



HAL
open science

Les oxoborates de calcium et de lanthanide,
 $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$): synthèse et recherche
d'angles d'accord de phase non critique pour la
conversion de fréquence de longueurs d'onde laser
spécifiques

Elisabeth Reino

► To cite this version:

Elisabeth Reino. Les oxoborates de calcium et de lanthanide, $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$): synthèse et recherche d'angles d'accord de phase non critique pour la conversion de fréquence de longueurs d'onde laser spécifiques. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2002. English. NNT: . pastel-00001067

HAL Id: pastel-00001067

<https://pastel.hal.science/pastel-00001067v1>

Submitted on 22 Feb 2005

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité :

Sciences des Matériaux

Présentée par

Elisabeth REINO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

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.

Soutenue prévue le : 5 décembre 2002

devant le jury composé de :

M. Gérard AKA

Directeur de thèse

M. Alain BRENIER

Rapporteur

M. Bernard FERRAND

Rapporteur

M. Benoît BOULANGER

M. Daniel RYTZ

Remerciements.

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide à l'ENSCP. Je remercie le professeur Daniel Vivien et maintenant le professeur Didier Gourier qui m'y ont accueilli et donné l'opportunité et les moyens de mener à bien ce projet de recherche. Toujours disponibles, ils ont su m'aider à approfondir mes raisonnements et certains de mes écrits (relectures et corrections) pour l'un et m'apporter des bribes de sa culture scientifique et générale pour l'autre.

J'exprime toute ma reconnaissance à messieurs Alain Brenier et Bernard Ferrand, qui ont bien voulu juger ce travail. Merci au professeur Benoît Boulanger et à monsieur Daniel Rytz d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Perdue dans mes tests de catalyseurs pour la dépollution automobile, Gérard Aka m'a convaincue d'en sortir pour une nouvelle expérience dans le domaine de l'optique non linéaire et les lasers. Oui, tu avais bien raison: la vie au laboratoire est bien agréable! (Je ne peux me résoudre à oublier les parties de football au milieu d'un verger près d'Orléans...les pommes et les cerises en ont fait les frais). Débordant d'idées (une par jour, m'avais-tu promis), tu as su m'orienter et me donner les moyens d'aboutir à un travail original, malgré une surcharge de responsabilité (l'enseignement bien sûr et tes nouvelles fonctions de professeur et de papa). Merci également à Pascal Loiseau pour ses relectures.

Merci encore aux autres chercheurs du laboratoire pour leur aide précieuse: Andrée Kahn-Harari, très efficace, Philippe Goldner et Olivier Guillot-Noël pour m'avoir prêté leur laser à forte puissance, Bruno Viana pour ses encouragements et son savoir intarissable en spectroscopie et sur les lasers, Daniel Caurant pour sa franchise et son humour; et tous ceux que je n'ai pas cités.

Je remercie encore Bernard Ferrand (CEA de Grenoble - LETI) pour ses conseils en matière de cristallogénèse et pour les deux cristaux qu'il m'a offerts. Merci à Pascal de les avoir élaborés sous sa tutelle.

Un grand merci aux "dames de Jussieu", Michèle Jacquet, Nicole Lenain et plus récemment Mélanie Escudier. Elles ont orienté, taillé et poli tous les cristaux étudiés ici avec une patience, des compétences et une gentillesse à toute épreuve. Elles ont également eu l'amabilité de m'enseigner quelques rudiments de leur technique d'orientation optique et de leur expérience sur les oxoborates.

J'adresse tous mes remerciements au professeur Douglas Keszler, qui m'a accueillie dans son équipe du Département de Chimie de l'Université d'Etat de l'Oregon (Corvallis-USA) pendant deux semaines. J'y ai découvert les campus américains et les repas des étudiants américains (assez différents

Remerciements.

de notre gastronomie européenne pour une glotonne comme moi !) sur fond de polémique électorale américaine. Merci à Jennifer Stone-Sundberg d'avoir fait tant d'efforts pour comprendre mon anglais et au Dr. Alex Yokochi pour ses connaissances en cristallographie (même s'il ne me parlait portugais qu'en dehors du travail).

Je ne voudrais pas oublier Patrick Aschehoug pour sa disponibilité et son ingéniosité dans la conception des automates de la salle laser ; Jean Marie Benitez, absent ces derniers mois, mais qui n'a pas compté son temps pour élaborer la plupart des cristaux de ce projet et bien sûr Jean François Engrand pour ses sauvetages techniques.

Ces travaux ont été sources d'autres collaborations. Je voudrais donc citer les deux stagiaires qui m'ont aidée à l'avènement de cette thèse : Emmanuel Verdier, pour les premières mesures dans le bleu à partir de l'émission à 946 nm du YAG : Nd³⁺, et Pierre Capeau.

Je voudrais également citer en particulier les autres doctorants promus et non promus : Alice et Caroline, "mes premières diplômées", Frédéric pour ses connaissances, sa biblio, ses vieux cristaux qu'il a su me léguer avec son bureau et les parties de volley que nous avons partagées avec Paul-Henri, qui m'a transmis beaucoup de son savoir en cristallogénèse, Astrid pour son soutien et son savoir sur les oxoborates, Pascal toujours très calme et d'une efficacité à toute épreuve, Aurélie pour sa gentillesse et son côté zen, Romain pour son savoir intarissable et ses crumbles, Cécile pour son amitié et son écoute, et les petits nouveaux : Isabelle, Lionel, Virginie, Ludivine, Pauline, Johan, et Audrey.

Pour finir, je voudrais adresser un hommage plus particulier à Jacqueline Derouet qui nous a quittés cet été et qui a souvent été d'un grand réconfort.

A mes parents,

A Frédéric,

A Christian et Claudine,

A mes sœurs.

Introduction	7
Références bibliographiques (Introduction)	10
Chapitre 1 : Rappels et Généralités	
A- Caractéristiques physiques et structurales des matrices LnCOB	13
1 – Caractéristiques structurales des cristaux LnCOB	13
a - Description structurale	13
b - Quelques propriétés d'optique cristalline	17
Groupe (I) : cristaux isotropes	19
Groupe (II) : cristaux uniaxes	19
Groupe (III) : cristaux biaxes	20
2 - Propriétés physiques	22
a - Comportement à la fusion : état de l'art	22
b - Propriétés thermiques	25
Dilatation thermique	26
Conductivité thermique	26
c - Domaine de transparence du matériau	27
B- Propriétés non linéaires	27
1 - Rappels d'Optique Non Linéaire (ONL)	28
a - Polarisation "non linéaire"	29
b - Susceptibilités "non linéaires"	31
Propriétés de symétrie	32
c - Mélange d'ondes	33
Interactions à 1 onde : génération du second harmonique	34
Interactions à 2 ondes : généralisation des processus du second ordre	36
d - Accord de phase	37
Types d'accord	38
Acceptance angulaire	40
Accord de phase non critique	43
2 – Efficacité non linéaire des borates (relation structure propriété)	45
3 - Angles d'accords de phase pour la Génération des Second et Troisième Harmoniques (GSH et GTH)	49
a - Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GSH	50
b - Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GTH	52
c - Détermination des domaines de longueurs d'onde accessibles en accord de phase non critique	52

4 - Evaluation du tenseur d_{eff} pour la prévision de l'efficacité non linéaire des matériaux	53
a - Présentation du tenseur	53
b - Calculs des coefficients non linéaires effectifs, d_{eff}	55
C- Conclusion du chapitre 1	58
Références bibliographiques (chapitre 1)	60

Chapitre 2 : Recherche et synthèse de nouvelles compositions

A- Critères de sélection de nouveaux matériaux LnCOB	65
1 - Substitution cationique modifiant la densité électronique	68
2 - Substitution cationique introduisant de nouvelles polarisations (paire d'électrons libres)	69
B- Substitution des alcalino-terreux (du calcium par le strontium)	71
1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	71
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	71
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	72
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	75
d - Domaine d'existence des phases	77
C- Substitution de la terre rare	78
1 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	78
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	78
b - Caractérisation et diffraction des Rayons X sur poudre	78
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	81
2 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	82
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	82
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	82
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	85
3 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	86
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	86
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	86
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	88
d - Domaine d'existence des phases	89
D- Insertion d'ions disposant de paires d'électrons libres	89
1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	89
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	89
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	90
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	92

d - Domaine d'existence des phases	93
2 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	94
a – Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	94
b - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	96
c - Domaine d'existence des phases	96
3- Cas du $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	97
a – Essais de synthèse par la voie "classique"	97
b – Essais de synthèse à partir de produits intermédiaires	99
E- Conclusion du chapitre 2	102
Références bibliographiques (chapitre 2)	103

Chapitre 3 : Cristallogenèse et sélection des matériaux

A- Etude de faisabilité	107
1 – Méthode d'élaboration et de caractérisation	107
a – Méthode de la fusion de zone	108
Conditions de tirage	109
b – Méthode de tirage Czochralski	110
Principe d'élaboration des monocristaux	110
Principaux paramètres de tirage	112
c - Analyse élémentaire par la méthode ICP-AES	115
d - Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse par Dispersion d'énergie des rayons X	115
2 – Croissance cristalline de la solution solide $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	117
a – Caractérisation des phases formées par la méthode de la fusion de zone	117
b – Méthode de tirage Czochralski pour $(\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	119
3 – Croissance cristalline des solutions solides $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	122
a – Cristallogenèse par la méthode de la fusion de zone	122
Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	123
Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	124
Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	125
b – Elaboration des monocristaux par la méthode de tirage Czochralski	125
Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	125
Cas du cristal $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}(\text{BO}_3)_3$	132
Cas du cristal $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}(\text{BO}_3)_3$	134
4 – Croissance cristalline des solutions solides $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$	135

a – Caractérisation des cristaux obtenus par méthode de la fusion de zone des deux solutions solides	135
b – Elaboration d'un monocristal $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}(\text{BO}_3)_3$ par la méthode Czochralski	139
B- Choix et caractérisation des compositions $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ pour l'accord de phase non critique de longueurs d'onde laser spécifiques	141
1 – Cas du YAG : Nd^{3+}	143
a – Conversion de fréquence de l'émission laser à 1064 nm par la transition $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$	143
Mesure d'indices de réfraction	143
Calculs des angles d'accord de phase (GSH et GTH, en type I et II)	145
Mesures d'acceptance angulaire en GSH type II en APNC	147
Mesures des longueurs d'ondes converties en accord de phase non critique	149
Evaluation de la stœchiométrie ajustée pour la GSH type II en APNC à 1064 nm	152
Evaluation de la stœchiométrie ajustée pour la GTH type I en APNC à 1064 nm	153
b - Emission laser à 946 nm par la transition $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$	154
2 – Cas de l'ASL : Nd^{3+} pour la conversion de fréquence à 900 nm	156
3 – Cas du YAP : Nd^{3+} pour la conversion de fréquence à 930 nm	157
Mesure d'acceptance angulaire en GSH type I	158
C- Conclusion du chapitre 3	159
Références bibliographiques (chapitre 3)	161

Chapitre 4 : Propriétés optiques et génération du second harmonique en accord de phase non critique des cristaux lasers de YAG et ASL dopés au néodyme

A- Cas de l'émission laser du YAG:Nd^{3+} à 946 nm	165
1- Rappel des propriétés spectroscopiques du néodyme dans le YAG	165
a – Quelques rappels sur le néodyme	166
b – Emission	168
2- Test laser à 946 nm en continu par pompage par un laser Saphir : Titane	170
3- Etude comparative de doublage de fréquence intracavité	172
a - Etude des propriétés ONL des cristaux choisis	172
Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I	173
b - Tests de doublage de fréquence intracavité	175
B- Etude de l'ASL	178
1– Rappel – généralités	180
a – Structure des magnétoplombites et comportement à la fusion	180
b – Propriétés d'usage	181

Indices de réfraction	181
Conductivité thermique	181
Microdureté	182
2 – Propriétés optiques	182
a – Spectroscopie d'absorption de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	183
Absorption à 300 K en lumière polarisée (sections efficaces)	183
Absorption à basse température (10 K)	184
b - Spectroscopie d'émission	185
Emission à température ambiante (300K) de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (section efficace)	185
Emission à basse température (10K) et diagramme des niveaux d'énergie	186
Rappels des analyses de Judd-Ofelt et temps de vie radiatif	188
3 – Etude de l'émission en fonction du taux de dopage en Nd³⁺	189
a - Tests laser à 900 nm	189
b – Influence de la concentration en néodyme sur l'émission laser à 900 nm	191
Tests laser sur le cristal $Sr_{0.6}Nd_{0.05}La_{0.35}Mg_{0.4}Al_{11.6}O_{19}$	192
Tests laser sur le cristal $Sr_{0.7}Nd_{0.05}La_{0.25}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$	193
4 - Etude comparative de doublage de fréquence intracavité à 900 nm	194
a - Etude des propriétés ONL des cristaux choisis	194
Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I	195
C- Conclusion du chapitre 4	197
Références bibliographiques (chapitre 4)	199
 <i>Conclusion et perspectives</i>	 201
Références bibliographiques (Conclusions et perspectives)	207

Annexes

Annexe 1 : Diagrammes de phases PbO-B₂O₃ et PbO-Gd₂O₃	A-1
Annexe 2 : Diffraction des rayons X sur monocristal	A-2
Annexe 3 : Evaluation de l'efficacité de doublage de fréquence par la méthode de Kurtz	A-3
Annexe 5 : Méthode d'affinement structural Rietveld	A-5
Annexe 4 : Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation	A-7

Introduction

Depuis la mise en évidence de l'effet laser dans le rubis en 1960^[1], la recherche et le développement dans le domaine des lasers n'ont cessé d'explorer de nouvelles applications. Ainsi, les lasers sont de plus en plus présents dans la vie courante (disques compacts, DVD (Digital Video Display)), au niveau de la recherche, de l'industrie (usinage, photolithographie), des télécommunications, de l'armée (téléométrie, détecteur de polluants) ou de la médecine (chirurgie, imagerie).

Hors diodes lasers, le marché des lasers se partage essentiellement entre les lasers à gaz (CO₂, Argon, Hélium, *etc.*) occupant les deux tiers de ce marché et les lasers solides pompés par diodes ou par lampe pour les 1/5^{ème} ^[2]. Ces derniers sont plus recherchés de part leurs multiples avantages.

Le développement des diodes laser (2/3 du marché global^[2]) et leur disponibilité à des prix compétitifs ont favorisé l'émergence des lasers solides pompés par diodes. Depuis une dizaine d'années, l'émergence des lasers solides s'est concrétisée par le changement des procédés de pompage par diode laser (longitudinaux et non transversaux) rendant les systèmes laser de plus en plus compacts. D'autre part, ces dispositifs lasers possèdent un meilleur rendement optique/ électrique. Les principaux domaines d'application des lasers solides pompés par diode restent centrés sur l'instrumentation industrielle et la santé (photothérapie, diagnostics médicaux, *etc.*), qui représentent les deux plus grandes parts du marché mondial.

Pour satisfaire l'ensemble de ces besoins, la plage spectrale des lasers doit s'étendre de l'ultraviolet à l'infrarouge. Cependant, les lasers solides sont limités dans leur extension notamment vers les longueurs d'onde visibles. En effet, très peu de lasers solides commerciaux émettent dans le visible, tels que le LiSAF : Cr³⁺ (LiSrAlF₆ : Cr³⁺) ou le saphir dopé au titane, accordable sur une centaine de nanomètres.

Depuis une vingtaine d'années, l'émission laser dans le visible, dans le cas des lasers solides, est le plus souvent généré à l'aide d'un système constitué d'un laser solide associé à un cristal aux propriétés non linéaires (parfois la réunion de ces deux solides en un seul...). Les propriétés d'optique non linéaire vont permettre la conversion de la fréquence émise par le premier cristal. Plusieurs matériaux non linéaires ont été découverts et développés pour la conversion de fréquence, tels que KTP (KTiOPO₄), LBO (LiB₃O₅), β-BBO (β-BaB₂O₄), KNbO₃, *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,
- 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 : Nd³⁺ (Y₃Al₅O₁₂ : Nd³⁺).

Depuis la découverte au laboratoire des propriétés d'optique non linéaire de la famille des oxoborates de terre rare et de calcium Ca₄LnO(BO₃)₃ (avec Ln = Gd, 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.

La substitution cationique partielle ou totale de ces composés pourrait conduire à la modification de certaines propriétés liées à leur non-linéarité. En effet, après avoir exploré diverses solutions pour l'émission laser bleue ou verte, 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 Ca₄M_{1-x}M'_xO(BO₃)₃ (M et M' = Gd, Y, La, Bi) et (Ca_{1-x}Sr_x)₄GdO(BO₃)₃. Nous avons donc fait le choix d'exploiter cette grande variété de composition 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 les matrices laser dopées au néodyme, telles que :

- le YAG : Nd³⁺, émettant à 1064 et 946 nm,
- le YAP : Nd³⁺ (YAlO₃ : Nd³⁺), pour son effet laser à 930 nm,
- l'ASL : Nd³⁺ (Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉), produisant une émission laser à 900 nm.

Le premier chapitre sera consacré à un rappel général sur la structure et les propriétés d'usage des oxoborates GdCOB et YCOB. 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 second 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, ce qui faciliterait *l'orientation des cristaux,* augmenterait l'acceptance angulaire de ces matériaux et diminuerait la divergence du faisceau incident dans les cristaux.

La synthèse de ces matrices sera tout d'abord réalisée sous forme pulvérulente. Leurs caractérisations nous permettra d'évaluer l'existence des solutions solides envisagées.

Dans le troisième chapitre, la faisabilité de la cristallogénèse de l'ensemble de ces matrices non linéaires sera testée à travers deux méthodes de tirage : la technique de la fusion de zone par four à concentration de rayonnement et la méthode de tirage Czochralski. Nous exposerons l'ensemble des caractérisations auxquelles nous avons eu recours pour juger de la qualité et des propriétés de nos cristaux. Les premières mesures d'indices de réfraction confirmeront une méthode de calcul développée pour évaluer les compositions optimales au sein de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ permettant d'assurer un accord de phase non critique selon la longueur d'onde désirée. Nous mettrons ainsi en évidence différents systèmes intéressants basés sur des matériaux laser déjà commercialisés associés à nos nouvelles matrices non linéaires.

Enfin, le chapitre 4 montrera comment les compositions choisies peuvent permettre la conversion de fréquence en accord de phase non critique de l'émission laser infrarouge (transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) de l'ion Nd^{3+} dans les matrices YAG et ASL en rayonnement bleu.

Références bibliographiques (Introduction)

^[1] T. H. Maiman

"Stimulated optical radiation in ruby."

Nature **187**, 493-494 (1960)

^[2] K. Kincade, S. G. Anderson

"Laser marketplace 2002 : Review and forecast-Part I : Nondiode lasers."

Laser Focus World, PennWell **38**(1), 81-106 (2002)

Chapitre 1 : Rappels et Généralités

A- Caractéristiques physiques et structurales des matrices LnCOB	13
1 – Caractéristiques structurales des cristaux LnCOB	13
a - Description structurale	13
b - Quelques propriétés d'optique cristalline	17
Groupe (I) : cristaux isotropes	19
Groupe (II) : cristaux uniaxes	19
Groupe (III) : cristaux biaxes	20
2 - Propriétés physiques	22
a - Comportement à la fusion : état de l'art	22
b - Propriétés thermiques	25
Dilatation thermique	26
Conductivité thermique	26
c - Domaine de transparence du matériau	27
B- Propriétés non linéaires	27
1 - Rappels d'Optique Non Linéaire (ONL)	28
a - Polarisation "non linéaire"	29
b - Susceptibilités "non linéaires"	31
Propriétés de symétrie	32
c - Mélange d'ondes	33
Interactions à 1 onde : génération du second harmonique	34
Interactions à 2 ondes : généralisation des processus du second ordre	36
d - Accord de phase	37
Types d'accord	38
Acceptance angulaire	40
Accord de phase non critique	43
2 – Efficacité non linéaire des borates (relation structure / propriété)	45
3 - Angles d'accords de phase pour la Génération des Second et Troisième Harmoniques (GSH et GTH)	49
a - Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GSH	50
b - Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GTH	52
c - Détermination des domaines de longueurs d'onde accessibles en accord de phase non critique	52
4 - Evaluation du tenseur d_{ijk} pour la prévision de l'efficacité non linéaire des matériaux	53
a - Présentation du tenseur	53

b - Calculs des coefficients non linéaires effectifs, d_{eff}	55
C- Conclusion du chapitre 1	58
Références bibliographiques (chapitre 1)	60

Ce premier chapitre dresse l'état de l'art des propriétés des oxoborates de calcium et de terre rare et fait un rappel général, non exhaustif, sur l'optique non linéaire.

Dans un premier temps, nous rappellerons la nature de ces matrices étudiées au laboratoire depuis quelques années, en insistant sur leur description structurale et leurs propriétés physiques, telles que le comportement à la fusion, les dilatations et conductivités thermiques et le domaine de transparence. Les propriétés d'optique cristalline seront également abordées, dans la mesure où elles sont largement utilisées pour l'orientation des cristaux.

Dans un deuxième temps, nous exposerons les propriétés non linéaires de ces matériaux en nous appuyant sur les notions essentielles d'optique non linéaire, permettant de situer les cristaux de $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ parmi les autres cristaux non linéaires usuels.

Nous donnerons quelques pistes sur les intérêts de l'orientation de ce sujet de thèse, développés dans le chapitre suivant.

A - Caractéristiques physiques et structurales des matrices LnCOB

Les propriétés générales des matrices GdCOB et YCOB ont largement été étudiées et exploitées par différentes équipes de recherche depuis leur mise en lumière en 1992. Nous exposerons ici les caractéristiques structurales de ces matrices, puis la méthode d'orientation optique de ces cristaux biaxes et enfin un récapitulatif de leurs propriétés physiques.

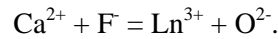
1 – Caractéristiques structurales des cristaux LnCOB

En 1991, Khamaganova *et al.*^[1] ont synthétisé involontairement le premier oxoborate $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ (appelé LnCOB, suivant la terre rare Ln introduite) avec du samarium. Par la suite, des monocristaux contenant Sm, Gd, Tb ou Lu ont été élaborés en flux de PbO, en mélangeant l'oxyde de terre rare et l'oxyde de bore (ou l'acide orthoborique)^[2]. Rapidement, une autre voie de synthèse de ces phases est envisagée : la réaction à l'état solide. Le mélange stœchiométrique de carbonate de calcium et des oxydes de terre rare et de bore est fritté sous air à 1100°C. Le maintien en température pendant quelques jours suivi d'un refroidissement à $-220^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de cette poudre conduit à de petits monocristaux^[3]. Actuellement, la croissance cristalline par les méthodes de tirage vertical de Czochralski^[4,5] ou, dans une moindre mesure, celle de Bridgman^[6,7] est relativement connue et maîtrisée.

a - Description structurale

La structure type des oxoborates LnCOB dérive de celle de la fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (centrosymétrique) et de celle du fluoroborate $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (non centrosymétrique)^[3]. En effet, le

passage de ce dernier composé aux LnCOB peut être considéré comme une substitution des ions Ca^{2+} et F^- par Ln^{3+} et O^{2-} respectivement :



La parenté des oxoborates LnCOB et du fluoroborate avec la fluoroapatite s'explique par une substitution des groupements phosphates par des groupements borates.

Le groupe d'espace des LnCOB est monoclinique et non centrosymétrique, Cm (Z=2). Les paramètres de maille suivent la relation :

$$b > a \left(\sim \frac{b}{2} \right) > c.$$

Plus précisément, les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau 1 pour GdCOB et YCOB^[8]. Ces valeurs ont été obtenues à partir des diffractogrammes indexés de monocristaux broyés (Fig. 1 et 2).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
GdCOB	8.0967(4)	16.0174(7)	3.5584(1)	101.265(4)	452.6(4)
YCOB	8.0770(3)	16.0194(5)	3.5308(1)	101.167(4)	448.1(4)

Tab. 1 – Paramètres de maille des monocristaux GdCOB et YCOB^[8].

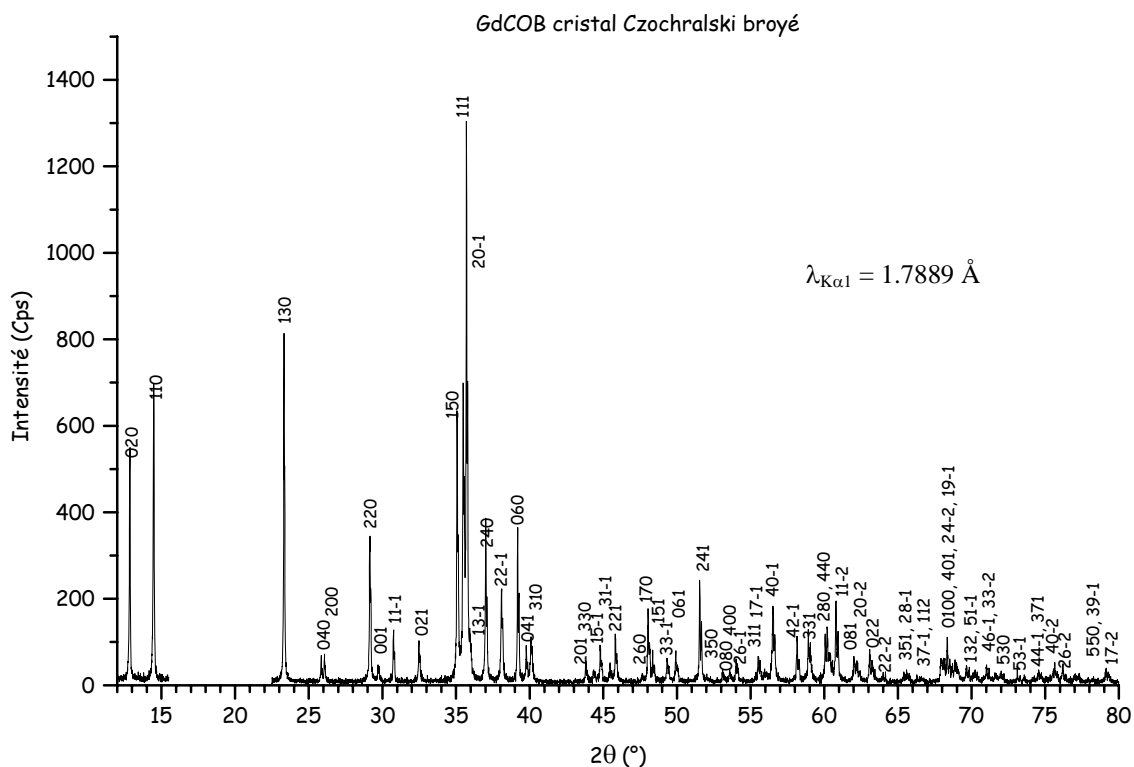


Fig. 1 – Diagramme de diffraction des rayons X d'un monocristal de GdCOB broyé^[8].

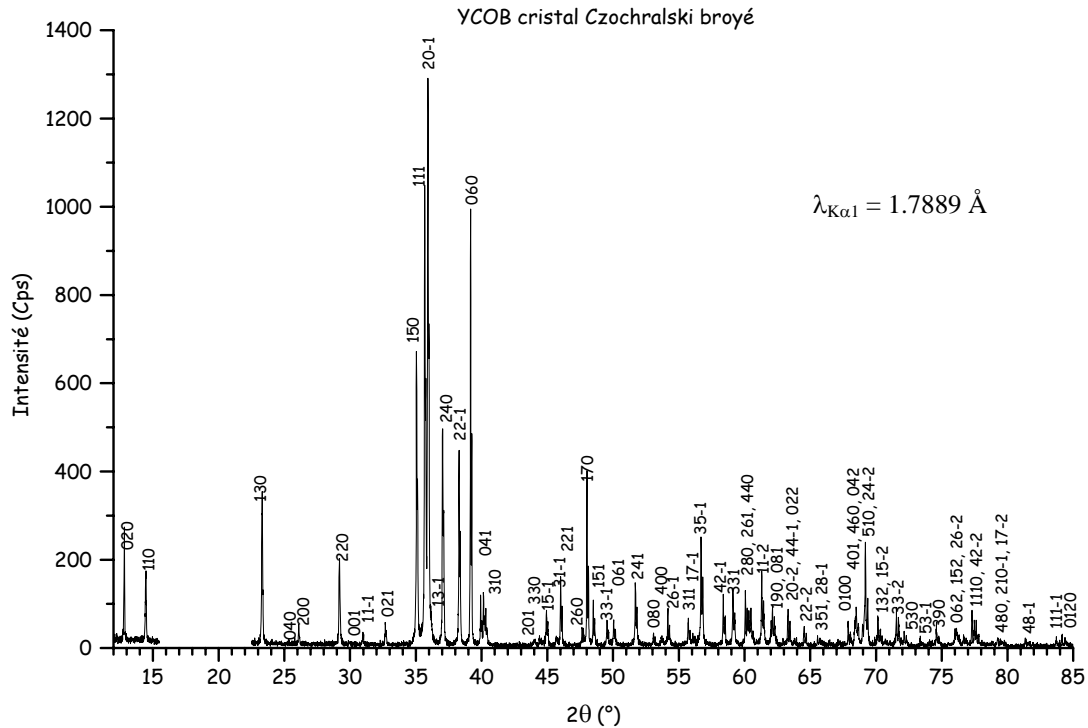


Fig. 2 – Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de YCOB (monocristal broyé)^[8].

La maille cristalline LnCOB contient un miroir m , perpendiculaire à l'axe \vec{b} , dans lequel se trouvent les sites octaédriques Ln^{3+} (un seul type de site cristallographique de symétrie ponctuelle Cs). Les ions Ca^{2+} occupent deux sites octaédriques différents : Ca(1) et Ca(2). Ce dernier se distingue par deux liaisons Ca-O supplémentaires, plus longues, ce qui lui confère une coordinence "effective" 6+2.

Des défauts d'anti-site se produisent souvent entre les ions Ca^{2+} et Ln^{3+} , ce qui a pour effet d'accroître la distorsion des polyèdres de coordination. Ainsi, les premières études structurales sur les phases GdCOB et YCOB^[2] ont montré l'existence d'un léger désordre d'occupation entre les sites du calcium et de la terre rare. Ce phénomène est plus accentué lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue.

F. Mougel^[8] a décrit les particularités de cette maille (Fig. 3 et Tab. 2, 3) :

- les atomes d'oxygène, n'appartenant à aucun groupement borate, forment les deux plus courtes liaisons Ln-O. Celles-ci se développent parallèlement aux plans (010), contenant les directions \vec{a} et \vec{c} . Ceci explique pourquoi ces paramètres sont plus sensibles au rayon ionique des terres rares que le paramètre b .

- les ions Ln^{3+} sont alignés le long de l'axe \vec{c} , où la plus courte distance entre lanthanides Ln-Ln est égale au paramètre c ($\sim 3.5 \text{ \AA}$). Chaque chaîne ainsi formée est séparée d'une distance de $\frac{b}{2}$.

Les transferts d'énergie sont unidimensionnels au sein d'une même chaîne^[4].

- les liaisons entre cations sont assurées par un atome d'oxygène appartenant ou non aux groupements borates. Les entités triangulaires $[\text{BO}_3]^{3-}$ sont ainsi isolées entre elles dans la matrice. Elles forment des "chaînes" zigzag suivant l'axe b (Fig. 3).

- le désordre statistique d'occupation des sites (du gadolinium par le calcium) dans les cristaux obtenus par la méthode Czochralski reste inférieur à 3%, contre 14% par la méthode de croissance par flux^[2].

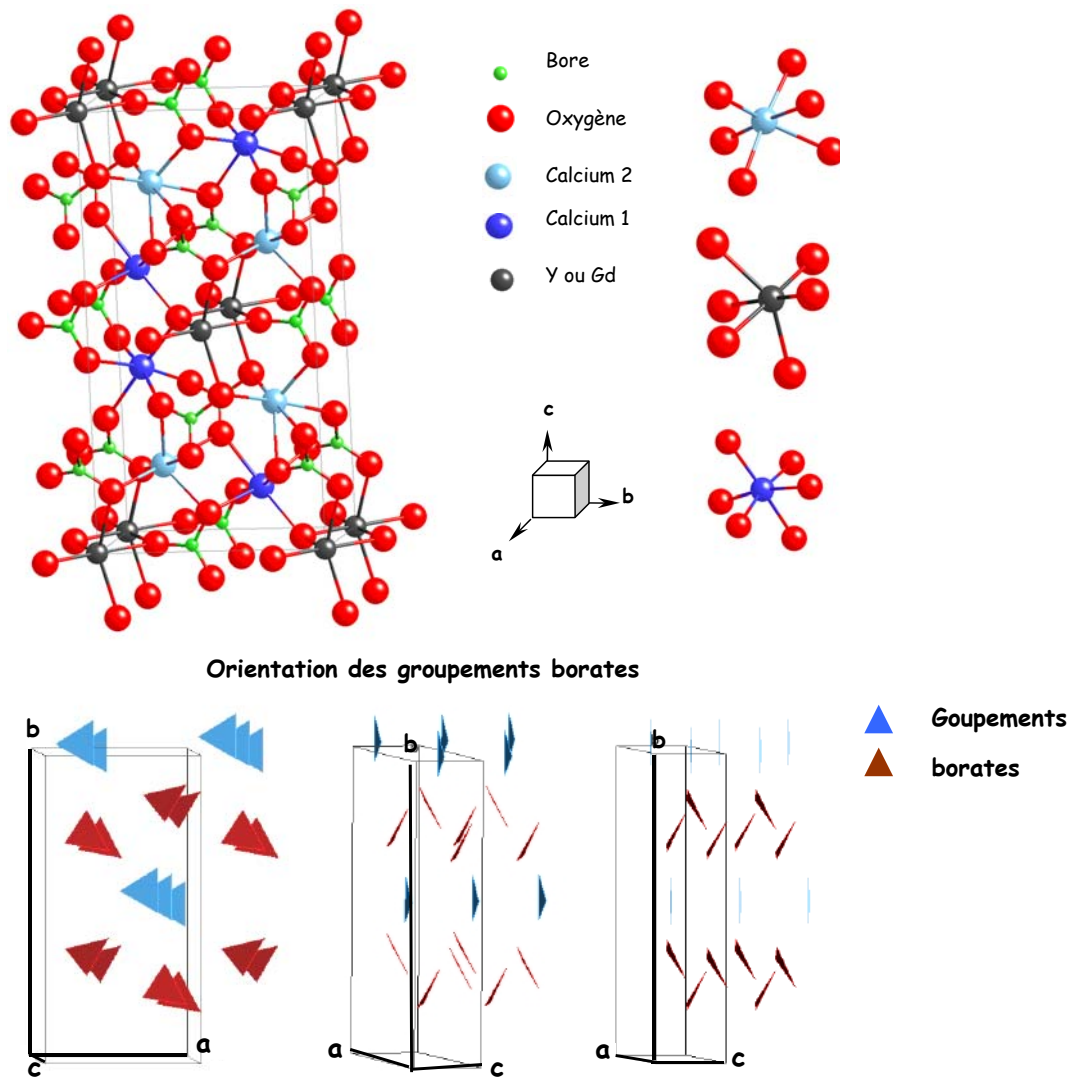


Fig. 3 – Schéma de la structure LnCOB ($\text{Ln} = \text{Gd}$ ou Y), des sites cationiques et des groupements borates.

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) : 2.994(2)

Tab. 2 – Distances cation – oxygène (Å) dans le $\text{GdCOB}^{[8]}$.

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

Tab. 3 – Distances cation – oxygène (Å) dans le YCOB^[8].

b - Quelques propriétés d'optique cristalline

L'emploi des cristaux LnCOB en optique non linéaire nécessite une orientation cristalline particulière, comme nous le verrons plus loin (§B). 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 LnCOB étudiés sont de nature biaxe.

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, ...).
- **les cristaux transparents**, qui peuvent être orientés par diffraction des rayons X ou en utilisant une méthode optique, *i.e.* des phénomènes interférentiels. Dans ce dernier cas, trois groupes de cristaux sont à distinguer : les isotropes et les 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.

Pour comprendre cette méthode d'orientation, nous allons développer plus avant les notions de cristal "uniaxe" et "biaxe".

L'anisotropie électrique du milieu rend les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes^[9]. 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) (Fig. 4).

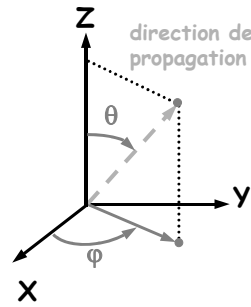


Fig. 4 – Définition du repère cristallographique X, Y, Z et des angles associés.

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. 34), quadratique en n^2 . Cette dernière associe à chaque direction de propagation \mathcal{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 (Fig. 5).

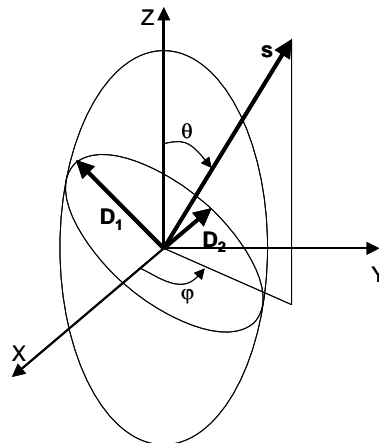


Fig. 5 – Repère cristallographique et ellipsoïde des indices d'un milieu anisotrope.

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

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

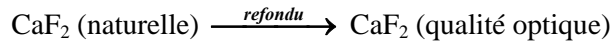
Le plan normal à \mathcal{S} passant par l'origine de l'ellipsoïde coupe ce dernier suivant une ellipse dont les demi-axes donnent les directions de vibration de \mathcal{D} , ainsi que les vitesses de propagation correspondantes. Ces deux demi-axes, orthogonaux entre eux et avec la direction de propagation, 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 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 ($\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \epsilon$).

Remarque : Des contraintes thermomécaniques peuvent conduire à une biréfringence artificielle.



D'autre part en se plaçant dans l'ultraviolet du vide, des cristaux cubiques tels que la fluorine sont faiblement biréfringent à l'état naturel.

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 montre que les surfaces d'indices 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 (Fig. 6).

Les systèmes cristallins permettant 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).

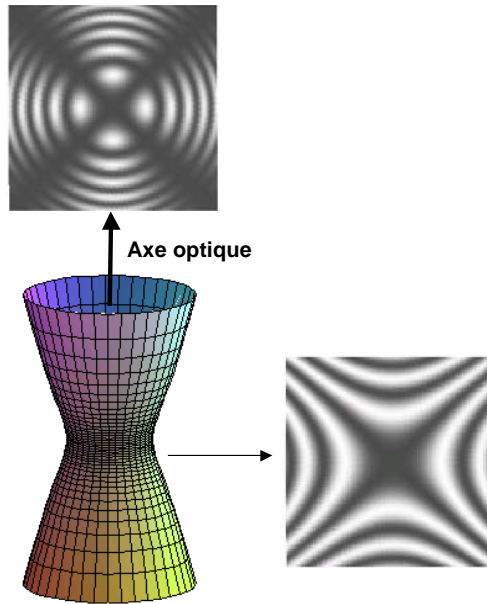


Fig. 6 – Surface d'égalité de phase et figures d'interférences pour un milieu uniaxe. (En haut: vue perpendiculaire à l'axe optique; à droite: vue "parallèle" à cet axe)^[10].

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.* $n_o < n_e$,
- *négative*, si n_g est perpendiculaire à l'axe optique, *i.e.* $n_o > n_e$.

Groupe (III) : cristaux biaxes

Ces cristaux possèdent deux axes optiques et **trois indices optiques distincts** ($n_g > n_m > n_p$) . L'ellipsoïde d'indices n'est plus de révolution. 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 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.

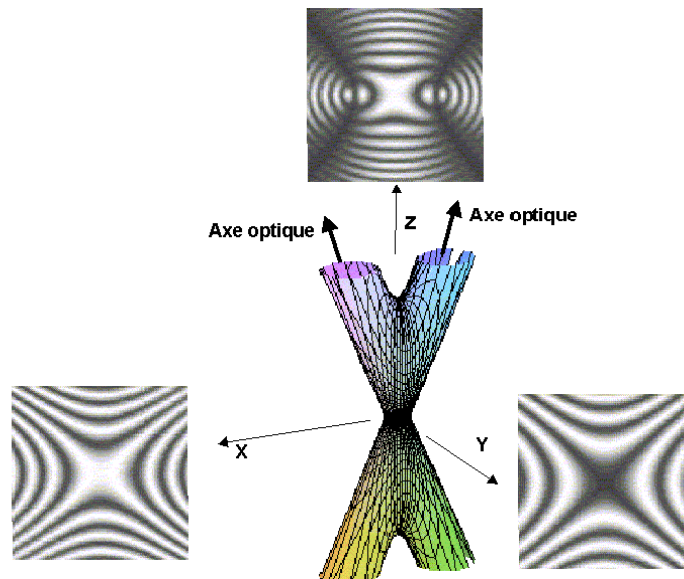


Fig. 7 – Surface d'égalité de phase et figures d'interférences pour un milieu biaxe. (En haut: vue perpendiculaire à l'axe Z; à gauche et à droite : vue perpendiculaire aux axes X et Y)^[10].

A l'aide de la technique conoscopique, Mmes Jacquet et Lenain* ont établi que les cristaux LnCOB sont biaxes négatifs (groupe (III)). L'orientation relative des repères cristallographiques (a , b , c) et cristallographiques (X , Y , Z) est précisée Fig. 8.

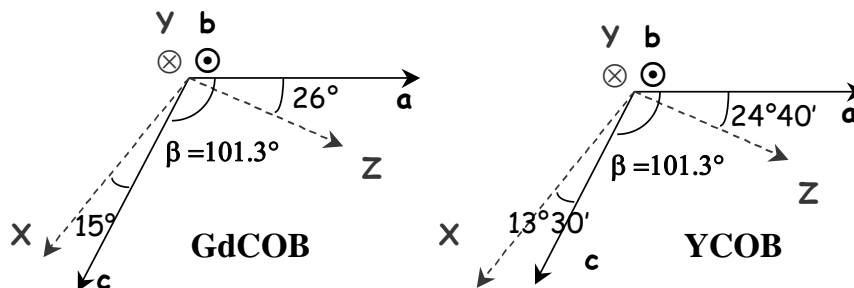


Fig. 8 – Orientation relative des trièdres cristallographiques et cristallographiques au sein des matrices GdCOB et YCOB^[8].

* de l'Atelier d'Optique Cristalline du Laboratoire d'Optique des Solides (UMR 7601) où tous nos cristaux ont été orientés, taillés et polis.

2 - Propriétés physiques

a - Comportement à la fusion : état de l'art

En 1992, R. Norrestam *et al.*^[3] ont affirmé que l'ensemble des matrices LnCOB (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Er ou Y), étudiées par analyse thermique différentielle (ATD), possédaient une fusion congruente. F. Mougel^[8] a retrouvé ce même comportement pour les cristaux de **GdCOB** : en réalisant divers cycles de montée et de descente en température, seuls un pic de fusion et un de cristallisation sont observés. **La température de fusion** de ce matériau est de $1480 \pm 10^\circ\text{C}$.

Cependant, dans le cas de **YCOB**, la même étude a montré que la **fusion n'était pas congruente**, contrairement à l'annonce de R. Norrestam *et al.*^[3]. Après fusion du matériau, plusieurs phénomènes thermiques sont constatés par ATD. Différentes hypothèses ont été avancées : la présence de phases parasites suite à une décomposition lors de la fusion^[8,11] ou la formation de surstructures^[12]. Hypothèse, que nous avons exclue par diffraction des rayons X, car aucune raie de surstructure n'apparaît aux bas angles sur un composé YCOB fondu puis trempé dans l'eau à partir de 1550°C (Fig. 9). Ainsi, cet effet même s'il existait au départ, le traitement thermique n'en est pas la cause. Or, l'instabilité identifiée est rencontrée après de nouveaux passages à la fusion, comme décrit ci-dessous.

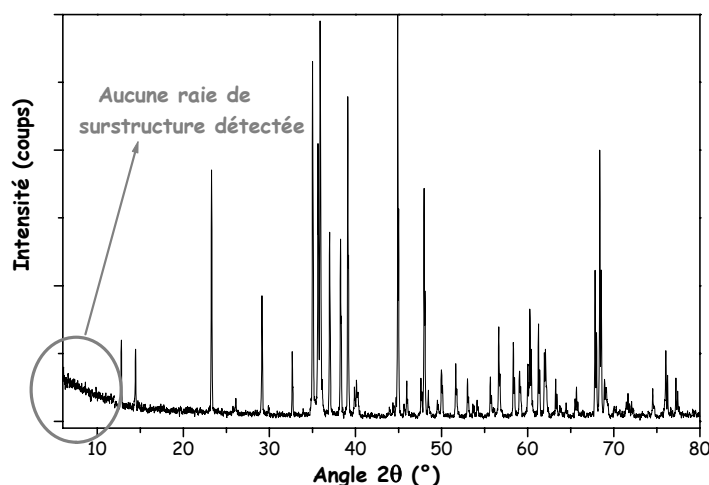


Fig.9 – Diffraction des rayons X d'un composé YCOB fondu et trempé à la température ambiante.

G. M. Kuz'micheva *et al.*^[12] ont suggéré quant à eux que la structure n'était pas stable. Après un affinement structural, ces chercheurs optent pour la présence de lacunes d'oxygène sur le site O(3), tel que $(\text{Y}_{0.792}\text{Ca}_{0.208})(\text{Ca}_{0.938}\text{Y}_{0.062})_2\text{Ca}_2\text{O}_{0.96}[\]_{0.04}(\text{BO}_3)_3$. Cette lacune liée à un polyèdre du bore diminuerait la rigidité de celui-ci. Par conséquent, la stabilité structurale serait moins importante.

Les premiers cristaux de YCOB, *a priori* purs, synthétisés au laboratoire par la méthode de tirage vertical de Czochralski^[13] présentaient deux pics à la solidification en ATD. Leurs têtes (*i.e.* les débuts de croissance) étaient composées d'une phase orangée d'oxyde d'yttrium. Ces précipités

éliminés, F. Mougel^[8] a démontré que l'excès de bore (10 à 15% mol.) atténuait le deuxième pic identifié par ATD. Cependant, trop important, cet excès empêche rapidement la formation de la phase isostructurale des LnCOB. Des composés présentant différents écarts à la stoechiométrie par rapport à YCOB ($\pm 5\%$ mol. dans le diagramme ternaire $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) ont également été étudiés. Aucun n'était congruent. S'il existe une composition à fusion congruente, celle-ci se situerait plutôt vers un point du diagramme ternaire contenant un défaut en yttrium et en calcium, et un excès en bore.

A partir d'un composé YCOB fritté, ne présentant aucune phase parasite détectée par diffraction des rayons X, A. Aron^[11] a observé au cours de plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement :

- un seul pic lors de la première fusion,
- plusieurs pics (~ 3) pour l'ensemble des chauffages suivants,
- plusieurs pics (~ 4) pour tous les refroidissements.

A. Aron^[11] a identifié les phases apparues en fonction de la température comme suit (Fig. 10) :

- *au chauffage* : YCOB fond autour de 1500°C . Vers 1200°C , la fusion de la phase parasite appelée B se produit, et vers $1415\text{-}1440^\circ\text{C}$, celle des phases parasites notées A (pics de plus en plus marqués au cours des cycles).
- *au refroidissement* : les solidifications de YCOB, des phases parasites A ont lieu aux alentours de 1300°C et celle de la phase parasite B vers 1100°C .

Or, la littérature montre qu'au moins deux composés sont susceptibles de correspondre à ces phases parasites. Les oxydes de bore et de calcium, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et CaB_2O_4 , dont les fusions se produisent vers 1479°C et 1150°C respectivement, sont souvent identifiés lorsque la réaction à l'état solide des LnCOB n'est pas correctement achevée. Le premier correspondrait aux phases A et l'autre aux phases B (Fig. 10).

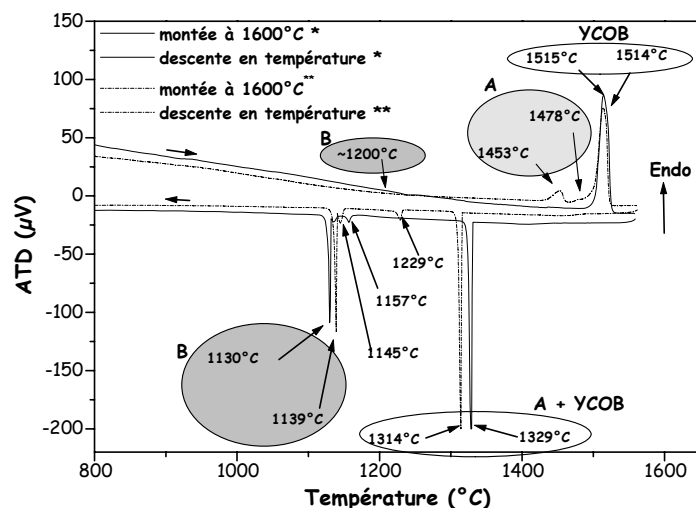


Fig.10 - ATD sur monocristal* et sur fritté** YCOB.

Toutefois, ces études ont été menées sur de faibles quantités de poudre. D'autre part, elles ont été conduites dans de petits creusets de platine que l'extraction du produit final détériorerait. La reproduction de ces résultats, à plus grande échelle (*i.e.* quelques dizaines de grammes) et dans les mêmes conditions que celles des essais d'ATD, est devenue nécessaire.

A partir de tels frittés, A. Aron^[11] a obtenu, après un palier à 1530°C pendant 10h et pour les mêmes conditions de refroidissement que celles du four de l'ATD, la phase YCOB accompagnée de la phase dite A et de traces d'oxyde d'yttrium (dont la fusion vers 2000°C n'est pas accessible par ATD). En ralentissant la vitesse de refroidissement, au moins une phase s'ajoute à la décomposition depuis la fusion déjà décrite. Cette décomposition serait limitée cinétiquement.

Nous avons alors effectué différents essais sur des phases YCOB obtenues par trempe à partir de l'état fondu, sur des quantités semblables, et sur des monocristaux. Concernant les produits trempés, l'objectif premier était de "figer" le ou les phases parasites obtenues à la fusion. Un traitement par ATD jusqu'à 1450°C, comportant un cycle de chauffage et de refroidissement, ne démontre aucune variation du potentiel : aucune phase parasite n'est détectée comme le démontrait la diffraction des rayons X (Fig. 9). Ces essais restaient insuffisants face à notre objectif.

Sur monocristal, nous avons constaté, dans tous les cas, l'apparition d'une décomposition globale après un passage par la fusion. D'autre part, le fritté adopte le même comportement que le cristal (dès la solidification) après une première fusion : la phase YCOB ne semble pas très "stable".

Les figures 11 puis 12 et 13 confirment la formation des phases parasites B et A respectivement.

La phase B n'est détectée que lorsque le cristal broyé a déjà été soumis à la fusion (Fig. 11). Le point de fusion de cette phase est repéré vers 1260°C et sa recristallisation intervient entre 1175°C et 1200°C (en fonction de la cinétique du refroidissement).

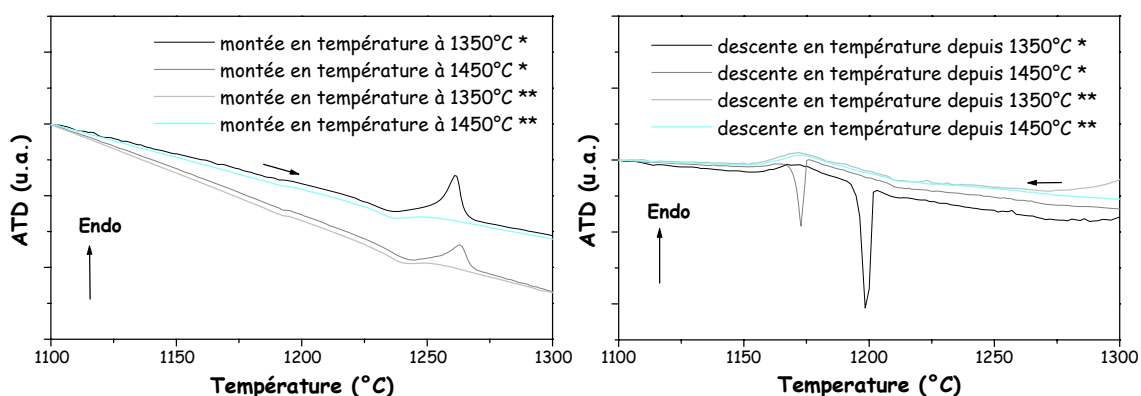


Fig. 11 – ATD sur monocristal YCOB (à gauche : le chauffage et à droite : le refroidissement) (*: passé par une fusion; **: sans passage par la fusion).

La figure 12 confirme bien que sans passage par la fusion du cristal, les phénomènes thermiques associés aux phases A et B sont quasi inexistantes. La décomposition n'est vraiment effective qu'après avoir procédé à une fusion de la phase YCOB.

La phase A garde les mêmes caractéristiques que celles données par A. Aron^[11] : la fusion et la solidification sont très proches de celles de l'oxoborate YCOB. La figure 12 confirme les points de fusion et de solidification déterminés pour l'ensemble des phases.

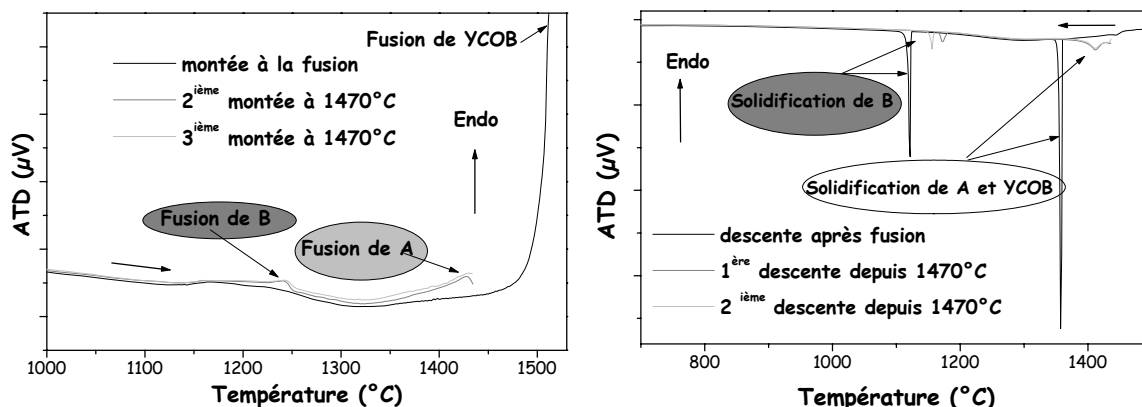


Fig. 12 – ATD sur monocristal YCOB.

La figure 13 résume les analyses réalisées sur ce même cristal YCOB sans passage par la fusion : aucun pic n'est visible, comme pour le produit fondu puis trempé. Donc, la phase YCOB ne semble pas stable "thermiquement", *i.e.* elle ne supporte pas de passage à la fusion après une première cristallisation, témoin de sa fusion non congruente.

En portant ce composé cristallisé à la fusion, sa décomposition en borates de calcium et en une phase appauvrie en bore et en calcium est inévitable.

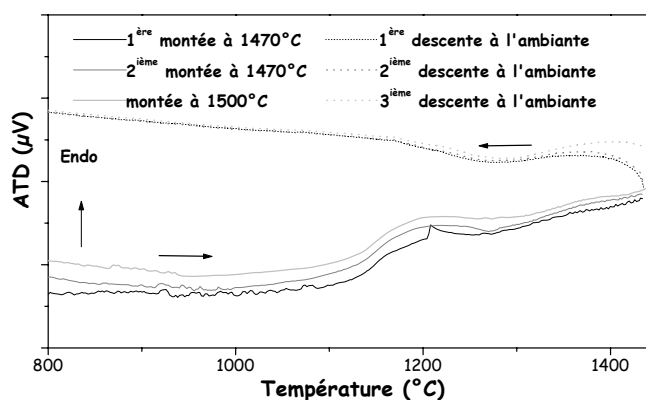


Fig. 13 – ATD sur monocristal YCOB sans passage par la fusion.

b - Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des cristaux peuvent être des critères déterminants pour les applications d'optique non linéaire dans des systèmes laser de haute énergie. De faibles chaleurs spécifiques et conductivités thermiques ou de forts coefficients de dilatation thermique créent, lors de

l'absorption du faisceau laser, des gradients thermiques au sein du cristal. Ceci peut entraîner une variation des indices de réfraction et un déphasage avec le faisceau laser incident, ou une fracturation de l'échantillon. D'autre part, ces propriétés entrent en jeu lors de la cristallogenèse. En effet, les contraintes thermiques peuvent induire des dislocations ou des fissures lors de la croissance ou du refroidissement du cristal.

Dilatation thermique

La dilatation thermique des deux matrices "mères" GdCOB et YCOB, élaborées par la méthode Czochralski, a été évaluée par F. Mougel^[8] à l'aide de deux méthodes : la dilatométrie sur monocristal de GdCOB et la diffraction des rayons X en température pour l'une et l'autre des matrices. L'évolution des trois paramètres de maille *a*, *b* et *c* en fonction de la température est résumée dans le tableau 4. J. Luo *et al.*^[14] ont également étudié cette propriété sur des cristaux YCOB, obtenus par la méthode de croissance de Bridgman, par calorimétrie et par des mesures thermomécaniques (Tab. 4).

	$\alpha_a (\times 10^6 \text{ K}^{-1})$	$\alpha_b (\times 10^6 \text{ K}^{-1})$	$\alpha_c (\times 10^6 \text{ K}^{-1})$
GdCOB	(1) 11.1 (T<860°C)	8.3 (T<860°C)	15.0 (T<860°C)
	17.0 (T>860°C)	13.3 (T>860°C)	21.1 (T>860°C)
(2)	10.2	8.3	14.3
YCOB	(1) 11.6	8.1	15.8
	(3) 9.9	8.2	12.8

Tab. 4 – Coefficients de dilatation thermique des GdCOB et YCOB déterminés par les méthodes :
 (1) diffraction des rayons X de 20°C à 1100°C avec un pas de 40°C^[8];
 (2) dilatométrie suivant les axes cristallographiques $\overset{P}{a}$, $\overset{P}{b}$ et $\overset{P}{c}$ jusqu'à 1000°C à 20°C.h⁻¹^[8];
 (3) moyenne des mesures thermomécaniques et de calorimétrie^[14].

Dans le cas du GdCOB, les deux méthodes de mesure confirment bien la présence de pentes en fonction de la température, même si F. Mougel^[8] ne reporte pas les valeurs en dilatométrie.

Les deux matériaux possèdent des coefficients de dilatation thermique voisins suivant les trois axes cristallographiques $\overset{P}{a}$, $\overset{P}{b}$ et $\overset{P}{c}$. Le miroir perpendiculaire à $\overset{P}{b}$ impose de plus grandes variations sur les paramètres *a* et *c*. L'ordre de grandeur des coefficients de dilatation thermique pour YCOB, synthétisé par la méthode Bridgman verticale, reste pratiquement identique^[14] à celui déterminé par F. Mougel^[8].

Conductivité thermique

Une méthode dérivée de la technique de Cowan^[8] montre que la conductivité thermique dans GdCOB est moyenne (Tab. 5). Elle est de l'ordre de 2 W.mK⁻¹ suivant les axes *X* et *Z* et de 1 W.mK⁻¹ selon *Y*. J. Luo *et al.*^[14] retrouvent des valeurs semblables et une anisotropie du même ordre pour YCOB. Les gradients thermiques restent donc assez faibles.

Comme la plupart des borates, ces LnCOB sont moins conducteurs que le YAG mais davantage (3 à 4 fois) que les verres.

Matériaux	Conductivité W/(mK)	
Non linéaire	GdCOB	2,0
	YCOB ^[14]	1,9
	BBO	1,6
	LBO	3,5
	KTP	3,0
Laser	YVO4	5,0
	YAG	10,0

Tab. 5 - Conductivité thermique de matériaux non linéaires ou laser couramment employés^[8].

c - Domaine de transparence du matériau

Le domaine de transparence (ou fenêtre de transparence) d'un matériau non linéaire détermine la plage spectrale dans laquelle il est susceptible d'assurer la conversion de fréquence (§B). Il est nécessaire que cette fenêtre contienne à la fois la longueur d'onde fondamentale et ses harmoniques générés.

F. Mougel^[8] a mesuré les transmissions des monocristaux GdCOB et YCOB.

GdCOB est transparent de 320 nm à 2400nm. Le domaine de l'ultraviolet est restreint par trois bandes de transitions d'absorption du gadolinium.

La transparence de YCOB n'est pas diminuée par ce type de phénomènes. Elle s'étend de 220 nm à 2400 nm.

Dans les deux cas, les fréquences de vibration de groupes hydroxyles semblent limiter ces domaines dans l'infrarouge.

B- Propriétés non linéaires

En introduisant les notions d'optique non linéaire, cette partie du chapitre a pour but de souligner les points sur lesquels nous allons nous appuyer pour mener à bien ce travail de recherche.

Après quelques généralités, nous définirons la polarisation non linéaire sur laquelle reposent les différents phénomènes d'optique non linéaire. Nous présenterons ensuite les tenseurs de susceptibilités non linéaires qui caractérisent le lien entre la polarisation du milieu et le champ électrique auquel il est soumis.

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 LnCOB parmi les cristaux non linéaires usuels.

Enfin, nous terminerons ce chapitre sur les propriétés du second ordre et du troisième ordre des oxoborates GdCOB et YCOB, telles que les accords de phase qu'ils permettent et leurs coefficients d'efficacité non linéaire.

1 - Rappels d'Optique Non Linéaire (ONL)

En inventant le laser en 1960, la découverte de Maiman^[15] ouvre des perspectives allant à l'encontre des principes alors admis en optique. Avant cette date, les intensités lumineuses couramment employées ne permettent pas la modification des propriétés optiques du milieu qu'elles traversent. L'indice de réfraction ou les coefficients d'absorption sont considérés comme indépendants des intensités lumineuses incidentes. Seule la réponse *linéaire* du milieu est envisagée. Par conséquent, l'interaction de la lumière avec elle-même n'est pas encore imaginable.

En 1961, Franken *et al.*^[16] réalisent les premiers essais de *génération du second harmonique* (dont nous décrirons le principe plus loin) dans le quartz. L'expérience montre la création d'un faisceau lumineux à la fréquence double de celle du faisceau incident. Apparaît alors l'*optique non linéaire* :

"L'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique."

(Daniel Ricard, "Optique non linéaire", Encyclopedia Universalis)

Le laser permet dès lors l'accès à de nouvelles longueurs d'ondes par interaction de la lumière avec un milieu matériel. En modifiant les propriétés optiques des matériaux, l'usage de telles intensités lumineuses crée de nouvelles sources laser qui n'existeraient pas autrement.

Un an plus tard, la théorie expliquait déjà la plupart des effets non linéaires. Puis, en 1981, Nicolaas Bloembergen reçoit le prix Nobel pour ses travaux sur l'optique non linéaire. Dorénavant, les fondements du fonctionnement des lasers (génération du second harmonique, amplification paramétrique, diffusion Raman) pour l'émission de l'infrarouge à l'ultraviolet du vide sont posés.

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" sans aucun déphasage des différentes ondes électromagnétiques), 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 excité) 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 (défini 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 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 :

$$\tilde{\mathbf{P}}_i = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \tilde{\mathbf{E}}_j \quad (\text{Eq. 2})$$

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 :

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

$\tilde{\mathbf{E}}_j = \text{Re}(\mathbf{E} \cdot e^{-i\omega t})$ 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 \mathbf{E} :

$$\tilde{\mathbf{P}}_i = \varepsilon_0 \sum [\chi_{ij}^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_j \cdot \tilde{\mathbf{E}}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_j \cdot \tilde{\mathbf{E}}_k \cdot \tilde{\mathbf{E}}_l + \dots] \quad (\text{Eq. 4})$$

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 pour toutes les opérations du groupe de symétrie du milieu (*i.e.* $3p+1$ composantes).

Supposons que $\tilde{\mathbf{E}}_j, \tilde{\mathbf{E}}_k, \tilde{\mathbf{E}}_l, \text{etc.}$ 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 $2\omega, 3\omega, \text{etc.}$. 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, en associant celle-ci au second harmonique. Ceci n'est valable que pour une description de ce processus en une interaction à deux ondes de 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 E , résultant de la somme discrète d'ondes planes monochromatiques 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 complexe, E_n est la somme d'une amplitude complexe et de son conjugué :

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

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

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 E_n . 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 :

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

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

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

La polarisation dépend, nous l'avons vu, de façon non linéaire du champ électrique total, en supposant celui-ci égal à sa valeur locale. Dans ces conditions, la polarisation subit une décomposition de Fourier :

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

$$P_i^{(p)}(\omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{n_1, \dots, n_p} \sum_{i_1, \dots, i_p} \chi_{i_1, i_2, \dots, i_p}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_p}) E_{i_1}(\omega_{n_1}) \dots E_{i_p}(\omega_{n_p}) \quad (\text{Eq. 12})$$

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 la susceptibilité du même ordre $\chi^{(p)}$.

Propriétés de symétrie

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 (=3x3x3x12) 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 :

$$\chi^{(p)}(-\omega_m; -\omega_{n_1}, \dots, -\omega_{n_p}) = \chi^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_p})^* \quad (\text{Eq. 13})$$

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 :

$$\chi_{i, \dots, i_j, \dots, i_k, \dots}^{(p)}(\omega_m; \dots, \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_k}, \dots) = \chi_{i, \dots, i_j, \dots, i_k, \dots}^{(p)}(\omega_m; \dots, \omega_{n_k}, \dots, \omega_{n_j}, \dots) \quad (\text{Eq. 14})$$

Les valeurs de $\chi_{ijk}^{(2)}$ restent invariantes en permutant les deux derniers indices (j et k) :

$$\omega_m = \omega_{n_j} + \omega_{n_k} = \omega_{n_k} + \omega_{n_j} \quad (\text{Eq. 15})$$

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 (Eq. 12).

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.

$$\chi_{i_1, \dots, i_p}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_p}) = \chi_{i_1, \dots, i_p}^{(p)}(-\omega_{n_j}; \omega_{n_1}, \dots, -\omega_m, \dots, \omega_{n_p}). \quad (\text{Eq. 16})$$

Cette équation associée à celle de la symétrie intrinsèque de permutation (Eq. 14) conduit à :

$$\chi_{i_1, \dots, i_p}^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_p}) = \chi_{i_j, \dots, i_1}^{(p)}(\omega_{n_j}; -\omega_{n_1}, \dots, \omega_m, \dots, -\omega_{n_p}). \quad (\text{Eq. 17})$$

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 cartésiens 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 les éléments indépendants du tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ du deuxième ordre.

c – Mélange d'ondes

Ci-dessous, nous tenterons d'expliquer comment la polarisation non linéaire est à l'origine de nouvelles composantes du champ 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 :

$$\nabla^2 \tilde{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial t^2}. \quad (\text{Eq. 18})$$

La décomposition de Fourier temporelle du champ électrique et de 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 $\chi^{(l)}$ réel, la polarisation peut être exprimée par:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega) + \tilde{\mathbf{P}}^{NL}(\omega), \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\tilde{\mathbf{P}}^{NL}(\omega) = \sum_m \sum_{p>1} \sum_i P_i^{(p)}(\omega_m) e_i \exp(i\mathbf{\kappa}_m \cdot \mathbf{r}) \delta(\omega - \omega_m). \quad (\text{Eq. 20})$$

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

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}}(\omega) + n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\mathbf{E}}(\omega) = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \tilde{\mathbf{P}}^{NL}(\omega). \quad (\text{Eq. 21})$$

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.*) ou, lorsque ces rayonnements générés sont suffisamment intenses, la création de nouveaux champs à partir de ces dernières...

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. 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 $\mathbf{E}(\omega)$ (Fig. 14), l'équation 12 entraîne la présence de deux composantes de la polarisation :

- l'une à la **fréquence nulle** :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{0}) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\mathbf{0}; \omega, -\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2. \quad (\text{Eq. 22})$$

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** :

$$P^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E(\omega)^2. \quad (\text{Eq. 23})$$

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

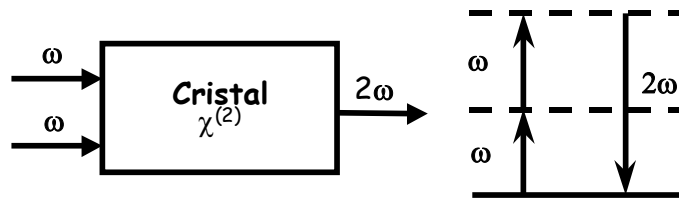


Fig. 14 – Schéma de principe du doublage de fréquence.
L'onde laser incidente (ω) se propage par exemple suivant l'un des axes cristallographiques, tel que Z .

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 (Fig. 14). 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 prend la forme:

$$E(z, t) = E(\omega) \exp(-i\omega t + ik_{\omega}z) + c.c.. \quad (\text{Eq. 24})$$

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

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 ^[16], permet aisément la résolution de l'équation d'onde non linéaire (Eq. 21). L'amplitude du nouveau faisceau à la fréquence double est :

$$E(2\omega)[z = L] = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{\chi^{(2)} E(\omega)^2}{2k_{2\omega}(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})} \{\exp[i(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L] - 1\}. \quad (\text{Eq. 25})$$

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

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 :

$$\Pi(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^5}{\varepsilon_0 c^6 S \kappa_{2\omega}^2 k_{2\omega}} \frac{\sin^2[(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L/2]}{[(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L/2]^2} \Pi(\omega)^2 L^2, \quad (\text{Eq. 26})$$

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 :

$$I(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^2}{\varepsilon_0 c^2 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} \frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} I(\omega)^2 L^2 \quad (\text{Eq. 27})$$

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 $(\lambda_{pompe}L)$. 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 dans les meilleurs des cas. En effet, le sinus cardinal entraîne d'autres conditions qui seront développées dans le paragraphe §B-1-d de ce chapitre.

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 :

$$\tilde{P}_i^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[\left| \tilde{E}_i(\omega_1, t) \right|^2 + 2\tilde{E}_i(\omega_1, t) \cdot \tilde{E}_i(\omega_2, t) + \left| \tilde{E}_i(\omega_2, t) \right|^2 \right]. \quad (\text{Eq. 28})$$

Cette expression conduit à quatre processus différents :

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

- $E_i^2(\omega_{1ou2}) \exp(-i2\omega_{1ou2}t) + c.c.$ 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 : $E_i(\omega_1)E_i(\omega_2) \exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t] + c.c.$, qui est une généralisation du doublage de fréquence si $\omega = \omega_1 = \omega_2$ (Fig. 15),

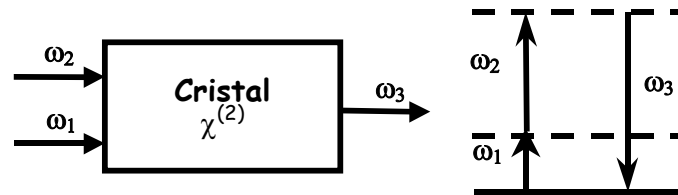


Fig. 15 – Schéma de principe de la somme de fréquence.

