A crystal chemistry approach for high-power ytterbium doped solid-state lasers. Diffusion-bonded crystals and new crystalline hosts.

Romain Gaume

▶ **To cite this version:**

Romain Gaume. A crystal chemistry approach for high-power ytterbium doped solid-state lasers. Diffusion-bonded crystals and new crystalline hosts.. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2002. English. NNT : . pastel-00001100

HAL Id: pastel-00001100
https://pastel.hal.science/pastel-00001100

Submitted on 2 Mar 2005

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

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

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI

Spécialité : **PHYSIQUE & CHIMIE DES MATERIAUX**

Présentée par

M. Romain GAUME

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

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.

Soutenue le 15 Novembre 2002 devant le jury composé de :

D. Fournier	Présidente
J.-P. Pocholle	Rapporteur
G. Boulon	Rapporteur
F. Balembois	
L. Barraco	
B. Viana	

TABLES DES MATIERES

Introduction.....**1**

Chapitre 1 : Les lasers solides dopés à l'ytterbium : généralités et spécificités

1.1 Les matériaux dopés à l'ytterbium.....**5**
1.1.1 L'ion ytterbium Yb^{3+}
1.1.2 Solides dopés à l'ytterbium
1.2 Processus de transfert d'énergie.....**15**
1.2.1 Interaction des ions Yb^{3+} avec un champ électromagnétique
1.2.2 Interaction des ions Yb^{3+} avec un champ de phonons
1.3 Propriétés laser des solides dopés Yb^{3+}.....**26**
1.3.1 Lasers quasi-3-niveaux
1.3.2 Les matériaux laser dopés à l'ytterbium
1.3.3 Les limitations thermiques des lasers de puissance dopés à l'ytterbium
1.4 Conclusion.....**47**

Références bibliographiques

Chapitre 2 : Réalisation de cristaux laser composites

2.1 Réalisation de surfaces optiques.....**51**
2.1.1 Orientation cristalline est ébauchage
2.1.2 Surfaçage
2.2 Soudage par diffusion.....**74**
2.2.1 Adhérence moléculaire ou contact optique de cristaux
2.2.2 Traitement thermique
2.3 Résultats expérimentaux.....**81**
2.3.1 Cristaux soudés par diffusion
2.3.2 Dilatation thermique anisotrope
2.3.3 Caractérisation des cristaux soudés
2.4 Conclusion.....**87**

Références bibliographiques

Chapitre 3 : Amélioration des propriétés thermomécaniques d'un matériau laser : étude des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$

3.1 Introduction……..…….89
3.1.1 Présentation structurale du composé $Sr_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$
3.1.2 Comportement thermique du BOYS
3.1.3 Vers un renforcement de la structure du BOYS
3.2 Etude des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$……...…92
3.2.1 Méthodes de préparation et de caractérisation
3.2.2 Propriétés thermomécaniques
3.2.3 Propriétés optiques
3.3 Propriétés laser de $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$ 15 at.% …….107
3.4 Conclusion……109

Références bibliographiques

Chapitre 4 : Matériaux laser solides dopés à l'ytterbium pour la puissance

4.1 Propriétés thermiques et mécaniques de cristaux laser…….……111
4.1.1 Conductivité thermique
4.1.2 Propriétés thermiques et liaison chimique
4.2 Rigidité, expansion thermique et dureté……134
4.2.1 Origine de la rigidité
4.2.2 Origine de l'expansion thermique
4.2.3 Origine de la ténacité
4.3 Propriétés optiques des matrices laser solides…….…..140
4.3.1 Indice de réfraction d'une matrice cristalline
4.3.2 Variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde
4.3.3 Variation de l'indice de réfraction avec la température
4.4 Nouveaux matériaux……150
4.4.1 Choix des matériaux
4.4.2 Rappels structuraux
4.4.3 Synthèses et cristallogenèses
4.4.4 Propriétés optiques
3.4 Conclusion……..……..175

Références bibliographiques

Conclusion générale et Perspectives……...…….……179

Annexe A

Annexe B

Introduction Générale

La possibilité de concentrer un faisceau laser sur une petite tache de focalisation permet d'atteindre de très fortes densités de puissance. La plupart des domaines d'applications des lasers de puissance utilisent cette propriété pour engendrer des processus optiques non-linéaires, thermiques ou d'ionisation (conversion de fréquences optiques, fusion, vaporisation de matériaux, formation de plasmas, processus d'ablation, génération d'onde de pression, …).

Des techniques de traitement laser de matériaux en surface (processus thermiques, thermochimiques, d'alliage, marquage,…) ou en volume (soudage, découpage, perçage, …) se sont particulièrement développées ces dernières années. Dans le domaine médical, il est possible, en maîtrisant la durée du dépôt thermique par de brèves impulsions lasers, de couper certains tissus biologiques sans endommager les tissus voisins, de soigner les décollements de rétine [1], de vaporiser des lésions, de cautériser des vaisseaux sanguins, de percer des os et des dents…

Les lasers de puissance se rencontrent également dans des domaines scientifiques aussi variés que la physique fondamentale (projets VIRGO, LIGO,… pour la détection des ondes gravitationnelles, lasers NIF, MEGAJOULE, VULCAIN,… pour réaliser la fusion thermonucléaire contrôlée par confinement inertiel [2], procédé SILVA pour l'enrichissement isotopique de l'uranium, mesure de la distance Terre-Lune,…), la chimie (synthèse de matériaux à très haute température, détection de polluants dans l'atmosphère par LIDAR, spectroscopie ultra-rapide d'états de transition [A. Zewail, prix Nobel de Chimie 1999],…), la géologie (surveillance de mouvements tectoniques),…

Enfin, dans le domaine militaire, plusieurs applications reposent sur l'emploi de lasers de puissance (systèmes de guidage de missiles, d'avions de chasse et de satellites, éblouissement laser,…). Rappelons qu'en 1983 l'administration Reagan a financé un projet d'Initiative de Défense Stratégique (IDS) concernant un « bouclier technologique » qui devait permettre de détruire en vol des missiles ennemis. Ce plan a été réactivé récemment par G.W. Bush[1] (plan NMD).

Les lasers de puissance à l'état gazeux ont été très largement développés (CO_2, CO, excimères). Toutefois, ils sont particulièrement encombrants, présentent un caractère de dangerosité (lasers HF/DF, CO,…) et possèdent, pour la plupart, de faibles rendements de conversion lumineuse. Les lasers solides en revanche, ont l'avantage d'être plus compacts, plus robustes et plus simples d'emploi. Leur dimensionnement pour des projets d'envergure pose également moins de problèmes. Ainsi, depuis près de trente ans, les lasers solides dopés au néodyme sont-ils utilisés dans les grands projets de lasers de puissance.

Un des problèmes majeurs soulevés par la conception de lasers puissants, est la génération de chaleur au sein du milieu actif, simultanément à l'émission laser[2]. Cette chaleur, résultant essentiellement du défaut d'énergie entre les photons absorbés et les photons émis (défaut quantique), élève la température du milieu à gain. Les conséquences d'une telle élévation de température sont souvent délétères, voire désastreuses : distorsion des faisceaux due aux effets de biréfringence induite et de lentille thermique, diminution du rendement laser,…pour finir par la fracture des matériaux sous l'effet des contraintes thermiques.

L'utilisation d'un ion luminescent à faible défaut quantique et à fort rendement d'extraction laser est donc une condition *sine qua none* pour limiter le dépôt de chaleur dans le milieu à gain lors de son fonctionnement. A cet égard, l'ion ytterbium Yb^{3+} semble mieux adapté pour ce type d'applications que l'ion néodyme. Le défaut quantique de l'ion Yb^{3+} n'excède pas 10% (contre 20-25% pour Nd^{3+}) et, contrairement au néodyme, son diagramme des niveaux d'énergie, limité à deux multiplets, interdit les phénomènes d'absorption dans des états excités et ceux de relaxation croisée. D'autres avantages destinent également l'ion Yb^{3+} aux lasers solides de puissance : le temps de vie radiatif de son niveau excité est relativement long et permet *de facto* un stockage d'énergie plus important ; les largeurs

[1] Le *Daily telegraph* titrait le 1er mai 2001 : "*Bush pushes ahead with Star Wars laser shield*". *"[…] This would include devoting billions of dollars to developing missile-destroying lasers to be carried on aircraft and later, in a precise replication of the Star Wars plan, laser beams fired from satellites […]".*

[2] La définition d'un laser de puissance est très approximative et dépend souvent des applications et des milieux à gain. La frontière entre le régime des faibles puissances et des fortes puissances repose quelquefois sur l'apparition des phénomènes thermiques auxquels nous faisons allusions.

de raies des transitions radiatives sont aussi plus importantes que dans le néodyme, rendant le matériau moins sensible aux dérives éventuelles de la longueur d'onde de pompage.

Toutefois l'utilisation de l'ion ytterbium n'est pas sans inconvénient. Le niveau terminal de l'émission laser se situe dans le multiplet fondamental. La position en énergie de ce niveau n'excède pas quelques centaines de cm^{-1} : il est donc généralement peuplé thermiquement. Cela se traduit par une réabsorption de l'émission laser et conduit à un schéma de fonctionnement quasi-3-niveaux (les lasers au néodyme sont de type 4-niveaux). Le processus d'inversion de population et le rendement laser sont donc dépendants de la température.

La mise au point de lasers de puissance solides dopés à l'ytterbium nécessite également un pompage optique adapté, comprenons par là une conversion électrique/optique importante et une efficacité de pompage optimale[3]. Ces conditions sont réalisées avec le pompage par diode laser[4]. Le recouvrement spectral de l'émission des diodes et de l'absorption des matériaux pompés est très supérieur à celui que permet le pompage par lampe. Hélas, il y a une dizaine d'années encore, la courte durée de vie de ces diodes, leur faible luminance et leur fiabilité limitée ne permettaient pas de profiter de ces avantages et d'envisager la réalisation de lasers de forte puissance pompés par diode.

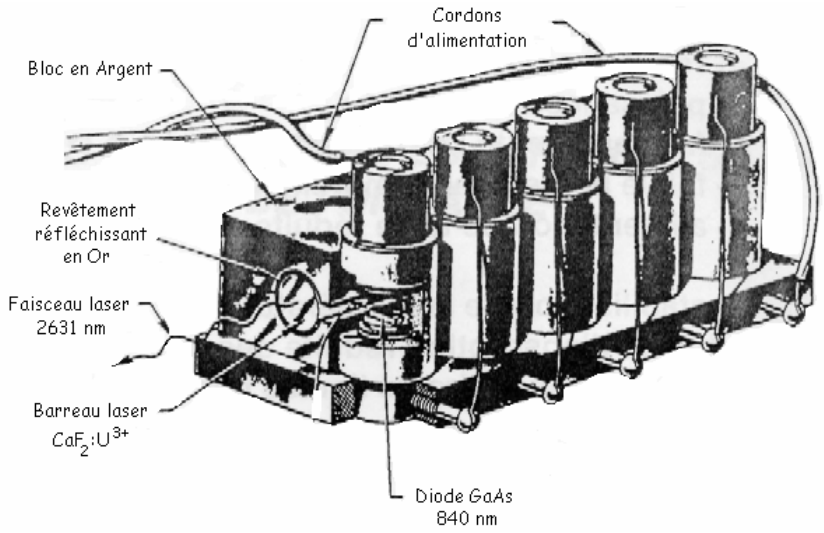


Figure 1. Premier laser solide pompé par diode : $CaF_2:U^{3+}$ [3].
On notera l'utilisation d'un bloc en argent pour refroidir le laser.

Deux ans après la mise au point de la première diode laser, R.J. Keyes et T.M. Quist développaient le premier laser solide pompé par diode (Figure 1). En quarante ans, les diodes laser ont gagné en compacité, en puissance, et en stabilité. L'allongement de leur durée de vie les a rendues assez performantes pour rivaliser avec les méthodes de pompage par lampes[5]. La mise au point, dans les années 90, des diodes InGaAs émettant à 980 nm, a permis d'envisager le pompage optique des matériaux dopés à l'ytterbium. Les diodes sont donc devenues tout naturellement des sources de pompage idéales pour la réalisation de lasers de plus en plus puissants.

Un grand nombre d'efforts a aussi été concentré sur la conception de nouvelles architectures de cavités optimisant les échanges thermiques et les configurations de pompage (pompage longitudinal, disques minces [4], [9], fibres laser [6], lasers zig-zag [7],…). Des puissances allant de quelques centaines de watts à plus d'un kilowatt ont par exemple été obtenues dans des cristaux de YAG :Yb^{3+} [5].

Enfin, un domaine très actif de la recherche s'est focalisé sur l'étude de nouvelles matrices hôtes pour l'ion ytterbium [8]. Un matériau laser doit notamment posséder, en plus de ses qualités spectroscopiques, des qualités de stabilité chimique et mécanique, ainsi que des qualités optiques et thermiques optimales. Toutes ces propriétés sont

[3] Nombre de photons absorbés par le milieu à gain ramené au nombre de photons émis par le système de pompage
[4] En 1963, R. Newman suggère de pomper des cristaux de $CaWO_4:Nd^{3+}$ par des diodes électroluminescentes en GaAs émettant à 808 nm [R. Newman, *J. Appl. Phys.*, **34**, 437 (1963)].
[5] On estime aujourd'hui que la durée de vie des diodes laser est environ dix fois plus élevée que celle des lampes.

dépendantes de la structure du matériau. Peu d'études prennent en compte l'ensemble de ces paramètres. Les exigences spécifiques des lasers de puissance, en terme de performances thermomécaniques, ont rapidement montré l'avantage des matériaux cristallins devant les matériaux amorphes (verres). Toutefois, l'élaboration des cristaux est plus délicate et plus longue que celle des verres en raison de leur point de fusion généralement élevé (>1000°C) et des faibles cinétiques de cristallisation.

Le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État Solide[6] (LCAES) a acquis un savoir-faire de réputation internationale dans le domaine de la croissance de monocristaux à hauts points de fusion en développant notamment différentes méthodes de cristallogenèse. Son expérience en spectroscopie des ions lanthanides et de transition a permis la découverte et l'étude de nouveaux matériaux laser (désignés par les acronymes suivants : LMA, GdCOB, ASL, CAS, BOYS,…). **Ce travail de thèse, qui concerne l'étude des problèmes thermiques dans les cristaux laser dopés à l'ytterbium**, a naturellement bénéficié de cet ensemble de compétences en science des matériaux. Celles-ci justifient en particulier la démarche que nous avons adoptée durant ce travail et que nous développons dans ce mémoire.

Nous sommes partis d'un constat simple : à ce jour, la littérature signale assez peu de matrices laser solides très favorables aux applications de puissance. Ainsi, après des dizaines d'années d'étude, les lasers à base de cristaux de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) sont-ils encore inégalés tant leurs performances laser dépassent celles des autres matériaux. A cela, plusieurs raisons sont connues qui toutes révèlent un bon compromis entre différents paramètres (propriétés spectroscopiques, thermiques, mécaniques et cristallogenèse favorables).

