Figure 12 du chapitre III. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 2 et 3.



Figure 1 : Photos des échantillons cubiques de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ (gauche) et $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ (droite)

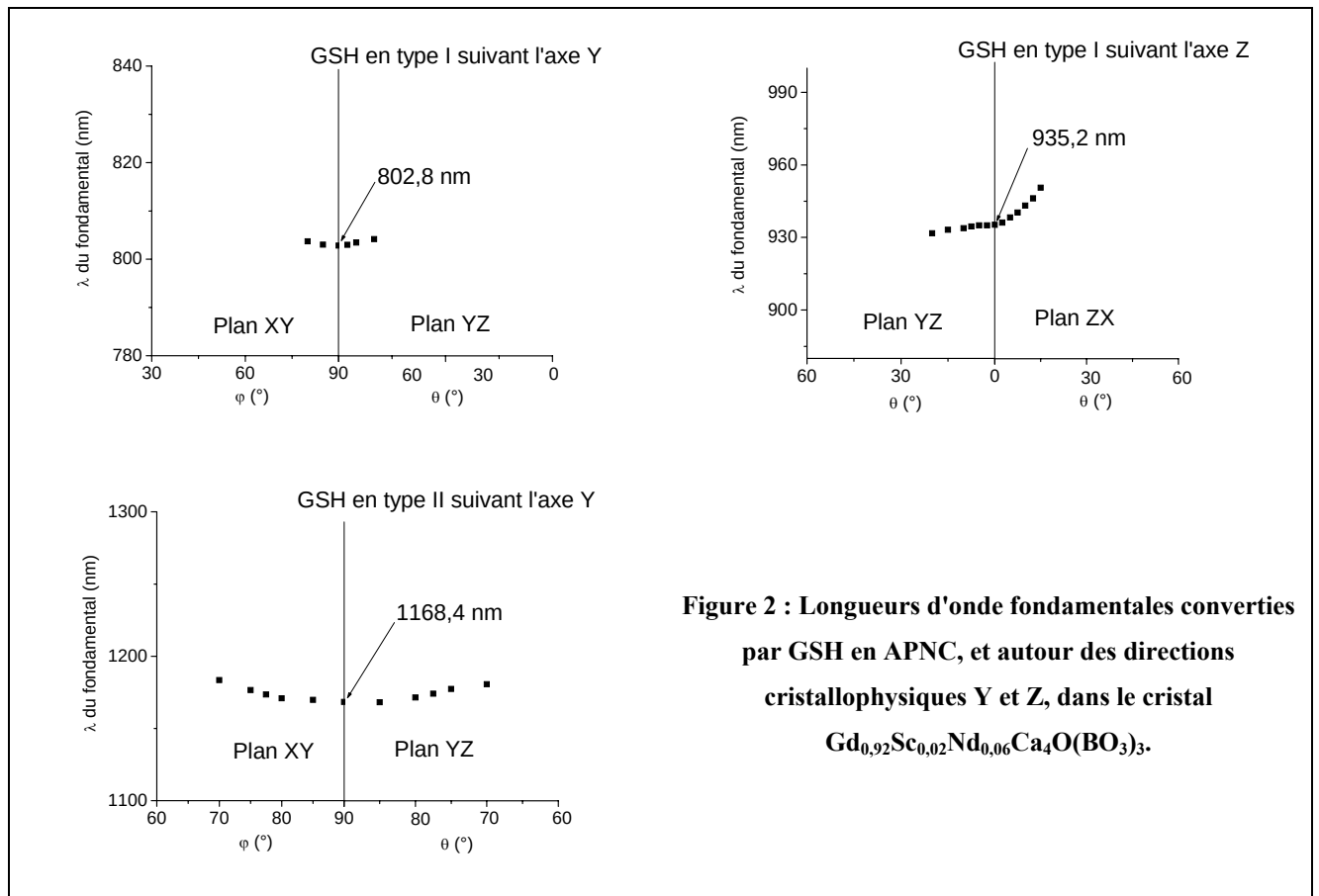
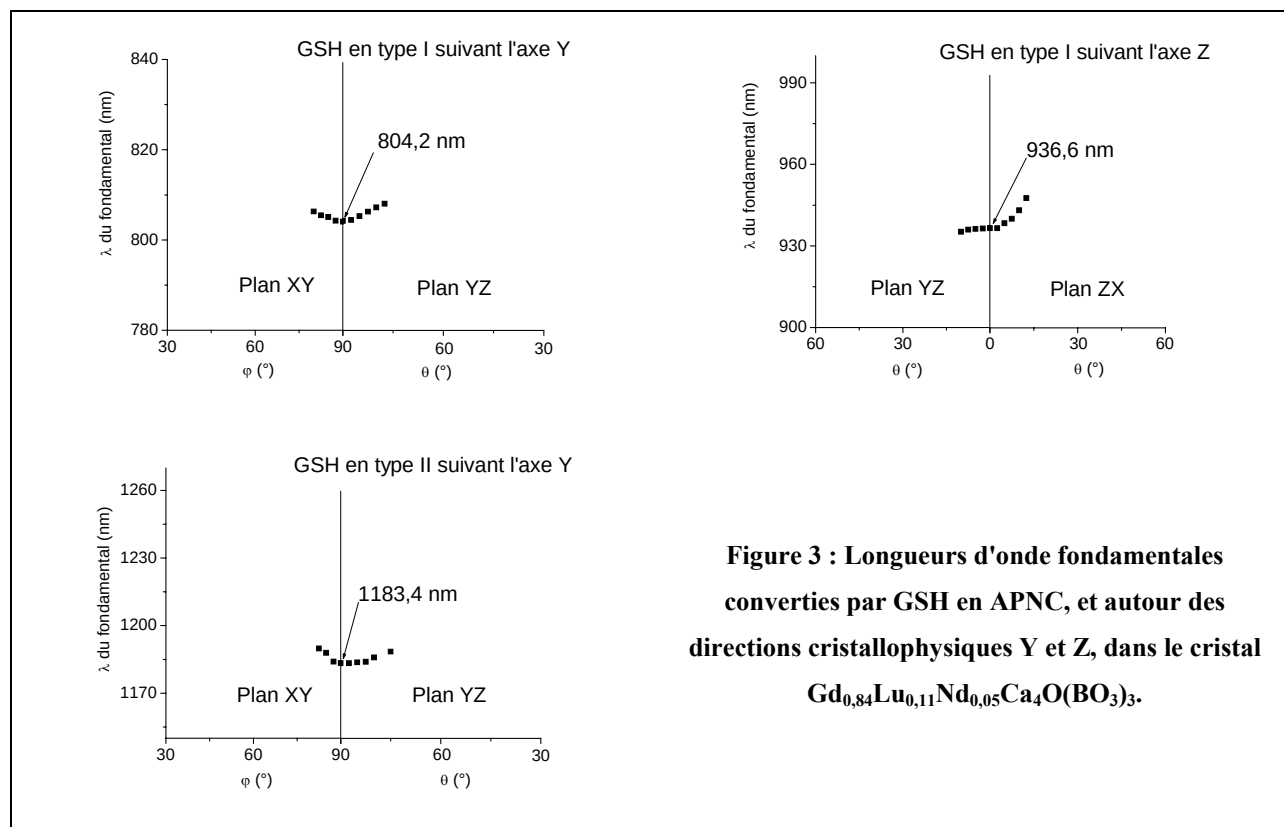


Figure 2 : Longueurs d'onde fondamentales converties par GSH en APNC, et autour des directions cristallographiques Y et Z, dans le cristal $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$.



Tous les résultats expérimentaux concernant la génération du second harmonique en APNC en type I et type II dans les cristaux étudiés sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Configurations d'accord de phase non critique en type I et type II des cristaux élaborés.

Cristal	Configuration		
	APNC en type I		APNC en type II
	Suivant Y	Suivant Z	Suivant Y
	Longueur d'onde fondamentale (nm)		
$Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$	802,8	935,2	1168,4
$Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$	804,2	936,6	1183,3

Nous remarquons que les résultats expérimentaux obtenus confirment la capacité des compositions prévues à réaliser la GSH en type I en APNC suivant l'axe Z de longueurs d'ondes fondamentales autour de 936nm (935,2nm pour $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et 936,6nm pour $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$). Si l'on se réfère au seul effet de la teneur des cristaux en Lu^{3+} ou Sc^{3+} sur les longueurs d'onde en condition d'APNC, on constate que les longueurs d'onde correspondant aux cristaux dopés néodyme s'intercalent bien entre celles

observées pour les cristaux non dopés (voir tableau 8, page 124) : l'ion Nd^{3+} a donc une faible influence sur la biréfringence de GdCOB.

IV. B. Rappels sur les propriétés optiques des lanthanides

Le terme "lanthanide" recouvre les quatorze éléments suivant le lanthane dans le tableau périodique, c'est à dire les éléments allant du cérium (Ce) au lutécium (Lu). Il est habituel de considérer le lanthane lui-même comme un lanthanide. L'yttrium, par ailleurs, possède des propriétés chimiques et physiques comparables à celles des lanthanides avec lesquels il coexiste souvent dans la nature. C'est pourquoi le terme "terre rare" recouvre généralement seize éléments: les quatorze lanthanides, le lanthane et l'yttrium. Cette appellation ("terre rare") vient en fait de ce que ces éléments se trouvent à l'état naturel sous forme très dispersée: il n'existe pas de mines de terre rare comme il en existe pour la plupart des autres métaux et leur isolement nécessite le traitement d'énormes quantités de minerai.

IV. B. 1. Propriétés optiques des ions lanthanide

Les ions lanthanide sont majoritairement trivalents et possèdent alors la configuration électronique suivante: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^N$ soit $[Xe] 4f^N$, où N varie de 0 à 14 en passant de l'ion La^{3+} à l'ion Lu^{3+} .

Les électrons de la couche 4f sont principalement responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanide. A partir du lanthane se produit la "contraction lanthanidique": les orbitales 4f ont une fonction d'onde qui se positionne à l'intérieur de celle des couches pleines $5s^2 5p^6$. Ainsi l'extension spatiale de l'orbitale 4f est très faible. Les électrons de la couche 4f sont protégés par l'écran que constituent les électrons $5s^2$ et $5p^6$ et subissent peu les effets de l'environnement. En particulier, dans les cristaux, ces électrons 4f sont peu sensibles à l'action du champ cristallin, dont l'influence devient alors faible devant le couplage spin orbite.

Le remplissage partiel de la couche 4f par N électrons donne lieu à $14!/(14-N)!N!$ microétats dégénérés. Leur dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations d'importance décroissante:

- la répulsion coulombienne entre électrons ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) qui conduit aux termes de l'ion libre ^{2S+1}L , dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois

- le couplage spin - orbite ($\sim 10^3 \text{cm}^{-1}$) 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 dans le potentiel attracteur des protons. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre en états $^{2S+1}L_J$
- le champ cristallin ($\sim 10^2 \text{cm}^{-1}$) qui induit, en fonction de sa symétrie, une levée de dégénérescence partielle ou totale des états $^{2S+1}L_J$ en sous - niveaux appelés sous - niveaux Stark. Si J est entier le nombre maximum de sous - niveaux est (2J+1), si J est demi entier il y aura au plus (J+1/2) doublets de Kramer.

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

Dans le cas de l'ion Nd^{3+} (structure électronique $[Xe] 4f^3$), il y a 41 états $^{2S+1}L_J$ qui sous l'effet de la répulsion coulombienne et du couplage spin - orbite éclatent sur un domaine d'énergie d'environ 50000cm^{-1} (Figure 4).

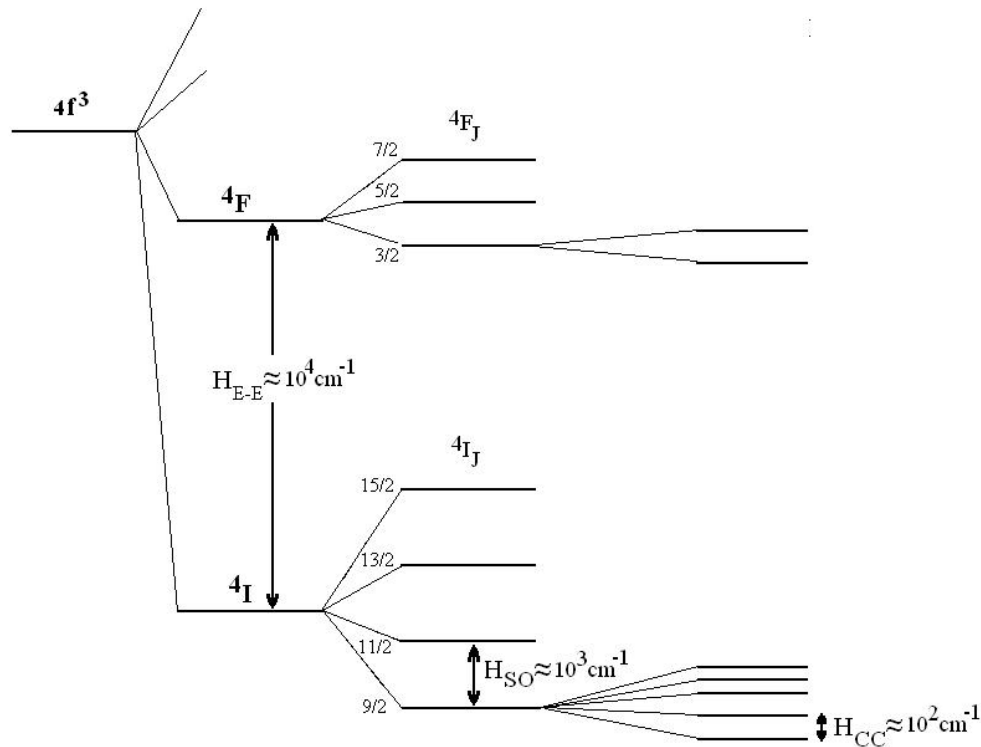


Figure 4 : Eclatement de la configuration $4f^3$ sous l'effet des différents termes de l'hamiltonien.

a. Règles de sélection

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

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

Si le plus souvent les transitions de nature dipolaire électrique existent, c'est que l'interdiction est levée par un mélange de la configuration $4f^N$ avec d'autres configurations de parité différentes, ($4f^{N-1}5d$ notamment). Cela est possible lorsque l'environnement de l'ion lanthanide ne possède pas de centre de symétrie et le mélange se fait d'autant mieux que la symétrie du site d'accueil de l'ion lanthanide est plus basse.

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

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

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

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

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

C'est ce dernier processus qui est mis en jeu dans l'effet laser (acronyme de "light amplification by stimulated emission of radiation"). L'émission stimulée permet la production d'un flux de photons cohérents.

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

Nous avons pour l'absorption,

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

pour l'émission spontanée

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

et pour l'émission stimulée

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

B_{if} et B_{fi} sont les probabilités de transition par seconde, par atome et par unité d'énergie pour l'absorption et l'émission stimulée. Le coefficient A_{fi} est la probabilité de transition par seconde et par atome pour l'émission spontanée. On démontre que [5]:

$$\begin{aligned} B_{if} &= B_{fi} \\ A_{fi} &= B_{fi} 4h\nu^3/c^3 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

IV.B.2. Absorption

a. Généralités

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

plus utilisé car il permet la fabrication de systèmes plus compacts et souvent miniaturisables même pour des puissances élevées.