- la génération de **différence de fréquence** (ou **mélange paramétrique**) provient du terme : $E_i(\omega_1)E_i(\omega_2) \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t] + c.c.$ (Fig. 16), que nous ne décrivons pas ici.

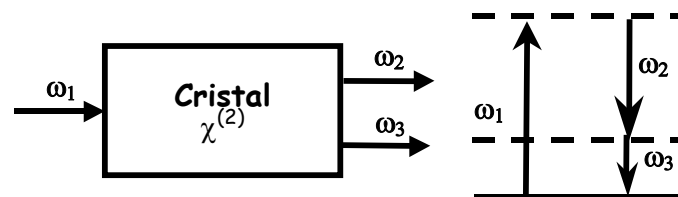


Fig. 16 – Schéma de principe de la différence de fréquence.

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 quantité de mouvement est discutée ci-après (§B-1-d).

d – Accord de phase

Le mélange d'ondes doit satisfaire la loi de **conservation de l'énergie** ($E = \eta\omega$). 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 :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3. \quad (Eq. 29)$$

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** $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ou d'**accord de phase**. Cette loi se traduit par la relation de Chasles suivante :

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2. \quad (\text{Eq. 30})$$

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 :

$$n_3 \omega_3 = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2. \quad (\text{Eq. 31})$$

Remplaçons ω_3 par la somme des deux autres fréquences (Eq. 29) :

$$(n_3 - n_1) \omega_1 + (n_3 - n_2) \omega_2 = 0. \quad (\text{Eq. 32})$$

De façon générale, loin des résonances du matériau, l'indice de réfraction croît de manière monotone avec la fréquence ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$). 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 32 devient alors : $n_{2\omega} = n_\omega$.

Type d'accord

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

Prenons l'exemple d'un **cristal uniaxe** (§A-1-c). 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 :

- $n_e < n_o$ en fonction de la valeur de θ_{ap} , l'angle d'accord de phase, pour laquelle :

$$n_o(\omega) = n_e(2\omega, \theta_{ap}),$$

- $n_e > n_o$ en fonction de la valeur de θ_{ap} , pour laquelle $n_e(\omega, \theta_{ap}) = n_o(2\omega)$.

Il existe alors deux types d'accords (Fig. 17 et Tab. 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.

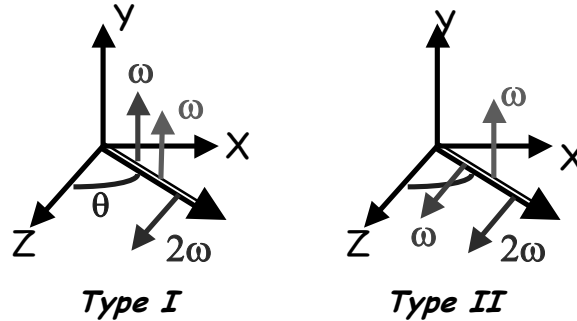


Fig. 17 – Types I et II d'accord de phase pour la génération du second harmonique.

Type I	Type II
eeo	oee
ooe	eo0
	oee
	oeo

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

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

$$\sin V_z = \frac{n_z}{n_y} \left(\frac{n_y^2 - n_x^2}{n_z^2 - n_x^2} \right)^{1/2} \quad (\text{pour } n_z > n_y > n_x). \quad (\text{Eq. 33})$$

Le long de ces axes optiques les indices de réfraction sont indépendants de la polarisation.

Les deux modes de propagation sont déterminés par résolution de l'équation de Fresnel :

$$\frac{\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi}{n^{-2} - n_x^{-2}} + \frac{\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi}{n^{-2} - n_y^{-2}} + \frac{\cos^2 \theta}{n^{-2} - n_z^{-2}} = 0. \quad (\text{Eq. 34})$$

Associée à l'équation 32, 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^[17].

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. 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 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 utilisant des formules connues^[8]. Hors plans principaux, la détermination des angles d'accord de phase fait intervenir des méthodes plus complexes. Il faut résoudre numériquement l'équation 34 associée aux conditions de type I ou type II.

La connaissance des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde est essentielle pour ce type de résolution.

Acceptance angulaire

Lors du mélange d'ondes électromagnétiques à partir d'une onde incidente, les relations Eq. 26 et Eq. 27 montrent une variation de l'efficacité de la génération de phénomènes non linéaires du second ordre comme le sinus cardinal au carré de $\frac{\Delta k \cdot L}{2}$.

Cette variation décrit l'effet de la différence entre les vitesses de phase des ondes en interaction^[18]. Au-delà de $\Delta k L \neq 0$, le processus non linéaire est considérablement réduit (Fig. 18).

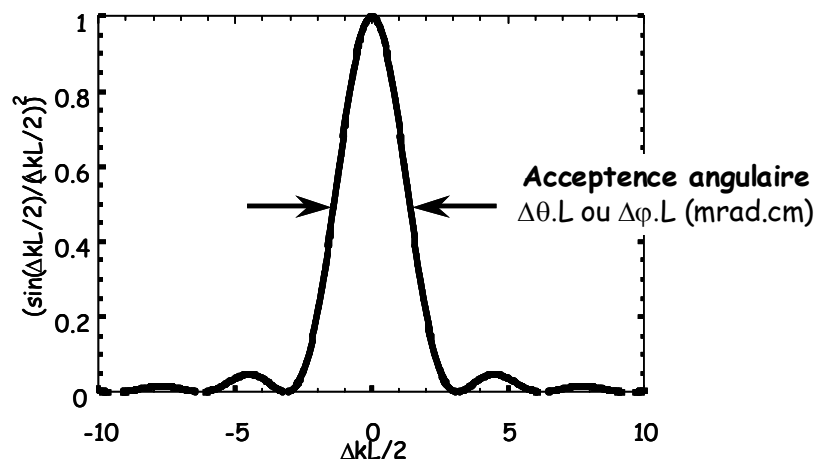


Fig. 18 – Définition de l'acceptance angulaire à partir du sinus cardinal élevé au carré.

La fonction *sinc* (sinus cardinal) s'annule à la longueur de cohérence : $L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|}$. Il faut donc

éviter cette distance pour générer les rayonnements voulus.

L'interprétation physique est donnée par le théorème de l'énergie appliqué aux ondes optiques.

En entrant dans un milieu non linéaire, la polarisation et le champ optique généré sont déphasés de π radians. Dans ces conditions, le travail fournit 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, 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 18. Cette déviation entraîne un décalage des vitesses de phase, dont le développement en série de Taylor conduit à l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \Delta k(\theta - \theta_{ap}) &\approx \left. \frac{\partial(\Delta k)}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_{ap}} \Delta\theta + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2(\Delta k)}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=\theta_{ap}} (\Delta\theta)^2 \\ &= \gamma_{apc} \Delta\theta + \gamma_{apnc} (\Delta\theta)^2. \end{aligned} \quad (Eq. 35)$$

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 non critique γ_{apnc} est négligeable devant γ_{apc} .

En introduisant les résultats dus à la conservation de quantité de mouvement ces largeurs peuvent être calculées.

Les phénomènes non linéaires requièrent de larges acceptances angulaires de même que des acceptances thermiques et spectrales élevées, 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 :

$$n(2\omega, T_{ap}) = \frac{1}{2} [n(\omega, T_{ap}) + n'(\omega, T_{ap})], \quad (\text{Eq. 36})$$

où les indices n et n' sont généralement différents, par exemple ordinaire et extraordinaire selon le type du processus. La température d'accord de phase T_{ap} est calculée à partir du développement en série de Taylor de cette équation. Cependant, les indices de réfraction doivent alors être connus 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 (la polarisation non linéaire est ajustée en ce sens). Cette technique, décrite pour la première fois par Armstrong *et al.* ^[19], est généralement mise en œuvre en "divisant" le cristal en segments de longueur L_c . Chaque segment est tourné de 180° de l'axe de propagation par rapport à son voisin (Fig. 19). L'absence de centre d'inversion modifie par la même occasion le signe des coefficients du tenseur des susceptibilités.

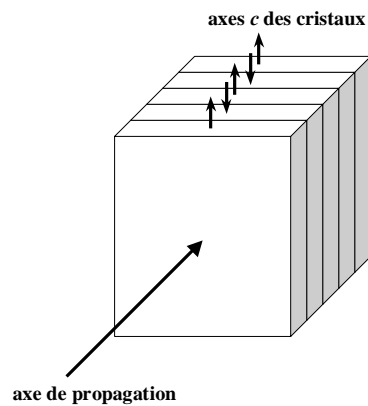


Fig. 19 – Réalisation schématique du quasi - accord de phase dans un assemblage de cristaux uniaxes par alternance du sens de l'axe c .

- ***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 (Fig. 20). Cet angle assure que les vitesses de ces deux ondes sont bien en phase ($V_\omega \cos \theta = v_{2\omega}$ et $V_\omega > v_{2\omega}$). L'onde guidée et polarisée non linéairement crée le rayonnement d'un second harmonique de façon périodique.

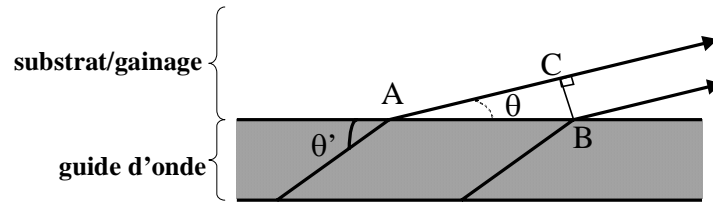


Fig. 20 – Illustration d'un accord de phase par la méthode Čerenkov pour le doublage de fréquence dans les guides d'ondes.

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 induit une forte acceptation angulaire mais une très faible acceptation 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'onde laser à fréquences spécifiques est assez restreinte. Dans la plupart des applications, un ajustement de la température du cristal est par 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, les performances sont facilitées.

Le paragraphe §A-1-c 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, il est évident qu'un accord de ce type est préférable.

Les autres avantages sont moins pragmatiques :

Tous les résultats concernant le mélange d'ondes sont appliqués à des ondes planes. Ces approximations restent acceptables tant que la taille des faisceaux mis en jeu est supérieure aux longueurs d'ondes ou tant que le milieu non linéaire est plus court que la longueur de diffraction du faisceau.

D'autre part, 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. 35), *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 (Fig. 21). En type II, une séparation spatiale des deux ondes fondamentales se produit au-delà d'une longueur maximale du cristal. Cependant, en type I ces ondes ne se séparent pas si la saturation de ... n'a pas lieu. Le terme de "**walk off**" (ou de double réfraction) est couramment employé pour désigner ce décalage entre les ondes dans un cristal uniaxe par exemple. La **double réfraction** du milieu provoque la séparation physique des deux ondes.

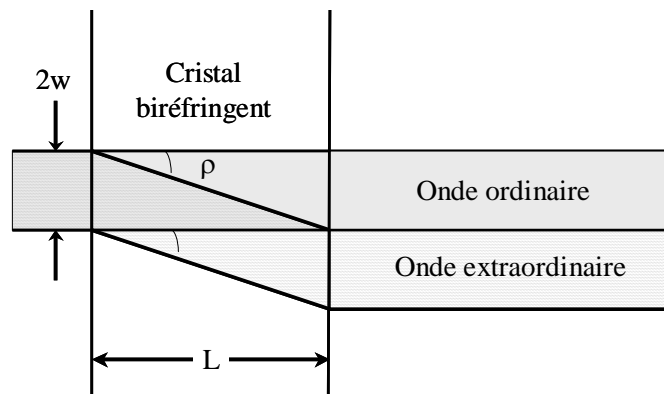


Fig. 21 – Schéma de l'effet de la double réfraction ("**walk off**") dans un cristal biréfringent. ($2w$) représente le diamètre du faisceau.

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. 37), *i.e.* lorsque :

$$L \geq \frac{2w}{\tan \rho} \text{ dans les cristaux uniaxes} \quad (\text{Eq. 37})$$

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^[20].

Les atouts majeurs d'une configuration non critique nous ont semblé utiles pour l'amélioration des performances non linéaires des oxoborates $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$). Nous expliquerons, au début du chapitre suivant, la méthode adoptée pour rester dans le cadre de cet accord de phase angulaire (non critique). Il n'est évidemment pas dans notre intérêt d'ajouter aux dispositifs actuels des systèmes de refroidissement ou de chauffage pour atteindre nos objectifs. Rappelons que nous cherchons à améliorer les performances non linéaires tout en gardant à l'esprit la possibilité d'une miniaturisation des systèmes pour une éventuelle application industrielle.

2 – 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.

Le cristal idéal possède les meilleures propriétés s'il présente :

- des coefficients non linéaires d_{ijk} (liés au tenseur de susceptibilité et au coefficient d_{eff}) 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 regroupent les relations entre structures et propriétés ainsi qu'un savoir-faire et des connaissances en chimie et en synthèse. A l'issue de ce type de réflexions, seuls les cristaux les plus prometteurs sont développés pour concentrer tous les efforts sur la cristallogénèse.

15% des composés inorganiques sont non centrosymétriques. Néanmoins, parmi les matériaux inorganiques, 36% des borates ont une structure non centrosymétrique^[21]. Cette famille offre alors 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 plus avantageux (voir ci-dessous),
- leurs propriétés non linéaires appropriées aux domaines d'application visés,
- un bon compromis entre la qualité 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 YAB ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$), BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) ou LBO (LiB_3O_5), en sont de bons exemples. Malgré des tenseurs de susceptibilité modestes, 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.*^[22,23,24,25] ont établi la "**théorie des groupes anioniques**". Ce modèle tend à relier les propriétés microstructurales et volumiques d'un cristal.

Ces auteurs^[22,23,24,25] 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.*^[26] 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 les calculs d'orbitales moléculaires locales des groupes.

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 22 ci-dessous :

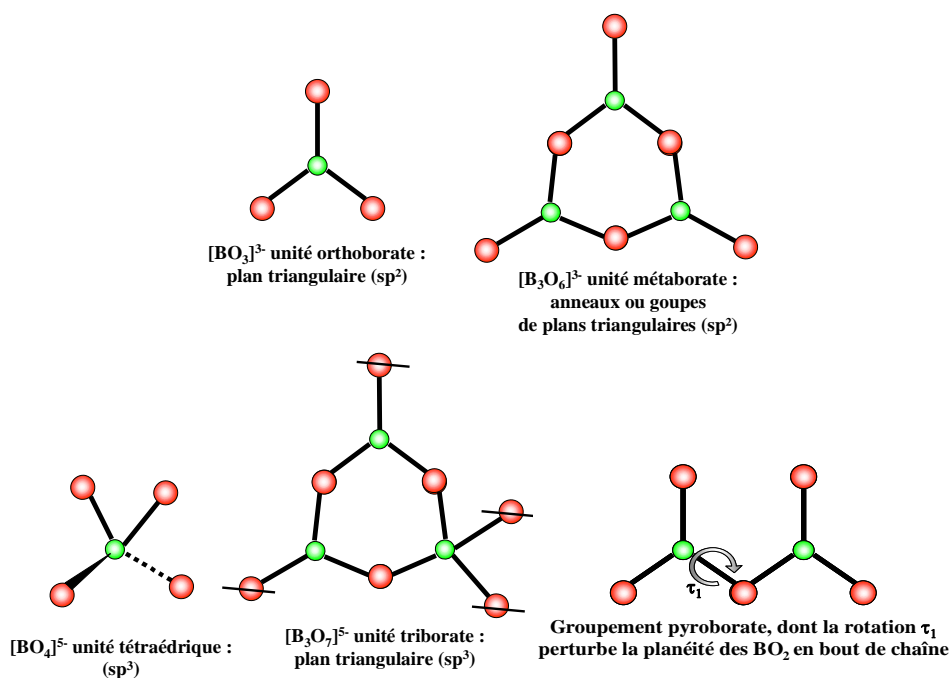


Fig. 22 – Les principaux groupements borates.

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 :

$$\chi^{(2)}(\mathbf{B}_3\mathbf{O}_6) \sim \chi^{(2)}(\mathbf{B}_3\mathbf{O}_7) > \chi^{(2)}(\mathbf{BO}_3) > \chi^{(2)}(\mathbf{BO}_4)^{[26]}$$

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

$$\Delta E_g(\mathbf{BO}_4) > \Delta E_g(\mathbf{BO}_3) > \Delta E_g(\mathbf{B}_3\mathbf{O}_7) > \Delta E_g(\mathbf{B}_3\mathbf{O}_6)^{[26]}$$

Au-delà de la longueur d'onde du seuil, 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^[27].

De même, D. A. Keszler *et al.*^[28] expliquent que de nouvelles synthèses de borates aboutissent à des composés de structure non centrosymétrique, à fusion congruente dont les propriétés non linéaires sont contrôlables. Les orthoborates y sont alors comparés aux pyroborates.

La structure de la famille des LnCOB 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 \hat{u} 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' (Fig. 3).

Cet arrangement des groupements $[BO_3]$ 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 des LnCOB sont moins remarquables que ceux du BBO^[28], formé de groupements $[BO_3]^{3-}$ condensés en anneaux $[B_3O_6]^{21}$.

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 $[BO_3]^{3-}$, mais restreint en présence de gadolinium à 320 nm,
- une large fenêtre de transparence allant de 0.32 μm à 2.7 μm , restreinte par des bandes d'absorption fines du gadolinium par exemple,
- un seuil de dommage moyen pouvant atteindre 1 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour $\lambda = 1064 \mu\text{m}$,
- un coefficient non linéaire effectif ($d_{\text{eff}} = 1 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$) compétitif en regard de LBO et β -BBO,
- 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 l'accord de phase,
- la propriété d'être relativement 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 (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 compétences et de marché selon l'application et le coût.

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,

atout majeur des LiNbO_3 et LnCOB . 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.

Matériaux	YCOB	GdCOB	β -BBO	LBO	KTP (KTiOPO_4)	KDP (KH_2PO_4)	LiNbO_3	KNbO_3
Type de cristal	Biaxe négatif	Biaxe négatif	Uniaxe négatif	Biaxe négatif	Biaxe positif	Uniaxe négatif	Uniaxe négatif	Biaxe négatif
Inertie chimique	stable	stable	hygroscopique	hygroscopique	stable	hygroscopique	stable	stable
Croissance cristalline	Czochralski	Czochralski	flux	flux	flux	En solution	Czochralski	flux
Conductivité thermique ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	2	2	1,4	3,5	~ 3	1,3	4,6	3,5
Fenêtre de transparence (μm)	0,22 - 2,6	0,32-2,6	0,18 - 1,5	0,16 - 1,6	0,35-4,4	0,18 - 1,5	0,4 - 5,5	0,4 - 4
Walk off($^\circ$) à 1,064 nm GSH	0,86	0,87	3,2	0,4	0,26	1,6	1,8	2,5
Seuil de dommage (GW.cm^{-2})	3	3	5	5	> 5	0,2	0,03	0,35

Tab. 7 – Principaux paramètres de YCOB, GdCOB et d'autres cristaux non linéaires usuels.

La suite de ce chapitre montrera les compromis obtenus pour les oxoborates à fusion congruente ou proche de la congruence.

3 - Angles d'accord de phase pour la Génération des Second et Troisième Harmoniques (GSH et GTH)

F. Mougel a mesuré les indices de réfraction pour les matrices GdCOB^[29,8] et YCOB^[8]. Ces mesures ont été réalisées par la méthode du minimum de déviation du prisme (*cf.* annexe 5). Les courbes de dispersion d'indice des cristaux de LnCOB sont ainsi tracées en fonction de la longueur d'onde. Ces résultats montrent que YCOB possède des indices de réfraction inférieurs à ceux de GdCOB.

La variation de ces indices (ou courbe de dispersion) est modélisée par l'équation de Sellmeier:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (\text{Eq. 38})$$

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 pour chaque direction cristallographique (Tab. 8).

Chaque courbe est tracée à partir de mesures expérimentales contenues dans une gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet (355 nm) à l'infrarouge (1021,5 nm).

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
YCOB	n_x	2.7663	0.02076	0.01764	0.00547
	n_y	2.8767	0.02272	0.01672	0.00927
	n_z	2.9121	0.02226	0.01911	0.01348

Tab. 8 – Coefficients de Sellmeier suivant les axes X , Y et Z des matrices GdCOB et YCOB.

Les biréfringences maximales ($n_z - n_x$) sont en moyenne de 0.033 et 0.042 respectivement, pour les cristaux GdCOB et YCOB^[8]. Dans la famille LnCOB, la biréfringence semble augmenter de façon inverse au rayon ionique de la terre rare.

Les coefficients de Sellmeier permettent de tracer les courbes d'accord de phase en type I et en type II pour YCOB et GdCOB en doublage et en triplage de fréquence. Les courbes d'accord de phase hors plans principaux ne seront pas présentées dans ce chapitre. En effet, elles correspondent à une longueur d'onde spécifique. Plus tard, certaines d'entre elles apparaîtront en fonction des besoins de l'étude.

Aucun doublage n'est possible dans la direction de l'axe X , car, comme nous le verrons à la fin de ce chapitre (Fig. 25), le coefficient d_{eff} y est nul.

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 sont calculés simplement pour différentes fréquences fondamentales en type I et en type II^[8]. Ces angles sont regroupés sur les courbes suivantes pour GdCOB et YCOB (Fig. 23).

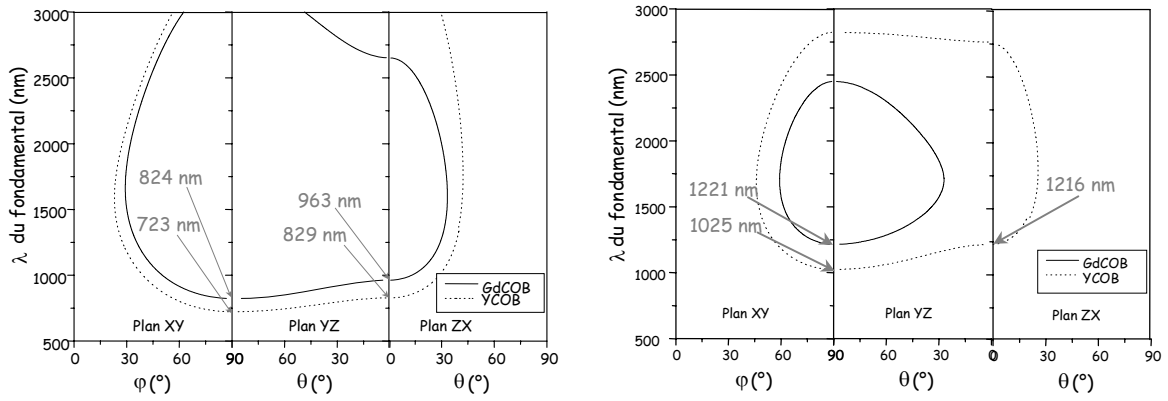


Fig. 23 – Courbes d'accord de phase GSH en type I (à gauche) et en type II (à droite).

En type I, l'accord de phase est possible dès 824 nm pour GdCOB et 723 nm pour YCOB. En type II, cet accord peut être observé à partir de 1216 nm et 1025 nm pour GdCOB et YCOB, respectivement. La biréfringence du YCOB autorise rapidement une plus large gamme d'accord de phase aux plus courtes longueurs d'onde.

Par ailleurs, les mesures expérimentales donnent des résultats très proches de ces prévisions théoriques^[8].

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

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

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

La structure de ces matériaux possède un plan miroir m perpendiculaire à l'axe \vec{b} et donc à l'axe \vec{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. §A-1-b), 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.

b – Courbes d'accord de phase dans les plans principaux en type I et II pour la GTH

Par abus de langage, la génération du troisième harmonique n'est en fait que la somme de fréquence entre l'onde fondamentale (ω) et celle issue du doublage de fréquence (2ω). Les angles d'accord de phase sur les plans principaux *XY*, *YZ* et *ZX* sont calculés pour différentes fréquences fondamentales, pour les types I et II, dans les matrices GdCOB et YCOB, à partir des formules données dans la littérature ^[30] (Fig. 24).

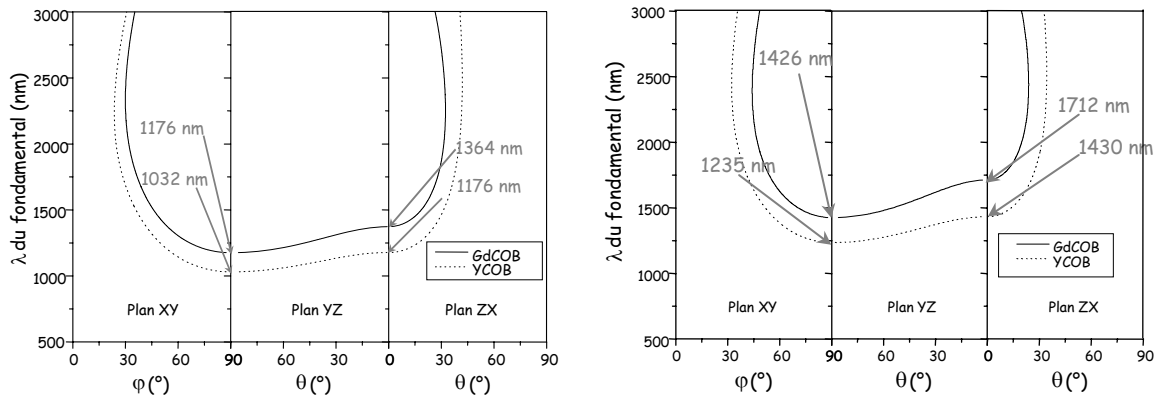


Fig. 24 – Courbes d'accord de phase GTH en type I (à gauche) et en type II (à droite).

En type I, l'accord de phase est possible dès 1032 nm et 1176 nm respectivement pour YCOB et GdCOB. Les longueurs d'onde fondamentales en type II sont bien trop élevées pour être envisagées au cours de cette étude.

Ces courbes d'accord de phase laissent espérer la possibilité du triplage de fréquence à 1064 nm, en type I uniquement, pour YCOB. A 1064 nm, plusieurs configurations sont possibles pour YCOB (Tab. 10)^[8].

Plan XY	$\varphi = 73,2^\circ$	$\theta = 90^\circ$
Plan YZ	$\theta = 58,8^\circ$	$\varphi = 90^\circ$

Tab. 10 : Configurations possibles pour la GTH à 1064 nm par YCOB.

c - Détermination des domaines de longueurs d'onde accessibles en accord de phase non critique

Les courbes de la figure 23 prévoient l'accord de phase non critique pour la génération du second harmonique en type I à 723 nm (YCOB) et à 823 nm (GdCOB) selon l'axe *Y* et à 829 nm (YCOB) et à 963 nm (GdCOB) selon l'axe *Z*. Le type II n'est possible que selon *Y* à 1024 nm (YCOB) et à 1216 nm (GdCOB).

D'après la figure 24, la génération du troisième harmonique est possible en type I à 1032 nm (YCOB) et à 1176 nm (GdCOB) selon l'axe *Y* et en type II à 1235 nm (GdCOB) et à 1426 nm (YCOB) selon *Z*.

Ces calculs ont été vérifiés par F. Mougel sauf dans les cas de figure d'accord de phase non critique. *Z. Wang et al*^[31] ont complété ces vérifications en mesurant les longueurs d'ondes générées suivant les axes *Y* et *Z* entre 200 nm et 2000 nm. Le tableau 11 reproduit les résultats expérimentaux publiés.

Cristal	Axe	λ_{ap} type-I (nm)	λ_{ap} type-II (nm)
YCOB	Y	725 ± 5	1032 ± 3
	Z	826 ± 4	
GdCOB	Y	831 ± 1	1255 ± 5
	Z	973 ± 2	

Tab. 11 : Longueurs d'onde à l'accord de phase (λ_{ap}) non critique mesurées entre 200 et 2000 nm pour YCOB et GdCOB.

Ces nouvelles données justifient les calculs de F. Mougel à quelques nanomètres près, tout en validant les indices de réfraction employés. Néanmoins, la validité des ces indices et de ces prédictions est restreinte au domaine des longueurs d'ondes étudiées, car au-delà les courbes de dispersion des indices peuvent évoluer différemment.

Imaginons que la substitution du gadolinium par l'yttrium (ou l'inverse) dans la structure puisse influencer, en accord de phase non critique, la longueur d'onde fondamentale accessible (*cf.* chapitre 2). Un nouveau panel de conversion de fréquence serait alors à notre disposition. Par exemple, la génération du troisième harmonique (type I) pourrait ainsi devenir accessible dans cette famille de composés en ajoutant un peu de gadolinium dans YCOB, suivant l'axe *Y* à 1064 nm.

4 - Evaluation du tenseur d_{ijk} pour la prévision de l'efficacité non linéaire des matériaux

a - Présentation du tenseur

Les phénomènes non linéaires sont largement influencés par le tenseur de susceptibilité $\chi^{(p)}$ (§B-1-b). Au second ordre, un nouveau tenseur est défini^[32] :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (Eq. 39)$$

En imposant l'égalité $d_{ijk} = d_{ikj}$, une notation contractée est employée pour simplifier les écriture :

<i>jk</i>	11	22	33	23,32	13,31	12,21
<i>l</i>	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_{ii} et les "solutions" des équations 23 ou 28, selon les cas. L'expression générale de la polarisation non linéaire pour la génération du second harmonique est alors (en type I) :

$$P(2\omega) = 2d_{eff}E^2(\omega) \quad (Eq. 40)$$

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

Les considérations de symétrie spatiale amènent une nouvelle réduction du tenseur. Les LnCOB adoptent une structure monoclinique de classe m . Le nouveau tenseur possède six éléments indépendants^[32] :

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

Le coefficient non linéaire effectif prend des formes différentes en fonction des types d'accord de phase (Tab. 12).

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

Tab. 12 – Expressions des coefficients non linéaires effectifs des oxoborates LnCOB pour la génération du second harmonique.

Pour les coefficients hors plans principaux, Wyncke et Bréhat^[20] expliquent la méthode à adopter.

Les six éléments indépendants de la matrice ont été mesurés. La littérature s'enrichit des différentes mesures et/ou calculs des coefficients d_{ij} effectués sur YCOB et GdCOB de façon concordante.

$$\text{Pour YCOB : } d_{ij} = \begin{bmatrix} 0.056^{[33]} & 0.43^{[34]} & -0.916^{[35]} & 0 & 0.15^{[33]} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2^{[35]} & 0 & 0.43^{[34]} \\ 0.15^{[33]} & 2^{[35]} & 0.93^{[33]} & 0 & -0.916^{[34]} & 0 \end{bmatrix}.$$

$$\text{Pour GdCOB : } d_{ij} = \begin{bmatrix} 0.045^{[33]} & 0.31^{[35]} & -0.87^{[34]} & 0 & 0.16^{[33]} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.26^{[35]} & 0 & 0.31^{[35]} \\ 0.16^{[33]} & 2.26^{[35]} & -1.14^{[33]} & 0 & -0.87^{[35]} & 0 \end{bmatrix}.$$

Le tenseur est maintenant connu et fiable, puisque les simulations numériques des d_{eff} correspondent aux valeurs expérimentales^[35].

b - Calculs des coefficients non linéaires effectifs, d_{eff}

Un programme de calcul numérique des d_{eff} sous MATLAB a été mis au point par Alban Clerc. A partir des équations de Sellmeier des matériaux en fonction de la longueur d'onde incidente, les accords de phases sont calculés dans toutes les configurations.

L'équation 31 appliquée au doublage de fréquence est résolue en introduisant la dépendance angulaire des indices de réfraction $n(\theta, \varphi)$. Après maintes considérations, deux solutions sont mises en évidence pour les cristaux biaxes :

$$n_{2\omega 1} = n_{\omega 2} \text{ en type I et } n_{2\omega 1} = 1/2 (n_{\omega 1} + n_{\omega 2}) \text{ en type II.} \quad (\text{Eq. 40})$$

Les indices de réfraction $n_{2\omega j}$ et $n_{\omega j}$ ($j=1$ ou 2), où l'indice j désigne les états de polarisation, sont eux mêmes solutions des équations de Fresnel^[33] :

$$n^{\mu}(\omega_n, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{-B_j \pm \sqrt{B_j^2 - 4C_j}}}, \quad (\text{Eq. 41})$$

avec les notations suivantes : $B_j = -[S_x^2(b_j+c_j) + S_y^2(a_j+c_j) + S_z^2(b_j+a_j)]$,
 $C_j = S_x^2 b_j c_j + S_y^2 a_j c_j + S_z^2 b_j a_j$,
 $a_j = n_{x,i}^{-2}$, $b_j = n_{y,i}^{-2}$ et $c_j = n_{z,i}^{-2}$.

Les coefficients non linéaires effectifs présentés dans la suite de ce manuscrit ont été calculés à l'aide de ce modèle en fonction de la longueur d'onde fondamentale pour une direction d'accord de phase donnée.

Les ondes 1 et 2 , dont les champs électriques sont $E(\omega_1)$ et $E(\omega_2)$, interagissent pour se convertir en 3 , de polarisation $P(\omega_3)$:

$$\begin{aligned} P(\omega_3) &= \hat{a}_i d_{ijk} \hat{a}_j \hat{a}_k E(\omega_1) E(\omega_2) \\ &= d_{eff} E(\omega_1) E(\omega_2) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 42})$$

et donc pour les couples (θ, φ) donnés, le coefficient non linéaire effectif est rapidement calculé par l'opération :

$$d_{eff} = \hat{a}_i d_{ijk} \hat{a}_j \hat{a}_k \quad (\text{Eq. 43})$$

avec $\hat{\mathbf{a}}_i$, $\hat{\mathbf{a}}_j$ et $\hat{\mathbf{a}}_k$, les vecteurs unitaires de $P(\omega_i)$, $E(\omega_i)$ et $E(\omega_i)$, respectivement.

L'onde de fréquence ω_i se propageant suivant le vecteur $\overset{P}{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)$ se décompose en deux :

- une composante parallèle au vecteur unitaire $\overset{P}{\mathbf{e}}_1$, conduisant au déplacement électrique $\mathbf{D}^{e_1}(\omega_i)$,
- une composante perpendiculaire au vecteur unitaire $\overset{P}{\mathbf{e}}_2$, conduisant au déplacement électrique $\mathbf{D}^{e_2}(\omega_i)$,

toutes deux orthogonales au vecteur $\overset{P}{\mathbf{k}}$.

Leurs déplacements électriques s'expriment alors par :

$$\begin{cases} \mathbf{D}_j^{e_1}(\omega_i) = b_j^{e_1} \overset{P}{\mathbf{D}}^{e_1}(\omega_i) \\ \mathbf{D}_j^{e_2}(\omega_i) = b_j^{e_2} \overset{P}{\mathbf{D}}^{e_2}(\omega_i) \end{cases} \quad (\text{Eq. 44})$$

dont les vecteurs unitaires sont : $\hat{\mathbf{b}}^{e_1} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cdot \cos \varphi \cdot \cos \delta_i - \sin \varphi \cdot \sin \delta_i \\ \cos \theta \cdot \sin \varphi \cdot \cos \delta_i + \cos \varphi \cdot \sin \delta_i \\ -\sin \theta \cdot \cos \delta_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1^{e_1} \\ b_2^{e_1} \\ b_3^{e_1} \end{pmatrix}$

$$\hat{\mathbf{b}}^{e_2} = \begin{pmatrix} -\cos \theta \cdot \cos \varphi \cdot \cos \delta_i - \sin \varphi \cdot \sin \delta_i \\ -\cos \theta \cdot \cos \varphi \cdot \sin \delta_i + \cos \varphi \cdot \cos \delta_i \\ \sin \theta \cdot \sin \delta_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1^{e_2} \\ b_2^{e_2} \\ b_3^{e_2} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 45})$$

et : $\cot 2\delta_i = \frac{\cot^2 \Omega_i \sin^2 \theta - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi}{\cos \theta \cdot \sin 2\varphi}$ (Eq. 46)

où Ω_i définit l'angle entre l'axe Z et la direction de propagation de la lumière :

$$\tan \Omega_i = \frac{n_3(\omega_i)}{n_1(\omega_i)} \left(\frac{n_2^2(\omega_i) - n_1^2(\omega_i)}{n_3^2(\omega_i) - n_2^2(\omega_i)} \right)^{1/2}. \quad (\text{Eq. 47})$$

Dans le système (X, Y, Z) , nous avons vu que le champ électrique et le déplacement électrique sont liés (cf. page 7). Cette relation peut être traduite par :

$$\overset{P}{\mathbf{E}} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_1^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_2^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_3^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{Eq. 48})$$

A partir des équations 44 et 48, suivant les deux polarisations, les champs électriques sont :

$$\mathbf{E}^{e_1}(\omega_i) = \left[\frac{(b_1^{e_1})^2}{n_1^4(\omega_i)} + \frac{(b_2^{e_1})^2}{n_2^4(\omega_i)} + \frac{(b_3^{e_1})^2}{n_3^4(\omega_i)} \right]^{1/2} \mathbf{D}^{e_1}(\omega_i) \quad (\text{Eq. 49})$$

$$\mathbf{E}^{e_2}(\omega_i) = P(\omega_i) \mathbf{D}^{e_2}(\omega_i)$$

$$E^{e_2}(\omega_i) = \left[\frac{(b_1^{e_2})^2}{n_1^4(\omega_i)} + \frac{(b_2^{e_2})^2}{n_2^4(\omega_i)} + \frac{(b_3^{e_2})^2}{n_3^4(\omega_i)} \right]^{1/2} D^{e_2}(\omega_i) \quad (\text{Eq. 50})$$

$$E^{e_2}(\omega_i) = Q(\omega_i) D^{e_2}(\omega_i)$$

Les deux vecteurs $E^{e_1}(\omega_i)$ et $E^{e_2}(\omega_i)$ sont les vecteurs directeurs du champ électrique \vec{E} .

Les vecteurs unitaires s'expriment alors par :

$$\hat{a}^{e_1} = \frac{1}{E^{e_1}(\omega_i)} \begin{pmatrix} E_1^{e_1}(\omega_i) \\ E_2^{e_1}(\omega_i) \\ E_3^{e_1}(\omega_i) \end{pmatrix} = \frac{1}{P(\omega_i)} \begin{pmatrix} n_1^{-2}(\omega_i) b_1^{e_1} \\ n_2^{-2}(\omega_i) b_2^{e_1} \\ n_3^{-2}(\omega_i) b_3^{e_1} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 51})$$

de même :

$$\hat{a}^{e_2} = \frac{1}{Q(\omega_i)} \begin{pmatrix} n_1^{-2}(\omega_i) b_1^{e_2} \\ n_2^{-2}(\omega_i) b_2^{e_2} \\ n_3^{-2}(\omega_i) b_3^{e_2} \end{pmatrix}. \quad (\text{Eq. 52})$$

Ainsi, nous pouvons calculer les expressions suivantes :

$$\hat{a}^{e_1} \cdot \hat{a}^{e_1} = \begin{pmatrix} (a_1^{e_1})^2 \\ (a_2^{e_1})^2 \\ (a_3^{e_1})^2 \\ 2a_2^{e_1} a_3^{e_1} \\ 2a_1^{e_1} a_3^{e_1} \\ 2a_1^{e_1} a_2^{e_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{12} \\ A_{13} \\ A_{14} \\ A_{15} \\ A_{16} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{a}^{e_1} \cdot \hat{a}^{e_2} = \begin{pmatrix} a_1^{e_1} a_1^{e_2} \\ a_2^{e_1} a_2^{e_2} \\ a_3^{e_1} a_3^{e_2} \\ a_2^{e_1} a_3^{e_2} + a_3^{e_1} a_2^{e_2} \\ a_1^{e_1} a_3^{e_2} + a_3^{e_1} a_1^{e_2} \\ a_1^{e_1} a_2^{e_2} + a_2^{e_1} a_1^{e_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{21} \\ A_{22} \\ A_{23} \\ A_{24} \\ A_{25} \\ A_{26} \end{pmatrix}. \quad (\text{Eq. 52})$$

L'équation 43, associée aux propriétés des configurations d'accord de phase en type I et en type II, donne accès aux coefficients non linéaires effectifs $d_{\text{eff}}(\text{I})$ et $d_{\text{eff}}(\text{II})$:

$$d_{\text{eff}}(\text{I}) = \hat{a}^{e_1} d_{ijk} \begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{12} \\ A_{13} \\ A_{14} \\ A_{15} \\ A_{16} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad d_{\text{eff}}(\text{II}) = \hat{a}^{e_1} d_{ijk} \begin{pmatrix} A_{21} \\ A_{22} \\ A_{23} \\ A_{24} \\ A_{25} \\ A_{26} \end{pmatrix}. \quad (\text{Eq. 53})$$

La figure 25 illustre les résultats de ces calculs dans le cas de GdCOB pour le doublage de fréquence à 1064 nm.

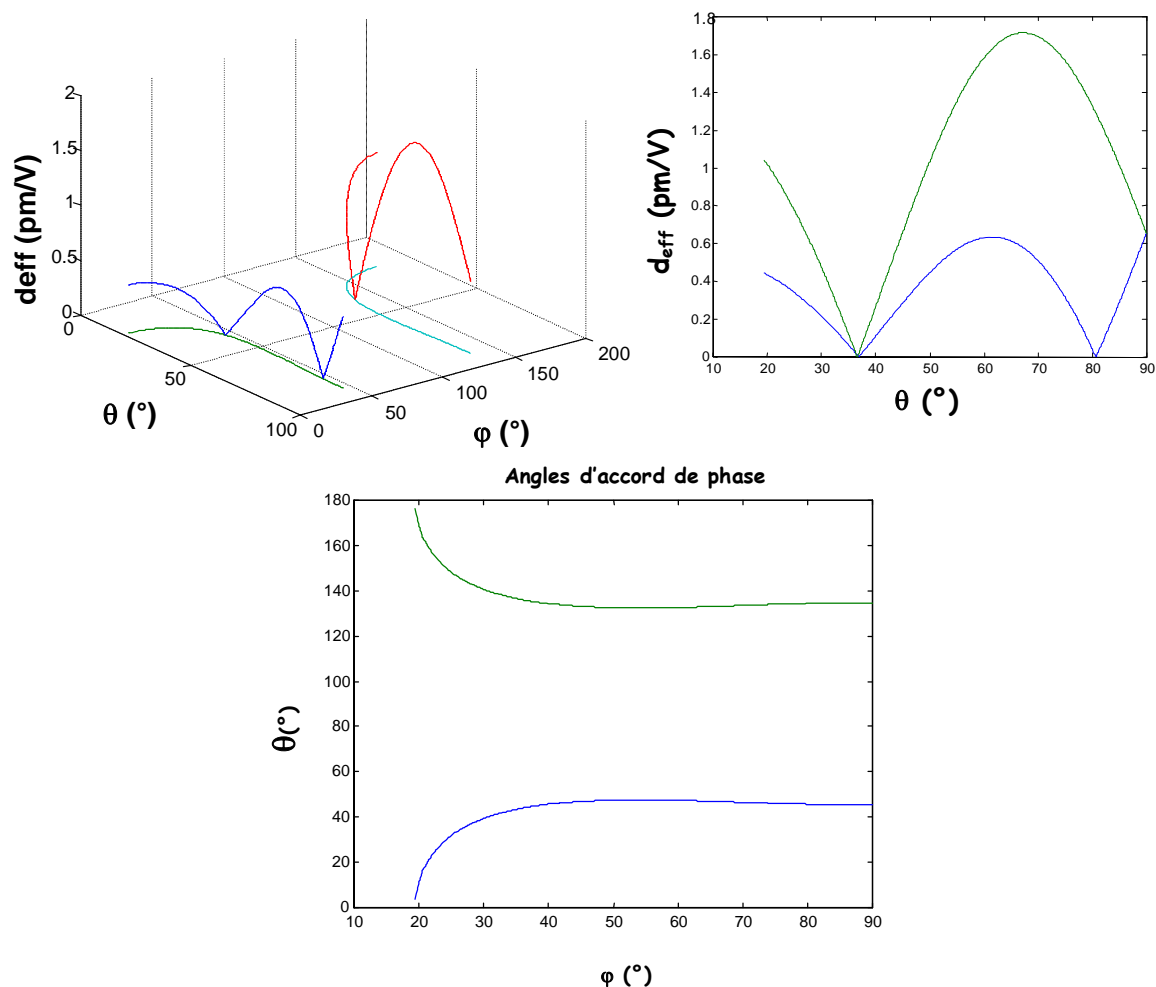


Fig. 25 – Coefficient non linéaire effectif (en haut à gauche) en fonction de (θ, φ) et (en haut à droite) par projection et (en bas) angles d'accord de phase pour le doublage de fréquence en type I par GdCOB à 1064 nm.

C – Conclusion du chapitre 1

Les oxoborates de calcium et de terre rare ($\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$) 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 chaîne "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 et en observant les phénomènes interférentiels à l'aide d'un conoscope de "des Cloiseaux".

L'élaboration des cristaux des matrices étudiées dans le passé au laboratoire, GdCOB et YCOB, est aisément obtenue par la méthode de tirage vertical dite de Czochralski, que nous présenterons au chapitre 3. En effet, l'utilisation de cette méthode industrielle est rendue possible de

part leur fusion congruente, pour GdCOB, ou proche de la congruence, pour YCOB, malgré les problèmes de décomposition après plusieurs fusions de ce dernier composé.

A leur avantage, ces matériaux possèdent des coefficients de dilatation thermique voisins suivant les trois directions cristallographiques ainsi qu'une conductivité thermique moyenne et anisotrope (*i.e.* plus importante selon les axes X et Z que selon Y). Dans les systèmes laser à haute densité d'énergie, ces cristaux limiteront les phénomènes d'absorption laser et donc la variation d'indice de réfraction, *etc.*. D'autre part, leur fenêtre de transparence étendue, allant de 320 nm et 240 nm jusqu'à 2400 nm, font des phases GdCOB et YCOB respectivement de bons candidats à la génération d'harmoniques.

Nous avons reporté dans ce chapitre la faculté de ces matrices à générer des harmoniques du second et du troisième ordre, notamment à partir de fréquences fondamentales laser usuelles, produites typiquement par des 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 acceptation 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 des oxoborates LnCOB, la recherche de nouveaux matériaux non linéaires pour s'assurer un meilleur doublage en accord de phase non critique aux fréquences fondamentales lasers situées entre 900 – 950 nm et 1064 nm constitue justement l'objet de ce travail de thèse.

Références bibliographiques (chapitre 1)

- [1] T. N. Khamaganova, V. K. Trunov, B. F. Dzhurinskii
"Crystal structure of calcium samarium oxyborate $Sm_2Ca_8O_2(BO_3)_6$."
Zh. Neorg. Khim., **36** (4), 855-857 (1991)
- [2] A. B. Ilyukhin, B. F. Dzhurinskii
"Crystal structures of binary oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($Ln=Gd, Tb, \text{ and } Lu$) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$."
Russian Journal of Inorganic Chemistry **38** (6), 917-920 (1993)
- [3] R. Norrestam, M. Nygren, J. -O. Bovin
"Structural investigations of new calcium rare earth oxyborates with composition $Ca_4RO(BO_3)_3$."
Chem. Mater. **4**, 737-743 (1992)
- [4] 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 $Ca_4GdO(BO_3)_3$ (GdCOB)."
Eur. J. Solid State Inorg. Chem **33**, 727-736 (1996)
- [5] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki
"Crystal growth and optical characterization of rare earth (Re) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re=Y or Gd) as new nonlinear optical material."
Jpn J. Appl. Phys. **36**, L276-L279 (1997)
- [6] WZ. Zhong, J. Luo, SJ. Fn, XG. Qian, YF. Lin, RY. Sun
"Bridgman growth of GdCOB crystals."
J. Synthetic Crystals **29** (4), 320-324 (2000)
- [7] J. Luo, SJ. Fan, JC. Wang, ZW. Zhong, GX. Qian, RY. Sun
"Growth of $Ca_4YO(BO_3)_3$ crystals by vertical Bridgman method."
J. Crystal Growth. **229** (1), 261-264 (2001)
- [8] Frédéric 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 Pierre et Marie Curie ParisVI (1999)
- [9] M. Born, E. Wolf
"Principles of optics, electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light."
6th Edition, Cambridge University Press (1980)
- [10] Paul Henri Haumesser
"Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium."
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (2000)
- [11] Astrid Aron
"Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires $M_4RO(BO_3)_3$ ($M=Sr, Ca$ et $R=Y, La, Gd$) dopés par les ions Yb^{3+} et/ou Er^{3+} ."
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie ParisVI (2002)
- [12] G.M. Kuz'micheva, A.Y. Ageev, V.B. Rybakov, VL. Panyutin, M.Y. Young, V.L. Chizhikov
"Growth and X ray diffraction study of $YCa_4O(BO_3)_3$: Ce, Er, Yb crystals."
Inorganic Materials **37** (10), 1051-1060 (2001)
- [13] Laurence Bloch
"Synthèse et étude spectroscopique de borates mixtes pour l'autodoublage de fréquence $Ca_4LaO(BO_3)_3:Nd^{3+}$, $Ca_4YO(BO_3)_3:Nd^{3+}$, $Ca_4GdO(BO_3)_3:Nd^{3+}$."
DEA Sciences de Matériaux (1993)

- [14] J. Luo, S.J. Fan, H. Q. Xie, K. C. Xiao, S.X. Qian, Z. W. Zhong, G. X Qian, R. Y. Sun, J. Y. Xu
"Thermal and nonlinear optical properties of $Ca_4YO(BO_3)_3$."
Crys. Res. Technol. **36** (11), 1215-1221 (2001)
- [15] T. H. Maiman
"Stimulated optical radiation in ruby."
Nature **187**, 493-494 (1960)
- [16] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich
"Generation of Optical Harmonics."
Phys. Rev. Lett. **7**, 118-119 (1961)
- [17] 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)
- [18] R. L. Sutherland
"Handbook of nonlinear optics"
Ed. Dekker, New York, (1996)
- [19] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan
"Interactions between light waves in a nonlinear dielectric."
Phys. Rev. **127**, 1918 (1962)
- [20] 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)
- [21] P. Becker
"Borate materials in nonlinear optics"
Adv. Mater. **10** (13), 979-991 (1998)
- [22] C. Chen
Acta Phys. Sin. **25**, 146 (1976)
- [23] C. Chen
Sci. Sin. **22**, 756 (1979)
- [24] C. Chen, G. Z. Liu
Annu. Rev. Mater. Sci. **16**, 203 (1986)
- [25] C. Chen, Y. Wu, R. Li,
Int. Rev. Phys. Chem. **8**, 65 (1989)
- [26] 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)
- [27] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers
"Nonlinear optical properties of borate crystals."
Solid State Comm. **114**, 21-25 (2000)
- [28] 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)

- [29] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougél, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J. P. Damelet
"Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $Ca_4GdO(BO_3)_3$."
J. Opt. Soc. Am. B. **14** (9), 2238-2247 (1997)
- [30] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan
"Handbook of nonlinear optical crystals."
Ed. Springer Verlag, Berlin (1991)
- [31] 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)
- [32] Jennifer Mary Watson
"Amplification paramétrique en régime femtoseconde. Application au développement de sources femtosecondes accordables dans le visible et à l'imagerie en milieu diffusant."
Thèse de doctorat de l'université Paris Sud Orsay (1994)
- [33] 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)
- [34] 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)
- [35] 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)

Chapitre 2 : Recherche et synthèse de nouvelles compositions

A- Critères de sélection de nouveaux matériaux LnCOB	65
1 - Substitution cationique modifiant la densité électronique	68
2 - Substitution cationique introduisant de nouvelles polarisations (paire d'électrons libres)	69
B- Substitution des alcalino-terreux (du calcium par le strontium)	71
1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$	71
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	71
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	72
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	75
d - Domaine d'existence des phases	77
C- Substitution de la terre rare	78
1 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$	78
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	78
b - Caractérisation et diffraction des Rayons X sur poudre	78
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	81
2 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $Ca_4Gd_{1-x}Sc_xO(BO_3)_3$	82
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	82
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	82
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	85
3 - Synthèse et caractérisation des solutions solides $Ca_4Gd_{1-x}La_xO(BO_3)_3$	86
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	86
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	86
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	88
d - Domaine d'existence des phases	89
D- Insertion d'ions disposant de paires d'électrons libres	89
1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$	89
a - Préparation des différentes phases par réaction à l'état solide	89
b - Diffraction des Rayons X sur poudre	90
c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	92
d - Domaine d'existence des phases	93
2 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $Ca_4Y_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$	94
a - Caractérisation par diffraction des Rayons X sur poudre	94

b - Analyse Thermique Différentielle (ATD)	96
c - Domaine d'existence des phases	96
3- Cas du $(Ca_{1-x}Pb_x)_4GdO(BO_3)_3$	97
a – Essais de synthèse par la voie "classique"	97
b – Essais de synthèse à partir de produits intermédiaires	99
E- Conclusion du chapitre 2	102
Références bibliographiques (chapitre 2)	103

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 lasers de systèmes communs, émettant notamment dans l'infrarouge à 1064 nm.

Ce chapitre expose les différents critères de sélection des matériaux LnCOB, pour lesquels cette nouvelle configuration d'accord de phase non critique peut être possible.

Nous comparerons nos résultats de synthèse à ceux publiés sur les composés mixtes de LnCOB, où le calcium est substitué par du strontium ou la terre rare (Gd) par l'yttrium, le lanthane ou le scandium.

Enfin, les matrices LnCOB contenant du bismuth ou du plomb seront également envisagées. Nous restreindrons ce chapitre à nos résultats sur les différentes études de solubilité et d'existence des phases élaborées sous forme de composés frittés.

A- Critères de sélection de nouveaux matériaux LnCOB

Nous cherchons en particulier à améliorer les performances obtenues pour GdCOB et YCOB 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 : Nd³⁺ à 1064 nm. C'est le cas du cristal LBO (LiB₃O₅), mais il faut pour cela élever sa température à environ 149°C (*cf.* chapitre 1-§B-1-d, Eq. 36). Notre ambition est d'obtenir l'accord de phase non critique à température ambiante, par un ajustement de la composition GdCOB.

Notre étude concernant la conversion de fréquence s'appuie d'abord sur les systèmes lasers classiques déjà existants et généralement commercialisés. 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. Le tableau 1 présente une liste non exhaustive des principales matrices lasers auxquelles nous nous sommes intéressées, dont les transitions sont susceptibles de conduire à une émission verte ou bleue par association à un cristal non linéaire.

L'expérience du laboratoire nous a servi d'appui à la réflexion sur les choix pour lesquels opter. En effet, rares étaient les publications sur ce sujet, il y a trois ans. Seule la solution solide Gd_{1-x}Y_xCOB semblait intéresser les chercheurs concernés.

Matrices lasers	Transition laser	Visible accessible
Grenat d'Yttrium et d'Aluminium YAG : Nd³⁺ (Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ³⁺)	1064 nm : ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} 946 nm : ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	{ Vert par GSH UV par GTH Bleu par GSH
Perovskite d'Yttrium et d'Aluminium YAP : Nd³⁺ (YAlO ₃ : Nd ³⁺)	1064 nm : ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} 930 nm : ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	{ Vert par GSH UV par GTH Bleu par GSH
Aluminate de Strontium de Lanthane et de Néodyme ASL : Nd³⁺ (Sr _{1-x} La _x Mg _x Al _{12-x} O ₁₉ : Nd ³⁺)	1050 nm : ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} 900 nm : ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	{ Vert par GSH UV par GTH Bleu par GSH

Tab. 1 – Principales matrices lasers envisagées dans nos systèmes.

La voie privilégiée dans cette étude a consisté à réaliser des *substitutions* cationiques sur la base des LnCOB, notamment GdCOB, afin de permettre la conversion de fréquence en APNC de telles sources lasers. En effet, les propriétés optiques d'un matériau, tout comme 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 (*cf.* chapitre 1 §B-4) et donc sur sa capacité à produire de nouvelles fréquences. Par exemple, YCOB est plus biréfringent que GdCOB, ce qui explique sa faculté à générer un troisième harmonique de l'émission laser à 1064 nm d'un cristal YAG : Nd³⁺ contrairement à GdCOB (*cf.* chapitre 1 Tab. 10).

Par ailleurs, la valeur moyenne de la biréfringence varie généralement de façon inverse par rapport à la taille du cation introduit dans la matrice. Ainsi, au sein de la *solution solide Gd_{1-x}Y_xCOB*, la biréfringence peut être contrôlée et par conséquent, la conversion de fréquence aussi, en fonction de la teneur *x* en yttrium (Fig. 1).

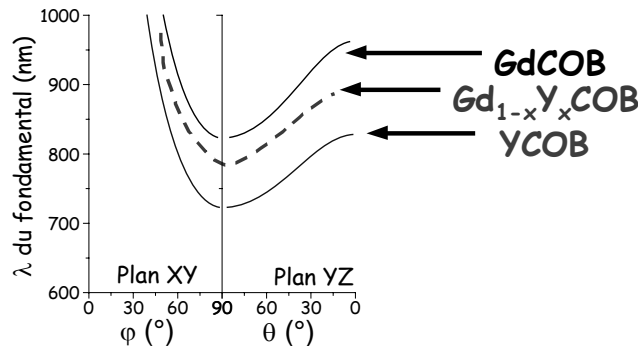


Fig. 1 – Exemple d'ajustement de l'accord de phase non critique type I en GSH suivant l'axe Y dans les mixtes Gd_{1-x}Y_xCOB.

La courbe en pointillés n'est donnée qu'à titre de tendance à observer.

Cependant, cette substitution seule deviendrait insuffisante pour assurer la conversion en APNC de l'ensemble des matrices lasers existantes et à venir. D'autre part, la stabilité thermique de ces composés mixtes reste incertaine et peu connue. Nous avons donc également essayé d'introduire *d'autres ions dans la matrice LnCOB en remplaçant l'yttrium par d'autres lanthanides*, par exemple. Mais, en s'intéressant uniquement à cette ligne du tableau périodique des éléments, nous risquons encore une fois d'être rapidement limités par les possibilités offertes. Ainsi, *en changeant significativement le numéro atomique du cation substituant celui du gadolinium*, nous pourrions probablement obtenir d'autres accords.

En gardant l'objectif d'explorer le plus de solutions possibles dans cette configuration particulière, pour le plus grand nombre de longueurs d'onde laser possibles, *la substitution de la terre rare peut être remplacée par celle de l'ion alcalino-terreux*.

Au-delà de l'accord de phase non critique, *la substitution cationique peut aussi être étendue aux ions possédant une paire d'électrons libres*, ce qui augmenterait l'efficacité non linéaire de ces phases.

Depuis quelques années, plusieurs laboratoires ont focalisé leurs travaux de recherche sur des matrices substituées du type $Gd_{1-x}R_xCOB$ ($R = Sr, Li, Bi$ ou $Y, etc.$). 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+} ($YAlO_3 : Nd^{3+}$) à 930 nm (en doublage). Notre étude se démarque de ces travaux dans la mesure où nous nous sommes également intéressés aux doublages de fréquence des émissions du YAG : Nd à 946 nm et du laser ASL : Nd^{3+} ($Sr_{1-x}La_xMg_xAl_{12-x}O_{19} : Nd^{3+}$) à 900 nm, pour une émission bleue.

Dans le cas de notre étude, différentes substitutions de cations (Tab. 2) au sein des matrices LnCOB ont été choisies dans le but d'atteindre les objectifs précédemment cités, en gardant néanmoins un intérêt certain pour la faisabilité de la croissance cristalline.

Ion	Numéro atomique	Coordinance [6]	Coordinance [8]
Ca^{2+}	18	1.00	1.12
Sr^{2+}	36	1.18	1.26
Gd^{3+}	61	0.94	1.05
Y^{3+}	39	0.90	1.02
La^{3+}	54	1.03	1.16
Sc^{3+}	21	0.75	0.87
Cd^{2+}	48	0.95	1.10
Pb^{2+}	82	1.19	1.29
Bi^{3+}	80	1.03	1.17

Tab. 2 – Rayons ioniques (Å) des différents cations envisagés dans ce projet en fonction de leur coordinnance^[1].

Les substitutions choisies concernent le site de la terre rare mais aussi celui de l'alcalino-terreux.

Nous distinguerons deux catégories de substitution en fonction de leur effet sur la matrice YCOB ou GdCOB :

- *l'une modifiant le nombre d'électrons*, et distordant les octaèdres [MO₆],
- *l'autre introduisant une nouvelle polarisation*, i.e. une paire d'électrons libres. Au sein des oxoborates LnCOB, les groupements borates apportent la plus grande contribution à la polarisabilité du matériau. Le pari est fait sur l'introduction d'une paire d'électrons libres pour contribuer à l'augmentation de cette polarisabilité. Il faut pour cela que la paire se place parallèlement à la polarisation des entités de borates. Car, la polarisabilité du matériau est issue de la somme des polarisabilités microscopiques, liées aux atomes et aux liaisons chimiques mis en jeu.

Le tableau 3 résume les ions sélectionnés pour nos travaux en fonction de leur effet escompté et en tenant compte de la faisabilité des phases. Le lutécium, trop petit et trop onéreux, a été écarté, car son introduction déstabiliserait la matrice LnCOB^[2]. D'autres ions comme le cadmium sont à exclure pour des raisons d'hygiène et sécurité, même si le plomb a tout de même été testé, dans un premier temps. L'intérêt du cadmium résiderait essentiellement dans son nombre d'électron intermédiaire entre l'yttrium et le lanthane et son rayon ionique semblable à celui du calcium qu'il substituerait, parant ainsi à toute éventualité de désaccord stérique.

matrices	Modification du nombre d'électrons					Changement de la polarisabilité	
	Ions	Y ou Gd	Sc	La	Lu	Bi	Pb
GdCOB	Faisabilité	oui	oui	oui	non	?	?
Ou	Ions	Sr			Cd		
YCOB	Faisabilité	oui			oui		

Tab. 3 – Substitutions cationiques envisagées dans GdCOB et YCOB en fonction de leurs effets escomptés et de leurs faisabilités.

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.

1 - Substitution cationique modifiant la densité électronique

La substitution de l'ion alcalino-terreux a été limitée au strontium dans la matrice GdCOB. L'influence de l'ion Sr²⁺ a pour effet d'augmenter le volume de la maille cristallographique (donc de déplacer les raies de diffraction du GdCOB vers les petits angles). Mais, l'introduction du strontium

pourrait jouer un rôle sur les possibilités de doublage de fréquence en accord de phase non critique, ce que nous tenterons de démontrer.

Diverses compositions, correspondant à la substitution sur le site de la terre rare, peuvent être envisagées : $Gd_{1-x}Y_xCOB$, $Gd_{1-x}Sc_xCOB$ et $Gd_{1-x}La_xCOB$. Parmi ces choix, la solution solide $Gd_{1-x}Sc_xCOB$ n'a encore jamais été étudiée. Les caractéristiques du scandium proches de l'yttrium (même colonne du tableau périodique, rayon ionique voisin, *etc.*) et son nombre d'électrons peu différent en font cependant un candidat intéressant *a priori*. L'application visée avec la solution solide $Gd_{1-x}Sc_xCOB$ concerne le doublage de fréquence à 946 nm. L'objectif fixé serait de comparer les performances d'un tel matériau en accord de phase non critique à celles d'un composé $Gd_{1-x}Y_xCOB$ choisi.

L'intérêt de la présence du lanthane dans la matrice $GdCOB$ est historique. En effet, l'oxoborate de calcium et de lanthane était difficile à faire croître par la méthode de tirage verticale Czochralski, malgré l'existence de cette phase. En introduisant, le gadolinium l'espoir général était d'améliorer les conditions du tirage des cristaux, en vain. Maintenant, nous envisageons la substitution "inverse" car le lanthane, voisin du gadolinium est plus encombrant que ce dernier. L'effet de son rayon ionique devrait ainsi avoir un effet sur la biréfringence de la solution solide et donc sur la longueur d'onde doublée.

2 - Substitution cationique introduisant de nouvelles polarisations (paire d'électrons libres)

Les ions Bi^{3+} et Pb^{2+} sont susceptibles de substituer respectivement le gadolinium ou l'yttrium et le calcium.

L'ion Bi^{3+} , de configuration électronique $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2$, a la particularité de posséder une paire d'électrons libres. Ce doublet électronique augmente la polarisabilité diélectrique du matériau dans lequel il s'insère. Il joue par conséquent un rôle important de stéréoactivité sur son environnement^[3].

Les propriétés de polarisabilité du bismuth multiplient l'utilité de cet ion pour substituer les lanthanides dans la quête de meilleures performances, en dehors même du contexte principal de notre travail sur les accords de phase non critique. Pour exemple, l'étude récente de H. Hellwig *et al.*^[4] sur le $BiBO$, triborate de bismuth (BiB_3O_6). Ce composé monoclinique cristallise dans le groupe d'espace $C2$ (avec $a = 7.116(2)\text{Å}$, $b = 4.993(2)\text{Å}$, $c = 6.508(3)\text{Å}$, $\beta = 105.62^\circ$, $V = 222.69\text{Å}^3$, $Z = 2$). Cette structure, formée d'anneaux $[B_3O_6]^{3-}$ liés par des groupements $[BO_3]^{3-}$ et $[BO_4]$, accorde une coordinence [6] à l'ion Bi^{3+} . Ces travaux ont montré que les coefficients d'optique non linéaire liés à la génération du

second harmonique (d_{ijk} SHG) sont relativement élevés par rapport aux cristaux utilisés couramment (KTP (KTiOPO₄) ou BBO (β -BaB₂O₄)).

N. Jakobowicz *et al.*^[3] ont effectué une étude systématique de la localisation de la paire d'électrons libres de l'ion Bi³⁺ dans différents oxydes. Par analogie entre tous ces oxydes, ces auteurs déterminent l'environnement d'oxygènes et l'impact sur la polarisabilité au sein du composé.

A partir des coefficients de polarisabilité électronique α_p , il est possible de calculer par itérations (programme informatique PAIR^[5]) les positions d'équilibre du doublet libre.

Ainsi, sous l'action d'un champ local \vec{E}_p^{loc} à la position p d'un ion Bi³⁺, la paire L_p est déplacée de ζ_p , tel que :

$$\vec{\mu}_p = q \cdot \zeta_p = \alpha_p \cdot \vec{E}_p^{loc} \quad (Eq. 1)$$

où $\vec{\mu}_p$ est le moment dipolaire électrique en p . q est la charge électrique mobile de la paire L_p ($= -2/e$) et ζ_p , le déplacement reliant la position de l'ion à celle de L_p .

Le champ local, crée par l'ensemble du cristal en p , est obtenu par le modèle des distributions de charge en considérant q la charge ponctuelle en p . ζ_p est alors calculé en supposant que la paire garde la même position que l'ion.

Puis, ζ_p induit à son tour une variation du champ local, déterminable à l'aide de la nouvelle distribution de charge au voisinage de l'ion étudié. Cette opération est répétée jusqu'à l'équilibre.

L'utilisation du programme PAIR nécessite en outre la connaissance des positions atomiques du matériau concerné.

L'augmentation de la polarisabilité diélectrique peut conduire à l'amélioration des propriétés d'optique non linéaire, en particulier pour le doublage de fréquence à 1064 nm dans le vert. Ce même objectif est visé en introduisant le plomb Pb²⁺, dont la configuration électronique est semblable à celle de l'ion Bi³⁺.

Cependant, l'ion Pb²⁺ est caractérisé par un rayon ionique beaucoup plus grand que celui du calcium, qu'il doit substituer au sein de l'oxoborate, contrairement à son homologue Bi³⁺. En effet, le rayon ionique du bismuth, voisin de celui du lanthane, est proche de celui de l'ion Gd³⁺, qu'il substitue (*cf.* Tab.2).

Lors de notre étude, nous avons donc envisagé de substituer les ions Gd³⁺ mais aussi Y³⁺ par les ions Bi³⁺ au sein de la phase LnCOB.

Nous avons également essayé de substituer le calcium par le plomb. Mais, comme dans le cas de l'introduction de Bi³⁺, il ne faut pas oublier la probabilité de distorsion dans la structure compacte de l'oxoborate GdCOB. En effet, le désaccord entre la taille du site d'accueil et la taille de ces ions sera probablement accru par l'effet de la paire d'électrons libres.

La synthèse de tous nos produits s'est déroulée en trois étapes :

- le *frittage des céramiques par réaction à l'état solide*,
- des *essais de faisabilité de la cristallogenèse*, réalisés à partir de quantités réduites, *par la méthode de tirage vertical dite du four à image* (ou four à concentration de rayonnement),
- des *essais de cristallogenèse à plus grande échelle par la technique Czochralski pour les compositions les plus prometteuses*.

Dans ce chapitre, nous ne traiterons que la première étape. Le chapitre 3 présentera les deux suivantes.

B- Substitution des alcalino-terreux (du calcium par le strontium)

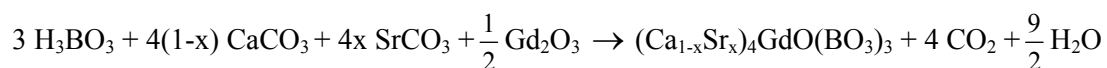
1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$

La solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$, avec $0.1 < x < 0.9$ par pas de 0.1, a déjà été étudiée sous forme pulvérulente par F. Mougel^[6] dans la perspective de faciliter l'élaboration de GdCOB. Nos nouveaux travaux tenteront de résoudre les problèmes rencontrés antérieurement, notamment lors de la réaction à l'état solide pour aboutir à la cristallogenèse, au chapitre suivant.

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

La réaction à l'état solide fait interagir les différents réactifs par traitement thermique de leur mélange. Pour ce faire, les réactifs sont pesés, broyés et mélangés intimement. Un mélangeur mécanique (Turbula) actionné pendant 15–20 min assure l'homogénéité de la poudre. Puis, cet ensemble, soumis à une pression d'environ 1 tonne.cm⁻², est préformé pour le *pré-frittage* en pastilles de 20 mm de diamètre. A l'issue de ce premier traitement thermique, les mêmes opérations sont répétées pour préparer le *frittage* de barreaux de 5x5x45 mm³, pour la méthode de tirage vertical d'un four à image.

Le pré-frittage est composé d'un premier palier en température à 950°C pendant 12h (avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C.min⁻¹), servant à la décomposition des carbonates. Puis, le frittage est constitué d'un palier à une centaine de degrés en dessous du point de fusion, à 1350°C pendant 48h (dans les mêmes conditions). La phase LnCOB est alors formée selon la réaction suivante :



avec $x = 0.05, 0.10$ et 0.20 .

Chaque fritté 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 de solubilité sera précisé au travers de cette étude.

b - Diffraction des Rayons X sur poudre

Un diffractomètre Siemens D5000 (méthode Bragg-Brentano) à monochromateur arrière est utilisé. La radiation émise provient d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha 1}=1.78897 \text{ \AA}$). L'appareil est couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le traitement du signal à l'aide du logiciel Diffrac AT*.

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

- balayage du détecteur par pas de 0.02° en 2θ avec un temps de comptage de 2.0 pour un diagramme de routine, nécessaire pour une simple identification de phase,
- balayage par pas de 0.01° en 2θ avec un temps de comptage de 7.5 s pour un diagramme destiné au paramétrage de la maille cristalline.

Les résultats de diffraction des rayons X et d'analyse thermique des composés $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$ (avec $x = 0.05, 0.1$ et 0.2) indiquent que la phase majoritaire est bien celle de l'oxoborate voulu. Les phases synthétisées sont identiques à celles obtenues par F. Mougel^[6] en supprimant les phases indésirables. Notre procédé de synthèse est donc satisfaisant.