Quelques nouveaux matériaux laser développés récemment au LCAES ont déjà d'intéressantes applications en raison de leurs propriétés remarquables. Pour autant, ces cristaux ne sont pas adaptés à la puissance et ne font pas exception à la remarque précédente. Résoudre les problèmes thermiques posés par la montée en puissance dans des matériaux laser à applications spécifiques (accordables, doués de propriétés non-linéaires, …) est donc un enjeu auquel il est utile de s'attaquer. De ce point de vue, la conception des nouvelles architectures de cavités, auxquelles nous faisions allusion plus haut, offre souvent des solutions originales et efficaces. Mais il existe une autre alternative technologique tout à fait prometteuse et touchant de près la science des matériaux. Elle consiste à adjoindre, par soudage aux extrémités du cristal laser, un cristal non absorbant permettant de refroidir le cristal dopé au niveau de ses faces pompées (cristal composite).

On note par ailleurs, que peu d'études se sont spécifiquement tournées vers le développement de nouveaux matériaux dopés à l'ytterbium pour la puissance. Signalons toutefois, dans cette perspective, quelques exemples de travaux récents [9], [10]. Les investigations actuelles se contentent pour l'essentiel de reprendre des matériaux pour lesquels des études antérieures ont été réalisées pour le néodyme (apatites, grenats, tungstates, vanadates,…). Il semble donc judicieux de disposer d'outils prédictifs permettant d'orienter la recherche vers de nouveaux matériaux plus adaptés à l'émission de flux laser intenses.

L'articulation de ce mémoire suit par conséquent le cheminement que nous venons de donner :

Nous consacrons le premier chapitre à une revue des différentes propriétés spectroscopiques et laser des matériaux dopés à l'ytterbium en insistant sur les spécificités de ce dopant. Ce chapitre est complété par une annexe (annexe A) rassemblant les données cristallographiques, ainsi que certaines propriétés physiques et optiques des matrices dopées à l'ytterbium étudiées à ce jour. Nous avons choisi les propriétés dont nous avions besoin dans ce travail et nous sommes limités à celles pour lesquelles un nombre suffisant de valeurs était disponible dans la littérature. Cette première partie nous permet de discuter quelques notions importantes sur l'étude des matériaux laser pour la puissance (phénomènes de transferts d'énergie, rôle des impuretés, charge thermique, résistance thermomécanique,…) et d'introduire un facteur de mérite adapté à cette problématique.

Dans les deux chapitres qui suivent, nous nous intéressons aux matériaux à faible seuil de dommage et à propriétés laser « remarquables ». Le Chapitre 2 aborde la réalisation de cristaux soudés par diffusion. Nous y exposons en détail les différentes étapes allant du dégrossissage de monocristaux bruts d'élaboration au soudage de cristaux dopé et non-dopé. Nous passons en revue les phases d'orientation, de surfaçage (doucissage et polissage) des cristaux, d'adhésion moléculaire et de soudage proprement dit. Nous présentons alors les résultats que nous avons obtenus sur différents matériaux ainsi élaborés. Le Chapitre 3 traite un exemple concret d'amélioration des propriétés thermomécaniques d'un matériau, le $Sr_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ (BOYS :Yb^{3+}), par une modification de sa composition chimique.

[6] UMR 7574 du CNRS, 11rue P. et M. Curie 75231 Paris Cedex 05.

Enfin, nous consacrons la première partie du Chapitre 4 à la mise en place des relations struture-propriétés nécessaires à une recherche raisonnée de nouveaux matériaux laser de puissance. Ces diverses relations concernent la prévision des propriétés thermiques, mécaniques, optiques et thermo-optiques d'une matrice cristalline. Des mesures physiques de diffusivité et de conductivité thermique et la prise en compte de données de la littérature corroborent cette analyse. Six nouveaux matériaux dopés à l'ytterbium émergent notamment de ce travail. Leur étude spectroscopique clôt ce dernier chapitre.

AVERTISSEMENT AU LECTEUR :

Deux niveaux de lecture sont ponctuellement suggérés dans ce manuscrit par des encadrés ou des notes de bas de page. Le lecteur pourra s'y arrêter suivant l'intérêt qu'il porte aux éléments exposés. Dans l'annexe A, nous rappelons les formules chimiques des composés cités dans ce travail sous forme d'acronymes.

Références

[1] F.H. Loesel, "Ultrafast surgical lasers provide vision correction", *Laser Focus World*, **37**(1) 143-148 (2001).
[2] P. Norreys, "Physics with petawatt lasers", *Physics world*, **15**(9), 39-44 (2002).
[3] R.J.Keyes, T.M. Quist, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 50 (1964).
[4] A. Giesen, H. Hugel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch, H. Opower, "Scalable concept for diode pumped high-power solid-state lasers", *App. Phys. B,* **58**, 365-372 (1994).
[5] C. Stewen, M. Larionov, A. Giesen, K. Contag, *Trends in optics and photonics OSA*, Ed.H. Injeyan, U. Keller & C. Marshall, **34**, 35-42 (2000).
[6] A.A. Kaminskii, Crystalline lasers : physical processes and operating schemes, *CRC Press*, (1996)
[7] T.S. Rutherford, W.M. Tulloch, E.K. Gustafson, R.L. Byer, "Demonstration and power scaling of edge-pumped zig-zag slab lasers", *Trends in optics and photonics OSA*, Ed. H. Injeyan, U. Keller & C. Marshall, **34**, 16-20 (2000).
[8] L.D. De Loach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith and W.L. Kway, *IEEE J. Quant. Elect.,* **29**, 1179 (1993)
[9] V. Peters, K. Peterman, G. Huber, M. Larionov, J. Speiser, A. Giesen, "Growth of sesquioxides for high-power thin-disc-laser applications", *Trends in optics and photonics OSA*, Ed. M. E. Fermann & L.R. Marshall, **68**, 150-151 (2002).
[10] L. Laversenne, thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon I, (2002)

Chapitre 1

Les lasers solides dopés à l'ytterbium : généralités et spécificités

1.1 Les matériaux dopés à l'ytterbium 6
1.1.1 L'ion ytterbium Yb^{3+} 6
1.1.2 Solides dopés à l'ytterbium 9

1.2 Processus de transfert d'énergie 15
1.2.1 Interaction des ions Yb^{3+} avec un champ électromagnétique 15
1.2.2 Interaction des ions Yb^{3+} avec un champ de phonons 25

1.3 Propriétés laser des solides dopés Yb^{3+} 26
1.3.1 Laser quasi-3-niveaux 26
1.3.2 Les matériaux laser dopés à l'ytterbium 28
1.3.3 Les limitations thermiques des lasers de puissance dopés à l'Yb^{3+} 37

1.4 Conclusion 46

Après cette introduction générale, intéressons-nous d'un peu plus près à l'ion ytterbium Yb^{3+}. Comme nous l'avons dit, les avantages offerts par cet ion pour le développement de lasers de puissance sont liés à ses propriétés spectroscopiques assez singulières. Nous en rappelons brièvement les principales caractéristiques, avant de nous intéresser aux origines possibles des pertes énergétiques dans les lasers solides dopés à l'ytterbium.

Cette analyse nous conduira à évaluer les performances de ces milieux à gain. Nous n'entrons pas dans le détail de la modélisation des lasers quasi-3-niveaux, renvoyant le lecteur intéressé aux ouvrages généraux. L'objet qui nous anime est plutôt de savoir s'il est possible de comparer leurs performances en toute objectivité suivant la nature de la matrice hôte. Propriétés de l'ion dans son environnement cristallin, propriétés thermiques, optiques et mécaniques de la matrice cristalline sont autant de paramètres essentiels qu'il convient de prendre en compte dans de telles estimations. Il est également judicieux d'y associer l'aptitude à la croissance cristalline[1] quand on connaît les difficultés techniques liées à l'obtention de cristaux de grandes dimensions et de qualité optique irréprochable…

[1] En anglais : *growability*.

1.1 Les matériaux dopés à l'ytterbium

1.1.1 L'ion ytterbium Yb^{3+}

L'ion ytterbium[2] possède 67 électrons. Les états énergétiques de l'ion libre (c'est à dire isolé des interactions extérieures), satisfont à l'équation de Schrödinger $H\Psi=E\Psi$. Hélas, pour un tel système, la résolution complète de cette équation est impossible étant donné le trop grand nombre d'électrons. On la résout néanmoins en faisant l'approximation que les électrons périphériques (électrons 4f pour les terres rares) se déplacent indépendamment les uns des autres dans un champ central de symétrie sphérique créé par le noyau et les électrons situés sur les couches internes complètes. C'est l'approximation du champ central.

Dans cette approximation, le hamiltonien d'un ion libre de charge nucléaire Ze possédant N électrons périphériques s'écrit :

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \Delta_i-\sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i}+\sum_{i>j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}}+\sum_{i=1}^{N}\zeta(r_i)\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i \qquad \textbf{éq. 1.1}$$

Les indices i et j désignent les électrons, r_i la distance d'un électron au noyau et r_{ij} les distances inter-électroniques. Les termes sont rangés ici par importance décroissante. Les deux premiers termes représentent l'énergie de configuration. C'est la somme des énergies cinétiques et potentielles des électrons. Elle donne lieu à la définition du concept d'orbitale électronique[3]. La répartition des 67 électrons de l'ion Yb^{3+} dans l'ensemble des couches électroniques (constituées des orbitales $\Psi_{n,l,ml}$ à n et l constants) constitue la configuration électronique de l'ion. On la note :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^6\,\mathbf{4f^{13}}=[Xe]4f^{13}$$

La couche 4f est donc incomplète : il manque un électron. Les propriétés de cet unique électron célibataire dans la configuration 4f sont responsables des propriétés optiques de l'ion Yb^{3+}.

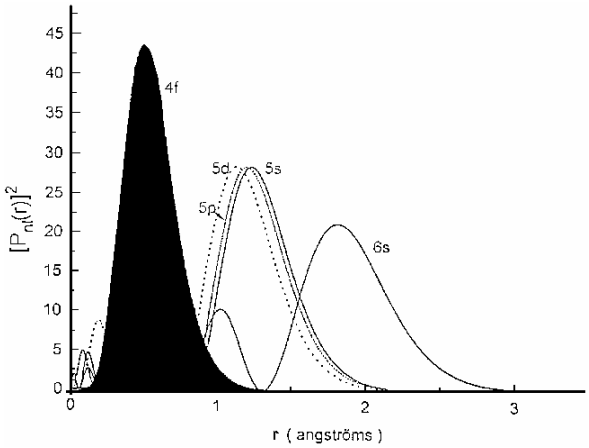


Figure 1. 1. Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.

[2] A moins d'une mention contraire, « l'ion ytterbium » signifie ici l'ion trivalent Yb^{3+}. Ce n'est pas le seul état de valence possible pour l'ytterbium puisque l'on rencontre aussi l'ion divalent Yb^{2+}. Cet ion, moins stable que le précédent, se rencontre toutefois dans certains cristaux, avant recuit, dont la croissance en atmosphère neutre ou réductrice a favorisé une réduction partielle de l'ion Yb^{3+}. Les cristaux présentent alors une forte coloration (bleue, jaune ou rouge) caractéristique d'une bande d'absorption interconfigurationnelle centrée autour de 620 nm et large de plusieurs dizaines de nanomètres. En effet, dans le cas des lanthanides divalents (Sm^{2+}, Eu^{2+}, Dy^{2+}, Tm^{2+}) les niveaux issus de la configuration $4f^{n-1}5d^1$ sont plus bas en énergie que dans les ions trivalents et sont distants d'environ ~15000 cm^{-1}.

[3] Chaque électron est, en plus de son nombre quantique de spin (±1/2), caractérisé par trois nombres quantiques : n le nombre quantique principal, l le nombre quantique orbital, et m_l le nombre quantique magnétique (qui ne peut prendre que 2l+1 valeurs entières entre –l et +l). Une spin-orbitale est la fonction d'onde $\Psi_{n,l,ml,ms}$ solution du hamiltonien restreint aux deux premiers termes de l'équation 1.1. On peut montrer qu'elle se décompose en une partie radiale, une partie angulaire, et une fonction de spin, toutes trois, fonctions des nombres quantiques précédents : $\Psi(r,\theta,\varphi)=R^l_n(r)\cdot Y^{ml}_l(\theta,\varphi)\cdot\sigma_{ms}$. Le nombre maximum d'électrons par orbitale est fixé par le principe d'exclusion de Pauli et vaut $2\cdot(2l+1)$.

Cette couche 4f présente également une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches 5s et 5p qui lui sont pourtant inférieures en énergie (**Figure 1. 1**). Ce confinement de l'orbitale 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures et, comme on le verra, du champ cristallin. Ce blindage électrostatique explique aussi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté.

Mais revenons au hamiltonien précédent. D'une manière générale, la répulsion électrostatique peut conduire à une levée partielle importante de la dégénérescence de la configuration. Mais dans le cas de l'ytterbium, la présence d'un seul électron non apparié ne justifie pas la prise en compte du terme de répulsion coulombienne (hamiltonien monoélectronique). Les niveaux d'énergie déterminés à ce stade de la décomposition du hamiltonien sont appelés les termes spectroscopiques ^{2S+1}L. L'ion Yb^{3+} se trouve alors dans un terme noté ^2F (L=3 et S=1/2), dégénéré (2S+1)(2L+1)=14 fois. Insistons sur le fait que cette particularité (également partagée par l'ion Ce^{3+} de configuration $4f^1$) est à l'origine du diagramme énergétique très simple de l'ion Yb^{3+} en comparaison de celui des autres lanthanides (**Figure 1. 2** et **Figure 1. 3**).

Dans le cas des éléments de numéros atomiques élevés, un fort couplage spin-orbite vient s'ajouter aux effets précédents. Cette interaction couple les moments orbital et de spin. Ceux-là ne sont alors plus indépendants et m_l et m_s ne sont plus des nombres quantiques adaptés. La description des états propres de l'ion nécessite l'emploi du moment cinétique total $\mathbf{J}=\Sigma\mathbf{l}_i+\Sigma\mathbf{s}_i$ résultant (couplage de Russel-Saunders). La norme de **J** est quantifiée et varie entre |L-S| et L+S par pas de un. La projection m_J de **J** est également quantifiée et prend 2J+1 valeurs. Sous l'effet du couplage spin-orbite, le terme ^2F de l'ion Yb^{3+} éclate en deux multiplets notés $^{2S+1}L_J$: $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$, dégénérés 2J+1 fois soit, respectivement, 8 et 6 fois. Le multiplet le moins énergétique est celui de J le plus élevé[4] et la différence d'énergie entre les deux multiplets est donnée par la « règle de l'intervalle » :

$$\Delta E=E_{J+1}-E_J=\lambda\cdot(J+1) \qquad \textbf{éq. 1.2}$$

La constante de couplage spin-orbite λ de l'ion Yb^{3+} vaut environ 2900 cm^{-1} [1], si bien que la séparation des deux multiplets est de $E_{7/2}-E_{5/2} \sim 2900\cdot 7/2=10150\ cm^{-1}$.