L'étude de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (vers 430nm) permet d'obtenir des renseignements sur le nombre de sites occupés par l'ion Nd^{3+} . En effet, cet état $^2P_{1/2}$ n'est pas décomposé en niveaux Stark par le champ cristallin puisque $J+1/2 = 1$. Or l'état fondamental $^4I_{9/2}$ est lui décomposé en 5 niveaux Stark. A température ambiante, on observe au maximum 5 raies pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ par type de site. A très basse température, seul le niveau Stark de base de l'état $^4I_{9/2}$ est peuplé et l'on n'observe plus qu'une seule raie par type de site de l'ion Nd^{3+} . L'étude de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ permet donc de déterminer le nombre de sites de l'ion Nd^{3+} dans la matrice étudiée. Dans la pratique, on utilise également la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (vers 880nm) qui ne doit présenter que deux raies d'absorption par type de site à basse température.

b. Dispositifs expérimentaux

Les spectres d'absorption ont été réalisés en transmission sur des échantillons monocristallins orientés à l'aide d'un spectrophotomètre UV - visible - IR double faisceaux CARY 5E (Varian) qui peut travailler dans la gamme 180 - 3300nm avec une résolution pouvant aller jusqu'à 0,01nm dans l'UV - visible et 0,04nm dans l'IR selon la taille des fentes utilisées. Un cryostat CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium, adapté au spectrophotomètre, permet de réaliser des spectres à des températures comprises entre 10K et 300K.

Comme nos cristaux sont anisotropes (biréfringents) nous avons utilisé un polariseur (cube de Glan - Thomson) inséré sur le trajet du faisceau avant l'échantillon, afin d'enregistrer les spectres d'absorption en lumière polarisée.

IV. B.3. Fluorescence

a. Généralités

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

Lorsqu'un ion optiquement actif est porté dans un état excité, il subit une succession d'émissions non radiatives jusqu'au niveau fluorescent c'est à dire jusqu'au niveau qui est séparé du suivant par un écart en énergie suffisamment grand (environ 5000 cm^{-1} pour les matrices oxydes) [6]. Il y a alors émission radiative.

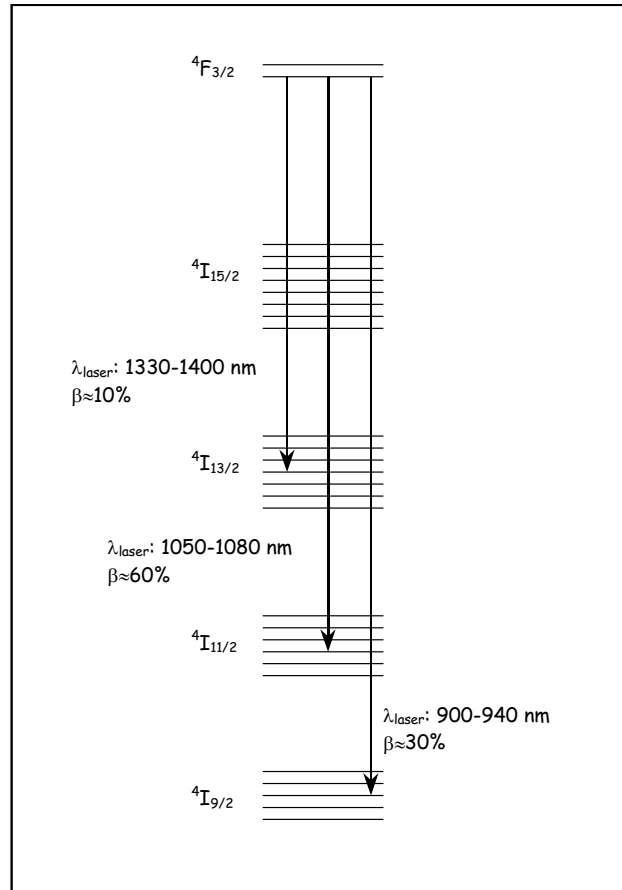


Figure 5 : Diagramme schématisé des niveaux d'énergie du néodyme montrant l'éclatement en niveaux Stark des termes de l'état fondamental et du niveau fluorescent. Les longueurs d'onde approximatives de l'émission laser avec leurs rapports de branchement caractéristiques sont également indiquées.

Dans le cas de l'ion Nd^{3+} , le niveau fluorescent est l'état $4F_{3/2}$. Plusieurs transitions sont possibles à partir de l'état $4F_{3/2}$ vers les états $4I_{15/2}$, $4I_{13/2}$, $4I_{11/2}$ et $4I_{9/2}$. Chacune d'elle est caractérisée par une probabilité et par un rapport de branchement β . En général c'est la transition $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ qui présente le rapport de branchement le plus élevé. Ces informations sont regroupées sur la figure 5.

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

b. Dispositifs expérimentaux

Spectres de fluorescence

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

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

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

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

La fluorescence est détectée par une cellule PbS (refroidie à l'azote liquide) sensible dans le domaine 800 - 3000nm. Elle a un temps de réponse long mais sa sensibilité est bonne et le diamètre du détecteur élevé ($> 5\text{mm}$). Le faisceau laser excitateur est modulé par un hacheur de faisceau. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur à détection synchrone (EG&G) afin d'améliorer le rapport signal/bruit puis enregistré sur un micro - ordinateur

(Figure 6). Le balayage automatique des longueurs d'onde permet de parcourir le spectre d'émission $I(\lambda)$.

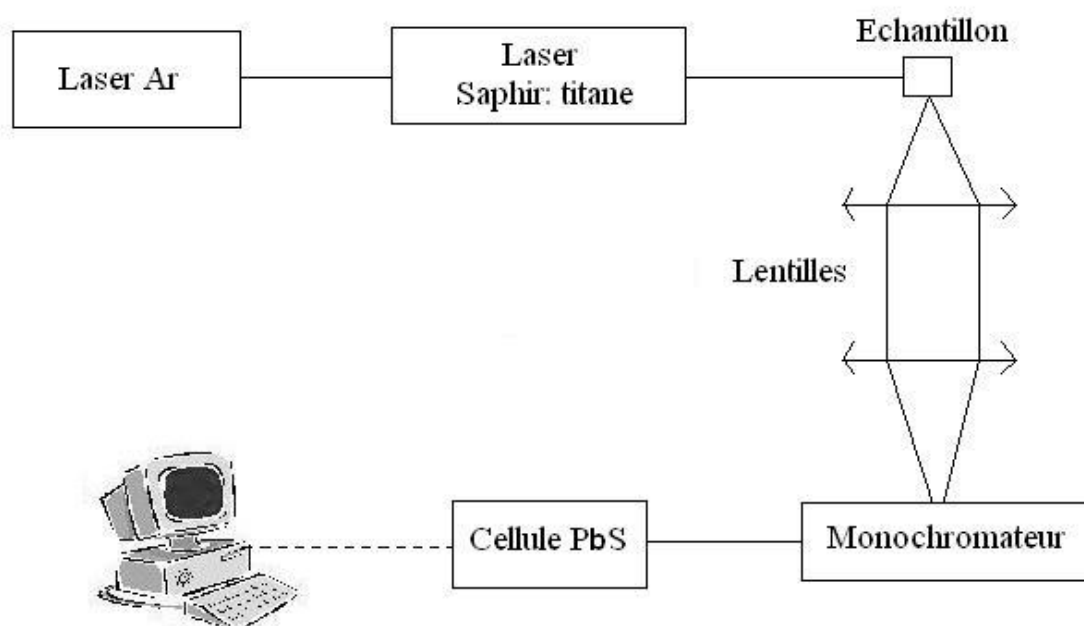


Figure 6 : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence.

Pour l'étude de la fluorescence du néodyme à basse température, il est préférable d'utiliser des échantillons de grande surface (assurant un bon contact avec le doigt froid en cuivre du cryostat) et de faible épaisseur pour minimiser les risques de chauffage du matériau dus aux phénomènes de relaxation non radiative générés par l'excitation continue du laser. Ainsi, nous avons utilisé des lames minces avec une épaisseur de 1mm.

Déclins de fluorescence

Les courbes de déclin de fluorescence sont obtenues en excitant directement l'ion optiquement actif dans le niveau étudié. On utilise un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) excité lui-même par un laser pulsé YAG:Nd triplé (355nm). La fluorescence est focalisée sur les fentes d'entrée d'un monochromateur HR250 (Jobin Yvon) par un système de lentilles. Le signal est détecté au moyen d'une cellule InGaAs, sensible dans le domaine du proche IR. Le déclin est visualisé sur un oscilloscope numérique TDS 420 (Tektronix), puis les données sont stockées sur un micro - ordinateur pour être traitées (Figure 7).

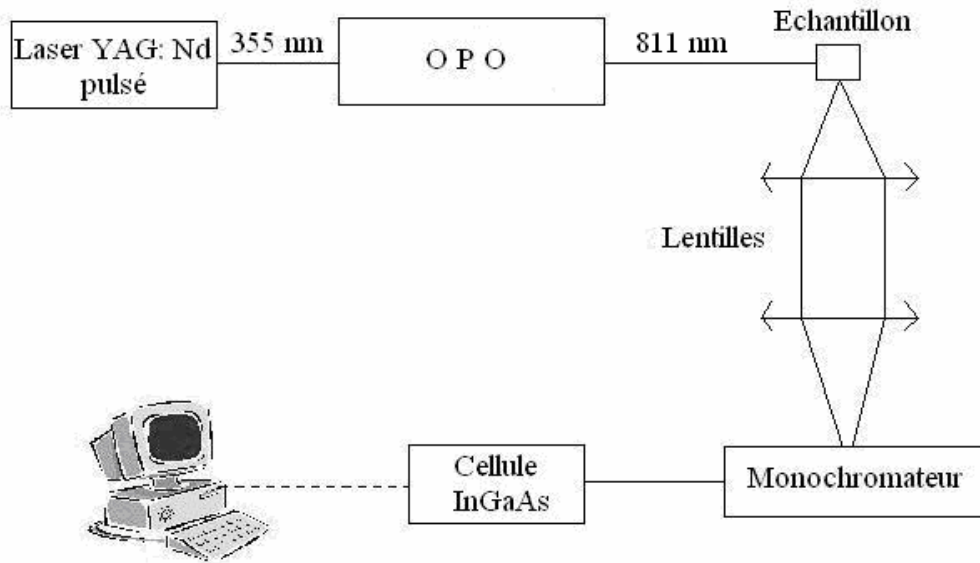


Figure 7 : Dispositif expérimental d'acquisition des déclin de fluorescence

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

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

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

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

IV. C. Propriétés d'absorption du néodyme dans les matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$

Nous nous intéressons maintenant aux paramètres spectroscopiques susceptibles d'influencer les performances de fonctionnement du laser. Les performances d'un laser solide sont liées, en partie, à la façon dont le cristal absorbe l'énergie lumineuse de la source de pompage.

IV. C. 1. Spectres en lumière polarisée à température ambiante

Pour étudier les propriétés spectroscopiques d'absorption des cristaux $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, nous avons utilisé des

échantillons cubiques de dimensions 10mm x 10mm x 10mm découpés, polis et orientés selon les axes cristallographiques X, Y, Z. La totalité des spectres d'absorption présentés dans ce manuscrit a été enregistrée en transmission.

La grandeur qui est accessible expérimentalement est la densité optique, notée DO, liée aux intensités incidente I_0 et émergente I par la relation suivante:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{Eq. 6})$$

Or la densité optique dépend de l'épaisseur d'échantillon traversée ainsi que de la concentration en ions absorbants suivant la loi de Beer - Lambert:

$$\ln \frac{I_0}{I} = N \cdot L \cdot \sigma_{\text{abs}} \quad (\text{Eq. 7})$$

où σ_{abs} est la section efficace d'absorption, exprimée en cm^2 , qui ne dépend pas de la concentration en ions Nd^{3+} ni de la longueur de l'échantillon ; elle permet de comparer les matériaux entre eux. N est le nombre d'ions absorbants par cm^3 et L est l'épaisseur de l'échantillon en cm. Il vient que la section efficace d'absorption peut être déduite de la densité optique par la relation:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2,3 \cdot DO}{N \cdot L} = \frac{k}{N} \quad (\text{Eq. 8})$$

où $k = 2,3DO/L$ (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption.

Les sections efficaces d'absorption en lumière polarisée des cristaux étudiés sont données sur les figures 8 et 9. Les déterminations de paramètres cristallins ont permis de calculer les concentrations en ions Nd^{3+} à partir du volume de la maille dans chaque cas. Les valeurs des concentrations trouvées sont $2,74 \cdot 10^{20}$ et $2,08 \cdot 10^{20}$ ions/ cm^3 pour le $\text{Gd}_{0,92}\text{Sc}_{0,02}\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,84}\text{Lu}_{0,11}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ respectivement.

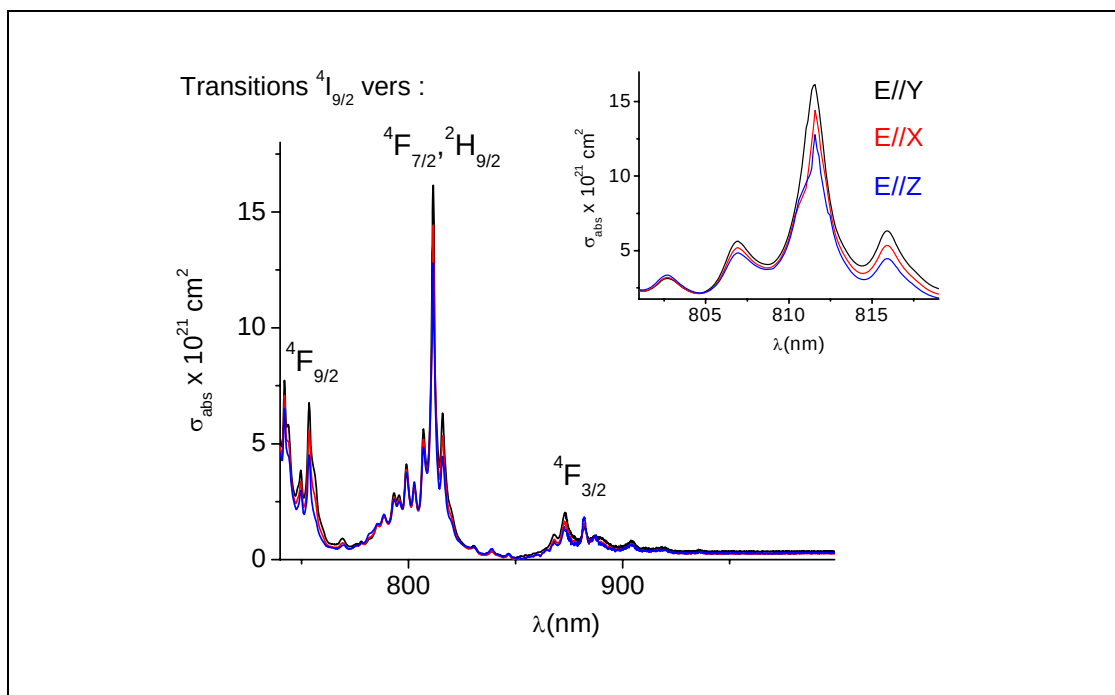


Figure 8 : Section efficace d'absorption en lumière polarisée de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$.

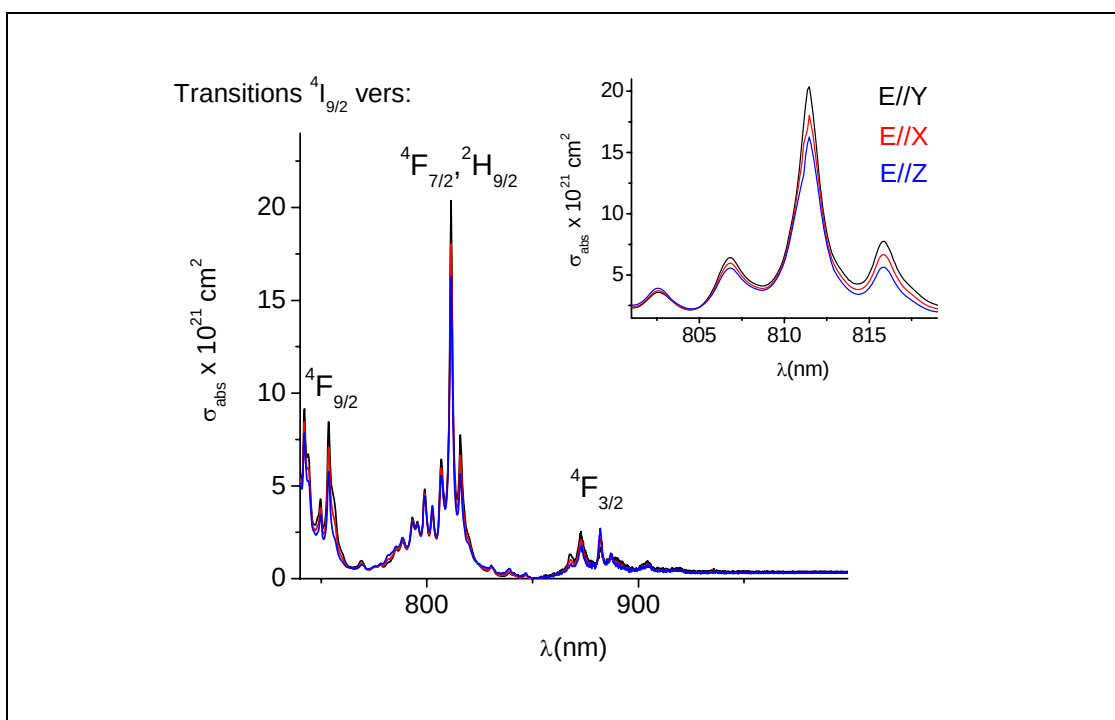


Figure 9 : Section efficace d'absorption en lumière polarisée de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$.