Nous n'avons pas de traces de borates de strontium alors que F. Mougel^[6] retrouvait à partir de 20% de strontium, une quantité croissante de borate de strontium, proche de $Sr_2B_2O_5$. Seule une raie laisse entrevoir ces borates pour une teneur de 20% d'ions Sr^{2+} à $2\theta = 34.6^\circ$ (Fig. 2). Par ailleurs, A. Aron^[7] a décelé cette même phase parasite en introduisant plus de 20% de strontium au sein de la phase YCOB. Dans ce dernier cas, l'intensité des raies de diffraction du borate de strontium augmente alors après fusion des échantillons $(Ca_{1-x}Sr_x)_4YO(BO_3)_3$. A. Aron a alors suggéré que l'instabilité de la phase $(Ca_{1-x}Sr_x)_4YO(BO_3)_3$ serait semblable à celle de YCOB.

* Commercialisé par la société SOCABIM.

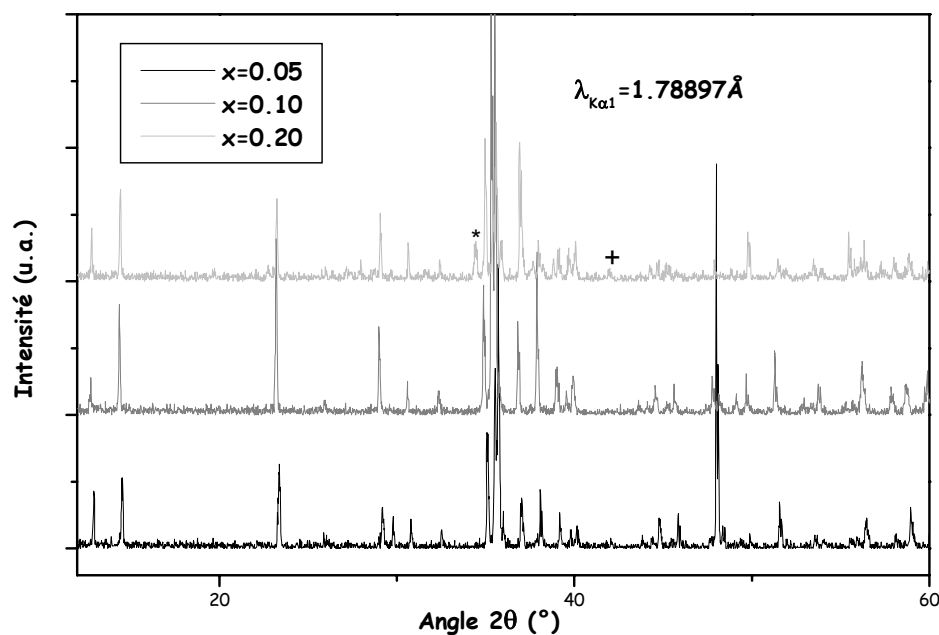


Fig. 2 – Diffractogrammes des rayons X sur les frittés $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$.
 (* : raie 112 de $Sr_2B_2O_5$; + raie 300 de $Ca_3B_2O_6$).

Des traces du borate de calcium $Ca_3(BO_3)_2$ sont identifiées par la raie (300) à $2\theta = 42.0^\circ$, mais en moindre quantité que lors des travaux antérieurs de F. Mougel^[6]. Ce composé induit un changement des intensités des pics diffractés par rapport à la matrice GdCOB, notamment autour de 35° . En effet, la raie d'intensité maximale du borate $Ca_3B_2O_6$ est placée au niveau de la raie (111) de la phase LnCOB. Cette superposition de raie conduit au déplacement de la raie la plus intense de notre solution solide, habituellement (20-1), vers la raie (111). Ce phénomène réapparaîtra lors des différents types de substitution à venir. En outre, la quantité de borate de calcium semble croître lorsque le taux de substitution augmente.

Toutefois, l'obtention d'un résidu de borate de calcium reste somme toute usuelle au sein des frittés d'oxoborates. Il disparaîtra à la fusion lors de la croissance cristalline.

Les diffractogrammes des rayons X ont été simulés (programme Profile de Diffrac AT) afin *de déterminer la position des raies de diffraction à indexer* (positions et intensités). L'ensemble des positions obtenues en 2θ a servi au calcul et à l'affinement par la méthode des moindres carrés (logiciel U-FIT*) des *paramètres de maille*.

Nous avons choisi comme références les diffractogrammes indexés des monocristaux broyés GdCOB et YCOB (cf. Fig. 2 et 3 du chapitre 1) donnés par F. Mougel^[8], dont les paramètres sont regroupés dans le tableau 3 du chapitre 1.

* Logiciel créé par Michel Evain, Institut des Matériaux de Nantes (1992).

Les pics sont décalés vers les petits angles par rapport au GdCOB, ce qui indique une augmentation du volume de la maille (Tab. 4). Cependant, les paramètres de maille restent similaires à ceux calculés par F. Mougel^[6].

Teneur en Sr ²⁺	0 ^[8]	0.05	0.1	0.2
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.109(3)	8.130(7)	8.14(9)
b (Å)	16.0174(7)	16.054(5)	16.090(5)	16.13(6)
c (Å)	3.5584(1)	3.564(8)	3.572(2)	3.581(5)
β (°)	101.265(4)	101.32(0)	101.30(2)	101.3(9)
Volume (Å ³)	452.6(4)	454(4)	458(8)	461(3)
Phases	GdCOB	LnCOB, Ca ₃ (BO ₃) ₂	LnCOB	LnCOB, traces de Sr ₂ B ₂ O ₅ et de Ca ₃ (BO ₃) ₂

Tab. 4 – Caractérisation des frittés de la solution solide (Ca_{1-x}Sr_x)₄GdO(BO₃)₃.

L'ensemble des paramètres cristallins augmente avec le taux de substitution x , ce qui tend à démontrer l'insertion effective des cations Sr²⁺, plus volumineux que ceux du calcium 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. Cependant, en reportant ces valeurs en fonction du taux de substitution, la croissance des paramètres de maille de la solution solide (Ca_{1-x}Sr_x)₄GdO(BO₃)₃ n'est pas strictement linéaire sur tout le domaine de composition (Fig. 3).

Les variations des paramètres a , b et du volume peuvent être représentées par deux segments de pentes différentes à partir de $x = 0.10$. La pente du second segment est moins marquée que la première, ce qui peut être interprété comme une diminution du taux réel de substitution en ions Sr²⁺ dans la structure par rapport à nos espérances.

La limite de solubilité du strontium dans la phase GdCOB est proche de **10%**. Pour la déterminer plus précisément, de nouvelles synthèses avec $0.10 < x < 0.20$ seraient nécessaires. Ces expériences n'ont pas été poursuivies suite aux essais de cristallogénèse peu satisfaisants menés en parallèle (cf. chapitre 3).

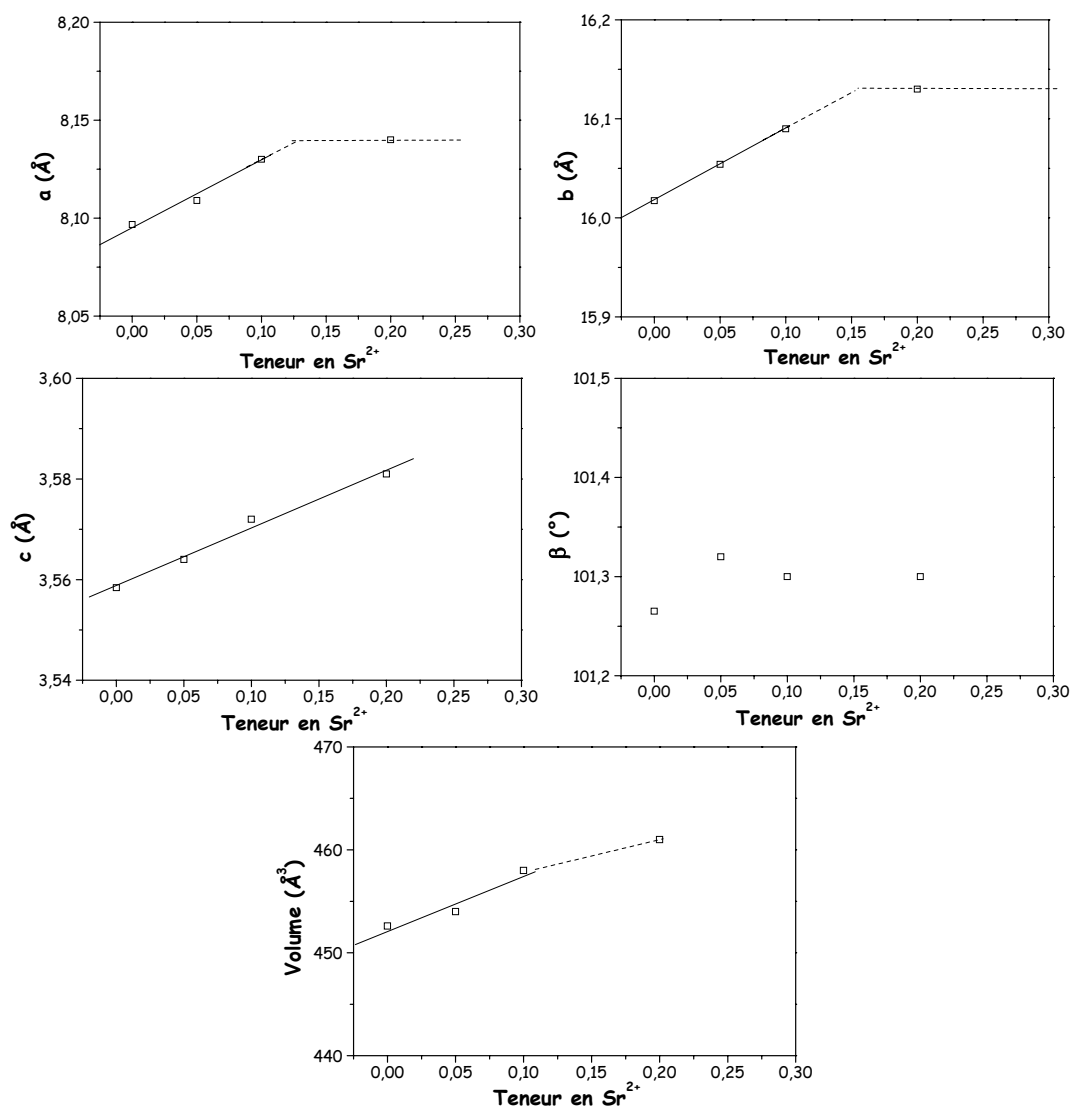


Fig. 3 – Evolution des paramètres de maille dans la solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$.

c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle nous informe sur le comportement en température d'un matériau. Cette méthode, 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 (Fig. 4).

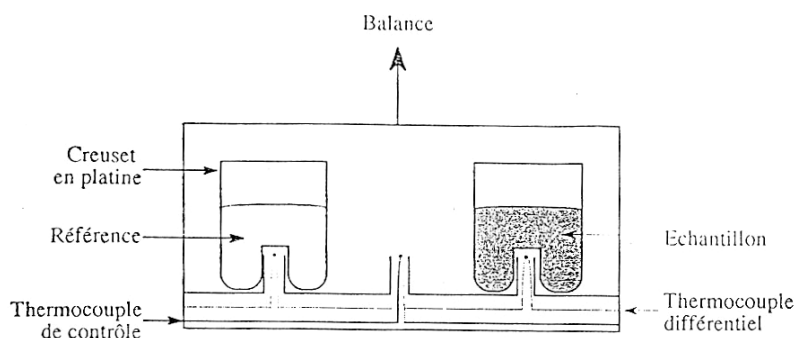


Fig. 4 – Principe du dispositif ATD / TG.

L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température (ΔT) entre les deux creusets, au cours d'un programme en température (en général, deux cycles de montée à 1600°C et de descente à l'ambiante avec une vitesse de $\pm 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). 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.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) enregistre quantitativement l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps ou de la température, en suivant le principe de la thermobalance. Les éventuelles variations de poids sont ensuite associées à la décomposition ou la formation, par réaction avec le gaz vecteur, de certains produits.

Le tableau 5 présente les points de fusion et de solidification mesurés pour les composés $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$. L'écart entre les températures de fusion et de solidification provient de la cinétique de la réaction dans le creuset. Il ne traduit en aucun cas la non-congruence du bain fondu.

Teneur en Sr^{2+}	0 [8]	0.05	0.1	0.2
$T_{\text{fusion}} (^\circ\text{C})$	1490	1481	1467	1436
$T_{\text{solidification}} (^\circ\text{C})$	1288	1299	1326	1335

Tab. 5 – Comportement à la fusion de la solution solide $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$.

L'introduction du strontium abaisse rapidement le point de fusion en maintenant une fusion congruente (un pic à la montée en température et un pic à la descente). Cet argument peut devenir intéressant si la faisabilité de ces cristaux est démontrée. En effet, la production de ces matériaux serait légèrement moins coûteuse énergétiquement que les deux matrices mères.

La température de fusion de $(\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$, que nous avons déterminée, corrobore les données publiées par S. Zhang *et al.*^[9], qui indiquent un point de fusion à 1480°C pour $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$. Mais, F. Mougel montrait que seule la poudre contenant 10% de strontium

était congruente : cette différence est probablement due aux phases parasites présentes dans ses compositions^[6].

Après fusion, la céramique contenant 20% de strontium est soumise à une nouvelle diffraction des rayons X. Le borate de calcium disparaît mais celui du strontium persiste, ce qui concorde avec la limite de solubilité du strontium, inférieure à 10% at.. Le produit fritté $(Ca_{0.8}Sr_{0.2})_4GdO(BO_3)_3$ semble instable comme $(Ca_{1-x}Sr_x)_4YO(BO_3)_3$ ^[7] (Fig. 5). En effet, A. Aron^[7] a différencié deux comportements:

- celui de $(Ca_{1-x}Sr_x)_4YO(BO_3)_3$, qui devient multiphasé à partir de 30%. Le borate de strontium présent dans la céramique reste même après fusion.
- celui de $(Ca_{1-x}Sr_x)_4LaO(BO_3)_3$, qui est stable et monophasée jusqu'au moins 40%. La fusion fait disparaître toutes les phases parasites.

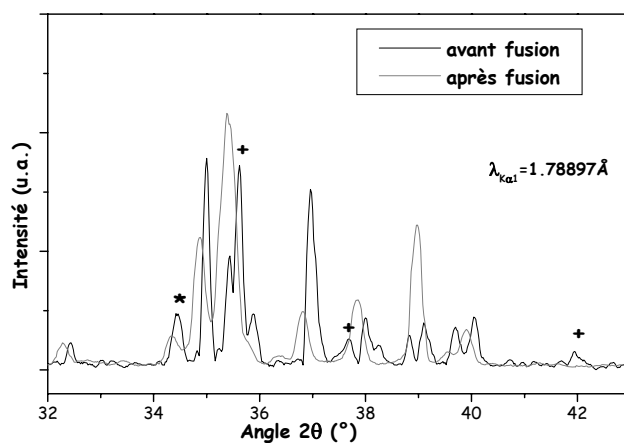


Fig. 5 – Diffractogrammes de $(Ca_{0.8}Sr_{0.2})_4GdO(BO_3)_3$ fritté et cristallisé (* : raie 112 de $Sr_2B_2O_5$; + : $Ca_3B_2O_6$).

d - Domaine d'existence des phases

Les composés de formule $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$ sont monophasés ou presque pour une teneur en strontium inférieure ou égale à 10%.

Ces résultats diffèrent de ceux de la littérature. En effet, S. Zhang *et al.*^[9] suggèrent une limite de solubilité inférieure à 10%. Cependant, les synthèses de ces auteurs à 4% de strontium paraissent peu sûres d'après leurs résultats de diffraction des rayons X sur poudre (Fig. 6). Ces auteurs affirment qu'une teneur supérieure à 4% en Sr^{2+} induit automatiquement des inclusions d'oxyde de strontium, SrO , jamais rencontrées dans nos produits frittés. Mais, la maille calculée à partir du diffractogramme (Fig. 6) avec les paramètres : $a = 8.1232$ nm, $b = 16.0737$ nm, $c = 3.5687$ nm et $\beta = 101.317^\circ$, est semblable à celle que nous avons déterminée pour $x = 0.05$. En associant ces valeurs aux propriétés structurales de la maille, le diagramme en rouge est calculé. Plusieurs raies, marquées par des astérisques, ne peuvent pas être indexées dans le groupe d'espace des LnCOB.

Les phases parasites repérées sont composées de l'oxyde de strontium et/ou du borate $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, car la première raie ne correspond pas à SrO .

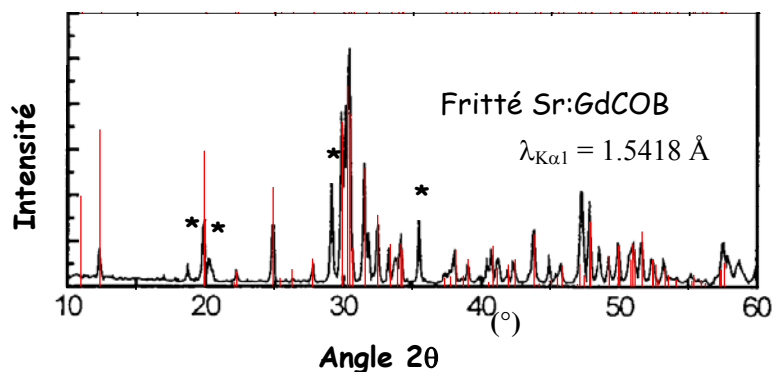


Fig. 6 – Diffractogramme de $(\text{Ca}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ fritté d'après S. Zhang et al.^[9], effectués à l'aide d'une anticathode de cuivre (* : phase parasite ; en rouge : simulation de la maille donnée^[9]).

C- Substitution de la terre rare

1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

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

Les compositions $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ à $x = 0.07, 0.1, 0.13, 0.16, 0.28, 0.375, 0.41, 0.44, 0.72, 0.76$ et 0.77 ont été préparées par réaction à l'état solide. Le mélange des réactifs, $\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{H}_3\text{BO}_3$ et CaCO_3 est soumis à un premier traitement thermique à 900°C pendant 12h, puis d'un second à 1350°C pendant 48h.

b – Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La phase LnCOB a été identifiée par diffraction des rayons X sur poudre pour l'ensemble des matériaux préparés (Fig. 7).

Ainsi, l'ensemble des produits est relativement monophasé. Seules quelques traces de borate de calcium sont détectées ainsi que l'oxyde d'yttrium à partir de 70% de gadolinium substitué.

Le rayon ionique de Y^{3+} étant plus faible que celui de Gd^{3+} , les pics de diffraction se déplacent vers les grands angles en augmentant la teneur en yttrium. La maille diminue en volume.

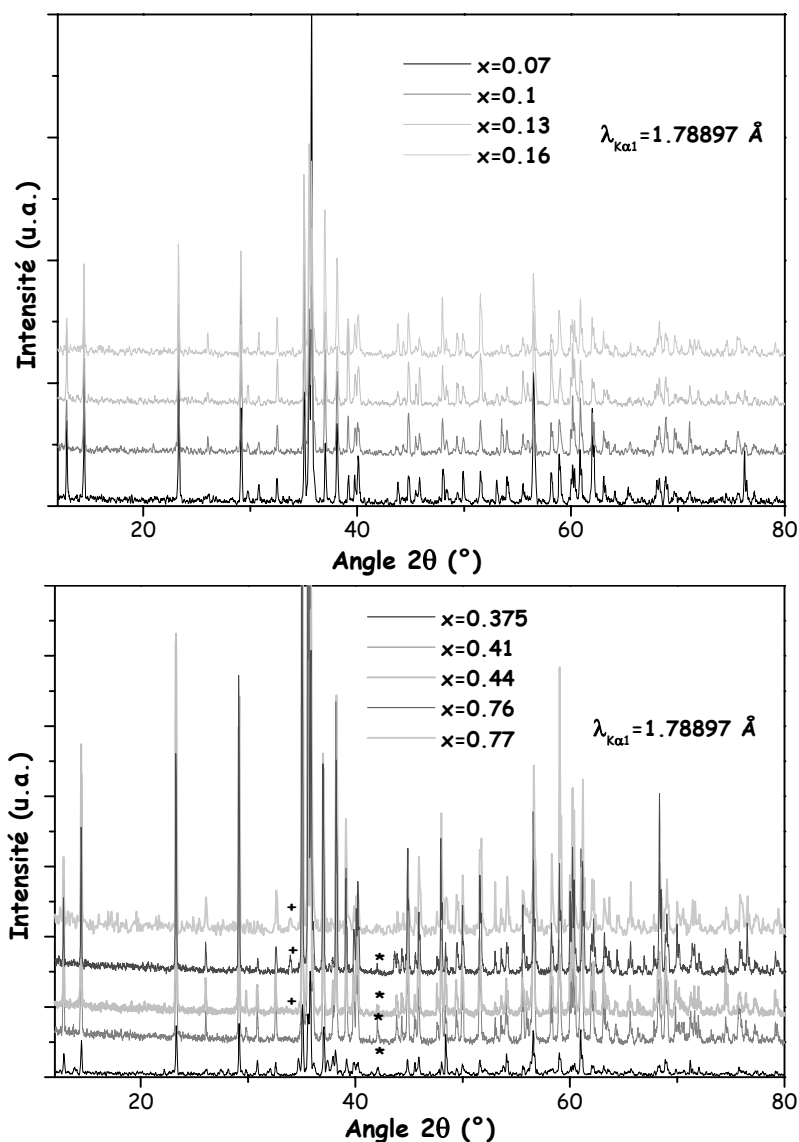


Fig. 7 – Diffractogrammes des rayons X des composés frittés $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.
 (* : $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$; + : Y_2O_3).

Le regroupement des différentes études menées sur la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ prouve sa continuité (Tab. 6).

Teneur en Y^{3+}	0 [8]	0.16	0.375	0.41	0.44	0.77	1 [8]
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.099(5)	8.08(2)	8.092(6)	8.093(2)	8.084(6)	8.0770(3)
b (Å)	16.0174(7)	16.03(2)	15.99(9)	16.027(0)	16.029(8)	16.027(4)	16.0194(5)
c (Å)	3.5584(1)	3.553(6)	3.545(5)	3.545(8)	3.545(6)	3.537(4)	3.5308(1)
β (°)	101.265(4)	101.21(3)	101.2(4)	101.19(1)	101.18(7)	101.17(5)	101.265(4)
Volume (Å ³)	452.6(4)	452(6)	449(7)	451(1)	451(2)	449(6)	448.1(4)
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB + traces de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et Y_2O_3	YCOB

Tab. 6 – Caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Les paramètres de maille semblent alors suivre une loi de Végard (Fig. 8). En effet, leur évolution en fonction de la teneur en yttrium est linéaire aux incertitudes près des mesures et des calculs.

Les paramètres a , c , β (et le *volume*) sont plus affectés que b par la taille du cation introduit dans la maille. Ils décroissent lorsque la teneur en yttrium augmente dans la matrice alors que b varie relativement peu.

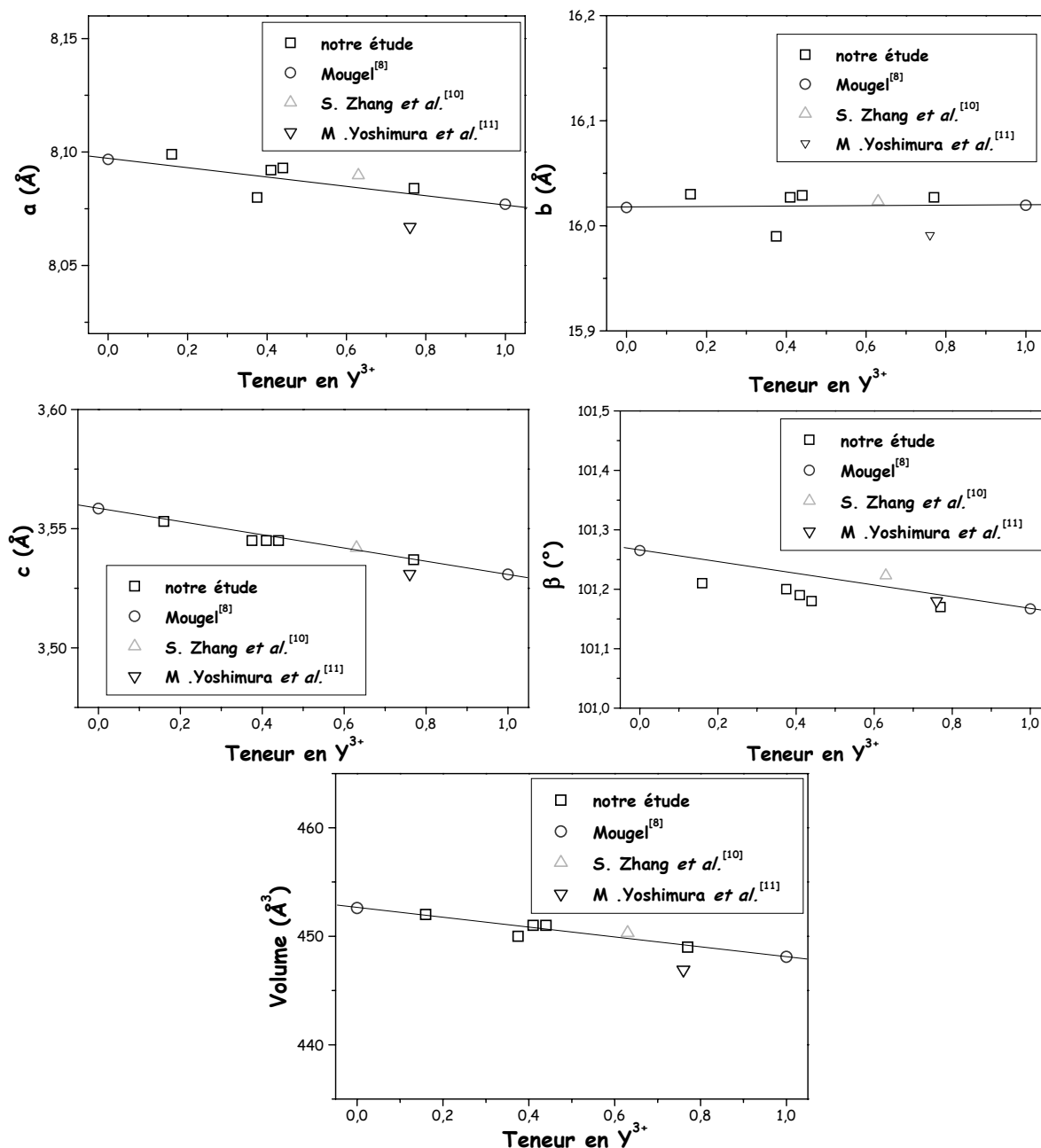


Fig. 8 – Evolution des paramètres de maille des frittés de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

La solution solide est bien totale entre les ions Gd^{3+} et Y^{3+} .

c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle des frittés synthétisés montre que la réaction à l'état solide n'est pas totalement terminée. Ainsi, les températures de fusion et de "solidification" sont reportées dans le tableau 7.

Teneur en Y^{3+}	0 ^[8]	0.07	0.10	0.13	0.16	0.375	0.41	0.44	0.76	0.77	1 ^[8]
$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	1480	1485	1490	1495	1500	1486 1306	1497	1507 1460 1424	1487 1413	1506 1441	1510
$T_{\text{solidification}} (^{\circ}\text{C})$	1288	1340	1330	1315	1340	1250 1177	1383 1166	1250 1323 -	1106 1316	-	(cf. chapitre 1)

Tab. 7 – Comportement à la fusion de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$ pour les matériaux frittés.

D'après ce tableau, la synthèse des différents produits aurait dû se faire à température de plus en plus élevée (proportionnellement à l'augmentation des points de fusion), afin de minimiser la présence de résidus de borates au sein des céramiques élaborées. Cependant, les quantités de phases parasites sont assez faibles, puisque leurs traces ne sont repérées que tardivement en x sur les diffractogrammes.

Notons que la substitution du gadolinium par l'yttrium augmente légèrement la température de fusion. Après la fusion des cristaux se forment lors du refroidissement. Les résultats reportés dans le tableau 7 montrent qu'en deçà d'une teneur de 37.5% d'yttrium, la fusion de la solution solide est congruente.

Dès le premier cycle, des pics supplémentaires sont observés à la fusion (vers 1300-1400°C), preuve de la présence de borate de calcium. Nous retrouvons la trace de ce composé lors de la solidification (vers 1100-1200°C). Mais, l'intensité des pics a tendance à disparaître ou à décroître (dès $x = 0.375$) au cours des cycles d'ATD (Fig. 9).

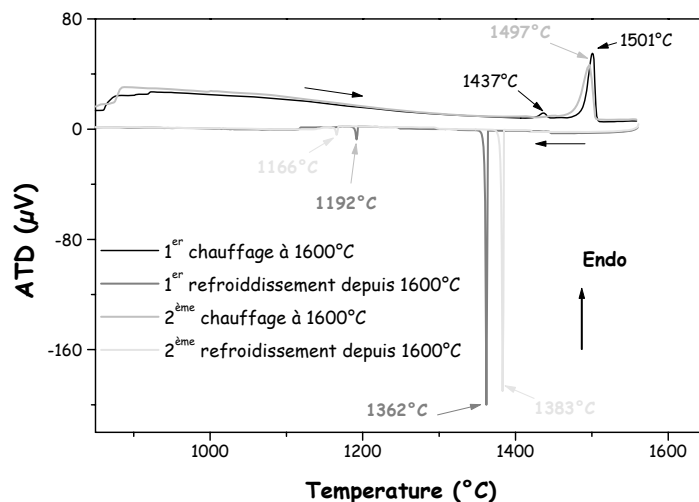


Fig. 9 – Analyses différentielles thermiques du fritté $Ca_4Gd_{0.59}Y_{0.41}O(BO_3)_3$.

Mais *au-delà de teneur 44%, la multiplicité des pics à la fusion et à la solidification rappelle le comportement de la phase YCOB*. L'hypothèse exposée au chapitre 1 se reproduirait : ces matériaux se décomposeraient après plusieurs fusions. Mais, nous restons probablement assez proche de la congruence pour permettre le tirage de nos phases, ce que nous étudierons au chapitre suivant.

2 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Les oxoborates mixtes $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_3$ n'ont encore jamais été étudiés. Nous avons choisi de substituer le gadolinium par le scandium 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 $r(\text{Sc}^{3+})=0,87 \text{ \AA}$), ce qui permet de modifier la biréfringence et d'accéder à une gamme de longueurs d'onde doublées différente de celles des composés $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x(\text{BO}_3)_3$. La substitution du gadolinium par le scandium semble possible dans la mesure où les rayons ioniques de ces deux éléments ne sont pas beaucoup plus différents que le gadolinium et l'yttrium le sont entre eux (*cf.* Tab. 2).

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

Différentes phases $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_3$ ont été synthétisées par voie solide avec $x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ et 1 . Cette première étape vise à établir le domaine d'existence de la solution solide.

Le mode opératoire est identique à celui des matrices précédentes. Le mélange des oxydes de scandium et de gadolinium, du carbonate de calcium et d'acide orthoborique est réalisé dans les proportions requises. L'ensemble est homogénéisé et soumis à un préfrittage à 900°C durant 12 heures puis à un frittage à 1350°C durant 48 heures.

Chaque phase est alors identifiée et analysée par diffraction des rayons X et par ATD pour déterminer le domaine de solubilité du scandium dans GdCOB.

b - Diffraction des Rayons X sur poudre

Les quatre premières compositions ($x \leq 0.6$) laissent apparaître majoritairement la phase oxoborate souhaitée. Seules les traces habituelles de borate de calcium subsistent (Fig. 10). Cependant, elles sont plus importantes dans les frittés contenant 40% et 60% de scandium : les raies (012) et (110) (à $2\theta = 22^\circ$ et 23.9° respectivement) de ce borate se détachent de plus en plus du fond continu des diffractogrammes.

Un traitement thermique supplémentaire pourrait améliorer la pureté de ces phases à condition qu'elles existent véritablement. En étudiant l'évolution des paramètres de mailles des composés à $x = 0.40$ et 0.60 et leurs thermogrammes, nous pourrions écarter l'une ou l'autre de ces hypothèses.

La synthèse du fritté ScCOB a abouti à un matériau polyphasé. Un mélange d'oxyde de scandium et de borate de calcium remplace la phase attendue. La réaction à l'état solide que nous avons employée ne permet pas la formation de la phase ScCOB analogue à celle GdCOB. Le rayon ionique du scandium semble trop faible pour que la matrice de $\text{Ca}_4\text{Sc}_3\text{O}(\text{BO}_3)_3$ soit stable.

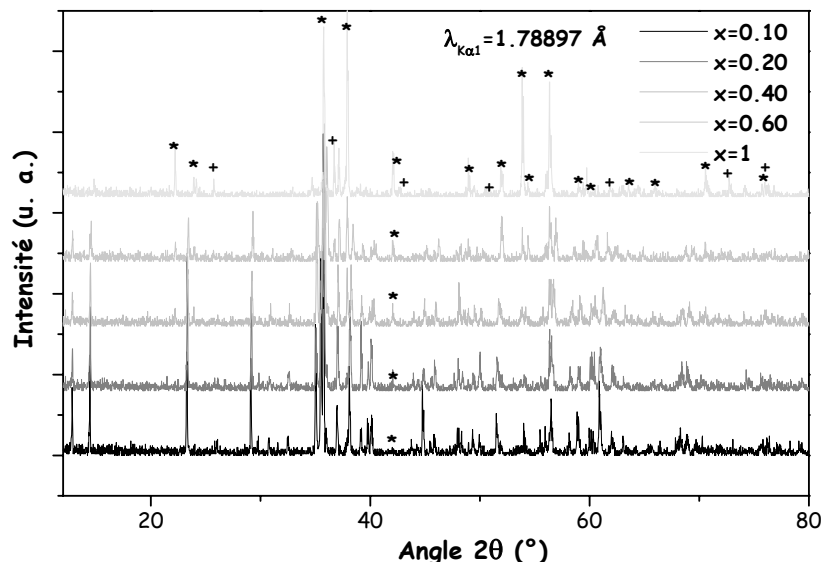


Fig. 10 – Diffractogrammes des rayons X sur les frittés $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (* : $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_3$; + : Sc_2O_3).

Le rayon ionique de Sc^{3+} étant plus faible que celui de Gd^{3+} , les pics de diffraction se déplacent vers les grands angles en augmentant la teneur en scandium ($x \leq 0.6$). Les volumes de maille en seront d'autant plus petits.

Le tableau 8 résume les calculs et observations obtenus par diffraction des rayons X sur poudre des cinq frittés.

Teneur en Sc^{3+}	0 [8]	0.1	0.2	0.4	0.6	1
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.	Inexistante
a (Å)	8.0967(4)	8.102(0)	8.090(6)	8.076(4)	8.05(0)	-
b (Å)	16.0174(7)	16.02(9)	16.01(6)	15.99(2)	15.95(4)	-
c (Å)	3.5584(1)	3.554(4)	3.548(0)	3.536(5)	3.516(8)	-
β (°)	101.265(4)	101.21(6)	101.2(5)	101.24(5)	101.2(0)	-
Volume (Å ³)	452.6(4)	452(8)	450(9)	448(1)	443(4)	-
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	LnCOB + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	Sc_2O_3 + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$

Tab. 8 – Caractérisation des frittés de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

La décroissance de l'ensemble des paramètres cristallins confirme l'insertion des cations Sc^{3+} sur un large domaine de composition. Seul l'angle β reste constant.

Plus précisément, la loi de Vegard semble satisfaite, au moins partiellement jusqu'à $x = 0.6$. Cependant, la décroissance des paramètres de maille (*a*, *b*, *c* et *volume*) n'est pas linéaire. La figure 11

montre clairement qu'à partir de $x = 0.40$ cette décroissance s'accroît, sans que nous puissions l'expliquer.

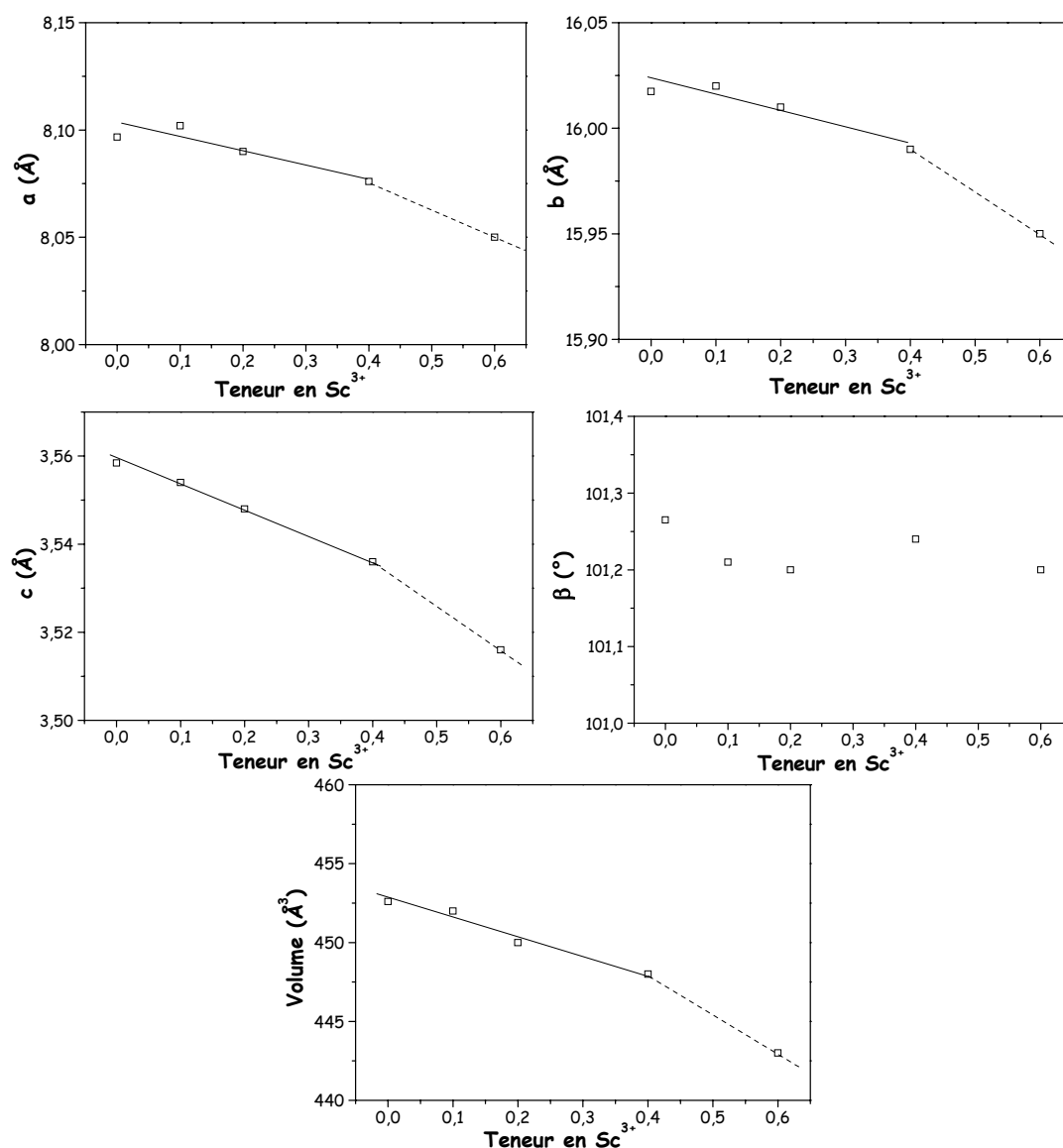


Fig. 11 – Evolution des paramètres de maille dans la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Par conséquent, l'existence d'une phase de composition $\text{Gd}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}(\text{BO}_3)_3$ reste incertaine. Car, en cas d'atteinte de la limite de substitution, nous nous attendons à ce que les valeurs des paramètres de maille deviennent constantes. La multiplication de synthèses entre $x = 0.40$ et $x = 0.60$ permettrait d'éclaircir cette tendance. Nous pourrions ainsi déterminer plus précisément la limite de solubilité de l'ion Sc^{3+} dans l'oxoborate GdCOB . La combinaison du manque de temps et de nos intérêts n'ont pas permis la poursuite de ces travaux.

Néanmoins, *la limite de solubilité semble se situer au-delà d'une teneur en scandium de 40%*, dans les conditions de notre étude.

c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

La substitution du gadolinium par le scandium abaisse la température de fusion. En effet, *plus le taux de scandium substitué est important, plus le point de fusion diminue* (Tab. 9). Ces analyses confirment l'insertion du scandium dans la matrice sans pour autant en donner la quantité exacte. Nous attendrons les résultats de cristallogénèse pour nous prononcer.

Teneur en Sc ³⁺	0 [8]	0.1	0.2	0.4	0.6
T _{fusion} (°C)	1490	1450	1440	1435	1425
T _{solidification} (°C)	1288	1360	1100 - 1280	1240	1170 - 1250

Tab. 9 – Comportement à la fusion des frittés de la solution solide Ca₄Gd_{1-x}Sc_xO(BO₃)₃.

Les analyses thermiques successives suivent le schéma général décrit dans le paragraphe B-1-c. Compte tenu des phases parasites, plusieurs pics apparaissent lors du premier cycle de montée et de descente en température. Mais, après cette première fusion, les phases pures souhaitées sont isolées pour x = 0.1 et 0.2. Les deux autres frittés nécessiteraient peut-être une rampe de chauffe plus lente pour améliorer la synthèse de la phase LnCOB. Ce comportement peut également témoigner de l'incapacité du scandium à substituer le gadolinium dans les quantités requises.

Les pics supplémentaires observés lors de ce premier cycle représentent les phénomènes de fusion et de solidification du borate de calcium identifié par DRX précédemment. Cependant, un autre pic est intensifié en élevant le taux de substitution lors du refroidissement vers 1100°C (Fig. 12). A x = 0.60, les pics attribués aux phases parasites ne disparaissent plus : la phase LnCOB ne contient probablement pas tout le scandium désiré. Ces remarques confirment les conclusions issues des calculs des paramètres de maille.

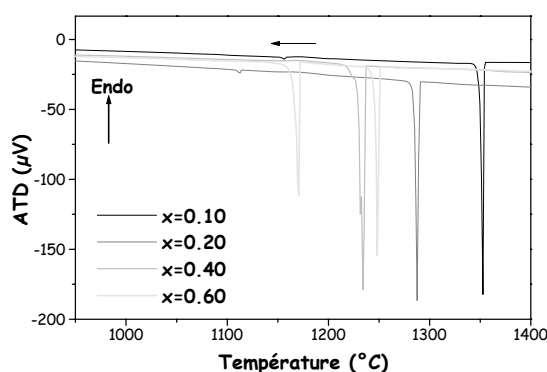


Fig. 12 – Comportement à la solidification après fusion des frittés Ca₄Gd_{1-x}Sc_xO(BO₃)₃.

Les températures caractéristiques des phénomènes thermiques en ATD du "ScCOB" sont de 1330°C et 1440°C à la fusion et 1100°C et 1190°C à la solidification. Les points de fusion et de solidification les plus hauts correspondent au carbonate de calcium. Les autres restent non identifiés.

De plus, les limites de chauffe du four employé lors des ATD ne nous permettent pas d'observer la fusion de l'oxyde de scandium à 2485°C.

3 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

La substitution du gadolinium par le lanthane pourrait être une autre solution à la recherche de nouvelles configurations d'accord de phase. Nous tenterons donc d'évaluer l'incidence de cette substitution sur la conversion de fréquence mais aussi sur la cristallogenèse.

En 1992, R. Norrestam *et al.*^[12] ont démontré l'existence de la phase LaCOB. Mais, la croissance par flux ou par refroidissement lent de la phase (sans atteindre la fusion) ne produisit que de petits monocristaux de piètre qualité optique. Ces difficultés de synthèse pourraient également provenir des contraintes internes liées à la grande taille de l'ion La^{3+} . Les matrices mixtes ont rapidement été imaginées pour améliorer ces conditions de cristallogenèse. Astrid Aron a ainsi préféré développer les composés mixtes $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{COB}$ et $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$ ^[7].

La substitution du gadolinium par le lanthane se présentait alors comme une autre solution à l'optimisation des propriétés non linéaires en préservant les possibilités de tirage.

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

Nous avons préparé les compositions $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ à $x = 0.1, 0.2, 0.6$ et 0.7 . Les frittés ont été préparés par réaction à l'état solide selon le mode d'opération déjà décrit précédemment (traitement à 900°C / 12h puis à 1300°C / 48h).

Cette synthèse ne requiert qu'une précaution particulière : la pesée à chaud de l'oxyde de lanthane. En effet, l'oxyde La_2O_3 se conserve en atmosphère sèche pour limiter sa transformation en hydroxyde. L'équipement du laboratoire ne permettant pas de réunir ces conditions optimales, une quantité suffisante d'hydroxyde est déshydratée à 1000°C puis pesée à la sortie du four (descendu à 800°C pour des raisons de sécurité). Sans ces précautions, l'oxyde réabsorbe l'humidité environnante très rapidement et de façon notable en devenant plus volumineux.

b - Diffraction des Rayons X sur poudre

Les frittés blancs obtenus sont formés en majorité par la phase LnCOB. En effet, la diffraction des rayons X montre que la substitution du gadolinium par le lanthane ne change pas réellement la nature des diagrammes. Seules les positions des raies sont décalées vers les petits angles (les distances inter-réticulaires augmentent). De par son rayon, le lanthane accroît donc le volume de la maille. Rares sont les traces de $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ visibles (Fig. 13). Le processus de synthèse de ces céramiques est donc assez bien maîtrisé.

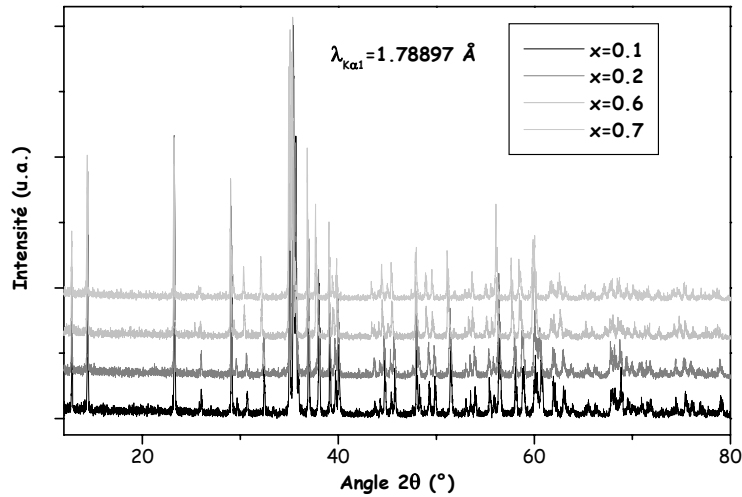


Fig. 13 – Diffractogrammes des rayons X sur les frittés $Gd_{1-x}La_xCa_4O(BO_3)_3$.

L'allure générale de tous les diffractogrammes est la même (Fig. 14), sauf pour quelques raies. En se déplaçant vers les petits angles, de nouveaux massifs de raies plus "compacts" se forment. Ainsi, le massif des raies les plus intenses ((150), (111) et (20-1), (Fig. 14), se transforme quasiment en deux pics au lieu de trois à $x=0.60$. De même, le doublet vers $2\theta = 60^\circ$ ne fait plus qu'une raie (Fig. 14).

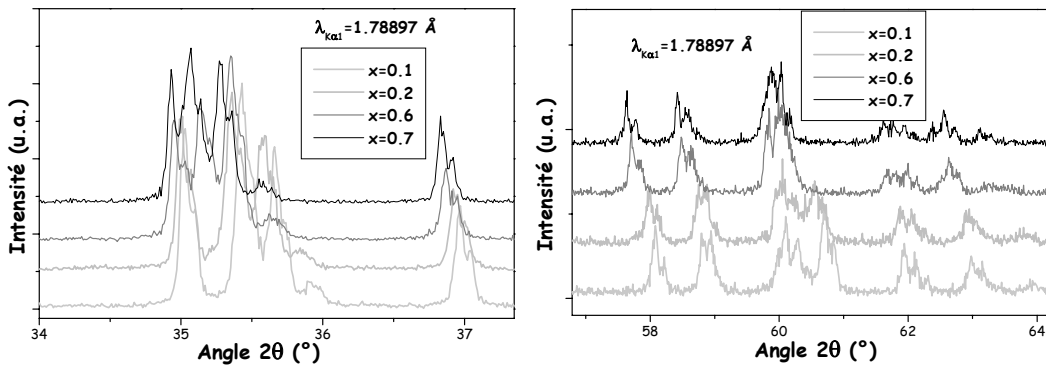


Fig. 14 – Agrandissement des diffractogrammes des rayons X sur les frittés $Gd_{1-x}La_xCa_4O(BO_3)_3$.

L'indexation des raies et le calcul des paramètres de maille ont été évalués à partir des travaux de F. Mougél^[23] et de R. Norrestam *et al.*^[12] pour GdCOB et LaCOB respectivement. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 10, où la phase à $x = 0.5$ dopée à 15% de néodyme est issue des travaux de N. Adamska^[13].

L'ensemble des paramètres augmente continûment par accroissement du taux de lanthane introduit (Tab. 10) ; l'ion La^{3+} de grande taille dilate peu à peu la maille.

Teneur en La^{3+}	0 ^[8]	0.1	0.2	0.5 ^[13]	0.6	0.7	1 ^[12]
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.107(5)	8.114(7)	8.132(2)	8.137(4)	8.146(0)	8.172(1)
b (Å)	16.0174(7)	16.031(9)	16.041(0)	16.032(2)	16.05(7)	16.064(6)	16.080(2)
c (Å)	3.5584(1)	3.563(3)	3.571(9)	3.5904(8)	3.600(1)	3.607(8)	3.629(1)
β (°)	101.265(4)	101.25(4)	101.27(7)	101.28(1)	101.28(1)	101.35(9)	101.43(2)
Volume (Å ³)	452.6(4)	454(2)	455(9)	460	461.2	462(8)	467.4(2)
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LaCOB

Tab. 10 – Caractérisation de la solution solide $Gd_{1-x}La_xCa_4O(BO_3)_3$.

Aux erreurs de calcul près, tous les paramètres suivent une loi de Végard qui se manifeste par l'augmentation linéaire de leurs valeurs en fonction du taux de substitution du gadolinium par le lanthane sur tout le domaine de composition (Fig. 15). Par conséquent, *la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ est totale.*

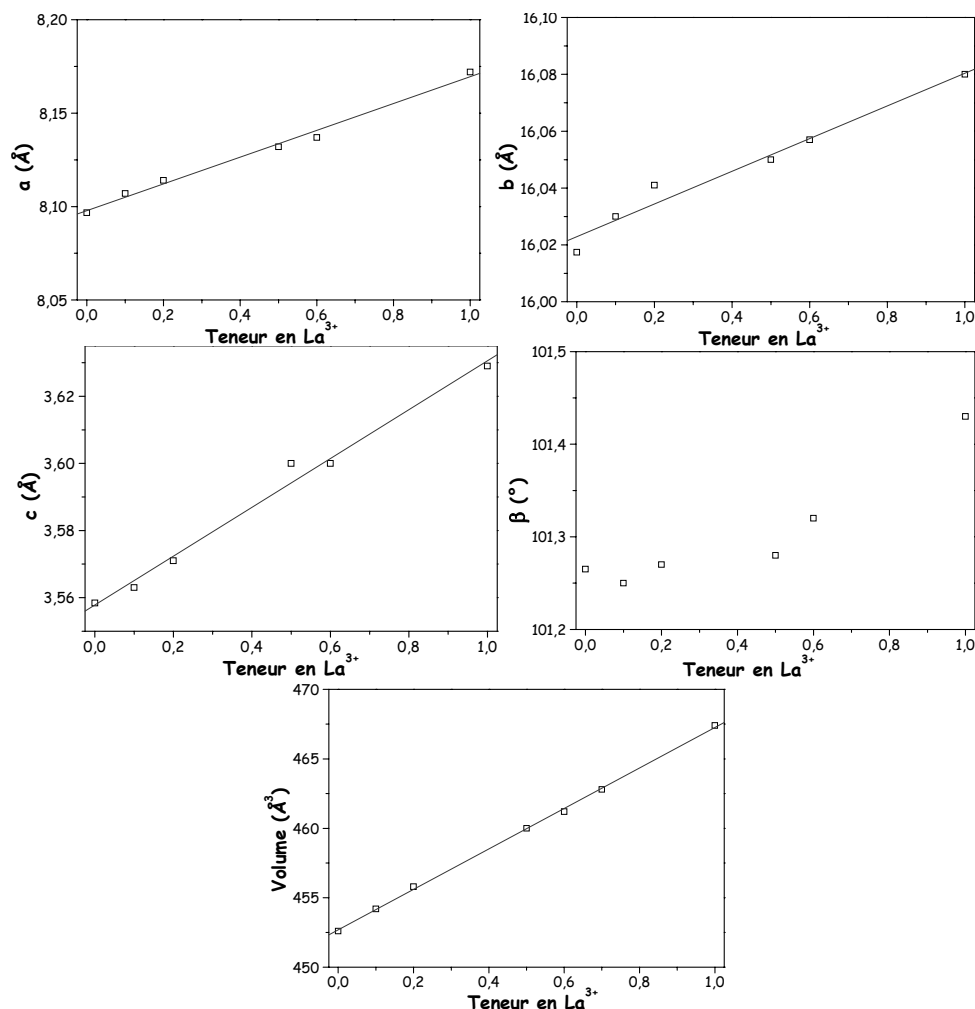


Fig. 15 – Evolution des paramètres de maille de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (composés frittés).

c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'étude du comportement thermique des poudres $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ montre que *la température de fusion (congruente) diminue lorsque x croît* (Tab. 11). Aucune instabilité n'est observée, contrairement aux résultats de croissance de cristaux obtenue par le passé au laboratoire.

Teneur en La ³⁺	0 [8]	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	1
T _{fusion} (°C)	1490	1490	1480	1474	1450	1440	1405
T _{solidification} (°C)	1288	1350	1301	1240	1351	1167	1126

Tab. 11 – Comportement à la fusion de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (composés frittés).

d - Domaine d'existence des phases

L'avancée de ces travaux tend à mettre en évidence l'existence d'une solution solide linéaire et totale pour $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ comme cela est le cas pour $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Ca}_4\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ^[7]. Mais cette nouvelle famille est avantagée par une fusion congruente conférée par celle des matrices "mères" LaCOB et GdCOB.

Une fois encore, la synthèse des frittés contenant du lanthane est maîtrisée. Le chapitre suivant évaluera l'amélioration des conditions de croissance cristalline introduite par cette nouvelle substitution par rapport à celles déjà étudiées au laboratoire.

D- Introduction de paires d'électrons libres

Pour introduire une paire d'électrons libres, nous nous sommes intéressés principalement à trois solutions solides : $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ ou Y) et $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$.

1 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

G.J. Dirksen et G. Blasse^[14] ont rapidement pressenti GdCOB comme une matrice pouvant accueillir des ions luminescents. La chaîne de lanthanides le long de \mathcal{C}' et les distances Ln-Ln relativement courtes favoriseraient les transferts d'énergie. Plusieurs ions dont celui du bismuth ont été introduits à la hauteur de 5% molaire par réaction à l'état solide suivant les indications de R. Norrestam *et al.*^[12]. Ce résultat nous a conforté dans la méthode habituelle de synthèse des frittés.

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

Différentes compositions du type $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ ont été synthétisées pour $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ et 1. La première à $x = 0.10$ sert de "test de faisabilité" de la solution solide.

La réaction à l'état solide est initiée, après mélange des réactifs Bi_2O_3 , H_3BO_3 , Gd_2O_3 et CaCO_3 , par un traitement thermique à 750°C pendant 12h (puisque parmi ces poudres nous ne connaissons pas la réactivité de l'oxyde de bismuth ($T_f = 817^\circ\text{C}$) au sein du mélange).

Une analyse thermique différentielle et thermogravimétrique du préfritté préparé à $x = 0.10$ (Fig. 16) révèle la présence de 0.3% en masse d'eau (évaporée vers 100°C) et une décarbonatation (6% massique) à partir de 1020°C . La température de fusion du produit semble alors voisine de 1505°C . Au refroidissement, deux pics sont observés : l'un très faible à 1180°C et l'autre plus important à 1296°C .

La fusion semble donc non congruente, ce qui est à confirmer ou non à partir du matériau fritté pour lequel la réaction de formation est bien mieux achevée.

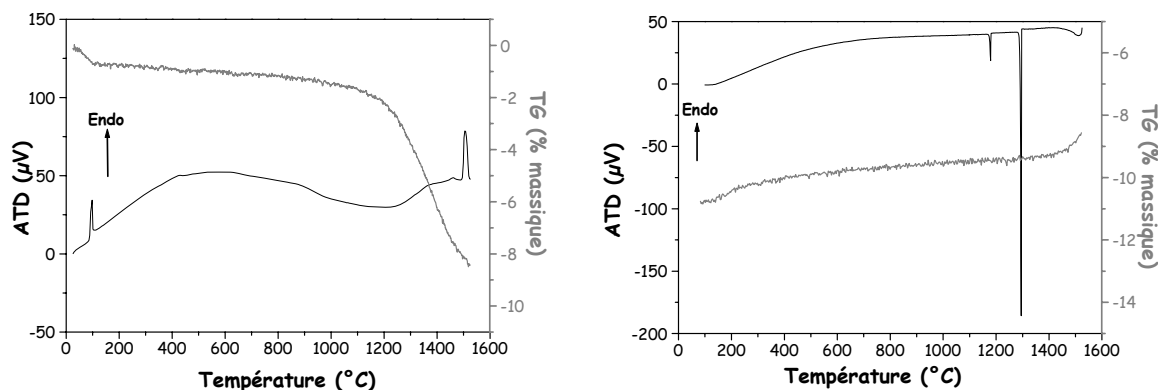


Fig. 16 – Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques du préfritté ($x=0.1$) en montée (à gauche) et en descente (à droite) de température

Le frittage du composé $Gd_{0.9}Bi_{0.1}COB$ a donc été réalisé à $1350^{\circ}C$ pendant 36h.

A l'issue de ce traitement thermique, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre démontre la présence majoritaire de la phase $LnCOB$, accompagnée de $Ca_3(BO_3)_2$ et de Gd_2O_3 (environ deux fois moins que le borate de calcium). La réaction n'est probablement pas terminée. Il faudrait augmenter le temps de réaction au palier ou vérifier la stœchiométrie du produit en cas d'une éventuelle évaporation du réactif, par exemple.

Pour les autres compositions, nous avons choisi un **pré-frittage à $900^{\circ}C$ pendant 12h** (avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de $300^{\circ}C.h^{-1}$) et un **frittage à $1300^{\circ}C$ pendant 48h** (dans les mêmes conditions).

b - Diffraction des Rayons X sur poudre

En comparant les diffractogrammes des frittés (Fig. 17), nous notons que la phase $LnCOB$ est formée pour $x \leq 0.4$.

La quantité de $Ca_3(BO_3)_2$, présente dans les composés frittés, croit avec le taux de bismuth introduit. Ainsi, l'intensité des raies de diffraction observables de ce borate augmente en fonction de x :

- (012) à $2\theta = 22.2^{\circ}$,
- (113) à $2\theta = 35.7^{\circ}$, raie la plus intense confondue avec celle (20-1) de $LnCOB$,
- un épaulement constitué des raies (104) et (211) à $2\theta = 37.9^{\circ}$ avec celle (22-1) de $LnCOB$,
- (300) à $2\theta = 42.0^{\circ}$, raie utilisée pour apprécier la quantité de phase parasite du produit,
- (223) à $2\theta = 56.3^{\circ}$, raie voisine de celle $(40\bar{1})$ de $LnCOB$.

Ces raies ajoutées à celles de la phase $LnCOB$ modifient les intensités par rapport à celles attendues et perturbent nos mesures.

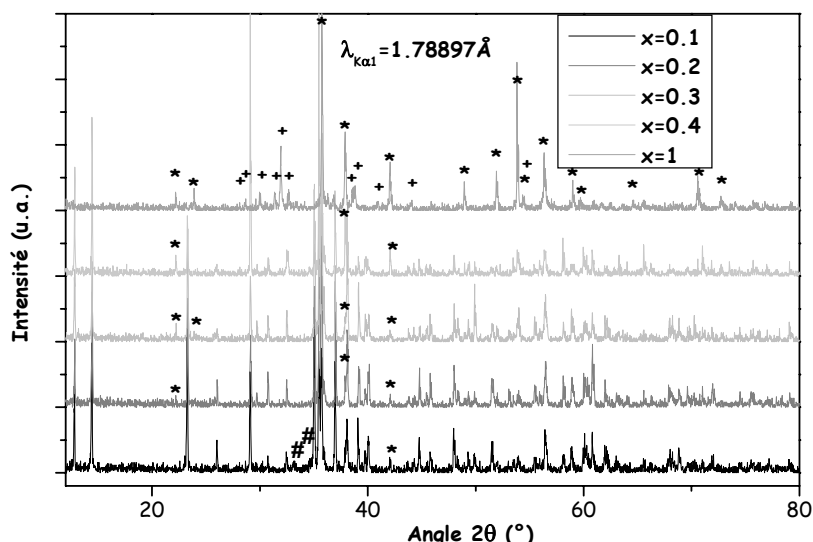


Fig. 17 – Diffractogrammes des rayons X sur les frittés $Gd_{1-x}Bi_xCa_4O(BO_3)_3$. (* : $Ca_3B_2O_3$; + : Bi_2O_3 ; # : Gd_2O_3).

Les traces d'oxyde de gadolinium présentes à $x = 0.1$ (identifiées par la raie (111) à $2\theta = 32.8^\circ$) disparaissent en prolongeant le temps de frittage à $1300^\circ C$. La réaction à l'état solide est maintenant déterminée.

Enfin, la réaction à $x = 1$ ne conduit pas à l'obtention de la phase LnCOB : l'oxyde de bismuth n'a pas réagi. L'ion Bi^{3+} doit être trop encombrant de part sa paire d'électrons libres pour occuper les sites lanthanidiques tout en maintenant une structure stable. **La phase BiCOB n'existe donc pas.**

Les paramètres de maille des quatre produits ($x \leq 0.4$) sont identiques aux incertitudes près. Par ailleurs ils sont semblables à ceux de GdCOB (Tab. 12). Ceci démontrerait que les ions Bi^{3+} , dont le rayon ionique est plus grand que celui des ions Gd^{3+} (cf. Tab. 2), ne s'insèrent pas dans la matrice.

Teneur en Bi^{3+}	$O^{[8]}$	0.1	0.2	0.3	0.4	1
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.	-
a (Å)	8.0967(4)	8.103(2)	8.099(5)	8.10(2)	8.10(0)	-
b (Å)	16.0174(7)	16.03(6)	16.02(1)	16.02(1)	16.02(2)	-
c (Å)	3.5584(1)	3.557(4)	3.557(3)	3.557(1)	3.554(0)	-
β (°)	101.265(4)	101.23(1)	101.2(4)	101.2(2)	101.0(9)	-
Volume (Å ³)	452.6(4)	453(9)	452(2)	453(2)	453(2)	-
Phases	GdCOB	LnCOB + $Ca_3(BO_3)_2$ + Gd_2O_3	LnCOB + $Ca_3(BO_3)_2$	LnCOB, + $Ca_3(BO_3)_2$	LnCOB + $Ca_3(BO_3)_2$ et ?	$Ca_3(BO_3)_2$ Bi_2O_3
Couleur	blanc	jaune	blanc	Jaune pâle	Jaune marron	Jaune

Tab. 12 – Caractérisation des composés frittés de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$.

D'autre part, la couleur jaune des céramiques obtenues ($x \leq 0.4$) est typique de l'oxyde de bismuth, pourtant absent dans nos matériaux frittés d'après les différentes analyses effectuées.

La figure 18 ne montre aucune évolution marquante des paramètres de maille comme nous l'avons déjà signalé : le volume ne semble pas suivre clairement une loi de Végard. En effet, le rayon

ionique du bismuth étant plus grand que celui du gadolinium, les paramètres de maille devraient croître. Or, les paramètres a et b de la maille ne varient pas, bien que c et l'angle β décroissent de façon peu significative.

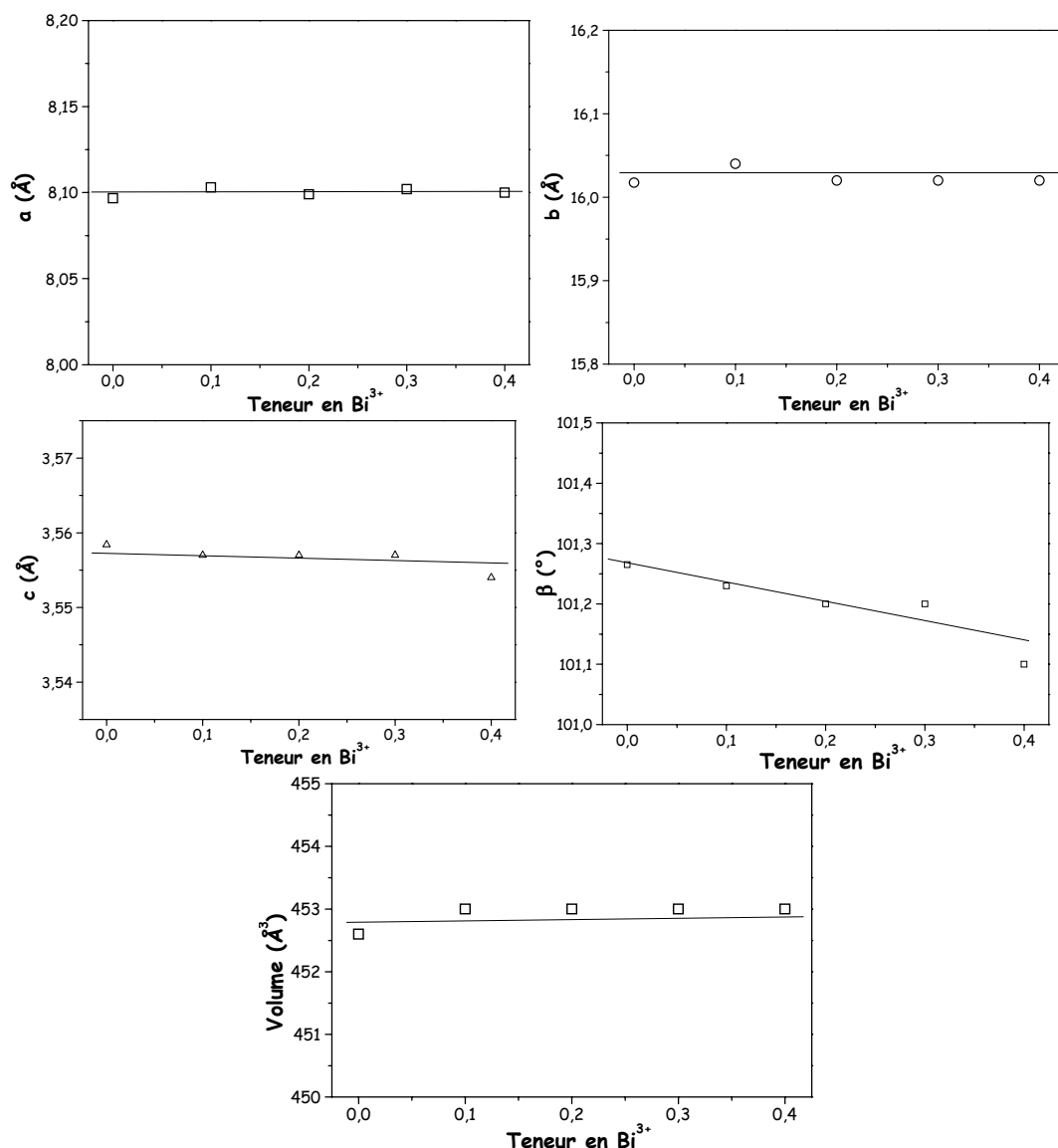


Fig. 18 – Evolution des paramètres de maille de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$ (composés frittés).

La limite de solubilité n'est pas bien définie. Nous attendrons les résultats du chapitre 3 pour nous prononcer.

c - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Après deux cycles de montée et de descente en température, les produits contenant 10, 20, 30, et 40% de bismuth montrent un comportement de fusion non congruente ou de décomposition. En effet, la succession de traitements thermiques conduit à une décomposition "multiple" traduite par

l'augmentation du nombre de pics lors du chauffage. La figure 19 reproduit typiquement cette décomposition retrouvée pour l'ensemble des quatre produits pulvérulents.

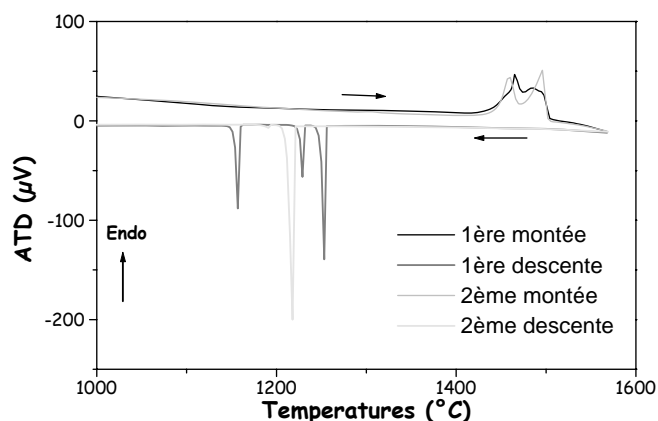


Fig. 19 – Analyse thermique différentielle du fritté $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Cependant, lors de la seconde solidification un seul pic est enregistré, même si, les deux pics rencontrés à la fusion laissaient envisager le contraire. Les expériences de cristallogenèse viendront confirmer ou infirmer la non-congruence de cette solution solide. Le tableau 13 présente ces premiers résultats d'ATD.

Teneur en Bi^{3+}	0 [8]	0.1	0.2	0.3	0.4
$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	1490	1513	1502	1490	1485
$T_{\text{solidification}} (^{\circ}\text{C})$	1288	1315	1280	1250	?

Tab. 13 – Comportement à la fusion des composés frittés de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$.

d - Domaine d'existence des phases

D'après l'ensemble des résultats, *le bismuth peut remplacer le gadolinium dans la structure GdCOB, jusqu'à 5 à 10% au moins*. Pour $x \leq 0.4$, un premier essai de doublage de fréquence à 1064 nm du laser YAG : Nd^{3+} a été réalisé sur poudre : il s'est avéré positif. En effet, une émission laser verte plus intense que celle obtenue par GdCOB est observée. Seul le fritté à $x = 0.4$ contient trop de "défauts" pour maintenir une émission non perturbée, signe probable d'une faible solubilité de Bi^{3+} dans ce système ou d'un frittage inachevé.

Les mesures concernant les frittés ($x \leq 0.4$) ne permettent pas de confirmer l'existence des autres phases ($0.1 < x < 0.6$). Ainsi, comme pour les produits contenant du lanthane, plusieurs hypothèses peuvent être émises pour réduire les contraintes induites par la taille du bismuth dans la phase LnCOB en introduisant :

- un ion Sr^{2+} afin de dilater la maille et permettre ainsi la présence de l'ion Bi^{3+} , plus gros,
- un ion Y^{3+} pour compenser le surcroît de volume apporté par Bi^{3+} .