Enfin, nous avons considéré jusque là que la configuration 4f était suffisamment isolée des autres configurations et qu'elles ne s'influencent pas. En réalité, il faut aussi tenir compte des configurations avoisinantes, par exemple $4f^{12}\,5d^1$. Si la modification des niveaux d'énergie par cette correction est négligeable, nous allons voir que l'effet de cette interaction est cependant loin d'être anecdotique.

L'ordre de grandeur des hamiltoniens associés aux effets précédents est tel que chacun peut être considéré comme indépendant de ceux qui le suivent et comme perturbation de celui qui le précède.

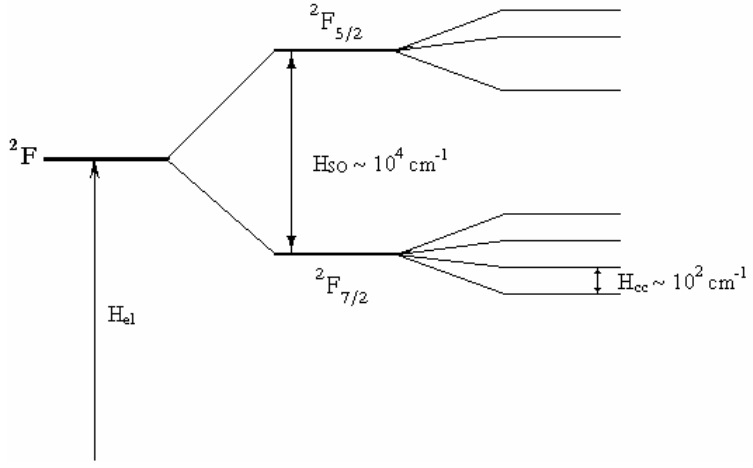


Figure 1. 2. Eclatement de la configuration $4f^{13}$ de l'ion Yb^{3+} sous l'effet des différents termes du Hamiltonien.
H_{el} : répulsion coulombienne ; H_{SO} : couplage spin-orbite ; H_{cc} : champ cristallin ;

[4] Cette règle prévaut dès que la couche électronique considérée est au moins à moitié remplie.

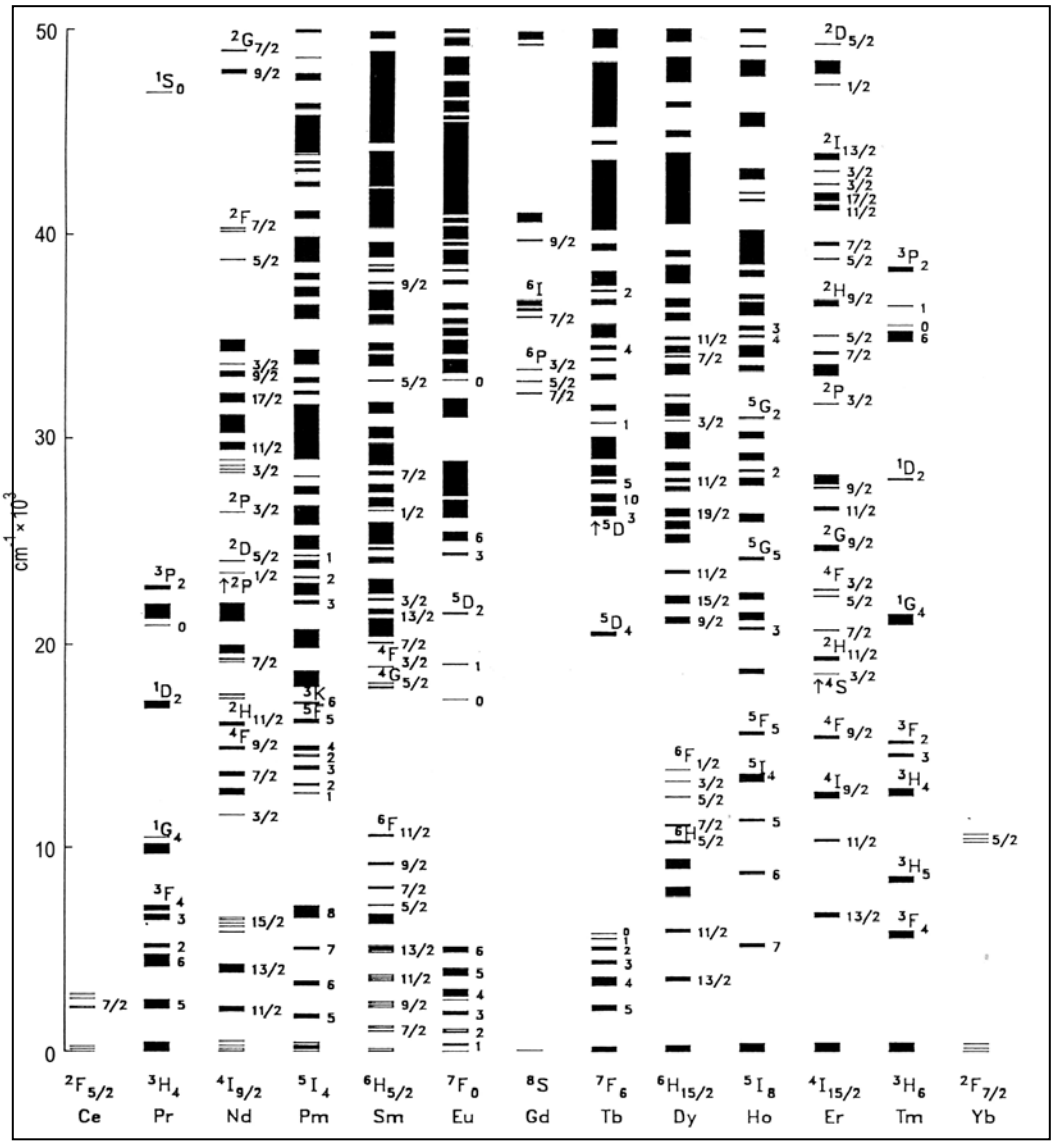


Figure 1. 3. Niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$ des ions lanthanides trivalents dans les chlorures. D'après [1].

1.1.2 Solides dopés à l'ytterbium

1.1.2.1 Le champ cristallin

Lorsque l'ion se trouve dans un solide, il est soumis de la part des ions qui l'entourent à un champ électrique interne appelé champ cristallin[5]. On tient compte de l'effet de ce champ en ajoutant à l'hamiltonien de l'ion libre un terme H_{cc}. Celui-ci lève partiellement[6] la dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ puisque la symétrie sphérique de l'ion libre est détruite (effet Stark[7]). Les multiplets sont décomposés en niveaux Stark doublement dégénérés (doublets de Kramers) en raison du caractère demi-entier de J. Ces niveaux sont séparés de quelques centaines de cm^{-1}. Dans ce cas, les fonctions propres et les valeurs propres obtenues pour l'ion libre sont approximativement conservées lorsque l'ion est inséré dans le cristal et H_{cc} est considéré comme une perturbation par rapport à l'hamiltonien de l'ion libre[8].

L'interaction entre les N électrons 4f et le champ cristallin s'écrit :

$$H_{cc} = -e\sum_{i=1}^{N} V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \qquad \textbf{éq. 1.3}$$

Chaque électron i de la couche 4f étant repéré par ses coordonnées sphériques r_i, θ_i, φ_i. Le potentiel V doit obéir à l'équation de Laplace :

$$\Delta V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = 0 \qquad \textbf{éq. 1.4}$$

et peut se décomposer sur la base des harmoniques sphériques Y_q^k (base de la représentation des orbitales atomiques) :

$$V = \sum_{k,q,i} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} B_q^k \cdot Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \qquad \textbf{éq. 1.5}$$

avec $-k \leq q \leq k$ et $k \leq 2l$ ($2l=6$ pour les lanthanides)

Les coefficients B_q^k dépendent de l'environnement immédiat de l'ion Yb^{3+} : ce sont les paramètres de champ cristallin. Ils quantifient, pour $k,q \neq 0$, la façon dont le potentiel créé autour de la terre rare s'éloigne d'une symétrie sphérique [2],[3].

Cette décomposition vectorielle du potentiel électrostatique permet alors d'estimer l'intensité de ce potentiel par la valeur de la norme :

$$N_v = \left[\sum_{k,q} \frac{4\pi}{2k+1} \left(B_q^k\right)^2 \right]^{1/2} \qquad \textbf{éq. 1.6}$$

Cette grandeur N_v caractérise donc la force du champ cristallin. A priori, l'effet de la force de champ ressentie par l'ion terre rare sur l'éclatement de ses niveaux d'énergie dépend des distances entre la terre rare et les ions oxygène situés dans la première sphère de coordination, de la symétrie du site de substitution de la terre rare et de la coordinence de ce site. Cependant, il est difficile de prévoir par la seule connaissance de la coordinence et de la symétrie du site d'accueil de la terre rare la force de champ cristallin. La seule corrélation simple est qu'à coordinence et symétrie égales, la force du champ augmente lorsque la distance terre rare – oxygène diminue.

On montre [4] que l'éclatement maximal en énergie des multiplets $^{2S+1}L_J$ est proportionnel à N_v. Dans le cas des multiplets fondamentaux de l'ytterbium et du néodyme :

---

[5] Cela vaut également dans les solides amorphes (verres), mais l'usage a consacré cette expression !

[6] Seule l'application simultanée d'un champ électrique et magnétique lève totalement la dégénérescence des termes spectroscopiques d'un atome ou d'un ion de spin demi-entier.

[7] Johannes Stark, physicien allemand (1874-1957). Il étudia la conductivité électrique des gaz, découvrit l'effet Doppler des rayons canaux et le dédoublement des raies du spectre d'émission d'un atome placé dans un champ électrique (effet « Stark »). Il fut l'un des premiers à défendre la théorie de la relativité d'Einstein et l'hypothèse des quanta de Planck. Par la suite, Stark changea de position et les attaqua violemment ! (Prix Nobel de physique, 1919).

[8] Ceci n'est pas vrai du tout pour les éléments de transition, où l'importance de H_{cc} est supérieure à celle du couplage spin-orbite.

$$\Delta E(^2F_{7/2}) = 0{,}245 \cdot N_v \text{ et } \Delta E(^4I_{9/2}) = 0{,}147 \cdot N_v \qquad \textbf{éq. 1.7}$$

A première vue, l'ytterbium semble plus sensible que le néodyme à l'effet du champ cristallin. Mais pour une matrice donnée, la force de champ cristallin n'est pas identique d'un lanthanide à l'autre en raison de la contraction lanthanidique. Dans une étude récente, F. Auzel [4] a montré que, quelles que soient les matrices cristallines, l'évolution de N_v par rapport au nombre d'électrons de la couche 4f est linéaire et qu'il est possible, pour une même matrice hôte, d'exprimer entre elles les forces de champ cristallin de deux ions lanthanides. En particulier :

$$N_v(Nd^{3+}) = 0{,}88 \cdot N_v(Yb^{3+}) \qquad \textbf{éq. 1.8}$$

Ce jeu de relations permet de prévoir, par exemple, quel est l'éclatement du multiplet fondamental de l'ytterbium dans une matrice cristalline, à partir de l'étude du même matériau dopé au néodyme. Ce caractère prédictif prend tout son sens quand on sait que bon nombre d'études ont été menées sur des matériaux activés au néodyme avant que le dopage à l'ytterbium ne leur donne une nouvelle jeunesse. Cet outil est également utile dans l'attribution des niveaux d'énergie électroniques.

Au premier ordre, la séparation énergétique des barycentres des deux multiplets est déterminée, comme nous l'avons vu, par le couplage spin-orbite[9]. Il s'ensuit que, quelles que soient les matrices cristallines, la position du barycentre du multiplet vérifie :

$$B(^{2S+1}L_J) = B(^{2S+1}L_{J+1}) + \lambda \cdot (J+1) \qquad \textbf{éq. 1.9}$$

La position en énergie du barycentre du multiplet $^{2S+1}L_J$ est déterminée par la position du terme ^{2S+1}L donc par les répulsions inter-électroniques[10]. Celles-ci sont fonction de la matrice hôte. On montre alors que, pour un même état de spin et de valence, la position en énergie du barycentre d'un ion dépend de la covalence de la liaison ion-ligand, et de la polarisabilité des ligands[11]. La validité d'une telle approche a été démontrée avec succès par E. Antic-Fidancev sur Nd^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+} [5], et P.H. Haumesser *et al.* sur Yb^{3+} [6] (**Figure 1. 4**).

Nous utiliserons en particulier cet outil dans le chapitre 4 de ce mémoire.

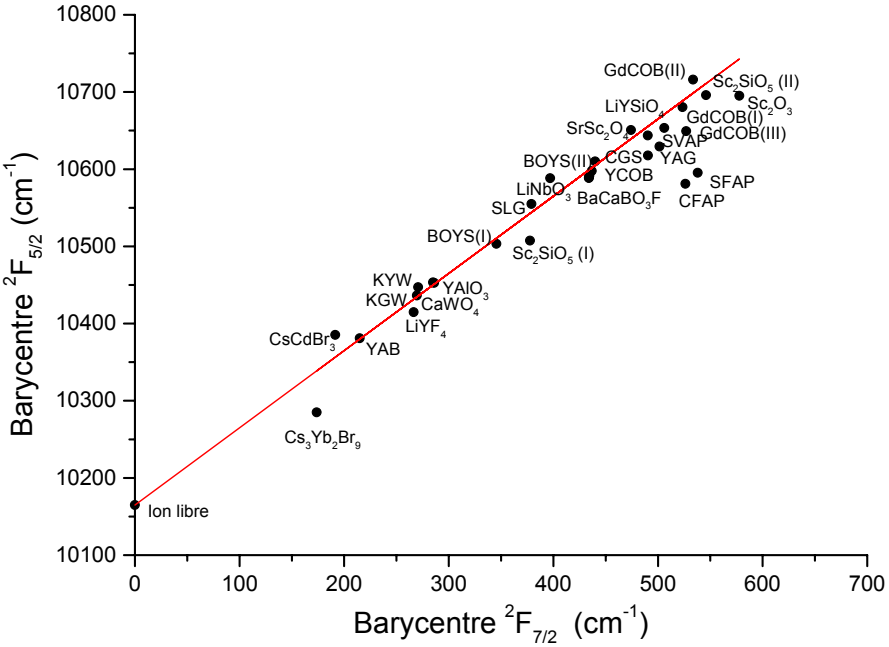


Figure 1. 4. Diagramme des barycentres. D'après [6]

[9] Pour les lanthanides, la constante de couplage spin-orbite ne dépend pratiquement pas de la nature de la matrice cristalline. Mais on prévoit que, sous l'effet du champ cristallin, les états issus des multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$, peuvent se mélanger très légèrement au second ordre (J-mixing). Cela étant dit, la différence d'énergie importante entre ces deux multiplets rend ce mélange très faible.
[10] Ce déplacement énergétique propre à chaque ion est paramétré par le jeu de coefficients de Racah de l'ion libre.
[11] Cet effet est plus connu sous le nom d'effet néphélauxétique.