Globalement, $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ présente une section efficace d'absorption légèrement plus importante que $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$. Cependant, les deux matrices ont un comportement très voisin. Nous notons que, contrairement au $GdCOB : Nd^{3+}$, où la polarisation parallèle à Z donne la meilleure section efficace d'absorption [3], nos cristaux donnent la plus forte section efficace d'absorption pour la polarisation parallèle à Y. En encart

des deux figures (Figure 8 et Figure 9), un agrandissement de la transition vers 800 nm est représenté ; il correspond au domaine de longueurs d'onde accessible pour le pompage par diode laser AlGaAs classique. Autour de 800nm, le pic le plus intense se trouve à 811,5nm avec une section efficace d'absorption de $1,61 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ et $2,04 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ pour $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ respectivement, ce qui correspond à des coefficients d'absorption respectifs de $4,4 \text{cm}^{-1}$ (dopage 6 %) et $4,24 \text{cm}^{-1}$ (dopage 5 %).

IV. C. 2. Spectres d'absorption à basse température

Les spectres d'absorption à basse température (10K) sur des échantillons de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ ont été enregistrés de 250 à 950nm. On constate un affinement des raies et une simplification des spectres d'absorption enregistrées à température ambiante, dus au fait que le seul sous niveau Stark peuplé du niveau $^4I_{9/2}$ est le sous niveau de base. Afin d'étudier le nombre d'environnements pour les ions néodyme, nous nous sommes intéressés à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. Cette transition ne doit présenter qu'un seul pic par type d'environnement. Cette sensibilité à l'environnement dépend en premier lieu des premiers voisins (anions) mais aussi des seconds voisins (cations) du néodyme. Les spectres d'absorption (à 10K) correspondants à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ dans les deux cristaux étudiés et dans le cristal de référence $Gd_{0,95}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, sont présentés dans la Figure 10.

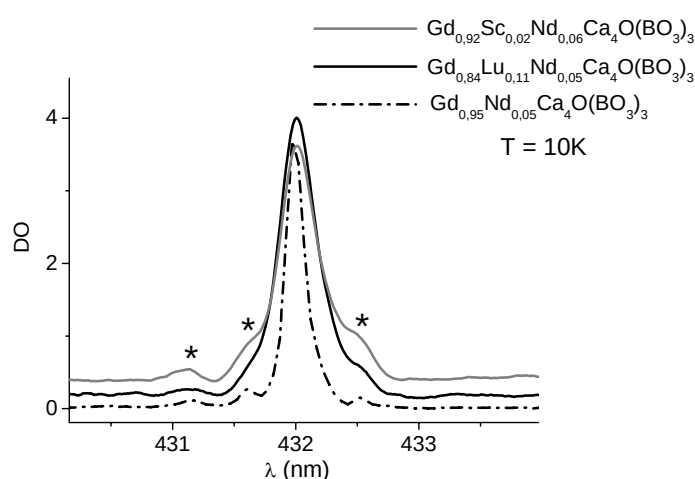


Figure 10 : Transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ pour les deux matrices étudiées et pour le cristal $Gd_{0,95}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$.

Nous constatons que les spectres obtenus pour tous les trois cristaux sont semblables: ils montrent un pic intense (à 432nm), qui correspond au néodyme dans le site du gadolinium et trois autres pics, d'intensités beaucoup plus faibles, situés à -0,8 ; -0,35 et +0.55nm par rapport au pic majoritaire, marqués avec le signe "*" dans la figure 10. Par conséquent, il existe plusieurs types d'environnement pour les ions Nd^{3+} dans ces trois cristaux. En accord avec les résultats obtenus par A. Lupei [7] sur le composé $Gd_{0,95}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, nous pouvons assigner le pic intense aux ions Nd^{3+} situés dans les sites du gadolinium et les pics minoritaires aux ions Nd^{3+} situés dans des sites du calcium (même taille mais charge différente) et dans des sites du Gd ou du Ca perturbés par une occupation variable des premiers sites cationiques voisins (désordre $Gd \leftrightarrow Ca$ par exemple). L'élargissement non homogène des pics d'absorption dans les cristaux $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ implique que le désordre autour des ions Nd^{3+} est plus élevé dans ces cristaux que dans $Gd_{0,95}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$. Ce fait est expliqué par l'insertion de petits ions Lu^{3+} et Sc^{3+} dans la structure de GdCOB ce qui conduit à une augmentation du désordre statistique d'occupation des sites cationiques comme cela a pu être montré par affinement Rietveld des structures des composés de type $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (cf. chap. II)

IV. D. Propriétés d'émission du néodyme dans les matrices $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$

IV.D. 1. Spectres d'émission en lumière polarisée à température ambiante

Comme nous l'avons vu dans le sous - chapitre IV.C.1, les polarisations parallèles à Y et à X donnent les absorptions les plus intenses. Dans ces conditions nous avons fait le choix d'étudier seulement les émissions polarisées parallèles à Y et à X car celles-ci sont beaucoup plus intéressantes pour les applications laser potentielles de ces matériaux.

Pour chaque matrice nous avons enregistré les spectres de fluorescence du néodyme en lumière polarisée à température ambiante pour les transitions:

- 1) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (840-960nm)
- 2) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1020-1150nm)

Nous avons ensuite calculé les sections efficaces d'émission en lumière polarisée. Il existe deux méthodes de calcul des sections efficaces d'émission: la méthode de réciprocité [8, 9] et la méthode de Füchtbauer - Ladenburg [10].

La méthode de réciprocité nécessite de connaître les sections efficaces d'absorption et la position des niveaux d'énergie. La section efficace d'émission est directement reliée à la section efficace d'absorption par la relation:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(\frac{E_{ZL} - 1/\lambda}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 9})$$

où k est la constante de Boltzmann ($0,6955 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température (en K), E_{ZL} caractérise l'énergie qui sépare le premier sous - niveau Stark de l'état fondamental de l'état excité (en cm^{-1}), Z_f et Z_e désignent les fonctions de partition respectivement de l'état fondamental et de l'état excité. Elles sont données par les relations:

$$Z_f = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$Z_e = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j - E_{ZL}}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

où g_i et g_j représentent les dégénérescences respectives de chaque sous niveau i et j de l'état excité et de l'état fondamental, et E_i et E_j correspondent à l'énergie des sous niveaux i et j (en cm^{-1}).

Lorsque les spectres d'absorption et d'émission à basse température ne permettent pas d'observer tous les sous niveaux d'un état, on calcule sa fonction de partition Z à l'aide de la fonction de partition Z_{cal} obtenue à partir des sous niveaux observés, en supposant que les niveaux manquants ont une énergie voisine de l'énergie moyenne des sous niveaux connus:

$$Z = Z_{cal} \times \text{nombre de sous niveaux attendus/nombre de sous niveaux observés.}$$

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg est fondée sur le spectre de fluorescence mesuré expérimentalement. On utilise la relation suivante:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{\beta}{\tau_R} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Eq. 12})$$

avec $I(\lambda)$ l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde λ (nm), β le rapport de branchement de la transition et τ_R le temps de vie radiatif de l'état excité. Dans notre cas, comme les

matériaux sont anisotropes, on intégrera non pas l'intensité de fluorescence selon une polarisation mais la moyenne des intensités selon les deux polarisations X et Y ($1/2[I_X(\lambda)+I_Y(\lambda)]$) envisagées.

Nous utiliserons ici la méthode de Füchtbauer - Ladenburg car la connaissance précise des niveaux d'énergie est très délicate. On utilisera les rapports de branchement et le temps de vie radiatif théorique du GdCOB:Nd, déterminés par la théorie de Judd - Ofelt [3].

Les sections efficaces d'émission en lumière polarisée des transitions $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ dans les cristaux $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ sont données sur les figures 11 - 14. Dans toutes les configurations, la propagation de l'excitation était parallèle à l'axe Z.

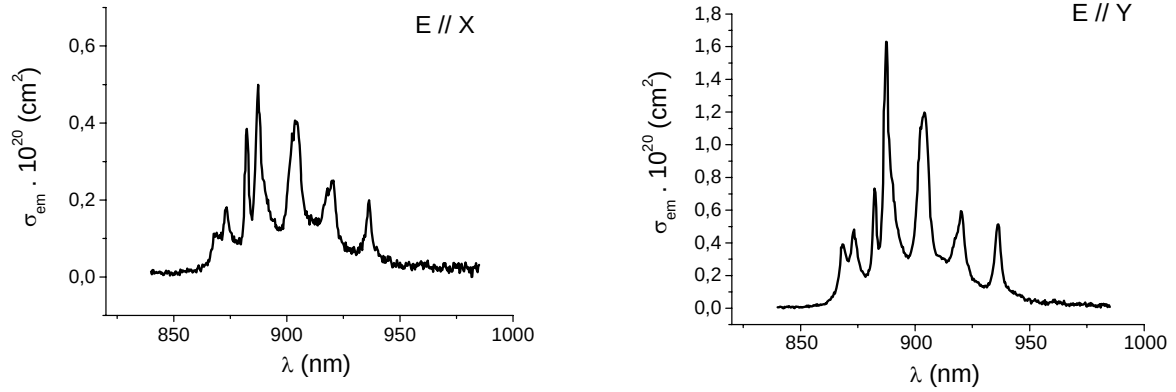


Figure 11 : Sections efficaces d'émission en lumière polarisée de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ pour la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

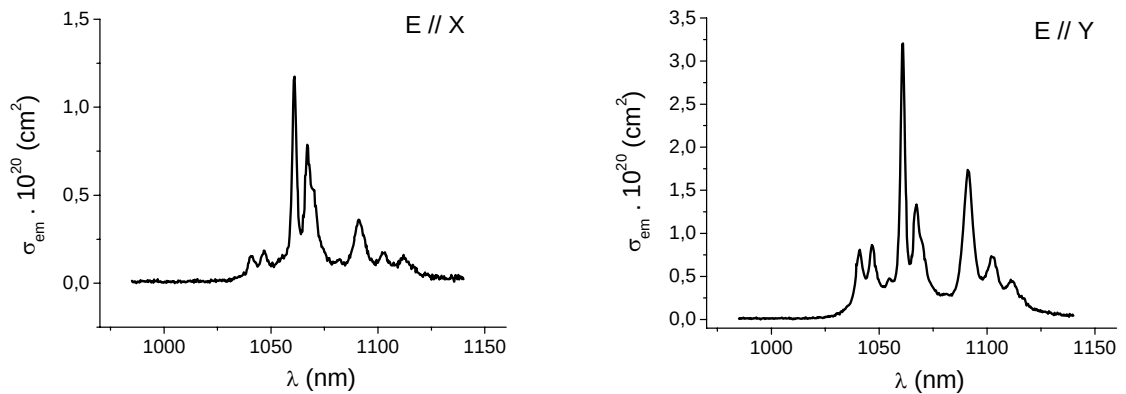


Figure 12 : Sections efficaces d'émission en lumière polarisée de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ pour la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.

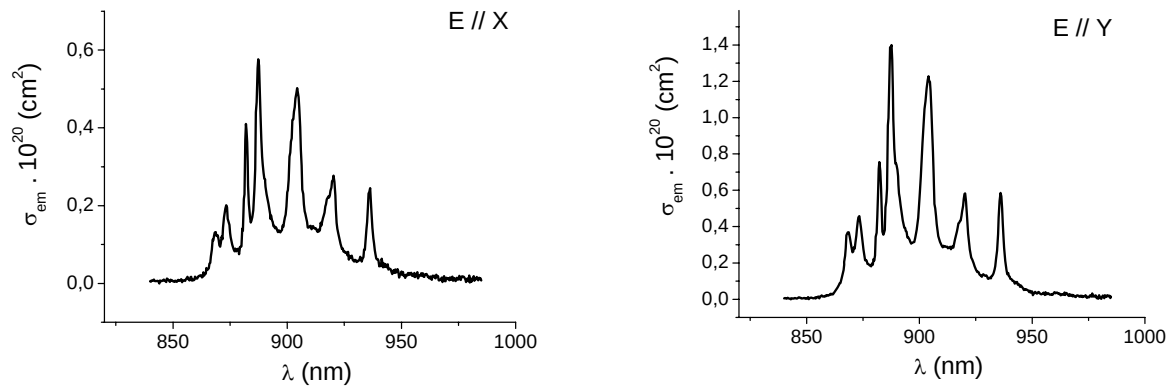


Figure 13 : Sections efficaces d'émission en lumière polarisée de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ pour la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

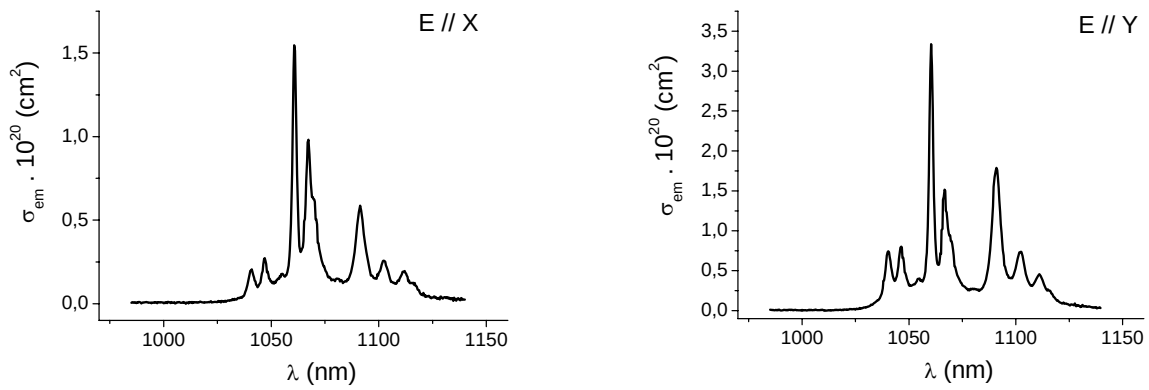


Figure 14 : Sections efficaces d'émission en lumière polarisée de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ pour la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.

Globalement, les sections efficaces d'émission de ces matériaux, comparées aux sections efficaces d'émission de matériaux laser performants comme le YAG:Nd ou YVO₄:Nd, sont faibles (un ordre de grandeur par rapport au YAG: Nd et 2 ordres de grandeurs par rapport à l'YVO₄: Nd en moyenne). Dans tous les cas, c'est la matrice $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ qui a des sections efficaces d'émission plus élevées que la matrice $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$. Le tableau 3 répertorie les principaux pics d'émission avec leur intensité pour les principales transitions du néodyme dans les deux matrices.

Tableau 3 : Principaux pics d'émission avec leur section efficace d'émission en lumière polarisée pour les deux transitions principales du néodyme dans les matrices $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$. L'indice de σ représente la polarisation de l'émission.

$Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$			
	$\lambda(nm)$	$\sigma_x \cdot 10^{-20} cm^2$	$\sigma_y \cdot 10^{-20} cm^2$
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	887,3	0,49	1,63
	904,3	0,40	1,18
	920	0,25	0,59
	936	0,19	0,51
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1061	1,17	3,20
	1067	0,78	1,33
	1091	0,36	1,73
$Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$			
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	887,3	0,57	1,4
	904,3	0,5	1,22
	920	0,27	0,58
	936	0,24	0,58
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1061	1,51	3,33
	1067	0,98	1,51
	1091	0,58	1,78

Pour ces deux transitions ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) et pour les deux matrices étudiées, les plus fortes sections efficaces d'émission sont les section polarisées parallèle à l'axe Y. Nous rappelons que dans le cas du GdCOB : Nd la polarisation selon l'axe Z donne les sections efficaces d'émission les plus fortes ($\sigma_z = 0,54 \cdot 10^{-20} cm^2$ et $\sigma_z = 3,16 \cdot 10^{-20} cm^2$ pour l'émissions à 936nm et 1061nm respectivement [3]). Pour nos cristaux les valeurs maximales des sections efficaces d'émission sont $\sigma_y = 0,51 \cdot 10^{-20} cm^2$ et $\sigma_y = 0,58 \cdot 10^{-20} cm^2$ pour l'émission à 936nm, et $\sigma_y = 3,2 \cdot 10^{-20} cm^2$ et $\sigma_y = 3,33 \cdot 10^{-20} cm^2$ pour l'émission à 1061nm, pour $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ respectivement.

D'après ces résultats, nous pouvons prévoir des émissions laser à 936nm et 1061nm polarisées selon l'axe Y pour une propagation suivant l'axe Z. Pour l'émission laser à 1061nm, ce résultat est très important parce qu'il permettrait de réaliser l'autodoublage de fréquence en type I de l'émission laser fondamentale à 1061nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) des ces matrices,

dans le plan principal ZX qui présente la non linéarité la plus forte. Nous rappelons que dans le cas du GdCOB le coefficient non linéaire effectif ($d_{eff} = d_{12}\cos\theta - d_{32}\sin\theta$) dans le plan ZX est plus élevé que le coefficient non linéaire effectif ($d_{eff} = d_{13}\sin\phi$) dans le plan XY. Ceci s'explique par la valeur très élevée du coefficient d_{32} (1,67pm/V) comparativement à la valeur du coefficient d_{13} (-0,59pm/V) [11]. Nous attendons les résultats des tests laser pour vérifier si l'insertion des ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} dans la matrice GdCOB: Nd conduit à obtenir une polarisation de l'émissions laser infrarouges parallèle à l'axe Y pour la propagation de l'excitation suivant l'axe Z des cristaux.

IV. D. 2. Temps de vie radiatif expérimental

L'étude de la dynamique de la fluorescence donne accès à une grandeur appelée temps de vie expérimental τ_{exp} . Le temps de vie expérimental est comparable au temps de vie radiatif à condition que la concentration en ions luminescents soit peu élevée et que la part de désexcitation non radiative soit négligeable.

L'émission radiative suit une loi de décroissance exponentielle:

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

où $N(t)$ est le nombre d'ions Nd^{3+} dans l'état excité au temps t . Le temps de vie expérimental est donc directement la pente de décroissance de l'intensité de fluorescence en fonction du temps en échelle logarithmique. Les courbes de déclin de fluorescence à 1061nm du niveau $^4F_{3/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ sont montrées sur le Figure 15.

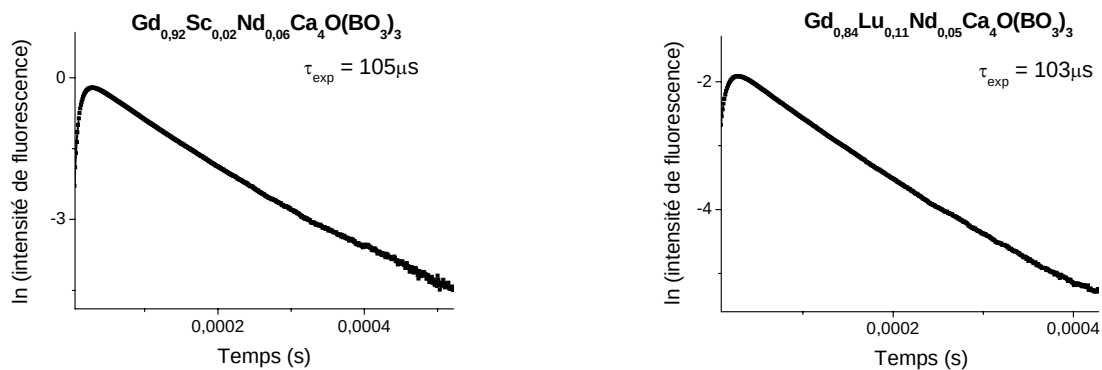


Figure 15 : Déclin de fluorescence à 1061nm dans $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$.

Les valeurs expérimentales des temps de vie obtenues, sont tout à fait analogues aux valeurs expérimentales obtenues dans le cas du cristal GdCOB dopé par 5% néodyme ($98\mu s$) [12 - 15]. L'écart par rapport à la valeur théorique ($659\mu s$ [3]) peut être attribué à des processus non radiatifs. En conséquence, les temps de vie mesurés expérimentalement par dynamique de fluorescence ne sont pas fiables pour évaluer les potentialités laser de nos cristaux : ils sont artificiellement sous-estimés. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser la valeur du temps de vie radiatif théorique, et non pas expérimental, pour le calcul dans une première approximation des sections efficaces d'émission dans le chapitre IV.D. 1.

IV.E. Propriétés laser des cristaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés néodyme

Les mesures spectroscopiques effectuées sur nos cristaux permettent d'évaluer, par des calculs simples, les potentialités laser des matériaux $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés néodyme, avant même de chercher à obtenir l'oscillation laser. Pour bien comprendre les paramètres d'évaluation, il est nécessaire de rappeler le principe de fonctionnement des lasers à néodyme.

IV. E. 1. Principe de fonctionnement d'un laser et paramètres laser

Un laser est un milieu amplificateur, dont les éléments actifs sont portés dans un état excité par une source de pompage (optique ou électrique), et qui est placé dans une cavité résonante (Figure 16).

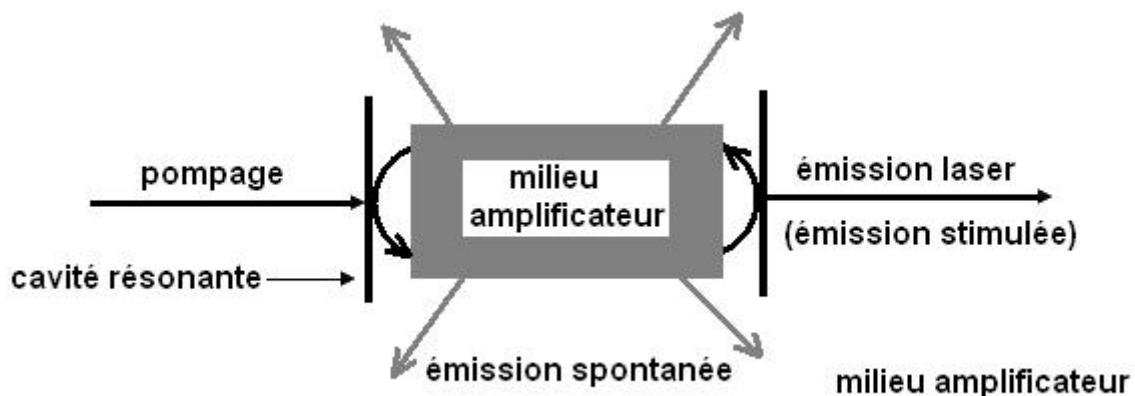


Figure 16: Schéma de principe de fonctionnement d'un laser.

Dans le cas présent le milieu amplificateur est un cristal, les éléments optiquement actifs étant les ions néodyme. Le pompage est de type optique et longitudinal. La cavité est constituée de deux miroirs. Le miroir d'entrée est transparent à la longueur d'onde de pompe afin de laisser passer le faisceau de pompe, et réfléchissant à la longueur d'onde laser. Le miroir de sortie est partiellement réfléchissant à la longueur d'onde laser afin d'extraire une partie de l'émission laser du dispositif, et généralement réfléchissant à la longueur d'onde de pompe, afin de recycler une partie du faisceau de pompe qui n'aurait pas été absorbée lors du premier passage dans le cristal.

Le principe d'obtention de l'oscillation laser est le suivant:
les ions optiquement actifs sont portés dans un état excité par la source de pompage. Ils peuvent alors se désexciter spontanément (émission spontanée) ou bien interagir avec un photon d'énergie $h\nu$ et se désexciter en émettant un photon en tous points semblable au premier (même direction, même phase, même énergie, même polarisation). Il s'agit dans ce dernier cas d'émission stimulée, émission que l'on souhaite amplifier quand on réalise un laser. Les photons issus de l'émission stimulée vont induire de nouvelles émissions stimulées et ainsi de suite : c'est l'avalanche photonique. Pour ce faire, il faut que la population d'ions luminescents dans le niveau excité soit plus élevée que celle du niveau terminal de l'émission stimulée. C'est-à-dire qu'il faut réaliser **l'inversion de population**.

Les schémas de fonctionnement des lasers peuvent se diviser en deux types:

Système à quatre niveaux

Dans ce type de laser, les ions luminescents du niveau fondamental (1) sont portés par une excitation optique appropriée dans le niveau (4) (voir Figure 17). Ils cèdent une partie de leur énergie sous forme de vibration au réseau et gagnent ainsi rapidement le niveau (3), très proche : c'est la relaxation multiphonons. Ce phénomène est très rapide par rapport à une émission radiative. Puis l'ion se désexcite radiativement vers le niveau (2), c'est la transition laser attendue. Enfin, la relaxation multiphonons permet aux ions actifs de regagner rapidement le niveau fondamental. Dans un tel système, le niveau (2) est peu peuplé, car il est suffisamment éloigné du niveau fondamental pour ne pas être peuplé thermiquement mais tout à la fois suffisamment proche du niveau (1) pour être dépeuplé rapidement par relaxation multiphonons. Ainsi, l'inversion de population est facilement réalisée entre les niveaux (3) et (2). L'oscillation laser est facile à obtenir : c'est le cas de l'émission laser vers $1,06\mu m$ de l'ion Nd^{3+} .

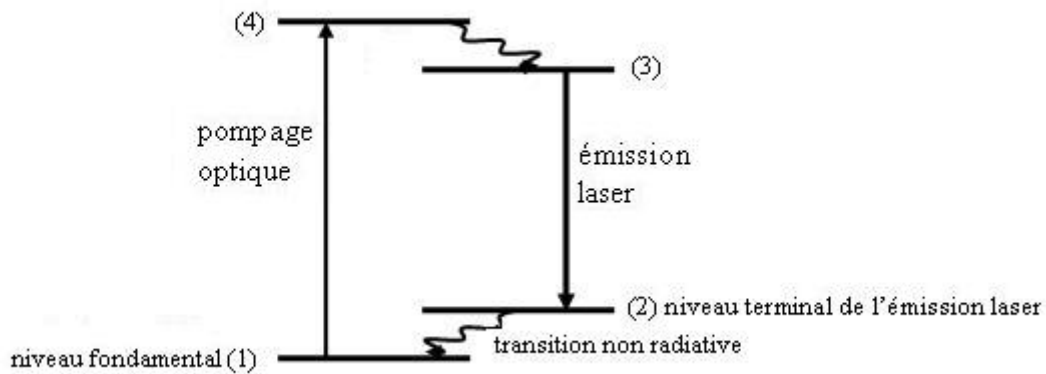


Figure 17 : Schéma de fonctionnement d'un laser 4 niveaux.

Système à trois niveaux

Dans ce cas, le niveau terminal de l'émission laser est aussi le niveau fondamental (voir Figure 18). Comme celui-ci est fortement peuplé à l'équilibre thermodynamique, il faut apporter beaucoup d'énergie par pompage optique pour réaliser l'inversion de population entre les niveaux (2) et (1), car plus de la moitié des ions actifs devra être portée à l'état excité (le niveau (3) étant seulement peu peuplé). C'est pourquoi le temps de vie du niveau (2) joue un rôle important. Plus il est élevé, et plus l'inversion de population sera facile à obtenir.

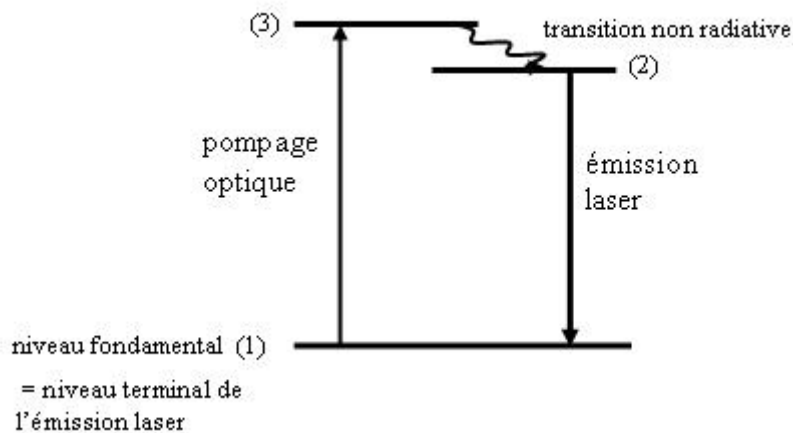


Figure 18 : Schéma de fonctionnement d'un laser 3 niveaux.

Cas intermédiaire: Système quasi - trois niveaux

On qualifie un laser de quasi - trois niveaux lorsque le niveau fondamental et le niveau terminal de l'émission laser ne sont pas confondus mais sont les sous - niveaux Stark du même terme fondamental (Figure 19). Suivant l'éclatement de ce terme avec le champ cristallin, le niveau terminal de l'émission laser est plus ou moins haut, donc plus ou moins thermiquement peuplé. S'il est haut, l'inversion de population est alors aisée. S'il est bas, l'inversion de population est alors difficile.

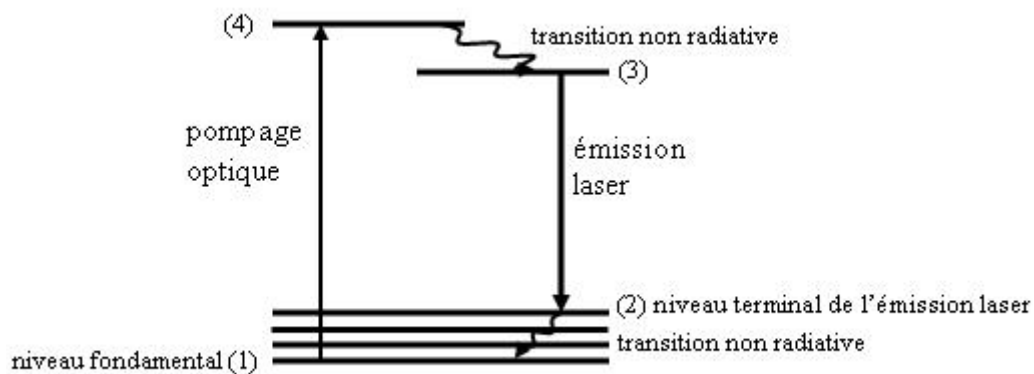


Figure 19 : Schéma de fonctionnement d'un laser quasi - 3 niveaux.

Un exemple de système laser qui fonctionne selon ce schéma est le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dopé néodyme émettant vers 946 nm selon la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

Paramètres laser

a) Fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité

Les considérations précédentes conduisent à introduire la notion de fraction minimale d'ions à porter à l'état excité afin de réaliser l'inversion de population. Pour ce faire, considérons un diagramme simplifié des niveaux d'énergie d'un laser de type quasi - trois niveaux (voire Figure 20).