Nous n'avons pas envisagé la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ pour des problèmes de cristallogenèse, car LaCOB n'a jamais été obtenue par Czochralski, au laboratoire.

Nous nous sommes alors intéressés à l'existence des phases $(Ca_{1-x}Sr_x)_4BiO(BO_3)_3$ sans succès, car les phases BiCOB et $Sr_4BiO(BO_3)_3$ n'existent pas. Cet échec est probablement lié au fait que le strontium, comme nous l'avons vu, substitue déjà difficilement le calcium dans la phase GdCOB. Par conséquent, cet axe de recherche a été abandonné au profit des phases $Y_{1-x}Bi_xCOB$.

2 - Synthèse et caractérisation de la solution solide $Ca_4Y_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$

La solution solide $La_{1-x}Yb_xCOB$ existe jusqu'à $x = 0.35$ ^[7]. Or, le rayon ionique du lanthane est semblable à celui du bismuth. Par analogie, le composé $Bi_{0.65}Y_{0.35}COB$ a été élaboré. Cependant, ces essais ont démontré la non-faisabilité de ce produit (Fig. 20). Contrairement à nos attentes, les effets de la paire d'électrons libres empêcheraient l'existence de la solution solide $Bi_{1-x}Y_xCOB$ pour des teneurs élevées en bismuth. Par conséquent, nous nous limiterons aux composés $Y_{1-x}Bi_xCOB$ avec $x = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4 tout en considérant les résultats obtenus pour $x = 0.65$.

a – Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Les composés $Ca_4Y_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$ avec $x = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4 ont été préparés par réaction à l'état solide à l'aide d'un préfrittage à $900^\circ C$ pendant 12h et d'un frittage à $1250^\circ C$ pendant 48h.

D'après l'analyse des diffractogrammes (Fig. 20), la solution solide $Ca_4Y_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$ existe bien jusqu'à une teneur de 30% en bismuth. Au-delà, d'autres phases apparaissent en quantité importante, telles que $Ca_3B_2O_6$ puis l'oxyde de bismuth à $x = 0.65$ (Fig. 20).

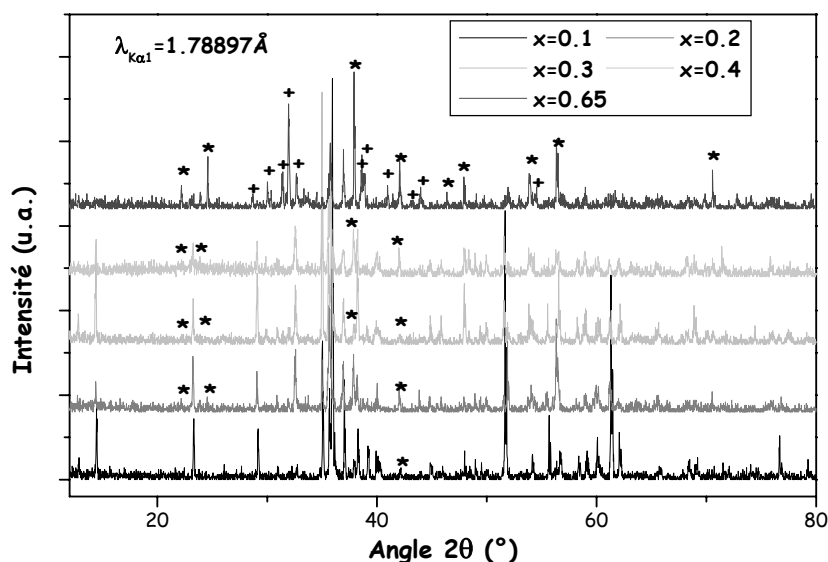


Fig. 20 – Diffractogrammes des rayons X sur les frittés de $Y_{1-x}Bi_xCa_4O(BO_3)_3$.
(* : $Ca_3B_2O_6$; + : Bi_2O_3).

Or, d'une façon générale, les paramètres de la maille augmentent proportionnellement à la teneur en bismuth introduite jusqu'à $x \sim 0.30$ (Tab. 14). Ainsi, le paramètre a et le volume augmentent

avec le taux de substitution de l'yttrium contrairement à c qui reste invariant (Fig. 21). De même, β diminue.

Teneur en Bi^{3+}	0 ^[8]	0.1	0.2	0.3	0.4
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0770(3)	8.092(0)	8.08(1)	8.102(2)	8.100(6)
b (Å)	16.0194(5)	16.03(1)	16.00(3)	16.04(3)	16.04(1)
c (Å)	3.5308(1)	3.534(2)	3.52(7)	3.537(1)	3.536(6)
β (°)	101.265(4)	101.15(4)	101.1(6)	101.11(5)	101.11(0)
Volume (Å ³)	448.1(4)	449(7)	447(1)	451(1)	450(9)
Phases	YCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB

Tab. 14 – Caractérisation des composés frittés $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

L'ion Bi^{3+} semble donc s'insérer dans la maille. En effet, cet ion étant plus gros que l'ion substitué (Y^{3+}), la maille ne peut qu'être dilatée. Mais, ces paramètres n'évoluent plus à partir de 30% de Bi^{3+} . La limite de solubilité de l'ion Bi^{3+} est certainement déjà atteinte.

Notons que seules les données concernant $\text{Bi}_{0,20}\text{Y}_{0,80}\text{COB}$ ne suivent pas l'évolution générale malgré un diffractogramme correct.

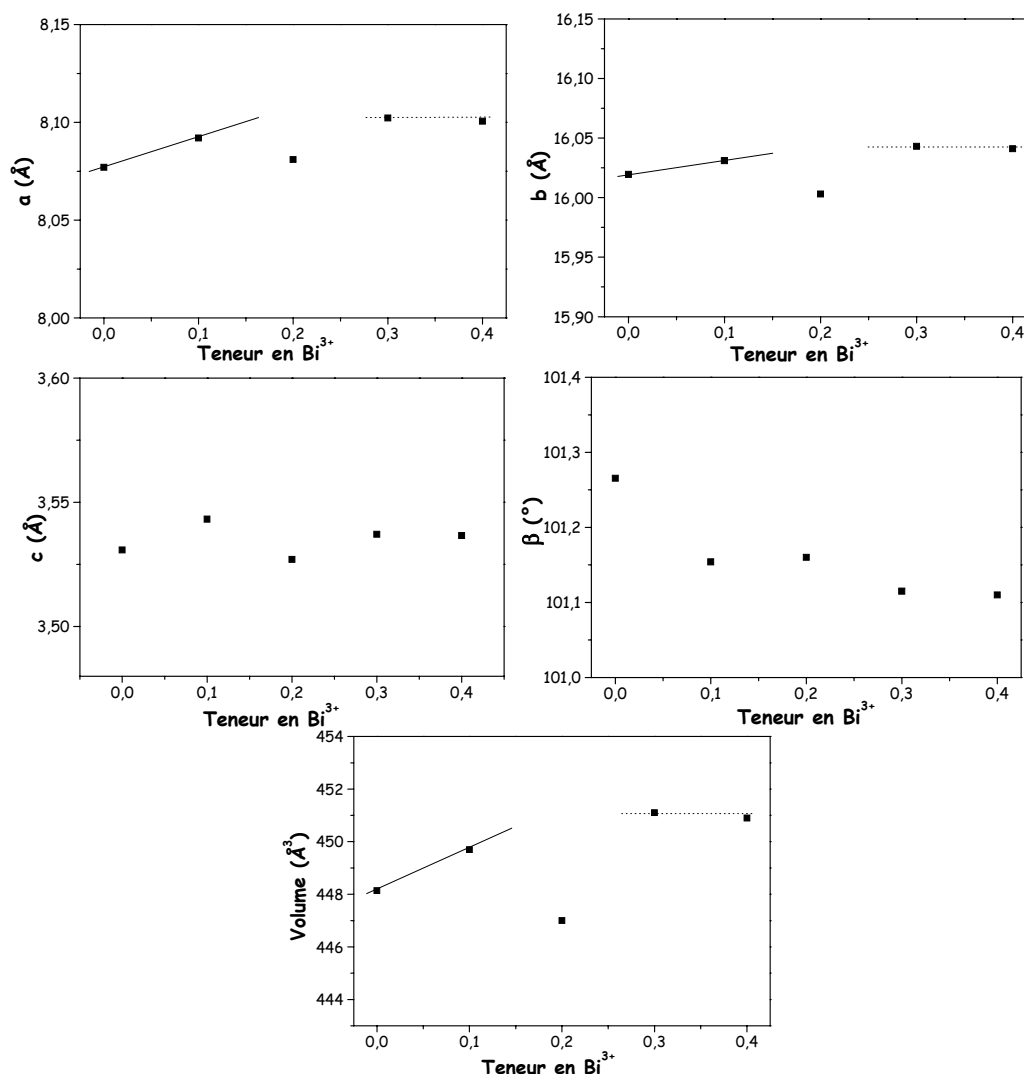


Fig. 21 – Evolution des paramètres de maille de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (frittés).

b - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les composés mixtes $Y_{1-x}Bi_xCOB$ présentent le même comportement que le YCOB à la fusion. Deux pics apparents au refroidissement symbolisent la "non-congruence" de la fusion de ces matériaux (Fig. 22).

D'autre part, le point de fusion semble s'abaisser par ajout du bismuth (Tab. 15).

Teneur en Bi^{3+}	0 [3]	0.1	0.3
$T_{\text{fusion}} (^{\circ}C)$	1510	1500	1485
$T_{\text{solidification}} (^{\circ}C)$	1120-1329	1122-1268	1144-1235

Tab. 15 – Comportement à la fusion des frittés de la solution solide $Ca_4Y_{1-x}Bi_xCOB$.

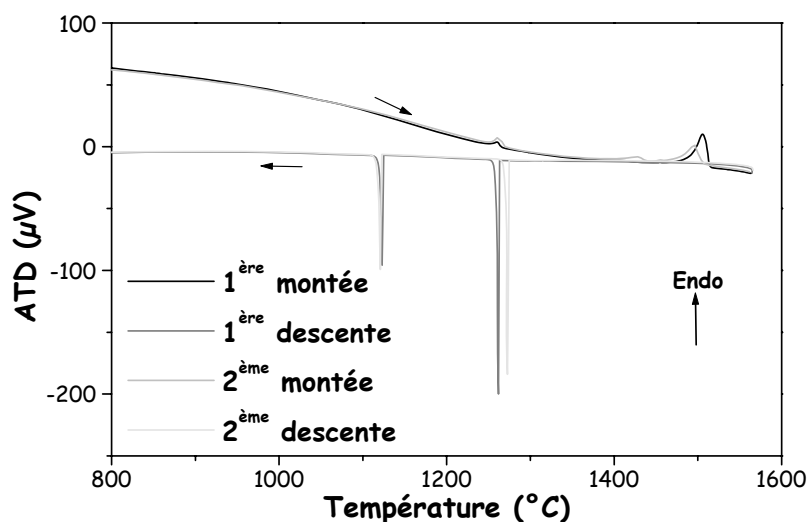


Fig. 22 – Analyses thermiques différentielles du fritté $Ca_4Y_{0.9}Bi_{0.1}O(BO_3)_3$.

c - Domaine d'existence des phases

Comme nous, N. Leblond^[15] observe que le paramètre c n'évolue pas par substitution du bismuth, tandis qu'il a montré que le paramètre a augmente au sein de la solution solide $Gd_{1-x}Bi_xCOB$ dopé avec 15% Yb^{3+} .

Pour satisfaire la symétrie du cristal, la paire d'électrons libres du bismuth doit être localisée dans le plan miroir perpendiculaire à l'axe b^p , sur lequel est situé le site de la terre rare occupé par le bismuth (Fig. 23). Par conséquent, cette paire libre serait parallèle à l'axe d^p , ce qui justifie les arguments précédents. En effet, l'espace disponible pour cette paire est plus important dans la direction parallèle à l'axe d^p que celle parallèle à l'axe c^p (Fig. 23). Pour justifier cette hypothèse, un affinement de Rietveld à partir des diffractogrammes permettrait de déterminer les positions des atomes de

bismuth. Puis, à l'aide du programme informatique PAIR, les positions d'équilibre du doublet libre pourraient être déterminées par itérations successives.

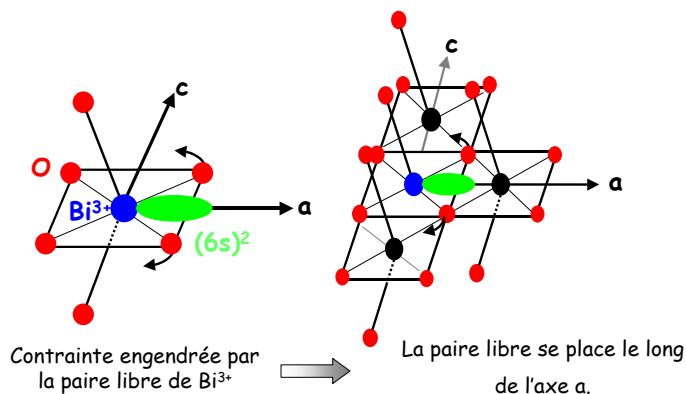


Fig. 23 – Hypothèse sur l'effet de la paire libre (6s²) au sein de la maille^[14].

La paire libre du bismuth entraîne une distorsion du site octaédrique, ainsi que des octaèdres voisins des ions lanthanides situés le long de l'axe c . Le bismuth créerait des contraintes au sein du matériau.

Ainsi, il semble impossible de mettre plus d'une certaine teneur (environ 1/3 dans le cas de Gd_{1-x}Bi_xCOB : 15% Yb³⁺) de bismuth dans les oxoborates. Cette hypothèse expliquerait pourquoi la préparation de la phase Ca₄BiO(BO₃)₃ conduit à un mélange d'oxydes Bi₂O₃ et CaB₂O₆.

Enfin, étant un ion plus petit que le gadolinium, l'ytterbium (tout comme l'yttrium) pourrait contribuer à une diminution des contraintes induites par la paire libre du bismuth sur les différents octaèdres. Par conséquent, il est envisageable d'accroître la limite de solubilité du bismuth dans GdCOB en substituant le gadolinium simultanément par d'autres ions de petites dimensions.

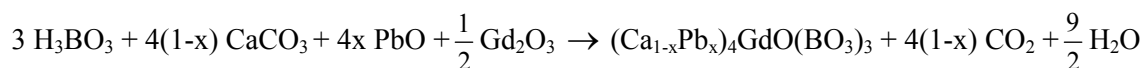
Nous espérons que la cristallogénèse permettra d'approfondir ce raisonnement sur nos matrices Y_{1-x}Bi_xCOB.

3- Cas du (Ca_{1-x}Pb_x)₄GdO(BO₃)₃

Plusieurs modes de synthèse de la solution solide (Ca_{1-x}Pb_x)₄GdO(BO₃)₃ ont été envisagés par réaction à l'état solide des oxydes et des carbonates, *i.e.* par la voie "classique", et en essayant de préparer divers produits intermédiaires.

a – Essais de synthèse par la voie "classique"

La voie "classique" suit la réaction à l'état solide idéale suivante :



avec $x = 0.05$ et 0.10 .

La fusion de l'oxyde de plomb se produisant à 888°C, le préfrittage se fait à 800°C pendant 12h. A cette température, la décarbonatation n'est pas terminée mais aucun début de fusion n'est apparu. La diffraction des rayons X de cette poudre met en évidence un peu de phase LnCOB, du dioxyde de plomb et du borate de gadolinium GdBO₃.

Un second chauffage est réalisé à 900°C avec la même durée pour achever cette étape. Une analyse ATD montre alors que plusieurs phases sont présentes. L'accumulation de cycles ne permet pas d'atteindre le composé désiré (Fig. 24).

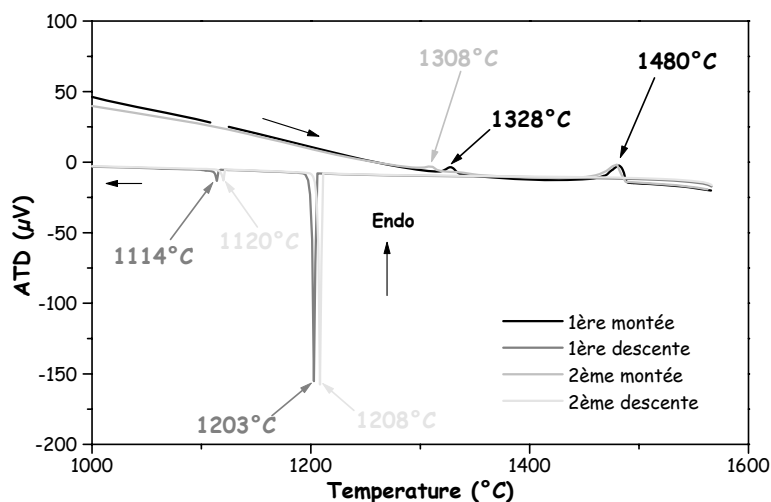


Fig. 24 – Analyse différentielle thermique du préfritté $(Ca_{0.9}Pb_{0.1})_4GdO(BO_3)_3$.

Le produit dont la fusion apparaît à 1480°C pourrait être le borate de calcium Ca₃B₂O₆ mais l'origine du pic à 1310-1330°C reste inconnue. En effet, l'ensemble des données, que nous avons recueilli, ne fait pas mention de produit dont la fusion serait proche de celle-ci.

Puis, la réaction à l'état solide est finalisée par un frittage à 1300°C pendant 24 heures. La caractérisation du produit formé révèle un mélange de phases plus ou moins identifiées : Gd₂Ca₃B₄O₁₂, LnCOB, borates de calcium, etc. (Fig. 25).

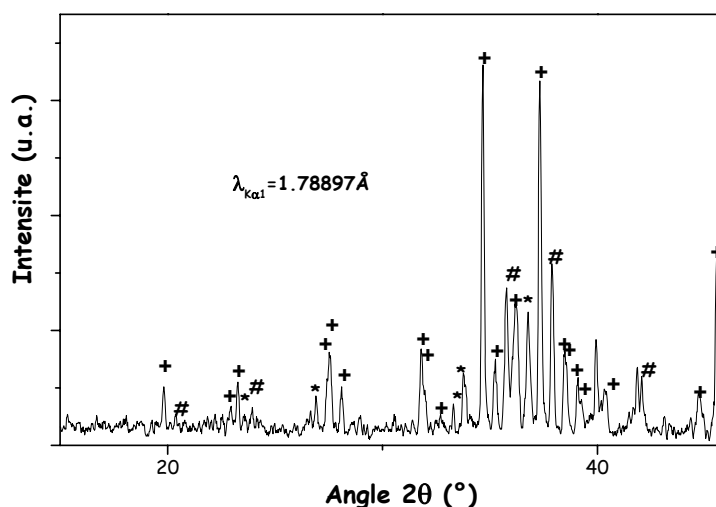


Fig. 25 – Diffractogramme du fritté $(Ca_{0.9}Pb_{0.1})_4GdO(BO_3)_3$.
 (# : Ca₃B₂O₆; * : Ca₂B₂O₅; + : Gd₂Ca₃B₄O₁₂)

Comme pour le préfritté, plusieurs pics sont présents dans le thermogramme (Fig. 26). Au chauffage, trois phases apparaissent à 1258°C, 1310-1320°C et 1460°C. Les trois phases vraisemblablement responsables de ces effets conduisent lors du refroidissement aux trois pics exothermiques à 996-1030°C, 1070°C et ~1240°C respectivement. Le pic non identifié à 1310-1320°C, déjà observé pour le composé préfritté, reste après frittage.

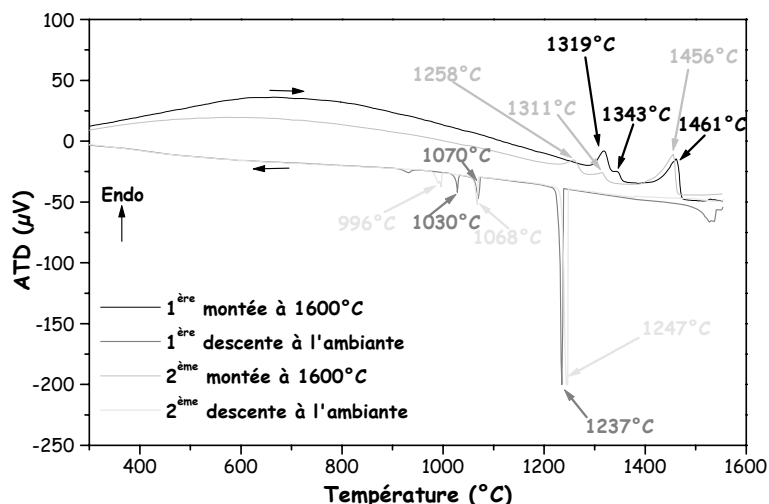


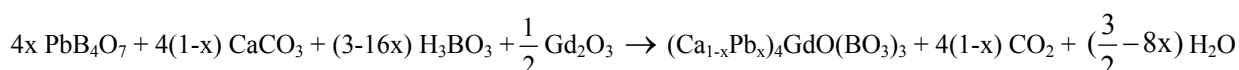
Fig. 26 – Analyse différentielle thermique du fritté $(Ca_{0.9}Pb_{0.1})_4GdO(BO_3)_3$.

La synthèse directe par réaction simple des oxydes et carbonates usuels n'est pas satisfaisante. Nous nous sommes alors tournés vers des essais de synthèse initiés par des composés intermédiaires.

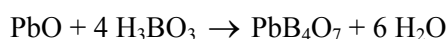
b – Essais de synthèse à partir de produits intermédiaires

La réaction à l'état solide comporte au moins en deux étapes : la synthèse du produit intermédiaire puis celle de notre oxoborate. L'intérêt de préparer un composé intermédiaire repose uniquement sur le fait d'associer préalablement le plomb avec les principaux oxydes constitutifs de l'oxoborate recherché.

Pour les compositions à $x = 0.1$ et 0.15 , nous avons essayé de mettre en jeu le borate de plomb, PbB_4O_7 . A partir de ce borate, dont la fusion congruente a lieu à 780°C (cf. Annexe 1), les composés $(Ca_{1-x}Pb_x)_4GdO(BO_3)_3$ pourraient être synthétisés selon la réaction suivante :



Le borate de plomb PbB_4O_7 est obtenu par réaction d'un mélange de monoxyde de plomb et d'acide orthoborique suivant :



à 680°C pendant 12 heures. La formation de ce borate a été vérifiée par diffraction des rayons X (Fig. 27).

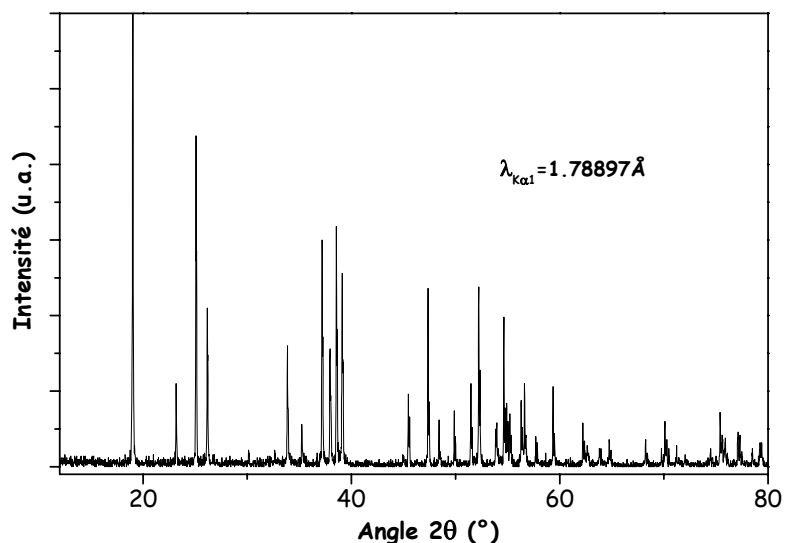


Fig. 27 – Diffractogramme du fritté PbB_4O_7 .

Les deux réactions à $x = 0.1$ et 0.15 ont été réalisées en préfrittant le mélange à 600°C pendant 9 heures puis à 700°C pendant 5 heures, afin d'éviter tout risque de fusion des phases intermédiaires. Un frittage à 1250°C pendant 24 heures finalise ces synthèses (Fig. 28). La réaction souhaitée est en concurrence avec celle de la formation du borate de calcium et de gadolinium, $Gd_2Ca_3B_4O_{12}$. Les traces du borate de calcium $Ca_3B_2O_6$ persistent probablement à cause de cette concurrence. Ce borate contient probablement les excès de réactifs mis en jeu.

Le résultat de ces synthèses montre que la voie choisie n'est pas favorable ou que la limite de solubilité du plomb dans la phase GdCOB est inférieure à $x = 0.10$. Il faudrait essayer une teneur plus faible en plomb ($x < 0.1$). Cependant, dans ce dernier cas, les chances d'amélioration des performances en conversion de fréquence de GdCOB seraient réduites. Nous avons donc abandonné cette voie de substitution.

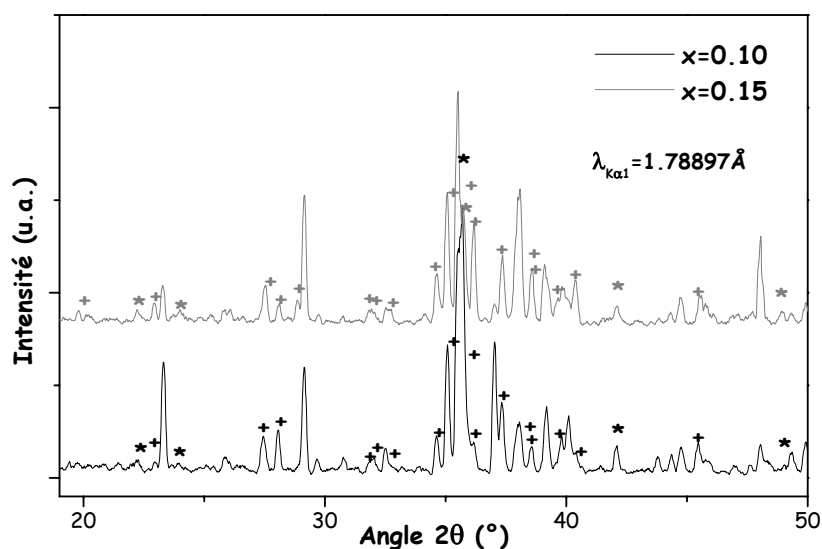
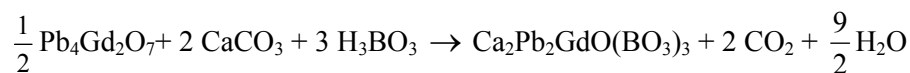
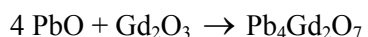


Fig. 28 – Diffractogrammes des frittés $(Ca_{1-x}Pb_x)_4GdO(BO_3)_3$. (* : $Ca_3B_2O_6$; + : $Gd_2Ca_3B_4O_{12}$)

La synthèse de la phase $(Ca_{0.5}Pb_{0.5})_4GdO(BO_3)_3$ a été essayée à partir de l'oxyde de gadolinium et de plomb, $Pb_4Gd_2O_7$, dont la fusion incongruente a lieu vers $1200^\circ C$ (cf. Annexe 1). $Ca_2Pb_2GdO(BO_3)_3$ serait issu de la réaction suivante :

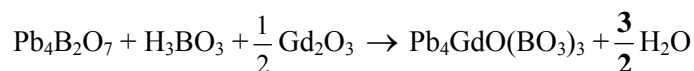


Ce nouveau réactif est élaboré à partir du mélange de monoxyde de plomb et d'oxyde de gadolinium suivant :

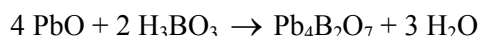


Mais, l'issue de ces synthèses est restée infructueuse.

Enfin, nous avons essayé d'obtenir le composé $Pb_4GdO(BO_3)_3$ en utilisant le borate de plomb, $Pb_4B_2O_7$, dont la fusion a lieu à $565^\circ C$ (cf. Annexe 1). $Pb_4GdO(BO_3)_3$ devrait être formé en suivant la réaction suivante :



Ce borate de plomb est obtenu en faisant réagir le mélange de monoxyde de plomb et d'acide orthoborique suivant :



à $455^\circ C$ pendant 12 heures.

Malheureusement, ce composé intermédiaire ne s'est pas formé (Fig. 29). La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les borates $Pb(BO_2)_2$ et $Pb_4B_2O_7$. Mais, d'autres phases non identifiées sont également présentes.

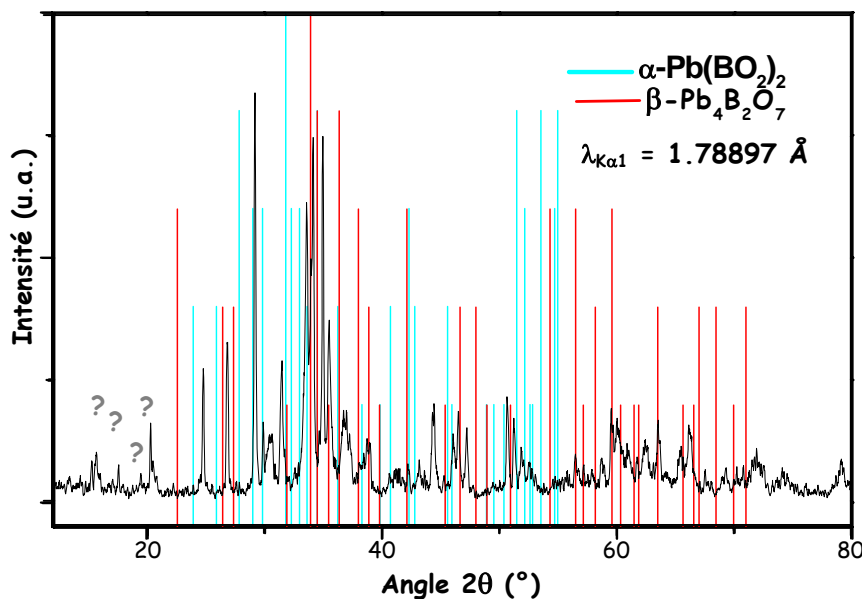


Fig. 29 – Diffractogramme de " $Pb_4B_2O_7$ ".

Les essais de synthèse de la phase $Pb_4GdO(BO_3)_3$ ont été stoppés à la suite de cet échec.

E- Conclusion du chapitre 2

A l'issue de l'ensemble de ces synthèses, nous nous apercevons que :

- la *substitution de l'ion alcalino-terreux* Ca^{2+} par l'ion de strontium Sr^{2+} est limitée à un taux de l'ordre de 10%.

- la *substitution sur le site des terres rares* présente plusieurs possibilités. *Dans le cas de la substitution du gadolinium par l'yttrium*, la solution solide est totale. Mais, le comportement thermique est plus complexe que celui de la matrice GdCOB. En effet, lorsque le taux de substitution est trop important ($\sim 44\%$ d'ions Y^{3+}), ces matériaux semblent se décomposer à la fusion comme la phase YCOB. Nous vérifierons par la suite si cette non-congruence est suffisamment faible pour pouvoir obtenir des cristaux.

En introduisant le lanthane à la place du gadolinium, nous avons démontré que la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$ était totale et que sa fusion était congruente, ce qui devrait favoriser sa cristallogenèse.

La troisième substitution choisie sur ce site est une première. En effet, aucun travail ne retrace actuellement la possibilité *de substituer le gadolinium par l'ion de transition de scandium*, Sc^{3+} . Nos essais montrent alors que ces composés sont à fusion congruente, dans leur ensemble. Par ailleurs, la limite de solubilité du scandium dans la phase GdCOB est comprise entre 40% et 60%.

- *L'introduction de paire d'électrons libres* dans la structure compacte des oxoborates LnCOB nous a conduit à l'élaboration des solutions solides $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ (avec Ln = Gd ou Y). Si la première solution solide n'a pu être synthétisée, les phases $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ semblent exister avec une limite de solubilité du bismuth d'environ 30%. Nous avons pu expliquer sommairement ce phénomène à l'aide de considérations de symétrie concernant l'emplacement de la paire d'électrons libres. Cette solution solide garde, par ailleurs, un comportement thermique aussi complexe que celui de la phase YCOB.

Enfin, la substitution du gadolinium par le bismuth semble être perturbée par l'effet de la paire d'électrons libres, en limitant probablement la solubilité du bismuth à 5% ou 10%.

L'ensemble de ces synthèses ouvre ainsi de grandes perspectives de cristallogenèse pour envisager de satisfaire le doublage de fréquence en accord de phase non critique des lasers YAG : Nd^{3+} , YAP : Nd^{3+} et ASL : Nd^{3+} , par exemple.

Références bibliographiques (chapitre 2)

- [1] D. R. Lide
"Handbook of chemistry and physics."
CRC Press, Boca Raton, New York, 78th Edition (1997-1998)
- [2] A. B. Ilyukhin, B. F. Dzhurinskii
"Crystal structures of binary oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ ($Ln=Gd, Tb, \text{ and } Lu$) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$."
Russian Journal of Inorganic Chemistry 38 (6), 917-920 (1993)
- [3] N. Jakobowicz, O. Pérez, D. Grebille, H. Leligny
" Bi^{3+} electronic lone pair configuration in the modulated Bi-2212 type oxide"
J. Sol. State Chem. 139, 194-199 (1998)
- [4] H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohaty
"Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth Borate BiB_3O_6 (BiBO)"
Solid State Com. 109 (4), 249-251 (1999)
- [5] D. LeBellac, J. M. Kiat, P. Garnier
J. Sol. State Chem. 114, 459 (1995)
- [6] Frédéric Mougél
"Etude des propriétés optiques non linéaires et des caractéristiques laser des borates mixtes $M_4LnO(BO_3)_3$ ($M=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ln=Gd^{3+}$)"
DEA Sciences des Matériaux de l'Université Pierre et Marie Curie ParisVI (1996)
- [7] Astrid Aron
"Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires $M_4RO(BO_3)_3$ ($M=Sr, Ca$ et $R=Y, La, Gd$) dopés par les ions Yb^{3+} et/ou Er^{3+} ."
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (2002)
- [8] Frédéric Mougél
"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 Pierre et Marie Curie Paris VI (1999)
- [9] S. J. Zhang, Z. X. Cheng, J. H. Liu, J.R. Han, J. Y. Wang, Z. S. Shao, H. C. Chen
"Effect of strontium ion on the growth and second-harmonic-generation properties of $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystal."
Chin. Phys. Lett. 18 (1), 63-64 (2001)
- [10] S. Zhang, Z. Cheng, S. Zhang, J. Han, L. Sun, H. Chen
"Growth and noncritical phase-matching third-harmonic-generation of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal."
J. of Crystal Growth 213, 415-418 (2000)
- [11] M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki
"Noncritically phase-matched frequency conversion in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal"
Optics Letters 24 (4), 193-195 (1999)
- [12] R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin
"Structural investigations of a new calcium rare earth oxyborates with composition $Ca_4RO(BO_3)_3$."
Chem. Mater. 4, 737-736 (1996)
- [13] Natalia Adamska
"Synthèse et caractérisation de borates $Ca_4LnO(BO_3)_3$ dopés au néodyme"
Module de Chimie du Solide de l'Université Pierre et Marie Curie ParisVI (1993)

[14] G.J. Dirksen, G. Blasse
"Tetracalcium gadolinium oxoborate ($Ca_4GdO(BO_3)_3$) as a new host lattice for luminescent materials"
Journal of Alloys and Compounds 191, 121-126 (1993)

[15] Nicolas Leblond
"Croissance cristalline, propriétés spectroscopiques et lasers d'oxoborates non linéaires $Ca_4GdO(BO_3)_3$ substitués dopés Nd^{3+} et Yb^{3+} ."
DEA Sciences des Matériaux de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (2000)

Chapitre 3 : Cristallogénèse et sélection des matériaux

A- Etude de faisabilité	107
1 – Méthode d'élaboration et de caractérisation	107
a – Méthode de la fusion de zone	108
Conditions de tirage	109
b – Méthode de tirage Czochralski	110
Principe d'élaboration des monocristaux	110
Principaux paramètres de tirage	112
c - Analyse élémentaire par la méthode ICP-AES	115
d - Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse par Dispersion d'énergie des rayons X	115
2 – Croissance cristalline de la solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$	117
a – Caractérisation des phases formées par la méthode de la fusion de zone	117
b – Méthode de tirage Czochralski pour $(Ca_{0,95}Sr_{0,05})_4GdO(BO_3)_3$	119
3 – Croissance cristalline des solutions solides $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$, $Ca_4Gd_{1-x}Sc_xO(BO_3)_3$, $Ca_4Gd_{1-x}La_xO(BO_3)_3$	122
a – Cristallogénèse par la méthode de la fusion de zone	122
Cas de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$	123
Cas de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Sc_xO(BO_3)_3$	124
Cas de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}La_xO(BO_3)_3$	125
b – Elaboration des monocristaux par la méthode de tirage Czochralski	125
Cas de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$	125
Cas du cristal $Ca_4Gd_{0,9}Sc_{0,1}O(BO_3)_3$	132
Cas du cristal $Ca_4Gd_{0,6}La_{0,4}O(BO_3)_3$	134
4 – Croissance cristalline des solutions solides $Ca_4Gd_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$ et $Ca_4Y_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$	135
a – Caractérisation des cristaux obtenus par méthode de la fusion de zone des deux solutions solides	135
b – Elaboration d'un monocristal $Ca_4Gd_{0,95}Bi_{0,05}O(BO_3)_3$ par la méthode Czochralski	139
B- Choix et caractérisation des compositions $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$ pour l'accord de phase non critique de longueurs d'onde laser spécifiques	141
1 – Cas du YAG : Nd^{3+}	143
a – Conversion de fréquence de l'émission laser à 1064 nm	143
Mesures d'indices de réfraction	143

Calculs des angles d'accord de phase (GSH et GTH, en type I et II)	145
Mesures d'acceptance angulaire en GSH type II en APNC	147
Mesures des longueurs d'ondes converties en accord de phase non critique	149
Evaluation de la stœchiométrie ajustée pour la GSH type II en APNC à 1064 nm	152
Evaluation de la stœchiométrie ajustée pour la GTH type I en APNC à 1064 nm	153
b - Emission laser à 946 nm	154
2 – Cas de l'ASL : Nd³⁺ pour la conversion de fréquence à 900 nm	156
3 – Cas du YAP : Nd³⁺ pour la conversion de fréquence à 930 nm	157
Mesure d'acceptance angulaire en GSH type I	158
C- Conclusion du chapitre 3	159
Références bibliographiques (chapitre 3)	161

Après avoir étudié différentes solutions solides, nous avons vu que certains composés présentaient des intérêts et des facilités d'élaboration sous forme de céramique pulvérulente. Leur élaboration sous forme cristalline est envisageable, car l'ensemble des compositions retenues possède une fusion congruente ou proche de la congruence. En passant au stade de la cristallogénèse, ce troisième chapitre est l'aboutissement de cette longue étude.

Une première partie développera l'expérimentation sur la croissance à partir de l'état fondu de cristaux : rapide par la méthode de tirage vertical par fusion de zone, puis plus lente par tirage Czochralski. La faisabilité des premières élaborations nous conduira à la sélection des compositions les plus appropriées à la croissance à grande échelle.

Dans la seconde partie, certaines compositions monocristallines sont caractérisées dans le contexte de leur application : mesures d'indice de réfraction, efficacités de conversion de fréquence des émissions laser de cristaux de YAG : Nd³⁺ à 946 nm et à 1064 nm, d'ASL : Nd³⁺ (Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉) à 900 nm et de YAP : Nd³⁺ (YAlO₃ : Nd³⁺) à 930 nm.

En outre, une méthode de sélection des compositions en fonction de la longueur d'onde "doublée" visée sera présentée et vérifiée dans le cas de la solution solide Gd_{1-x}Y_xCOB.

A- Etude de faisabilité

Nous aborderons tour à tour le cas de la cristallogénèse des composés mixtes (Ca_{1-x}Sr_x)₄GdO(BO₃)₃, Ca₄Gd_{1-x}M_xO(BO₃)₃ (avec M = Y, Sc ou La) puis Ca₄M'_{1-x}Bi_xO(BO₃)₃ (où M' = Gd ou Y). Comme écrit plus haut, deux méthodes de croissance seront donc employées. La seconde technique, dite de Czochralski, se limitera aux cristaux de (Ca_{0.95}Sr_{0.05})₄GdO(BO₃)₃, Ca₄Gd_{1-x}Y_xO(BO₃)₃ (avec x = 0.13, 0.16, 0.44 et 0.72), Ca₄Gd_{0.9}Sc_{0.1}O(BO₃)₃, Ca₄Gd_{0.6}La_{0.4}O(BO₃)₃ et Ca₄Gd_{0.95}Bi_{0.05}O(BO₃)₃.

Chaque cristal sera caractérisé d'un point de vue structural par diffraction des rayons X, puis en composition par analyse élémentaire ou par microscopie électronique. Nous étudierons le cas échéant l'homogénéité des cristaux élaborés par la méthode Czochralski.

1 – Méthode d'élaboration et de caractérisation

Deux techniques de croissance cristalline ont été mises en œuvre pour élaborer les cristaux :

- la *méthode de la zone flottante*, destinée aux études de composition ou spectroscopiques de phases dopées pour lesquelles des cristaux de petite taille suffisent ;
- la *méthode de Czochralski*, destinée aux expériences d'optique non linéaire et aux tests laser.

Après en avoir décrit les principes, nous exposerons deux méthodes de caractérisation des cristaux obtenus : l'analyse élémentaire par ICP et la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par dispersion d'énergie des rayons X.

a – Méthode de la fusion de zone

Deux miroirs elliptiques concentrent le rayonnement d'une lampe au xénon (Cinémécanica) de forte puissance (5 kW) sur le matériau à cristalliser. Ces miroirs ont la particularité de posséder un double foyer, l'un proche et l'autre éloigné. Le dispositif est constitué de manière à placer ce second foyer à équidistance des deux miroirs mis face à face (Fig. 1). Au niveau des premiers foyers, la lampe au xénon et le matériau sont disposés respectivement à gauche et à droite du montage.

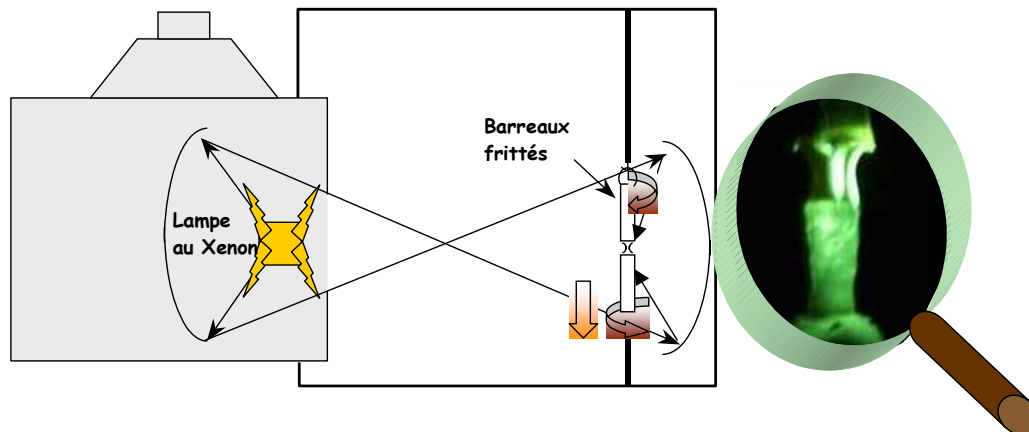


Fig. 1 – Schéma de principe de la technique du four à concentration de rayonnement.

Le composé est le plus souvent sous la forme de barreaux frittés d'environ 5 g. Dans le cadre de notre étude, deux barreaux sont montés sur des tiges verticales. Une fois fondus, ils sont assemblés de sorte que la zone commune soit à la hauteur du foyer proche du miroir de droite.

Avant tirage, le barreau inférieur (ou le germe s'il existe), en rotation est peu à peu amené à la fusion au niveau du faisceau lumineux. En parallèle, le barreau supérieur, en rotation inverse est approché de la zone du foyer pour fondre à son tour. Les deux gouttes formées sont associées ce qui donne naissance à une *zone fondue*, dite "*flottante*".

L'ensemble est translaté verticalement vers le bas : la partie liquide cristallise progressivement en s'éloignant de la source de chaleur. Et, la zone flottante est régulièrement alimentée par la fusion du barreau du haut.

Ce mode d'élaboration *rapide* (de quelques heures) de cristaux (de 3 à 5 mm de diamètre et 20 à 30 mm de long) met en jeu de forts gradients thermiques qui causent d'importantes fissures (Fig. 2).



Fig. 2 – Cristal élaboré par la méthode de fusion de zone.

Conditions de tirage

La difficulté liée à cette technique tient à la couleur des barreaux frittés, généralement blanche et peu absorbante, dans le cas de nos matériaux.

Un autre phénomène est couramment mis en jeu au cours de la croissance : la **ségrégation du dopant**. L'ion introduit dans la matrice aura une affinité plus ou moins marquée pour le cristal ou la zone fondue. Le coefficient de ségrégation caractérise cet effet :

$$k = \frac{C_s}{C_l}, \quad (\text{Eq. 1})$$

où C_s et C_l sont les concentrations en "dopant" dans le solide et le liquide, respectivement. L'ion dopant aura tendance à s'accumuler dans le liquide si $k < 1$. Au fur et à mesure que le barreau fritté fond, le liquide s'enrichit en dopant. Le cristal alors formé est appauvri en dopant. Après un certain temps, ce solide s'enrichit à son tour. Ainsi, la concentration en dopant augmente dans le cristal (Fig. 3) en vérifiant l'équation suivante^[1] :

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1}, \quad (\text{Eq. 2})$$

avec C_0 , la concentration initiale du bain et g , la fraction de liquide cristallisée.

En présence d'un gradient de concentration trop important, des précipités peuvent apparaître. L'idéal est d'introduire des ions dans la matrice tels que $k = 1$, pour obtenir une répartition uniforme entre le solide et le liquide.

Cette ségrégation est d'autant plus dommageable que la fraction cristallisée est grande. Par conséquent, la méthode d'élaboration de Czochralski nécessitera une étude succincte d'homogénéité pour s'assurer que la composition du cristal ne varie pas trop au cours du tirage.

Historiquement, la technique de la zone fondue a été mise au point pour la purification du silicium. Le barreau de silicium est alors placé dans un four à déplacement vertical. La zone fondue est créée localement en fonction du déplacement du four. Puis, la ségrégation du dopant permet de

délocaliser les impuretés et de les concentrer vers les extrémités du barreau. La méthode de concentration du rayonnement n'est qu'une variante de cette dernière, remplaçant le four par un faisceau lumineux.

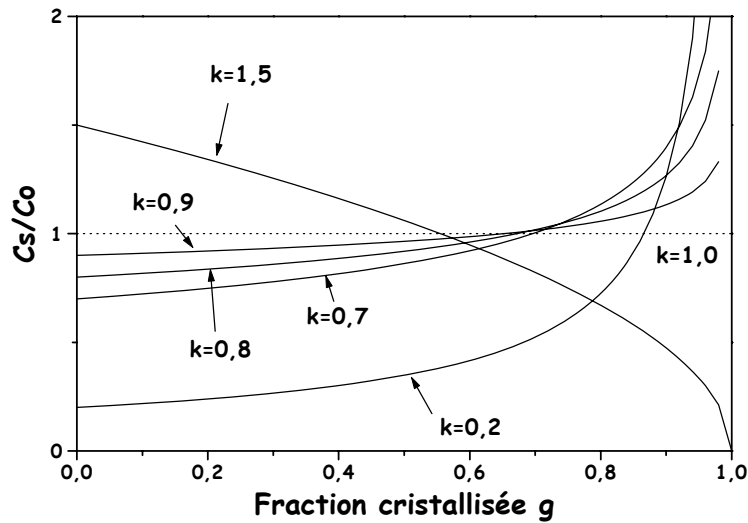


Fig. 3 – Evolution de la concentration en dopant dans le cristal au cours de la croissance^[2].

b – Méthode de tirage Czochralski

Principe d'élaboration des monocristaux

Connue depuis 1918 et largement employée dans l'industrie (pour la synthèse du silicium, du grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopé par Nd^{3+} , etc.), la cristallogénèse par la méthode Czochralski repose sur le principe du tirage vertical de cristaux à partir d'un bain du matériau fondu (Fig. 4).

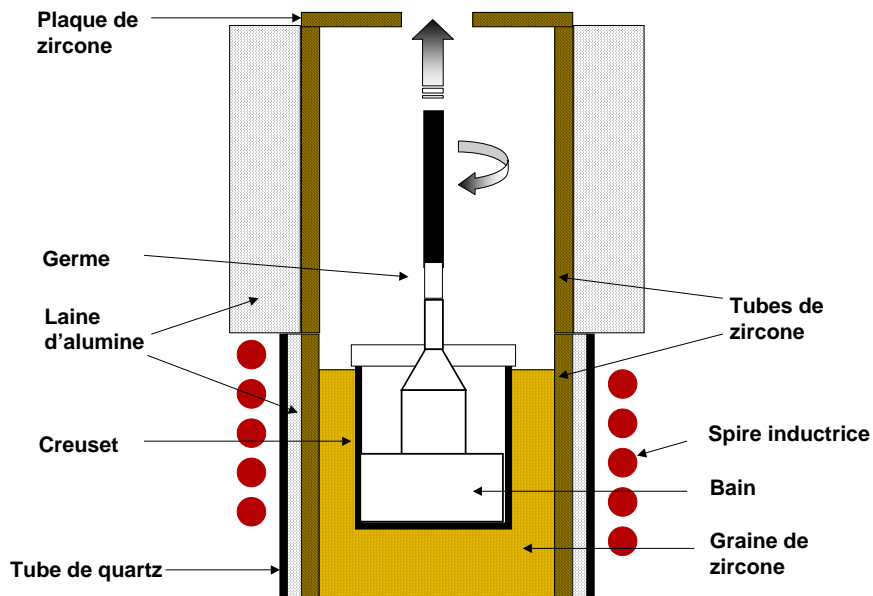


Fig. 4 – Schéma du montage du tirage vertical Czochralski.

Un creuset en iridium (ayant le rôle de suscepteur) contenant le matériau à fondre est chauffé par induction. Afin de limiter les pertes de chaleur, des réfractaires enveloppent le tout (Fig. 4). Enfin, un cuvelage fermé et refroidi à l'eau renferme cet ensemble sous atmosphère contrôlée (argon ou azote, généralement). En effet, l'iridium, choisi pour son inertie chimique, s'oxyde rapidement sous atmosphère oxydante (avec une pression partielle d'oxygène > 2%) ; l'azote ou l'argon diminue ce risque. Par ailleurs, le point de fusion élevé de ce métal (2446°C) permet d'assurer une bonne tenue mécanique à haute température (< 2100°C).

La **charge** est préparée par réaction à l'état solide du mélange d'oxydes et de carbonates comme indiqué au chapitre 2. Pour assurer une stœchiométrie 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%) et d'oxyde de bore (~ 1,79%), remplaçant l'acide orthoborique. Les autres réactifs gardent en effet des pertes au feu assez négligeables.

Un boudin de charge d'environ 300 g, obtenu après pressage isostatique à 60 MPa est fritté, concassé et porté à la fusion dans le creuset : le bain est formé. Puis, fixé à une broche, un germe (ou une tige en iridium) est approché de la surface du liquide. A son contact, les forces de capillarité permettent l'accrochage sur quelques millimètres du liquide. Une interface triple, liquide-solide-vapeur est créée.

Le tirage peut alors débuter en appliquant à la broche une translation verticale de l'ordre de 1 mm.h⁻¹ et une vitesse de rotation de quelques dizaines de tours par minute (rpm).

Au contact de la broche (ou du germe) avec ce liquide, un point froid se crée sur lequel se produit une germination multiple. Un seul des germes formés sera sélectionné pendant l'étape d'**affinage**. Les translations imposent une vitesse de croissance de l'ordre de 0.5 à 1 mm.h⁻¹ pendant une vingtaine d'heures pour favoriser une orientation précise. Le chauffage est assez important pour pouvoir garder un diamètre du cristal de quelques millimètres (de 5 à 10 mm).

Les expériences d'optique nécessitent des cristaux de taille et d'orientation telles que le diamètre du monocristal soit de quelques centimètres. L'apport de matière est alors assuré en diminuant le chauffage (*i.e.* en augmentant la surface du point froid). Cette nouvelle étape d'accroissement progressif forme la **tête**, définie par un angle conduisant au diamètre du cristal final.

Vient enfin le **corps du cristal** où seront taillées les pièces pour l'optique. Cette opération doit imposer un taux de croissance régulier. Les défauts sont minimisés par une régulation **PI** (proportionnelle et intégrale, *cf.* thèse de P. H. Haumesser^[21]) ou une régulation à partir de **paramètres flous** évoluant avec l'accroissement du poids du cristal.

La régulation à l'aide de paramètres flous est un contrôle comportemental envisagé pour des systèmes comme le nôtre présentant trop de paramètres non maîtrisés et difficilement reproductibles.

Différents écarts à la consigne (déviations nettes du poids) sont définis et mesurés (écarts minimaux, moyens ou importants, négatifs et positifs) ainsi que leurs dérivées. La puissance est alors modifiée en fonction de valeurs prédéfinies et attribuées à chaque "catégorie" d'écart à la consigne. Des échelles de temps sont prédéterminées par l'utilisateur afin d'évaluer le temps de réaction pour chaque catégorie d'écart. Une soixantaine de règles entre en jeu pour définir le comportement du contrôleur qui ressemble ainsi à un système expert. Parmi toutes les possibilités, la solution choisie représente leur barycentre.

Aucune preuve "mathématique" peut prouver la stabilité du système, car la cristallogénèse est une science "non linéaire", incertaine. Le laboratoire a opté pour ce type de régulation car elle s'adapte aux besoins de conception et d'élaboration d'une diversité de nouveaux matériaux aux propriétés diverses (thermomécaniques, viscosité, température de fusion, *etc.*).

Pour minimiser toute contrainte thermique lors de la désolidarisation du cristal du bain, le diamètre est diminué. La phase de **décrochage** du cristal est alors amorcée : le contact avec la surface du bain est supprimé. Un refroidissement d'une durée comprise entre 24 et 48 heures est alors réalisé afin de réduire les contraintes du cristal.

Enfin, le cristal récupéré est **recuit à 1350°C pendant 36 heures** (avec une vitesse de chauffe de 75°C.h⁻¹ et une vitesse de refroidissement de 25°C.h⁻¹). Les dernières tensions au sein du cristal sont éliminées. Après plusieurs essais de recuit, nous avons remarqué que la surface brillante des cristaux LnCOB devenait translucide. Cet effet peu gênant pour le cristal massif est limité lorsque la température du recuit est réduite à 1250°C. Les contraintes semblent tout de même annihilées.

Au laboratoire, les monocristaux peuvent atteindre un diamètre relativement important (20-25 mm). Ils sont homogènes et possèdent peu de défauts en raison notamment de l'absence de surface de contact entre le solide et le creuset, inhérente à la méthode Czochralski. D'autre part, le contrôle des gradients thermiques radiaux et axiaux est plus efficace que pour la méthode de fusion de zone décrite plus avant.

Cependant, cette technique impose une composition du liquide et du solide identique. Donc, les composés doivent impérativement posséder une fusion congruente ou proche de la congruence.

L'optimisation du montage, de la vitesse de tirage, de la vitesse de rotation, du profil du cristal, de l'atmosphère, *etc.* est primordiale pour l'obtention de cristaux de qualité.

Principaux paramètres de tirage

La qualité chimique, cristalline et optique des matériaux à application laser doit être parfaite. Les impuretés, précipités, bulles, macles, clivages, *etc.* entraînent une absorption résiduelle, la formation de centres diffusants ou de centres colorés qui affectent les caractéristiques optiques du

cristal. Nous avons vu que plusieurs paramètres interviennent lors de la croissance par la méthode de Czochralski. La qualité des cristaux élaborés par cette technique dépend d'autant d'éléments, ce qui rend plus complexe et incertain les résultats.

Nous ne prétendons pas détailler l'ensemble des paramètres et modèles à suivre pour éviter chaque type de défauts, mais juste en donner un aperçu.

Les contraintes thermiques et mécaniques (dislocations, contraintes, *etc.*) liées aux propriétés inhérentes au matériau et à sa structure peuvent créer des *clivages*. De même, la disparité entre les vitesses de croissance selon les différentes directions cristallographiques peut induire des *facettes*. Ces plans dont l'énergie de surface est minimale sont souvent le siège d'autres défauts (ségrégation des dopants ou impuretés).

Cependant, les facettes, et par conséquent les défauts qu'elles génèrent, disparaissent sous de forts gradients thermiques. Les contraintes internes que ces derniers provoquent nous font préférer une autre méthode : rendre l'interface solide-liquide plane.

La formation de *bulles* ou inclusions solides dans les monocristaux d'oxyde par la méthode Czochralski est très courante^[3]. Plusieurs études ont déterminé leurs mécanismes^[4] : le piégeage d'impuretés liquides ou gazeuses. En règle générale, le piégeage des gaz dissous dans le bain est encore une fois influencé par la forme de l'interface solide-liquide. L'une des solutions pour éviter ce phénomène consiste à diminuer la vitesse de tirage, tout en maintenant une interface plane ou légèrement concave.

Cependant, le choix du diamètre du cristal et les rotations qu'il impose au bain vont forcément intervenir dans le mécanisme de formation de bulles. Par exemple, plus le diamètre du cristal augmente plus les forces centrifuges dans le liquide deviennent importantes à sa périphérie^[5]. Les flux de convection forcée régnant dans le matériau en fusion prennent alors une dimension non négligeable.

En effet, dans le bain, les gradients de température et de densité créent des mouvements de *convections libres* depuis le bord du creuset vers son centre (Fig. 5a). En plongeant un germe ou une broche d'iridium, à partir de certaines vitesses de rotation, R , de nouveaux mouvements de *convection forcée* s'imposent sous le cristal^[6]. Ces mouvements partent du centre vers les bords du creuset. En effet, la température croît du centre vers l'extérieur du creuset, en passant de la température de solidification à celle de fusion de la phase LnCOB souhaitée (Fig. 5). Ainsi, des cellules de convection se créent.

La résultante de ces mouvements de convection influe directement sur la forme de l'interface^[6]. Plusieurs modèles ont été proposés reliant entre eux différents paramètres : la viscosité du bain, sa densité, le diamètre du cristal et la vitesse de rotation pour la définition du nombre de Reynolds (Re)^[7]. Ce nombre, mesurant les convections forcées est comparé dans les différents modèles au nombre de Grashof (Gr), mesurant les convections libres. Gr est issu de la corrélation

entre la viscosité du bain, le coefficient d'expansion volumique, la température dans le bain, l'accélération due à la gravité ainsi qu'au diamètre du creuset.

Idéalement, l'interface solide-liquide doit être plane. Pour obtenir, ce phénomène J. R. Carruthers^[8] propose que les deux types de convections soient égaux.

Les paramètres nécessaires pour le calcul des valeurs Re et Gr sont relativement nombreux, pas forcément maîtrisés et parfois même peu reproductibles. Plusieurs auteurs dont M. Berkowski *et al.*^[6] ont tenté de trouver les conditions réelles d'une croissance cristalline par la méthode Czochralski. La simulation physique et hydrodynamique d'un bain (voir d'un système creuset-bain-cristal) est mise au point en fonction des paramètres physiques et géométriques connus (diamètre du cristal, vitesse de rotation, températures du creuset et à l'interface en évitant le couplage du thermocouple avec la spire inductrice, *etc.*). Après validation expérimentale, ces auteurs nous donnent quelques indications en supposant notamment que les monocristaux formés possèdent des sections non circulaires de part leur symétries.

Les mouvements de convection forcée vont pouvoir modifier les isothermes du bain à partir d'un seuil de la vitesse R . L'interface solide-liquide formée est *convexe* lorsque les rotations sont *trop lentes* (les mouvements forcés sont annihilés par les forces naturelles du bain) (Fig. 5a). En effet, la température à l'interface est alors la plus faible du système. En *augmentant la vitesse de rotation à une valeur critique*, l'interface devient *plane* (Fig. 5b). Le flux des convections forcées prend alors une dimension équivalente à celle du diamètre du cristal. Les convections libres sont reléguées aux bords du creuset. La température à l'interface ne varie plus : une certaine stabilité est établie ce qui permet une bonne planéité. Au-delà, les mouvements forcés gagnent du volume. Ils s'étendent vers les parois du creuset ce qui augmente la température à l'interface en la rendant *concave* (Fig. 5c).

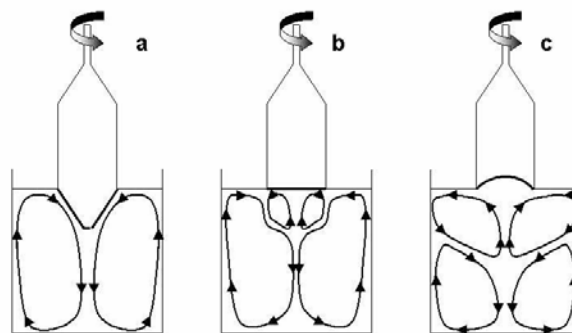


Fig. 5 – Schéma des courants de convection dans le bain fondu^[6].
(a) rotations lentes, interface convexe.
(b) rotations idéales, interface plane.
(c) rotations rapides, interface concave.

Ces considérations ont amené S. Miyazawa^[5] à expliquer qualitativement le piégeage de bulles de gaz au sein du matériau (Fig. 6).

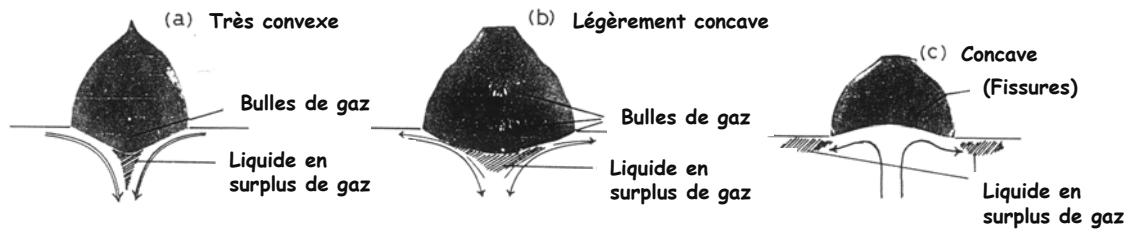


Fig. 6 – Zone d'incorporation possible de bulles en fonction de la vitesse de rotation du cristal : (a) lente, (b) moyenne, (c) rapide^[5].

Les inclusions s'introduiront dans la matrice de façon comparable.

La ségrégation comme nous l'avons vue (§A-1-a) est inévitable. Il faudrait augmenter fortement les gradients thermiques afin de maintenir les conditions stables, nécessaires. Généralement, ces conditions néfastes pour la qualité optique sont remplacées par un contrôle limité au maintien d'une vitesse de tirage faible.

L'instabilité du système doit absolument être évitée. Toute fluctuation thermique brutale ou anormale conduit à l'apparition de défauts (précipités ou autres).

c - Analyse élémentaire par la méthode ICP-AES

La *composition chimique* est déterminée par *absorption atomique* (ICP). Cette méthode, dérivée de l'analyse chimique par absorption atomique de flamme est réalisée par le service central de microanalyse du CNRS à Vernaison.

Les échantillons sont dissous dans une solution acide puis nébulisés dans un fort champ électrique. L'intensité lumineuse du plasma créé est mesurée à certaines longueurs d'onde selon la nature de l'élément à doser. Les pourcentages massiques de ces derniers sont ensuite déterminés par comparaison aux solutions étalons.

Généralement, nous avons fait analyser la teneur en bore, calcium (et ses substitués) et en terre rare ou leurs substitués. La concentration en oxygène est déduite par stœchiométrie de ces résultats.

d - Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse par Dispersion d'énergie des rayons X

En Microscopie Electronique à Balayage (*MEB*), l'échantillon est sondé par un faisceau d'électrons aussi fin que possible. L'image résulte de l'amplitude d'un des *phénomènes d'interaction* mis en jeu (Fig. 7) : électrons secondaires ou rétrodiffusés.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs. Ces derniers transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

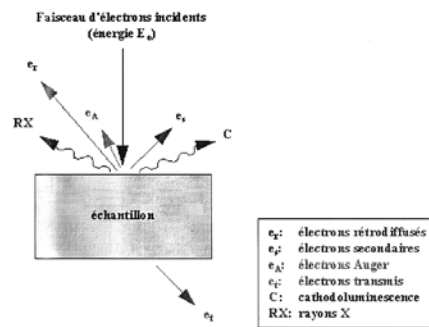


Fig. 7 – Schéma des interactions entre le faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et interagit avec un volume (appelé *poire de diffusion*, Fig. 8) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et de la composition chimique du matériau. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements et la densité du matériau.

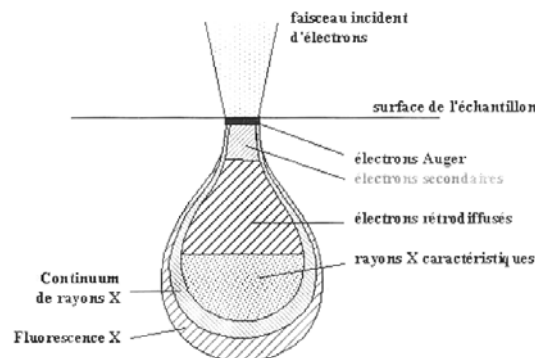


Fig. 8 – "Poire de diffusion".

Nous avons utilisé un appareil HITACHI S2500 muni d'un filament de tungstène.

L'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (**EDX**) permet de déterminer la composition des échantillons en analysant les rayons X émis par ces échantillons sous l'impact du bombardement électronique du MEB. Ce rayonnement correspond aux photons émis lors des transitions de relaxation entre les couches électroniques internes des atomes excités par le faisceau d'électrons. Leur énergie est donc spécifique de l'élément émetteur tandis que leur intensité est liée quantitativement aux éléments présents dans la poire d'analyse et à la composition du matériau analysé. Le détecteur de rayons X employé est constitué de germanium. Il est associé à un système de quantification PGT-IMIX.

Pour l'ensemble des mesures, nos échantillons, isolants, ont été recouverts en surface d'une couche de graphite afin d'assurer l'évacuation des charges.

2 – Croissance cristalline de la solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$

a - Caractérisation des phases formées par la méthode de la fusion de zone

Les premiers cristaux $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$ (avec $x = 0.05, 0.10$ et 0.20) ont été élaborés par la méthode de fusion de zone. Une fois la fusion atteinte, le tirage se poursuit relativement bien. Seul le composé à 20% de strontium finit après quelques heures par s'opacifier : *un précipité se forme*. Ce phénomène était prévisible d'après la limite de solubilité assez faible du strontium dans GdCOB, estimée au chapitre 2 ($x \leq 0.10$).

La caractérisation par diffraction des rayons X des cristaux met en évidence l'absence du borate de calcium $Ca_3B_2O_6$, phase pourtant identifiée dans les frittés (cf. chapitre 2). Cependant, au moins une autre phase que celle des oxoborates étudiés apparaît à partir de $x = 0.10$. Elle serait proche de $Sr_2B_2O_5$ ou de Gd_2O_3 (Fig. 9).

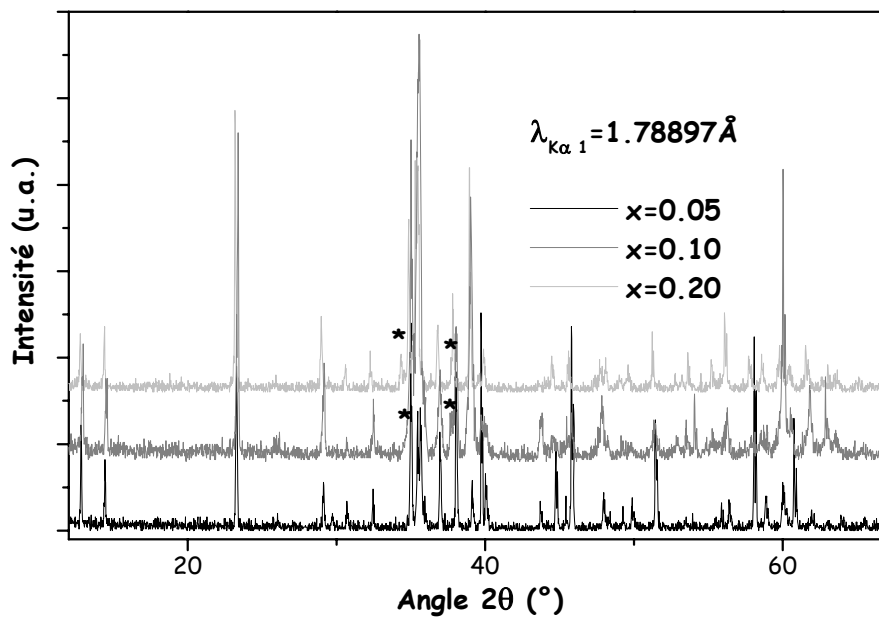


Fig. 9 – Diffractogrammes des rayons X sur les cristaux de $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$. (* : impureté).

Les intensités relatives des deux premières raies aux petits angles sont inversées par rapport aux diffractogrammes enregistrés pour les matériaux frittés dans le chapitre précédent. Or, à partir de simulations de diffractogrammes, nous avons pu montrer que cette inversion témoigne du désordre structural, notamment concernant l'occupation des sites du lanthanide et du calcium Ca(1). L'intensité de la première raie (020) vient égaler celle de la raie suivante (110) à $x = 0.20$, lorsque la phase LnCOB n'est plus seule. D'autre part, les mailles sont dans l'ensemble plus petites pour les cristaux que pour les frittés.

Teneur en Sr ²⁺	0 [9]	0.05	0.1	0.2
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.107(9)	8.11(1)	8.13(3)
b (Å)	16.0174(7)	16.03(8)	16.06(7)	16.10(6)
c (Å)	3.5584(1)	3.560(2)	3.56(2)	3.57(9)
β (°)	101.265(4)	101.26(2)	101.3(5)	101.2(9)
Volume (Å ³)	452.6(4)	454(1)	455(5)	459(1)
T _{fusion} (°C)	1490	1460 1486	1480	1460
T _{solidification} (°C)	1299	1363	1310	1349
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB + impureté	LnCOB + impureté

Tab. 1 – Caractérisation des cristaux de la solution solide $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$.

Les points de fusion de ces cristaux diffèrent quelque peu de ceux déterminés dans du chapitre 2. Pour $x = 0.05$, la fusion présente deux pics, phénomène étrange compte tenu des résultats de diffraction et de solidification, qui ne comporte qu'un pic. De même pour les deux autres compositions ($x = 0.1$ et 0.2), la fusion a lieu à une vingtaine de degrés plus haut que pour les frittés.