1.1.2.2 Calcul de champ cristallin

Différents modèles théoriques ont été développés pour calculer a priori les paramètres de champ cristallin B_q^k et en déduire les fonctions d'ondes d'un ion dopant et leurs énergies. Nous ne présentons ici que la méthode de calcul semi-empirique développée par O.L. Malta [8] et appelée modèle de recouvrement simple [12] (SOM). C'est cette méthode que nous avons utilisée dans l'étude de nouveaux matériaux dopés à l'ytterbium et dont nous donnerons les résultats au chapitre 4. Dans le modèle SOM, les paramètres de champ cristallin sont calculés à partir des données cristallographiques[13] en considérant la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion Yb^{3+} et la position des premiers voisins (ions oxygène dans notre cas). Le champ cristallin subi par l'ion Yb^{3+} est assimilé à un potentiel électrostatique produit par une distribution de charges ponctuelles effectives q_i situées dans sa première sphère de coordination. Dans le cas où il n'y a qu'un seul type de ligands, les paramètres de champ cristallin B_q^k s'écrivent :

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j \left(\frac{2}{1+\rho_j} \right)^{k+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Y_q^k(R_j, \theta_j, \varphi_j)}{R_j^{k+1}} \quad \textbf{éq. 1.10}$$

où ρ_j est un paramètre caractérisant le recouvrement des orbitales 4f de la terre rare et 2p de l'oxygène du $j^{ième}$ ligand (situé dans la première sphère de coordination), et g_j représente le facteur de charge du ligand j. ρ_j s'exprime en fonction de la distance Yb^{3+}— ligand (R_j) et de la plus courte de ces distances R_0.

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n \quad \textbf{éq. 1.11}$$

Ainsi, contrairement à d'autres modèles purement électrostatiques (tel PCEM[14]), le modèle SOM prend en compte la nature de la liaison chimique au travers d'un paramètre de covalence ρ_j. Notons toutefois une insuffisance majeure de SOM sur les modèles électrostatiques : seules les interactions électrostatiques des premiers voisins sont prises en compte, de sorte qu'en pratique, la signification physique de ρ_j n'est pas toujours évidente. $\langle r^k \rangle$ correspond aux intégrales radiales tabulées pour l'ion luminescent considéré [9]. Il a été établi, sur des arguments expérimentaux, que la valeur de l'exposant n était fixée à 3.5 [10].

Concernant le facteur de charge g_j, beaucoup de simulations ont été menées en considérant une charge effective moyenne identique pour tous les ligands de même nature et souvent inférieure en valeur absolue à la valence de ces ligands, pour des raisons de covalence. La plupart de ces travaux s'accordent pour attribuer une charge effective q_0 de l'ordre de –1 (comprise généralement entre –0.7 et –1.3) pour l'oxygène. **Toutefois, nous verrons au chapitre 4, qu'il est possible d'améliorer la définition de ces charges effectives et de mieux tenir compte de la nature éventuellement distordue du site de substitution.**

Dans ce modèle de calcul semi-empirique, il n'y a donc que deux paramètres ajustables : le recouvrement ρ_0, qui est typiquement de l'ordre de 0.05 [10] pour les terres rares, et la valeur de la charge effective q_0.

[12] En anglais : *Simple Overlap Model* (SOM).
[13] On entend par-là : la symétrie de réseau, les paramètres de maille, et les positions des atomes dans la maille.
[14] En anglais : *Point Charge Electrostatic Model.*

1.1.2.3 Le dopage à l'ytterbium

Le rayon ionique de l'ion ytterbium Yb^{3+} dépend de la coordinence du site cristallographique qu'il occupe[15] (**Tableau 1. 1**).

Coordinence	Rayon ionique (Å)	Exemples
VI	0.868	Scheelites, sesquioxydes RE_2O_3 cubiques,…
VII	0.925	Un des deux sites dans les apatites et dans Y_2SiO_5,…
VIII	0.985	Grenats, gelhénite,...
IX	1.042	Sesquioxydes RE_2O_3 hexagonaux (La_2O_3,…)

Tableau 1. 1. Rayons ioniques et coordinences de l'ion Yb^{3+} rencontrés dans quelques matériaux laser connus. Les rayons ioniques sont donnés d'après [11].

Nous allons voir que cette diversité dans la nature de l'environnement immédiat de l'ytterbium offre de multiples possibilités de substitutions au sein d'une structure cristalline (cf. encadré page suivante). Le respect du rayon ionique et de la charge locale oblige l'ytterbium à venir en substitution d'ions de tailles voisines, trivalents ou divalents (avec, dans ce cas, une compensation de charge locale). En pratique, la substitution d'ions de valence supérieure à +3 n'est guère envisageable — sauf éventuellement pour des ions lourds comme Th^{4+}— puisque la taille des cations devient beaucoup trop faible[16]. Elle est toutefois possible dans de rares exceptions si les quantités d'ytterbium introduites sont faibles et si les distorsions de la structure cristalline sont compensées par l'introduction d'un ion compensateur de charge de taille appropriée (cas des cristaux $LiNbO_3$:Yb, $LiTaO_3$:Yb stabilisés par MgO par exemple). Le **Tableau 1. 2** donne ainsi la liste des cations substituables par l'ion Yb^{3+} et ne présentant pas d'absorption ou de luminescence pouvant interférer avec les propriétés optiques de l'ion Yb^{3+} (par exemple : Er^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+},…).

Cation	Coordinence	Rayon ionique (Å)	Variation relative de rayon ionique (%)	Cation	Coordinence	Rayon ionique (Å)	Variation relative de rayon ionique (%)
Lu^{3+}	VI	0.861	0.8	Cd^{2+}	VI	0.95	-8.6
	VIII	0.977	0.8		VII	1.03	-10.2
	IX	1.032	1.0		VIII	1.10	-10.5
Y^{3+}	VI	0.900	-3.7	Ca^{2+}	VI	1.00	-13.2
	VII	0.96	-3.6		VII	1.06	-12.7
	VIII	1.019	-3.3		VIII	1.12	-12.1
	IX	1.075	-3.1		IX	1.18	-11.7
Gd^{3+}	VII	1.00	-7.5	Sr^{2+}	VI	1.18	-26.4
	VIII	1.053	-6.5		VII	1.21	-23.4
	IX	1.107	-5.9		VIII	1.26	-21.8
					IX	1.31	-20.5
Sc^{3+}	VI	0.745	16.5				
	VIII	0.870	13.2				
La^{3+}	VI	1.032	-15.9	Th^{4+}	VI	0.94	-7.7
	VII	1.10	-15.9		VIII	1.05	-6.2
	VIII	1.16	-15.1		IX	1.09	-4.4
	IX	1.216	-14.3				
Tl^{3+}	VI	0.75	15.7				
	VIII	0.98	5.1				
Bi^{3+}	VI	1.03	-15.7				
	VIII	1.17	-15.8				

Tableau 1. 2. Cations substituables par l'ion ytterbium et ne présentant pas de transitions optiques susceptibles d'interférer avec lui. On donne également les écarts relatifs aux rayons ioniques de l'ytterbium.

[15] Il s'agit de la première des cinq règles de L. Pauling.

[16] La taille d'un ion est en effet déterminée par la distribution radiale de ses électrons de valence, et varie de façon inversement proportionnelle à la charge effective nucléaire Z' agissant sur le cortège électronique. Z' est défini par $Z-\sigma$, où Z est le nombre atomique et σ une constante d'écran qui traduit le blindage électrostatique de la charge nucléaire par les électrons des couches internes.

Les substitutions ioniques :

Si le terme de *dopage* est couramment employé dans le domaine des lasers solides pour caractériser l'insertion d'un ion luminescent dans un milieu solide, on préfère réserver cette terminologie aux cas où le rapport des concentrations de l'espèce substituante et de l'espèce substituée est très inférieur à l'unité. Ainsi, de manière générale, on utilise le terme de *substitution* lorsqu'on remplace, partiellement ou totalement, un constituant atomique dans un composé chimique.
Pour des raisons stériques, une substitution ionique ne peut être envisagée qu'entre des ions de rayons comparables. V.M. Goldschmidt [12] a proposé, en 1937, une classification des différents types de substitutions possibles. Il qualifie une substitution de *camouflage* si un ion est remplacé par un autre de même rayon et de même charge, de *capture* si l'ion substituant est de même dimension mais de charge plus élevée que l'ion substitué et d'*admission*, si l'ion substituant est de rayon identique mais de charge plus faible. Admission et capture permettent alors, si elles sont associées localement, de rétablir l'électroneutralité du composé. On parle dans ce cas de *substitution couplée*. Enfin, il arrive que certaines substitutions fassent intervenir des *lacunes ioniques*.

Exemples :

Les camouflages sont les substitutions les plus simples et aussi les plus employées. Citons par exemple :

$$Sr_3Y(BO_3)_3 \leftrightharpoons Sr_3Y_{1-y}Yb_y(BO_3)_3$$

Un exemple de capture est donné par le dopage de la fluoroapatite $Sr_5(PO_4)_3F$ par l'ytterbium. Dans ce cristal, le strontium se répartit dans deux sites cristallographiques non-équivalents de coordinences respectives VI et VI+I. Pour mettre en évidence ces deux sites, on écrit : $Sr_2^{VI}Sr_3^{VI+I}(PO_4)_3F$. Le principe de la substitution par l'ytterbium consiste alors à remplacer un couple d'ions Sr^{2+}— F^- par un couple Yb^{3+}— O^{2-} de charge moyenne équivalente.

$$Sr_5(PO_4)_3F : Yb \leftrightharpoons Sr_2^{VI}(Sr_{1-x}Yb_x)_3^{VI+I}(PO_{4+x})_3F_{1-3x}$$

Le dopage de l'alumino-silicate de formule $Ca_2Al_2SiO_7$ par Yb^{3+} (CAS :Yb) suit également ce principe. L'ytterbium vient se substituer au calcium et la compensation de charge est réalisée en adaptant le rapport stœchiométrique du couple Al^{3+}/Si^{4+}.

Citons enfin un exemple de substitution couplée : $CaWO_4:Yb^{3+}:Na^+ \leftrightharpoons (Ca_{1-2x}Yb_xNa_x)WO_4$. L'absorbant saturable YAG :Cr^{4+} :Ca^{2+} répond aussi à ce type de substitution.

Remarquons que si une structure cristalline offre plusieurs sites d'accueil au substituant (Y_2SiO_5, GdCOB,…), celui-ci peut, bien entendu, se distribuer sur l'ensemble des sites disponibles.

Pour ne pas trop distordre la structure cristalline, il faut, dans le cas d'une substitution ionique couplée, que la moyenne des rayons des deux ions introduits soit voisine du rayon de l'ion substitué. Les conséquences de cette remarque sont tout à fait intéressantes du point de vue de la chimie des matériaux : on montre en effet qu'un ion peut souvent être remplacé par les deux ions qui l'encadrent suivant une diagonale descendante dans le tableau périodique. Cette possibilité ouvre alors de nouvelles perspectives dans la conception de nouveaux matériaux : c'est le cas des substitutions couplées du calcium dans la Scheelite $CaWO_4$ et dans la Fluorine CaF_2, qui ont donné naissance à des matrices laser de grand intérêt KYW et YLF :

$$2\ CaWO_4 \rightarrow KY(WO_4)_2 \quad \text{et} \quad 2\ CaF_2 \rightarrow LiYF_4$$

Enfin, on peut définir trois autres notions afférentes aux substitutions ioniques : la *diadochie*, et les relations d'*isomorphisme*, d'*isotypie* et *d'isostructure*.

Le terme *diadochie* (du grec *διαδεχομαι* : substituer) est le terme le plus approprié pour désigner une substitution atomique dans un cristal.

L'*isomorphisme* (du grec *ισομορφος* : de même forme) est un caractère minéralogique propre aux cristaux de morphologies identiques et de formules chimiques analogues. Cette particularité n'implique cependant pas l'existence de solutions solides, même partielles, entre les différents membres d'une famille isomorphe.

La relation d'*isotypie* renvoie à une notion plus complète que la précédente. On dit que deux composés sont isotypes s'ils sont isomorphes et possèdent le même groupe d'espace, le même nombre de motifs formulaires par maille, et si les cations et anions de chaque cristal ont la même coordinence. Le Pyrope $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, la Cryolithionite $Na_3Al_2(LiF_4)_3$ et les grenats synthétiques comme le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et le GGG ($Gd_3Ga_5O_{12}$), sont isotypes : ils appartiennent tous au groupe d'espace Ia3d, possèdent huit motifs formulaires par maille, et se réclament tous de la formule générale des grenats $A_3^{VIII}B_2^{VI}[T^{IV}O_4^{IV}]_4$. Une fois encore, l'existence de solutions solides n'est pas obligatoirement impliquée par une relation d'isostructure.

On introduit enfin un caractère plus fort sous le vocable d'*isostructure* pour désigner l'existence de solutions solides entre deux phases isotypes. La Forstérite Mg_2SiO_4 et la Fayalite Fe_2SiO_4, pour lesquelles il existe une solution solide sur toute la gamme de composition connue sous le nom générique d'Olivine $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$, sont deux composés isostructuraux.

En outre, il est préférable que les ions constitutifs de la structure cristalline aient un degré d'oxydation stable et qu'ils soient transparents dans le domaine du proche infrarouge (~1 μm) afin de ne pas interférer avec les propriétés laser recherchées. Les problèmes de la stabilité du degré d'oxydation se rencontrent en particulier avec les métaux de transition et consistent en l'apparition de bandes de transfert d'intervalence intenses (cas du vanadium dans YVO_4 ou $GdVO_4$), et d'écarts à la stœchiométrie (lacunes anioniques souvent responsables de centres colorés).

On verra, au chapitre 4, les effets antagonistes des caractères ionique et covalent d'une matrice laser sur ses propriétés optiques, thermo-optiques et thermomécaniques[17]. Une large gamme d'anions simples (F^-, O^{2-}, Cl^-, Br^-) et d'anions oxygénés (borates, silicates, germanates, phosphates, arséniates, molybdates, tungstates, vanadates, oxyhalogénures, oxysulfures, …) permet heureusement d'adapter le degré de covalence de ces matrices cristallines, malgré la nature électropositive des terres rares[18] (χ~1.2).

Malgré les restrictions que l'on vient d'énoncer sur la composition des matrices hôtes, le **Tableau 1. 2** offre un grand nombre de possibilités pour l'insertion de l'ytterbium dans un solide cristallin. On trouvera en annexe A une liste exhaustive des propriétés cristallographiques, optiques, thermiques, mécaniques et spectroscopiques des cristaux dopées à l'ytterbium. Elle ne compte pas moins d'une soixantaine de matériaux, ce qui reste encore modeste devant la diversité des cristaux dopés au néodyme connus à ce jour [7].