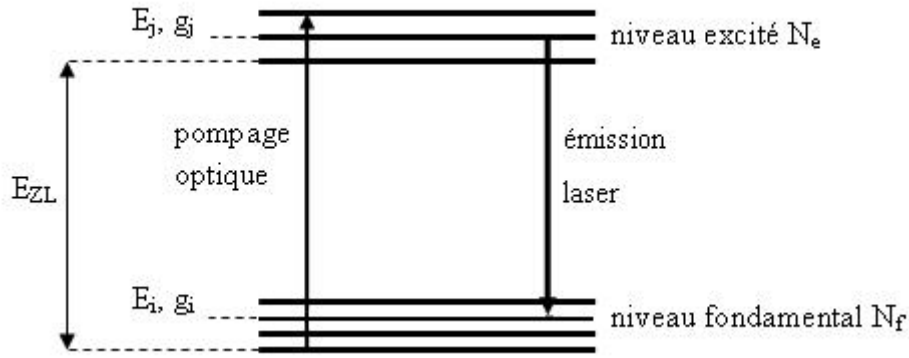


Figure 20: Diagramme d'énergie simplifié d'un laser quasi-3-niveaux.

N_e et N_f sont respectivement les populations totales du niveau excité et du niveau fondamental. Les populations des niveaux i et j entre lesquels se produit l'émission stimulée s'écrivent d'après les équations de Boltzmann:

$$n_i = N_f g_i \frac{\exp(-\frac{E_i}{kT})}{Z_f} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$n_j = N_e g_j \frac{\exp(-\frac{E_j - E_{ZL}}{kT})}{Z_e} \quad (\text{Eq. 15})$$

où Z_f et Z_e sont respectivement les fonctions de partition des niveaux fondamental et excité définies par les équations 10 et 11, et g_i et g_j sont les dégénérescences des sous-niveaux Stark i et j . 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:

$$\beta_{\min} = \left(\frac{N_e}{N_e + N_f} \right)_{n_i=n_j} \quad (\text{Eq. 16})$$

soit encore:

$$\beta_{\min} = \frac{1}{1 + \frac{g_j}{g_i} \frac{Z_f}{Z_e} \cdot \exp(\frac{E_{ZL} - (E_j - E_i)}{kT})} \quad (\text{Eq. 17})$$

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 être mis à profit dans ce niveau excité.

b) Section efficace de gain

Dans un laser quasi - trois - niveaux, l'émission laser est susceptible d'être réabsorbée, ce qui constitue une perte. En tenant compte des pertes par réabsorption, mais en négligeant celles de la cavité, il est possible de définir le gain comme suit:

$$G(\lambda) = N_e \sigma_{em}(\lambda) - N_f \sigma_{abs}(\lambda) \quad (\text{Eq. 18})$$

Pour obtenir l'oscillation laser, il faut qu'il y ait amplification, donc le gain doit être positif. En considérant la fraction de population dans l'état excité β telle que:

$$\beta = \frac{N_e}{N_e + N_f} \quad (\text{Eq. 19})$$

la section efficace de gain est définie par l'expression:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (\text{Eq. 20})$$

La fraction minimale d'ions à porter à l'état excité pour obtenir l'oscillation laser est telle que σ_g soit positive, c'est à dire à la longueur d'onde laser λ_{laser} :

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{laser})}{\sigma_{abs}(\lambda_{laser}) + \sigma_{em}(\lambda_{laser})} \quad (\text{Eq. 21})$$

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

- les longueurs d'onde ou les domaines de longueur d'onde d'émission laser (celles pour laquelle le gain, positif, est maximal)
- la polarisation de l'émission laser (à condition d'avoir enregistré les spectres en lumière polarisée)
- 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

c) Intensité de saturation de pompage

La facilité avec laquelle on dépeuple le niveau fondamental au profit du niveau excité est donnée par l'intensité de saturation de la pompe [16]:

$$I_p = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p) \tau_{rad}} \quad (\text{Eq. 22})$$

où h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), c est la célérité de la lumière ($2,997 \cdot 10^{10}$ cm·s⁻¹), λ_p est la longueur d'onde de pompe, $\sigma_{abs}(\lambda_p)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe et τ_{rad} est le temps de vie radiatif du niveau excité (en s).

Cette expression traduit un phénomène qui peut se comprendre très simplement: plus l'absorption et le temps de vie du niveau excité sont grands, et plus les ions seront nombreux à être dans l'état excité.

A faible puissance de pompe, lorsque la population du niveau fondamental est grande, la majorité des photons de pompe va trouver des ions susceptibles de les absorber. Quand la puissance de pompe augmente, il arrive un moment où le niveau fondamental n'est plus assez peuplé. La probabilité pour les photons d'être absorbés diminue, le coefficient d'absorption du cristal diminue: il y a **saturation de l'absorption**. La grandeur I_p rend compte de cette facilité à saturer l'absorption. En général, l'effet laser intervient avant qu'il y ait saturation de l'absorption, et celui-ci dépeuple rapidement le niveau excité, si bien que la saturation d'absorption intervient pour des puissances de pompe nettement supérieures à la valeur de I_p . Il est néanmoins intéressant de remarquer que, sans effet laser, le rapport du nombre d'ions portés à l'état excité sur le nombre d'ions à l'état fondamental N_e/N_f est donné directement par le rapport entre intensité absorbée et intensité de saturation. En effet, l'équation de population de l'état excité s'écrit en négligeant la réabsorption:

$$\frac{dN_e}{dt} = - \frac{N_e}{\tau_{rad}} + N_f \sigma_{abs}(\lambda_p) \varphi \quad (\text{Eq. 23})$$

où φ est le flux de photons du faisceau de pompage à la longueur d'onde λ_p . Il est relié à l'intensité absorbée par la relation:

$$I = \frac{hc}{\lambda_p} \cdot \varphi \quad (\text{Eq. 24})$$

A l'équilibre thermodynamique N_e/N_f est donnée par:

$$\frac{N_e}{N_f} = \frac{I \lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p) \tau_{rad}}{hc} = \frac{I}{I_{sat}} \quad (\text{Eq. 25})$$

d) Intensité minimale d'obtention de l'effet laser

L'oscillation laser a lieu lorsque la fraction d'ions portés à l'état excité atteint la valeur β_{min} . Sous réserve que le laser soit de type quasi-3 niveaux, le nombre d'ions portés à l'état excité, au seuil laser, reste petit devant le nombre d'ions total $N_f + N_e \sim N_f$, d'où $\beta_{min} \sim N_e/N_f$. L'expression de l'intensité minimale absorbée pour obtenir l'effet laser se déduit directement de l'équation 25, en remplaçant N_e / N_f par β_{min} :

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat} \quad (\text{Eq. 26})$$

La valeur de I_{min} dépend donc à la fois des longueurs d'onde de pompe et d'émission, alors que l'intensité de saturation ne dépendait que de la longueur d'onde de pompe.

e) Rendement quantique

La puissance laser extraite dépend non seulement du nombre de photons qui vont être ainsi produits, mais également de l'énergie de ces photons. Pour un même flux photonique, le rendement du dispositif sera meilleur si l'énergie des photons laser émis est seulement de peu inférieure à l'énergie des photons incidents. Le terme d'efficacité quantique rend compte de cela. Il évalue le rendement quantique pour un ion participant à l'émission laser:

$$\eta_Q = \frac{E_{laser}}{E_{pompe}} = \frac{\frac{hc}{\lambda_{laser}}}{\frac{hc}{\lambda_{pompe}}} = \frac{\lambda_{pompe}}{\lambda_{laser}} \quad (\text{Eq. 27})$$

La différence d'énergie entre photons incidents et émergents est dissipée sous forme de chaleur. L'intérêt de maximiser l'efficacité quantique est double puisque cela permet de limiter les échauffements locaux et d'améliorer le rendement énergétique du dispositif laser.

IV. E. 2. Etude de l'émission laser vers 936nm

Si les lasers compacts émettant dans le vert ont de nombreuses applications, les lasers compacts émettant dans le bleu sont un peu la "quête du Graal" de la "communauté lasériste". Les applications sont multiples. On peut citer le stockage d'information optique (plus la longueur d'onde utilisée est courte et plus la capacité, à surface égale, est grande), la photolithographie, les communications sous marines, l'impression laser, et les dispositifs d'affichage couleur laser.

Nous avons établi que $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ sont de bons cristaux pour l'optique non linéaire (cf. chap. III). Il est donc tout naturel d'envisager la conjonction des propriétés laser de l'ion néodyme et des propriétés non linéaires de ces matrices, au sein du même cristal, pour obtenir une émission laser bleue (vers 468nm) par l'autodoublage de fréquence de l'émission vers 936nm. En plus, l'autodoublage de fréquence en accord de phase non critique (APNC) constitue une voie originale pour la conception de nouveaux microsystèmes émettant notamment dans le bleu.

D'après les études des propriétés d'émission des matrices $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, nous pouvons prévoir une émission laser à 936nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). On peut déjà signaler que ce processus laser est un système quasi - trois- niveaux mettant en jeu les niveaux Stark de l'état fondamental $^4I_{9/2}$. On rappelle que l'inversion de population est liée à la température et à la force du champ cristallin; un champ cristallin fort favorise l'éclatement entre les sous niveaux Stark de l'état $^4I_{9/2}$ et diminue le peuplement thermique du niveau laser terminal.

L'éclatement de l'état fondamental $^4I_{9/2}$ dans $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés par l'ion Nd^{3+} est très semblable et il est de l'ordre de $660cm^{-1}$ (cf. Figure 21) ce qui est assez élevé. Notons que les phénomènes de réabsorption sont d'autant plus marqués que le recouvrement entre les spectres d'émission et d'absorption est important (champ cristallin faible).

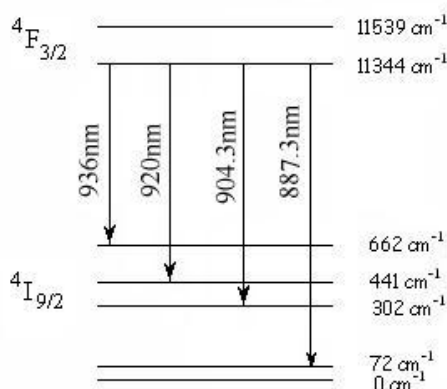


Figure 21 : Diagramme de niveaux d'énergie pour l'émission laser vers 936nm de $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ dopé Nd^{3+}

Pour que l'émission laser puisse avoir lieu, il faut que le gain du milieu amplificateur soit plus élevé que les pertes. Rappelons qu'un paramètre significatif est la section efficace de gain σ_g définie par:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_{em}(\lambda) - (1-\beta)\sigma_{abs}(\lambda)$$

où β représente la fraction de population dans l'état excité. On peut calculer, pour différentes longueurs d'ondes d'émission, la section efficace de gain pour différentes valeur de β . On peut ainsi en déduire les longueurs d'onde d'émission laser possibles ($\sigma_g > 0$ pour une valeur de β fixée). Ces calculs ont été réalisés avec les sections efficaces d'émission et d'absorption en lumière polarisée déterminées précédemment. Les résultats sont présentés sur les figures 22 et 23.

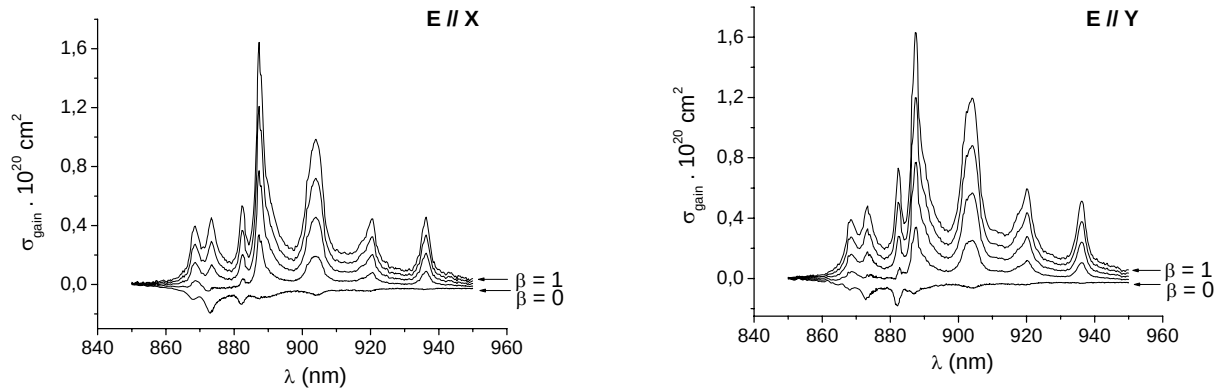


Figure 22 : Sections efficaces de gain en lumière polarisée de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ calculées pour différents valeurs de β ($\beta = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$).

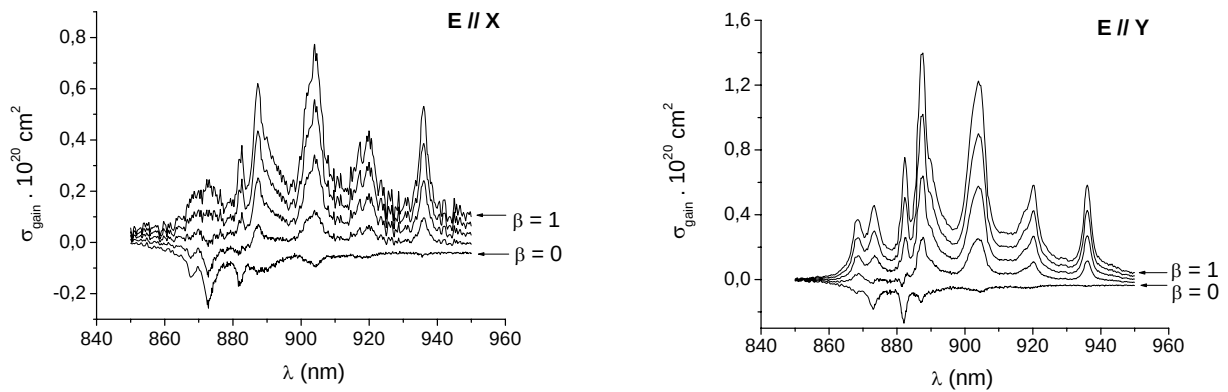


Figure 23 : Sections efficaces de gain en lumière polarisée de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ calculées pour différents valeurs de β ($\beta = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$).

D'après ces calculs, pour une propagation suivant l'axe Z des deux matrices étudiées, les plus fortes sections efficaces de gain sont les sections correspondantes aux émissions

polarisées selon l'axe Y. L'oscillation laser peut a priori avoir lieu à 3 longueurs d'onde différentes : 904,3nm, 920nm et 936nm. En effet ces longueurs d'onde correspondent à des valeurs de section efficace de gain positives dès les faibles valeurs d'inversion de population et conduisent à des schémas laser se rapprochent d'un processus quatre niveaux. À 887,3nm les sections efficaces de gain ont des valeurs élevées, mais il faut noter que les effets de réabsorption sont plus importants à cette longueur d'onde qu'aux trois autres et que la transition laser opèrerait alors vraiment selon un schéma à trois niveaux (cf. Figure 18).

Les valeurs des sections efficaces de gain pour l'émission à 936nm pour laquelle l'inversion de population sera la plus facile sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Sections efficaces de gain en lumière polarisée pour l'émission laser à 936nm de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$.

Cristal	$\sigma_x \cdot 10^{20} \text{cm}^2$	$\sigma_y \cdot 10^{20} \text{cm}^2$
$Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$	0,45	0,51
$Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$	0,53	0,58

Globalement, les sections efficaces de gain pour l'émission laser à 936nm de ces deux matériaux sont voisines. En comparaison avec $GdCOB: Nd$ ($\sigma_x = 0,18 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ et $\sigma_y = 0,42 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ [3]) les valeurs obtenues sont plus grandes. La matrice $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ présente des sections efficaces de gain un peu plus élevées que la matrice $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$. D'après ces résultats, nous pouvons prévoir pour les deux matrices des émissions laser à 936nm polarisées selon l'axe Y, pour une propagation suivant l'axe Z. Malheureusement, le temps limité ne nous aura pas permis de tester l'émission laser à 936nm et l'autodoublage de fréquence intracavité, en APNC suivant l'axe Z, de ces matériaux.