A partir de ces observations, deux hypothèses peuvent être avancées :

- la phase parasite possède un point de fusion supérieur à 1500°C. Or, le borate de strontium Sr₂B₂O₅ fond vers 1177°C. L'impureté serait donc de l'oxyde de gadolinium dont la température de fusion se situe à 2330°C.
- le strontium ne substitue pas totalement le calcium prévu dans la matrice.

Enfin, nous avons constaté que les essais effectués sur des matériaux frittés ne présument pas toujours de la faisabilité de la phase lors de la croissance cristalline. Ainsi, un essai de cristallogénèse évitant une trop forte teneur en strontium, afin de minimiser les effets de ségrégation, a été conduit pour conclure du taux de strontium limitant. Nous avons donc choisi $x = 0.05$ pour un premier essai de croissance cristalline par la méthode Czochralski.

b – Méthode de tirage Czochralski pour $(Ca_{0.95}Sr_{0.05})_4GdO(BO_3)_3$

Le cristal obtenu par la méthode Czochralski n'est pas monocristallin (Tab. 2). D'autre part, dès la fin de la tête, le cristal devient opaque et passe d'une coloration blanche à une coloration marron. L'interface a laissé des marques (fissures) montrant son profil concave lors de la croissance.

Cependant, ce cristal est partiellement exploitable contrairement au tout premier cristal $(Ca_{0.8}Sr_{0.2})_4GdO(BO_3)_3$, non transparent, élaboré par la méthode Czochralski^[10].

Cristal	$Ca_{3.8}Sr_{0.2}GdB_3O_{10}$		Composition (Tête)	$Ca_{3.78}Sr_{0.09}Gd_{0.98}B_{3.1}O_{9.99}$ par ICP	
			Germe	Orientation nature	β GdCOB
Affinage	Longueur (mm)	28	DRX sur poudre	$a = 8.100(5)\text{\AA}$ $b = 16.02(7)\text{\AA}$ $c = 3.560(3)\text{\AA}$	$\beta = 101.29(2)^\circ$ $V = 453.(3)\text{\AA}^3$
	Diamètre (mm)	6			
	R (rpm)	35			
	V (mm.h ⁻¹)	1.6			
Tête	$\frac{1}{2}$ angle (°)	16	DRX sur cristal	$a = 8.115(6)\text{\AA}$ $b = 16.031(7)\text{\AA}$ $c = 3.561(2)\text{\AA}$	$\beta = 101.45(4)^\circ$ $V = 454.0(1)\text{\AA}^3$
	R (rpm)	35			
	V (mm.h ⁻¹)	1.6			
Corps	Longueur (mm)	64			
	Diamètre (mm)	20			
	R (rpm)	35			
	V (mm.h ⁻¹)	1.6			
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle (°)	50			
	R (rpm)	1.6			
	V (mm.h ⁻¹)	35			



Tab. 2 – Cristallogénèse et caractérisation de $(Ca_{0.95}Sr_{0.05})_4GdO(BO_3)_3$.

La diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal (cf. Annexe 2) montre que la maille est encore une fois plus petite que pour l'échantillon pulvérulent. Afin de vérifier le taux de strontium présent, la composition du cristal a été déterminée par analyse élémentaire.

Dans ce cristal, le strontium ne substitue pas autant de calcium que prévu (Tab. 2), ce qui confirme les hypothèses émises à partir de l'analyse des résultats de diffraction des rayons X. **Seuls 45 % des ions Sr^{2+} souhaités sont présent dans la matrice.**

Toutefois, la formule chimique obtenue par ICP reste une moyenne sur la fraction d'échantillon étudié. Elle ne peut en aucun cas nous renseigner sur l'homogénéité du matériau ou sur les domaines de phases présents. Cette analyse ne reflète pas l'inhomogénéité locale du cristal pourtant visible en microscopie optique (Fig. 10).

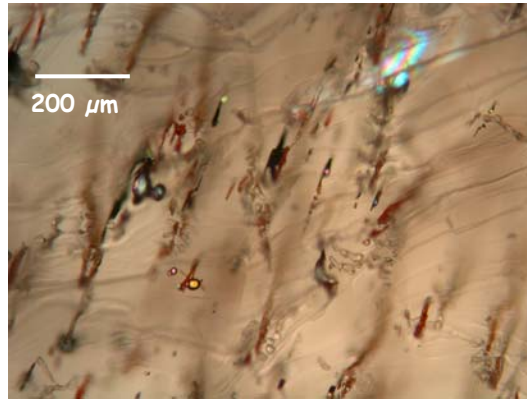


Fig. 10 – Traînée d'inclusions dans le pied du cristal de $(Ca_{0.95}Sr_{0.05})_4GdO(BO_3)_3$.

Ces observations ont été réalisées sur une plaquette issue d'un clivage dans le pied du cristal sans polissage supplémentaire où la nature des précipités marron restent à déterminer. La diffraction de rayons X ne permet pas d'identifier ces précipités. Le diffractogramme est alors quasiment le même que celui du cristal obtenu au four à image avec des paramètres de maille très proches ($a = 8.10(4)\text{Å}$, $b = 16.04(0)\text{Å}$, $c = 3.561(2)\text{Å}$, $\beta = 101.2(6)^\circ$ et $V = 454(4)\text{Å}^3$). Nous avons eu donc recours à la *Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à une analyse par Dispersion d'Energie des rayons X (EDX)* pour cette identification.

La figure 11 regroupe les spectres EDS correspondant à la matrice (en bleu) et aux inclusions (en rouge) identifiées sur les clichés MEB enregistrés en électrons rétrodiffusés. Ne disposant pas de nanoampèremètre pour la mesure du courant de sonde l'analyse en dispersion d'énergie des rayons X n'a été que qualitative. La matrice contient bien les éléments souhaités (Ca, Sr, Gd, B et O) alors que les inclusions sont essentiellement constituées d'oxyde de gadolinium. Ces résultats confirment l'analyse des diffractogrammes et thermogrammes proposée pour les cristaux ($x \geq 0.10$) élaborés au four à image.

Ces inclusions déjà détectées par microscopie optique (Fig. 10) forment souvent des hexagones en émergeant à la surface du cristal, indice lié à leur symétrie.

Par conséquent, le gadolinium ségrège à la fin du cristal. Il est alors probablement en plus grande quantité dans le bain que la stœchiométrie ne le permet. Le pouvoir d'insertion de cet élément dans la matrice solide est plus faible que dans le liquide. En fin de croissance, une saturation du bain en gadolinium se produit: pour des raisons de stœchiométrie il cristallise alors sous la forme d'oxyde. Ce phénomène est probablement le même que celui rencontré lors du tirage par fusion de zone.

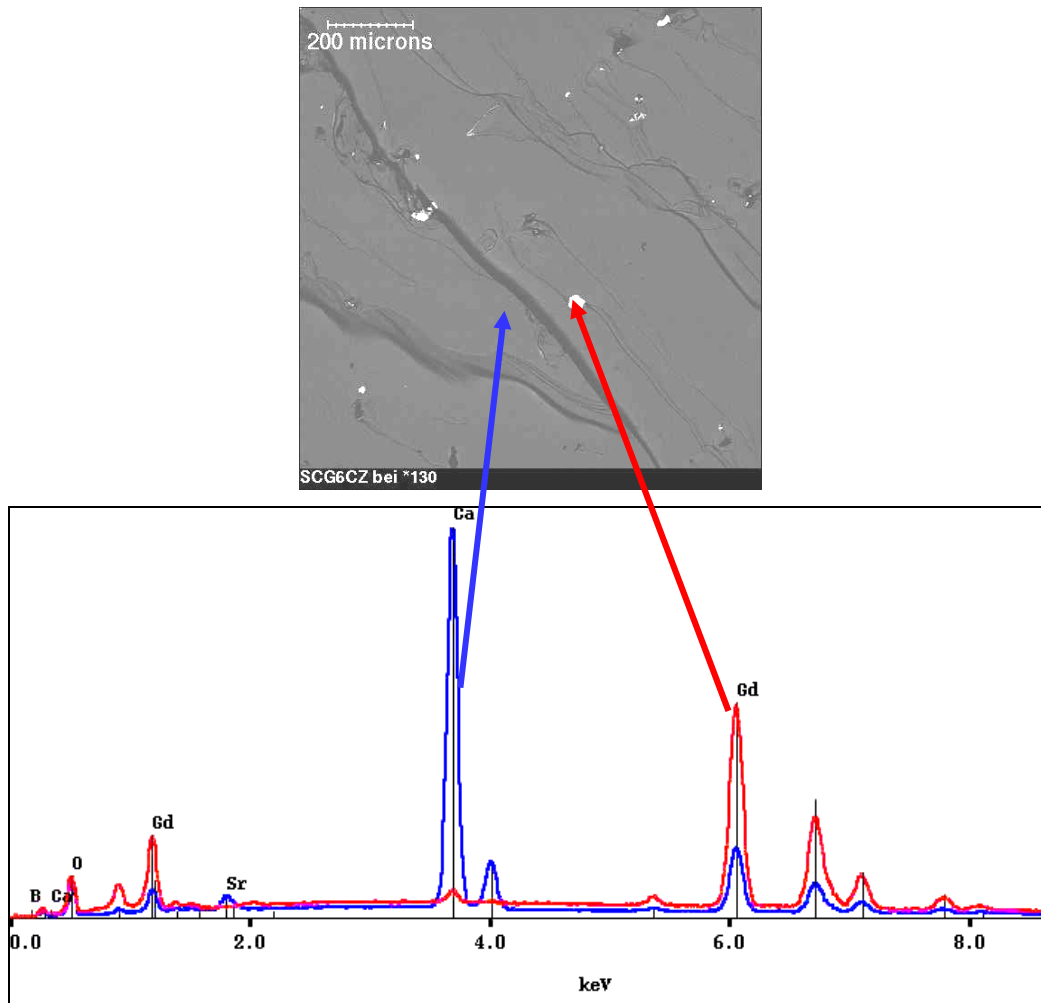


Fig. 11 – (haut) Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) du pied du cristal $(Ca_{0.95}Sr_{0.05})_4GdO(BO_3)_3$. (bas) Spectre EDX des inclusions et de la matrice de ce cristal.

D'après le chapitre 2, l'oxoborate de calcium, de strontium et de gadolinium n'existe que pour des teneurs en strontium inférieures à 10%. Si la synthèse de petits cristaux est difficile par la méthode de la fusion de zone, la croissance par la méthode de Czochralski se heurte également à des problèmes de ségrégation.

Comparativement aux travaux présentés dans la littérature^[10,11], une partie des problèmes de cristallogénèse par la méthode Czochralski a été résolue. En effet, la microscopie électronique à balayage ne révèle pas de ségrégation significative du strontium comme cela était le cas auparavant. Ce changement peut s'expliquer par un approvisionnement en matière première différent (autre fournisseur).

Dans les études antérieures, la ségrégation du strontium était responsable de l'apparition de borates de strontium dès le frittage. Ainsi, S. Zhang *et al.*^[11] ont retrouvé, comme pour leurs céramiques (*cf.* chapitre 2 §B-1-d), des inclusions d'oxyde de strontium dans un monocristal contenant 4% mol. d'ions Sr^{2+} . Ces inclusions ont été identifiées par diffraction des rayons X (même diffractogramme^[11] que celui donné au chapitre 2, Fig. 6).

En raison de la difficulté à faire croître ce type de cristal sans défauts et du temps limité qui nous était imparti, nous n'avons pas pu en évaluer les propriétés de conversion de fréquence sur monocristal. Mais, en employant un laser YAG : Nd³⁺ pulsé, nous avons pu estimer l'efficacité de doublage sur poudre à 1064 nm par comparaison au KDP (KH₂PO₄), par la méthode de Kurtz (*cf.* Annexe 3). L'ensemble des mesures montre que **le cristal broyé (Ca_{0.95}Sr_{0.05})₄GdO(BO₃)₃ est 1.5 ± 0.2 fois plus efficace lors de cette conversion que la poudre du cristal KDP, soit environ 6% plus efficace que le GdCOB**, dans des conditions de mesures similaires.

La substitution du calcium par du strontium aurait légèrement tendance à augmenter cette efficacité, mais de façon peu significative compte tenu de l'imprécision de la méthode de caractérisation.

Enfin, nous pouvons noter que S. Zhang *et al.*^[12] ont effectués des essais de substitution avec le strontium au sein de la matrice GdCOB afin d'augmenter l'efficacité de la conversion de fréquence par GSH à 1064 nm dans les configurations d'accord de phase habituelles, en particulier ($\theta = 66.8^\circ$, $\varphi = 132.6^\circ$). La substitution est limitée à 4% molaire pour un schéma de synthèse proche du nôtre. **Des tests en cavité laser, conduits sur un cristal (Ca_{0.96}Sr_{0.04})₄GdO(BO₃)₃, semblent montrer une amélioration de l'efficacité du doublage de fréquence à 1064 nm d'environ 11.4% par rapport à la matrice non dopée.**

3 – Croissance cristalline des solutions solides Ca₄Gd_{1-x}Y_xO(BO₃)₃, Ca₄Gd_{1-x}Sc_xO(BO₃)₃, Ca₄Gd_{1-x}La_xO(BO₃)₃

a – Cristallogénèse par la méthode de la fusion de zone

L'ensemble des solutions solides Ca₄Gd_{1-x}Y_xO(BO₃)₃ (0.07 < x < 0.76), Ca₄Gd_{1-x}Sc_xO(BO₃)₃ (0.1 < x < 0.6) et Ca₄Gd_{1-x}La_xO(BO₃)₃ (0.1 < x < 0.7) présentées au chapitre 2 a fait l'objet d'une étude systématique de leur faisabilité par la méthode de fusion de zone.

Chaque composé fritté, étudié au chapitre précédent (*cf.* Chapitre 2 §C), a été utilisé pour l'élaboration de cristaux. Ces croissances au four à image ont été réalisées à partir de germes de GdCOB ou de YCOB (en fonction des températures de fusion des nouveaux matériaux à élaborer). Les cristaux sont dans l'ensemble transparents mais fissurés du fait d'importants gradients thermiques. Chaque phase obtenue est ensuite caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre et parfois par ATD (Tab. 3, 4 et 5).

Bien que les connaissances actuelles sur la croissance cristalline de ces matériaux soient incomplètes, la littérature abordant ce type de cristallogénèse a servi de base à notre étude de la solution solide Gd_{1-x}La_xCOB, par exemple.

Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Le regroupement des différentes études menées prouve que la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ est totale (Tab. 3). Ce tableau, non exhaustif, confirme les résultats obtenus pour les frittés. Les paramètres de maille des cristaux $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, élaborés par fusion de zone semblent, suivre la loi de Végard.

Teneur en Y^{3+}	0.07	0.10	0.13	0.16	0.375	0.76 ^[13]
système	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.095(8)	8.096(1)	8.096(2)	8.098(6)	8.0878(5)	8.067
b (Å)	16.019(9)	16.022(1)	16.023(6)	16.026(9)	16.018(1)	15.991
c (Å)	3.557(7)	3.556(3)	3.555(2)	3.552(7)	3.547(2)	3.531
β (°)	101.26(2)	101.24(9)	101.24(1)	101.19(4)	101.22(1)	101.18
Volume (Å ³)	452.5(3)	452.4(6)	452.3(6)	452(3)	450.8(5)	446.9

Tab. 3 – Caractérisation de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ (cristaux).

P. B. W. Burmester *et al.*^[14] ont étudié diverses compositions $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ ($x = 0.10, 0.16, 0.17$ et 0.47). Pour chacune d'entre elles, la longueur d'onde "doublée" en accord de phase non critique est estimée parallèlement à Z (Fig. 12).

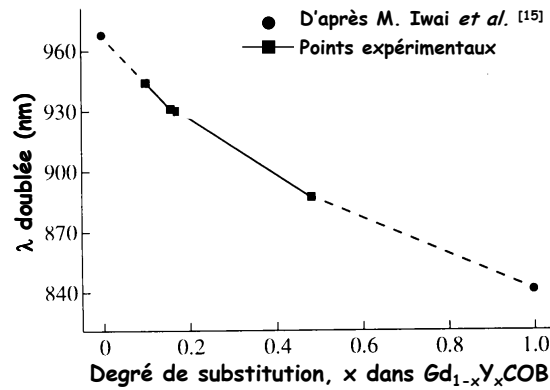


Fig. 12 – Longueur d'onde doublée en fonction de x dans la direction de propagation Z ^[14].

Pour évaluer la composition du cristal permettant de réaliser le doublage de fréquence à 946 nm en type I et en accord de phase non critique suivant l'axe Z , nous nous sommes appuyés sur les travaux de P. B. W. Brumester *et al.*^[14] (Fig. 12). Ainsi, d'après cette étude, environ 10% d'yttrium semblent nécessaires pour atteindre le doublage de fréquence non critique à 946 nm. Par conséquent, nous avons cherché à sélectionner la composition adéquate parmi les cristaux et les céramiques que nous avons élaborés, contenant 7%, 10% et 13% d'yttrium. Le signal le plus intense à 473 nm par doublage d'une source OPO, pompée par un laser YAG: Nd^{3+} pulsé, émettant à 946 nm est apporté par les cristaux $\text{Gd}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{COB}$. Nous avons donc choisi cette composition pour la croissance cristalline par la méthode de Czochralski des cristaux destinés au doublage de fréquence à 946 nm.

De même pour générer le second harmonique d'une émission laser à 900 nm, la figure 12 propose une concentration molaire en yttrium optimale de l'ordre de $x = 0.40$. Ainsi, parmi les phases $Gd_{1-x}Y_xCOB$ (à $x = 0.375, 0.41$ et 0.44), nous avons retenu les cristaux $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$, qui donnent l'émission bleue la plus intense par génération du second harmonique à 900 nm.

Cas de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Sc_xO(BO_3)_3$

Le tableau 4 résume les mesures effectuées sur la solution solide $Gd_{1-x}Sc_xCOB$. La diffraction des rayons X et l'ATD montrent conjointement que la phase de borate de calcium trouvée dans les frittés n'est pas présente dans les cristaux obtenus par fusion de zone. D'autre part, lors de la fusion et de la solidification n'apparaît plus qu'un pic à chaque fois, en ATD : la *fusion est bien congruente* (Fig. 13). Cependant, après calcul des paramètres de maille, nous constatons que ces derniers sont plus grands et diminuent moins rapidement en fonction de x que ceux obtenus pour les composés frittés. De plus, pour $x = 0.20$, le thermogramme indique que le point de fusion est plus élevé que prévu en comparaison aux matériaux frittés. Ces deux constatations nous font supposer *que le scandium est légèrement ségrégué dans les barreaux*, ce qui devra être confirmé ou non lors des essais de tirage Czochralski.

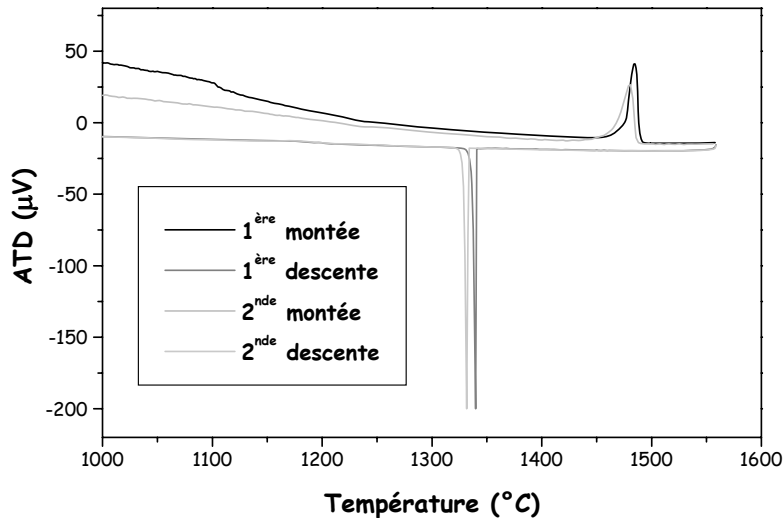


Fig. 13 – Diagramme d'ATD de la solution solide $Ca_4Gd_{0.8}Sc_{0.2}O(BO_3)_3$.

Teneur en Sc^{3+}	0 ^[9]	0.1	0.2	0.4	0.6
Système	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.0939(7)	8.0919(2)	8.0835(2)	8.0543(3)
b (Å)	16.0174(7)	16.0176(5)	16.0156(8)	16.0039(4)	15.9576(0)
c (Å)	3.5584(1)	3.5535(9)	3.5482(8)	3.5440(6)	3.5494(8)
β (°)	101.265(4)	101.2344(6)	101.2600(1)	101.2094(6)	101.3570(7)
Volume (Å ³)	452.6(4)	451.8(8)	451.0(0)	449.7(4)	447.2(7)
T_{fusion} (°C)	1490	-	1450	-	-
$T_{\text{solidification}}$ (°C)	1288	-	1300	-	-
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB

Tab. 4 – Caractérisation de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Sc_xO(BO_3)_3$.

Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Comme précédemment, les cristaux de $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$ sont caractérisés par des mailles plus petites que celles des échantillons pulvérulents correspondantes (Tab. 5). Les températures de fusion ne sont pas toutes identiques à celles prévues, d'après l'étude des matériaux frittés. Ces deux remarques s'expliquent encore par une ségrégation du lanthane. Mais, les diffractogrammes et les thermogrammes ne décèlent aucune phase parasite et gardent les mêmes caractéristiques qu'au chapitre 2.

Teneur en La^{3+}	0 ^[9]	0.1	0.2	0.6	0.7	1 ^[16]
ystème	monoclinique	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.109(1)	8.1095(6)	8.123(4)	8.141(2)	8.172(1)
b (Å)	16.0174(7)	16.035(2)	16.036(1)	16.044(8)	16.057(3)	16.080(2)
c (Å)	3.5584(1)	3.565(1)	3.569(1)	3.5850(1)	3.5950(1)	3.629(1)
β (°)	101.265(4)	101.21(2)	101.24(7)	101.23(5)	101.26(2)	101.43(2)
Volume (Å ³)	452.6(4)	455(2)	455.2(8)	458(4)	461(2)	467.4(2)
T_{fusion} (°C)	1490	-	1464 1487	1473	1441	1405
$T_{\text{solidification}}$ (°C)	1299	-	1327	1238	1232	1126
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB	LaCOB

Tab. 5 – Caractérisation de la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Il nous faut maintenant passer à l'élaboration à plus grande échelle des cristaux (méthode de tirage Czochralski) dont les compositions sont les plus pertinentes. Dans la famille $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, nous avons déjà élu deux phases originales de part leurs applications ($x = 0.13$ et 0.44). Nous sélectionnerons aussi deux autres compositions pour étayer nos connaissances avec, par exemple, $x = 0.16$ et 0.72 , auxquelles la littérature attribue deux applications potentielles en configuration non critique pour le doublage de fréquence en type I selon Z à 930 nm^[14] et pour le triplage de fréquence en type I et le doublage de fréquence en type II selon Y à 1064 nm^[13], respectivement.

En raison des effets plus ou moins marqués de ségrégation au sein des cristaux $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{COB}$ et $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$, nous n'essaierons qu'une composition pour chacun : $\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{COB}$ et $\text{Gd}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{COB}$.


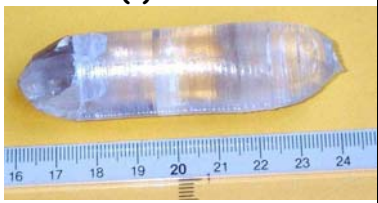
b – Elaboration des monocristaux par la méthode de tirage Czochralski

Cas de la solution solide $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Les premiers essais de tirage ont porté sur la composition $\text{Gd}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{COB}$, contenant une majorité de gadolinium, donc caractérisée par un comportement congruent à la fusion (cf. chapitre 2)

et déjà mentionné dans la littérature^[14]. Notre large expérience des matrices GdCOB et YCOB n'ôte en rien les difficultés à paramétrer convenablement l'ensemble du tirage. L'effet de chaque dopant introduit un comportement différent lors de chaque nouvel essai de composition. Au fil de notre étude, nous augmenterons progressivement la teneur en yttrium.

Nous avons reproduit l'expérience décrite par P. B. W. Burmester *et al.*^[14] en remplaçant l'oxyde de bore par l'acide orthoborique (H_3BO_3) et la vitesse de rotation du cristal de 10 par 16 tours.min⁻¹. Le premier cristal obtenu **(a)** (Tab. 6) est quasiment inutilisable à cause d'importants effets de cœur, provoqués sans doute par une vitesse de tirage trop élevée. D'après les analyses chimiques, ce cristal a toutefois gardé en moyenne la composition souhaitée à 1% mol. près (Tab. 6 (a))

Cristal	$Gd_{0.84}Y_{0.16}COB$	(a) GYC2CZ	(b) GYC3CZ	(c) GYC4CZ	
Affinage	Longueur (mm)	40	15	16	(b) GYC3CZ 
	Diamètre (mm)	5	6	6	
	R (rpm)	16	10	35	
	V (mm.h ⁻¹)	2	1	2	
Tête	$\frac{1}{2}$ angle (°)	18	18	50	(c) GYC4CZ 
	R (rpm)	16	15	35	
	V (mm.h ⁻¹)	2	1	2	
Corps	Longueur (mm)	50	60	60	
	Diamètre (mm)	24	20	20	
	R (rpm)	16	15	35	
	V (mm.h ⁻¹)	2	1	2	
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle (°)	60	50	43	
	R (rpm)	16	15	35	
	V (mm.h ⁻¹)	2	1	2	
Germe	Orientation	\vec{b}	\vec{b}	\vec{b}	
	nature	YCOB	affinage (a)	YCOB	
DRX sur poudre	a (Å)	8.092(7)	-	-	
	b (Å)	16.055(5)	-	-	
	c (Å)	3.552(9)	-	-	
	β (°)	101.25(7)	-	-	
	V (Å ³)	451.(6)	-	-	
Observations	Effets de cœur	Collé au bain (panne de courant)	Pertes au feu prises en compte		
Composition	$Gd_{0.83}Y_{0.17}COB$	-	-		

Tab. 6 – Cristallogénèse et caractérisation des cristaux $Ca_4Gd_{0.84}Y_{0.16}O(BO_3)_3$.

En partant de l'affinage coupé dans ce dernier, un second cristal **(b)**, d'une qualité optique remarquable, a été obtenu bien qu'il soit resté accrocher au bain suite à une coupure de courant (Tab. 6 (b)).

Par souci d'optimisation du procédé d'élaboration, un troisième et dernier essai de tirage (*c*) a été entrepris en tenant compte des pertes au feu (§A-1-b). Mais, le retour à des conditions de tirage (*V*) analogues à celles du premier essai a conduit à un cristal trop fracturé pour être exploitable (Tab. 6(c)).

Nous avons donc taillé quelques pièces uniquement dans le cristal (*b*). Cette étape a révélé quelques défauts internes : des stries de croissance concentriques autour du cœur du cristal (Fig. 14).

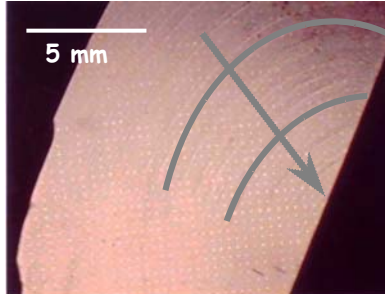


Fig. 14 – Cristal $Gd_{0.84}Y_{016}COB$ (*b*) : défauts internes.

La matrice $Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$ a été élaborée à deux reprises. Le premier cristal (*d*) a été élaboré *en tenant compte des pertes au feu* (§A-1-b), comme pour tous les cristaux suivants. L'axe de croissance \hat{b} est maintenu pendant tout le tirage. Les paramètres de tirage sont semblables à ceux employés pour la croissance du cristal (*c*). Mais, la vitesse de tirage est maintenue à 1 mm.h^{-1} afin de faciliter l'incorporation du dopant.

Cependant, un dysfonctionnement du programme informatique, gérant la régulation du tirage, a provoqué de fortes variations du diamètre du cristal (Tab. 7(d)). Ainsi, lors de la taille de pièces pour l'optique, nous avons trouvé d'importants faisceaux de bulles (Fig. 15(d)). Un nouveau tirage a été réalisé au LETI en utilisant l'affinage du cristal (*d*) comme germe (avec des conditions propres à ce nouvel appareillage). La fissuration d'une bonne partie du cristal s'est malheureusement produite lors du décrochage du cristal (tab. 7(e)). Cette fois le cristal est exempt de gros faisceaux de bulles mais pas d'infimes fils qualifiés de "sirop", révélé par le polissage (Fig. 15(e)).

La composition de ce dernier cristal est correcte d'après l'analyse élémentaire à 1% mol. près. Nous nous contenterons de cette matière pour nos mesures optiques.

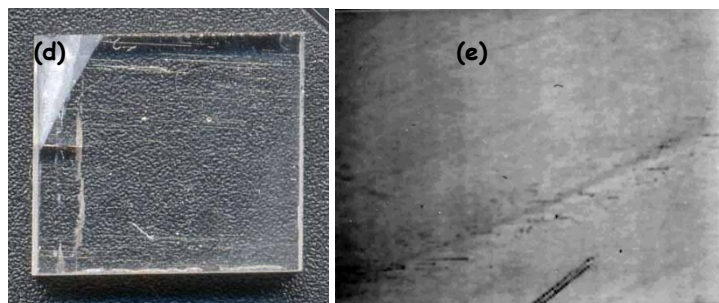




Fig. 15 – Cristaux $Gd_{0.87}Y_{013}COB$ défauts internes : (d) fils de bulles et (e) léger "sirop".

Cristal	$Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$	(d) GYC11CZ	(e) 448Ti
Affinage	Longueur (mm)	15	10.5
	Diamètre (mm)	6	6
	R (rpm)	30	25
	V (mm.h ⁻¹)	1	0.7
Tête	$\frac{1}{2}$ angle (°)	40	40.5
	R (rpm)	30	25
	V (mm.h ⁻¹)	1	0.7
Corps	Longueur (mm)	55	59.4
	Diamètre (mm)	20	41-43
	R (rpm)	30	25
	V (mm.h ⁻¹)	1	0.6
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle (°)	45	-
	R (rpm)	30	-
	V (mm.h ⁻¹)	1	-
Germe	Orientation	\vec{b}	\vec{b}
	Nature	YCOB	Affinage(d)
Observations		Variation du diamètre. Problèmes de contrôle du programme	LETI, fracturé par le décrochage
Composition		Tête : $Gd_{0.84}Y_{0.14}COB$ Corps : $Gd_{0.87}Y_{0.14}COB$ Pied : $Gd_{0.85}Y_{0.13}COB$	—


(d) GYC11CZ



(e)



GdYCOB - 448Ti - 371,6g



Tab. 7 – Cristallogenèse et caractérisation des cristaux $Ca_4Gd_{0.87}Y_{0.13}O(BO_3)_3$.

Le cristal $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ a été élaboré au LETI à l'aide d'un germe YCOB orienté suivant \vec{b} , en tenant compte des pertes au feu (Tab. 8).

En plus de bulles, d'autres défauts sont apparus lors du polissage de certaines pièces : un "sirop" visible par transparence. Celui-ci témoigne de *modifications d'indice* probablement associées à une variation locale de la composition à une échelle équivalente à la taille du faisceau laser servant à aux tests de doublage de fréquence (Tab. 8). De fortes perturbations sont d'ors et déjà attendues.

Afin de vérifier l'origine de ces défauts, la charge et le cristal ont été comparés par diffraction des rayons X : les phases sont cristallographiquement identiques.

Puis, la formule chimique moyenne de ce composé a été évaluée à $Ca_4Gd_{0.54}Y_{0.47}O(BO_3)_3$, par analyse élémentaire. Le rapport molaire du gadolinium par rapport à l'yttrium reste globalement le

même au cours du tirage. Cependant, la légère variation de la composition notée en fin de tirage (Tab. 8) pourrait provenir du coefficient de ségrégation de l'yttrium, qui est plus important que celui du gadolinium ($k = 1.069$ et 0.952 respectivement)^[17]. Les ions Y^{3+} s'insèrent plus rapidement dans le cristal que les ions Gd^{3+} .


Cette remarque vaut pour les concentrations précédentes, mais les teneurs en yttrium étant moindres, l'effet se faisait moins ressentir.

Le comportement à la fusion de ce cristal, étudié par ATD, est semblable à celui des cristaux YCOB, comme nous pouvions l'attendre d'après l'étude présentée au chapitre 2. Deux pics de fusion sont observés à $\sim 1430^{\circ}C$ et $1504^{\circ}C$. Puis, la solidification fait apparaître deux pics à $1298^{\circ}C$ et $1115^{\circ}C$. *La solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$ se décomposerait à la fusion au delà de 44%mol. en yttrium au moins.* La non congruence de cette phase pourrait expliquer en partie le léger écart à la stœchiométrie que nous avons observé.

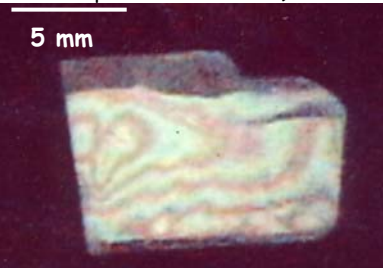
Cristal	$Gd_{1-x}Y_xCOB$	(f) ou (445Ti) $x = 0.44$
Affinage	Longueur (mm)	14
	Diamètre (mm)	8
	R (rpm)	25
	V ($mm.h^{-1}$)	0.7
Tête	$\frac{1}{2}$ angle ($^{\circ}$)	40
	R (rpm)	25
	V ($mm.h^{-1}$)	0.65
Corps	Longueur (mm)	57.1
	Diamètre (mm)	39-41
	R (rpm)	25
	V ($mm.h^{-1}$)	0.62
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle ($^{\circ}$)	-
	R (rpm)	-
	V ($mm.h^{-1}$)	-
Germe	Orientation	$\begin{matrix} p \\ b \end{matrix}$
	nature	YCOB
DRX (f) sur cristal (g) sur poudre	a (Å)	8.07(8)
	b (Å)	16.00(8)
	c (Å)	3.542(5)
	β ($^{\circ}$)	101.2(1)
	V (Å^3)	449(1)
Observations		(LETI) Cassé, interface décentrée
Composition		Tête : $Gd_{0.54}Y_{0.48}COB$ Corps : $Gd_{0.54}Y_{0.48}COB$ Pied : $Gd_{0.54}Y_{0.46}COB$

(f)

GdYCOB 445Ti p=323g



défauts internes (visualisés entre deux polariseurs croisés)



Tab. 8 – Cristallogénèse et caractérisation du cristal $Ca_4Gd_{0.56}Y_{0.44}O(BO_3)_3$.

Avec l'expérience des matériaux précédents, la cristallogénèse des phases mixtes $Gd_{1-x}Y_xCOB$ caractérisées par une teneur élevée en yttrium est maintenant plus accessible.

Le tableau 9 résume les essais effectués pour la phase de $Ca_4Gd_{0.28}Y_{0.72}O(BO_3)_3$.

Les paramètres de tirage ne changent guère. Nous avons juste pris la précaution de diminuer la vitesse de tirage V à 0.8 mm.h^{-1} . Le cristal (**g**) est d'apparence transparent et de bonne qualité (Tab. 9(g)). Cependant, la tête s'est scindée du corps en formant une interface concave, lors du refroidissement.

Pour confirmer les premières caractérisations par diffraction des rayons X sur cristal broyé (issu de la tête) qui tendaient à prouver que ce matériau était plus proche des cristaux YCOB que prévu (Tab. 9(g)), nous avons utilisé une microsonde Cameca SX50, pour laquelle tous les éléments chimiques sont détectables quantitativement à partir du bore (numéro atomique ≥ 5) avec une précision $> 1\%$, en collaboration avec l'Université d'Etat de l'Oregon (OSU). Ces mesures ont confirmé que la teneur en gadolinium dans la tête du cristal était largement inférieure à celle introduite dans la charge. La comparaison des coefficients de ségrégation ne suffit pas à expliquer un tel appauvrissement en gadolinium. En effet, la microsonde mesure la composition $Gd_{0.15}Y_{0.85}COB$, soit **plus de 10% mol d'ions Y^{3+} en plus par rapport aux effets de ségrégation prévisibles.**

D'autres mesures effectuées (moyenne de cinq pointés) sur le corps du cristal à l'ENSCP par EDX, nous ont rassuré sur la composition de cette partie du cristal (Tab. 9(g)). Cependant, **l'inhomogénéité** serait donc plus marquée que pour l'ensemble des matériaux $Gd_{1-x}Y_xCOB$ précédents. D'autre part, l'excès d'yttrium dans le cristal au début du tirage pourrait appauvrir le bain et rendre le reste du cristal plus pauvre en cet ion. Par conséquent, **cette différence de composition entre la tête et le corps pourrait être en partie responsable de la séparation constatée de la tête et du corps du cristal.**

En outre, des **bulles** sont nettement visibles dans le corps de ce cristal (g).


En ATD, les thermogrammes comportent un pic à la fusion (1505°C) et un pic de solidification (1370°C). Ce comportement est inattendu étant donné qu'une telle teneur en ions Y^{3+} aurait dû conduire à une fusion "incongruente", comme celle des composés YCOB.

Un second cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ (**h**) a été tiré en diminuant légèrement la vitesse de rotation R (Tab. 9(h)). Mais, comme le montre notre schéma, nous retrouvons la même scission concave au niveau de la tête avec des **bulles** et de nombreuses fractures (Tab. 9(h)). L'orientation du cristal a même changé. Après de multiples modifications, le pied du cristal est devenu perpendiculaire à l'axe de croissance \vec{b} . Nous n'avons cependant plus d'yttrium en excès au sein de la tête et l'inhomogénéité en composition est moins marquée (Tab. 10(h)).

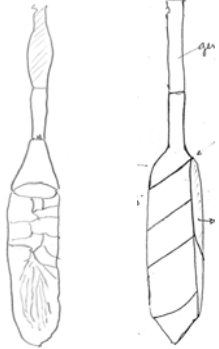
Par expérience, afin d'éviter les fractures des cristaux YCOB (probablement causées par un défaut en calcium), nous avons rajouté 1% de carbonate de calcium à notre préparation de la charge pour le cristal (**i**). De plus, un germe issu du pied du précédent cristal a été employé. La scission a

disparue mais le cristal est *clivé* (Tab. 9(i)). L'axe de croissance est toujours perpendiculaire à \vec{b} . Sur le modèle de ce tirage, le dernier cristal (j) est enfin réussi (Tab. 9(j)) et correspond probablement à la bonne composition. Nous pourrions ainsi tailler différentes pièces destinées aux mesures physiques et optiques.


Cristal	$Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$	(g) $GYC6CZ$	(h) $GYC7CZ$	(i) $GYC8CZ$	(j) $GYC10CZ$
Affinage	Longueur (mm)	12	14.4	20	2.4
	Diamètre (mm)	6	6	6	6
	R (rpm)	45	30	35	35
	V (mm.h ⁻¹)	0.8	0.9	0.8	0.6
Tête	$\frac{1}{2}$ angle (°)	16	16	45	26
	R (rpm)	45	30	35	35
	V (mm.h ⁻¹)	0.8	0.9	0.8	0.6
Corps	Longueur (mm)	52	54	50	54
	Diamètre (mm)	18	18	18	18
	R (rpm)	45	30	35	35
	V (mm.h ⁻¹)	0.8	0.9	0.8	0.6
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle (°)	50	45	50	26
	R (rpm)	45	30	35	35
	V (mm.h ⁻¹)	0.8	0.9	0.8	0.6
Germe	Orientation	\vec{b}	\vec{b}	$\perp \vec{b}$	$\perp \vec{b}$
	nature	YCOB	YCOB	Corps (h)	Corps (h)
DRX sur poudre	a (Å)	8.077			
	b (Å)	16.007			
	c (Å)	3.537			
	β (°)	101.15			
	V (Å ³)	448.7			
Observations		Scindé en 2, interface concave	Interface concave, bulles et cassure	Charge avec 1% CaCO ₃ en excès. Cristal clivé	Beau



(g)



(h) (i)



(j)

Tab. 9 – Cristallogénèse et caractérisation des cristaux $Ca_4Gd_{0.28}Y_{0.72}O(BO_3)_3$.

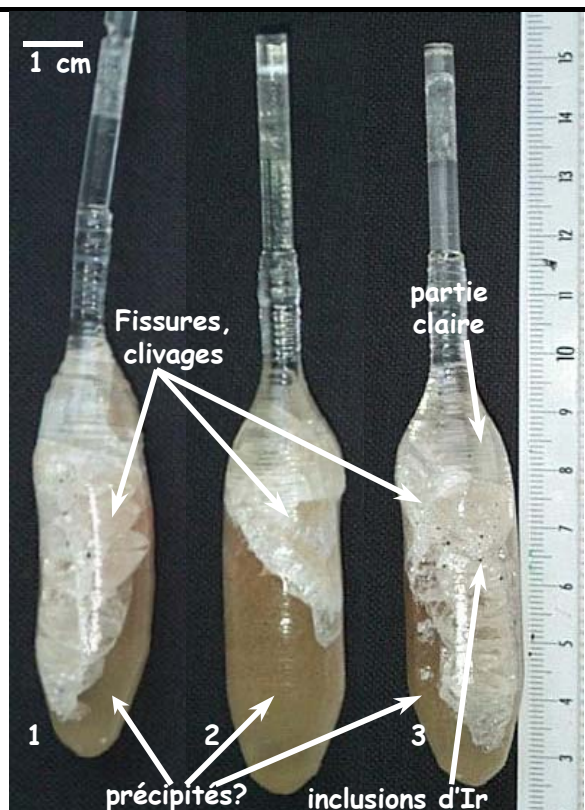
Cristaux	(g)	(h)	(i)
ICP	-	-	$Ca_4Gd_{0.25}Y_{0.72}B_{3.1}O_{10.105}$
Microsonde (OSU) (tête)	$Gd_{0.15}Y_{0.85}COB$	-	-
MEB Tête	-	$Ca_4Gd_{0.27}Y_{0.70}B_3O_{9.955}$	-
(ENSCP) Corps	$Ca_4Gd_{0.26}Y_{0.74}B_3O_{9.5}$	$Ca_4Gd_{0.27}Y_{0.74}B_3O_{10.015}$	-

Tab. 10 – Composition des cristaux $Ca_4Gd_{0.28}Y_{0.72}O(BO_3)_3$ (g, h et i).

Cas du cristal $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Pour la première fois, un cristal $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}(\text{BO}_3)_3$ a été élaboré par la méthode de Czochralski. Le paramétrage du tirage a été choisi identique aux autres matériaux mixtes réalisés plus avant (Tab. 11). Mais, seule la tête est claire et transparente. Différents *clivages et fissures* se forment dès le début du corps. Puis, des précipités apparaissent.

Cristal	$\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.10}\text{B}_3\text{O}_{10}$	
Affinage	Longueur (mm)	18
	Diamètre (mm)	6
	R (rpm)	30
	V (mm.h^{-1})	1.2
Tête	$\frac{1}{2}$ angle ($^\circ$)	30
	R (rpm)	30
	V (mm.h^{-1})	1.2
Corps	Longueur (mm)	42
	Diamètre (mm)	20
	R (rpm)	30
	V (mm.h^{-1})	1.2
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle ($^\circ$)	30
	R (rpm)	30
	V (mm.h^{-1})	1.2
Germe	Orientation	b
	nature	LnCOB
Composition (tête)	$\text{Gd}_{0.96}\text{Sc}_{0.04}\text{COB}$	



Tab. 11 – Cristallogénèse et caractérisation de $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}(\text{BO}_3)_3$
(1 : vue de droite; 2 : vue de gauche; 3 : vue de face)

D'après l'analyse élémentaire de la tête, le scandium ne substitue pas entièrement le gadolinium prévu (Tab. 11). La formule du composé est alors $\text{Ca}_{3.9}\text{Gd}_{0.96}\text{Sc}_{0.04}\text{B}_{3.1}\text{O}_{10.05}$. Seuls **40% de la quantité initiale de scandium** s'insèrent dans la matrice. Par microscopie électronique, différentes phases ont été décelées puis analysées par EDX (Fig. 16). La phase majoritaire semble assez proche de la matrice LnCOB, riche en calcium et en gadolinium.

Puis, en fonction de la taille des précipités, qui varie du micron à une dizaine de microns, différents types de composition sont observés (Fig. 16). En effet, les spectres EDX révèlent la présence de **deux types d'inclusion** : les plus petites sont constituées d'*oxyde de gadolinium dopé au scandium*, tandis que les plus grosses correspondent davantage à l'*oxyde de scandium assez fortement substitué au gadolinium*.

Des traces d'iridium ont même été détectées au sein du cristal tandis que des particules ou petits grains métalliques sont visibles sur les parois du cristal. L'inclusion d'iridium dans le cristal est gênante car elle peut induire des phénomènes de diffusion lors des études optiques et laser.

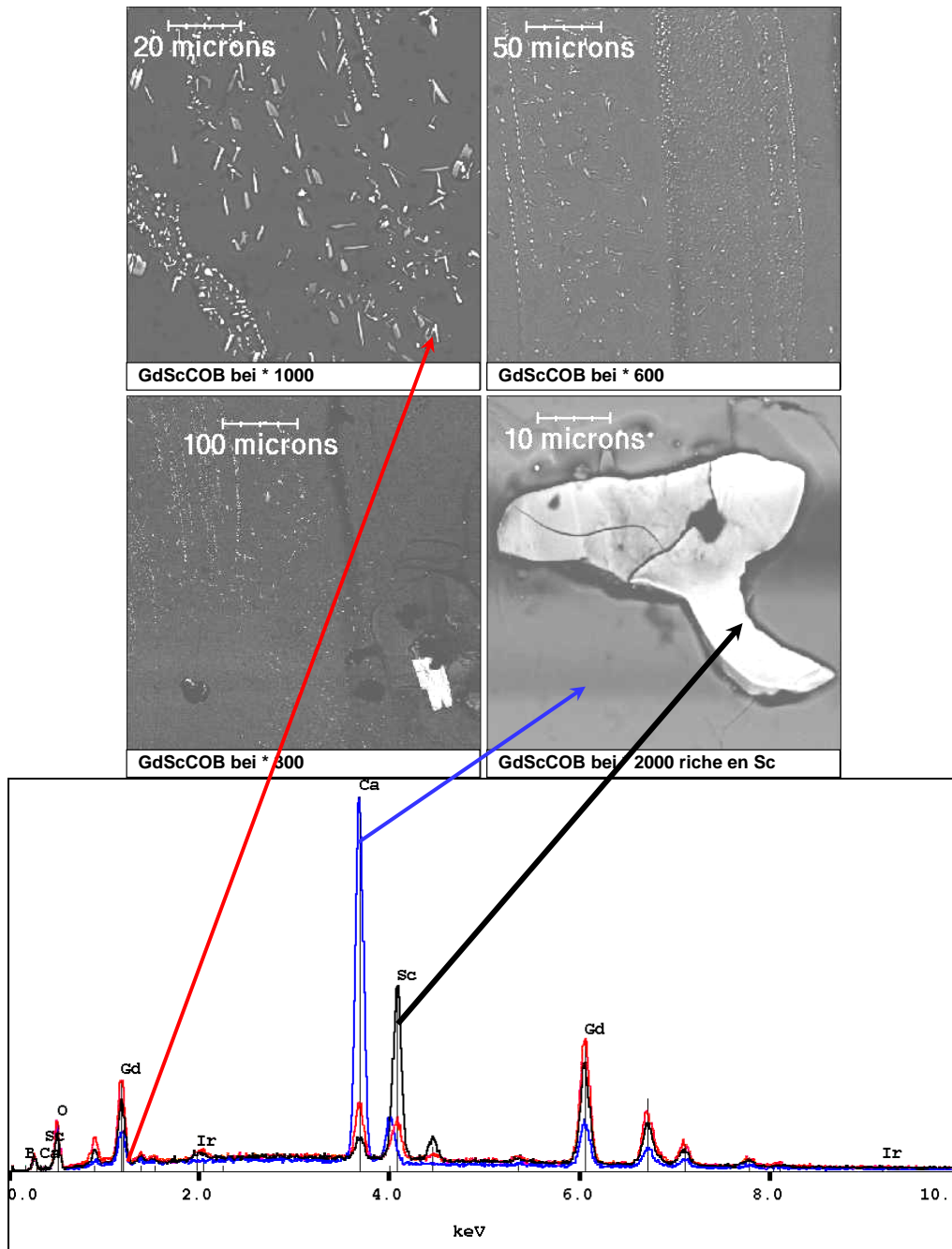


Fig. 16 – (haut) Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) du pied du cristal $Ca_4Gd_{0.9}Sc_{0.1}O(BO_3)_3$ (bas) Spectres EDX des inclusions et de la matrice de ce cristal.

Nous n'avons pas pu pousser plus loin nos travaux sur l'insertion du scandium dans la matrice GdCOB. Une étude précise de l'effet de ségrégation du scandium dans la matrice pourrait notamment permettre de déterminer la quantité d'oxyde de scandium à introduire au mélange lors de la réaction à l'état solide. Néanmoins, d'autres essais de cristallogénèse sont à prévoir avec par exemple 5% at. de

scandium dans le bain. Ainsi, l'obtention d'un cristal $Gd_{0,95}Sc_{0,05}COB$ plus homogène devrait permettre de quantifier l'effet du scandium sur les propriétés d'optique non linéaire.

Cas de la solution solide $Ca_4Gd_{0,6}La_{0,4}O(BO_3)_3$

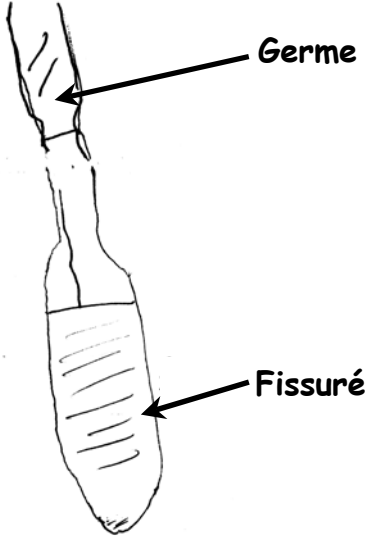
La cristallogénèse de la phase LaCOB comportait jusqu'à il y a peu des difficultés malgré des propriétés *a priori* intéressantes (cf. chapitre 2). Nous avons envisagé une substitution partielle du gadolinium par le lanthane afin d'améliorer les propriétés non linéaires en préservant les possibilités de tirage. Nous pourrions alors observer l'effet du lanthane sur les courbes d'accord de phase. Nous avons démontré au cours de nos travaux que *la solution solide $Gd_{1-x}La_xCOB$ était totale* (cf. chapitre 2) et que les cristaux issus du four à image se faisaient bien. Nous avons ainsi choisi la composition $Gd_{0,60}La_{0,40}COB$ pour un premier essai à grande échelle.

L'élaboration du composé au lanthane a été réalisée à partir de la machine de tirage Czochralski à régulation PI, moins sophistiquée, mais tout à fait adaptée pour juger de la faisabilité d'une telle expérience. Cet appareillage, partiellement automatisé nécessite un contrôle quasi permanent, notamment pour la réalisation d'un nouveau matériau.

Le schéma du cristal (Tab. 12) montre ainsi des *irrégularités de diamètre*, dues à un mauvais contrôle des gradients thermiques ou aux paramètres de régulations mal adaptés, ayant provoqué la fissuration du matériau.

Nous avons extrait une pièce de la tête de ce cristal dans le but de mesurer la longueur d'onde à l'accord de phase non critique. Cependant, au polissage final de cette pièce de *très fines bulles* ont été décelées, conséquence assez logique de l'irrégularité du contrôle du diamètre du cristal. Ces défauts perturbent trop les mesures optiques pour pouvoir exploiter convenablement le cristal.

Par analyse élémentaire, nous avons été forcés de constater que la composition supposée de ce composé est surestimée de **35% concernant la teneur en ions La^{3+}** . La ségrégation de l'ion "dopant" La^{3+} intervient encore une fois de façon assez conséquente. Ce premier essai de croissance est malgré tout assez réussi. En effet, les difficultés d'élaboration des oxoborates au lanthane ont rarement permis la formation de cristaux par la méthode Czochralski au laboratoire.

Cristal	$\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}(\text{BO}_3)_3$		Composition (tête)	" $\text{Gd}_{0.72}\text{La}_{0.26}\text{COB}$ " par ICP
Affinage	Longueur (mm)	20		
	Diamètre (mm)	5		
	R (rpm)	20		
	V (mm.h^{-1})	1		
Tête	$\frac{1}{2}$ angle ($^\circ$)	50		
	R (rpm)	20		
	V (mm.h^{-1})	1		
Corps	Longueur (mm)	36		
	Diamètre (mm)	20		
	R (rpm)	20		
	V (mm.h^{-1})	1		
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle ($^\circ$)	50		
	R (rpm)	20		
	V (mm.h^{-1})	1		
Germe	Orientation	\bar{b}		
	nature	$\text{GdCOB}:\text{Yb}^{3+}$		

Tab.12 – Cristallogénèse et caractérisation de $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}(\text{BO}_3)_3$

L'étude des trois solutions solides $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ (avec $0 \leq x \leq 1$), $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{COB}$ (avec $x < 0.6$) et $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$ (avec $0 \leq x \leq 1$) par la méthode de tirage de la fusion de zone a établi la faisabilité de ces cristaux sur une large gamme de composition.

L'ensemble des croissances de ces cristaux de plus grande taille par la méthode Czochralski a permis d'évaluer les conditions de tirage nécessaires à l'obtention de cristaux d'assez bonne qualité. Si l'élaboration des cristaux $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ ($x = 0.13, 0.44, 0.16$ et 0.72) a abouti, les premières élaborations des cristaux $\text{Gd}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{COB}$ et $\text{Gd}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{COB}$ se révèlent plus difficile. L'effet de ségrégation du "dopant" devient récurrent, ce qui était prévisible pour ces matrices mixtes.

D'autres essais de cristallogénèse, que nous n'avons pu mener faute de temps, seraient nécessaires pour pouvoir étudier l'influence des substitutions du gadolinium par le scandium ou le lanthane.

4 – Croissance cristalline des solutions solides $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$

a – Caractérisation des cristaux obtenus par la méthode de la fusion de zone des deux solutions solides

La cristallogénèse par la méthode de fusion de zone a été essayée sur des germes GdCOB pour $\text{Ca}_4\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ou sur des germes YCOB pour $\text{Ca}_4\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

La fusion est relativement aisée car le pouvoir d'absorption de la lumière de la lampe xénon des barreaux, généralement jaunes de plus en plus vifs lorsque la composition en bismuth augmente, est plus important que pour les compositions testées jusqu'alors. La fusion est cependant accompagnée d'un dégagement de fumée jaune attribué à l'oxyde de bismuth.

La croissance de ces matériaux semble facile. En effet, les cristaux sont très "brillants" et ne se fracturent pas aussi rapidement que lors des expériences décrites plus avant. Les gradients thermiques restant les mêmes, les propriétés thermiques de ces nouveaux composés pourraient être meilleures.

Cependant, nos résultats de diffraction des rayons X sont moins probants pour ces cristaux que pour les frittés correspondants.

D'après les diffractogrammes X, les cristaux de $Gd_{1-x}Bi_xCOB$ (avec $x = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4) correspondent aux phases LnCOB attendues, sans aucune impureté notable (Tab. 14). Les diffractogrammes sont relativement identiques entre eux. Si bien qu'il est difficile, en comparant les valeurs de paramètres de maille entre elles, de déterminer une évolution quelconque pour en déduire une éventuelle limite de solubilité (Tab. 13).

Les analyses élémentaires de $Gd_{0.9}Bi_{0.1}COB$ et de $Gd_{0.7}Bi_{0.3}COB$ (Tab. 13) indique que la composition des cristaux est indépendante de la teneur en ion Bi^{3+} initiale dans le composé fritté. Les cristaux semblent contenir dans tous les cas environ **2% mol. de ces ions**. Cela explique vraisemblablement la relative constance des paramètres de maille entre tous les cristaux $Gd_{1-x}Bi_xCOB$.

Teneur en Bi^{3+}	0 ^[9]	0.1	0.2	0.3
Système	monoclinique	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0967(4)	8.102(3)	8.102(3)	8.095(9)
b (Å)	16.0174(7)	16.02(5)	16.028(7)	16.018(5)
c (Å)	3.5584(1)	3.557(8)	3.556(2)	3.557(1)
β (°)	101.265(4)	101.23(5)	101.21(4)	101.24(7)
Volume (Å³)	452.6(4)	453(1)	453(4)	452(4)
Phases	GdCOB	LnCOB	LnCOB	LnCOB
Compositions par ICP	-	$Gd_{0.98}Bi_{0.02}COB$	-	$Gd_{0.98}Bi_{0.02}COB$

Tab. 13 – Caractérisation des cristaux de la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Bi_xO(BO_3)_3$.

Dans les diffractogrammes des cristaux contenant du bismuth et de l'yttrium, les raies gardent également des positions quasiment identiques alors qu'aucune impureté n'est décelée (Tab. 14) : les paramètres de maille ne varient pas de façon significative par rapport à la maille YCOB (Tab. 14). La substitution ne serait que partiellement atteinte. Par ailleurs, l'analyse élémentaire prouve l'absence de bismuth dans la phase.

Teneur en Bi ³⁺	0 ^[9]	0.1	0.3	0.4
système	monoclinique	Id.	Id.	Id.
a (Å)	8.0770(3)	8.079(0)	8.074(6)	8.077(6)
b (Å)	16.0194(5)	16.026(1)	16.019(4)	16.02(2)
c (Å)	3.5308(1)	3.531(3)	3.529(8)	3.531(4)
β (°)	101.265(4)	101.15(8)	101.14(8)	101.15(5)
Volume (Å ³)	448.1(4)	448.(5)	447.(9)	448.(4)
Compositions par ICP	YCOB	Y _{0.997} Bi _{0.003} COB	Y _{0.998} Bi _{0.002} COB	Y _{0.998} Bi _{0.002} COB

Tab. 14 – Caractérisation des cristaux de la solution solide Ca₄Y_{1-x}Bi_xO(BO₃)₃.

Un *affinement structural par la méthode Rietveld* (à l'aide du programme Winplotr-Fullprof) a même été effectué sur le diffractogramme d'un cristal broyé Y_{1-x}Bi_xCOB sensé contenir 10% de Bi (cf. théorie en annexe 4) afin de vérifier l'absence significative de bismuth. Les résultats sont présentés dans la figure 17 et les tableaux 15 et 16.

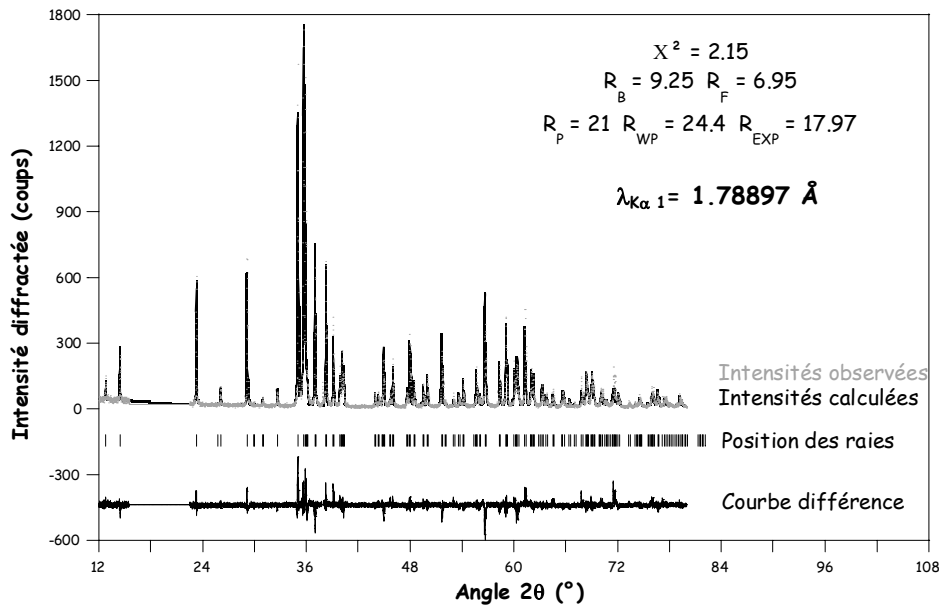


Fig. 17 – Affinement Rietveld du diffractogramme sur poudre de Y_{0.9}Bi_{0.1}COB.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
8.0800(1)	16.0272(2)	3.53207(4)	101.1513(8)	448.764(8)

Tab. 15 – Paramètres de maille de Y_{0.9}Bi_{0.1}COB déduits de l'affinement Rietveld.

Atome	Occupation	Positions atomiques			B (Å ²)
		x	y	z	
Y	0.413(3)	0	0	0	1.165
Ca(1)	1.07(1)	0.1374(8)	0.3885(3)	0.330(2)	2.007
Ca(2)	1.01(9)	0.2615(7)	0.1817(3)	0.651(2)	1.866
O(1)	0.5	0.831(2)	0	0.383(6)	0.800
O(2)	1.0	0.466(2)	-0.0811(9)	0.743(4)	0.800
O(3)	1.0	0.821(2)	0.1805(7)	-0.085(5)	0.800
O(4)	1.0	0.074(2)	0.1407(7)	0.044(5)	0.800
O(5)	1.0	0.960(2)	0.2716(8)	0.234(4)	0.800
O(6)	0.5	0.251(3)	0	0.613(5)	0.800
B(1)	0.5	0.432(6)	0	0.71(1)	1.000
B(2)	1.0	0.998(4)	0.178(2)	0.239(8)	1.000

Tab. 16 – Détermination de la structure $Ca_4Y_{0.9}Bi_{0.1}O(BO_3)_3$.

Les paramètres de maille ressemblent fortement à ceux de la maille YCOB pur. D'autre part, en s'intéressant aux **taux d'occupation** des sites susceptibles de recevoir les ions Y^{3+} , Bi^{3+} et Ca^{2+} , les teneurs en bismuth par rapport à celles en yttrium peuvent être évaluées, grossièrement.

Le taux occupation obtenu par cet affinement s'exprime par la relation suivante :

$$Occupation = \%Occupation * \frac{multiplicité_{position}}{multiplicité_{générale}_{groupe_d'espace}} \quad (Eq. 3)$$

Or, ici nous avons "indifférencié" les ions en les regroupant sous un ion "fictif" pour chaque type de site cationique dont le nombre d'électrons est "moyenné", tel que :

$$Occupation = \frac{\sum nb_{e (ion_désordonné)}}{nb_{e (ion_de_la_position)}} \quad (Eq. 4)$$

A partir de ces considérations, l'affinement Rietveld conduit à 57.7 électrons pour l'ensemble des sites cationiques confondus. Or, le composé YCOB en aurait donné à lui seul 59.5. Autrement dit, malgré la qualité moyenne de l'affinement, qui mériterait l'enregistrement d'un diffractogramme de meilleure qualité, ce résultat tend à confirmer que le bismuth est vraisemblablement absent de la structure, puisque l'incorporation du Bi^{3+} aurait dû se traduire par une augmentation très nette du nombre d'électrons déterminé par DRX. Par ailleurs, les valeurs relativement élevées des facteurs de déplacement atomique B (Tab. 16) semblent témoigner d'un désordre d'occupation des sites cationiques assez grand pour le cristal $Y_{0.9}Bi_{0.1}COB$ obtenu par fusion de zone.

Après 3-4 heures de tirage ($v_g \approx 3 \text{ mm.h}^{-1}$ et des rotations en sens inverse à $3-4 \text{ tours.min}^{-1}$), tous les cristaux $Gd_{1-x}Bi_xCOB$ et $Y_{1-x}Bi_xCOB$ s'opacifient sans aucune réversibilité possible. En plus de la formation de ce précipité, **un dépôt jaune se fait en surface du barreau fritté tout le long de la croissance cristalline**. L'origine de ce changement proviendrait d'une probable volatilisation du bismuth ou de sa ségrégation. Après la cristallisation, nous observons un anneau jaune sur les barreaux

frittés, dans les deux cas. Cette zone, située près de la goutte pourrait être de l'oxyde de bismuth (Fig. 16).

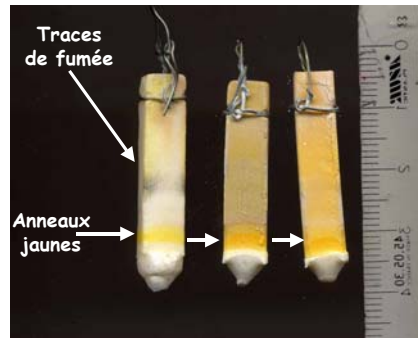


Fig. 18 – Barreau fritté $Y_{1-x}Bi_xCOB$ après la méthode de la fusion de zone (avec de gauche à droite $x = 0.1, 0.3$ et 0.4).

Il y a donc un problème de ségrégation lié à la méthode de cristallisation (§ A-1-a). Le coefficient de ségrégation du bismuth dans ces deux systèmes ($Gd_{1-x}Bi_xCOB$ et $Y_{1-x}Bi_xCOB$) est probablement inférieur à l'unité ($k < 1$).

Les effets combinés de ségrégation de la méthode d'élaboration et de l'évaporation de l'oxyde de bismuth semblent être responsables de la difficulté de croissance des cristaux $Gd_{1-x}Bi_xCOB$ et $Y_{1-x}Bi_xCOB$ et surtout de l'incorporation a priori très faible de bismuth dans le cristal.

Pour déterminer si toute substitution par le bismuth n'est pas impossible, d'autres techniques de cristallogénèse peuvent être utilisées : la méthode Czochralski ou par flux. Nous n'avons tenté que la première expérience par souci de temps pour des teneurs de l'ordre de **5% mol. en bismuth**. Nos essais se sont limités à la matrice $GdCOB$. Les travaux concernant une telle substitution au sein du composé $YCOB$ restent à mettre en œuvre.

b – Elaboration d'un monocristal $Ca_4Gd_{0.95}Bi_{0.05}O(BO_3)_3$ par la méthode Czochralski

Un cristal de $Ca_4Gd_{0.95}Bi_{0.05}O(BO_3)_3$ a été élaboré par la méthode Czochralski suivant les conditions mentionnées dans le tableau 18. Au cours du tirage, *quelques fumées jaunes s'échappent*, surtout lors de la fusion de la charge.

Cependant, la croissance est aisée, comme le montre la photo du cristal ci-dessous (Tab. 17). Le cristal est transparent et sans bulles apparentes. Seules quelques facettes apparaissent sous forme de fines coutures.

Cependant, lors de la découpe nous avons noté des *effets de cœur* (Fig. 19).

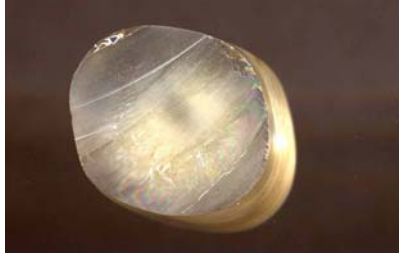


Fig. 19 – Effet de cœur dans le monocristal $Gd_{0.95}Bi_{0.05}COB$.
(coupe perpendiculaire à l'axe de croissance b).

Cristal	$Ca_4Gd_{0.95}Bi_{0.05}O(BO_3)_3$	Germe	Orientation nature	β GdCOB
Affinage	Longueur (mm)	13	DRX sur cristal	$a = 8.098(5)\text{Å}$ $b = 15.993(8)\text{Å}$ $c = 3.562(2)\text{Å}$ $\beta = 101.33(5)^\circ$ $V = 452.5\text{Å}^3$
	Diamètre (mm)	6		
	R (rpm)	45		
	V (mm.h ⁻¹)	1		
Tête	$\frac{1}{2}$ angle (°)	18	Composition du corps	"Gd _{0.97} Bi _{0.02} COB" par ICP
	R (rpm)	45		
	V (mm.h ⁻¹)	1		
Corps	Longueur (mm)	45		
	Diamètre (mm)	18		
	R (rpm)	45		
	V (mm.h ⁻¹)	1		
Pied ou Décrochage	$\frac{1}{2}$ angle (°)	50		
	R (rpm)	45		
	V (mm.h ⁻¹)	1		

Tab. 17 – Cristallogénèse et caractérisation de $Ca_4Gd_{0.95}Bi_{0.05}O(BO_3)_3$.

En collaboration avec A. Yokoshi, des mesures de diffraction X sur cristal ont été effectuées. L'affinement montre que la maille est proche, voire identique, de celle de GdCOB (Tab. 17). Les ions Bi^{3+} ne semblent donc pas s'être incorporés dans le cristal. Cette hypothèse a été confirmée par analyse élémentaire où ont été retrouvés environ **2%mol. de bismuth**, aux incertitudes expérimentales près (Tab. 17). La technique Czochralski n'est toujours pas satisfaisante car l'évaporation du bismuth n'a pu être évitée. Il faudrait songer à une méthode où la matière serait placée dans creuset scellé (Bridgman, par exemple) ou à celle de flux (la température de cristallisation serait abaissée).

Le temps limité qui nous était imparti ne nous a pas permis d'évaluer les propriétés de conversion de fréquence du cristal $Gd_{0.95}Bi_{0.05}COB$. D'autre part, le peu de bismuth présent remet en cause la pertinence des mesures optiques et physiques sur ces cristaux. Mais, en employant un laser YAG : Nd^{3+} pulsé, nous avons pu estimer l'efficacité de doublage sur poudre à 1064 nm par comparaison au KDP, par la méthode de Kurtz (cf. Annexe 3). L'ensemble des mesures montre que **le cristal broyé $Gd_{0.95}Bi_{0.05}COB$ est 1.4 ± 0.2 fois plus efficace lors de cette conversion que la poudre du cristal KDP, soit environ 5% plus efficace que le GdCOB**, dans des conditions de mesures

similaires. La substitution du gadolinium par le bismuth aurait légèrement tendance à augmenter l'efficacité de conversion de fréquence bien que ces résultats soient du même ordre que ceux du composé $(Ca_{0,95}Sr_{0,05})_4GdO(BO_3)_3$ (§A-2-b).

Dans la littérature, cette tendance est affirmée. Ainsi, pour augmenter l'efficacité de la conversion de fréquence par GSH à 1064 nm dans les configurations d'accord de phase habituelles des cristaux GdCOB, en particulier ($\theta = 66.8^\circ$, $\varphi = 132.6^\circ$), S. Zhang *et al.*^[12] ont choisi cette substitution par le bismuth. La substitution est alors limitée à 4% molaire et aucune considération n'est faite sur les variations d'indice de réfraction possibles. S. Zhang *et al.*^[12] prétendent améliorer le doublage de fréquence de GdCOB de 37% en introduisant l'ion Bi^{3+} . De plus, les tests lasers en cavité confirmeraient cette tendance par une augmentation de 8% du rendement de conversion par rapport à la matrice GdCOB.

Ces résultats optiques montrent l'intérêt relatif à développer une croissance sous ampoule scellée, par exemple. Le rapport rendement/coût de fabrication est probablement assez loin des cahiers des charges d'un industriel. D'autre part, compte tenu de la grande tension de vapeur de l'oxyde de bismuth et de la température de fusion très élevée des phases LnCOB comparativement à celle de Bi_2O_3 ou d'autres borates ($T_f(BiBO) = 726^\circ C$)^[18], il semble que toute tentative de croissance traditionnelle par tirage depuis l'état fondu de $Ln_{1-x}Bi_xCOB$ soit vouée à l'échec. En effet, elle se voit confrontée à un très fort envol de l'oxyde de bismuth à la fusion.