[17] Nous aurons l'occasion de revenir largement sur ce point. Il est possible d'insérer l'ion luminescent dans un site de substitution de petite taille, afin que, sous l'effet de l'encombrement stérique, les fonctions d'onde des ligands et de l'ion se mélangent et augmentent le degré de covalence. Cette possibilité n'exclut pas systématiquement l'usage d'anions électronégatifs.

[18] Après les alcalins (χ~0,8) et les alcalino-terreux (χ~1), les terres rares sont les éléments du tableau périodique les plus électropositifs devant les actinides (χ~1,5) et les métaux de transition (χ~2). Cette particularité liée à la distribution des électrons dans les orbitales atomiques est aussi l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de séparer et de purifier les terres rares par complexation.

1.2 Processus de transfert d'énergie

Le diagramme des niveaux d'énergie que nous venons de discuter est donc issu de la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'état stationnaire. D'après la mécanique quantique, on sait que l'action d'une perturbation sur un système dépendant du temps se traduit par des transitions entre les états stationnaires de ce système. La théorie des perturbations donne l'expression de la probabilité W (par unité de temps) de ces transitions (règle d'or de Fermi) :

$$W=\frac{2\pi}{\hbar^2}|M|^2\rho(\omega_r) \qquad \textbf{éq. 1.12}$$

où M est l'élément de matrice $<f|\hat{U}(t)|i>$ correspondant à la transition entre les niveaux f et i sous l'effet du hamiltonien $\hat{U}(t)$ de la perturbation. $\rho(\omega_r)$ est la valeur moyenne de la densité de l'énergie du champ perturbatif.
Sans rentrer dans les détails de toutes les interactions possibles avec l'ion Yb^{3+} dans un milieu solide, nous allons simplement décrire en quoi consistent les principaux transferts d'énergie entre cet ion et un champ de photons ou de phonons.

1.2.1 Interaction des ions Yb^{3+} avec un champ électromagnétique

La perturbation considérée dans ce cas est l'action conjointe d'un champ électrique et magnétique. Les opérateurs hamiltoniens associés sont : l'opérateur dipolaire électrique $\mathbf{M}_{DE}=\Sigma e\mathbf{r}_i$, l'opérateur dipolaire magnétique $\mathbf{M}_{DM}=e/(2mc)\cdot(\mathbf{L}+2\mathbf{S})$, et l'opérateur quadripolaire électrique $\mathbf{M}_{QE}=1/2\cdot\Sigma(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)\mathbf{r}_i$.

1.2.1.1 Processus intra-ioniques

Règles de sélection

Certaines « règles de sélection » régissent l'intensité des transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques[19]. Pour les lanthanides, les transitions dipolaires électriques sont interdites puisqu'il s'agit de transitions entre niveaux de même parité ($\Delta l=0$). Dans le cas des transitions intra-configurationnelles entre niveaux 4f, l'existence de ces raies s'explique par une interaction de configuration, favorisée par le champ cristallin[20], qui mélange des niveaux issus de la configuration 4f à des niveaux issus des configurations excitées de parité opposée (configuration 5d par exemple)[21]. Les niveaux 4f ne sont donc plus tout à fait « purs » et les transitions ne sont plus strictement interdites par les règles de sélection sur la parité. On montre que plus la symétrie du site d'accueil est basse, plus ce mélange est important. En revanche, il est impossible dans un site situé sur un centre d'inversion : les transitions dipolaires électriques restent interdites dans ce cas. Les transitions dipolaires électriques sont permises entre des niveaux satisfaisant les relations :

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

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

---

[19] Ces « règles de sélections » traduisent les conditions suffisantes d'annulation du moment de transition $|M|^2=|<f|\hat{U}(t)|i>|^2$ sur des considérations de non-orthogonalité des fonctions de spin ainsi que sur des considérations de parité par rapport à l'inversion des coordonnées spatiales des différents termes de $|M|^2$. L'opérateur dipolaire électrique est impair, alors que les opérateurs magnétique et quadripolaire électrique sont pairs. Dans le cas de l'opérateur dipolaire électrique, les transitions sont permises ($|M|^2\neq0$) si les états $|f>$ et $|i>$ sont de parités opposées, alors qu'ils doivent être de même parité dans le cas des opérateurs magnétique et quadripolaire électrique. La parité des états $|f>$ et $|i>$ peut être déduite de la nature des spin-orbitales atomiques $\Psi(r,\theta,\varphi)=R^l{}_n(r).Y^{m_l}{}_l(\theta,\varphi).\sigma_{m_s}$ et, plus simplement, de la valeur des nombres quantiques l, m_l et m_s. Suivant la nature de l'opérateur considéré M_{DE}, M_{DM} ou M_{QE}, cette condition d'annulation se réduit donc à des règles simples portant sur les différences des nombres quantiques entre les états final et initial de la transition.

[20] L'interaction de configuration se fait par les termes impairs du champ cristallin.

[21] Il est aussi possible, en particulier dans le cas des éléments de transition, que les fluctuations du champ cristallin dues à l'agitation thermique permettent un tel mélange (couplage électron-phonon).

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

Quant aux transitions quadripolaires électriques, elles sont marginales, puisqu'elles aussi, sont de faibles intensités (d'un facteur 10^{-2} environ par rapport aux transitions dipolaires électriques).

Absorption et émission stimulée

Ces deux termes recouvrent le même concept d'interaction d'un rayonnement électromagnétique en résonance avec deux niveaux d'énergie E_i et E_f. Un champ électromagnétique peut céder son énergie par quanta à un atome (absorption), de même qu'un atome dans un état excité et soumis à la perturbation d'un champ électromagnétique, peut perdre son excitation au profit du champ (émission stimulée). On réécrit la règle d'or de Fermi en faisant apparaître la section efficace d'interaction σ_{if} du rayonnement entre ces deux niveaux E_i et E_f :

$$\sigma_{if}(\lambda) = \frac{4\pi^3}{3h}\frac{n}{\lambda}\left|\left\langle f\left|M_{DE}\right|i\right\rangle\right|^2 g(\lambda,\lambda_0) \qquad \textbf{éq. 1.13}$$

$g(\lambda,\lambda_o)$ définit le profil normé de la transition centrée à la longueur d'onde λ_o et n est l'indice de réfraction du matériau. On s'aperçoit que l'absorption et l'émission (stimulée) sont régies par la même probabilité : c'est le principe de réciprocité. L'absorption et l'émission stimulée sont des processus forcés, rendus possibles par les fluctuations du champ. Le coefficient d'absorption α à une longueur d'onde en résonance avec deux niveaux énergétiques d'un milieu donné est :

$$\alpha = \sigma_{if}\left(N_f - \frac{g_f}{g_i}N_i\right) \qquad \textbf{éq. 1.14}$$

où g_i et g_f sont les dégénérescences des deux niveaux concernés et N_i et N_f leurs populations. On constate alors que le milieu agit comme un amplificateur de photon à la condition que :

$$N_f > \frac{g_f}{g_i}N_i \qquad \textbf{éq. 1.15}$$

C'est cette condition d'inversion de population qui est à la base du processus LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Dans le cas de l'ion ytterbium, notons que l'absorption n'a lieu qu'entre les multiplets fondamental et excité. Il n'est donc pas possible d'observer une absorption à partir de l'état excité[22] puisque aucun autre niveau n'est accessible à des énergies raisonnables (λ >260 nm). En tant qu'ion laser de puissance, cela confère à l'ion Yb^{3+} un grand avantage devant ses concurrents (Nd^{3+},…).

Emission spontanée

L'émission de lumière par une espèce excitée peut aussi être spontanée. Normalement, une espèce se trouvant dans un état stationnaire avec une énergie déterminée doit s'y maintenir un temps infiniment long, puisqu'il n'y a pas de raison que son énergie varie. Cependant, il est possible d'expliquer que spontanément, elle se désexcite sous l'effet de fluctuations quantiques. La probabilité d'une telle émission spontanée est donnée par :

$$A_{if} = \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3}\left|\left\langle f\left|M_{DE}\right|i\right\rangle\right|^2 \qquad \textbf{éq. 1.16}$$

τ_{rad} est alors le temps de vie radiatif du niveau excité.

[22] AEE (*ESA* en anglais).

Méthodes de réciprocité et de Füchtbauer-Ladenburg

En exprimant le principe de réciprocité de l'absorption et de l'émission stimulée, découvert par A. Einstein, pour un système de niveaux d'énergie à l'équilibre thermodynamique, il est possible de relier les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée :

$$\sigma_e(\lambda)=\sigma_a(\lambda)\cdot\frac{Z_f}{Z_e}\cdot\exp\left[-\frac{E_{ZL}-1/\lambda}{k_BT}\right] \qquad \textbf{éq. 1.17}$$

où k_B est la constante de Boltzmann (0.6955 $cm^{-1}\cdot K^{-1}$), T la température (en K), E_{ZL} est l'énergie qui sépare le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental et le premier sous-niveau Stark de l'état excité[23] (en cm^{-1}). Z_f et Z_e désignent respectivement les fonctions de partition de l'état fondamental et de l'état excité et sont calculées comme suit :

$$Z_f=\sum_j g_j\exp\left[-\frac{E_j}{k_BT}\right] \quad \text{et} \quad Z_e=\sum_i g_i\exp\left[-\frac{E_{ZL}-E_i}{k_BT}\right] \qquad \textbf{éq. 1.18}$$

où g_i et g_j sont les dégénérescences respectives de chaque sous-niveau Stark i et j (c'est-à-dire 2 pour l'ytterbium). L'équation **1.17** définit la relation de réciprocité. Cette expression nécessite la connaissance du diagramme des niveaux d'énergie de l'ytterbium. Pourtant, les spectres de l'ytterbium ne sont pas aussi simples que l'on pourrait l'espérer, et la détermination des niveaux d'énergie électroniques est parfois rendue délicate en raison des interactions vibroniques que nous détaillerons ci-dessous. La détermination de la section efficace d'émission stimulée par la relation **1.17** peut donc s'avérer imprécise.

Grâce à la relation existant entre les coefficients d'Einstein — coefficients qui définissent les probabilités d'absorption, d'émission stimulée et d'émission spontanée — il est possible d'établir une autre relation utile en spectroscopie liant le temps de vie radiatif au spectre d'absorption :

$$A_{21}=\frac{1}{\tau_{rad}}=\frac{8}{6}\cdot\frac{8\pi n^2c}{\bar{\lambda}^4}\int\sigma_{abs}(\lambda)d\lambda \qquad \textbf{éq. 1.19}$$

Enfin, il est possible de calculer la section efficace d'émission stimulée à partir du spectre de fluorescence grâce à la relation de Füchtbauer-Ladenburg (**éq. 1.20**). Cette méthode utilise, elle aussi, la relation entre les coefficients d'Einstein pour exprimer le spectre d'émission stimulée en fonction de l'intensité I(λ) du spectre d'émission spontanée :

$$\sigma_e(\lambda)=\frac{1}{8\pi n^2c}\cdot\frac{1}{\tau_{rad}}\cdot\frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\exp}\lambda\cdot I(\lambda)d\lambda} \qquad \textbf{éq. 1.20}$$

L'application de ces différentes méthodes à la spectroscopie de l'ytterbium, et notamment les précautions expérimentales à prendre lors de l'acquisition des spectres d'émission et d'absorption, sont exposées en détail dans la référence [13].

Effet du désordre de sites

Comme les orbitales 4f sont spatialement contractées et varient peu avec l'environnement, les transitions entre niveaux 4f donnent lieu sur les spectres optiques à des raies très fines[24] et très faciles à identifier quelles que soient les matrices cristallines. On peut déduire directement la probabilité de transition de la forme de ces raies (lorentziennes). Cependant, les ions Yb^{3+} inclus dans un cristal peuvent avoir des environnements différents en raison de sites de substitution non-équivalents, ou de défauts dans leur voisinage (ions compensateurs de charge, dislocations, impuretés). Il en résulte, pour ces différents types d'ions, différents niveaux d'énergie. Pour une

[23] Cette notation E_{ZL} vient de l'anglais *Zero-Line*.

[24] Les orbitales 4f sont des orbitales quasiment non-liantes. Les paraboles de configuration associées à chaque niveau d'un multiplet ne sont donc pas décalées en coordonnées de configuration. Ainsi, d'après le principe de Franck-Condon, que les transitions entre des niveaux d'états vibrationnels nuls sont les plus probables (raies dites à « zéro-phonon »). La finesse des raies associées à ces transitions s'explique d'ailleurs par l'exaltation de cette probabilité.

transition donnée, on observe alors une collection de raies centrées à différentes fréquences. A température ambiante, la séparation de chacune des raies est très souvent inférieure à leur largeur. On a alors un élargissement inhomogène de raies : l'ensemble des raies individuelles s'additionne pour donner une transition résultante de profil gaussien (**Figure 1. 5**). L'élargissement global de ce massif est indépendant de la température.

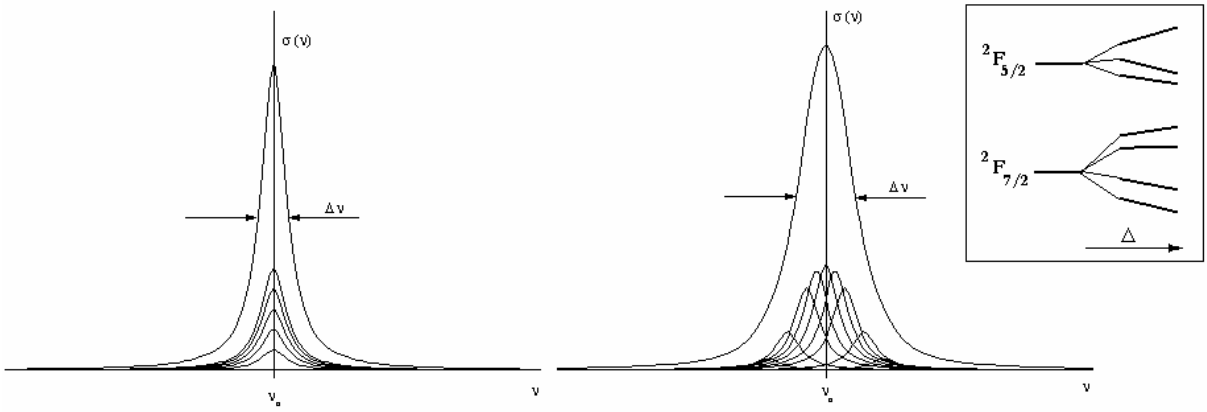


Figure 1. 5. Elargissements homogène et inhomogène d'une raie. On a représenté schématiquement le diagramme des niveaux d'énergie de l'ytterbium pour une distribution de sites Δ.