Nous notons que le choix des miroirs de la cavité est très important. Il faut définir les courbes de réflectivité des miroirs de manière à éviter l'effet laser à 1061nm. Par conséquent, la réflectivité doit être maximale dans le domaine 925-940nm (>99,9%) avec une transmission élevée dans le domaine 1050-1070nm (> 40%) et vers 811nm (longueur d'onde de pompe).

Il faut aussi optimiser la longueur des échantillons. Comme nous sommes en condition d'APNC, un premier réflexe consiste à utiliser des échantillons de longueurs importantes pour favoriser les propriétés non linéaires (comme nous l'avons vu le rendement de conversion croît comme le carré de la longueur, Eq. 2 - Chapitre III) et également l'absorption à la

longueur d'onde de pompe nécessaire pour générer le flux de photons à la fréquence fondamentale. D'autre part, l'utilisation d'une longueur importante de l'échantillon conduit inévitablement à favoriser la réabsorption à la longueur d'onde fondamentale (936nm) qui va éliminer une partie des photons au fur et à mesure de leur création. La longueur optimale du cristal résulte donc d'un compromis entre l'absorption à la longueur d'onde de pompe et la réabsorption à la longueur d'onde du fondamentale.

IV. E. 3. Etude de l'émission laser vers 1061nm

Nous avons réalisé des tests laser sur le $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et le $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ pour la transition classique du néodyme: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Cette transition conduit à une émission laser vers 1061nm. C'est la plus facile à obtenir car elle correspond à un schéma laser quatre niveaux (Figure 24).

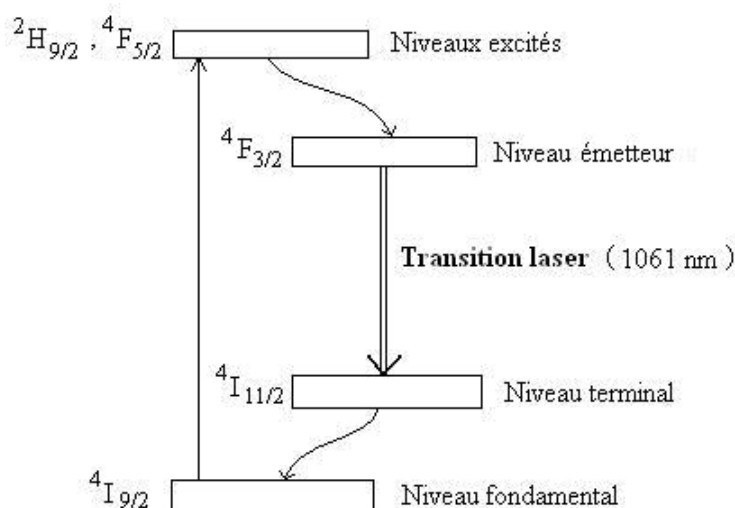


Figure 24 : Schéma de principe de l'émission laser à 1061nm des ions Nd^{3+} (laser à quatre niveaux)

La longueur d'onde de pompe favorable est celle qui correspond à la section efficace d'absorption la plus élevée. En conséquence, pour une propagation selon l'axe Z, nous avons choisi une longueur d'onde de pompe de d'environ 812nm avec une polarisation parallèle à Y (cf. § IV. C). La longueur d'onde de pompe choisie est facilement obtenue soit à l'aide d'une diode laser (passage quasiment obligé pour la réalisation de dispositifs commercialisables) soit à l'aide d'un laser saphir dopé au titane.

On peut évaluer l'épaisseur optimale du cristal utilisant l'équation suivante:

$$I(K, \lambda_{\text{pompe}}) = I_0 \cdot e^{-K \cdot x} \quad (\text{Eq. 28})$$

où I_0 est l'intensité de la radiation de pompage à la longueur d'onde de pompe (λ_{pompe}), I est l'intensité de la radiation de pompage après traversée d'une épaisseur x du cristal et K est le coefficient d'absorption du cristal à la longueur d'onde de pompe. En effet, l'absorption (pour une concentration fixée) dépend de la longueur traversée par le faisceau laser et bien sûr de la longueur d'onde. Il faut une longueur suffisante pour absorber suffisamment d'énergie. Si la longueur est trop importante, cela n'apporte rien à l'absorption et peut induire des pertes supplémentaires. Pour un laser quatre niveaux, on convient de l'utilisation d'une longueur telle qu'approximativement 95% de la pompe soit absorbée.

Tests laser en pompage saphir dopé au titane

Comme source de pompage, nous avons utilisé un laser saphir dopé au titane continu, lui-même pompé par un laser à argon ionisé. L'avantage de ce système est sa grande plage d'accordabilité qui permet de se placer exactement à la longueur d'onde donnant la meilleure absorption. Les tests laser ont été réalisés sur des échantillons parallélépipédiques de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ orientés selon les axes cristallographiques X, Y et Z. La longueur des échantillons suivant l'axe Z (direction de propagation) est de 6,8mm et 6,3mm respectivement. Les échantillons ont été traités antireflet autour de 1060nm sur les deux faces perpendiculaire à l'axe Z. Nous avons utilisé une cavité plan-concave, à deux miroirs, comme celle décrite sur la Figure 25. Le faisceau du laser de pompe (saphir: titane) est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de 100mm de focale. Le miroir d'entrée M1 présente une transmission élevée (HT) à la longueur d'onde de pompe, *i.e.* vers 812nm, et une réflexion élevée (HR) à la longueur d'onde laser, *i.e.* vers 1061nm. 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 une grande partie du 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%. Nous avons utilisé un miroir avec une transmission de 2% à 1061nm, avec un rayon de courbure de 100 mm. La longueur de la cavité est d'environ 100mm. D'autre part, les échantillons sont disposés dans un bloc de cuivre refroidi par un dispositif à effet Peltier afin de maintenir la température autour de 25°C.

Les mesures des puissances absorbées et des puissances laser obtenues sont réalisées grâce à un puissance-mètre. Un filtre disposé avant le puissance-mètre a permis de couper le résidu de pompe non absorbé qui laisse passer le miroir de sortie M2.

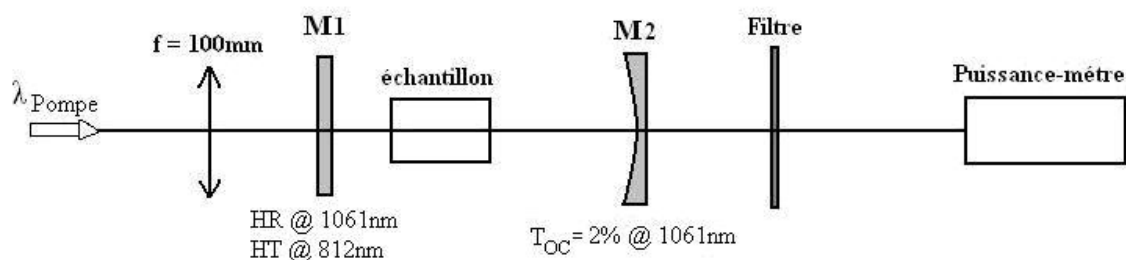


Figure 25: Schéma de la cavité laser utilisé pour les tests laser

Les puissances absorbées mesurées sont corrigées de la transmission de la première face de l'échantillon $T_{Matériau}$ et de l'atténuation du puissance-mètre (Att_{Pompe}) à la longueur d'onde de pompe (λ_{Pompe}) d'après la formule:

$$P_{Abs. réelle} = ((P_2 \cdot T_{Matériau}) - P_3) \cdot Att_{Pompe}$$

où P_2 et P_3 sont les puissances de la pompe mesurées avant et après l'échantillon respectivement.

Les puissances laser mesurées sont corrigées de la transmission T du filtre et de l'atténuation du puissance-mètre (Att_{Laser}) à la longueur d'onde laser (λ_{Laser}) selon la formule:

$$P_{Laser réelle} = P_{Laser mesurée} \cdot (1 / T_{Filtre}) \cdot Att_{Laser}$$

Dans les deux expériences une émission laser à 1061nm a été observée. La puissance laser en fonction de la puissance de pompe absorbée est représentée sur la Figure 26.

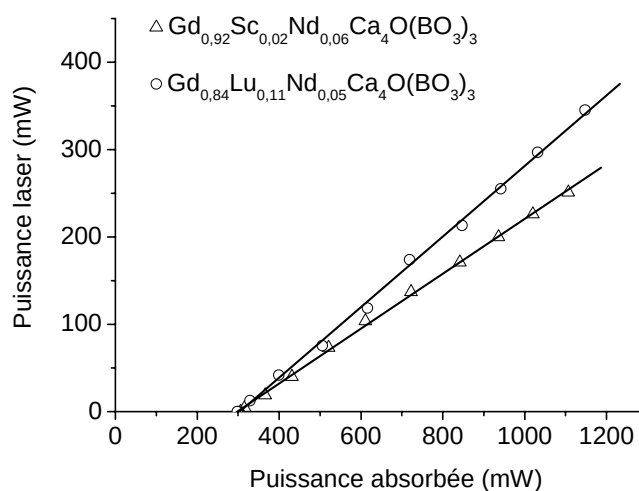


Figure 26 : Puissance laser à 1061nm de $Gd_{0.92}Sc_{0.02}Nd_{0.06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0.84}Lu_{0.11}Nd_{0.05}Ca_4O(BO_3)_3$ en fonction de la puissance absorbée.

La puissance seuil de l'émission laser et le rendement différentiel (pente de la droite) sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Caractéristiques laser de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$.
La lettre entre parenthèses indique la direction de propagation.

Cristal	Polarisation de l'émission laser	Rendement différentiel (%)	Puissance seuil (mW)
$Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ (Z)	E // Y	31,4	305
$Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ (Z)	E // Y	40,3	298

De ces premières études, nous pouvons déduire les observations suivantes:

1. Les performances laser de ces deux matériaux sont voisines, avec un léger avantage pour $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$. Elles sont sensiblement meilleurs à celles obtenues par F. Mougel [3] avec un cristal GdCOB: Nd (7%) de 6,8mm : pour une propagation selon Z, une émission laser polarisée selon X a été obtenu avec un rendement différentiel de 28,5% et une puissance seuil de 210mW. Pour le moment, nous avons limité notre étude à des puissances de pompe faibles (1 - 1,7W). Nous avons pu mesurer jusqu'à 251mW et 345mW de puissance laser émise respectivement pour $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ (épaisseur 6,8mm) et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ (épaisseur 6,3mm) avec une puissance incidente de 1,67W; les puissances incidentes seuil sont alors de 300mW environ.

2. Les tests laser confirment les prévisions concernant la polarisation des émissions laser fondamentales de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et de $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ (chapitre IV. D. 1). Ainsi, pour une propagation selon l'axe Z, l'insertion des petits ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} dans la matrice GdCOB: Nd conduit à obtenir une polarisation selon Y de l'émission laser à 1061nm contre une polarisation X pour le GdCOB [17]. Ce résultat est très important parce qu'il permet de réexaminer toutes les études concernant l'autodoublage de fréquence en type I de l'émission laser fondamentale à 1061nm des matrices GdCOB dopés au néodyme, mais cette fois dans le plan ZX qui présente une non linéarité approximativement trois fois plus grande que le plan XY. Par faute de temps, nous n'avons pas pu mener à terme cette étude dans le cadre de nos travaux de thèse, mais elle est actuellement en cours car elle laisse espérer une émission laser verte, par autodoublage de fréquence, beaucoup plus efficace que dans le cas de GdCOB:Nd.

IV. F. Conclusion du chapitre IV

L'étude des matériaux $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ dopés par l'ion néodyme a permis de mettre en lumière des propriétés particulièrement intéressantes:

1. Ces deux nouveaux borates s'élaborent sous forme de monocristaux en grande dimension. L'insertion de néodyme dans ces matrices se fait sans altérer leur qualité cristalline.

2. L'étude des caractéristiques spectroscopiques et laser a permis de montrer que ces matériaux sont capables de générer une émission laser dans l'infrarouge et a priori dans le visible par auto doublage de fréquence.

Deux cristaux de bonne qualité optique, ayant les compositions $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, ont été élaborés par la méthode de tirage Czochralski pour la première fois.

Les longueurs d'ondes converties par GSH en APNC et autour des directions cristallographiques Y et Z ont ensuite été déterminées. Les résultats expérimentaux obtenus confirment leurs capacités à accomplir la GSH en type I en APNC suivant l'axe Z de longueurs d'onde fondamentales autour de 936nm.

Les principales caractéristiques spectroscopiques de ces deux cristaux ont été déterminées. L'ion Nd^{3+} occupe, dans $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, quatre types de sites cationiques: le site de la terre rare, sur lequel il se place majoritairement, et à un degré moindre trois autres types d'environnement, à savoir des sites du calcium et des sites perturbés du gadolinium et du calcium dus à un désordre d'occupation au niveau de la première sphère cationique. Les sections efficaces d'absorption et d'émission du néodyme dans $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ sont voisines de celles obtenues dans le $GdCa_4O(BO_3)_3:Nd$ mais inférieures à celles de matériaux laser de référence comme YAG:Nd ou YVO₄:Nd.

Des études préliminaires concernant la possibilité de réaliser l'autodoublage de fréquence en APNC de l'émission laser infrarouge vers 936nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), suivant l'axe Z des cristaux élaborés, ont été faites. Les sections efficaces de gain pour l'émission laser à 936nm de $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$ ont été calculées.

Des tests laser en pompage saphir dopé au titane sur $Gd_{0,92}Sc_{0,02}Nd_{0,06}Ca_4O(BO_3)_3$ et $Gd_{0,84}Lu_{0,11}Nd_{0,05}Ca_4O(BO_3)_3$, pour la transition du néodyme $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, ont été effectués. Pour une propagation selon l'axe Z et des puissances de pompe inférieures ou égale à 1,7 W, une émission laser infrarouge à 1061nm polarisée selon Y a été obtenue pour chaque cristal, avec un rendement différentiel relativement intéressant. L'insertion de petits ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} dans la matrice conduit à obtenir une émission laser du néodyme à 1061nm selon la polarisation Y, contre X pour le GdCOB. Ce résultat est très remarquable parce qu'il ouvre de nouvelles perspectives concernant l'autodoublage de fréquence en type I de l'émission laser à 1061nm des matrices oxoborates dérivées de GdCOB. En effet, une substitution partielle du gadolinium par de petit ions tels que Sc^{3+} ou Lu^{3+} offre l'opportunité de réaliser l'autodoublage de fréquence de l'émission du néodyme dans le plan ZX qui présente une non linéarité approximativement trois fois plus grande que le plan XY (configuration habituellement adoptée pour l'autodoublage dans GdCOB: Nd). A priori, le rendement de conversion doit donc être approximativement neuf fois plus grand (le rendement de conversion croît comme le carré du coefficient non linéaire effectif) dans ces conditions.