B- Choix et caractérisation des compositions $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$ pour l'accord de phase non critique de longueurs d'onde laser spécifiques

Idéalement, l'existence d'une méthode déterminant numériquement la composition adéquate à un accord de phase non critique à une longueur d'onde donnée nous faciliterait et accélérerait notre travail. D. Pelenc^[19] a proposé une utilisation de la loi de Clausius-Mosotti pour estimer l'indice de réfraction en tenant compte notamment des effets de substitution d'un matériau (Eq. 5). Nous nous sommes appuyés sur cette approche pour déterminer empiriquement les indices de réfraction dans la solution solide $Ca_4Gd_{1-x}Y_xO(BO_3)_3$ *.

Cette méthode de calcul repose sur l'expression suivante :

$$3\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} = \sum_i n_i \alpha_i \quad (Eq. 5)$$

* Merci à Romain Gaumé pour son aide précieuse et sa programmation sur MATLAB

où l'indice i désigne les ions, dont l'environnement local est isotrope (hypothèse champ local de Lorentz), d'un matériau ionique. L'indice de réfraction n est l'indice moyen du solide sans tenir compte de son anisotropie. Les coefficients n_i et α_i représentent respectivement le nombre d'ion i par unité de volume et sa polarisabilité électronique.

En supposant qu'il n'y a pas de rotation de l'ellipsoïde des indices par rapport au repère cristallographique au cours de la substitution, nous posons que pour les composés purs GdCOB et YCOB, respectivement :

$$\begin{aligned} 3\frac{(n_G^2-1)}{(n_G^2+2)} &= \sum_i n_i \alpha_i = G \\ 3\frac{(n_Y^2-1)}{(n_Y^2+2)} &= \sum_i n_i \alpha_i = Y \end{aligned} \quad (\text{Eq. 6})$$

où n_G , et n_Y sont les indices moyens des matrices pures GdCOB et YCOB. Leurs volumes de maille à température ambiante sont notés V_G et V_Y .

D'après la loi de Végard, le volume V_x de la maille $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ d'indice moyen n_x est de la forme :

$$V_x = (1-x)V_G + xV_Y \quad (\text{Eq. 7})$$

Ainsi, l'équation 5 devient alors à cette composition intermédiaire :

$$\begin{aligned} 3\frac{(n_x^2-1)}{(n_x^2+2)} &= \sum_i n_i \alpha_i \\ &= \frac{1}{V_x} \{G(1-x)V_G + xY.V_Y\} = K_x \end{aligned} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\text{d'où :} \quad n_x^2 = \frac{3+2K_x}{3-K_x} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\text{et :} \quad K_x = \frac{3}{V_x} \left\{ (1-x)V_G \left(\frac{n_G^2-1}{n_G^2+2} \right) + xV_Y \left(\frac{n_Y^2-1}{n_Y^2+2} \right) \right\} \quad (\text{Eq. 10})$$

A partir des coefficients de Sellmeier des indices de réfraction des matrices GdCOB et YCOB, les équations 9 et 10 sont résolues. L'indice moyen de la matrice mixte est maintenant connu. L'ensemble de ces données est mis sous forme de matrices regroupant les trois indices de réfraction suivant les directions cristallographiques en fonction de la composition x et de la longueur d'onde.

En validant cette loi sur nos matériaux, nous serons à même d'adapter au mieux chaque composition pour réaliser l'accord de phase non critique voulu. Ultérieurement, ce type de loi pourrait même être transposé à l'ensemble des solutions solides totales pour lesquelles les indices de réfraction des deux compositions extrêmes sont connus *a priori*.

1 – Cas du YAG : Nd³⁺

a – Conversion de fréquence de l'émission laser à 1064 nm

Plusieurs compositions ont été suggérées dans la littérature pour obtenir une conversion de fréquence à 1064 nm en configuration non critique. Deux applications semblent accessibles pour une composition avoisinant $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.28}\text{Y}_{0.72}\text{O}(\text{BO}_3)_3$: le doublage de fréquence en type II selon Y et le triplage de fréquence en type I suivant ce même axe.

Nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement au cristal $\text{Ca}_4\text{Gd}_{0.28}\text{Y}_{0.72}\text{O}(\text{BO}_3)_3$. Pour cela deux prismes ont été taillés pour déterminer leurs indices de réfraction et ainsi leurs courbes d'accord de phase.

Mesures d'indices de réfraction

Les indices de réfraction de $\text{Gd}_{0.28}\text{Y}_{0.72}\text{COB}$ ont été mesurés à l'aide de la méthode du minimum de déviation avec une précision de 5×10^{-4} (cf. Annexe 5). Nous avons utilisé pour cela différentes sources pour établir des courbes de dispersion étendues au moins sur la plage spectrale d'utilisation de ce matériau, *i.e.* allant de 355 nm à 1064 nm à l'aide de lampes au sodium, à l'hélium, au cadmium, au mercure ou aux mercure-zinc-cadmium, d'un laser hélium-néon, d'un laser accordable saphir-titane pompé par un laser argon et d'un laser pulsé de YAG : Nd³⁺ émettant à 1064 nm et pouvant générer ses second et troisième harmoniques.

L'angle des prismes est de $60^\circ 08' 45''$ pour les mesures de n_Y et n_Z et de $60^\circ 12' 38''$ pour les mesures de n_X et n_Z . Le tableau 18 regroupe ces mesures pour les trois indices de réfraction ainsi que les indices calculés par régression polynomiale suivant l'équation de Sellmeier, introduite au chapitre 1 (§B-3, Eq. 38). Les coefficients de cette équation sont donnés dans le tableau 19, d'après les courbes de dispersion de la figure 20.

λ (μm)	n_x		n_y		n_z	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0.355	1.7251	1.7251	-	1.7574	1.7685	1.7687
0.40466	-		1.7418	1.7418	-	1.7418
0.4047	1.7102	1.7101	1.7419	1.7418	1.7538	1.7419
0.4077	1.7094	1.7094	1.7410	1.7410	1.7530	1.7527
0.4358	1.7036	1.7035	1.7350	1.7349	1.7465	1.7465
0.43584	-		1.7348	1.7349	-	1.7465
0.46782	-	1.6983	1.7292	1.7293	1.7411	1.7408
0.46801	1.6982	1.6983	1.7293	1.7293	1.7404	1.7408
0.47222	1.6977	1.6977	1.7286	1.7287	1.7397	1.7401
0.47999	1.6963	1.6966	1.7275	1.7275	1.7392	1.7389
0.48105	1.6964	1.6964	1.7274	1.7274	1.7384	1.7388
0.5085	1.6934	1.6931	1.7239	1.7238	1.7353	1.7351
0.50858	1.6927	1.6931	1.7238	1.7238	1.7352	1.7351
0.54607	-		1.7198	1.7198	-	1.7309
0.5461	1.6897	1.6894	1.7199	1.7198	1.7308	1.7309
0.57696	-		1.7171	1.7171	-	1.7281
0.5770	1.6871	1.6869	1.7173	1.7171	1.7280	1.7281
0.57900	1.6871	1.6867	1.7171	1.7169	1.7278	1.7279
0.57906	-	1.6867	1.7170	1.7169	-	1.7279
0.5890	1.6862	1.6860	1.7160	1.7161	1.7269	1.7271
0.58959	1.6856	1.6860	1.7157	1.7161	-	1.7270
0.63280	1.6829	1.6833	1.7128	1.7131	1.7241	1.7239
0.63623	1.6834	1.6831	1.7132	1.7129	1.7235	1.7237
0.6438	1.6831	1.6827	1.7127	1.7125	1.7233	1.7232
0.64385	1.6822	1.6827	1.7127	1.7125	1.7234	1.7232
0.7722	1.6772	1.6774	1.7063	1.7065	1.7170	1.7171
0.8235	1.6758	1.6758	1.7047	1.7048	1.7157	1.7153
0.8778	1.6746	1.6745	1.7033	1.7032	1.7138	1.7138
0.9345	-	1.6732	1.7017	1.7017	1.7122	1.7124
1.064	-		1.6990	1.6989	-	1.7098

Tab. 18 – Mesures des indices de réfraction du cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$.

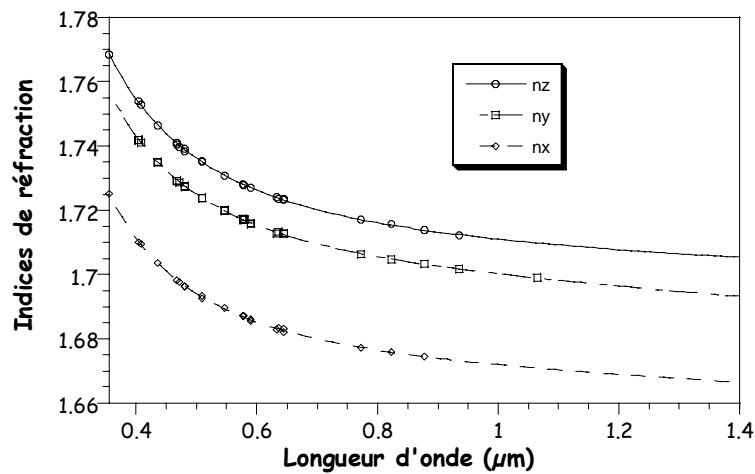


Fig. 20 – Courbes de dispersion des indices de réfraction du cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$

	A	B	C	D
n_x	2.7832	0.02032	0.02125	0.00837
n_y	2.8811	0.02258	0.01799	0.013255
n_z	2.9079	0.02621	0.00754	0.00678

Tab. 19 – Coefficients de Sellmeier des indices de réfraction du cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$.

Calculs des angles d'accord de phase (GSH et GTH, en type I et II)

Les angles d'accord de phase de ce matériau sont aisément calculés en suivant la méthode donnée au chapitre 1. En comparant graphiquement les courbes obtenues alors à celles données pour les cristaux GdCOB et YCOB, nous confirmons l'hypothèse d'un ajustement par composition des accords de phase non critiques (Fig. 21, 22, 23 et 24).

Le long des axes principaux (*i.e.* θ_{ap} et/ou $\varphi_{ap} = 0^\circ$ ou 90°) la génération du second harmonique en type I est permise (Fig. 21) :

- à 823 nm parallèlement à l'axe Y , ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) et à 963 nm suivant Z , ($\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$), pour GdCOB
- à 760 nm suivant Y et à 875 nm parallèlement à l'axe Z pour $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$,
- à 723 nm selon Y et à 829 nm suivant Z , pour YCOB.

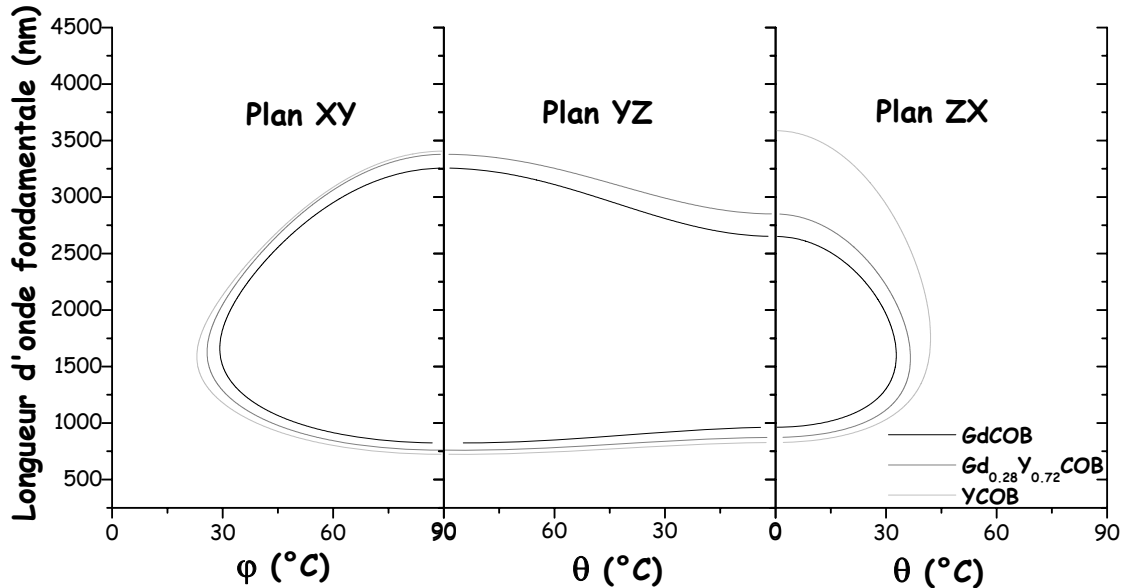


Fig. 21 – Courbes d'accord de phase calculées des cristaux GdCOB, $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ et YCOB pour la GSH en type I.

La génération du second harmonique en type II suivant les axes diélectriques de ces matériaux est possible (Fig. 22) :

- pour GdCOB à 1216 nm selon l'axe Y ,
- pour $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ à 1092 nm suivant Y et à 1427 nm parallèlement à Z ,

- pour YCOB à 1024 nm selon Y et à 1216 nm suivant l'axe Z.

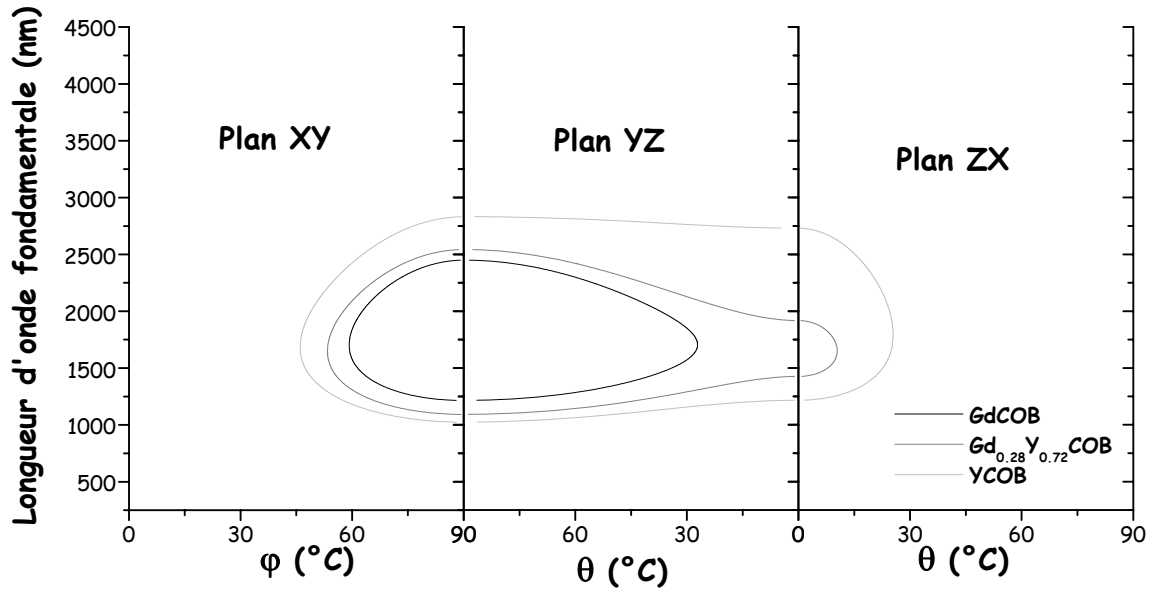


Fig. 22 – Courbes d'accord de phase calculées des cristaux GdCOB, $Gd_{0,28}Y_{0,72}COB$ et YCOB pour la GSH en type II.

La génération du troisième harmonique en type I a lieu suivant les axes principaux aux longueurs d'onde suivantes (Fig. 23) :

- pour GdCOB à 1176 nm parallèlement à Y et à 1373 nm suivant l'axe Z,
- pour $Gd_{0,28}Y_{0,72}COB$ à 1069 nm selon l'axe Y et à 1245 nm suivant Z,
- pour YCOB à 1032 nm parallèlement à l'axe Y et à 1178 nm selon Z.

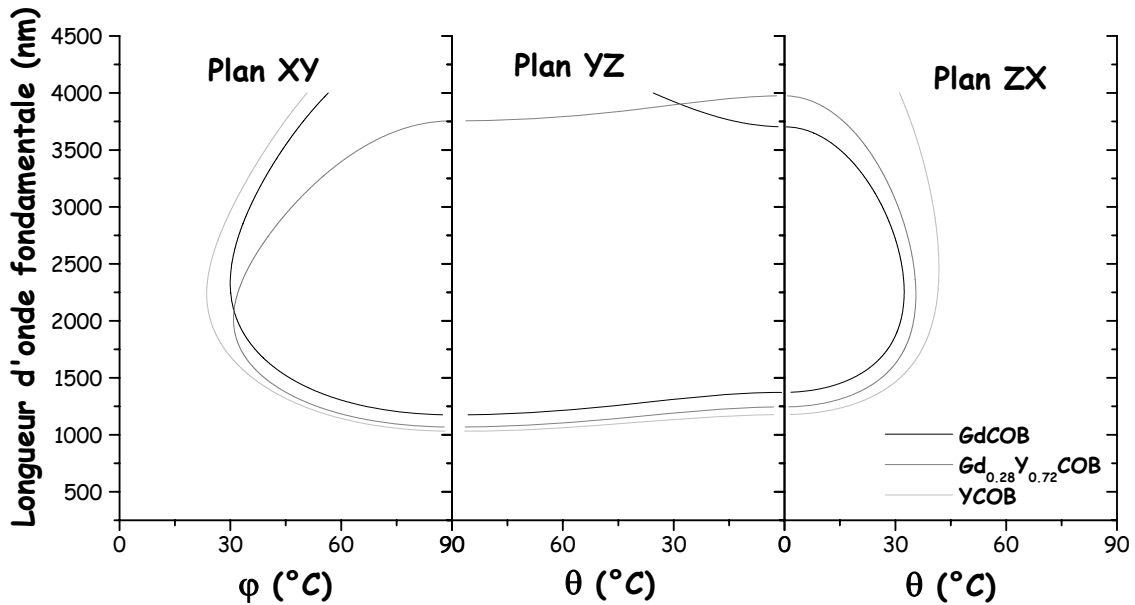


Fig. 23 – Courbes d'accord de phase calculées des cristaux GdCOB, $Gd_{0,28}Y_{0,72}COB$ et YCOB pour la GTH en type I.

En type II (eo), la génération du troisième harmonique en accord de phase non critique est permise (Fig. 24) :

- à 1426 nm suivant *Y* et à 1712 nm selon *Z*, pour GdCOB,
- à 1280 nm parallèlement à *Y* et à 1534 nm parallèlement à *Z*, pour Gd_{0.28}Y_{0.72}COB,
- à 1235 nm selon *Y* et à 1432 nm selon *Z*, pour YCOB.

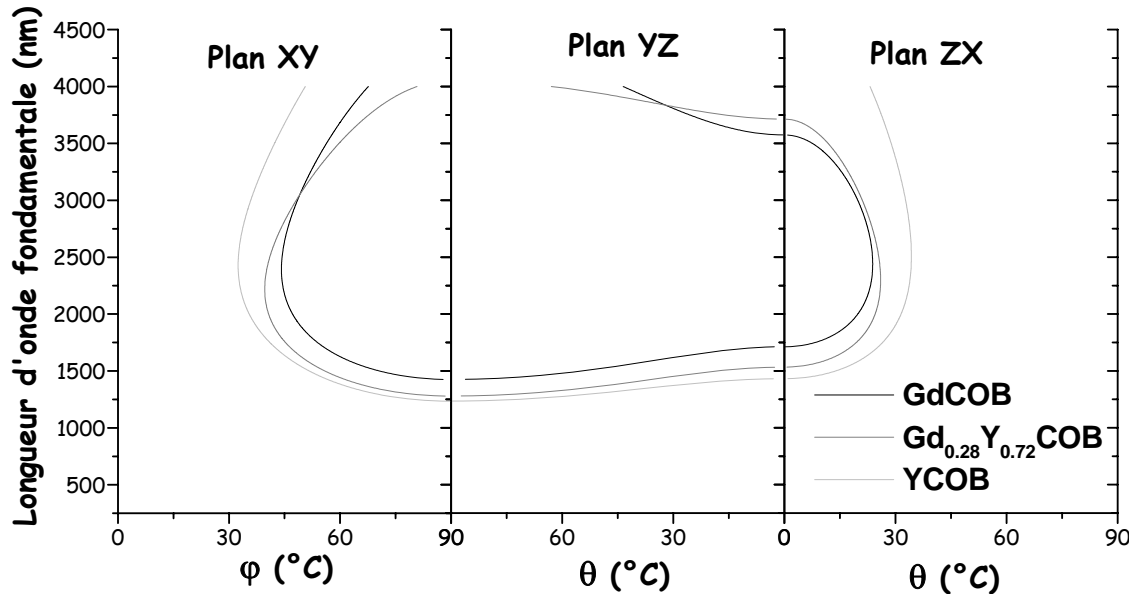


Fig. 24 – Courbes d'accord de phase calculées des cristaux GdCOB, Gd_{0.28}Y_{0.72}COB et YCOB pour la GTH en type II.

La composition pour la génération du troisième harmonique en type I et en accord de phase non critique à 1064 nm, du YAG : Nd³⁺, n'est donc pas exactement égale à celle choisie ici et donnée dans la littérature. Les calculs prévoient que le triplage de fréquence en type I en accord de phase non critique (APNC) a lieu dans le cristal Gd_{0.28}Y_{0.72}COB à 1069 nm au lieu de 1064 nm. De même, le doublage de fréquence en type II en APNC devrait se trouver à 1092 nm, bien plus loin qu'à 1064 nm comme prétendu. Par ailleurs, *les tests de conversion de fréquence extra-cavité, que nous avons réalisés dans ces deux configurations, ont conduit à des émissions dans le vert et l'ultraviolet détectables mais pas quantifiables par rapport au faisceau fondamental avec ce cristal, mêmes aux fortes puissances d'un laser YAG : Nd³⁺ pulsé.*

Les accords de phase non critique sont *a priori* sources de plus larges acceptances angulaires, comme nous l'avons souligné au chapitre 1 (§B-1-d). Nous allons donc le vérifier.

Mesures d'acceptance angulaire en GSH type II en APNC

Les acceptances angulaires du cristal Gd_{0.28}Y_{0.72}COB ont été mesurées pour la GSH en type II à 1064 nm en accord de phase dans la direction de l'axe *Y*, à l'aide du montage indiqué sur la figure 25. Le faisceau non focalisé et collimaté ($\varnothing = 3\text{mm}$) est émis par un oscillateur paramétrique optique

pompé par le troisième harmonique d'un *laser YAG : Nd³⁺ pulsé* (BMI – 10Hz). Le faisceau doublé par l'échantillon, en rotation pas à pas sur un goniomètre, est transmis à l'aide d'un miroir vers un analyseur optique multicanaux EGG Princeton OMA3. L'ensemble du montage est entièrement piloté par ordinateur. La commande du goniomètre est synchronisée à la détection à chaque mouvement de rotation.

Nous avons utilisé une lame mince Gd_{0,28}Y_{0,72}COB de 1.9 mm afin de pouvoir négliger tout phénomène de double réfraction et les différences entre les distances parcourues à l'intérieur du cristal pendant la rotation.

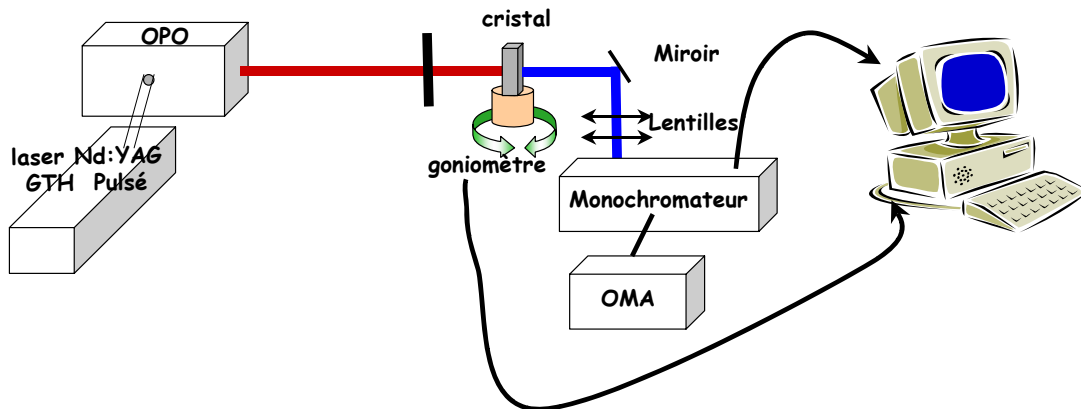


Fig. 25 – Schéma du montage des mesures d'acceptance angulaire.

La courbe obtenue a la forme d'un sinus cardinal élevé au carré (Fig. 26). A partir de cette courbe, nous avons calculé une acceptance angulaire interne (avec l'indice de réfraction moyen $n = 1.7096$) de l'ordre de : $\Delta\theta L \sim 7.9 \text{ mrad.cm}$ (soit $18 \text{ mrad.cm}^{1/2}$). Cette valeur est comparable à celle d'une lame YCOB dans le plan *YZ* ou *XY* en type II, par exemple^[9].

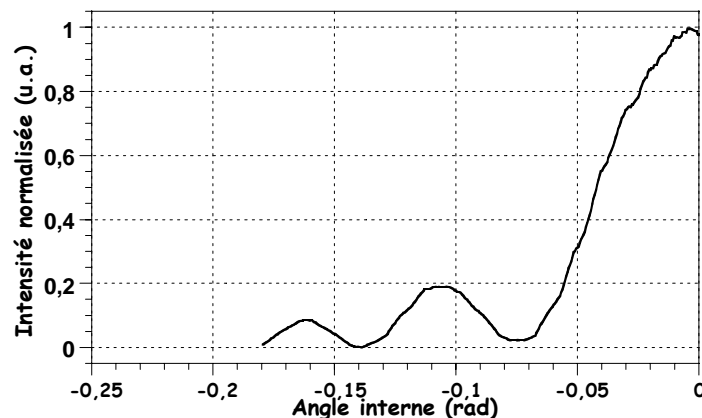


Fig. 26 – Courbe d'acceptance angulaire représentant l'angle interne de rotation en fonction de l'intensité du doublage à 1064 nm suivant l'axe Y.

Finalement, l'acceptance angulaire du cristal Gd_{0,28}Y_{0,72}COB reste modeste en comparaison de la valeur de $\Delta\theta L^{1/2} = 119 \text{ mrad.cm}^{1/2}$ ($\Delta\phi L = 70 \text{ mrad.cm}^{1/2}$) de M. Yoshimura *et al.*^[20] pour un cristal Gd_{0,275}Y_{0,725}COB de 9.3 mm. Cet écart provient probablement des différences d'épaisseur des échantillons. Cependant, nous pourrions également attribuer cette faible valeur à un écart en

stœchiométrie de notre cristal par rapport à la composition permettant un doublage de fréquence en APNC à 1064 nm. En effet, les courbes d'accord de phase calculées précédemment ont montré que l'APNC du cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ ne se situe pas à cette longueur d'onde mais plutôt à 1092 nm pour $x = 0.72$ (Fig. 22).

Néanmoins, ce matériau pourrait devenir un sérieux concurrent pour le LBO (LiB_3O_5), couramment employé pour le doublage de fréquence à 1064 nm en type I suivant X (Tab. 20). La littérature offre quelques valeurs d'acceptances angulaires et thermiques du LBO : elles sont inférieures à celles que nous avons déterminées pour le cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ (Tab. 20)^[20]. Par ailleurs, la famille des oxoborates de calcium et de terres rares présente un avantage certain en matière de cristallogénèse par rapport aux cristaux LBO, hygroscopiques, difficiles à polir, et limités en taille.

Cristal	$\Delta\theta.L$	$\Delta\phi.L$	Angle de double réfraction (mrad)
$Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ type I // Y (ce travail)	7.9 mrad.cm	-	0
LBO (148°C) Type I // X ^[20]	4.1 mrad.cm ^{1/2}	5.7 mrad.cm ^{1/2}	0

Tab. 20 – Comparaison des propriétés en accord de phase pour GSH des cristaux LBO et $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$.

Mesures des longueurs d'onde converties en accord de phase non critique

Pour les mesures des longueurs d'onde converties par GSH autour de 760 nm en type I et en accord de phase suivant Y , nous avons utilisé un montage classique de la mesure de la fluorescence (Fig. 27). Le faisceau incident d'un *laser saphir dopé au titane, continu* (Coherent 890) *accordable* dans la plage spectrale 740-980 nm est focalisé sur le cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$. Ce laser est lui même *pompé par un laser à argon ionisé* (Coherent Innova 90 puissance 7W toutes raies). Le montage de fluorescence permet de récupérer l'émission perpendiculairement à la direction d'excitation, à l'aide d'un miroir interposé afin de renvoyer le signal vers un monochromateur ARC SpectraPro-750, couplé à un photomultiplicateur Hamatsu R632-01 refroidi.

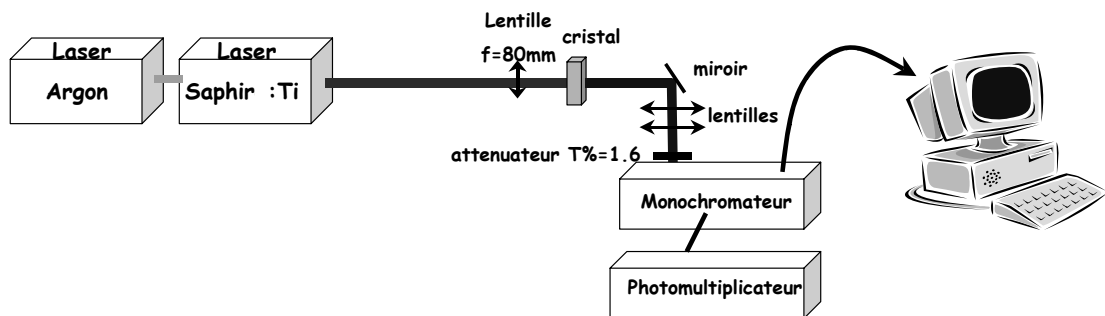


Fig. 27 – Schéma du montage pour la détermination des longueurs d'onde converties autour de 760 nm.

La figure 28 regroupe les spectres d'émission, enregistrés avec une pièce du cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$ polie et orientée suivant Y , correspondant au doublage de plusieurs longueurs d'onde fondamentales situées autour de 760 nm. Le doublage de fréquence en accord de phase non critique en type I suivant cet axe est optimal autour de **751 nm** au lieu de 760 nm, valeur prévue initialement par le calcul des angles d'accord de phase (Fig. 21).

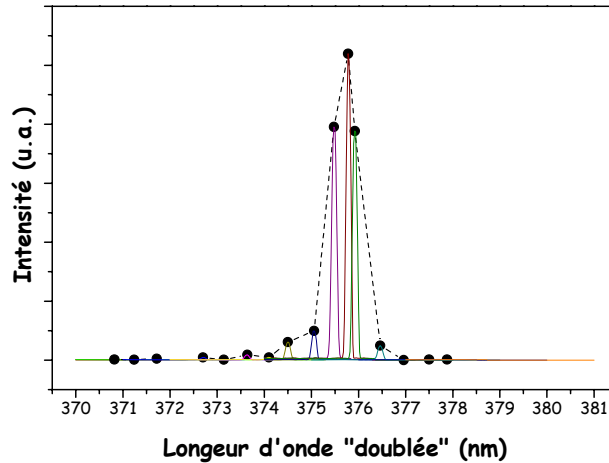


Fig. 28 – Mesure de GSH en type I suivant Y dans un cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$.

Pour les mesures des longueurs d'onde converties par GSH en type II en accord de phase suivant Y , nous avons utilisé un autre montage semblable à celui des mesures d'acceptance angulaire. En effet, le laser saphir : titane ne peut plus être utilisé car il n'est pas accordable jusqu'à 1064 nm. Le photomultiplicateur est remplacé par un analyseur optique multicanaux EGG Princeton OMA3. La variation en longueur d'onde est obtenue à l'aide d'un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique).

Les mesures réalisées suivant ce dispositif ont montré que le doublage de fréquence en accord de phase non critique en type II suivant l'axe Y était optimal vers **1080 nm** au lieu de 1092 nm, prévu initialement par le calcul des angles d'accord de phase (Fig. 29)

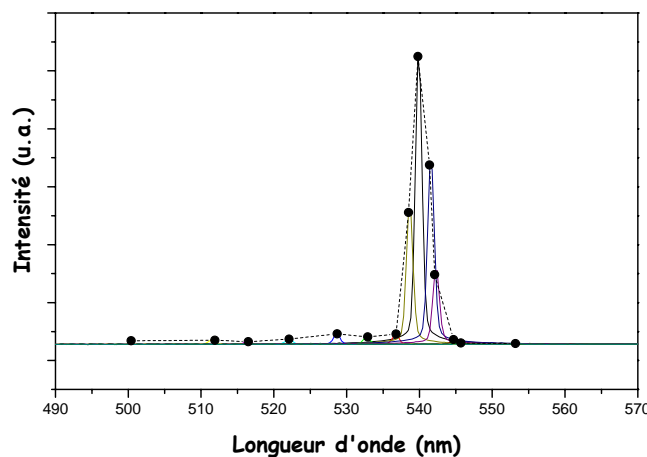


Fig. 29 – Mesure de GSH en type II suivant Y dans un cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$.

Les longueurs d'onde prévues théoriquement par le calcul pour ces deux configurations s'éloignent d'une dizaine de nanomètres de celles obtenues expérimentalement. Ainsi, la composition de la matrice la plus appropriée au doublage de fréquence ou au triplage de fréquence à 1064 nm est assez proche de la composition étudiée, bien qu'elle corresponde à une teneur légèrement plus élevée en yttrium. D'autre part, ces résultats démontrent qu'il est possible par modification de la composition de contrôler la biréfringence et ainsi d'obtenir de nouvelles gammes de longueur d'onde pour la conversion de fréquence en APNC selon Y .

La littérature indique des résultats assez dispersés concernant les compositions $Gd_{1-x}Y_xCOB$ permettant d'assurer un APNC pour les applications auxquelles nous nous sommes intéressés :

- pour la **génération de troisième harmonique à 355 nm en type I suivant Y** , à partir des fréquences fondamentale et doublée du YAG : Nd, les compositions suivantes ont été proposées : à $x = 0.76$ ^[21], 0.63 ^[12], 0.78 ^[22], 0.72 ^[23] ou 0.725 ^[20], dans la direction de l'axe Y ,
- pour la **génération du second harmonique à 532 nm en type II suivant Y** , les valeurs $x = 0.72$ ^[21] et 0.8 ^[22] ont été avancées. Pour $x = 0.72$ des films épitaxiés sur des substrats de GdCOB ont même été réalisés selon l'axe Y ^[24,25].

Par ailleurs, Z. Wang *et al.*^[22] ont mesuré la longueur d'onde fondamentale pour laquelle l'accord de phase non critique est effectif pour la génération du second harmonique en type I et type II suivant l'axe Y (Fig. 30). Ainsi, la lecture de la courbe de gauche de la figure 30 confirme nos mesures de **GSH en type I (751 nm à $y = 1-x = 0.28$)**.

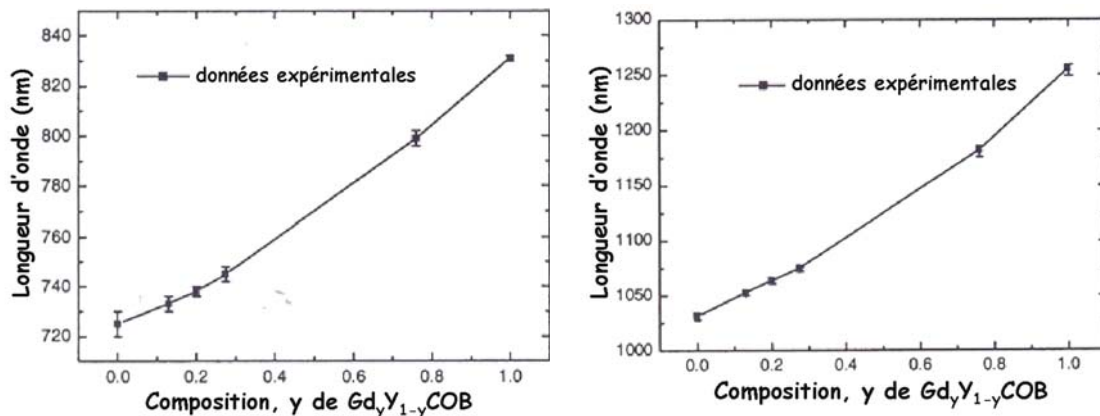


Fig. 30 – Longueur d'onde doublée en type I (à gauche) et en type II (à droite) dans $Gd_\gamma Y_{1-\gamma}COB$ suivant l'axe Y ^[22].

Enfin, cette équipe prétend également que le cristal **$Gd_{0.2}Y_{0.8}COB$ convertit 36.7% des 110 mW le "traversant" à 1064 nm extracavité** d'un laser YAG (de fréquence 10Hz, de pulse de 35ps)^[22]. Cette stœchiométrie est légèrement différente de celle pour la génération du troisième harmonique type I à 1064 nm ($Gd_{0.22}Y_{0.78}COB$). De même, de simples mesures de conversion extra-cavité laser, effectuées par cette équipe, à $x = 0.78$ ont montré un rendement de conversion de 21% de ce cristal à partir de 94 mW de pompe à 1064 nm du même laser Nd : YAG. Cependant, des problèmes de "solarisation" à l'UV sont alors constatés dès 100mW de pompe. Ces problèmes, qui seraient

provoqués par l'existence de lacunes d'oxygène^[26], ont ensuite été résolus en modifiant les conditions de tirage. Les creusets de platine remplacent ceux en iridium pour pouvoir faire croître les cristaux sous air (et non plus sous atmosphère d'azote).

Comme la composition à $x = 0.72$ n'est pas optimale dans les deux configurations, pour trancher parmi la multitude de compositions proposées, nous avons tenté d'évaluer les teneurs en ions Y^{3+} ajustées à ces deux phénomènes non linéaires du second et du troisième ordre. Nous nous sommes donc appuyés sur le programme de calcul développé à partir des lois de Clausius-Mosotti décrit plus avant afin d'optimiser les compositions recherchées.

Evaluation de la stœchiométrie ajustée pour la GSH type II en APNC à 1064 nm

Nous avons calculé les indices de réfraction $Gd_{1-x}Y_xCOB$ en fonction de la teneur x en ions Y^{3+} . En effet, en regroupant les valeurs des indices à 1064 nm, 532 nm, nous avons pu encadrer la teneur qui conviendrait à la conversion de fréquence dans la configuration étudiée. La figure 31 regroupe les valeurs d'indices calculées suivant X , Y et Z à 1064 nm (notées $n_{\omega, i}$ où i représente l'un des axes) et à 532 nm (notées $n_{2\omega, j}$, avec j étant l'un des trois axes principaux).

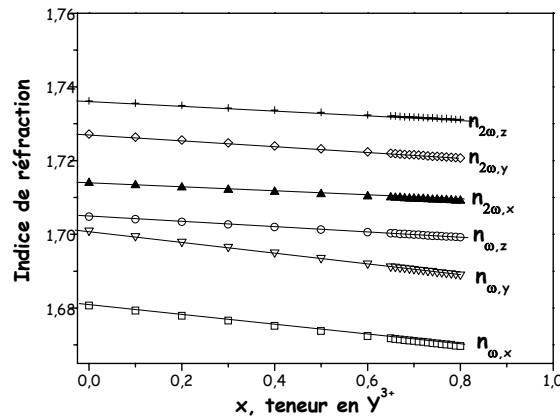


Fig. 31 –Indices de réfraction à 1064 nm (ω) et 532 nm (2ω) des composés $Gd_{1-x}Y_xCOB$ suivant leurs trois axes principaux.

Cette figure confirme que l'accord de phase non critique en type I est impossible pour le doublage de fréquence à 1064 nm, *i.e.* $n_{\omega, i} \neq n_{2\omega, j}$.

Cependant, par combinaison de deux des indices $n_{\omega, i}$, tels que $n_{2\omega, j} = 1/2 (n_{\omega, i'} + n_{\omega, i'')}$, nous pouvons prévoir une valeur de x , pour laquelle le **doublage de fréquence en accord de phase non critique (APNC) en type II** est possible en respectant la relation suivante :

$$n_{2\omega, i} = \frac{1}{2}(n_{\omega, i'} + n_{\omega, i''}), \quad (\text{Eq. 11})$$

d'après les lois de conservation d'énergie et de la quantité de mouvement (chapitre 1 §B-1-d). Cette valeur est de **73% d'yttrium dans la direction Y**, suivant les polarisations parallèles à X et à Z (Fig. 32).

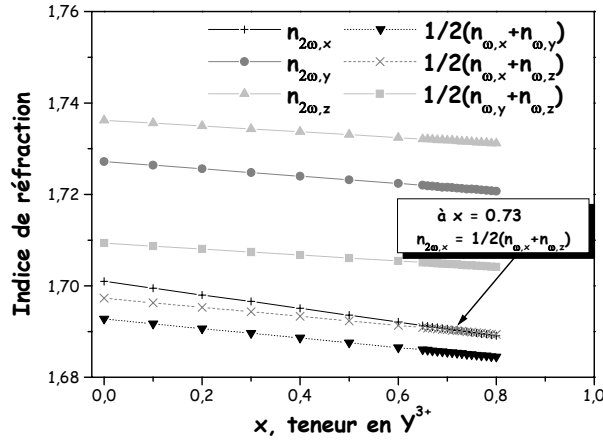


Fig. 32 – Indices de réfraction à 532 nm des composés $Gd_{1-x}Y_xCOB$ suivant leurs trois axes principaux et selon les conditions d'APNC en type II.

N. Umemura *et al.*^[27] ont établi un autre modèle (Eq. 12), s'appuyant sur une simulation basée sur les résultats produits par P. B. W. Brumester *et al.*^[14] sur les cristaux $Gd_{0.84}Y_{0.16}COB$. Il donne accès à une estimation des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde quelles que soient les valeurs y de la solution solide $Gd_yY_{1-y}COB$.

$$\begin{cases} n_x^2(Gd_yY_{1-y}COB) = (1-y)n_x^2(YCOB) + yn_x^2(GdCOB) \\ n_y^2(Gd_yY_{1-y}COB) = (1-y)(1+0.00198y^2)n_y^2(YCOB) + yn_y^2(GdCOB) \\ n_z^2(Gd_yY_{1-y}COB) = (1-y)(1+0.00732y^2)n_z^2(YCOB) + yn_z^2(GdCOB) \end{cases} \quad (Eq. 12)$$

Après vérification de cette combinaison des indices des cristaux GdCOB et YCOB dans les trois directions X , Y et Z , le calcul, par ces auteurs, des courbes d'accord de phase montrent que le doublage de fréquence en type II suivant Z se produirait pour $y = 0.276$ (i.e. $x = 0.724$).

Ainsi, la méthode de calcul des indices de réfraction, proposée par N. Umemura *et al.*^[27] produit des résultats similaires aux nôtres à 1% mol. près.

En admettant une marge d'erreur dans nos calculs, nous avons choisi d'encadrer la composition $x = 0.72$, déjà étudiée, par $x = 0.74$, 0.76 et 0.77 . Par comparaison sur des matériaux frittés, le doublage de fréquence à 1064 nm de la composition $Gd_{0.26}Y_{0.74}COB$ reste visiblement le plus intense sous le faisceau d'un laser YAG pulsé, ce qui corrobore notre résultat numérique.

Evaluation de la stœchiométrie ajustée pour la GTH type I en APNC à 1064 nm

Nous avons utilisé les valeurs calculées des indices suivant X , Y et Z à 1064 nm, 532 nm et 355 nm pour déterminer la composition approchée nécessaire pour le triplage de fréquence en type I à cette longueur d'onde en accord de phase non critique selon Y , i.e. la composition pour laquelle les conditions d'accord de phase imposent :

$$n_{3\omega,i} = \frac{1}{3}(n_{\omega,i'} + 2n_{2\omega,i'}) \quad (\text{Eq. 13})$$

La figure 33 montre qu'il s'agit d'une stoechiométrie proche de $Gd_{0.26}Y_{0.74}COB$ suivant les polarisations parallèles à X et à Z .

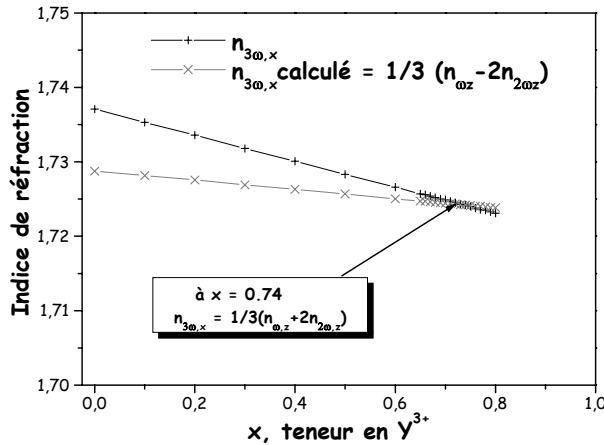


Fig. 33 – Indices de réfraction à 355 nm des composés $Gd_{1-x}Y_xCOB$ suivant Y et suivant les conditions d'APNC en type I.

Cependant, la GTH à 1064 nm serait atteinte, d'après le modèle de N. Umemura *et al.*^[27], à $x = 0.648$ contre 0.72 d'après M. Yoshimura *et al.*^[23]. S. Zhang *et al.*^[17] proposent quant à eux une valeur de 0.63 (également obtenue d'après les angles d'accord de phase sur les plans XY et YZ , puis tester dans une cavité laser). Nos mesures et nos prévisions remettent en cause la véracité de leurs prévisions d'indices de réfraction, d'autant plus que tous nos résultats concordent pour affirmer que la GTH en type I et en APNC est optimale pour $x > 0.72$.

Cette propriété de triplage de fréquence en type I à 1064 nm ferait de notre matériau un concurrent des cristaux β -BBO, moins aisés à élaborer. L'absence d'angle de double réfraction promet une meilleure génération du troisième harmonique selon Y des cristaux LnCOB aux plus fortes énergies^[12]. De même, notre matériau deviendrait un concurrent potentiel pour le LBO (LiB_3O_5), couramment employé pour le triplage de fréquence à 1064 nm en type I ou II en accord de phase sur les plans principaux (XY) et (YZ) respectivement^[23].

b – Conversion de fréquence de l'émission laser à 946 nm

Nous avons d'abord évalué la teneur en yttrium nécessaire à la génération du second harmonique en accord de phase non critique en type I à 946 nm à l'aide des calculs des indices de réfraction (Fig. 34), sachant que dans ce cas : $n_{2\omega,i} = n_{\omega,i'}$.

$$(\text{Eq. 14})$$

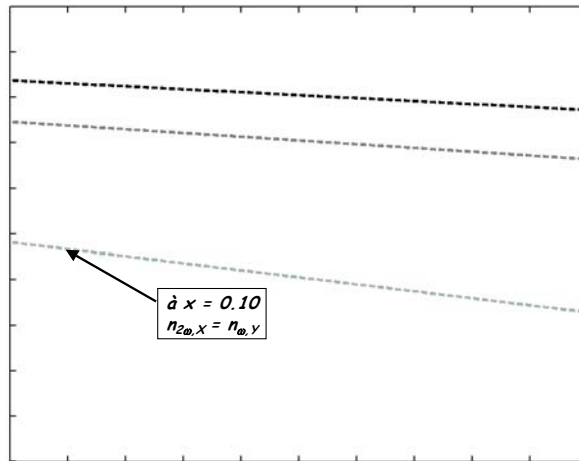


Fig. 34 – Variations d'indices de réfraction à 946 nm et 473 nm en fonction de la composition des matériaux $Gd_{1-x}Y_xCOB$ suivant leurs trois axes principaux.

Ces calculs prévoient, en accord avec P. B.W. Burmester *et al.*^[14], que le cristal $Gd_{0,9}Y_{0,1}COB$ permet d'assurer la conversion de fréquence suivant l'axe Z et les polarisations X et Y . Mais, par précaution nous avons décidé d'encadrer cette composition par celles correspondant à $x = 0,07, 0,10$, et $0,13$ afin d'ajuster au mieux la stœchiométrie compte tenu des possibles incertitudes liées au calcul. D'autre part, le produit $Gd_{0,84}Y_{0,16}COB$ a déjà fait l'objet d'une étude^[14], qui a révélé un doublage de fréquence dans cette configuration à 930 nm.

Par comparaison des matériaux frittés, la composition $Gd_{0,87}Y_{0,13}COB$ permet visiblement d'obtenir l'émission la plus intense par doublage de fréquence à 946 nm (sans aucune considération d'orientation).

Ces résultats sur poudre ont été vérifiés sur deux cristaux $Gd_{0,87}Y_{0,13}COB$, issus des tirages (d) et (e) (Tab. 7), polis et orientés suivant Z , issus de deux tirages Czochralski détaillés précédemment. Le montage est le même que pour les mesures à 1064 nm sur $Gd_{0,28}Y_{0,72}COB$. Les courbes d'acceptance spectrale montrent que le doublage de fréquence en accord de phase non critique en type I suivant Z est optimal à $943 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ pour $x = 0,13$ (Fig. 35). Il faudrait diminuer très légèrement la teneur en yttrium dans la matrice pour atteindre 946 nm.

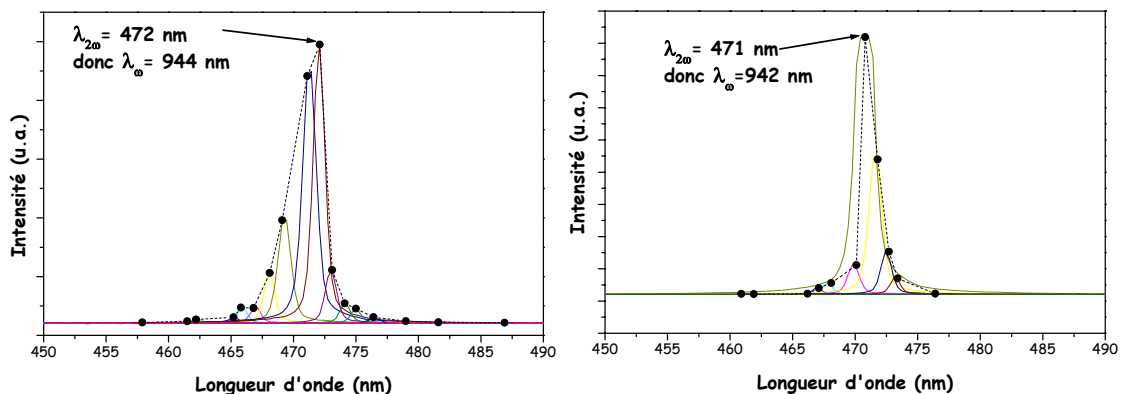


Fig. 35 – Mesure de GSH en type I suivant Y dans les cristaux $Gd_{0,87}Y_{0,13}COB$, issus des tirages (d) à gauche et (e) à droite, mentionnés dans le tableau 7.

Les prochains tests (cf. chapitre 4) seront réalisés sur les pièces du cristal (d).

2 – Cas de l'ASL : Nd^{3+} pour la conversion de fréquence à 900 nm

Nous avons d'abord évalué la teneur en yttrium nécessaire à la génération du second harmonique en accord de phase non critique en type I à 900 nm à l'aide des calculs des indices de réfraction (Fig. 36) en considérant l'équation (Eq. 13).

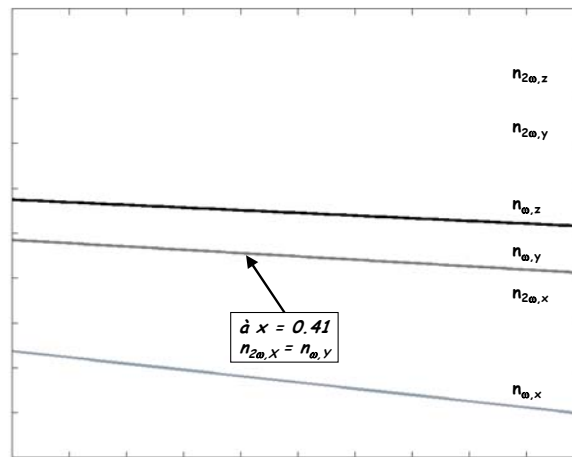


Fig. 36 – Variations d'indices de réfraction à 900 nm et 450 nm en fonction de la composition des matériaux $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ suivant leurs trois axes principaux.

Le cristal de $\text{Gd}_{0,59}\text{Y}_{0,41}\text{COB}$ semble permettre une telle conversion de fréquence suivant l'axe Z et les polarisations X et Y . Mais, nous avons choisi d'encadrer cette composition par celles correspondant à $x = 0,375$ et $0,44$, afin d'ajuster au mieux la stœchiométrie recherchée. Par comparaison des matériaux frittés, $\text{Gd}_{0,56}\text{Y}_{0,44}\text{COB}$ est visiblement la composition assurant l'émission la plus intense par doublage de fréquence à 900 nm.

Le cristal $\text{Gd}_{0,56}\text{Y}_{0,44}\text{COB}$, élaboré par la méthode Czochralski a alors été testé comme précédemment. D'après les courbes d'acceptance spectrale, la génération de second harmonique en accord de phase non critique en type I suivant Z est donc à **896 nm** au lieu de 900 nm (Fig. 37). Il faudrait diminuer très légèrement la teneur en yttrium dans la matrice pour atteindre 900 nm. Cependant, ce premier essai est très probant et démontre encore une fois la pertinence de notre méthode d'évaluation des compositions en fonction de l'application souhaitée.

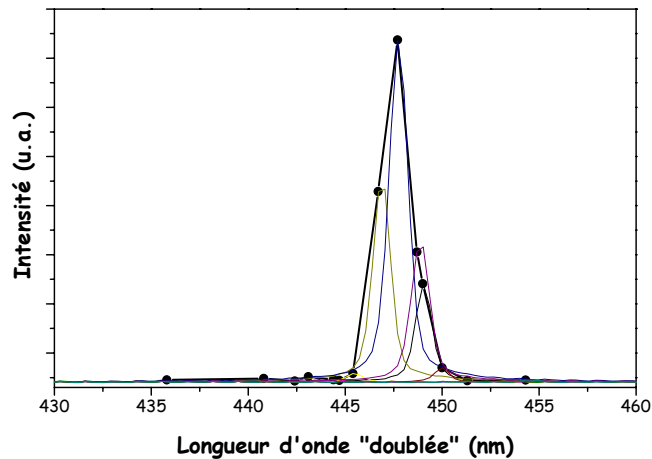


Fig. 37 – Mesure de GSH en type I suivant Z dans un cristal $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$.

Par ailleurs, les courbes de P. B. W. Burmester *et al.*^[14] et de N. Umemura *et al.*^[27] viennent appuyer nos résultats en prévoyant des teneurs de 40% at. et 38% at. en ions Y^{3+} pour la génération du second harmonique en type I suivant l'axe Z à 900 nm.

3 – Cas du YAP : Nd^{3+} pour la conversion de fréquence à 930 nm

Nous avons déjà noté (§A-3-a) que la phase $Gd_{0.84}Y_{0.16}COB$ permettait le doublage en APNC suivant Z de l'émission laser à 930 nm d'un laser YAP (Yttrium Aluminium Perovskite) dopé Nd^{3+} (transition du niveau $^4F_{3/2}$ vers le niveau $^4I_{9/2}$). Nous avons tenté de *comparer l'efficacité de conversion de fréquence à 930 nm de ce cristal à celles d'autres cristaux YCOB* convenablement taillés pour ce doublage, car les coefficients d_{eff} sont globalement plus élevés pour YCOB que pour les cristaux GdCOB.

Dans un premier temps, nous avons choisi les orientations des cristaux YCOB caractérisées par les coefficients d'efficacité non linéaire les plus élevés dans les plans principaux XY et ZX (Fig. 38). Dans le plan ZX, deux configurations sont possibles avec des efficacités très différentes en fonction de la valeur de l'angle φ , contrairement à celles repérées dans le plan XY. Nous avons déjà vu que ces deux orientations sont difficiles à identifier par une simple méthode d'orientation optique. C'est pourquoi nous avons vérifié pendant l'orientation l'efficacité des deux possibilités à la longueur d'onde souhaitée. La meilleure a été sélectionnée (Tab. 22).

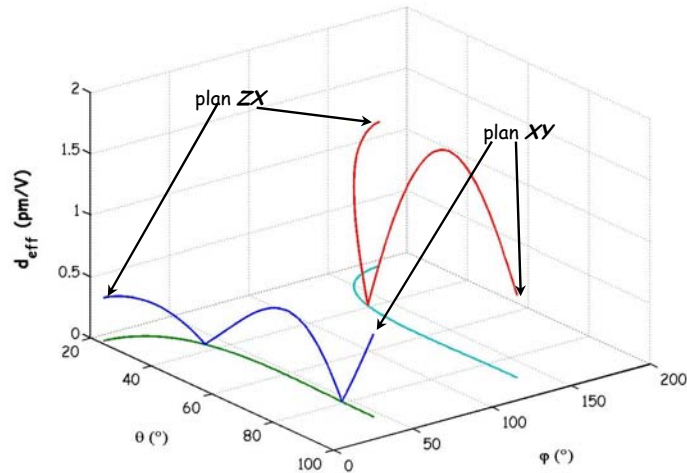


Fig. 38 – Angles d'accord de phase et coefficients non linéaires effectifs calculés en fonction de (θ, φ) pour le doublage de fréquence en type I d'un cristal YCOB à 930 nm.

Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I

Les acceptances angulaires ont été mesurées pour la GSH en type I à 930 nm à l'aide du montage décrit dans la figure 25. Les courbes obtenues sont des sinus cardinaux au carré (Fig. 39). Elles montrent clairement que l'accord de phase non critique augmente considérablement l'acceptance angulaire (Fig. 39).

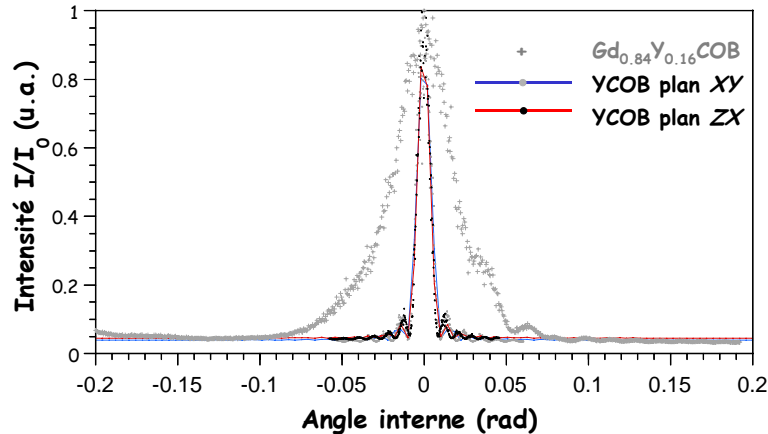


Fig. 39 – Courbes d'acceptances angulaires de la GSH en type I de cristaux YCOB dans les plans XY et ZX et $Gd_{0.84}Y_{0.16}COB$ en APNC suivant Z à 930 nm.

Les caractéristiques des trois cristaux taillés étudiés sont regroupées dans le tableau 22. L'acceptance angulaire interne (avec $n = 1.6886$) du cristal $Gd_{0.84}Y_{0.16}COB$ est de l'ordre de : $\Delta\theta L \sim 7.8 \text{ mrad.cm}$ (soit $17.4 \text{ mrad.cm}^{1/2}$). Cette valeur est comparable à celle d'une lame YCOB dans le plan YZ ou XY en type II par exemple^[9], et 5 à 6 fois plus grande que celle des deux cristaux YCOB orientés.

Matériaux	Configuration	d_{eff} (pm/V)	θ (°)	φ (°)	Acceptance Angulaire (mrad.cm)	Epaisseur (mm)	Angle de double réfraction (°)	Réf.
YCOB	plan principal XY	0.68	90	44.6	$\Delta\varphi.L = 1.3$	1.5	1.44	Ce travail
YCOB	plan principal ZX	1.17	180	22.8	$\Delta\theta.L = 1.6$	2.0	1.30	Ce travail
			0	90	$\Delta\theta.L = 7.8$ (~17.4 mrad.cm ^{1/2})	2.0	0	Ce travail
Gd _{0.84} Y _{0.16} COB	APNC // Z	?	-	-	$\Delta\theta.L = 29.7$ mrad.cm ^{1/2}	-	-	[14]
			-	-	$\Delta\varphi.L = 62.1$ mrad.cm ^{1/2}	-	-	[14]

Tab. 22 – Propriétés non linéaires des cristaux YCOB et Gd_{0.84}Y_{0.16}COB en doublage de fréquence en type I à 930 nm.

Mais, nos valeurs restent bien moins élevées que celle de la littérature, extrapolée de données déjà existantes et obtenues par calcul (Tab. 22). L'acceptance thermique du matériau serait, d'après ces mêmes calculs, $\Delta T.L = 42.8$ cm.K (avec $\Delta T.L = \frac{1.772\lambda}{4 \frac{\partial n}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial T}}$), i.e. comprise entre celle des cristaux

GdCOB et YCOB de 38 cm.K et 65 cm.K, respectivement^[14].

C- Conclusion du chapitre 3

La cristallogénèse de l'ensemble des phases abordées dans ce chapitre et leurs premières caractérisations ont permis d'élucider plusieurs points :

- les ions Sr²⁺ semblent influencer positivement l'efficacité non linéaire de la matrice GdCOB (~5.7%), malgré une très forte ségrégation lors de la croissance des cristaux pour les deux méthodes utilisées (four à image et Czochralski).

La limite de solubilité de cet ion dans la phase GdCOB est inférieure à $x = 0.10$, d'après nos travaux. En effet, en introduisant 5% at. de strontium dans la charge, la tête du cristal, obtenu par Czochralski, n'en possède plus qu'à peine 2%. Par conséquent, il faudrait introduire un excès d'oxyde de strontium dans le bain tout en évitant qu'il induise la formation d'inclusions, comme cela est mentionné la littérature^[12].

- Pour la première fois des cristaux d'oxoborate de gadolinium, de scandium et de calcium ont été élaborés. Cependant, les travaux sur la substitution du gadolinium par le scandium sont à poursuivre. Encore une fois, la synthèse des cristaux pourra être maîtrisée en étudiant de plus près l'effet de ségrégation de cet ion.

- Pour les matériaux LnBiCOB (Ln = Gd, Y), l'influence de la paire d'électrons libres de l'ion bismuth Bi³⁺ dans les matrices LnCOB (Ln = Gd ou Y) n'a pas pu être évaluée. En effet, la

substitution par le bismuth est fortement limitée pour l'ensemble des phases que nous avons essayé d'élaborer. L'effet stérique de cette paire vient s'ajouter à deux autres facteurs fortement limitant pour la cristallogénèse dans nos conditions de tirage : la ségrégation et l'évaporation du bismuth. D'autre part, en gardant un intérêt économique, il est assez difficile d'imaginer un développement de ce type de produit compte tenu de la concurrence déjà présente sur le marché et des problèmes d'évaporation de l'oxyde de bismuth avec nos températures élevées de cristallisation.

Enfin, la solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$ garde une faisabilité correcte en matière de cristallogénèse face à tous les autres matériaux essayés au cours de ce projet de recherche. Pour cette famille de cristaux, une méthode prévisionnelle basée sur la loi de Clausius-Mosotti a même été développée afin de déterminer les compositions satisfaisant les conditions d'accord de phase non critique spécifiques recherchées.

Les principales compositions que nous avons retenues sont indiquées dans le tableau 23, en fonction de l'application souhaitée.

Génération du Second Harmonique		Génération du Troisième Harmonique
type I	type II	type I
946 nm : $Gd_{0,87}Y_{0,13}COB // Z$ 930 nm : $Gd_{0,84}Y_{0,16}COB // Z$ 900 nm : $Gd_{0,56}Y_{0,44}COB // Z$	1064 nm : $Gd_{0,27}Y_{0,73}COB // Y$	1064 nm : $Gd_{0,26}Y_{0,74}COB // Y$

Tab. 23 – Principaux accords de phase non critique dans la solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$

Quelques propriétés ont été évaluées telles que les acceptances spectrales et angulaires de ces cristaux. Nous avons pu vérifier que lorsque la composition est ajustée à l'APNC, les acceptances angulaires sont effectivement beaucoup plus importantes comparativement à celles des matrices GdCOB et YCOB.

Parmi ces compositions nous développerons les plus probantes et originales au chapitre suivant. Nous y avons notamment établi dans la mesure du possible des études comparatives pour les cristaux $Gd_{0,87}Y_{0,13}COB$ et $Gd_{0,56}Y_{0,44}COB$.

Références bibliographiques (chapitre 3)

- [1] D. J. T. Hurle
"Crystal pulling from the melt."
Springer verlag (1993)
- [2] Paul Henri Haumesser
"Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium."
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (2000)
- [3] K. Nassau, A. M. Broyer
J. Appl. Phys. **33**, 3064 (1962)
- [4] B. Cockayne, M. Chesswar, D. B. Gasson
J. Mater. Sci. **2**, 7 (1967)
- [5] S. Miyazawa
"Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals."
J. Crystal Growth **49**, 515-521 (1980)
- [6] 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)
- [7] K. Takagi, T. Fukazawa, M. Ishii
"Inversion on the direction of the solid-liquid interface on the Czochralski growth of GGG crystals."
J. Crystal Growth **32** (1), 89-94 (1976)
- [8] J. R. Carruthers
"Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals."
J. Crystals Growth **36** (2), 212-214 (1976)
- [9] Frédéric 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 Pierre et Marie Curie Paris VI (1999)
- [10] Frédéric Mougel
"Etude des propriétés optiques non linéaires et des caractéristiques laser des borates mixtes $M_4LnO(BO_3)_3$ ($M=Ca^{2+}$, Sr^{2+} $Ln=Gd^{3+}$)"
DEA Sciences des Matériaux de l'Université Pierre et Marie Curie ParisVI (1996)
- [11] S. J. Zhang, Z. X. Cheng, J. H. Liu, J.R. Han, J. Y. Wang, Z. S. Shao, H. C. Chen
"Effect of strontium ion on the growth and second-harmonic-generation properties of $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystal."
Chin. Phys. Lett. **18** (1), 63-64 (2001)
- [12] S. Zhang, Z. Cheng, H. Chen
"A new oxyborate crystal, $GdCa_4O(BO_3)_3$: defects and optical properties."
Defects and Diffusion Forum **186-187**, 79-106 (2000)
- [13] M. Yoshimura, H. Furuya, I. Yamada, K. Murase, H. Nakao, M. Yamazaki, Y. Mori, T. Sasaki
"Noncritically phase-matched ultraviolet generation in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$."
TOPS of OSA **26**, 82-88 (1999)

- [14] P.B.W. Burmester, T. Kellner, K. Petermann, G. Huber, R. Uecker, P. Reiche
"Type-I non-critically phase-matched second-harmonic generation in $Gd_{1-x}Y_xCa_4O(BO_3)_3$."
Appl. Phys. B **68**, 1143-1146 (1999)
- [15] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki
"Crystal growth and optical characterization of rare earth (Re) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re=Y or Gd) as new nonlinear optical material."
Jpn J. Appl. Phys. **36** L276-L279 (1997)
- [16] R. Norrestam, M. Nygren, J. -O. Bovin
"Structural investigations of new calcium rare earth oxyborates with composition $Ca_4RO(BO_3)_3$."
Chem. Mater. **4**, 737-743 (1992)
- [17] S. Zhang, Z. Cheng, S. Zhang, J. Han, L. Sun, H. Chen
"Growth and noncritical phase-matching third-harmonic-generation of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal."
J. of Crystal Growth **213**, 415-418 (2000)
- [18] P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty
"Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB_3O_6 ."
J. Crystal Growth **203**, 149-155 (1999)
- [19] Denis Pelenc
"Elaboration par épitaxie en phase liquide et caractérisation des couches monocristallines de YAG dopé. Réalisation de lasers guides d'onde néodyme et ytterbium à faibles seuils."
Thèse de doctorat CENG - LETI (1993)
- [20] M. Yoshimura, H. Furuya, I. Yamada, K. Murase, H. Nakao, M. Yamazaki, Y. Mori, T. Sasaki
"Noncritically phase-matched second harmonic generation of a Nd:YAG laser in $GdYCOB$ crystal"
OSA TOPS – Advanced Solid State Laser **26**, 702-706 (1999)
- [21] H. Furuya, M. Yoshimura, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki
"Crystal growth and characterization of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal."
J. of Crystal Growth **198-199**, 560-563 (1999)
- [22] 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)
- [23] M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki
"Noncritically phase-matched frequency conversion in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal"
Optics Letters **24** (4), 193-195 (1999)
- [24] T.-W. Kim, N. Arai, Y. Matsumoto, M. Yoshimura, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki, H. Koinuma
"Laser molecular beam epitaxy of high-quality $Gd_{1-x}Y_xCa_4O(BO_3)_3$ thin films."
J. of Crystal Growth **229**, 208-211 (2001)
- [25] T.-W. Kim, N. Arai, Y. Matsumoto, M. Yoshimura, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki, H. Koinuma, H. Nakao
"Atomic-scale surface control and second-harmonic generation in $Gd_{1-x}Y_xCa_4O(BO_3)_3$ thin films grown by combinatorial laser molecular-beam epitaxy."
Appl. Phys. Lett. **79**(12), 1783-1785 (2001)
- [26] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura
"Development of new NLO borate crystals."
J. of Nonlinear Optical Physics & Materials **10** (2), 249-263 (2001)
- [27] N. Umemura, H. Nakao, H. Furuya, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, K. Yshida, K. Kato
"90° phase-matching properties of $YCa_4O(BO_3)_3$ and $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$."
Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 596-600 (2001)

Chapitre 4 : Propriétés optiques et génération du second harmonique en accord de phase non critique des cristaux lasers de YAG et ASL dopés au néodyme

A- Cas de l'émission laser du YAG:Nd³⁺ à 946 nm	165
1- Rappel des propriétés spectroscopiques du néodyme dans le YAG	165
a – Quelques rappels sur le néodyme	166
b – Emission	168
2- Test laser à 946 nm en continu par pompage par un laser Saphir : Titane	170
3- Etude comparative de doublage de fréquence intracavité	172
a - Etude des propriétés ONL des cristaux choisis	172
Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I	173
b - Tests de doublage de fréquence intracavité	175
B- Etude de l'ASL	178
1- Rappel – généralités	180
a – Structure des magnétoplombites et comportement à la fusion	180
b – Propriétés d'usage	181
Indices de réfraction	181
Conductivité thermique	181
Microdureté	182
2 – Propriétés optiques	182
a – Spectroscopie d'absorption de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	183
Absorption à 300 K en lumière polarisée (sections efficaces)	183
Absorption à basse température (10 K)	184
b - Spectroscopie d'émission	185
Emission à température ambiante (300K) de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (sections efficaces)	185
Emission à basse température (10K) et diagramme des niveaux d'énergie	186
Rappels des analyses de Judd-Ofelt et temps de vie radiatif	188
3 – Etude de l'émission en fonction du taux de dopage en Nd³⁺	189
a - Tests laser à 900 nm	189

*Chapitre 4 : Propriétés optiques et génération du second harmonique en accord de phase
non critique des cristaux lasers de YAG et ASL dopés au néodyme.*

b – Influence de la concentration en lanthane sur l'émission laser à 900 nm	191
Tests laser sur le cristal $\text{Sr}_{0,6}\text{Nd}_{0,05}\text{La}_{0,35}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{11,6}\text{O}_{19}$	192
Tests laser sur le cristal $\text{Sr}_{0,7}\text{Nd}_{0,05}\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{O}_{19}$	193
4 - Etude comparative de doublage de fréquence intracavité à 900 nm	194
a - Etude des propriétés ONL des cristaux choisis	194
Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I	195
C- Conclusion du chapitre 4	197
Références bibliographiques (chapitre 4)	199

La finalisation de notre étude comporte plusieurs aspects que nous traiterons dans ce dernier chapitre : l'émission laser dans les cristaux YAG (Yttrium Aluminium Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) et ASL (Aluminate de Strontium et de Lanthane, $SrLa_xMg_xAl_{12-x}O_{19}$), et leur association à nos cristaux doubleurs $Gd_{1-x}Y_xCOB$ ($x= 0.13$ et 0.44) pour former des systèmes lasers émettant dans le bleu. En outre, ces matrices lasers sont appropriées au pompage par diode, ce qui étendrait le nombre d'application de nos systèmes (stockage d'information optique de haute densité, photothérapie, diagnostics médicaux, *etc.*).