On déduit donc de ce qui précède que, lorsqu'il n'existe pas de transfert d'énergie, un massif élargi de manière homogène conduit à un spectre de fluorescence qui est identique quelle que soit la longueur d'onde de pompe. Par contre, il est toujours possible de révéler la contribution d'un type de site à un massif inhomogène par des techniques d'excitation sélective [14], de hole-burning spectral ou, si le nombre de sites d'accueil différents est faible, par des études spectroscopiques en fonction du taux de substitution en ion luminescent [6].

Du point de vue de la conception de matériaux laser à larges bandes d'émission et d'absorption, il semble tout à fait intéressant de recourir à des matériaux offrant plusieurs sites cristallographiques non équivalents dans la structure. Une manière d'exalter encore ce processus est d'associer dans une même structure cristalline les ions du **Tableau 1. 2**. L'ytterbium pourra alors se substituer de manière plus ou moins indifférente à l'un ou l'autre de ces ions (en créant éventuellement des défauts d'anti-site avec des compensations de charges locales). Il en résultera ainsi un désordre structural favorable à l'élargissement inhomogène des transitions optiques. Les composés dopés à l'ytterbium récemment développés au LCAES, $Ca_4Gd(BO_3)_3O$, $Ca_4Y(BO_3)_3O$, $Sr_4Y(SiO_4)_3O$, et $Sr_3Y(BO_3)_3$ mettent en œuvre ce principe de substitution. Ils présentent une grande accordabilité de l'émission laser et permettent la génération d'impulsions ultra-brèves [15], [16], [17].

1.2.1.2 Processus inter-ioniques

Par processus inter-ionique, on entend, au sens strict du terme, l'échange non radiatif d'énergie entre un ion donneur et un ion accepteur. Mais nous allons également décrire les processus radiatifs (émission/ réabsorption) entre les ions Yb^{3+}.

Les propriétés d'absorption et d'émission d'un matériau sont sensiblement affectées par la concentration en ions dopants. La proximité des ions luminescents favorise les phénomènes de transferts et de migration d'énergie. Suivant la nature de la structure cristalline, il n'est d'ailleurs pas nécessaire que le taux de substitution soit élevé pour observer de tels effets. On peut représenter schématiquement les deux modes de transfert d'énergie entre deux ions (**Figure 1. 6**).

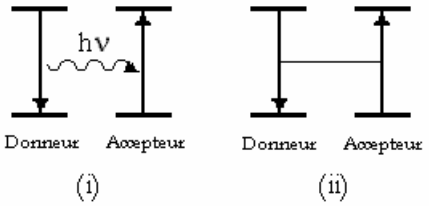


Figure 1. 6. Processus d'interaction entre deux ions Yb^{3+} par (i) émission et réabsorption d'un photon, ou par (ii) interaction inter-ionique de nature multipolaire électrique,

par échange ou super-échange magnétique.

Processus radiatif (émission-réabsorption)

Une concentration élevée en ions luminescents favorise la re-capture des photons émis par les ions excités dans les limites imposées par le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission : on parle de réabsorption ou de piégeage radiatif[25]. On observe alors un allongement du temps de vie expérimental. Un modèle très simple permet d'estimer la probabilité d'une telle réabsorption dans le cas d'une répartition statistique du dopant :

$$W_{réabs.} = \frac{\sigma_A(\lambda)}{4\pi R^2} \cdot \frac{1}{\tau_o} \cdot \int g_D(\lambda) \cdot g_A(\lambda)\, d\lambda \qquad \textbf{éq. 1.21} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_o} - W_{réabs.} \qquad \textbf{éq. 1.22}$$

σ_A est la section efficace d'absorption de l'accepteur, τ_o le temps de vie du niveau excité du donneur et R la distance moyenne séparant les donneurs des accepteurs. On suppose ici que la distance R est constante (et ne dépend donc pas de la puissance de l'excitation). L'avantage de cette méthode est de donner une expression analytique de la probabilité de transfert. Pour tenir compte de la distribution réelle des ions luminescents dans le solide, il est possible d'estimer numériquement cette probabilité par des algorithmes de diffusion-limitée (de type Monte-Carlo)[18].

La mesure du temps de vie radiatif du niveau excité de l'ytterbium est également rendue délicate par l'effet des réflexions totales aux interfaces air-cristal (effet TIR[26])[19]. Ces réflexions internes augmentent le chemin optique des photons dans le milieu dopé et favorisent conséquemment la réabsorption. Il est possible de s'affranchir de ce processus (qui a lieu en particulier dans les composés fortement substitués et dans les matériaux dont l'ytterbium est un élément constitutif à part entière tels $YbPO_4$, $KYb(WO_4)_2$,…) en étudiant la dynamique de fluorescence sur le matériau finement broyé et dispersé dans un liquide de même indice moyen (**Figure 1. 7**).

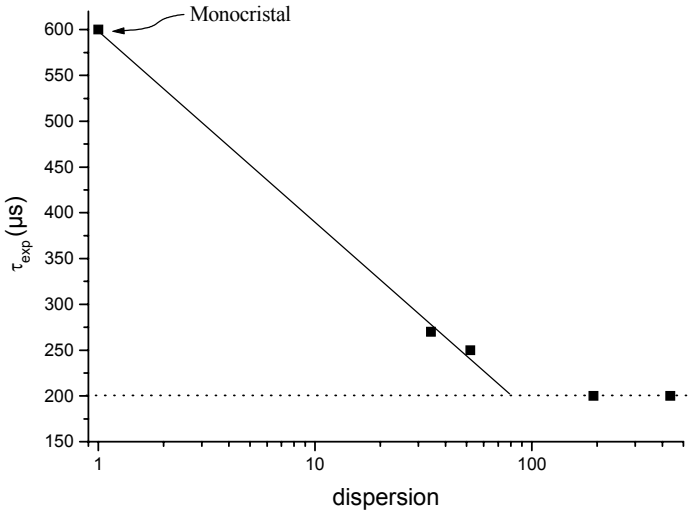


Figure 1. 7. Temps de vie expérimental de $KYb(WO_4)_2$ pour différentes valeurs de la dispersion dans l'éthylène glycol. Pour de fortes dispersions, on obtient le temps de vie intrinsèque de l'ytterbium (200 µs). Ce temps de vie est à comparer au temps de vie intrinsèque de 300 µs obtenu dans des échantillons dilués de $KY(WO_4)_2$:Yb. Données expérimentales d'après [20].

Processus non-radiatifs

Des contributions importantes à la description de tels processus ont été données par Förster [21] dans le cas d'atomes ou d'ions en solution et par Dexter [22] dans le cas de solides inorganiques. Si l'on considère une probabilité de transfert w_{DA} entre un donneur et un accepteur, l'évolution temporelle de la fluorescence du niveau excité est :

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_o}\right) \cdot \exp\left(-w_{DA} \cdot t\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \qquad \textbf{éq. 1.23} \qquad \text{avec} \qquad \frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_o} + w_{DA} \qquad \textbf{éq. 1.24}$$

[25] En anglais : R*adiation Trapping*.
[26] De l'anglais : *Total Internal Reflections*.

Le déclin de fluorescence reste donc exponentiel mais est accéléré par le transfert. La théorie de Förster prévoit, pour un transfert par influence dipôle-dipôle entre un couple d'ions donneur-accepteur séparés d'une distance R, la probabilité de transfert suivante :

$$W_{DA}(dd)=\frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_o}{R}\right)^6=c_{DA}R^{-6} \quad \textbf{éq. 1.25} \qquad \text{avec} \qquad C_{DA}=\frac{3\hbar^4c^4f_A}{4\pi n^4\tau_D}\int\frac{g_A(E)\,G_D(E)}{E^4}dE \quad \textbf{éq. 1.26}$$

f_A est la force d'oscillateur de l'accepteur, et g_A et G_D désignent respectivement les spectres normés d'absorption de l'accepteur et d'émission du donneur. R_o est la distance critique pour laquelle la probabilité de transfert vers l'accepteur est égale à la probabilité d'émission du donneur. Le transfert est en effet plus efficace dans le cas d'un bon recouvrement des domaines spectraux d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur (transfert résonant).
Insistons comme nous l'avons fait plus haut, sur le caractère approximatif de ce modèle. Là encore, la distribution des ions est supposée aléatoire et aucune considération n'est faite de l'orientation relative des fonctions d'ondes des ions donneurs et accepteurs (autrement dit aux éléments de matrices du transfert).
Pour un transfert par influence multipolaire, la dépendance de w_{DA} vis à vis de la distance R entre le donneur et l'accepteur est en R^{-8} dans le cas d'un transfert quadripôle-dipôle et en R^{-10} dans le cas d'un transfert quadripôle-quadripôle.
Dans le cas d'une distribution uniforme d'ions donneur-accepteur de concentration N, les distances inter-ioniques sont de l'ordre de $R\sim N^{-1/3}$, si bien que : $w_{DA}\sim N^{s/3}$. Pour une interaction dipôle-dipôle (Modèle de Dexter) et en ne considérant qu'un transfert aux plus proches voisins situés à la distance R, le temps de vie expérimental est alors modélisé par[27]

$$\frac{1}{\tau_f}=\frac{1}{\tau_o}+\left(\frac{N}{Q}\right)^2 \quad \textbf{éq. 1.27}$$

On note, dans ce cas, que la cinétique de fluorescence varie comme le carré de la concentration en ytterbium (cinétique d'ordre 2). Cela étant dit, on peut imaginer, dans le cas de l'ion ytterbium, que ce processus de migration n'est pas primordial puisque la probabilité de transfert est égale à celle du rétro-transfert. Cette situation, qui conduit à un équilibre entre les ions luminescents excités, n'est pas équivalente à celle de l'ion néodyme dans lequel ce mécanisme induit de l'auto-extinction de fluorescence par relaxation croisée.

Citons enfin d'autres mécanismes de transfert pouvant également intervenir dans le cas d'ions très proches. Il s'agit de l'interaction d'échange, permise lorsque deux ions très proches voient leurs orbitales se recouvrir partiellement et de l'interaction de super-échange. Dans ce dernier cas, un atome « pontant », tel un oxygène, permet ce transfert d'énergie par le biais des orbitales mises en commun avec le donneur et l'accepteur. Ces deux mécanismes font intervenir une probabilité de transfert variant comme $\exp(-2R/R_B)$ où R_B est le rayon de Bohr de l'atome. Enfin, le transfert d'énergie par une interaction dipôle-dipôle magnétique suit la même loi de puissance que l'interaction dipôle-dipôle électrique mais son intensité est de plusieurs ordres de grandeur plus faible.

Piégeage de l'énergie d'excitation

Comme dans le cas de la migration d'énergie par émissions et absorptions consécutives de photons, les processus de transferts non-radiatifs permettent à l'énergie d'excitation de migrer dans le solide. La migration est cependant beaucoup plus rapide dans ce cas. L'excitation se propage donc sur une certaine distance dans le solide, et peut, dans certains cas, venir activer une impureté incluse dans le solide. Le piégeage de la fluorescence[28] par de tels défauts peut nuire à l'efficacité laser dans le cas où ce transfert serait suffisamment efficace et concurrencerait l'inversion de population. Ce phénomène, dont la probabilité varie en R^{-6}, est donc favorisé par de forts taux de dopage en ions luminescents. On parle d'extinction de fluorescence par effet de concentration. L'effet des impuretés sur le piégeage de l'excitation a donné lieu à des modélisations complexes de diffusion-limitée assistée ou non par des

[27] Pour une répartition statistique et continue des ions donneurs et accepteurs (verres dopés), Inokuti et Hirayama [23] ont proposé une modélisation du déclin de fluorescence tenant compte de ces transferts non-radiatifs : $I(t)=I_o\exp\left[-\frac{t}{\tau_o}-\Gamma\left(1-\frac{3}{s}\right).\frac{4\pi R_o^3c_A}{3}\left(\frac{t}{\tau_o}\right)^{3/s}\right]$, c_A est la concentration en accepteur, R_o la distance critique définie plus haut, s l'ordre du transfert multipolaire (6, 8 ou 10), τ_o le temps de vie radiatif intrinsèque et Γ la fonction gamma. Pour tenir compte de la distribution réelle des ions dans le réseau cristallin, divers raffinements peuvent être introduits dans ces modèles de diffusion-limitée de l'excitation [24].

[28] En anglais : *Concentration Quenching*.

phonons [24] dont les paramètres ne sont pas toujours faciles d'accès. D'un point de vue phénoménologique, l'évolution du temps de vie expérimental peut être décrite par :

$$\frac{1}{\tau_{\exp}} = \frac{1}{\tau_o} + k \cdot N_{Yb} \cdot N_{imp} \qquad \textbf{éq. 1.28}$$

où N_{yb} et N_{imp} représente la concentration en ions Yb^{3+} et en impuretés, et k est une constante représentant la capacité de piégeage de la fluorescence par ces impuretés. Plus le taux de substitution en ytterbium augmente, plus la probabilité de transfert sur une impureté est importante. D'après la relation **1.28**, cette dépendance du temps de vie est linéaire avec la concentration en ytterbium.

Les impuretés luminescentes couramment associées aux terres rares du groupe yttrique (tels l'yttrium et l'ytterbium) sont les sesquioxydes Eu_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Tm_2O_3 et Fe_2O_3 et leur concentration est de l'ordre de la partie par million[29]. Il faut ajouter à cette liste de centres pièges les défauts liés à la non-stœchiométrie éventuelle du cristal (centres colorés) [25], ainsi que la présence de groupes OH [26].

Signalons enfin plusieurs remarques essentielles à ce sujet et concernant la cristallogenèse des matériaux dopés à l'ytterbium. L'utilisation de flux, pour permettre la croissance de phases non-congruentes ou de matériaux à points de fusion élevés, est un risque supplémentaire de contamination de ces phases cristallines par les impuretés du solvant. Mais les méthodes d'élaboration à partir du bain fondu (Czochralski, Bridgeman) ne sont pas non plus à l'abri de telles contaminations. En raison de l'emploi de creusets de fusion très oxydables à haute température (iridium), ces croissances se font généralement sous atmosphères neutres (Ar) voire légèrement réductrices ($Ar+H_2$). Ces conditions favorisent la réduction partielle de l'ytterbium trivalent en ions Yb^{2+} ; or ces ions sont de redoutables piéges de l'excitation des ions Yb^{3+}. Il est donc nécessaire de recuire les cristaux en atmosphère oxydante. Une étude récente [27] semble montrer que ce traitement ne soit pas toujours suffisant pour oxyder totalement les ions Yb^{2+} car un grand nombre d'éléments de transition à l'état de trace permettent de stabiliser cet état divalent de l'ytterbium. Il est apparu que les creusets en iridium, qui contiennent comme impureté majeure du zirconium, étaient particulièrement problématiques de ce point de vue ($Zr^{4+} + Yb^{3+} \rightleftharpoons Zr^{3+} + Yb^{2+}$). L'utilisation de creusets métalliques de grande pureté est donc vivement recommandée pour la croissance de cristaux dopés à l'ytterbium.