IV. G. Bibliographie du chapitre IV

- [1] Y.F. Chen, S.C. Wang, C.F. Kao, T.M. Huang
"Performance of a neodymium yttrium aluminum borate green laser pumped with a fiber coupled laser diode"
App. Optics **37** (3) 514-517 (1998)
- [2] D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia Solé, Z.D. Luo, A.D. Jiang
"Continuous-wave laser properties of the self frequency doubling $YAl_3(BO_3)_4:Nd$ crystal"
J. Opt. Soc. Am. B **15**(6) 1656-1662 (1998)
- [3] F. Mougél
"Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TR(BO_3)_3$. Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser"
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (1999)
- [4] M.J. Weber
CRC Handbook of laser science and technology
CRC Press inc., **1** (1982)
- [5] Ch. Ngô, H. Ngô
"Physique quantique introduction"
Ed. Masson (1995)
- [6] L.A. Riseberg, H.W. Moos
"Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals"
Phys. Rev. **174**(2), 429-438 (1968)
- [7] A. Lupei, E. Antic-Fidancev, G. Aka, D. Vivien, P. Aschehoug, Ph. Goldner, F. Pelle', L. Gheorghe
"Spectroscopic and crystal field studies of Nd^{3+} in $GdCa_4O(BO_3)_3$ and $YCa_4O(BO_3)_3$ "
Phys. Rev. B **65**, 224518 (2002)
- [8] D.E. McCumber
"Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra"
Phys. Rev **136** (4A) A954 - A957 (1964)
- [9] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke
"Infrared cross section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} "
IEEE J. Quantum Electronics **28**(11) 2619-2630 (1992)
- [10] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E. Stokowski
"Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium - and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet"
J. Opt. Soc. Am. B **3**(1) 102-113 (1986)

- [11] M.V. Pack, D. J. Darrell, A. V. Smith, G. Aka, B. Ferrand, D. Pelenc
"Measurement of the $\chi(2)$ tensor of $GdCa_4O(BO_3)_3$ and $YCa_4O(BO_3)_3$ crystals
JOSA B, **22** (2), 417-425 (2005)
- [12] F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, JM. Benitez, D. Vivien
"Infrared laser performance and self frequency doubling of $Nd^{3+}:Ca_4GdO(BO_3)_3$ (Nd:GdCOB)"
Optical Materials **8** (3) 161-173 (1997)
- [13] D. Vivien, F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Pelenc
"Neodymium activated $Ca_4GdB_3O_{10}$ (Nd:GdCOB): a multifonctional material exhibiting both laser and non linear optical properties"
Laser Physics **8** (3) 759-763 (1998)
- [14] F. Mougél, F. Augé, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Balembois, P. Georges, A. Brun
"New green self frequency doubling diode pumped Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ laser"
Applied Physics B **67** 533-535 (1998)
- [15] F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien
"CW blue laser generation by self sum frequency mixing in Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ (NdGdCOB) single crystal"
Optical Materials **13** (3) 293-297 (1999)
- [16] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke
"Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications"
IEEE J Quantum Electronics **29**, 1179-1191 (1993)
- [17] L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, V. Lupei
"Investigations of NCPM second harmonic generation and self frequency doubling in $Gd_{1-x-y}R_xNd_yCa_4O(BO_3)_3$ ($R = Sc$ or Lu) crystals"
Optical Materials (sous press)

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de rechercher de nouveaux matériaux non linéaires mixtes $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$) pour réaliser à température ambiante la conversion de fréquence de longueurs d'onde spécifiques en accord de phase non critique (APNC), *i.e.* suivant les axes principaux Y ou Z. Notre étude concernant la conversion de fréquence s'appuie sur des systèmes laser classiques déjà existants émettant dans le proche infrarouge et sur des nouvelles matrices laser dopées au néodyme appartenant à la famille LnCOB ($\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$), qui émettent aux longueurs d'onde autour de 1061nm et de 936nm. Cette dernière longueur d'onde est susceptible de conduire après doublage de fréquence en APNC à une émission bleue.

Ce projet aura nécessité une grande investigation sur l'élaboration de ces matrices non linéaires, depuis leur synthèse par réaction à l'état solide jusqu'à leur croissance sous forme de monocristaux.

Après avoir reporté quelques propriétés d'usage du cristal GdCOB , nous nous sommes intéressés à la faculté de cette matrice à générer des harmoniques du second ordre, notamment à partir de fréquences fondamentales laser usuelles. Cependant, cette matrice ne peut pas convertir ces fréquences suivant un accord de phase non critique. Pourtant, l'accord de phase non critique apporterait de nombreux avantages : la simplification des étapes d'orientation, une plus grande tolérance angulaire et l'absence de processus de double réfraction, rendant envisageable l'utilisation de cristaux non linéaires plus longs, garants de meilleurs rendements de conversion.

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcés de montrer que la réalisation de l'accord de phase non critique était possible, dès lors que les substitutions cationiques au sein des matrices GdCOB permettaient une modification appréciable des indices de réfraction. En effet, la composition, et donc la taille et la densité électronique du cation substituant le gadolinium dans GdCOB , influe sur la biréfringence optique moyenne des cristaux, dont dépend leur capacité à produire de nouvelles propriétés non linéaires. De cette façon, il est possible de modifier les possibilités de conversion de fréquence de la matrice de sorte à tendre vers un accord de phase non critique pour la longueur d'onde souhaitée.

Notre étude a comporté trois grandes étapes :

1. - La recherche et la synthèse de nouvelles phases, suivant un schéma de substitution du gadolinium par du scandium ou du lutécium dans la structure du GdCOB. Ces phases ont été préparées par réaction à l'état solide et caractérisées par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle. Une fois sélectionnées, leur cristallogenèse par la méthode de tirage Czochralski a été réalisée.
2. - La caractérisation des propriétés d'optique non linéaire des cristaux élaborés.
3. - Le dopage de ces matrices par le néodyme qui a permis, après leur cristallogenèse, la caractérisation de leurs propriétés optique laser.

Les résultats les plus marquants peuvent être présentés comme suit :

Dans la structure de GdCOB les ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} peuvent substituer partiellement les ions Gd^{3+} , en des proportions dépendant de leurs rayons ioniques. Par conséquent, il a tout d'abord fallu établir les limites d'existence des solutions solides $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Sc}$) sans modification du comportement congruent à la fusion du GdCOB. Pour les composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ les résultats obtenus ont établi que jusqu'à une limite de 7% ($x \leq 0,07$) la fusion des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est congruente et au-dessus de cette limite les composés montrent un comportement de fusion non congruente, conduisant à la formation d'au moins une phase parasite de type $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, qui pourrait introduire des difficultés supplémentaires à la cristallogenèse. Pour les composés $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ les mêmes investigations ont établi que la limite de solubilité des ions lutécium dans la phase GdCOB, sans modification de son comportement en température, est de 23% ($x \leq 0,23$). Ainsi, la fusion de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est bien congruente jusqu'à cette limite de substitution en lutécium et, au-delà, la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ présente un écart de comportement à la fusion congruente.

Trois cristaux de bonne qualité optique ayant les compositions $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été élaborés pour la première fois par la méthode de tirage Czochralski. Les valeurs des coefficients de ségrégation des ions Lu^{3+} et Sc^{3+} dans la matrice GdCOB ont aussi été déterminées et les valeurs trouvées sont $k = 0,99$ et $0,4$ respectivement.

Les propriétés non linéaires des cristaux élaborés ont été estimées sur la base des mesures des indices de réfraction. Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs des longueurs d'onde converties par GSH en APNC dans les cristaux obtenus, et nous avons

comparé ces valeurs avec les valeurs calculées à partir des équations de Sellmeier. Nous avons obtenu un assez bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées expérimentalement.

Des tests laser de doublement de fréquence intracavité de l'émission d'un laser saphir-titane continu, en APNC suivant l'axe Y, ont été faits en utilisant des cristaux avec des épaisseurs $5\text{mm} \leq L \leq 6,5\text{mm}$ le long de l'axe Y. Des émissions laser bleues de puissances maximales de 74mW à 399,5nm (pour $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,13}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $L = 6\text{mm}$), de 136mW à 405,6nm (pour $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $L = 5\text{mm}$) et de 230mW à 407,4nm (pour $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ avec $L = 6,5\text{mm}$), ont été obtenues dans une cavité laser en "W". A notre connaissance, ces résultats sont les plus performants obtenus pour la GSH intracavité de l'émission fondamentale d'un laser saphir-titane continu.

Deux cristaux dopées au néodyme ayant les compositions $\text{Gd}_{0,92}\text{Sc}_{0,02}\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,84}\text{Lu}_{0,11}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, ont été élaborés par la méthode de tirage Czochralski. Les longueurs d'onde converties par GSH selon les directions cristallographiques Y et Z et autour de ces directions ont été déterminées expérimentalement. Les résultats obtenus confirment leur capacité à accomplir la GSH de type I en APNC suivant l'axe Z de longueurs d'onde fondamentales autour de 936nm.

Les principales caractéristiques spectroscopiques du néodyme dans ces deux cristaux ont été déterminées. Des études préliminaires concernant la possibilité de réaliser l'autodoublement de fréquence en APNC de l'émission laser infrarouge vers 936nm (transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) suivant l'axe Z des cristaux élaborés ont été faites. Les sections efficaces de gain pour l'émission laser à 936nm de $\text{Gd}_{0,92}\text{Sc}_{0,02}\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,84}\text{Lu}_{0,11}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été calculées.

Les cristaux $\text{Gd}_{0,92}\text{Sc}_{0,02}\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,84}\text{Lu}_{0,11}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été testés en cavité laser en utilisant un pompage par laser saphir dopé au titane continu. Pour une propagation selon l'axe Z, une émission laser infrarouge à 1061nm polarisée selon Y a été obtenue pour chaque cristal, avec un rendement différentiel tout à fait appréciable pour des puissances de pompe inférieures ou égales à 1,7W. Alors qu'une polarisation selon X de l'émission laser à 1061nm est observée pour GdCOB: Nd dans le cas d'une propagation selon l'axe Z, l'insertion de petits ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} dans la matrice GdCOB: Nd conduit à une polarisation selon Y de cette même émission laser.

Perspectives

Les performances laser obtenues pour le doublage intracavité de l'émission d'un laser saphir-titane continu vers 800nm, en utilisant les cristaux non linéaires $\text{Gd}_{0,96}\text{Sc}_{0,04}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Gd}_{0,93}\text{Lu}_{0,07}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,87}\text{Lu}_{0,129}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, sont très remarquables. Nos premiers essais ont été faits en utilisant des échantillons d'épaisseurs autour de 6mm le long de l'axe Y. L'utilisation de cristaux non linéaires, plus épais selon l'axe Y, devrait permettre d'augmenter les performances obtenues. Nous rappelons que le rendement de conversion croît comme le carré de la longueur du cristal non linéaire.

D'autre part ces résultats prometteurs ouvrent des perspectives concernant le doublage de l'émission vers 800nm de diodes laser AlGaAs, d'autant plus que la configuration d'APNC autorise de fortes focalisations dans le cristal doubleur.

L'étude de l'émission laser infrarouge vers 936nm de l'ion néodyme dans les cristaux $\text{Gd}_{0,92}\text{Sc}_{0,02}\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,84}\text{Lu}_{0,11}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ mérite également d'être poursuivie en analysant soigneusement les données recueillies à partir des spectres d'absorption et d'émission, notamment les sections efficaces de gain. Ces données sont fondamentales pour définir les meilleurs paramètres de la cavité laser. Si l'émission laser est obtenue, la possibilité d'autodoublage de fréquence conduisant à une émission laser visible bleue devient possible. Cette étude devra être menée aussi bien en continu qu'en régime pulsé.

Les premiers essais d'émission laser à 1061nm des cristaux $\text{Gd}_{0,92}\text{Sc}_{0,02}\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Gd}_{0,84}\text{Lu}_{0,11}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été faits en utilisant une cavité plan-concave à deux miroirs. Nous présumons que l'utilisation d'une cavité biconcave et également une meilleure optimisation de la longueur des échantillons permettra d'améliorer les performances laser obtenues. Pour une propagation suivant l'axe Z, des émissions laser infrarouges à 1061nm polarisés selon l'axe Y ont été obtenues pour les deux cristaux. Dans ces conditions il serait possible de réaliser l'autodoublage de fréquence dans le plan ZX qui présente une non linéarité approximativement trois fois plus grande que celle dans le plan XY (cas de GdCOB). Ce résultat remarquable ouvre un champ d'études nouvelles concernant l'autodoublage de fréquence de l'émission laser à 1061nm des matrices GdCOB dopés néodyme lorsqu'elles sont substituées par un petit pourcentage d'ions Sc^{3+} ou Lu^{3+} .

L'ensemble de ce travail aura permis de montrer que la famille des oxoborates non linéaires comporte une grande variété d'applications potentielles en raison des flexibilités de composition qu'elle offre. Un choix judicieux des cations présents dans ces matériaux permet ainsi de réaliser des cristaux autorisant un accord de phase non critique pour la conversion de fréquence, par exemple dans le bleu, de longueurs d'onde laser spécifiques. Ces nouveaux matériaux devraient contribuer favorablement à améliorer la réalisation de systèmes microlaser compacts.

Annexes

Annexe 1: Susceptibilités non linéaires - propriétés de symétrie _____	189
Annexe 2: Méthode d'affinement structural Rietveld _____	191
Annexe 3: Formules de calcul des angles d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH dans le GdCOB ($n_x < n_y < n_z$) _____	193
Annexe 4: Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation_	194

Annexe 1 : Propriétés de symétrie

Considérons un matériau non linéaire sous un champ électrique $\tilde{E}$ résultant de la somme discrète d'ondes planes monochromatiques $\tilde{E}_n$ de vecteur d'onde k_n et de fréquence ω_n . La somme des fréquences des ondes ω_n est représentée par ω_m et le vecteur d'onde κ_m est égal à la somme des vecteurs d'ondes k_n laser impliqués.

La génération du second harmonique est décrite par le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$. m et n peuvent adopter les valeurs (1, 2, 3, -1, -2, -3). Sans répétition d'indice, douze combinaisons sont possibles. En prenant en compte la sommation de i, j, k sur les trois coordonnées cartésiennes x, y et z , 324 ($=3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 12$) éléments suffisent à la description des processus de mélange à trois ondes. Les propriétés de symétrie permettent alors de réduire les éléments indépendants de ces susceptibilités.

Le caractère réel de la polarisation entraîne la première "réduction" de la moitié des termes :

$$\chi^{(p)}(-\omega_m; -\omega_{n_1}, \dots, -\omega_{n_p}) = \chi^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_p})^* \quad (\text{Eq. 1})$$

Seuls 162 éléments restent à déterminer pour le deuxième ordre.

Ensuite, les propriétés de symétrie intrinsèque de permutation interviennent à leur tour. Les indices j et k de n et/ou i sont arbitraires. Par convention, il est posé que :

$$\chi_{i, \dots, i_j, \dots, i_k, \dots}^{(p)}(\omega_m; \dots, \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_k}, \dots) = \chi_{i, \dots, i_j, \dots, i_k, \dots}^{(p)}(\omega_m; \dots, \omega_{n_k}, \dots, \omega_{n_j}, \dots) \quad (\text{Eq. 2})$$

Les valeurs de $\chi_{ijk}^{(2)}$ restent invariantes en permutant les deux derniers indices (j et k) :

$$\omega_m = \omega_{n_j} + \omega_{n_k} = \omega_{n_k} + \omega_{n_j} \quad (\text{Eq. 3})$$

Il ne reste que 81 éléments indépendants.

Dans un matériau centrosymétrique, de part et d'autre d'un centre d'inversion, les directions du champ électrique sont opposées mais parallèles. Cette symétrie d'inversion annule les puissances paires du champ E dans le développement en puissance de la polarisation :

$$P_i^{(p)}(\omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{n_1, \dots, n_p} \sum_{i_1, \dots, i_p} \chi_{i, i_1, \dots, i_p}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_p}) E_{i_1}(\omega_{n_1}) \dots E_{i_p}(\omega_{n_p}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Les susceptibilités non linéaires et paires d'un tel milieu sont toutes nulles. Il ne peut donc exister de phénomènes du deuxième ordre. Au cours de cette thèse, les matériaux étudiés sont donc nécessairement non centrosymétriques.

Dans le cas d'un milieu non linéaire sans perte (*i.e.* purement dispersif), toutes les susceptibilités non linéaires sont purement réelles. D'autre part, la symétrie complète de permutation permet une permutation de toutes les fréquences dès lors que cette opération se fait de la même façon pour les indices associés aux coordonnées cartésiennes.

$$\chi_{i,...i_j,...}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, ..., \omega_{n_j}, ..., \omega_{n_p}) = \chi_{i,...i_j,...}^{(p)}(-\omega_{n_j}; \omega_{n_1}, ..., -\omega_m, ..., \omega_{n_p}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Cette équation associée à celle de la symétrie intrinsèque de permutation (Eq. 2) conduit à :

$$\chi_{i,...i_j,...}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, ..., \omega_{n_j}, ..., \omega_{n_p}) = \chi_{i_j,...i,...}^{(p)}(\omega_{n_j}; -\omega_{n_1}, ..., \omega_m, ..., -\omega_{n_p}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Cette propriété conduit donc à un maximum de 27 éléments pour la description des phénomènes du second ordre.