Les émissions laser auxquelles nous nous intéressons proviennent de transitions peu courantes et peu probables du néodyme, allant du niveau $^4F_{3/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{9/2}$. Cependant aux émissions usuelles vers le niveau $^4I_{11/2}$ (*i.e.* autour de $1.06 \mu m$), celles-ci présentent des longueurs d'ondes à 946 nm et 900 nm pour le YAG et l'ASL, respectivement. Ainsi, le doublage de fréquence les convertit en émissions laser bleues à 473 nm et 450 nm , respectivement. Par exemple, le doublage de fréquence de l'émission laser d'un cristal YAG : Nd^{3+} par des processus de renversement de domaines d'un cristal KTP génère un faisceau laser à 473 nm ^[1].

Pour chaque système caractérisé, nous présenterons tout d'abord les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission des lasers dopés au néodyme utilisés, en complétant cette étude par quelques rappels généraux concernant par exemple la matrice ASL, moins commercialisée que le YAG.

Les tests de doublage de fréquence intracavité de nos matériaux $Gd_{1-x}Y_xCOB$ en accord de phase non critique seront enfin comparés aux résultats obtenus avec des cristaux de GdCOB ou de YCOB en configuration d'accord de phase critique.

A- Cas de l'émission laser du YAG:Nd³⁺ à 946 nm

1 - Rappel des propriétés spectroscopiques du néodyme dans le YAG

Du fait du nombre élevé de niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} , de nombreux systèmes lasers au néodyme existent grâce à la gamme étendue de pompages optiques offerte. L'ion Nd^{3+} peut donner des émissions lasers à différentes longueurs d'onde intéressantes pour diverses applications (comme par exemple à 1064 nm ou encore 946 nm pour le YAG:Nd). Ces systèmes lasers dopés au néodyme fonctionnent en régime quatre ou trois niveaux.

Cependant, cet ion présente également quelques inconvénients, comme des bandes d'absorption fines, des processus de désexcitation non radiatifs non négligeables ou encore un phénomène d'extinction de la fluorescence par augmentation de la concentration. De plus, son temps de vie relativement faible n'est pas propice à une réalisation facile d'une inversion de population nécessaire à l'effet laser.

a – Quelques rappels sur le néodyme

Une partie importante des matériaux laser monocristallins est dopée par des ions lanthanides, ces derniers leur conférant des propriétés optiques intéressantes. La structure électronique de ces éléments est $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$ (où n varie de 0 à 14 électrons décrivant ainsi les ions trivalents du lanthane, La^{3+} , au lutécium, Lu^{3+}). Les électrons 4f sont essentiellement responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides.

Dans la mesure où les orbitales 4f se comportent comme des orbitales de cœur, les électrons 4f sont écrantés par les électrons des orbitales 5s et 5p plus externes (Fig. 1) et sont ainsi peu sensibles au champ cristallin. Du fait du caractère non liant des électrons des orbitales 4f, les transitions entre niveaux 4f sont caractérisées par des raies fines en émission et en absorption. Dans la mesure où la position de ces raies varie peu d'une matrice à l'autre, leur identification est relativement aisée. Le diagramme d'énergie des lanthanides dans les chlorures sert généralement de référence.

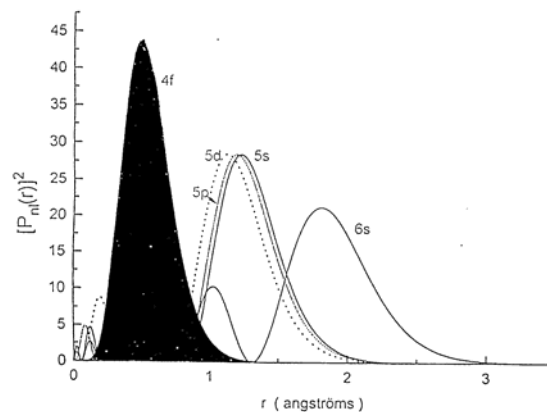


Fig. 1 – Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s^[2].

Les niveaux d'énergie 4f des ions lanthanides sont dégénérés en $\frac{14!}{(14-n)!n!}$ micro-états. Cette dégénérescence est levée sous l'effet de plusieurs interactions :

- la **répulsion coulombienne** ($\sim 10^4$ cm⁻¹), conduisant aux termes de l'ion libre ^{2S+1}L , chacun étant $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré. S est le moment de spin total et L, le moment orbital (L=0, 1, 2 ou 3 correspondent aux états S, P, D et F)

- le ***couplage spin-orbite*** ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$), qui éclate les termes de l'ion libre en états $^{2S+1}L_J$. J est le nombre quantique azimutal prenant les valeurs entières comprises entre $|L-S|$ et $L+S$.
- le ***champ cristallin*** ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$), qui peut partiellement lever la dégénérescence de chaque état selon la symétrie, formant ainsi des niveaux Stark. Si J est entier, il y aura au maximum $(2J+1)$ niveaux, et si J est demi-entier, il y aura $(J+1/2)$ doublets de Kramers.

Lorsqu'un ion dopant est soumis à un rayonnement électromagnétique, il absorbe certaines longueurs d'onde qui correspondent aux transitions entre deux niveaux d'énergie discrets de l'ion. Il adopte alors un état excité instable. Le retour au niveau fondamental peut se faire par trois processus : l'émission spontanée de photons, l'émission stimulée de photons ou la désexcitation non radiative qui conduit à un échauffement du matériau. Le phénomène non radiatif apparaît lorsque les deux niveaux d'énergie sont proches. Les phénomènes d'absorption, d'émission spontanée et stimulée sont décrits par les relations d'Einstein qui permettent de déterminer les variations de population des états initiaux et finaux.

Par émission stimulée, deux photons de même phase, de même direction sont émis avec la même énergie, correspondant à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental. Lorsque la majorité des photons sont émis par ce type de processus, un flux de photons cohérents apparaît, donnant naissance à un effet LASER. En absence de réabsorption au sein du matériau, l'amplification de ce flux lumineux intense est assurée par le pompage optique de l'ion activateur, en plaçant le cristal dans une cavité optique. Le pompage assure une inversion de population des niveaux d'énergie.

Les structures énergétiques conduisant à l'effet laser par inversion de population sont les systèmes à trois ou quatre niveaux. Ces dénominations sont dues au nombre de niveaux de l'ion activateur participant à l'émission laser.

L'efficacité d'un système laser est notamment évaluée à l'aide de la section efficace d'absorption à la longueur d'onde d'excitation. Cette valeur traduit ainsi la capacité d'absorption de l'ion activateur dans la matrice.

Pour schématiser les systèmes laser à quatre niveaux, l'ion activateur situé dans le niveau fondamental (0) est excité par pompage optique jusqu'au niveau (3) (Fig. 2). Il s'ensuit une désexcitation non radiative très rapide vers le niveau émetteur, noté (2), responsable de l'émission laser. Le niveau (2) est un état métastable sur lequel il peut exister une accumulation importante des ions excités. La désexcitation de ce niveau a lieu de manière radiative, ce qui donne l'émission laser. Le niveau terminal de cette émission doit être suffisamment éloigné du fondamental (0) pour avoir une faible densité de population, et par conséquent pour augmenter la différence de population entre les

niveaux (2) et (1). Nous observons finalement une désexcitation non radiative du niveau (1) vers le fondamental (0).

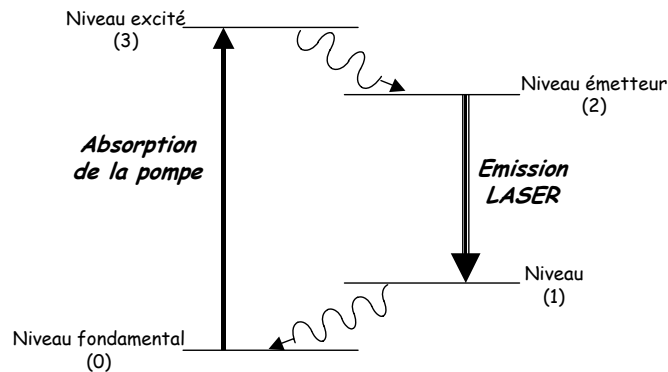


Fig. 2 – Système laser à quatre niveaux.

Dans le cas d'un système à trois niveaux (Fig. 3), le niveau terminal de l'émission laser se trouve être le niveau fondamental $^4I_{9/2}$, pour le néodyme. Or, ce niveau est peuplé thermiquement. Il faut donc que la population du niveau (1) soit très importante. Un autre inconvénient de ce système est une diminution du rendement du fait d'une éventuelle réabsorption des photons émis par le matériau.

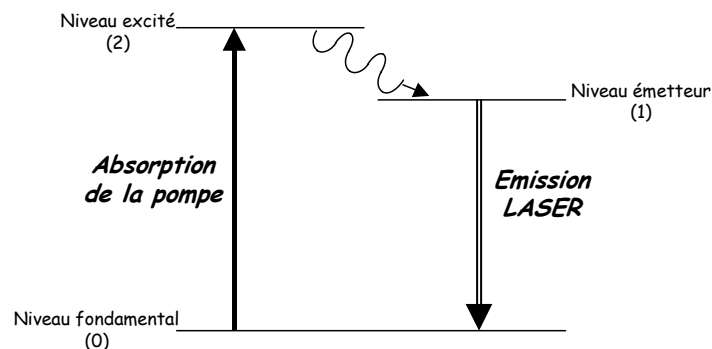


Fig. 3 – Système laser à trois niveaux.

Dans le cas des cristaux YAG : Nd^{3+} , deux transitions sont connues à 1064 et 946 nm avec des rapports de branchement de 56% et 30%, respectivement^[3]. Ces lasers s'apparentent respectivement à des systèmes quatre niveaux et trois ou quasi trois niveaux, qui peuvent être pompés à 885 et 808 nm^[4].

b – Emission

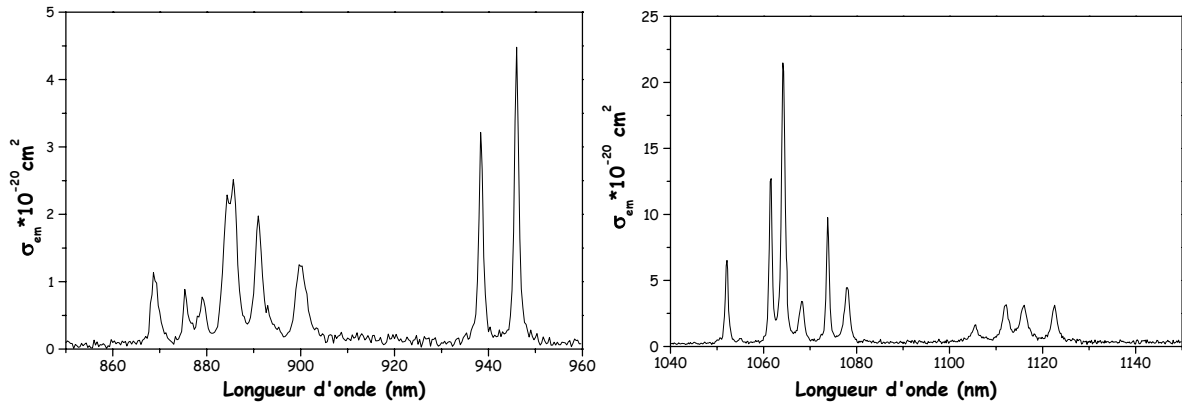
Nous avons enregistré les spectres de fluorescence de notre échantillon de YAG : Nd^{3+} , en lumière non polarisée. Les spectres d'émission sont obtenus à température ambiante à l'aide du montage décrit au chapitre 3, Fig. 27. Le photomultiplicateur est remplacé par une cellule PbS, sensible au signal dans le domaine 800-3000 nm. Le faisceau laser excitateur est modulé par un hacheur, ce qui permet d'amplifier le signal de fluorescence à l'aide d'un amplificateur à détection

synchrone (EG&G) et améliorer le rapport signal/bruit. Ce signal est alors enregistré sur un micro-ordinateur. Le balayage automatique des longueurs d'onde permet de parcourir le spectre d'émission $I(\lambda)$.

Puis les sections efficaces d'émission stimulée sont calculées à l'aide de la *méthode Füchtbauer-Ladenburg* (Fig. 4) :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{\beta}{\tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (Eq. 1)$$

où la longueur d'onde λ s'exprime en cm, c (en cm.s^{-1}) représente la vitesse de la lumière alors que l'intensité de fluorescence $I(\lambda)$ est normalisée. Les paramètres inhérents au matériau sont issus de la littérature : β , le rapport de branchement de chaque transition étudiée (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de 0.30^[3] et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de 0.56^[3]) et τ_{rad} (en s), le temps de vie radiatif de l'état excité de l'ordre de 259 μs ^[3].



**Fig. 4 – Sections efficaces d'émission stimulée de la transition
(à gauche) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et (à droite) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.**

Cependant, la valeur mesurée dans nos conditions expérimentales reste différente de celle de la littérature (σ_{em} à 1064 nm = 2.2 x 10⁻¹⁹ cm² au lieu de 8 x 10⁻¹⁹ cm²).

Le champ cristallin ressenti par l'ion Nd³⁺ dans le YAG est parmi les plus élevés : il est responsable d'un éclatement important du niveau ${}^4I_{9/2}$ (Tab. 1). Cette situation est très favorable à la réalisation de laser dopé Nd³⁺ émettant selon la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. En effet, dans ce cas, le système se rapproche d'un laser quasi trois niveaux. Le doublet de Kramers supérieur du multiplet fondamental ${}^4I_{9/2}$ est thermiquement peu peuplé. L'inversion de population est alors plus facile à réaliser pour l'émission laser vers ce niveau particulier du multiplet fondamental. Ce phénomène explique probablement pourquoi la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ des cristaux YLF :Nd³⁺ n'est pas très étudiées pour la mise en œuvre de ce type de laser.

Les deux émissions laser du YAG : Nd³⁺ (vers ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{9/2}$) sont donc très proches des systèmes laser à quatre niveaux.

Cependant, les rapports de branchement $\beta_{3/2 \rightarrow 9/2}$ et $\beta_{3/2 \rightarrow 11/2}$ indiquent que l'émission autour de 900 nm d'un cristal YAG ou YAP est moins probable que celle autour de 1.0 μm . Cette émission devrait par ailleurs être aussi moins probable que celle des LnCOB.

Des précautions devront être prises lors des tests lasers afin de favoriser la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ au détriment de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Nous devons prendre des précautions lors des tests pour renverser cette tendance.

Matériaux	YAG	YAP (YAlO ₃)	YLF (LiYF ₄)	GdCOB ^[5]	YCOB ^[5]
τ (μs)	255	180	538	98	91
ΔE (${}^4I_{11/2}$) (cm^{-1})	519	355	266	488	478
λ_{em} (nm) pour ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1064	1080	(σ) 1053 ^[6] (π) 1047 ^[6]	1061	1061
σ_{em} à λ_{em} ($*10^{19} \text{cm}^{-2}$) pour ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	2.2 ^{ce travail} .8 ^[6]	2.4-4.6 ^[6]	(σ) 2-3 ^[6] (π) 3-4 ^[6]	~ 0.3	~ 0.2
$\beta_{3/2 \rightarrow 11/2}$ (%)	56	58	?	40.9	40.2
ΔE (${}^4I_{9/2}$) (cm^{-1})	859	671	528	662	654
λ_{em} (nm) pour ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	946	930	908(σ) (903(π))	936	932
σ_{em} à λ_{em} ($*10^{20} \text{cm}^{-2}$) pour ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	4.4	~ 11 ^[7]	?	~ 0.5	~ 0.7
$\beta_{3/2 \rightarrow 9/2}$ (%)	30	28	?	52	53.1

Tab. 1 – Propriétés de l'ion Nd³⁺ pour différents matériaux laser, dont les données sont issues de la référence ^[9] sauf précision.

2 - Test laser à 946 nm en continu par pompage par un laser Saphir : Titane

Le cristal YAG utilisé, prêtée par la *société FEE*, est dopé à 1.4% at. d'ions Nd³⁺ ($\varnothing = 6.5$ mm, L = 1.5 mm). Le miroir d'entrée de notre cavité résonnante est directement déposé sur une des faces du cristal. Ce miroir réfléchissant à 946 nm transmet le faisceau pompe à 808 nm tout en empêchant l'oscillation laser à 1064 nm. Aucun autre traitement antireflet n'est déposé sur le cristal. Afin d'évacuer la chaleur induite par la pompe absorbée, cet échantillon est placé dans une monture de cuivre (sans refroidissement par effet Peltier).

Un *laser saphir-titane continu* (Coherent 890) *accordable* est focalisé sur le cristal. Ce laser est pompé par laser à argon ionisé (Coherent Innova 90 puissance 7W toutes raies). La cavité laser est constituée du cristal laser servant également de miroir d'entrée et d'un miroir concave en sortie de rayon de courbure 100 mm. La cavité laser a une longueur d'environ 100 mm (Fig. 5). Cependant, le faisceau de pompe n'est pas recyclé au sein du milieu résonnant

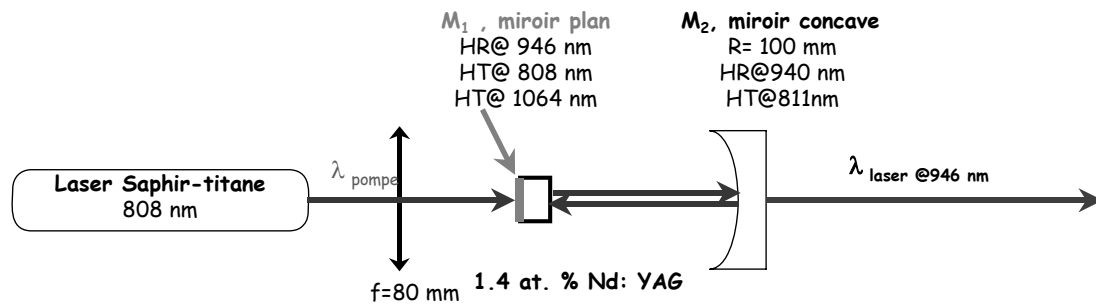


Fig. 5 – Principe expérimental.

Dans cette configuration, l'effet laser est assez facile à obtenir à 946 nm. Différentes focales de lentille ont été testées. Le tableau 2 regroupe les résultats alors obtenus en fonction des trois lentilles introduites dans le montage.

Distance focale de la lentille (mm)	Seuil d'oscillation laser (mW)	Puissance laser maximale à 946 nm (mW)	Efficacité η (%)
80	345	175	40
100	320	139	30
120	315	119	25

Tab. 2 - Puissances laser, seuil d'oscillation et efficacité obtenus à 946 nm

La plus courte *distance focale* ($f = 80 \text{ mm}$) conduit à de *meilleures puissances laser à 946 nm*. En augmentant la focalisation du faisceau de pompe sur le cristal, les effets thermiques auraient pu diminuer la puissance de sortie. Cependant, ces effets thermiques ne semblent pas induire de pertes trop importantes susceptibles de perturber notre système, peut-être en raison de la très bonne conductivité thermique du YAG.

Mais, le seuil d'oscillation laser, *i.e.* la puissance de pompe absorbée par le cristal de YAG : Nd^{3+} à partir de laquelle l'effet laser est observé, croît lorsque la distance focale de la lentille utilisée diminue (Tab. 2 et Fig. 6).

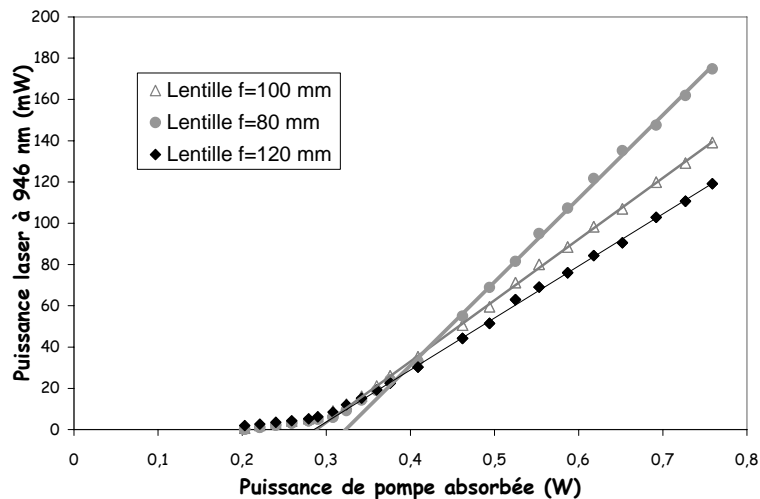


Fig. 6 – Test laser du YAG : Nd en fonction de la distance focale de la lentille.

La lentille de distance focale de 80 mm impose un *seuil d'oscillation laser* de **345 mW** pour une *efficacité laser*, i.e. un rendement différentiel, de $\eta = 40\%$. Ainsi, la *puissance maximale* mesurée à 946 nm correspondant à une puissance de pompe absorbée de 750 mW s'élève jusqu'à **175 mW** (Fig. 6).

3 - Etude comparative de doublage de fréquence intracavité

a - Etude des propriétés ONL des cristaux choisis

Nous avons montré au chapitre 3 que le cristal $Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$ permet le *doublage de fréquence de type I en accord de phase non critique* suivant l'axe **Z** de l'émission laser à **946 nm** d'un laser YAG dopé Nd^{3+} (faisceau polarisé selon **Y** à 946 nm et polarisé à 473 nm selon **X**). Nous avons tenté de *comparer l'efficacité non linéaire du cristal $Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$ à celles des cristaux YCOB et GdCOB* taillés pour ce doublage.

Dans un premier temps, nous avons choisi les orientations des cristaux YCOB et GdCOB correspondant aux valeurs du coefficient d'efficacité non linéaire les plus élevées dans les plans principaux et hors plans principaux (Fig. 7 et 8).

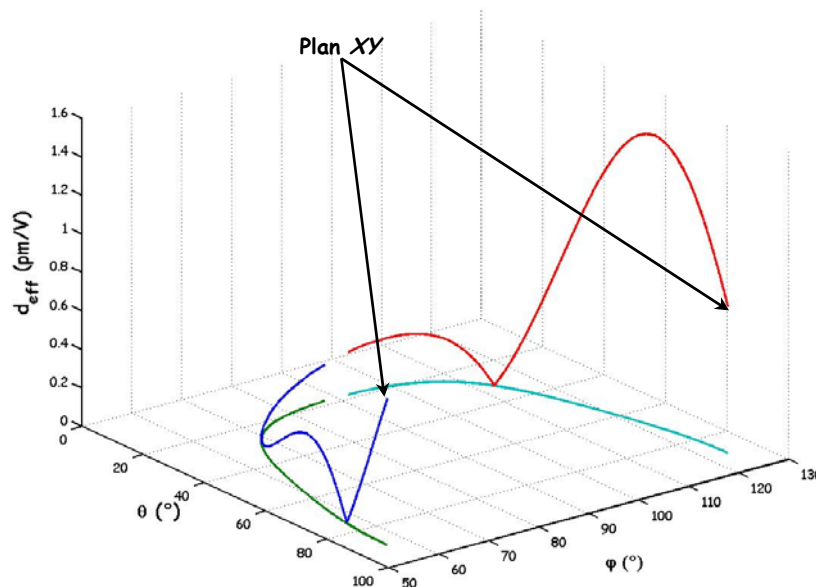


Fig. 7 – Coefficients non linéaires effectifs calculés en fonction de (θ, φ) et angles d'accord de phase pour le doublage de fréquence en type I d'un cristal GdCOB à 946 nm.

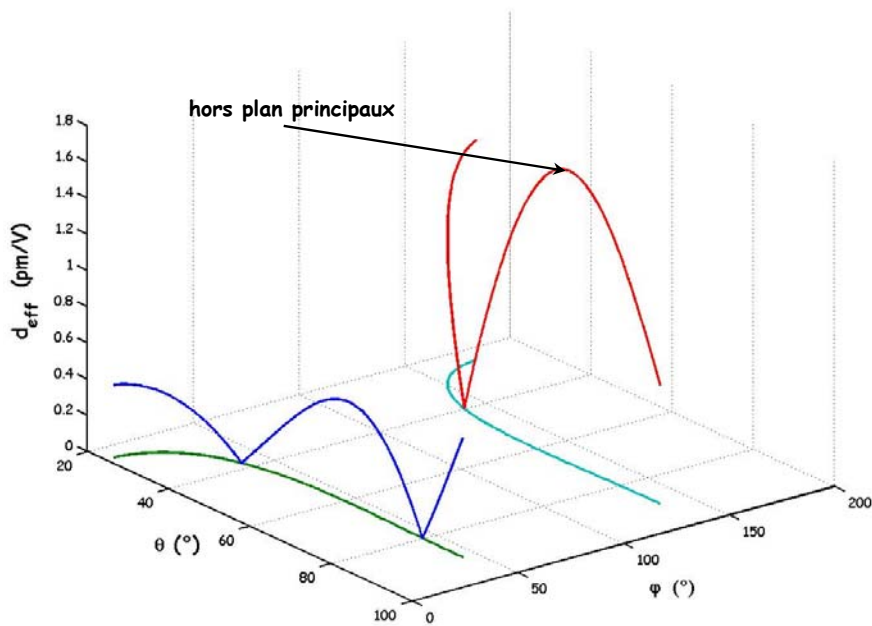


Fig. 8 – Coefficients non linéaires effectifs calculés en fonction de (θ, φ) et angles d'accord de phase pour le doublage de fréquence en type I d'un cristal YCOB à 946 nm.

D'après ces courbes (Fig. 7 et 8), les cristaux GdCOB et YCOB présentent des configurations d'accord de phase en type I pour le doublage de fréquence à 946 nm du YAG : Nd³⁺. Ces configurations d'accord de phase critiques possèdent des coefficients d_{eff} plus élevés hors plans principaux pour les deux matrices. Cependant, cette orientation, assez difficile à obtenir, présentent généralement des acceptances angulaires très faibles.

Nous en avons donc sélectionné deux configurations différentes :

- l'une dans le plan *XY* d'un cristal GdCOB (Fig. 7), présentant des valeurs de d_{eff} (~ 0.8-1 pm/V) comparables à celles de YCOB (Tab. 3), et sans problèmes d'équivalence contrairement au plan *ZX*, comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, §B-3-a.

- l'autre hors plans principaux d'un cristal YCOB (Fig. 8, Tab. 3).

Nous comparerons leur efficacité non linéaire à celle du cristal Gd_{0.87}Y_{0.13}COB.

Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I

Les acceptances angulaires ont été mesurées pour la GSH en type I à 946 nm à l'aide du montage décrit au chapitre 3, figure 25. Les caractéristiques des trois cristaux taillés étudiés sont regroupées dans le tableau 3 (Fig. 9). Les courbes obtenues sont des fonctions de forme sinusoïdale cardinale carrée (Fig. 10). Avant tout calcul, nous constatons clairement que l'accord de phase non critique augmente considérablement l'acceptance angulaire (Tab. 3).

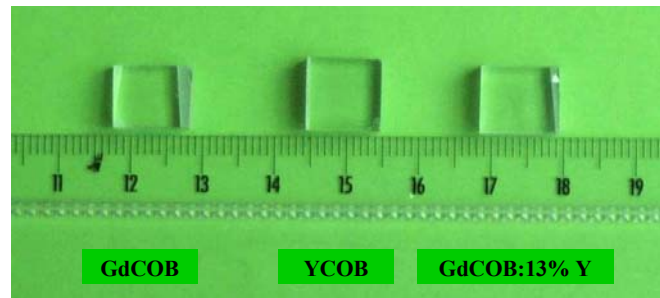


Fig. 9 – Cristaux destinés aux tests de doublage intracavité à 946 nm.

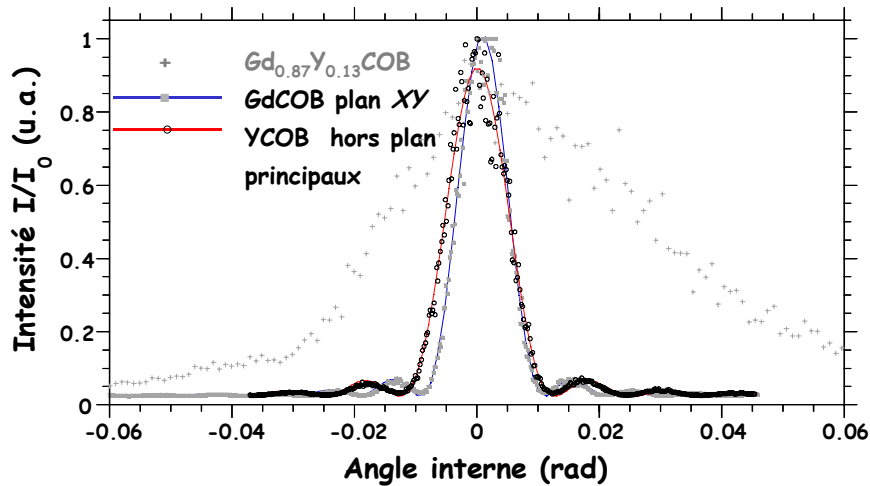


Fig. 10 – Courbes d'acceptance angulaire de la GSH en type I de cristaux GdCOB (plan XY), YCOB (hors plans principaux) et Gd_{0.87}Y_{0.13}COB en APNC suivant Z à 946 nm.

Les acceptances angulaires internes sont de l'ordre de : $\Delta\theta.L \sim 1.1, 1.9$ et 9.3 mrad.cm pour YCOB (hors plans principaux), GdCOB (plan XY) et Gd_{0.87}Y_{0.13}COB (suivant Z), respectivement. L'accord de phase non critique permet d'accéder à des acceptances angulaires 5 à 8 fois plus larges que pour les configurations critiques. Cette valeur est par ailleurs comparable à celle d'une lame YCOB dans le plan YZ ou XY en type II, par exemple^[5].

Matériaux	Configuration	d_{eff} (pm/V)	θ (°)	ϕ (°)	Acceptance Angulaire (mrad.cm)	Epaisseur (mm)	Angle de double réfraction (°)
GdCOB	plan XY	0.76	90	55.9	$\Delta\phi.L = 1.9$ ($L = 0.2 \text{ mm}, n = 1.6946$)	4.9	1.08
YCOB	hors plans principaux	1.62	67.9	136.8	$\Delta\theta.L = 1.1$ ($L = 1.1 \text{ mm}, n = 1.6924$)	4.9	1.57
Gd _{0.87} Y _{0.13} COB	APNC // Z	?	0	90	$\Delta\theta.L = 9.3$ ($L = 0.2 \text{ mm}, n = 1.7156$)	4.8	0

Tab. 3 – Propriétés non linéaires des cristaux GdCOB, YCOB et Gd_{0.87}Y_{0.13}COB en doublage de fréquence en type I à 946 nm.

Les angles de double réfraction, dit "walk-off", ont été calculés pour les cristaux GdCOB et YCOB en utilisant la méthode décrite par F. Bréhart et B. Wyncke^[10]. Les indices alors utilisés pour l'accord de phase hors plans principaux sont :

- à 946 nm, $n = 1.7008$ pour l'indice moyen et $n_x = 1.6688$, $n_y = 1.7001$, $n_z = 1.7104$ les indices suivant les trois directions cristallographiques.
- à 473 nm, $n = 1.7271$ pour l'indice moyen et $n_x = 1.6929$, $n_y = 1.7264$, $n_z = 1.7372$ les indices suivant les trois axes diélectriques.

Les valeurs des angles de double réfraction montrent bien que la configuration non critique n'entraîne pas de déviation du faisceau incident. D'autre part, la configuration hors plans principaux du cristal YCOB a pour seul avantage d'avoir le coefficient non linéaire effectif le plus grand. Cette configuration, bien que très efficace d'après les calculs, semble la plus difficile à réaliser. En effet, la déviation du faisceau associée à la plus faible acceptation angulaire dans cette configuration rend les tests de doublage de fréquence intracavité plus délicats. Le cristal devra être parfaitement orienté et aligné.

b - Tests de doublage de fréquence intracavité

La génération du second harmonique est obtenue dans une cavité plan concave (Fig. 11). Le miroir d'entrée (HR @ 946 nm, HT @ 808 nm et HT @1064 nm (> 60%)) est celui déposé sur le cristal laser YAG : Nd³⁺, monté comme précédemment dans un support de cuivre. Le miroir concave (R = 100 mm), hautement réflécheur à 946 nm, est placé en sortie de la cavité résonnante. Les cristaux non linéaires sans traitement antireflet (Fig. 9) ont été tour à tour accolés au cristal laser, au niveau du col (plus communément appelé "waist") du faisceau laser infrarouge.

Le laser de pompe (Saphir-titane) est focalisé sur le composant actif à l'aide d'une lentille de 80 mm de focale.

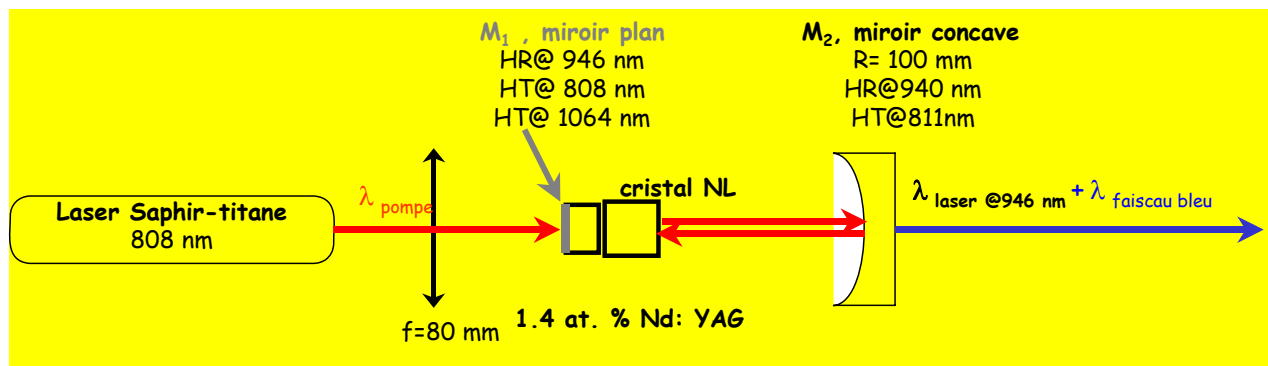


Fig. 11 – Dispositif expérimental pour les tests de doublage intracavité.

Après optimisation de la cavité laser, deux faisceaux de longueurs d'onde différentes sont observés à 946 nm et à 473 nm en sortie de cavité. La mesure des longueurs d'onde est possible à l'aide d'un analyseur de spectre (Advantest Q8381) (Fig. 12).

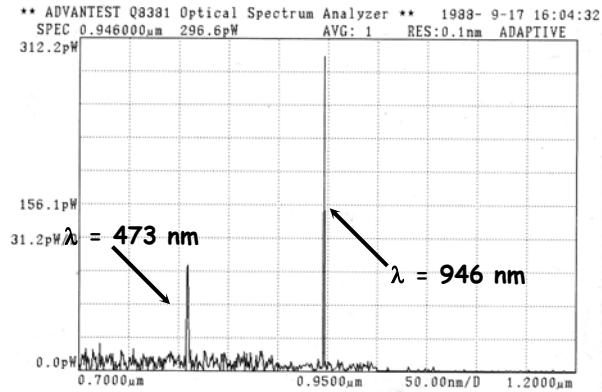


Fig. 12 – Mesure des longueurs d'onde émises en sortie de la cavité du test de doublage de fréquence du cristal $Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$.

Afin de ne mesurer que la puissance laser résiduelle à 946 nm, un filtre *DJ 890* ne transmettant pas les longueurs d'onde $\lambda < 890 \text{ nm}$ (donc ne transmettant pas le faisceau bleu et la pompe) est placé en sortie de cavité. Il transmet 94% du faisceau infrarouge. Pour la mesure du faisceau bleu à 473 nm, un filtre *H476a* est utilisé, transmettant 75% du faisceau à 473 nm. Le miroir d'entrée n'étant pas traité pour réfléchir à 473 nm, environ 50% du faisceau bleu est alors perdu.

La figure 13 montre l'évolution de la puissance laser bleue en sortie de cavité en fonction de la puissance de pompe absorbée par le cristal. Nous constatons que la puissance laser bleue varie de manière quadratique avec la puissance absorbée, ce qui reflète la non-linéarité intrinsèque du phénomène de doublage de fréquence.

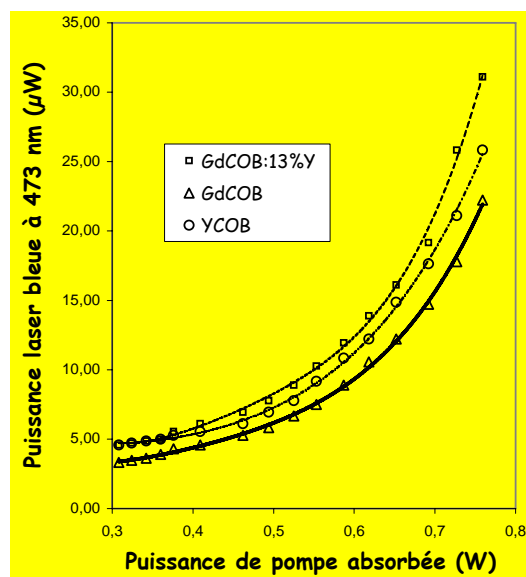


Fig. 13 – Puissance laser obtenue par doublage de fréquence dans les cristaux $Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$, YCOB et GdCOB en fonction de la puissance laser du faisceau continu de pompe.

Les puissances laser maximales observées à 473 nm correspondent à une puissance de pompe absorbée de 750 mW. Nous avons également vérifié l'influence de la focalisation sur l'efficacité du dispositif (Tab. 4). Les résultats obtenus confirment notre choix sur la distance focale la plus courte.

Puissance laser maximale obtenue à 473 nm	Gd_{0.87}Y_{0.13}COB	GdCOB	YCOB
Lentille f=80 mm	31 μ W	22 μ W	26 μ W
Lentille f=100 mm	27 μ W	20 μ W	24 μ W
Lentille f=120 mm	23 μ W	19 μ W	21 μ W

Tab. 4 - Puissances laser maximales obtenues à 473 nm en fonction des lentilles utilisées.

Dans ces conditions, le cristal **Gd_{0.87}Y_{0.13}COB** en accord de phase non critique fournit les meilleures puissances dans le bleu. Il permet d'obtenir une **puissance maximale de 31 μ W à 473 nm contre 22 μ W et 26 μ W pour les cristaux GdCOB et YCOB respectivement, pour une puissance de pompe absorbée de 750 mW.**

Le rendement n'est pas très élevé, mais il peut être considérablement amélioré en traitant le miroir d'entrée plan pour réfléchir le bleu. De meilleurs résultats seraient également obtenus en réalisant un traitement antireflet des surfaces de nos cristaux non linéaires (une perte d'environ 16% de puissance est évaluée en l'absence de ce traitement). Enfin, on pourrait jouer sur la longueur du cristal doubleur afin d'avoir une efficacité non linéaire maximale, dans la mesure où l'intensité à la fréquence doublée $I_{2\omega}$ est proportionnelle au carré de la longueur du cristal. En effet, la configuration d'accord de phase non critique du cristal Gd_{0.87}Y_{0.13}COB permet de profiter de toute sa longueur pour la conversion de fréquence puisque l'angle de double réfraction est nul.

Enfin, il est utile de rappeler que le cristal mixte (**d**) (cf. chapitre 3 §A-3-b), dont est issu notre échantillon, présente de nombreux fils de bulles. Ainsi, en optimisant sa croissance par la technique Czochralski, on peut espérer obtenir des cristaux de meilleure qualité, et améliorer ainsi les résultats en termes de doublage de fréquence.

L'échantillon Gd_{0.87}Y_{0.13}COB en accord de phase non critique est donc plus performant que le GdCOB et le YCOB en accord de phase critique, autant au niveau des puissances obtenues dans le bleu que de la qualité du faisceau qui présente une plus faible divergence et une ellipticité* plus importante qu'en accord de phase critique. Cette qualité spatiale du faisceau peut être reliée aux acceptances angulaires. Les matrices pures GdCOB et YCOB ont des acceptances angulaires

* Ellipticité : Rapport du petit rayon sur le grand rayon d'une ellipse

anisotropes. D'autre part, le cristal $\text{Gd}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{COB}$ taillé pour l'accord de phase non critique possède une très large acceptation angulaire.

De nouveaux tests intracavité à plus forte puissance ont permis d'obtenir **60 μW de bleu pour une puissance absorbée de 1.06W**, soit 217 mW à 946 nm. Ces résultats restent encore assez faibles comparativement aux données de la littérature.

La première expérience de doublage à cette fin fut réalisée avec un cristal KNbO_3 en pompage par un laser à colorant^[11] : elle conduisit à 5 mW de bleu pour une puissance de pompe de 300 mW. En pompage par diode^[12], une puissance de 100 mW de bleu est reportée avec une cavité à quatre miroirs et un cristal de KNbO_3 . En cavité plan-concave^[13], 240 μW de bleu ont été obtenus par doublage avec un cristal de GdCOB dopé avec 10% de néodyme à partir d'une puissance de pompe absorbée de 700 mW. Ces résultats ont tous été obtenus par doublage de fréquence en accord de phase critique.

En comparant ce dernier résultat à nos tests, nous pouvons constater que les puissances de pompe sont bien inférieures dans notre cas.

B- Etude de l'ASL

Afin d'atteindre de plus faibles longueurs d'onde doublées que précédemment, nous avons recherché des cristaux dopés au néodyme pour lesquels le niveau émetteur ${}^4\text{F}_{3/2}$ se situe à plus haute énergie que dans la matrice YAG. Plusieurs critères peuvent alors être pris en compte pour le choix de la matrice laser :

- les liaisons néodyme – ligands doivent être fortement ioniques, *i.e.* ces matrices doivent être caractérisées par un faible **effet néphélauxétique**^{**[14,15]}. Or, cet effet de covalence

^{**} néphélauxétique : du grec "nephelê" : nuage et "auxein" : accroître

L'effet néphélauxétique témoigne d'un petit déplacement des niveaux d'énergie des lanthanides dans les matrices solides. Ce phénomène est visible pour la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ du néodyme qui se délace vers le rouge (plus faibles énergies) lorsque la liaison entre la terre rare et les ligands (oxygènes) a un caractère covalent marqué. En fait, l'augmentation de la covalence conduit à une délocalisation des électrons 4f vers les orbitales des ligands. Les effets de répulsion inter-électronique sont réduits ce qui rapproche les niveaux d'énergie des termes en les décalant vers les plus faibles énergies et donc vers les plus grandes longueurs d'onde. L'effet de covalence dépend qualitativement du type de ligand, de la coordinence et de la taille du site.

croit lorsque les ligands passent des oxydes aux halogénures (fluorures, chlorures, bromures) puis aux sulfures^[16].

- La matrice laser peut être un oxyde ou un fluorure ayant un site à grande coordinence, caractérisé par une distance néodyme-anion élevée afin de favoriser les interactions ioniques^[14,15].

Dans les années 1980, un nouveau cristal a été découvert : le LNA ($\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$). Sa plage d'accordabilité était assez significative pour en faire un concurrent des cristaux YAG : Nd^{3+} , autour de 1054 nm et 1082 nm (émissions lasers associées à la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ^[17]). Puis au début des années 1990, S. Ablanche *et al.*^[18] ont mis en évidence l'effet laser à 1050 nm dans l'aluminate de strontium et de néodyme (ASN, $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$), ce qui a confirmé l'intérêt des phases de type magnétoplombite en tant que matrices lasers. En effet, les propriétés optiques de l'ASN sont semblables à celles des cristaux LNA mais la cristallogenèse par la méthode de tirage Czochralski devient plus aisée. V. Delacarte a étudié et optimisé les propriétés de cette matrice^[19].

L'aluminate de strontium et de lanthane dopé au néodyme (ASL : Nd^{3+} , $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$) appartient à la même famille de composé que l'ASN. Il est particulièrement adapté à l'obtention de transitions à partir du niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ moins énergétiques (et donc de plus grande longueur d'onde) que celles correspondant au YAG.

Les cristaux lasers ASL : Nd^{3+} utilisés dans le cadre de nos travaux sont issus des travaux de thèse de V. Delacarte^[19] au laboratoire. Mais, contrairement à V. Delacarte, nous sommes intéressés à l'émission laser provenant de la transition entre les états ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. En effet, à 900 nm, ce cristal laser devient une source intéressante pour le doublage de fréquence dans le bleu ; l'accès aux fréquences plus élevées que celles du YAG pourrait présenter des avantages pour le stockage d'information à forte densité, par exemple.

Dans un premier temps, nous ferons un rappel sommaire des propriétés structurales et de croissance cristalline de l'ASL ainsi que de certaines de ses propriétés d'usage, telles que les indices de réfraction, la conductivité thermique ou la microdureté.

Dans deuxième temps, nous présenterons les propriétés optiques de ces cristaux, étudiées par spectroscopie d'absorption et d'émission en lumière polarisée, à température ambiante ou à basse température. Nous présenterons aussi un diagramme des niveaux d'énergie des états de l'ion Nd^{3+} mis en jeu.

Dans un troisième temps, les propriétés lasers, que nous avons testées préalablement à nos travaux sur les cristaux $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, à 900 nm seront évaluées.

1– Rappel – généralités

Les magnétoplombites de type $A^{2+}B^{3+}_{12}O_{19}$ ($A = Ba, Sr, Ca$ et $B = Al, Ge, Fe$, parfois substitués par Cr et In) ou $Ln^{3+}M^{2+}B^{3+}_{11}O_{19}$ ($Ln = La, Ce, Nd, etc.$ et $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$) sont construites sur le modèle de la magnétoplombite naturelle $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$, à condition de présenter une certaine disproportion des rayons cationiques^[20]. Nous nous intéressons plus particulièrement à la solution solide entre $SrAl_{12}O_{19}$ et $LnMgAl_{11}O_{19}$, l'ASL. Voici quelques rappels structuraux, de synthèse et des propriétés d'usage.

a – Structure des magnétoplombites et comportement à la fusion

La structure *hexagonale* des magnétoplombites (groupe d'espace $P6_3/mmc$, $Z = 2$) est composée d'un empilement de deux blocs spinelle (constitués de quatre couches d'oxygènes) séparés par des plans miroirs perpendiculaires à la direction d'empilement $[001]$ (Fig. 14).

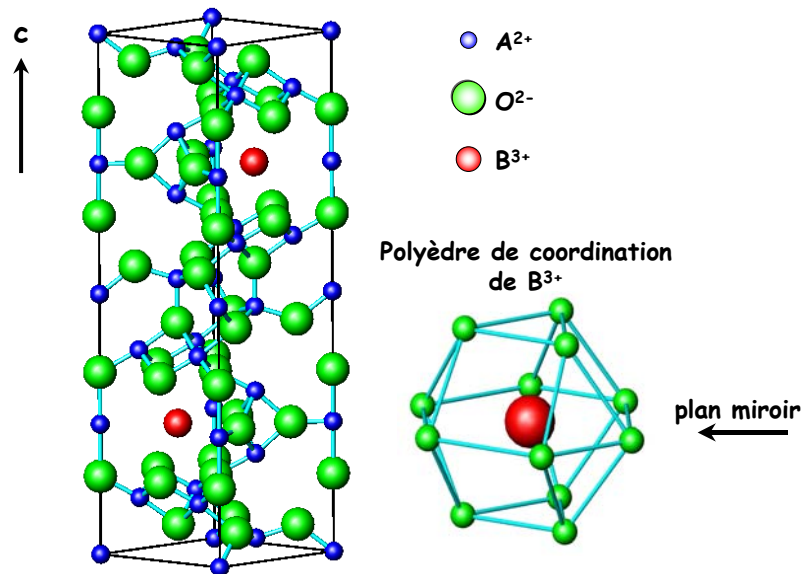


Fig. 14 – Structure d'une magnétoplombite $AB_{12}O_{19}$.

La forte compacité de cette maille empêche la mobilité des gros cations contrairement aux composés s'en approchant, tels que l'alumine- β . Les applications des magnétoplombites ne concernent donc pas la conductivité ionique, mais elles visent divers domaines, tels que les aimants permanents, le stockage d'éléments radioactifs, les luminophores ou les lasers, comme ici.

Pour une industrialisation des phases $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$, il est préférable de tirer des cristaux suivant la méthode Czochralski, afin d'obtenir de grandes quantités de matière. L'idéal est

alors de produire des composés à fusion congruente. D'après les premières études, la fusion de cette solution solide s'avère congruente sauf lorsqu'elle est trop riche en ion alcalino-terreux.

V. Delacarte^[19] a identifié à travers une étude systématique que les phases $Sr_{1-x}Nd_yLa_x$
 $yMg_xAl_{12-x}O_{19}$ à $x \geq 0.3$ et $y \leq 0.2$ possèdent bien une fusion congruente. L'ion néodyme occupe alors un site (D_{3h}) de coordinence [12] avec des distances Sr (Nd)-O comprises entre 2.69 et 2.79 Å^[21].

b – Propriétés d'usage

Dans ce paragraphe, nous exposerons brièvement quelques propriétés d'usage qui ont permis le choix de la mise en œuvre de ces cristaux à l'échelle industrielle, telles que les indices de réfraction, la conductivité thermique et la microdureté.

Indices de réfraction

La structure hexagonale confère aux cristaux ASL : Nd^{3+} des propriétés d'optique cristalline uniaxes. Ces matériaux présentent donc deux indices de réfraction principaux, n_e (parallèle à l'axe \hat{c}) et n_o (perpendiculaire à l'axe \hat{c}) (cf. chapitre 1) définis par les équations de Sellmeier suivantes^[19], pour $Sr_{0.7}Nd_{0.1}La_{0.2}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$:

$$\begin{cases} n_o^2 = 1.7617^2 + \frac{1767456}{\lambda^2 - 47.04^2} \\ n_e^2 = 1.7554^2 + \frac{1664967}{\lambda^2 - 24.48^2} \end{cases} \quad (Eq. 2)$$

La différence entre ces deux indices mesurés en fonction de la longueur d'onde λ (en Å) est très faible. L'anisotropie des cristaux ASL est ainsi plus faible que celle du quartz, matériau considéré pourtant comme faiblement biréfringent comparativement à la calcite, par exemple.

Conductivité thermique

La détermination de la conductivité thermique montre que celle-ci est beaucoup plus faible pour la direction à l'axe \hat{c} , comme dans l'ensemble des magnétoplombites. Les barreaux laser sont généralement orientés perpendiculairement à cet axe, configuration plus favorable à la dissipation thermique induite par le pompage de l'ion Nd^{3+} . La valeur moyenne de la conductivité thermique sur les deux axes diélectriques des cristaux ASL : Nd est de l'ordre de $5.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 20°C

Dans ce cas et à 20°C , la conductivité thermique des cristaux ASL ($k_{\perp} = 0.064 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) est inférieure à celle des cristaux YAG ($k = 0.13 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Mais, l'ASL reste un matériau plus

conducteur que son parent le LNA ($k_{\perp} = 0.054 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, à 20°C). La faible variation en composition des phases congruentes ASL : Nd³⁺ laisse envisager des valeurs assez proches de celles du LNA.

Quelques précautions d'usage seront donc nécessaires. Cependant, elles ne sont pas plus contraignantes que celles prises pour le LNA, autre matériau commercialisé.

Microdureté

La microdureté des cristaux Sr_{0.7}Nd_{0.1}La_{0.2}Mg_{0.3}Al_{11.7}O₁₉ est isotrope dans les plans (001) et anisotropes dans les plans prismatiques (110) et (100), comme dans le cas des cristaux LNA (Tab. 5). L'existence de rangées denses à ~35° de l'axe ℓ' dans les blocs spinelle conduit à la position des maxima de dureté à 30-35° de cet axe, *i.e.* en dehors des directions cristallographiques de bas indices de la structure^[23].

La dureté de ces matériaux se situe entre celle de l'alumine et celle des cristaux YAG (Tab. 5).

Matériaux	Al ₂ O ₃	ASL : Nd ³⁺	YAG
Microduretés (kg. mm⁻²)	2100-2400	Plan (001) 1310	1320-1380
		(θ = 0°) 1650	
		Plan (110) (θ = 90°) 1230	
		(θ = 30°-35°) 1810	
		<i>Taux d'anisotropie = 1.47</i>	
		(θ = 0°) 1620	
Plan (100) (θ = 90°) 1270	1320-1380		
(θ = 30°-40°) 1700			
<i>Taux d'anisotropie = 1.34</i>			

Tab. 5 – Microdureté "Knoop" (HK) de différents cristaux^[19].

Les cristaux de structure hexagonale ASL dopés au néodyme possèdent des conductivités thermiques favorables à l'excitation de son émission laser suivant l'axe ℓ' , généralement choisi comme axe de croissance par la méthode Czochralski. L'effet de covalence sur l'ion néodyme prévoit en outre des émissions laser plus énergétiques que celles du YAG, ce que nous allons montrer au paragraphe suivant.

2 – Propriétés optiques

Les propriétés optiques des cristaux ASL : Nd ont déjà été mises en évidence lors des travaux antérieurs par S. Ablanche^[23] et V. Delacarte^[19]. Nous avons effectué de nouvelles mesures d'absorption et d'émission à température ambiante et à basse température afin de compléter ces données.

a – Spectroscopie d'absorption de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$

L'ASL est un matériau biréfringent et donc anisotrope. Pour de tels cristaux uniaxes, les propriétés optiques d'absorption et d'émission sont mesurées selon les deux directions de polarisation σ (perpendiculaire à l'axe ξ') et π (parallèle à l'axe ξ') (cf. chapitre 1). D'autre part, nous avons choisi deux températures de travail : la température ambiante (300K) afin de caractériser le cristal dans les conditions les plus proches de celles du fonctionnement laser et à basse température (à 10K) pour déterminer les niveaux d'énergie qui nous intéressent. L'ensemble de ces mesures a été réalisé sur un échantillon de composition $Sr_{0.7}Nd_{0.1}La_{0.2}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$.

Absorption à 300 K en lumière polarisée (sections efficaces)

Les spectres d'absorption de notre échantillon monocristallin ont été réalisés en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR Varian Cary 5 à double faisceau. Sa résolution, dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse, peut être de l'ordre de 0.04 nm selon la taille des fentes utilisées. Le faisceau de travail peut être polarisé en intercalant un polariseur (cube de Glan-Thomson) entre la source lumineuse et l'échantillon. Dans ce cas, un dépolariseur placé après l'échantillon permet de s'affranchir des éventuelles variations de la réponse du détecteur en fonction de la polarisation utilisée.

Expérimentalement, nous avons accès à la densité optique DO , définie par le rapport des intensités incidente I_0 et émergente I du cristal selon la direction de polarisation q :

$$DO^q = \log \frac{I_0^q}{I^q} \quad (Eq. 3)$$

Ce rapport des intensités lumineuses dépend de la concentration N ($at.cm^{-3}$, ici : $3.38 \times 10^{21} y$ $at.cm^{-3}$, où y représente la teneur en ions Nd^{3+}) ainsi que de l'épaisseur l (cm) du cristal, selon la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I^q}{I_0^q} = \exp(-\sigma_{abs}^q NI) \quad (Eq. 4)$$

Nous pouvons alors déterminer la section efficace d'absorption σ_{abs}^q (cm^2) directement à partir de la densité optique par :

$$\sigma_{abs}^q = \frac{2.3 DO^q}{NI} \quad (Eq. 5)$$

L'intérêt de cette caractérisation est de déterminer à la fois la ou les longueurs d'onde de pompe susceptibles d'être employées dans un dispositif laser et l'efficacité de ce pompage optique. En effet, l'efficacité du pompage est significative pour les valeurs des sections efficaces les plus élevées.

D'après les résultats donnés dans la figure 15, les cristaux d'ASL : Nd³⁺ peuvent donc être pompés à 792 nm et 799 nm. Leurs sections efficaces d'absorption montrent que la polarisation σ (29.1×10^{-21} cm² et 23.3×10^{-21} cm², pour 792 et 799 nm respectivement) est plus favorable que la polarisation π (9.8×10^{-21} cm² et 10.0×10^{-21} cm², pour 792 et 799 nm respectivement). Les cristaux lasers devront donc être orientés perpendiculairement à l'axe \hat{c} .

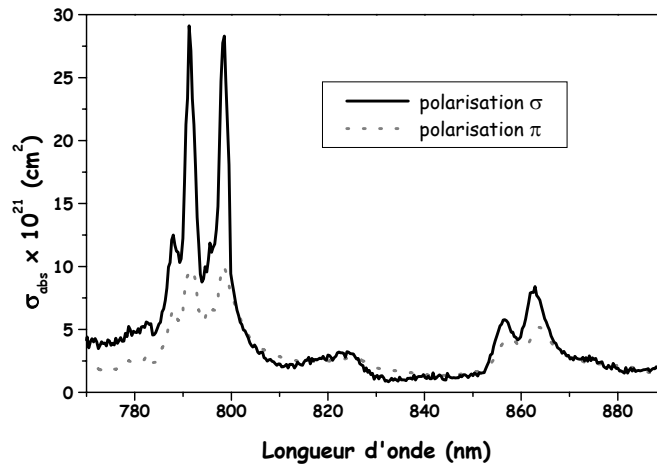


Fig. 15 – Spectres d'absorption en lumière polarisée d'un cristal ASL : Nd à 300K (transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$).

Absorption à basse température (10 K)

Pour déterminer le diagramme d'énergie, nous avons enregistré des spectres d'absorption de l'ion néodyme dans notre matrice laser à 10K. Pour cela, nous plaçons le monocristal dans une enceinte cryogénique sous vide secondaire (10^{-3} mbar). Un cryogénérateur Oxford Instruments à circulation d'hélium fermée maintient l'échantillon à basse température. L'enceinte est placée dans la chambre de travail du spectrophotomètre dans les mêmes conditions que précédemment et en lumière non polarisée.

La transition depuis le niveau de plus basse énergie de l'état fondamental $^4I_{9/2}$ vers le niveau émetteur révèle les positions des deux niveaux Stark du multiplet $^4F_{3/2}$, d'énergies 11670 et 11596 cm⁻¹ (Fig. 16), conduisant à un éclatement de 74 cm⁻¹.

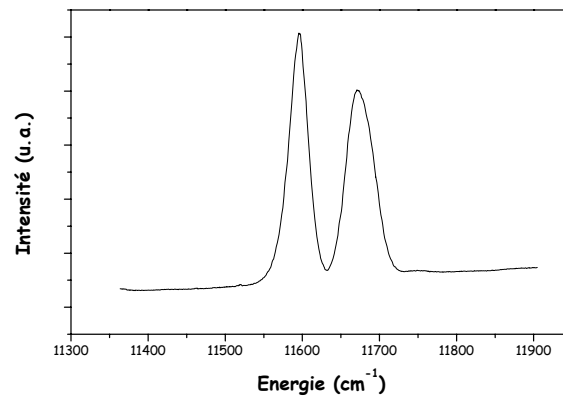


Fig. 16 – Spectres d'absorption en lumière non polarisée d'un cristal ASL : Nd à 10K (transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$).

b - Spectroscopie d'émission

Emission à température ambiante de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (sections efficaces)

Le dispositif est le même que celui décrit dans le cas du YAG (§A-1-b). Nous introduisons un polariseur entre les deux lentilles, situées juste avant le détecteur.

De précédentes études spectroscopiques ont révélé que les *rappports de branchement* sont quasiment identiques (45% et 44.5%, respectivement) pour les deux *transitions* ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ^[24]. Ceci suggère que l'effet laser selon la transition vers l'état ${}^4I_{9/2}$ est plus probable que dans le cas du YAG. Pour cette transition, la section efficace d'émission est maximale à 900 nm (Fig. 17).

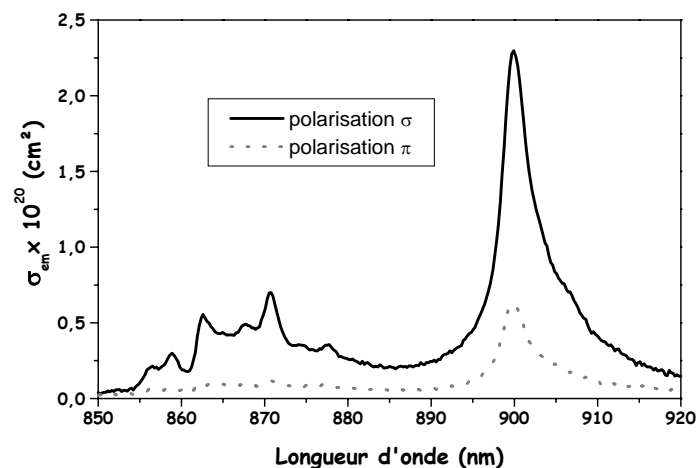


Fig. 17 – Spectres d'émission en lumière polarisée d'un cristal ASL : Nd à 300 K (transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$).

Ainsi, nos expériences montrent que la section efficace d'émission est de $2.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ suivant la polarisation σ contre $0.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ suivant la polarisation π . La section efficace d'émission suivant σ est du même ordre que celle observée dans le YAG à 946 nm ($4.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). D'autre part, le

néodyme possède un temps de vie de fluorescence (**420 μ s**) relativement long dans les cristaux ASL. La comparaison de cette valeur expérimentale à celle du temps de vie radiatif de **500 μ s**, d'après l'analyse Judd-Ofelt^[24], conduit à un **rendement quantique η de 84 %**. De plus, le produit $\sigma\tau$ de l'ASL est très légèrement plus important que celui du YAG.

Emission à basse température et diagramme des niveaux d'énergie

Nous nous sommes intéressés aux émissions selon les transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ en lumière non polarisée et à basse température (10K). Le dispositif est le même que celui employé pour le YAG (§A-1-b). Le monocristal est refroidi dans la même enceinte cryogénique que pour l'absorption (§B-2-a).

Les spectres d'émission montrent que ces deux transitions s'étalent sur les domaines suivants (Fig. 18) :

- de 860 à 914 nm (soit de 10940 cm^{-1} à 11620 cm^{-1}) la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$,
- de 1047 à 1083 nm (soit de 9550 cm^{-1} à 9235 cm^{-1}) pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

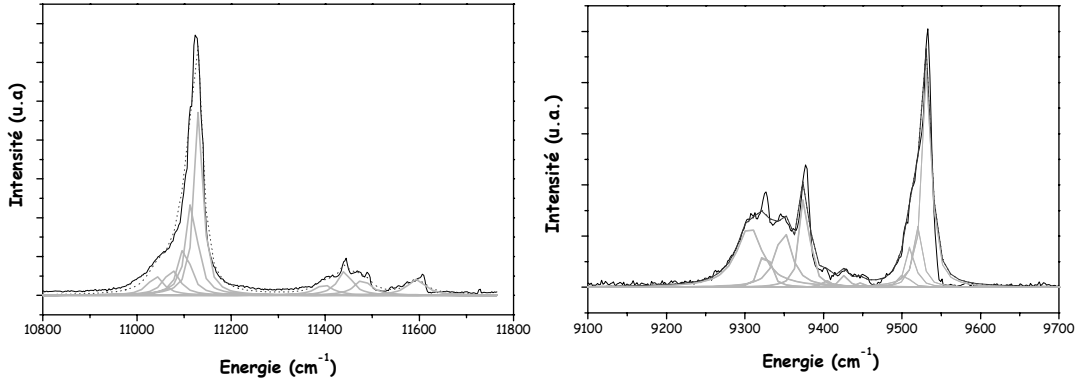
La résolution du spectre d'émission de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ est sensiblement améliorée par rapport à l'ambiante, mais nous pouvons encore observer les transitions issues des deux niveaux ${}^4F_{3/2}$. Le refroidissement n'a donc pas atteint 10 K comme prévu. En effet, l'écart entre ces deux niveaux, de l'ordre de 74 cm^{-1} , est bien plus élevé que le produit kT , de 7 cm^{-1} , à 10K. Le niveau de Stark le plus élevé de ${}^4F_{3/2}$ aurait dû être dépeuplé et donc ne plus contribuer à la fluorescence du matériau, d'après la loi de Boltzmann :

$$f_i = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 7})$$

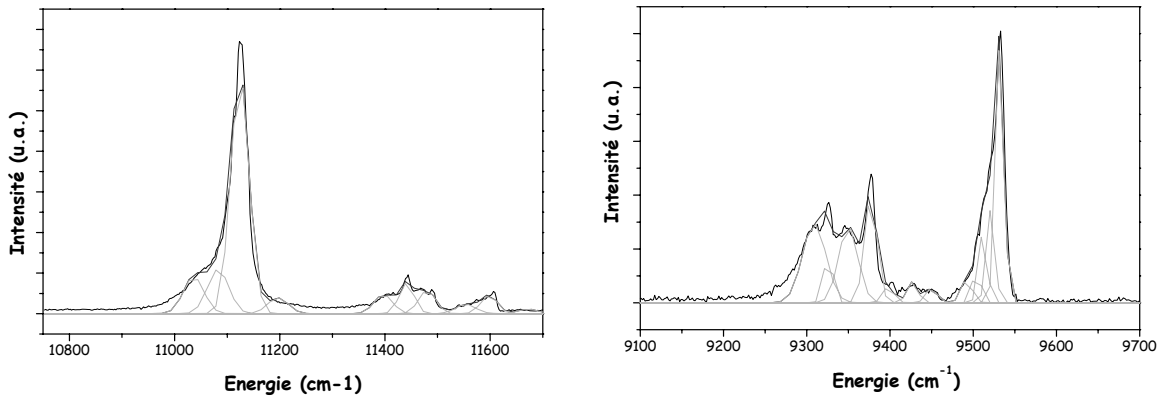
où la fraction de la population du sous niveau i d'énergie E_i (cm^{-1}) est le terme f_i . La constante de Boltzmann k est égale à 0.6955 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Les autres sous niveaux j du niveau Stark ${}^4I_{9/2}$ se situent à l'énergie E_j .

Ainsi, la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ regroupe un ensemble de dix raies, dans la mesure où elle met en jeu cinq niveaux Stark de l'état ${}^4I_{9/2}$ et deux niveaux Stark de l'état ${}^4F_{3/2}$ (Fig. 18, à gauche). L'analyse du spectre d'émission nous permet de déterminer le diagramme énergétique des niveaux Stark de ${}^4I_{9/2}$ et de ${}^4F_{3/2}$.

De même, la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ regroupe douze raies. Dans la mesure où le niveau ${}^4I_{11/2}$ éclate en six niveaux Stark (Fig. 18, à droite). Chaque spectre est décomposé en raies d'allure lorentzienne (Fig. 18) ou gaussienne (Fig. 19). En utilisant les résultats d'absorption à froid, nous avons déterminé le diagramme de niveaux d'énergie de l'ion néodyme dans la matrice ASL (Fig. 20).



**Fig. 18 – Spectres d'émission d'un cristal ASL : Nd à 10 K : à gauche transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et à droite transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.
La simulation des spectres est réalisée à partir de raies à profil lorentzien.**



**Fig. 19 – Spectres d'émission d'un cristal ASL : Nd à 10 K : à gauche transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et à droite transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.
La simulation des spectres est réalisée à partir de raies à profil gaussien.**

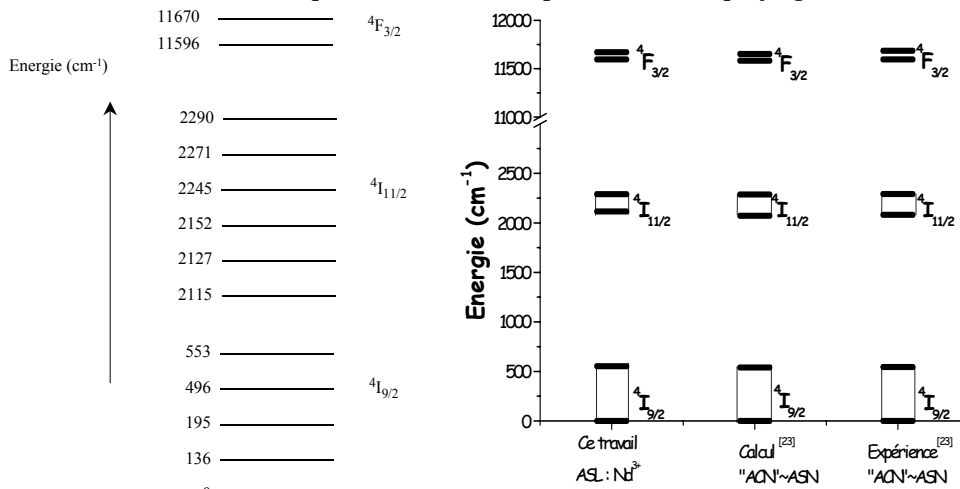


Fig. 20 – Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} (à gauche) d'un cristal ASL et (à droite) des cristaux $Ca_{0.8}Nd_{0.2}Mg_{0.2}Al_{11.8}O_{19}$ ("ACN").

Par comparaison de nos résultats aux mesures antérieures effectuées par S. Alablanche^[23] sur un composé $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{11.8}\text{O}_{19}$, nous n'observons pas d'écarts significatifs (Fig. 20). Car, ces composés ont un comportement identique à celui de leurs homologues ASN ($\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{11.8}\text{O}_{19}$), proches de l'ASL. En effet, la variation du champ cristallin au site du néodyme reste assez faible et ne conduit qu'à une déviation de 13.4 cm^{-1} dans l'ASN par rapport à $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{11.8}\text{O}_{19}$.

La largeur et la position des raies ne dépendent que du taux de strontium et pas de la teneur en néodyme^[19]. Ainsi, au sein de la solution solide, plus le taux en strontium augmente, plus les niveaux se déplacent vers les grandes énergies. Dans notre cas, cet effet ne se manifeste pas, mais le désordre introduit dans les plans miroirs cause un recouvrement important des raies. En effet, l'ASL : Nd^{3+} contient une proportion significative d'ions bivalents et trivalents dans le même site cristallographique, créant des environnements différents autour des ions néodyme. Ce phénomène explique pourquoi la déconvolution sous forme de raies gaussiennes est semble-t-elle meilleure que celle d'allure lorentzienne, bien que les deux profils de raie conduisent à des résultats très proches.