Exemple de transferts d'énergie dans un matériau laser dopé à l'ytterbium

Pour illustrer ces différents processus de transfert d'énergie, portons notre attention sur un matériau que nous avons développé récemment au laboratoire : le $Sr_3Y_{1-x}Yb_x(BO_3)_3$ (BOYS:Yb^{3+}). Des mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées sur des échantillons frittés de BOYS de concentrations en ytterbium différentes ($0.005<x<1$) [30]. La **Figure 1. 8** résume les résultats obtenus. Nous y avons également reporté les valeurs des temps de vie expérimentaux mesurés sur des monocristaux (~1 cm^3) élaborés par la méthode de Czochralski et dopés à 0.5 et 13.7 at%.

Nous constatons alors que, pour des taux de substitution modérés ($x<0.14$), le temps de vie expérimental est une fonction croissante de la concentration en ytterbium. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la taille des cristaux est grande : ce sont les preuves incontestables du phénomène de piégeage radiatif. En revanche, pour des taux de substitution plus élevés, le temps de vie décroît lentement. Nous avons alors procédé à un ajustement de ces données en tenant en compte de la réabsorption, de la migration dipolaire électrique et du piégeage sur les centres poisons afin d'identifier l'origine de cette décroissance. Le nombre de paramètres de cet ajustement peut être réduit à deux si l'on considère que le temps de vie radiatif du niveau $^2F_{5/2}$ est celui mesuré dans le matériau le plus dilué en ytterbium τ_o=1.2 ms. Ce temps de vie correspond aussi à celui déduit de la force d'oscillateur de la transition $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. On montre alors que le développement de $1/\tau_{eff}$ ne fait pas intervenir de terme quadratique de la concentration en ytterbium N_{Yb}. Ce résultat conforte notre remarque concernant la faible influence des mécanismes de migration par induction dipolaire. Le coefficient attribué au terme de piégeage radiatif est en très bon accord avec celui déduit de l'expression **1.21** pour ce matériau (5 ms^{-1}), et le mécanisme d'extinction de la fluorescence par des centres poisons semble tout à fait expliquer la décroissance du temps de vie expérimental sur les échantillons concentrés.

[29] Il s'agit des concentrations moyennes en impuretés de l'oxyde commercial Yb_2O_3 99,99 % distribué par Alfa et utilisé dans ce travail.

[30] Sans s'attarder sur les problèmes liés à l'élaboration de cette phase cristalline, signalons quand même qu'elle n'est pas rigoureusement stable à la fusion (~1400°C). Cette instabilité intervient déjà pour de faibles taux de substitution en ytterbium (>20 at. %). Comme la décomposition est assez lente pour des températures inférieures à la température de fusion, il est possible de réaliser cette phase par frittage à l'état solide à 1000°C, y compris lorsque l'yttrium est totalement substitué par l'ytterbium.

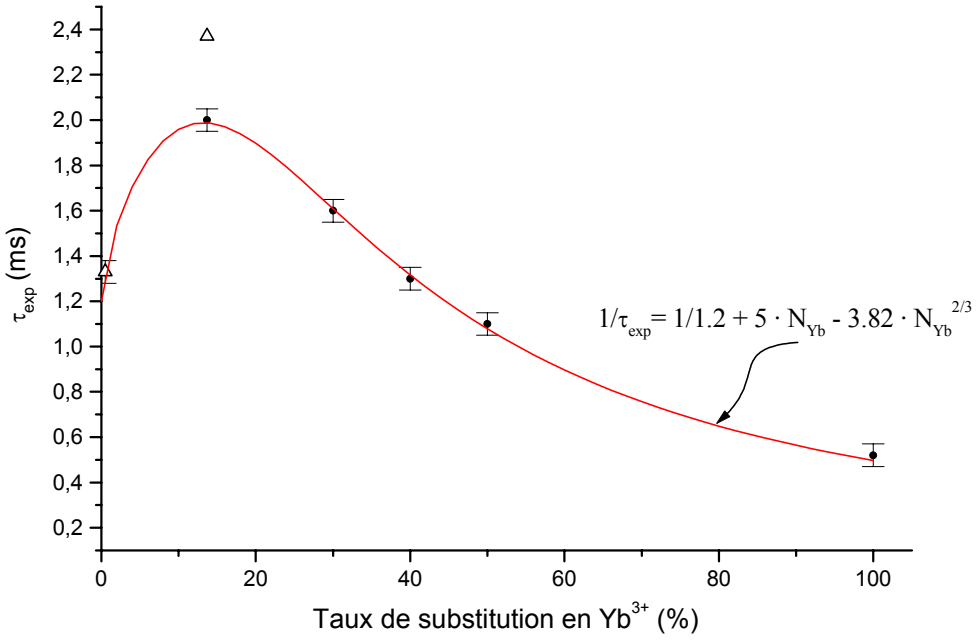


Figure 1. 8. Evolution du temps de vie expérimental dans $Sr_3Y(BO_3)_3$:Yb^{3+}.
Les premiers points expérimentaux relatifs aux matériaux issus d'un tirage Czochralski (Δ) mettent en évidence le phénomène de réabsorption. Pour les matériaux frittés (•), on observe une extinction progressive de la fluorescence avec l'augmentation de la concentration en Yb^{3+}.
Le meilleur ajustement est obtenu en tenant compte de la réabsorption et du piégeage de la fluorescence.

Up-conversion, relaxation croisée et addition de photon par transfert d'énergie

Les transferts d'énergie non-radiatifs peuvent donner lieu, suivant la disposition des niveaux d'énergie des ions donneurs et accepteurs, à des mécanismes d'up-conversion (ou d'ATPE) et de relaxation croisée. Le diagramme des niveaux d'énergie très simple de l'ion ytterbium ne permet cependant pas ce type de transferts d'énergie. Toutefois, pour de fortes concentrations en Yb^{3+}, on autorise comme on vient de le voir, la migration de l'excitation dans le solide dopé. La présence d'impuretés (Tm^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+},…) peut alors être responsable d'un piégeage de l'énergie et source de pertes d'énergie.

Ce phénomène a pour effet de diminuer le temps de vie. Comme la probabilité de ce processus dépend de la puissance de l'excitation, il faudra veiller, lors de la mesure du temps de vie expérimental, à conserver une faible puissance de pompage.

Ce type de transfert vers des impuretés luminescentes a notamment été remarqué dans l'un des échantillons que nous avons étudiés conjointement avec le groupe ELSA d'Orsay. Il s'agit du composé Y_2SiO_5 :Yb^{3+} dont la croissance a été réalisée au LETI du CENG. Le faisceau focalisé d'un laser saphir-titane (émettant 1 W à 902 nm) génère, sur son trajet dans le cristal, un rai de lumière bleue et rouge caractéristique de l'émission de l'ion thulium Tm^{3+}. Cette supposition est confirmée par le spectre d'excitation à 902 nm réalisé sur cet échantillon (**Figure 1. 9** et **Figure 1. 10**). Il est possible que ce matériau ait été préparé avec de l'oxyde Y_2O_3 contenant du Tm^{3+} en impureté ou qu'il ait été fondu dans un creuset contaminé par un précédent tirage de matériau dopé au thulium ! Cet exemple invite, une fois encore, à la prudence face aux risques de contamination lors de la cristallogenèse.

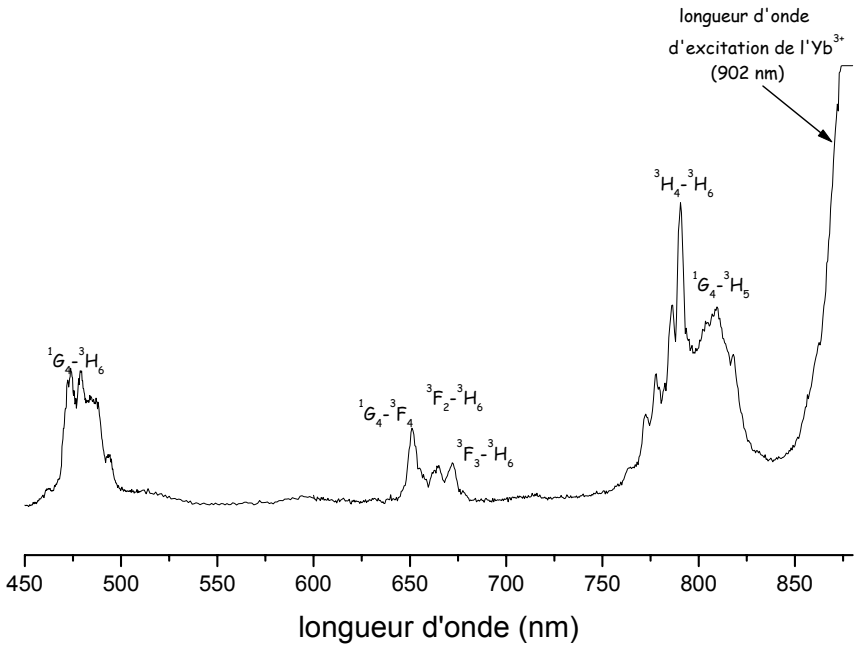


Figure 1. 9. Mise en évidence d'un effet d'up-conversion dans $Y_2SiO_5:Yb^{3+}$.

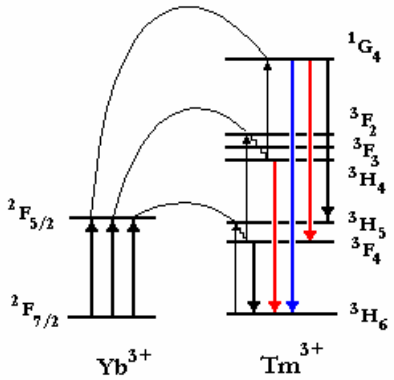


Figure 1. 10. Addition de Photons par Transfert d'Energie (APTE). La longue durée de vie des niveaux $^3F_4$ et $^3H_4$ permet les deuxième et troisième transferts. Les longueurs d'onde des émissions du thulium sont environ $\lambda(^1G_4 \rightarrow {}^3H_5)$=790 nm, $\lambda(^1G_4 \rightarrow {}^3F_4)$=650 nm, $\lambda(^1G_4 \rightarrow {}^3H_6)$=477 nm, $\lambda(^3H_4 \rightarrow {}^3H_6)$=779 nm, $\lambda(^3F_4 \rightarrow {}^3H_6)$=1800 nm.

Luminescence coopérative

Un cas particulier d'up-conversion a été observé dans le solide $YbPO_4$ par Nakazawa *et al.* en 1970 [28]. L'excitation des ions Yb^{3+} dans ce composé donne lieu à une faible luminescence verte centrée autour de 500 nm. Nakazawa *et al.* ont montré qu'il s'agit d'un processus de désexcitation simultanée de deux ions Yb^{3+} voisins[31]. La probabilité d'un tel phénomène fait intervenir la distance inter-ionique. Les fonctions d'onde des deux ions sont

[31] On parle d'effet d'agrégation (en anglais : *clusterization*) lorsque les concentrations en Yb^{3+} sont telles qu'elles rendent les processus coopératifs possibles.

faiblement mélangées par les interactions inter-ioniques. Ce phénomène diffère des transitions optiques entre des niveaux de paires Yb^{3+}- Yb^{3+}, puisque la position des niveaux d'énergie des ions n'est pas sensiblement affectée par la perturbation inter-ionique. La **Figure 1. 11** représente schématiquement un tel processus. Wegh *et al.* [29] ont mis en évidence le rôle de la covalence dans ce phénomène de luminescence coopérative. Ils ont illustré en particulier l'effet de la délocalisation des électrons 4f dans des composés ioniques, comme $LiYF_4:Yb^{3+}$, où l'on n'observe pas luminescence coopérative, alors qu'elle est présente dans des composés plus covalents tels $La_2O_3:Yb^{3+}$.

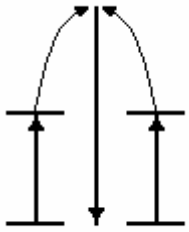


Figure 1. 11. Luminescence coopérative.

L'intensité de la luminescence coopérative est 10^6 à 10^8 fois inférieure à celle de la fluorescence infrarouge obtenue autour de 1 µm. Elle varie comme le carré de l'intensité de l'excitation[32] et son spectre S(E) peut être obtenu par la convolution spectrale du spectre d'émission dans l'infrarouge s(E), puisqu'elle met en jeu toutes les combinaisons possibles entre les niveaux Stark des états $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ [30], [31], [32] :

$$S(E)=\int s(E')\cdot s(E-E')dE' \qquad \textbf{éq. 1.29}$$

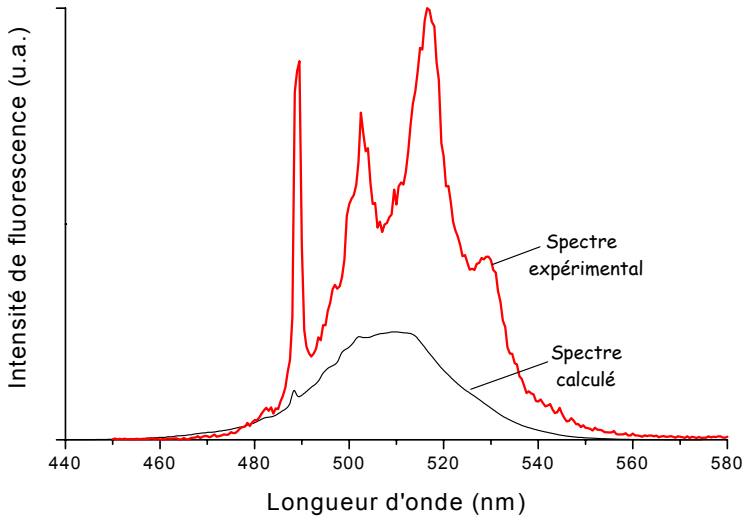


Figure 1. 12. Mise en évidence du phénomène de luminescence coopérative dans $Ca_4Y(BO_3)_3O:Yb^{3+}$ 35%.

Le spectre d'émission de la **Figure 1. 12** peut être théoriquement obtenu par convolution. Nous constatons cependant que le spectre expérimental est beaucoup plus structuré que le spectre attendu par le calcul. Une étude ultérieure sur la nature des sites occupés par l'Yb^{3+} dans la matrice YCOB[33] et mis en jeu dans le processus de luminescence, pourrait permettre d'identifier les niveaux d'énergie réellement impliqués dans ce processus. Des transitions optiques entre des niveaux de paires Yb^{3+}- Yb^{3+} pourraient également être considérées.

[32] Cette particularité ne permet cependant pas de conclure quant à la nature du phénomène coopératif puisque d'autres transferts sur des impuretés peuvent aussi donner lieu à une émission dans le visible (bleu-vert) et dépendre du carré de l'intensité d'excitation (transferts $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ ou $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ notamment).

[33] Ces différents sites de substitution de l'Yb^{3+} à fait l'objet d'un travail récent au laboratoire [14].