La *symétrie de Kleinman* s'applique car le processus non linéaire met en jeu des fréquences loin de toute fréquence de résonance du matériau. Le comportement de ce dernier s'approche de celui d'un milieu sans perte, décrit précédemment. Par approximation, les susceptibilités non linéaires sont indépendantes de la fréquence. Elles sont invariantes par permutation des indices cartésien sans changer les fréquences. Par conséquent, le couplage de deux ondes, ω_1 dans la direction i et ω_2 dans la direction j est le même que celui des mêmes ondes dont les directions sont inversées.

Cette dernière symétrie réduit à dix le nombre d'éléments indépendants du tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ du deuxième ordre.

Annexe 2 : Méthode d'affinement structural Rietveld

Dans cette procédure, le programme cherche à minimiser le résidu M , défini par :

$$M = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

où $\omega_i = (1/\sigma_i)^2$ (pour un affinement par les 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} représente l'intensité calculée au pas i .

Les critères habituellement utilisés pour juger le degré de convergence et la qualité de l'affinement sont les suivants :

- le $R_{\text{facteur de Bragg}}$,
$$R_B = \frac{\sum_k |I_k^{\text{obs}} - I_k^{\text{calc}}|}{\sum_k I_k^{\text{obs}}} \quad (\text{Eq. 2})$$

- le $R_{\text{facteur de structure}}$,
$$R_F = \frac{\sum_k |\sqrt{I_k^{\text{obs}}} - \sqrt{I_k^{\text{calc}}}|}{\sum_k \sqrt{I_k^{\text{obs}}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

- le R_{profile} ,
$$R_P = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (\text{Eq. 4})$$

- le $R_{\text{Weighted Profile}}$,
$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}} \quad (\text{Eq. 5})$$

- le $R_{\text{Expected Profile}}$,
$$R_{EXP} = \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_i^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

où I_k^{obs} est l'intensité "observée" (intégrée) à 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^{calc} par la relation :

$$I_k^{\text{obs}} = \sum_i I_k^{\text{calc}} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (\text{Eq. 7})$$

avec le terme Ω_{ik} décrivant la forme du $k^{\text{ième}}$ pic au pas de mesure i et y_{bi} , l'intensité du fond continu à ce même pas de mesure. N , P et C définissent respectivement les nombres d'observations, de paramètres affinés et de contraintes introduites dans l'affinement.

Mathématiquement, les facteurs de profil R_P , R_{WP} et R_{EXP} semblent les mieux adaptés pour juger la qualité de l'affinement. Le facteur pondéré R_{WP} est plus significatif vis à vis de l'avancement de l'affinement par son numérateur M . La limite de ce premier facteur est R_{EXP} , attendu pour un affinement parfait à partir de données correctement pondérées. Néanmoins, le rôle du fond continu ne peut être négligé auprès des facteurs de profil car en faisant intervenir y_i , l'intensité du fond continu au point i entre en jeu.

Les deux autres facteurs, R_B et R_F servent à l'évaluation de la qualité du modèle structural, sans considérer la contribution du fond continu. L'équation 7 précise que ces nombres ne dépendent cependant pas exactement des intensités de Bragg observées, mais bien du modèle structural employé.

Annexe 3 : Formules de calcul des angles d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH

$(n_X < n_Y < n_Z)$

Plan principal	Type d'interaction	Formule
XY	I (ooe)	$\varphi = \text{Arctan} \left[\frac{n_X(2\omega) \left(\frac{n_Y^2(2\omega) - n_Z^2(\omega)}{n_Z^2(\omega) - n_X^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_Y(2\omega)} \right]$
	II (eoe, oee)	$\varphi = \text{Arctan} \left[\frac{n_X(2\omega)(n_Z(\omega) + n_X(\omega)) \left(\frac{4n_Y^2(2\omega) - (n_Y(\omega) + n_Z(\omega))^2}{(n_Y(\omega) + n_Z(\omega))^2 - 4n_X^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_Y(2\omega)(n_Y(\omega) + n_Z(\omega))} \right]$
YZ	I (eeo)	$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{n_Z(\omega) \left(\frac{n_X^2(2\omega) - n_Y^2(\omega)}{n_Z^2(\omega) - n_X^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_Y(\omega)} \right]$
	II (oeo, eoo)	$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{n_Z(\omega) \left(\frac{(2n_X(2\omega) - n_X(\omega))^2 - n_Y^2(\omega)}{n_Z^2(\omega) - (2n_X(2\omega) - n_X(\omega))^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_Y(\omega)} \right]$
ZX $\theta < V_Z$	I (ooe)	$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{n_Z(2\omega) \left(\frac{n_X^2(2\omega) - n_Y^2(\omega)}{n_X^2(2\omega) - n_Z^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_X(2\omega)} \right]$
	II (eoe, oee)	$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{n_Z(2\omega)(n_Z(\omega) + n_Y(\omega)) \left(\frac{4n_X^2(2\omega) - (n_Y(\omega) + n_X(\omega))^2}{(n_Y(\omega) + n_Z(\omega))^2 - 4n_Z^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_X(2\omega)(n_Y(\omega) + n_X(\omega))} \right]$
ZX $\theta > V_Z$	I (eeo)	$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{n_Z(\omega) \left(\frac{n_Y^2(2\omega) - n_X^2(\omega)}{n_Z^2(\omega) - n_Y^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_X(\omega)} \right]$
	II (oeo, eoe)	$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{n_Z(\omega) \left(\frac{(2n_Y(2\omega) - n_Y(\omega))^2 - n_X^2(\omega)}{n_Z^2(\omega) - (2n_Y(2\omega) - n_Y(\omega))^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_X(\omega)} \right]$

Annexe 4 : Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation

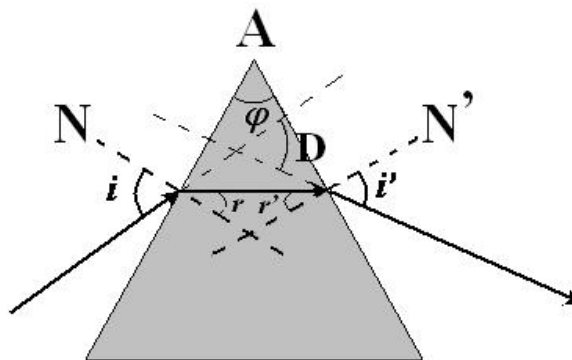
Définitions

Un prisme est un milieu transparent (que nous supposons homogène et isotrope) limité par deux dioptries plans non parallèles que l'on appelle les faces du prisme. Elles se coupent suivant l'arête du prisme. Le rectiligne du dièdre formé par les faces est l'angle du prisme.

Toute section du prisme perpendiculaire à l'arête est dite section principale du prisme. On limite généralement le prisme du côté opposé à l'arête par un plan parallèle à cette arête que l'on nomme base du prisme.

Un prisme est complètement déterminé par son angle A et son indice n relatif au milieu extérieur. Nous supposons par la suite que n est supérieur à l'unité.

Nous allons maintenant définir quelques notations pour la marche des rayons dans un plan de section principale du prisme.



Tous les angles sont définis dans le sens trigonométrique et r et r' sont les angles de réfraction mesurés par rapport aux normales. On montre facilement les relations suivantes:

$$\sin i = n \sin r$$

$$\sin i' = n \sin r'$$

$$A = r + r'$$

$$D = i + i' - A$$

Un rayon ne peut émerger du prisme que si $A \leq 2\lambda$. Par ailleurs, tous les rayons qui traversent le prisme sont ceux dont l'incidence est comprise entre $\pi/2$ et une valeur i_2 définie par $\sin i_2 = n \sin (A-\lambda)$.

Etude de la déviation

Lorsqu'un rayon lumineux tombe sous une incidence i sur la face d'entrée d'un prisme donné (A et n fixés), son trajet à travers le prisme est parfaitement défini et, s'il émerge, la déviation a une valeur parfaitement déterminée D . D est fonction uniquement de i , A et n .

Etudions l'influence de l'angle d'incidence pour un prisme donné (donc A et n fixés) en différentiant les équations du prisme.

$$\begin{array}{ll} \sin i = n \sin r & \cos i \cdot di = n \cos r \cdot dr \\ \sin i' = n \sin r' & \cos i' \cdot di' = n \cos r' \cdot dr' \\ r + r' = A & dr + dr' = 0 \\ D = i + i' - A & dD = di + di' \end{array}$$

En éliminant di' , dr et dr' il vient $\frac{dD}{di} = 1 - \frac{\cos i \cos r'}{\cos i' \cos r}$

Cette expression s'annule si $\cos i \cos r' = \cos i' \cos r$. Si on élève cette expression au carré, puis que l'on utilise le fait que $\cos^2 \alpha = 1 - \sin^2 \alpha$ et enfin que l'on remplace i et i' par leur valeurs en fonction de r et r' en utilisant la loi de Descartes, on obtient après développement et réduction des termes semblables:

$$(1-n^2)(\sin^2 r - \sin^2 r') = 0$$

Or n est différent de 1 par conséquent on a égalité des sinus ce qui entraîne que $r = r'$ ($r = -r'$ ne convient pas car $r + r' = A$ non nul). Par conséquent $i = i'$. Or i et i' varient respectivement dans le même sens que r et r' . Ceux ci varient en sens inverse puisque leur somme, A , est constante. Ils n'auront donc qu'une seule fois des valeurs égales. Par conséquent dD/di ne s'annule qu'une seule fois. Or pour $i=90^\circ$ $dD/di=1$, comme i ne peut que décroître à partir de 90° ($di < 0$) on a alors $dD < 0$ et D diminue également. On a donc un minimum de déviation.

Au minimum de déviation $i = i' = i_m$, $D = 2i_m - A$ et $r = r' = A/2$. Le trajet de la lumière est alors symétrique par rapport au plan bissecteur du prisme.

Application du minimum de déviation à la mesure de l'indice n du prisme.

Des relations précédentes et en introduisant la relation de Descartes il ressort que:

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A + D_m}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)}$$

De la mesure de A et de D_m pour une longueur d'onde donnée, on déduit l'indice de réfraction pour cette longueur d'onde.

L'incertitude sur la mesure se trouve en prenant la différentielle logarithmique de l'expression de n , il vient, tous calculs faits:

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \cot g \frac{A}{2} \times \frac{\Delta D_m}{2}$$

On peut prendre $\Delta D_m = \Delta A$.

Un calcul montre que l'erreur est de $2 \cdot 10^{-4}$. Par conséquent l'erreur est sur la quatrième décimale. Cette mesure est donc très précise.

Rezumat

În cadrul prezentei teze de doctorat au fost studiați noi compusi ne-lineari oxiboratici din familia GdCOB ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$). În esență, această teză se înscrie în cadrul unui studiu al relației structură - proprietăți, în interiorul familiei de oxiborati $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$), în scopul găsirii de noi matrici mixte ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) care să prezinte topire congruentă și totodată, în funcție de valoarea parametrului compositional x , să permită generarea armonicii a doua (SHG) în de acord de fază ne-critic (NCPM) a unor lungimi de undă specifice din domeniul 800 - 950nm, la temperatura ambiantă. Astfel, compusii $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$) au fost investigați în scopul obținerii de radiație eficientă în vizibil (în special în albastru) prin procese de dublare în NCPM a frecvenței de emisie a laserilor cu mediu activ solid din domeniul infraroșu apropiat sau prin procese de auto-dublare a frecvenței (SFD) de emisie a cristalelor $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ dopate cu Nd^{3+} .

Monocristale de $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ de calitate optică bună și dimensiuni mari au fost crescute prin metoda Czochralski și proprietățile ne-liniare ale cristalelor obținute au fost caracterizate. Experimente de generare intra-cavitate a armonicii a doua a emisie continue în jur de 800nm a unui laser safir-titan, în NCPM în lungul axei Y, au fost realizate.

Ioni de Nd^{3+} au fost dopați în compusii $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ și monocristale de $\text{Gd}_{1-x-y}\text{R}_x\text{Nd}_y\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ de calitate foarte bună au fost crescute. Studiul proprietăților optice al monocristalelor crescute au condus la punerea în evidență a efectului laser la 1061nm, utilizând ca sursă de pompaj un laser safir-titan continuu. Pentru propagarea în lungul axei Z a monocristalelor investigate s-a obținut o polarizare paralelă cu axa Y a emisie laser la 1061nm.

În final, în scopul generării emisie laser în albastru, posibilitatea de autodublare în NCPM a emisie laser la 936nm a monocristalelor $\text{Gd}_{1-x-y}\text{R}_x\text{Nd}_y\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ a fost de asemenea analizată.

Cuvinte cheie:

Oxiborati, Czochralski, optică ne liniară, conversia frecvenței, acord de fază ne-critic, neodimium, laser cu mediu activ solid, auto-dublaj de frecvență

Summary

The aim of this work is to study new oxyborates compounds from the GdCOB ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$) family. The non - linear compounds $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc, Lu}$) have been studied in order to investigate their crystal growth and to adjust the wavelengths in non critical phase matching (NCPM) by shifting the compositional parameter x . We made the choice to exploit this variety of compositions to achieve the frequency conversion in NCPM conditions (at ambient temperature) of the specific wavelengths in the spectral range 800 - 950 nm and also of the emission wavelengths of the Nd^{3+} ions doped in these compounds.

$\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals were growth by the Czochralski method and single crystals with large size and good optical quality were obtained. The non-linear properties of the grown crystals were characterized and measurements of the intra-cavity second harmonic generation (SHG) of a continuous wave titanium sapphire laser, in NCMP along Y axis of the crystals, were also made.

The Nd^{3+} ions have been inserted in the $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ matrixes and single crystals were elaborated. The study of the optical properties of these materials leads to demonstrate the laser effect at 1061 nm under titanium sapphire pumping. For propagation along the Z axis of the crystals, the laser emissions polarized parallel to the Y axis have been obtained.

Finally, in order to generate a blue laser emission, we examined the possibility to achieve the self frequency doubling (SFD) in NCPM of the infrared laser emission at 936nm of the neodymium doped $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals.

Keywords:

Oxyborates, Czochralski, non linear optic, frequency conversion, non critical phase matching, neodymium, solid state laser, self frequency doubling.

Résumé

Ce mémoire de thèse porte sur de nouveaux composés borates non linéaires de la famille GdCOB ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$). Il s'inscrit dans le cadre d'une étude de la relation structure - propriétés au sein de cette famille d'oxoborates, en recherchant de nouvelles matrices mixtes $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$). Nous avons fait le choix d'exploiter cette variété de compositions pour réaliser le doublage en condition d'accord de phase non critique (APNC) à température ambiante de longueurs d'onde spécifiques dans la plage spectrale 800 - 950nm. De plus le dopage de ce type de matrice par le néodyme a été envisagé afin d'étudier leurs propriétés laser et la faisabilité de dispositifs autodoubleurs.

Les propriétés non linéaires des composés $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ont été caractérisées. La croissance par la technique Czochralski de ces matériaux a été étudiée et a permis leur élaboration sous forme de monocristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique. Des tests laser de doublage de fréquence intracavité avec les cristaux élaborés, en APNC suivant l'axe Y, de l'émission d'un laser saphir-titane continu vers 800nm ont été faits et ont démontré d'intéressantes potentialités.

Des ions Nd^{3+} ont été insérés dans les matrices $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et des monocristaux ont été élaborés. L'étude des propriétés optiques de ces matériaux a conduit à la mise en évidence de l'effet laser dans l'infrarouge à 1061nm. Pour une propagation selon l'axe Z une émission laser polarisée selon Y a été obtenue.

Finalement, afin de générer une émission laser bleue, nous avons examiné la possibilité de réaliser l'autodoublage de fréquence en APNC de l'émission laser infrarouge vers 936nm des cristaux élaborés.

Mots clés:

Oxoborates, Czochralski, optique non linéaire, conversion de fréquence, accord de phase non critique, néodyme, laser solide, autodoublage.