Néanmoins, l'ensemble des résultats montre que le sous niveau de l'état $^4\text{I}_{9/2}$ mis en jeu lors de l'émission laser à 900 nm se situe à 553 cm^{-1} du doublet de Kramers fondamental (contre 859 cm^{-1} dans le YAG (Fig. 20). Donc, le niveau terminal de l'émission laser à 900 nm est légèrement peuplé thermiquement : environ 5% de la population totale à 300K, d'après la loi de Boltzmann.

Rappels des analyses de Judd-Ofelt et temps de vie radiatif

Nous ne rappellerons pas ici la théorie de l'analyse Judd-Ofelt. Le lecteur pourra se reporter aux références^[25,26].

D'après les analyses de Judd-Ofelt, les paramètres d'intensité (quantités phénoménologiques) Ω_6 sont deux fois plus faibles que ceux du YAG ou YVO_4 (Tab. 6). Or, ce paramètre contribue à l'intensité d'absorption des transitions $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$ autour de 800 nm, mises en jeu lors du pompage.

Matrices	Polarisation	$\Omega_2 * 10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 * 10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6 * 10^{20} \text{ cm}^2$	$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$
ASL:Nd	Ω_σ	1.60	2.83	3.26	0.87
	Ω_π	0.71	1.16	0.75	1.55
	Ω_\uparrow	1.30	2.29	2.42	0.95
YAG:Nd	Ω_\uparrow	0.2	2.7	5.0	0.54
YVO_4	Ω_\uparrow	5.88	4.08	5.11	0.80

Tab. 6 – Paramètres de Judd Ofelt de l'ion Nd^{3+} au sein de la matrice ASL et autres matrices laser.

Le grand intérêt de l'ASL réside donc sur le rapport de ses sections efficaces d'émission $\sigma_{1050}/\sigma_{900}$ qui est de l'ordre de 2. En effet, lorsque ce rapport est beaucoup plus élevé, l'émission autour de 900 nm en est d'autant moins efficace, *e.g.* il est égal à 5 pour le YAG. Cet avantage des cristaux de magnétoplombite provient des rapport de branchement, *i.e.* des probabilités d'émission, vers les niveaux ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4I_{11/2}$ qui sont semblables^[27]. L'émission laser à 900 nm semble donc plus facile à produire dans l'ASL que dans la plupart des autres matrices dopées au néodyme.

Le tableau 7 rappelle les taux de transition radiative calculés ($A_{JJ'}$, *i.e.* la probabilité de transition radiative) et les rapports de branchement ($\beta_{JJ'}$) depuis le niveau ${}^4F_{3/2}$. Nous avons déjà vu que la probabilité de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ est plus élevée dans l'ASL que dans le YAG. L'effet laser à 900 nm est ainsi favorisé. De même, les taux de transitions $A_{JJ'}$ rendent compte du temps de vie radiatif des ions néodyme. Ainsi, les probabilités $A_{3/2J}$ de transitions à 1050 nm et 900 nm de la matrice ASL sont les plus grandes parmi les niveaux présentés.

4I_J	ASL:Nd X=0.95		YAG:Nd X=0.54
	$A_{3/2J}$ (s^{-1})	$\beta_{3/2J'}$ (%)	$\beta_{3/2J'}$ (%)
${}^4I_{9/2}$	900	44.5	36
${}^4I_{11/2}$	910	45.0	53
${}^4I_{13/2}$	210	10.4	11
${}^4I_{15/2}$	4.4	0.2	1

Tab. 7 – Taux de transition radiative calculés ($A_{JJ'}$) et rapports de branchement ($\beta_{JJ'}$) depuis le niveau ${}^4F_{3/2}$.

En outre, par rapport aux temps de vie donnés dans la première partie de ce chapitre (*cf.* Tab. 1), l'ASL se positionne assez bien avec un temps de vie radiatif de 500 μs et expérimental de 420 μs . Seul les cristaux YLF peuvent rivaliser avec nos matrices de ce point de vue.

3 – Etude de l'émission en fonction du taux de dopage en Nd^{3+}

La cavité laser et le dopage des cristaux doivent être choisis soigneusement afin d'éviter toute perte due à la réabsorption.

a - Test laser à 900 nm

Les tests lasers reportés ici ont été réalisés sur des cristaux dopé à 5, 10 et 15% at. de néodyme, de composition $(Nd_ySr_{0.7}La_{0.25})(Mg_{0.3}Al_{11.7})O_{19}$, ($y = 0.05; 0.10; 0.15$). L'émission laser à 900 nm sur l'ensemble des compositions ne varie que faiblement en longueur d'onde (± 1 nm). Les

meilleurs résultats ont été obtenus sur un cristal de 2 mm d'épaisseur correspondant à $y = 0.05$, traité antireflet à 900 nm sur les deux faces. Le cristal a alors été monté sur un support en cuivre, qui, associé à un système Peltier, permet de maintenir la température du cristal à 15°C.

Le dispositif expérimental des mesures laser, une cavité plan concave, est décrit dans la figure 21. Le laser de pompe est un laser saphir : titane accordable.

D'après les mesures d'absorption, nous avons vu que deux longueurs d'onde de pompe étaient envisageables : à 790 nm et 799 nm (*cf.* Fig. 15). Nous nous sommes ainsi placés à 790 nm car la transmission de notre miroir d'entrée y est meilleure. Compte tenu des sections efficaces d'absorption, le cristal est orienté perpendiculairement à l'axe \hat{e}' (polarisation σ).

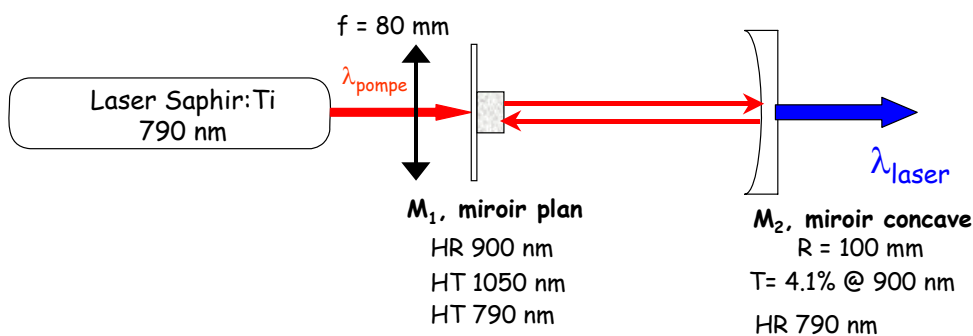


Fig. 21 –Schéma du dispositif expérimental.

Le faisceau laser incident est focalisé sur notre matrice laser à l'aide d'une lentille ($f = 80 \text{ mm}$), ce qui correspond à un diamètre de faisceau de l'ordre de 100 μm au point de focalisation. Ensuite, le miroir plan d'entrée transmet fortement à 790 nm et est hautement réflécheur à 900 nm. En sortie de ce milieu de résonance, un miroir concave est placé de façon à transmettre 4.1% de l'émission laser vers l'extérieur. De plus, ce miroir présente une faible réflectivité à 1050 nm ($< 60\%$) afin d'éviter toute oscillation laser de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Ce miroir est aussi fortement réflécheur à 790 nm pour permettre le recyclage de la pompe, *i.e.* augmenter l'absorption du cristal et favoriser l'inversion de population des niveaux tout au long du cristal. Cette précaution est essentielle car, comme nous l'avons vu, le niveau fondamental est peuplé thermiquement.

Ainsi, pour 1 W de puissance de pompe absorbée, 450 mW de puissance laser sont obtenus (Fig. 22), ce qui correspond à une efficacité laser de 58%.

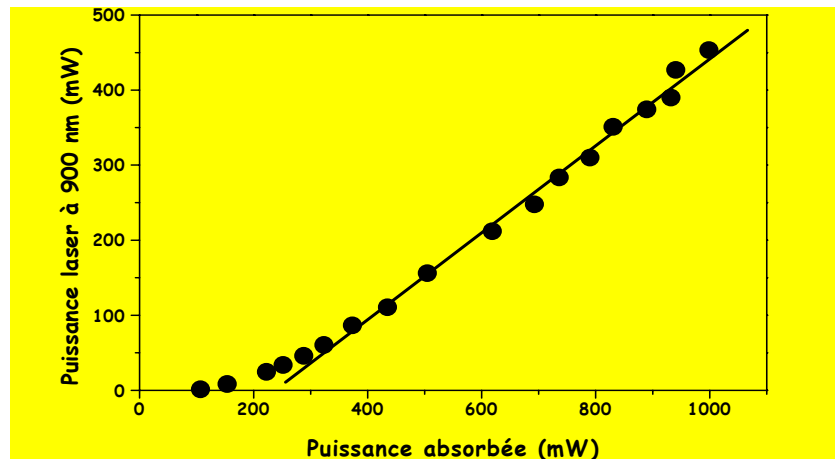


Fig. 22 – Test laser à 900 nm d'un cristal ASL : Nd avec $f = 80$ mm.

A notre connaissance, ces résultats sont les plus performants obtenus pour l'ensemble des matériaux laser dopés au néodyme à partir de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Pour preuve, l'efficacité d'un laser YAG à 946 nm pompé par diode est de l'ordre de 37%^[1] et celle d'un cristal GdVO₄ à 912 nm^[28] est de 24%.

L'émission laser se produit bien à 900 nm d'après le spectre d'émission (Fig. 23). De plus, la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption est relativement grande pour une matrice cristalline (de l'ordre de 4.4 nm). Cette propriété fait de l'ASL un bon candidat pour le pompage par diode.

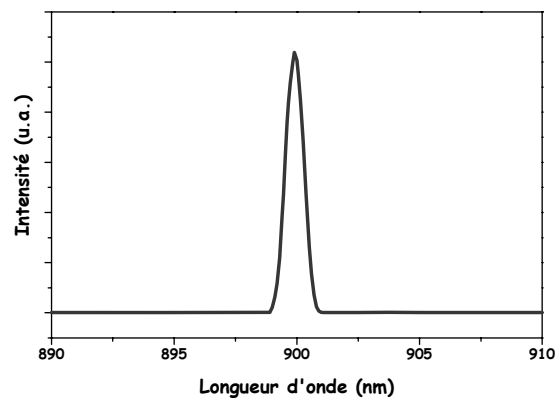


Fig. 23 – Spectre d'émission laser à 900 nm d'un cristal ASL : Nd.

b – Influence de la concentration en lanthane sur l'émission laser à 900 nm

Afin d'améliorer ces tests laser et en vue de mesures de doublage de fréquence intracavité, d'autres tests ont été mis en œuvre*. Nous nous sommes intéressés aux compositions Sr_{0.7}Nd_{0.05}La_{0.25}Mg_{0.3}Al_{11.7}O₁₉ et Sr_{0.6}Nd_{0.05}La_{0.35}Mg_{0.4}Al_{11.6}O₁₉. Le dispositif garde la même

* Merci à Johan Petit pour sa collaboration en cette fin de thèse.

configuration qu'auparavant, seul le miroir de sortie est modifié. Nous utilisons alors quatre miroirs de sortie possibles ($R = 100 \text{ mm}$, $AR@800 \text{ nm}$) transmettant 0.32%, 1.06%, 10.63% et 9.63% à 900 nm, respectivement.

Tests sur le cristal $\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.35}\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19}$

La figure 24 regroupe les différentes mesures laser réalisées sur le cristal $\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.35}\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19}$ en fonction de la transmission des miroirs de sortie, désignés par leurs appellations commerciales 1%, 2%, 5% et 10%. Les vraies transmissions à 900 nm sont celles citées plus haut (respectivement 0.32%, 1.06%, 10.63% et 9.63%).

D'après le tableau 8, nous constatons une augmentation de la puissance du seuil avec le taux de transmission du miroir de sortie. Parallèlement, l'efficacité laser croît. La puissance laser maximale, extraite à 900 nm, est de l'ordre de 197 mW pour 566 mW de puissance de pompe absorbée. Le rendement différentiel atteint alors 61 % (Fig. 24 et Tab. 8).

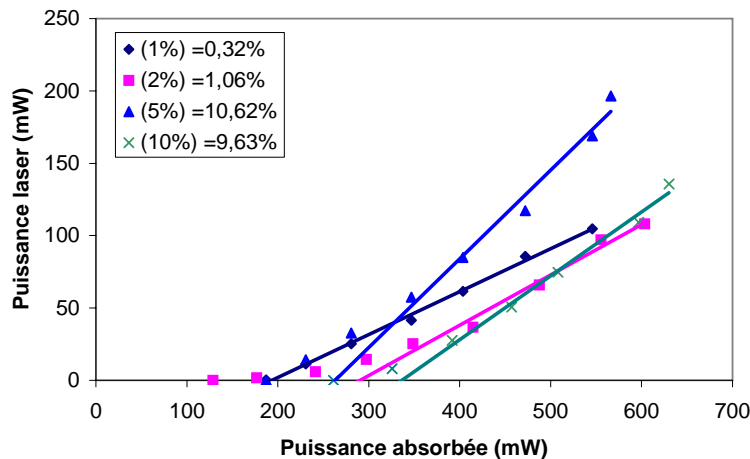


Fig. 24 – Test laser à 900 nm d'un cristal ASL : Nd.

Transmissions à 900 nm (%)	Puissance seuil à 900 nm (mW)	η à 900 nm (%)
0.32	194	30
1.06	291	35
9.63	337	44
10.63	263	61

Tab. 8 – Puissances laser seuil et rendements différentiels en fonction des transmissions du miroir de sortie à 900 nm du cristal $\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.35}\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19}$.

Tests laser sur le cristal $\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.25}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{19}$

La figure 25 regroupe les différentes mesures lasers réalisées sur le composé $\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.25}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{19}$ en fonction du taux de transmission des miroirs de sortie.

Nous n'observons pas une nette augmentation de la puissance de seuil avec le taux de transmission du miroir de sortie (Tab. 9). Cette tendance se retrouve aussi dans les efficacités laser. Nous n'avons pas pu expliquer ce comportement très particulier du matériau.

La puissance laser maximale à 900 nm est de 114 mW pour 391 mW de puissance de pompe absorbée.

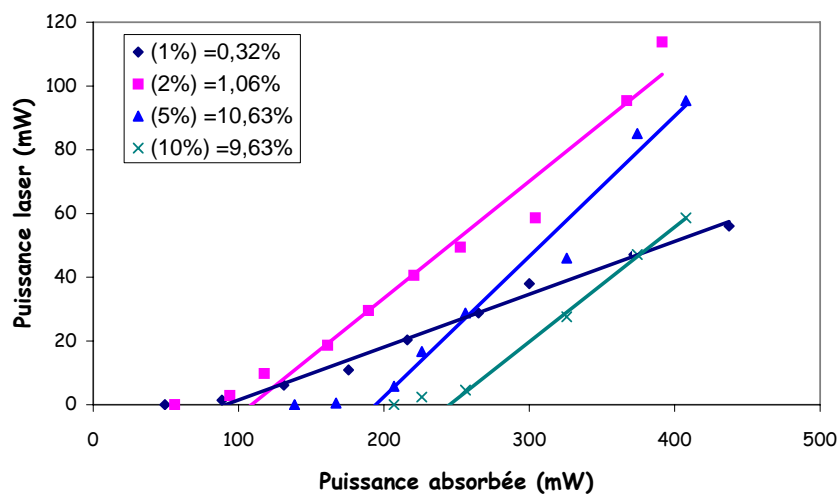


Fig. 25 – Test laser à 900 nm d'un cristal ASL : Nd.

Transmissions à 900 nm (%)	Puissance seuil à 900 nm (mW)	η à 900 nm (%)
0.32	91	17
1.06	109	37
9.63	245	36
10.63	194	44

Tab. 9 – Puissances laser seuil et rendements différentiels en fonction des transmissions du miroir de sortie à 900 nm d'un cristal $\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.25}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{19}$.

A teneur égale en néodyme égale, les fortes teneurs en lanthane semblent donc améliorer les rendements lasers de l'ASL : Nd^{3+} d'après l'ensemble de ces résultats.

4 - Etude comparative de doublage de fréquence intracavité à 900 nm

a - Etude des propriétés ONL des cristaux choisis

Nous avons montré au chapitre 3 que le cristal $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ permet *a priori* le **doublage de fréquence de type I en accord de phase non critique** suivant l'axe Z de l'émission laser à 900 nm d'un laser ASL dopé Nd^{3+} par la transition du niveau ${}^4F_{3/2}$ vers le niveau ${}^4I_{9/2}$. Nous avons tenté de **comparer son efficacité non linéaire à celles des cristaux YCOB et GdCOB** taillés pour ce même doublage.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les orientations des cristaux YCOB et GdCOB en choisissant l'orientation ayant le coefficient non linéaire effectif (d_{eff}) le plus élevé dans les plans principaux et hors plans principaux (Fig. 26 et 27).

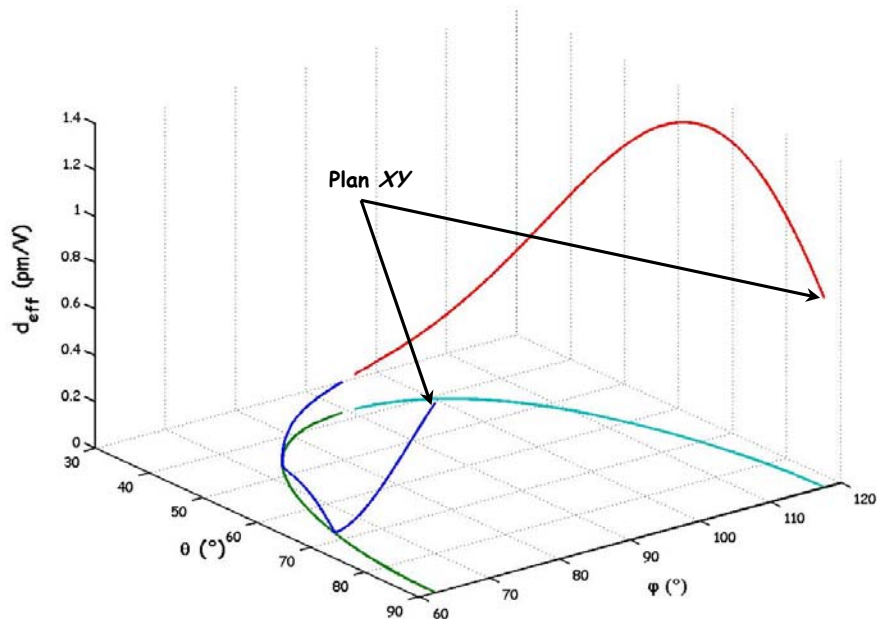


Fig. 26 – Coefficients non linéaires effectifs calculés en fonction de (θ, φ) et angles d'accord de phase pour le doublage de fréquence en type I d'un cristal GdCOB à 900 nm.

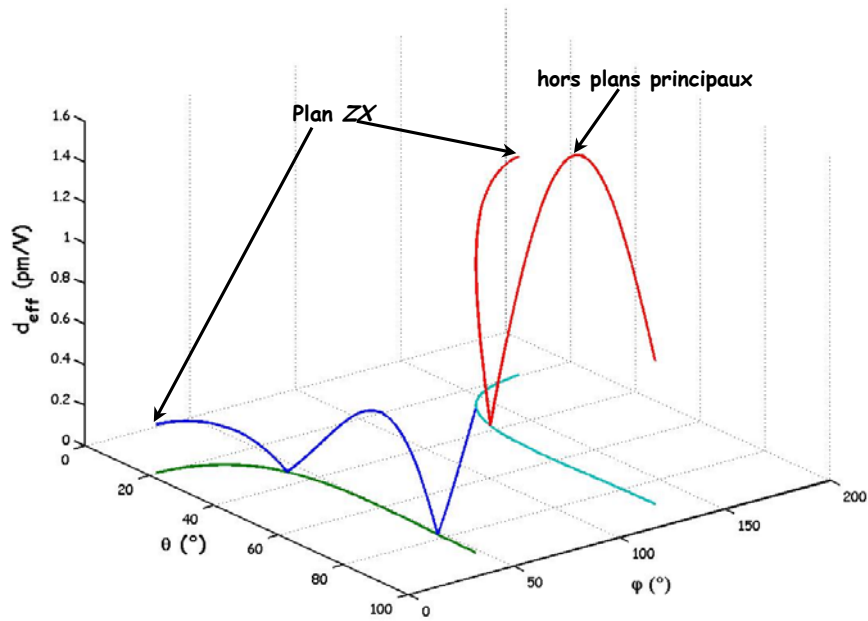


Fig. 27 – Coefficients non linéaires effectifs calculés en fonction de (θ, φ) et angles d'accord de phase pour le doublage de fréquence en type I d'un cristal YCOB à 900 nm.

Les configurations en type I les plus efficaces correspondent aux directions d'accord de phase ($\theta = 69^\circ$, $\varphi = 131.5^\circ$) pour les cristaux YCOB ($d_{eff} = 1.56 \text{ pm/V}$) et ($\theta = 70^\circ$, $\varphi = 115.5^\circ$) pour les composés GdCOB ($d_{eff} = 1.37 \text{ pm/V}$).

Nous avons alors choisi la meilleure de ces deux configurations hors plans principaux. Les deux autres configurations correspondent à des accords de phase critiques dans le plan XY pour GdCOB (Tab. 10) et dans le plan ZX pour YCOB (Tab. 10), dont les coefficients non linéaires effectifs sont respectivement de 0.82 et 1.08 pm/V .

Mesures d'acceptance angulaire en GSH type I

Les acceptances angulaires ont été mesurées pour la GSH en type I à 900 nm à l'aide du montage décrit au chapitre 3, Fig. 25. Les caractéristiques des trois cristaux taillés étudiés sont regroupées dans le tableau 10. La courbe enregistrée pour cristal $\text{Gd}_{0.56}\text{Y}_{0.44}\text{COB}$ en APNC suivant Z à 900 nm est reproduite sur la figure 28.

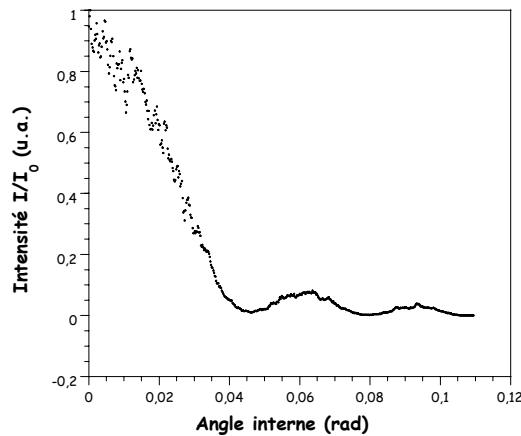


Fig. 28 – Courbe d'acceptance angulaire de la GSH en type I d'un cristal $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ en APNC suivant Z à 900 nm.

L'acceptance angulaire interne est de l'ordre de : $\Delta\theta.L \sim 6.8 \text{ mrad.cm}$ pour $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ (suivant Z). Cette valeur est comparable à celle d'une lame YCOB dans le plan YZ ou XY en type II, par exemple^[5].

Compte tenu des orientations de cristaux YCOB et GdCOB utilisés à 946 nm et à 930 nm, nous pouvons nous attendre à des acceptances angulaires de l'ordre de 1 à 2 mrad.cm pour les trois autres cristaux de cette étude comparative. Par conséquent, notre cristal $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ devrait présenter sans aucun doute les meilleures acceptances angulaires.

Matériaux	Configuration	d_{eff} (pm/V)	θ (°)	φ (°)	Acceptance Angulaire (mrad.cm)	Angle de double réfraction (°)
GdCOB	plan XY	0.81	90	117.7	$\Delta\varphi.L = ?$ (L = ? mm, n = 1.7097)	0.97
YCOB	plan ZX	1.08	19.6	180	$\Delta\theta.L = ?$ (L = ? mm, n = 1.7013)	1.21
YCOB	hors plans principaux	1.56	69	131.5	$\Delta\theta.L = ?$ (L = ? mm, n = 1.7110)	1.57
$Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$	APNC // Z	?	0	90	$\Delta\theta.L = 6.8$ (L = 0.125 mm, n = 1.7149)	0

Tab. 10 – Propriétés non linéaires des cristaux GdCOB, YCOB et $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ en doublage de fréquence en type I à 900 nm.

Les angles de double réfraction, dit "walk-off", ont été calculés pour les cristaux GdCOB et YCOB en utilisant la méthode décrite par F. Bréhart et B. Wyncke^[10]. Les indices alors utilisés pour l'accord de phase hors plans principaux sont :

- à 900 nm, $n = 1.7110$ (indice moyen) et $n_x = 1.6697$, $n_y = 1.7011$, $n_z = 1.7115$, les indices suivant les trois directions cristallographiques.

- à 473 nm, $n = 1.7404$ (indice moyen) et $n_x = 1.6963$, $n_y = 1.7301$, $n_z = 1.7409$, les indices suivant les trois axes diélectriques.

Nous n'avons malheureusement pas pu, pour des raisons de temps et de disponibilité de matériel, comparé tous les cristaux non linéaires entre eux et poursuivre cette étude comparative par des tests de doublage laser intracavité. Nous avons tout de même tenté des mesures sur le cristal $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ disponible de 5 mm de large en vain. Nos miroirs ne permettent pas de contenir suffisamment de puissance laser à 900 nm dans la cavité et par conséquent de générer le second harmonique à 450 nm.

A ce stade de notre étude des cristaux $Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$ de meilleure qualité seraient nécessaires car la qualité de la pièce testée n'est pas optimale. Les essais intracavité seront alors réalisables compte tenu des bons résultats obtenus au chapitre 3.

C- Conclusion du chapitre 4

Ce dernier chapitre présente les dernières caractérisations d'optique non linéaire et de génération du second harmonique en accord de phase non critique réalisées à 946 nm et 900 nm.

Nous avons pour cela exploré les propriétés du néodyme au sein des matrices laser YAG et ASL. Nous avons ainsi caractérisé succinctement l'émission laser correspondant à la transition entre les niveaux $^4F_{3/2}$ et $^4I_{9/2}$ du néodyme dans ces cristaux. Différents tests laser, en cavité résonnante plan-concave, ont été réalisés sur les deux matériaux en fonction de différents paramètres :

- dans le **cas du grenat YAG**, nous avons étudié l'effet laser **en fonction de la focalisation du faisceau de pompe** du dispositif utilisé afin d'optimiser le dispositif relatif à l'émission laser fondamentale.
- dans le **cas de l'aluminate ASL**, nous avons étudié l'effet laser **en fonction de la composition de la matrice** (teneur en lanthane) **et des taux de transmission des miroirs de sortie** employés.

Les meilleures puissances laser à **946 nm** du YAG sont obtenues pour la cavité équipée de la lentille de plus courte distance focale ($f = 80$ mm). Nous avons ainsi mesuré une puissance maximale **de 175 mW pour 750 mW de puissance de pompe absorbée**, soit une efficacité laser de **40%** pour un seuil d'oscillation laser de **345 mW**. Des tests de doublage de fréquence intracavité ont alors été mis en place pour comparer notre cristal $Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$ **en accord de phase non critique selon Z** aux cristaux orientés suivant des accords de phase critiques : $GdCOB$ dans le plan XY ($\varphi = 55.9^\circ$, $d_{eff} = 0.76$ pm/V) et $YCOB$, hors plans principaux ($\theta = 67.9^\circ$, $\varphi = 136.8^\circ$, $d_{eff} = 1.62$ pm/V).

Les premières *mesures d'acceptance angulaire* confirment l'avantage de l'APNC par rapport aux autres configurations. Nous avons évalué cette propriété à **9.3, 1.9 et 1.1 mrad.cm** pour **$Gd_{0.87}Y_{0.13}COB$, $GdCOB$ et $YCOB$** , respectivement. De plus, les *angles de double de réfraction* (walk-off) calculés respectifs pour ces cristaux sont **nuls, 1.08° et 1.57°**, ce qui certifie encore une fois de l'avantage de notre matrice. Par ailleurs, les premiers tests, que nous avons réalisés, démontrent eux aussi que l'efficacité de génération du second harmonique en type I est plus élevée dans notre configuration d'APNC (avec une meilleure qualité spatiale du faisceau) avec **31μW contre 22μW ($GdCOB$) et 26μW ($YCOB$) au maximum pour 750 mW de puissance de pompe absorbée**. Ces valeurs sont pourtant assez faibles, probablement dues à l'absence de réflexion à 473 nm sur le miroir d'entrée de la cavité. Tout porte à croire qu'en augmentant la taille du cristal, qu'en réalisant des traitements antireflets des cristaux non linéaires et en optimisant le dispositif laser, ces performances deviendront tout aussi intéressantes que celles obtenues par ailleurs avec d'autres dispositifs.

Dans le cas de l'ASL, l'effet laser à 900 nm a été démontré à travers différents tests, qui ont révélé que les cristaux $Sr_{0.7}Nd_{0.05}La_{0.25}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$ sont les meilleurs pour l'obtention de cet effet. Les premiers tests laser à **900 nm sur ASL** répertoriés ont abouti à **450 mW de puissance laser pour 1 W de puissance de pompe absorbée**, soit à une *efficacité laser de 58%* très supérieure à celle du YAG.

Les mesures d'acceptance angulaire d'un cristal **$Gd_{0.56}Y_{0.44}COB$** destiné au doublage à 900 nm selon **Z** en type I (de l'ordre de **7 mrad.cm**) ont encore une fois prouvées l'intérêt de l'utilisation de l'APNC. Malheureusement, le temps limité ne nous aura pas permis de tester le doublage de fréquence intracavité de ces matériaux. Cependant, les mesures effectuées au chapitre 3 laissent présumer de bonnes efficacités pour l'émission laser bleue à 450 nm. Des traitements antireflets seront déposés sur les différentes pièces taillées dans ce cristal afin d'achever cette étude comparative.

Références bibliographiques (chapitre 4)

- [1] M. Abraham, A. Bar-Lev, H. Epshtein, A. Goldring, Y. Zimmerman
"7.4 W cw output power of YAG : Nd³⁺ laser radiation at 946 nm and 500mW of 473 nm laser by extra cavity doubling using periodically poled KTP."
OSA Trends in Optics and Photonics **50**, 543-546 (2001)
- [2] B. G. Wybourne
"Spectroscopic properties of rare earths."
Interscience Publishers (John Wiley & Sons, Inc.) (1965)
- [3] R. C. Powell
"Physics of Solid – State Laser Materials."
Spring-Verlag, 294-337 (1998)
- [4] V. Lupei, G. Aka, D. Vivien
"Quasi-three-level laser emission at 946 nm in Nd : YAG under direct pump in the emitting level."
Technical Digest – Advanced solid state Lasers **WB16** (2002)
- [5] Frédéric Mougel
"Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) Ca₄TR(BO₃)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)
- [6] Nathalie Faure
"Nouveaux matériaux laser dopés néodyme adaptés au pompage par diodes."
Thèse de doctorat de l'université Joseph Fournier – Grenoble 1 (1995)
- [7] T. Kellner, F. Heine, G. Huber, C. Hönninger, B. Braun, F. Morier-Genoud, M. Moser, U. Keller
"Soliton mode-locked Nd:YAlO₃ laser at 930 nm."
J. Opt. Soc. Am. B. **15**(6), 1663-1666 (1998)
- [9] A. A. Kaminskii
"Laser crystals."
Springer-Verlag, New York (1981)
- [10] F. Brehat, B. Wyncke
"Calculation of double refraction walk-off angle along the phase matching direction in non linear biaxial crystals."
J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **22**, 1891-1898 (1989)
- [11] G. J. Dixon, Z. M. Zhang, R. S. F. Chang, N. Djeu
"Efficient bleu emission from an intracavity-doubled 946 nm Nd:YAG laser."
Optics Letters **13**, 137-139 (1988)
- [12] G. Hollemann, E. Peik, H. Walther
"Frequency-stabilized diode-pumped Nd:YAG laser at 946 nm with harmonics at 473 nm and 237 nm."
Optics Letters **19**, 192-194 (1994)
- [13] T. Planchon
"Développement de lasers solides émettant dans le bleu à partir d'un cristal de GdCOB."
DEA Optique et photonique de l'Université Pierre et Marie Curie ParisVI (2000)
- [14] P. Caro, J. Derouet
"La configuration 4f⁸ du néodyme en phase solide : influence de la structure et de la liaison chimique."
Bull. Soc. Chim. France **1**, 46-54 (1972)

- [15] E. Antic-Fidancev, M. Lemaire-Blaise, P. Caro
"The lanthanides nephelauxetic effect revisited."
New J. Chem. **11**, 467-472 (1987)
- [16] S. F. A. Kettle
"Physical inorganic Chemistry, a coordination chemistry approach."
Spektrum Academic Publishers, Oxford, UK, 163 (1996)
- [17] A. Kahn, A. M. Lejus, M. Madsac, J. Théry, D. Vivien, J. C. Bernier
"Preparation, structure, optical, and magnetic properties of lanthanide aluminate single crystals (LnMAL₁₁O₁₉)."
J. Appl. Phys. **52** (11), 6864 - (1981)
- [18] S. Alablanche, R. Collongues, J. Théry, D. Vivien, A. Minvielle, M. Leduc, R. Romero, C. Wyon
OSA TOPS – Advanced Solid State Lasers **13**, 231 - (1992)
- [19] Valérie Delacarte
"Cristallogénèse et étude spectroscopique de l'aluminate de strontium lanthane Sr_{1-x}La_xMg_xAl_{12-x}O₁₉ (ASL) dopé Nd, Cr, Nd-Cr ou Pr. Propriétés laser de l'ASL : Nd."
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (1994)
- [20] A. L. N. Stevels, A. D. M. Schrama De Pauw
J. Electrochem. Soc. **123**, 691 (1976)
- [21] S. Alablanche, A. Kahn-Harari, J. Théry, B. Viana, D. Vivien, J. Dexpert-Ghys, M. Faucher
"Structural and optical properties of calcium neodymium hexaaluminates single crystals, potential laser materials."
J. Solid State Chem. **98**, 105-120 (1992)
- [22] A. M. Lejus, F. Laville, J. Théry
Mat. Res. Bull. **23**, 913 (1988)
- [23] S. Alablanche
"L'ASN, aluminate de strontium néodyme, nouveau matériau laser de la famille des magnétoplombites. Cristallogénèse, étude structurale, propriétés optiques."
Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1991)
- [24] V. Delacarte, J. Théry, J. M. Bénitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon
"Neodymium doped strontium-lanthanum aluminate : crystal growth and laser properties under diode pumping."
OSA Proceeding on Advanced Solid State Lasers, Memphis, **24**, 123-126 (1995)
- [25] W. F. Krupke
IEEE J. Quant. Elect. **QE-7**, 153 (1971)
- [26] T. S. Lomheim, L. G. DeZhaser
J. Appl. Phys. **49**, 5517 (1978)
- [27] F. Hanson, D. Dick, H. R. Verdun, M. Kokta
"Optical properties and lasing of Nd : SrGdGa₃O₇."
J. Opt. Soc. Am. B **8** (8), 1668-1673 (1991)
- [28] N. Schmidt, E. Heumann, C. Czeranowsky, G. Huber, S. Kutovoi, Y. Zavartsev
"Continuous wave diode pumped Nd:GdVO₄ laser at 912 nm and intracavity doubling to the blue spectral range."
OSA Trends in Optics and Photonics **50**, 470-475 (2001)

Conclusion et perspectives

Nous avons recherché de nouveaux matériaux non linéaires pour la conception de microsystèmes *associant des cristaux non linéaires*, de la famille LnCOB ($\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$) *en accord de phase non critique* (i.e. suivant les axes principaux), *aux propriétés laser de systèmes communs dopés au néodyme*, émettant dans l'infrarouge et susceptibles de conduire après doublage de fréquence à une émission verte ou 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 des cristaux des oxoborates GdCOB et YCOB (propriétés thermiques, fenêtre de transparence), nous nous sommes intéressés à la faculté de ces matrices à générer des harmoniques du second et du troisième ordre, notamment à partir de fréquences fondamentales lasers usuelles. Cependant, ces matrices ne peuvent 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, de plus larges acceptances angulaires* 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 LnCOB permettaient une modification appréciable des indices de réfraction. En effet, la composition, à travers la taille et la densité électronique du cation substituant, influence sur la biréfringence optique moyenne des cristaux, qui témoigne de 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 donc comporté trois grandes étapes :

- 1- La recherche et la synthèse de nouvelles phases, suivant différents schémas de substitution proposés, préparées par réaction à l'état solide et caractérisées par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle.
- 2- La cristallogenèse (par fusion de zone et par tirage Czochralski) des matériaux préalablement sélectionnés,
- 3- La caractérisation des propriétés d'optique non linéaire de ces cristaux.

Les résultats les plus marquants peuvent être présentés comme suit :

- **Recherche et synthèse monocristalline de nouveaux composés**

La sélection des nouvelles matrices LnCOB s'est faite en privilégiant les *substitutions cationiques* correspondant aux *solutions solides* $M_{1-x}M'_x\text{COB}$, où *la biréfringence et les possibilités de conversion de fréquence pourraient être ajustées*.

Nous avons donc eu recours à plusieurs substitutions dans la matrice LnCOB :

- *en remplaçant le gadolinium ou l'yttrium par d'autres lanthanides dans la matrice LnCOB* et, pour éviter d'être rapidement limité dans nos choix, *en changeant significativement le numéro atomique du cation substituant*.

- en gardant l'objectif de recouvrir un large éventail de solutions solides afin d'explorer le plus grand nombre possible de longueurs d'onde laser accessibles à la conversion de fréquence, *la substitution de l'ion alcalino-terreux* a également été envisagée.

- au-delà de l'accord de phase non critique, *la substitution cationique peut être étendue aux ions possédant une paire d'électron libre* tels que le bismuth pour augmenter l'efficacité non linéaire des matériaux préparés.

A l'issue des synthèses puis de la cristallogénèse de l'ensemble des phases abordées au cours de ce manuscrit, nous avons montré que :

- *la substitution de l'ion alcalino-terreux* Ca^{2+} par celui du strontium est limitée à un taux de 10%. Ces ions influencent positivement l'efficacité non linéaire de la matrice GdCOB, malgré une très forte ségrégation du strontium lors de la croissance des cristaux pour les deux méthodes de cristallogénèse utilisées (four à image et Czochralski).

- *la substitution sur le site de la terre rare* présente plusieurs possibilités.

En introduisant le lanthane à la place du gadolinium, nous avons démontré que la solution solide $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$ était totale et que sa fusion était toujours congruente, bien que la cristallogénèse par tirage Czochralski de tels matériaux soit délicate.

Pour la première fois, nous avons *substitué le gadolinium par l'ion de transition du scandium, Sc^{3+}* . Nos essais montrent alors que ces composés sont à fusion congruente, dans leur ensemble. Par ailleurs, la limite de solubilité du scandium dans la phase GdCOB est comprise entre 40% et 60%. Pour la première fois, un cristal $\text{Gd}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{COB}$ a même été élaboré par la méthode Czochralski. Cependant, les travaux sur la substitution du gadolinium par le scandium sont à poursuivre en raison de certains problèmes de cristallogénèse qui restent à résoudre.

Dans le cas de la substitution du gadolinium par l'yttrium, la solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$ est totale. Néanmoins, lorsque le taux de substitution est trop important ($\sim 44\%$ d'ions Y^{3+}), ces matériaux semblent se décomposer à la fusion comme la phase YCOB. La faisabilité de la cristallogénèse des phases $Gd_{1-x}Y_xCOB$ (avec $x = 0.13, 0.16, 0.44, 0.72$) a pu être vérifiée pour tous les taux de substitution.

- *l'introduction de paires d'électrons libres* dans la structure compacte des oxoborates $LnCOB$ nous a conduit à l'élaboration des solutions solides $(Ca_{1-x}Pb_x)_4GdO(BO_3)_3$ et $Ln_{1-x}Bi_xCOB$ (avec $Ln = Gd$ ou Y). L'ensemble de ces essais s'est révélé très peu satisfaisant. Rapidement, la synthèse des composés $(Ca_{1-x}Pb_x)_4GdO(BO_3)_3$ a été abandonnée faute de résultats. Si cette première solution solide n'a pas eu de succès, la substitution du gadolinium par le bismuth semble être perturbée par l'effet de la paire d'électrons libres, en limitant notamment la solubilité du bismuth à 5% ou 10%. Les phases $Y_{1-x}Bi_xCOB$ semblent quant à elles exister avec une limite de solubilité du bismuth de 30%, tandis que leur comportement thermique est similaire à celui de la phase YCOB. Si la croissance cristalline des phases $Ln_{1-x}Bi_xCOB$ est relativement aisée, la cristallogénèse à partir de l'état fondu se heurte à un fort envol et à une ségrégation du bismuth, très problématiques. Ainsi, la croissance cristalline d'un monocristal $Gd_{0.95}Bi_{0.05}COB$ a montré que seule la moitié de la teneur en bismuth est entrée dans la composition souhaitée.

- *Identification et caractérisation de compositions destinées à l'accord de phase non critique*

Sur l'ensemble des monocristaux obtenus, la solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$ nous a permis en outre de développer et de valider une méthode prévisionnelle des compositions satisfaisant des conditions d'accord de phase non critique à une longueur d'onde spécifique.

Ainsi des cristaux $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$, pressentis pour la génération du troisième harmonique de l'émission laser d'un YAG : Nd à 1064 nm, ont été caractérisés. Leurs indices de réfraction, mesurés pour la première fois, ont permis la validation de cette méthode prévisionnelle. Plus précisément, nous avons identifié par cette méthode prévisionnelle que :

- la phase $Gd_{0.27}Y_{0.73}COB$ devrait conduire *au doublage de fréquence optimal en type II à 1064 nm suivant l'axe Y*,
- la composition $Gd_{0.26}Y_{0.74}COB$ devrait pouvoir entraîner *le triplage de fréquence optimal en type I à 1064 nm suivant Y*.

Dans le cas du cristal $Gd_{0.28}Y_{0.72}COB$, nous avons également pu calculer les angles accords de phase et les comparer avec un bon accord aux valeurs mesurées expérimentalement pour l'APNC.

- *Conversion de fréquence des émissions laser des cristaux YAG et ASL dopés Nd³⁺*

Parmi les compositions Gd_{1-x}Y_xCOB, nous avons cherché à développer les plus probantes qui associées à des cristaux YAG: Nd et ASL : Nd, émettant à 946 et 900 nm, dans le but de générer des faisceaux lasers bleus. Nous sommes donc intéressés aux cristaux doubleurs en type I **Gd_{0.87}Y_{0.13}COB** (// Z à 946 nm) et **Gd_{0.56}Y_{0.44}COB** (// Z à 900 nm). Nous avons pu montrer que les acceptances angulaires des cristaux ajustés à l'APNC (~7-9 mrad.cm) étaient nettement supérieures à celles des matrices GdCOB et YCOB (1-2 mrad.cm) orientées suivant des accords de phase "critiques" pour les mêmes applications.

Concernant le YAG : Nd³⁺ à 946 nm, les tests de génération du second harmonique de type I intracavité ont été réalisés sur le cristal **Gd_{0.87}Y_{0.13}COB**. Ces résultats ont été comparés aux performances des cristaux GdCOB et YCOB dans les mêmes conditions, mais en accord de phase critique. Nous avons pu alors montrer que nos cristaux élaborés puis taillés pour l'accord de phase non critique généraient un faisceau laser bleu ayant la meilleure qualité spatiale avec une efficacité supérieure à celle des cristaux GdCOB et YCOB étudiés.

Dans le cas de l'ASL, nous avons mis en évidence l'effet laser à 900 nm du néodyme, suivant la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, avec un rendement différentiel de 58%, nettement supérieure à celui du YAG. Ainsi, 450 mW de puissance laser ont été obtenus à partir de 1W de puissance de pompe absorbée. Le cristal **Gd_{0.56}Y_{0.44}COB** n'a malheureusement pas pu être testé en doublage intracavité afin de démontrer son efficacité non linéaire en APNC.

Perspectives

A l'issu de ce travail, certaines compositions ont été clairement identifiées, élaborées et taillées pour l'accord de phase non critique de la GSH. Cependant, plusieurs points restent à poursuivre

- *Synthèse et cristallogenèse des matériaux non linéaires*

La cristallogenèse reste à améliorer concernant notamment **les tirages de cristaux de (Ca_{1-x}Sr_x)₄GdO(BO₃)₃ (x ≤ 0.1), Gd_{1-x}La_xCOB (0 < x < 1) et Gd_{1-x}Sc_xCOB (en commençant par x = 0.05)**. En effet, ces trois solutions solides devraient offrir une modification appréciable des indices de réfraction de nos matériaux. Avec une meilleure qualité cristalline, la détermination des accords de phase (particulièrement en configuration non critique) serait possible.

De plus, *quelques légers ajustements en composition* sont possibles dans le cas de la solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$ pour les GSH en type I à 900 et 946 nm et en type II à 1064 nm, en raison de légers écarts constatés sur nos cristaux concernant la longueur d'onde "doublée" optimale. La GTH en type I et la GSH en type II à 1064 nm peuvent également être optimisées parmi les différentes compositions que nous avons étudiées ($Gd_{0,27}Y_{0,73}COB$ et $Gd_{0,26}Y_{0,74}COB$).

Plus largement, la caractérisation des propriétés non linéaires de la majorité de nos matériaux reste à compléter (efficacité non linéaire, d_{eff} , indices de réfraction, acceptances angulaires, *etc.*).

- ***Génération d'une émission laser bleue par doublage intracavité***

Les premiers essais d'émission à 473 nm à l'aide du système ***YAG-Gd_{0,87}Y_{0,13}COB*** sont à poursuivre en réalisant des traitements antireflet sur notre cristal $Gd_{0,87}Y_{0,13}COB$.

Enfin, les derniers tests intracavité à 900 nm sur le système ***ASL-Gd_{0,56}Y_{0,44}COB*** ou à 930 nm sur ***YAP-Gd_{0,84}Y_{0,16}COB*** (avec des traitements antireflet) sont en mesure d'être réalisés ainsi que l'étude comparative de ces cristaux non linéaires par rapport aux matrices GdCOB et YCOB.

Au-delà de ces caractérisations, l'application de nos résultats présente des perspectives intéressantes à l'aide de l'adhérence moléculaire entre les cristaux lasers et les cristaux non linéaires ($Gd_{0,87}Y_{0,13}COB||YAG:Nd$, $Gd_{0,56}Y_{0,44}COB||ASL:Nd$ et $Gd_{0,84}Y_{0,16}COB||YAP:Nd$). Quelques essais d'assemblages ont déjà été menés par R. Gaumé^[1] entre le YAG, suivant la direction [111] *i.e.* l'axe **3** de la maille cubique et YCOB, suivant l'axe **X** (noté YCOB||YAG). La faisabilité de tels systèmes a été démontrée (sans objectif de rendement) et en étudiant que les orientations relatives des cristaux.

Ces matériaux composites, obtenus à l'aide de soudages par diffusion, associés à des traitements de surfaces par dépôt de miroirs et de microlentilles seraient aisément pompés par diode pour former des microlasers bleus. Par ailleurs, quelques systèmes GdCOB||YAG:Cr:Nd ont déjà prouvé leur efficacité dans le vert avec des puissances de sortie qui n'ont pas à rougir des concurrents présents sur le marché.

En développant les matrices $Gd_{1-x}La_xCOB$ et en déterminant les indices du composé LaCOB, d'autres longueurs d'onde seraient accessibles notamment pour la génération du second harmonique en type I en APNC, restreint de 723 à 963 nm pour $Gd_{1-x}Y_xCOB$. En effet, J. J. Adams *et al.*^[2] ont démontré que l'accord de phase non critique des cristaux de lanthane se produit à 1047 nm suivant **Z**. Ainsi, les matrices laser dopées à l'ytterbium émettant autour de 1,0 μm et développées pour le pompage par diode autour de 980 nm, deviendraient être intéressantes pour la conception de systèmes tels que nous les avons présentés ici. Les avantages des lasers ytterbium (faible défaut quantique, raies

de transition plus larges, durée de vie de l'état excité plus longue, *etc.*) viendraient alors améliorer ces systèmes par la même occasion.

L'ensemble de ce travail aura permis de montrer que la famille des oxoborates non linéaires comporte une grande variété de compositions. 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 dans le bleu ou le vert de longueurs d'onde laser spécifiques. Ces matériaux devraient contribuer favorablement à la réalisation de systèmes microlasers compacts.

Références bibliographiques (conclusions et perspectives)

^[1] Romain Gaumé

"Relations structures-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et Caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion."

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI (2002)

^[2] J. J. Adams, C. A. Ebbers, K. I. Schaffers, S. A. Payne

"Type I frequency doubling at 1064 nm in $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LaCOB), $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB), and $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB)."

Proceeding on Advanced Solid State Laser 2001 Seattle **WC2-1**, 399-401 (2001)

Annexe 1 : Diagrammes de phases PbO-B₂O₃ et PbO-Gd₂O₃.

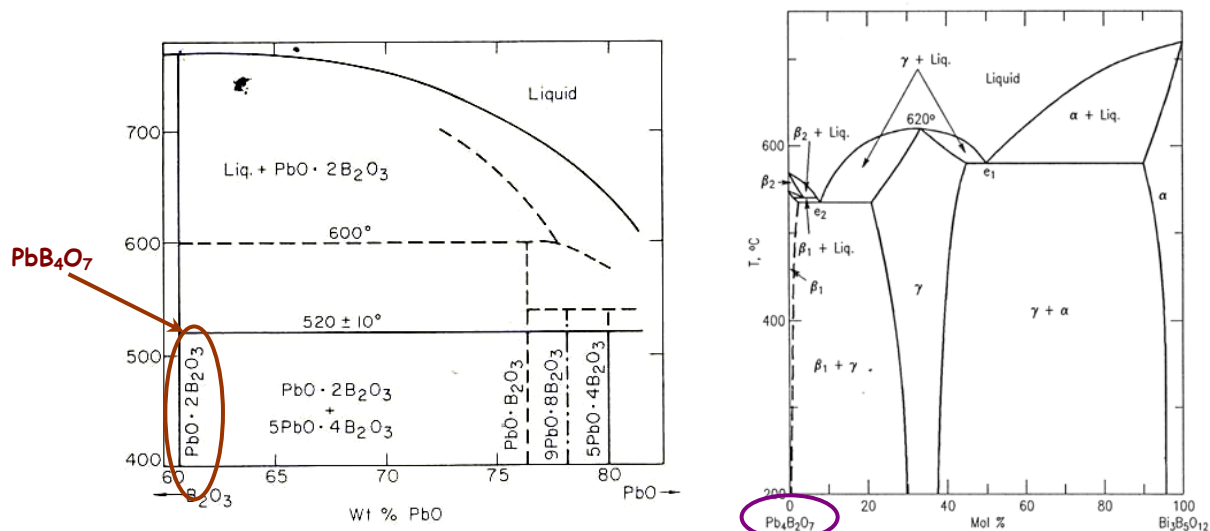


Fig. 1 – Diagramme de phase partiel du système PbO-B₂O₃^[1] et PbO-B₂O₃-Bi₂O₃^[2]

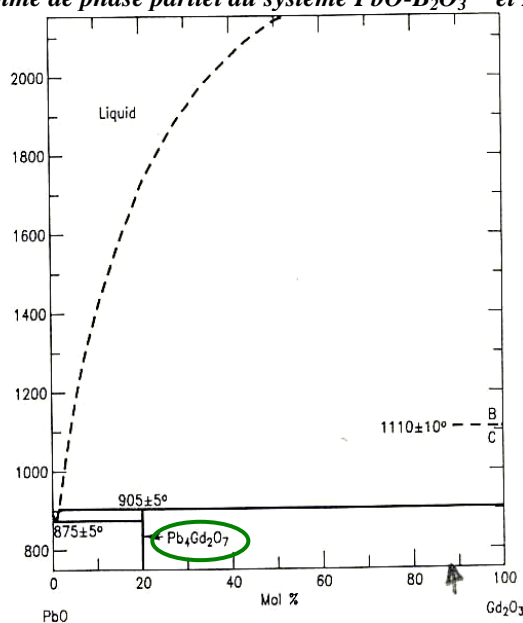


Fig. 2 – Diagramme de phase partiel du système PbO-Gd₂O₃^[2]

^[1] E. M. Levin, H. F. McMurdie
"Phase diagrams for ceramists."
The American Society, Inc. **Vol. III**, Fig. 4349 (1975)

^[2] A. E. Mchale, R. S. Roth
"Phase equilibria diagrams."
The American Society, Inc. **Vol. XII**, Fig. 10103 (1996)

^[2] R. S. Roth, J. R. Dennis, H. F. McMurdie
"Phase diagrams for ceramists."
The American Society, Inc. **Vol. VI**, Fig. 6421 (1987)

Annexe 2 : Diffraction des rayons X sur monocristal.

En collaboration^[1] avec le Département de chimie de l'Université d'Etat de l'Oregon, nous avons utilisé un diffractomètre AFC-6R Rigaku-Rotaflex avec une source anodique (molybdène, $\lambda_{K\alpha} = 0.71073\text{\AA}$) sur quelques cristaux. Cet appareil possède un goniomètre en rotation (Fig. 1). L'idéal est d'effectuer les mesures à partir d'un monocristal sphérique. Mais, nous nous sommes contentés de cristaux plats de 0.1 à 0.5 mm de côté montés sur une fibre de verre.

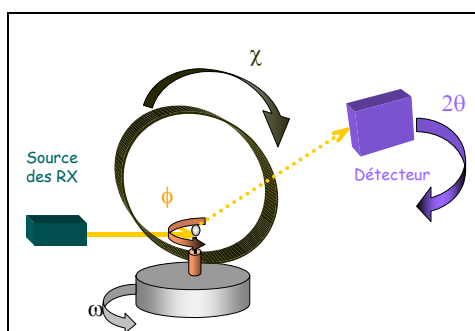


Fig. 1 – Schéma du goniomètre à source anodique tournante.

Une fois l'échantillon centré, un premier balayage localise vingt réflexions depuis l'espace réciproque. La qualité cristalline est alors brièvement vérifiée ainsi qu'une première indexation des pics obtenus en considérant quelques données (la composition chimique, les paramètres de maille, la symétrie attendus ou connus). Un premier affinement fixe les indices et les paramètres de maille du cristal étudié. Si celui-ci est mâclé, la maille trouvée ne sera pas primitive. Dans ce cas, le logiciel peut prendre en compte cette situation et résoudre ce "problème".

Les trois raies les plus intenses serviront de références pour l'acquisition des données finales.

A la suite de cet enregistrement, les réflexions pour lesquelles χ est proche de 90° sont listées. Leur intensités relatives sont alors déterminées par un balayage rapide pour établir une courbe empirique d'absorption. Un autre balayage des réflexions les plus intenses aux grand angles avec centrage et affinement augmente la précision de la mesure. Enfin, l'affinement aux moindres carrés des paramètres de la maille peut être contraint d'après la symétrie du cristal.

Le programme WINGX^[2] permettent la résolution de la maille (positions de atomes, sites occupés, distandes interatomiques, etc.). Cependant la source anodique utilisée n'est pas idéale pour certains de nos ions (Y, Bi, etc.). L'absorption du cristal nous contraignent par manque de temps à effectuer des corrections "théorique" à l'aide de l'application Diffabs.

^[1] **Contrat NSF – CNRS** entre le laboratoire et celui du Pr. Douglas Keszler avec la participation de son étudiante Jennifer Stone et le Pr. Alexandre Yokochi.

^[2] Logiciel gratuit proposé par Louis J. Farrugia utilisant notamant le progamme SHELX.

Annexe 3 : Evaluation de l'efficacité de doublage de fréquence par la méthode de Kurtz.

Le principe de la méthode de Kurtz réside en la comparaison des intensités détectées par transmission du second harmonique généré par un laser pulsé sur une faible épaisseur de produit pulvérulent et celles produite par une poudre de référence^[1].

Nous utilisons comme référence un monocristal de KDP (KH_2PO_4) broyé.

Cette méthode est très sensible aux conditions expérimentales (granulométrie, par exemple). Afin de maintenir des critères de comparaisons, nous testons chaque composé, broyé et tamisé (avec une granulométrie comprise entre 80 et 125 μm) dans des supports identiques (même ouverture, même épaisseur) tel que la quantité de matière soit semblable et occupe le même espace.

Ces conditions expérimentales imposent une orientation des microcristaux aléatoire. La taille de ces grains est suffisamment faible par rapport au faisceau laser qui les traverse pour obtenir une valeur moyenne de l'intensité de doublage de fréquence vis à vis de l'orientation de ces grains.

Notre montage diffère du montage de Kurtz car notre référence n'est pas comparée directement à nos échantillons (Fig. 1). Ainsi, le laser pulsé, commercialisé par la société BMI, utilisé émet un faisceau à 1064 nm (fréquence de pulse : 10Hz, durée d'impulsion < 10 ns, énergie incidente dans notre cas ~ 400mJ), issu de la transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ d'un cristal YAG dopé au néodyme. L'échantillon est placé devant deux filtres KG3 (fortement réfléchissants à 1064 nm et transmetteurs à 532 nm) et un filtre interférentiel centré à 532 nm. Le photomultiplicateur, alimenté sous haute tension (900V), détecte l'intensité transmise à 532 nm par l'échantillon, visualisée ensuite par un oscilloscope (Tektronix TDS420, 150MHz, 100ms/s).

Pour assurer la validation de nos mesures nous mesurons l'intensité du second harmonique issu du KDP avant et après celle du composé testé.

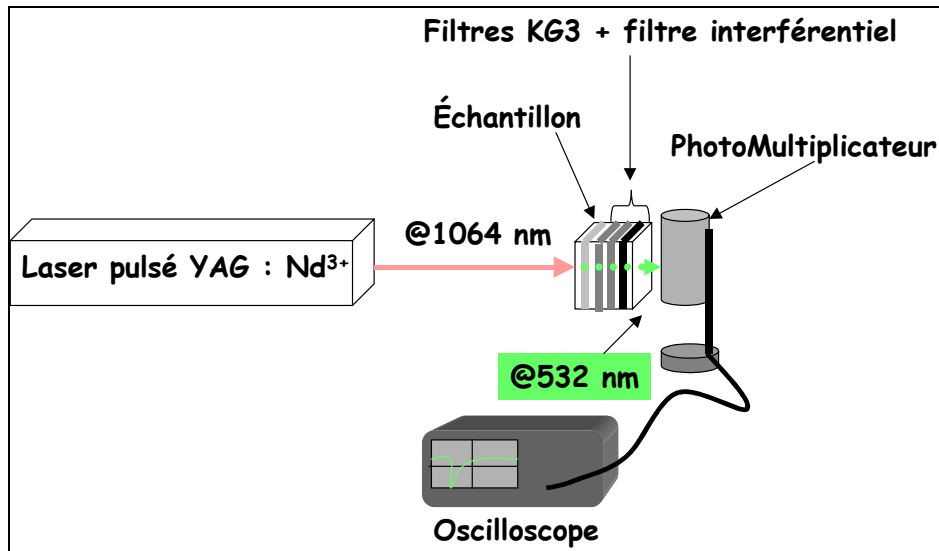


Fig. 1 – Montage expérimental.

^[1] S. K. Kurtz, T.T. Perry
"A powder technique for the evaluation of non linear optical material."
J. Appl. Phys. **39**(8), 3798-3813 (1968)

Annexe 4 : 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 5 : Détermination d'indice de réfraction par la méthode du minimum de déviation.

Lorsqu'un rayon lumineux traverse une surface de séparation entre deux milieux homogènes, les angles i_1 et i_2 par rapport à la normale de cette surface sont définis par :

$$N_1 \sin i_1 = N_2 \sin i_2. \quad (\text{Eq. 1})$$

où les indices absolus des deux milieux sont définis par N_1 et N_2 . L'indice relatif du milieu 2 par rapport au milieu 1 n'est autre que le rapport entre les deux indices, ce qui coïncide avec la relation suivante :

$$n_{2/1} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{\sin i_1}{\sin i_2}. \quad (\text{Eq. 2})$$

Généralement, le milieu 1 est l'air ($n_{\text{air}} = 1$). L'indice relatif est alors noté : n .

Cet indice augmente de plus en plus vite en passant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Les mesures sont effectuées par radiations de gaz excités électriquement. Pour caractériser la dispersion des indices en fonction de la longueur d'onde et la réfraction d'un matériau, plusieurs valeurs sont considérées : l'indice moyen dans l'air n_D pour la raie à $\lambda_D = 5893 \text{ \AA}$ du sodium et le pouvoir dispersif K , tels que :

$$K = \frac{1}{\nu} = \frac{n_F - n_c}{n_D - 1}, \quad (\text{loi de Descartes}) \quad (\text{Eq. 3})$$

avec la constringence ν , et les indices n_F et n_c à 4861 \AA et 6563 \AA l'hydrogène.

Cas des isotropes

- Dans les verres anciens, la constringence augmente lorsque l'indice n_D .
- Pour les crowns anciens à base de chaux, peu réfringents et peu dispersifs, $n_D = 1.52$ et $\nu = 60$.
- Pour les flints anciens à base de plomb, plus réfringents et plus dispersifs avec le même indice n_D que le crowns mais une constringence plus faible $\nu = 36$.

Cas des anisotropes (biréfringence)

Le coefficient d'absorption n'est plus un scalaire. Le moment induit \vec{p} dépend de l'orientation du cristal vis à vis du champ électrique excitateur \vec{E} , tels que :

$$\begin{cases} p_x = \alpha_x E_x \\ p_y = \alpha_y E_y \\ p_z = \alpha_z E_z \end{cases} \text{ lorsque le champ décrit une sphère et le moment induit une ellipse.}$$

L'orientation idéale est contenue dans le disque commun à ces deux figures.

Principe de la méthode

Dans un solide, la mesure d'angle de réfraction ne peut se faire dans ce seul milieu. La lumière incidente doit pouvoir émerger dans l'air.

La méthode nécessite que le matériau soit taillé sous forme de prisme que traversera une lumière monochromatique (Fig. 1).

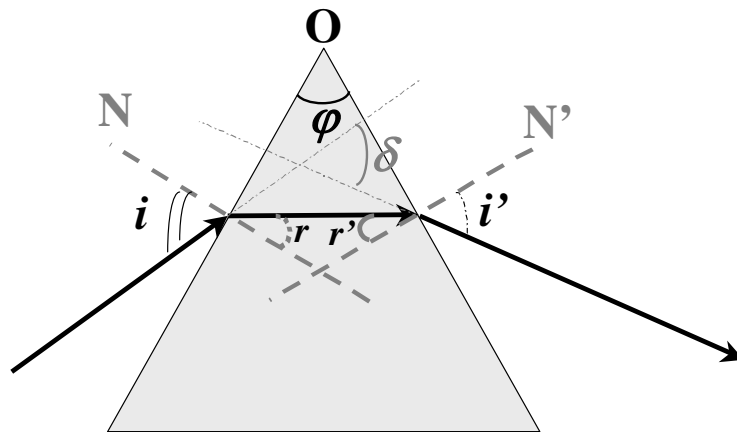


Fig. 1 – Principe de la méthode du minimum de déviation du prisme.

La loi de Descartes et quelques considérations géométriques conduisent rapidement aux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \sin i &= n \sin r & \text{et} & & \sin i' &= n \sin r' \\ r + r' &= \varphi \\ \delta &= i + i' - \varphi \end{aligned} \tag{Eq. 3}$$

Lorsque $i = i'$, $r = r' = \frac{\varphi}{2}$, on se place au minimum de déviation, δ_m .

En gardant cette position, les mesures des angles φ et δ_m à l'incertitude ε près permettent le calcul de l'indice du prisme, puisque :

$$n = \frac{\sin \frac{\varphi + \delta_m}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}} \text{ (voir la démonstration en annexe de la thèse de Frédéric Mougel^[1]).} \tag{Eq. 4}$$

Cette expérience est limité par les conditions d'émergence du faisceau :

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{\varepsilon}{2} \cot \frac{\varphi}{2} \quad \text{et} \quad \varphi < \varphi_l \quad (\text{Eq. 5})$$

Le prisme doit être taillé avec un angle de réfraction φ inférieur à sa valeur limite :

$$\varphi_l = 2 \arcsin \frac{1}{n} \quad (\text{Eq. 6})$$

L'incertitude sur la mesure est :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{2} (\Delta\varphi + \Delta\delta_m) \cotg \left(\frac{\varphi + \delta_m}{2} \right) - \frac{1}{2} \Delta\varphi \cotg \frac{\varphi}{2} \quad (\text{Eq. 7})$$

L'appareil de mesure est un goniomètre (Fig. 2) couplé à plusieurs lampes (Na, Hg, He, etc.) pour les mesures dans le visible ou des laser continus (He-Ne et saphir – titane pompé par un laser argon) ou le laser YAG : Nd pompé par lampe à décharge pour les mesures dans l'infrarouge et l'ultraviolet.

Fig. 2 – Appareil de mesure d'indices.

(La lumière est collimatée par K. L et P tournent autour de l'axe Δ en entraînant des alidades avec vernier pour des mesures d'angle de rotation précises. Une première mesure est effectuée au minimum de déviation en $L(L_1)$. Puis une seconde en tournant le prisme de 180° donne un deuxième minimum (L_2) tel que :

$$\delta_m = \frac{1}{2} |L_2 - L_1|. \text{ L'angle de réfraction est mesuré en utilisant la lampe au sodium.)}$$

Le faisceau incident est diffracté en deux rayons l'un perpendiculaire et l'autre parallèle. En polarisant la réponse les deux indices sont mesurés séparément.

Les biaxes LnCOB possèdent trois indices différents n_x , n_y et n_z . En mesurant deux indices à la fois, il nous faut deux prismes d'orientation différente (Fig. 3).

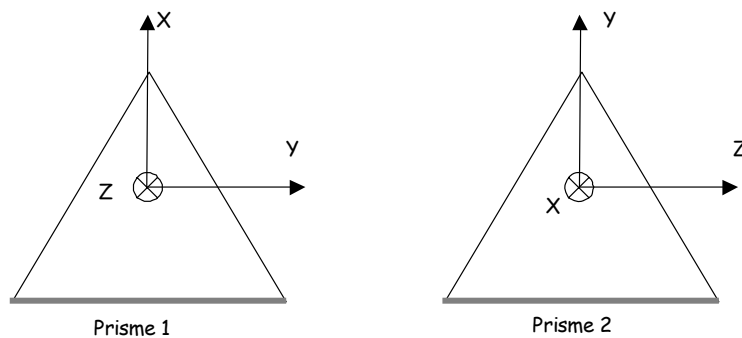


Fig. 3 – Orientation des prismes découplés pour les mesures d'indices.
(les faces représentée par un trait épai sont dépolies)

Pour premier prisme, la lumière se propagera suivant l'axe cristallographique Y . Les indices récupérés sont n_x et n_z . De la même manière le second prisme révèle n_x et n_y . n_x , mesuré deux fois nous guide sur la fiabilité et la reproductibilité de l'expérience.

L'angle du prisme est d'environ 60° , l'angle de réfraction limite estimé pour un indice moyen de 1.7 (déterminé par comparaison à l'aide de liquides d'indice) (Eq. 6).

^[1] Frédéric 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 Pierre et Marie Curie ParisVI (1999)

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

The calcium and rare earth oxoborates, $\text{Ca}_4\text{ReO}(\text{BO}_3)_3$ (Re = Gd, Y, La) :

Synthesis and investigations of new non-critical phase matching configurations for frequency conversion at specific laser wavelengths.

Summary

Visible and UV lasers are currently investigated for many applications as data storage, medicine, etc. Intracavity frequency doubling appears as a good solution. Thus, the non-linear family $\text{Ca}_4\text{REO}(\text{BO}_3)_3$ (RE = rare earth, RECOB) has shown a considerable interest to produce compact visible laser. In addition, it is possible to tune the compositions of RECOB by partial substitutions in order to achieve non-critical phase matching (NCPM). In the present work, various cationic substitutions have been studied in solid solutions as $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{COB}$ (for the first time), $\text{Re}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ (REe = Gd or Y) and $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ in order to investigate their crystal growth and adjust the NCPM wavelength by composition. The wavelength range is related to neodymium doped laser materials emitting on the ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{9/2}$ transition, for example Nd:YAP (YAlO_3) at 930 nm, Nd:YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) at 946 nm or Nd:ASL ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{19}$) at 900 nm.

We have also demonstrated that the compositions for NCPM can be determined from the refractive index of both lattices $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{COB}$ (M, M' = RE) with $x = 0$ or 1, using the Clausius-Mosotti relation.

Two new blue laser systems, constituted of a laser crystal and a non-linear crystal optimized for type-I NCPM second harmonic generation, were achieved : a 946 nm Nd:YAG laser with $\text{Gd}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{COB}$ and a 900 nm Nd:ASL laser with $\text{Gd}_{0.56}\text{Y}_{0.44}\text{COB}$.

Moreover, we have performed for the first time a CW laser action at 900 nm with Nd:ASL.

Key words :

Czochralski crystal growth, oxoborates, RECOB, visible solid state laser, non-critical phase matching, frequency conversion

Résumé

Actuellement, les lasers visibles et UV sont étudiés dans de nombreux domaines d'application (médecine, militaire, communication, *etc.*). Le doublage de fréquence intracavité à l'aide de cristaux non-linéaires apparaît comme une bonne solution pour générer de telles sources de lumière cohérente à partir de lasers solides usuels émettant dans l'IR. Dans ce cadre, la famille non linéaire $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = lanthanide, LnCOB) présente un intérêt grandissant pour la conception de systèmes lasers visibles compacts. De plus, ces offrent une grande flexibilité en terme de composition permettant d'envisager des substitutions partielles susceptibles de conduire à l'accord de phase non critique (APNC). Ainsi, nous nous sommes intéressés dans ce travail à diverses substitutions cationiques à travers les solutions solides telles que $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{COB}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{COB}$ (élaborée pour la première fois), $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{COB}$ (Ln = Gd ou Y) et $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ dans le but d'étudier leur cristallogénèse et d'ajuster la longueur d'onde en APNC en composition. La plage spectrale visée est directement reliée à l'émission laser issue de la transition ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{9/2}$ des matrices lasers dopées au néodyme, par exemple YAP:Nd (YAlO_3) à 930 nm, YAG:Nd ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) à 946 nm ou ASL:Nd ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{19}$) à 900 nm.

Nous avons également démontré que la composition destinée à l'APNC peut être déterminée en connaissant les indices de réfraction des matrices "mères" $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{COB}$ (M, M' = Ln) avec $x = 0$ ou 1 , en utilisant la loi de Clausius-Mosotti. Deux systèmes lasers bleus ont alors été choisis pour générer le second harmonique de type I en APNC: un cristal laser YAG:Nd associé au non-linéaire $\text{Gd}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{COB}$ à 946 nm, ou à 900 nm en utilisant l'ASL:Nd associé à un cristal $\text{Gd}_{0.56}\text{Y}_{0.44}\text{COB}$. Par ailleurs, nous avons obtenu pour la première fois l'effet laser à 900 nm du cristal ASL:Nd.

Mots clés :

Cristallogénèse, Czochralski, oxoborates, laser solide, accord de phase non critique, conversion de fréquence.