1.2.2 Interaction des ions Yb^{3+} avec un champ de phonons

Dans ce qui précède, nous avons rappelé que les états quantiques d'un ion inséré dans une matrice cristalline ne sont plus décrits uniquement par la fonction d'onde électronique de l'ion libre. Les nouveaux états ont été déterminés, jusqu'à présent, en considérant le mouvement des noyaux de la matrice comme une perturbation négligeable du potentiel environnant de l'ion, l'inertie des noyaux étant plus grande que celle des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Au premier ordre en effet, ce traitement perturbatif aboutit à l'approximation harmonique : la nouvelle fonction d'onde est le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire. La fonction d'onde électronique est solution de l'équation de Schrödinger, les noyaux étant tous dans leur position d'équilibre.

Pourtant, les noyaux oscillent dans un potentiel harmonique dépendant en général des nombres quantiques électroniques. Le mouvement des ions du réseau crée un champ cristallin dynamique qui est alors susceptible de se coupler aux états stationnaires de l'approximation harmonique. Les transitions optiques se produisent donc entre ces états couplés : on parle de couplage électron-phonon[34].

Ce couplage est à l'origine de décalage, d'élargissements[35] et parfois d'éclatements de raies dans les spectres optiques. Il peut également y avoir des transitions entre niveaux électroniques accompagnés d'absorption ou d'émission d'énergie thermique, avec ou sans émission de photons[36]. Puisque le mouvement de vibration des ions de la matrice est très étroitement lié à l'énergie thermique du cristal, les effets précédents dépendent de la température. Ils dépendent de plus de l'intensité du couplage entre les électrons de l'ion luminescent et du champ cristallin local. Ce couplage, on l'imagine, est d'autant plus fort que les électrons ne sont pas écrantés par des couches externes. Pourtant, malgré le blindage électrostatique des électrons de la couche 4f dans les ions terres rares, on observe que les phonons du réseau cristallin ont un effet significatif sur les transitions optiques observées en spectroscopie. Signalons enfin, que cette interaction est sensible à la distribution en fréquence et à la densité d'états des modes de vibration de la matrice.

Les vibrations du réseau cristallin peuvent permettre une relaxation non-radiative du niveau excité de l'ytterbium [33]. La différence d'énergie entre les multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium est grande (~10000 cm^{-1}) devant l'énergie des phonons du cristal hôte (<1500 cm^{-1}). La littérature [37] fait état d'un effet de relaxation multiphonon dans le YAG :Yb^{3+} même si la probabilité d'une telle relaxation est très faible. Nous ne ferons pas intervenir de tels processus dans la suite de ce travail.

---

[34] On trouve aussi le terme franglais «*vibronique* » issu de la contraction des mots *vibr*ation et électr*onique*.

[35] Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de l'élargissement des raies d'absorption et d'émission. En particulier, nous avons déjà décrit l'effet de l'environnement cristallin autour du site de la terre rare sur le profil d'une raie (élargissement inhomogène). Mais, selon la relation d'Heisenberg $\Delta E\,\tau=\hbar$, où τ est le temps de vie d'un niveau émetteur, toute modification du temps de vie radiatif doit se traduire par une variation de la largeur de raie de la transition considérée. On parle alors d'élargissement homogène. On prend conscience de l'importance des ces mécanismes d'élargissement lorsque l'on constate que la largeur d'une transition spectrale vue en fluorescence (quelques cm^{-1}) est bien souvent très supérieure à l'inverse du temps de vie radiatif ($\Delta E_{théorique}$~ 10^{-7} cm^{-1}). Décrivons brièvement les causes d'élargissement dues à la modification du temps de vie radiatif. On n'invoque pas moins de cinq processus élémentaires responsables de l'élargissement homogène d'une transition :
$\Delta E = \Delta E_{Rad} + \Delta E_{RM}(T) + \Delta E_{Direct}(T) + \Delta E_{Raman}(T) + \Delta E_{Orbach}(T)$ où ΔE_{Rad} est la largeur naturelle de la transition radiative ; elle ne dépend pas de la température. $\Delta E_{RM}(T)$ est l'élargissement dû à la relaxation multiphonon. $\Delta E_{Direct}(T)$ est dû aux processus directs à un phonon (absorption ou émission), $\Delta E_{Raman}(T)$ décrit l'effet d'un processus Raman à deux phonons. $\Delta E_{Orbach}(T)$ est l'élargissement dû à un processus Orbach (processus résonant à deux phonons).

[36] Une transition optique avec absorption de phonons constitue le principe du refroidissement optique de matériaux (en anglais : *optical cooling*) [34], [35], [36].

1.3 Propriétés laser des solides dopés Yb^{3+}

1.3.1 Laser quasi-3-niveaux

Les systèmes laser sont souvent décrits de manière idéale par des modèles à 3 niveaux (par exemple le laser à rubis $Al_2O_3:Cr^{3+}$) ou à 4 niveaux (par exemple les lasers solides dopés au néodyme), dont les schémas simplifiés sont représentés ci-dessous (**Figure 1. 13**).

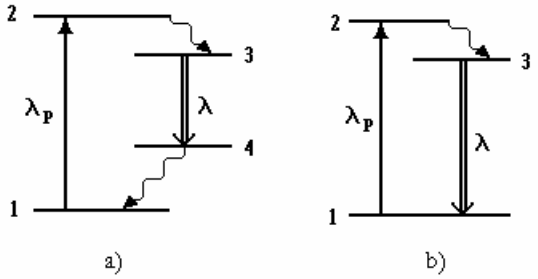


Figure 1. 13. Fonctionnement d'un laser à 4 niveaux (a) et à 3 niveaux (b).

Dans les systèmes à 3 et 4 niveaux, le niveau émetteur (3) est peuplé par relaxation non-radiative à partir des niveaux (2) dans lesquels a lieu l'absorption optique. Ces niveaux (2) ne sont quasiment pas peuplés.

Dans le système à 4 niveaux, le niveau terminal (4) de la transition laser est suffisamment séparé de l'état fondamental (1) pour que sa population thermique soit faible. Il n'est cependant pas trop éloigné pour que les relaxations multiphonons soient très rapides et qu'il se dépeuple efficacement vers (1). Dans ces conditions, il est facile d'atteindre une inversion de population significative.

Dans le système à 3 niveaux, puisque la transition laser aboutit sur le niveau fondamental (1), l'émission laser ne peut avoir lieu que lorsque plus de la moitié des ions actifs se trouvent dans le niveau (3) ($n_3>n_1$). Cette condition, beaucoup plus restrictive, impose une très forte énergie de pompage et, le plus souvent, un mode de fonctionnement pulsé.

Le cas d'un laser à l'ytterbium est intermédiaire entre les deux systèmes précédents : on parle de laser quasi-3-niveaux. Dans ce cas, les états (1) et (4) représentent des sous-niveaux Stark du même multiplet fondamental. Selon le degré de peuplement du niveau (4), le système s'apparente à un laser à 3 où à 4 niveaux. La principale différence entre les modèles 3 ou 4 niveaux et quasi-3-niveaux repose sur la prise en compte de l'éclatement des niveaux d'énergie par le champ cristallin. Le taux de peuplement du niveau (4) est directement lié à la température et à la force de champ cristallin et l'inversion de population est plus ou moins aisée selon la matrice cristalline considérée.

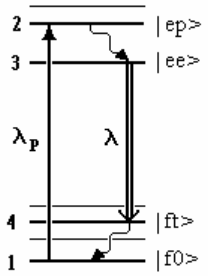


Figure 1. 14. Fonctionnement d'un laser quasi-3-niveaux (|f0> et |ft> désignent les états fondamentaux initial et terminal du processus laser, et les états |ee> et |ep> sont les états excités émetteur et de pompage, respectivement).

Considérons le diagramme des niveaux d'énergie d'un ion Yb^{3+} de la **Figure 1. 14**. On note N_f et N_e les populations des multiplets fondamental et excité, de telle sorte que la concentration totale en ions actifs soit représentée par $N_{Yb}=N_f+N_e$. L'équation de population s'écrit :

$$\frac{dN_e}{dt}=\sigma_p\frac{I_p}{h\nu_p}\Delta N_p-\sigma_\ell\frac{I_\ell}{h\nu_\ell}\Delta N_\ell-\frac{N_e}{\tau} \qquad \textbf{éq. 1.30}$$

où ν_p et ν_ℓ sont les fréquences des rayonnements de pompe et laser, h la constante de Planck et τ le temps de vie radiatif du niveau excité $^2F_{5/2}$. σ_p et σ_ℓ sont les sections efficaces individuelles d'absorption et d'émission en tenant compte de la fraction de population des niveaux énergétiques concernés :

$\sigma_p \cdot f_{fo}=\sigma_a(\lambda_p)$, $\sigma_p \cdot f_{ep}=\sigma_e(\lambda_p)$ **éq. 1.31** et $\sigma_\ell \cdot f_{ft}=\sigma_a(\lambda)$, $\sigma_\ell \cdot f_{ee}=\sigma_e(\lambda)$ **éq. 1.32**

Par ailleurs, on note ΔN_p et ΔN_ℓ la différence des populations des niveaux concernés par le pompage d'une part et par l'émission laser d'autre part :

$$\Delta N_p=f_{fo}\cdot N_f-f_{ep}\cdot N_e \qquad \textbf{éq. 1.33} \quad \text{et} \quad \Delta N_\ell=f_{ee}\cdot N_e-f_{ft}\cdot N_f \qquad \textbf{éq. 1.34}$$

L'équation de population fait donc apparaître trois inconnues à l'état stationnaire : I_p, I_ℓ et N_e ou de manière équivalente, le taux d'inversion de population $\beta=N_e/(N_e+N_f)$. L'inversion de population entre le niveau émetteur de la transition laser et le niveau terminal est donnée par :

$$\Delta N_\ell=N_{Yb}\cdot\frac{\left(f_{f0}f_{ee}-f_{ft}f_{ep}\right)\frac{\lambda_p I_p\sigma_p}{hc}}{\frac{1}{\tau}+\left(f_{f0}+f_{ep}\right)\frac{\lambda_p I_p\sigma_p}{hc}+\left(f_{ee}+f_{ft}\right)\frac{\lambda I\sigma_\ell}{hc}} \qquad \textbf{éq. 1.35}$$

La fraction minimale de population à porter dans l'état excité pour atteindre le seuil laser ($\Delta N=0$) est :

$$\beta_{\min}(\lambda)=\left(\frac{N_e}{N_e+N_f}\right)_{n_{ee}=n_{ft}}=\frac{f_{ft}}{f_{ft}+f_{ee}} \qquad \textbf{éq. 1.36}$$

On distingue alors trois grandeurs caractérisant l'aptitude à inverser la population d'un laser quasi-3-niveaux. Il s'agit de l'intensité I_{pmin} correspondant au seuil laser théorique sans pertes, de l'intensité I_{pseuil} définissant le seuil laser en tenant compte des pertes introduites par la cavité (**Figure 1. 15**)[37] et de l'intensité I_{psat}, intensité à partir de laquelle on a inversé la moitié de l'inversion de population maximale. Cette intensité quantifie la saturation de l'absorption à la longueur d'onde de pompe[38].

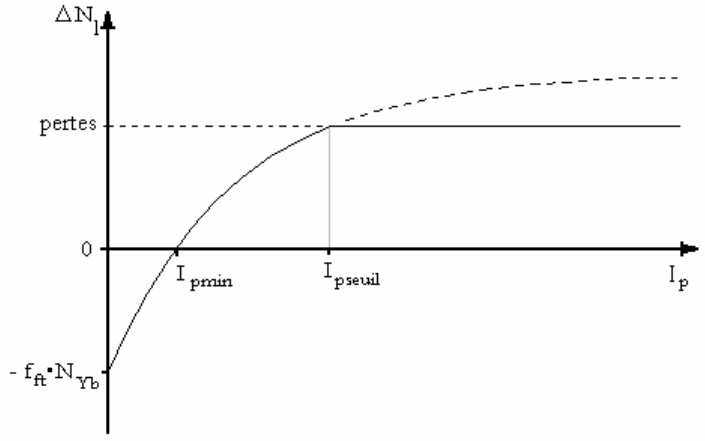


Figure 1. 15. Seuil laser sans pertes et seuil laser en cavité.

[37] Notons à ce propos que l'intensité $I_{min}=\beta_{min}\cdot I_{psat}$ définie par L.D. DeLoach *et al.* [38] est une approximation de l'intensité I_{pmin} que nous définissons ici, valable lorsque la population de l'état excité est négligeable devant la population de l'état fondamental.

[38] En anglais : *GSD* pour *Ground State Depletion* [40].

1.3.2 Les matériaux laser dopés à l'ytterbium

Sans rentrer plus en détail dans la théorie des lasers quasi-3-niveaux, abordons le problème de l'évaluation des matériaux laser dopés à l'ytterbium. Pour ce faire, on pourrait opposer deux démarches : une approche uniquement fondée sur les paramètres spectroscopiques propres à chaque matériau ou une approche comparant les performances attendues de ces matériaux en cavité laser. La première méthode est plus simple car elle ne prend pas en compte la cavité laser, et aucune hypothèse n'est nécessaire quant au recouvrement des faisceaux de pompe et laser et quant à leurs formes. Bien sûr cette simplicité rend la démarche peu réaliste du point de vue de l'application, d'autant que la définition d'un jeu de paramètres spectroscopiques et physiques pertinents est relativement délicate. La seconde démarche, plus complète, est bien entendu plus lourde. Elle ne devient intéressante qu'au prix de certaines hypothèses dépendant des conditions expérimentales.

Dans les deux paragraphes qui suivent, nous procédons à une analyse critique des méthodes d'évaluation des cristaux laser dopés à l'ytterbium développées dans la littérature. Cela permettra de justifier le choix du critère de mérite « spectroscopique » dont nous ferons usage par la suite.

1.3.2.1 Analyse du critère de mérite $\sigma_e(\lambda)=f(I_{min})$

Le premier critère de mérite que l'on trouve dans la littérature, concernant les matériaux laser dopés à l'ytterbium, date de 1993. Etabli par L.D. DeLoach *et al.* [38] du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL, USA), ce critère cherche à comparer les potentialités de ces milieux à gain pour des étages d'amplification laser autour de 1 µm. Il se fonde sur un diagramme en coordonnées logarithmiques où sont portées, en abscisse, l'intensité minimum I_{min} requise pour inverser la population et, en ordonnée, leur section efficace d'émission stimulée σ_e. Ces deux paramètres laser sont donnés pour une longueur d'onde de pompage et d'émission optimale λ_p et λ dépendant de chacun des matériaux (**Figure 1. 16**). Pour ce type d'application, un cristal est d'autant plus prometteur qu'il possède un seuil faible et une forte section efficace d'émission stimulée pour limiter le nombre de passages du faisceau à travers le milieu amplificateur. Compte tenu de sa relative simplicité, ce diagramme a connu un certain succès.

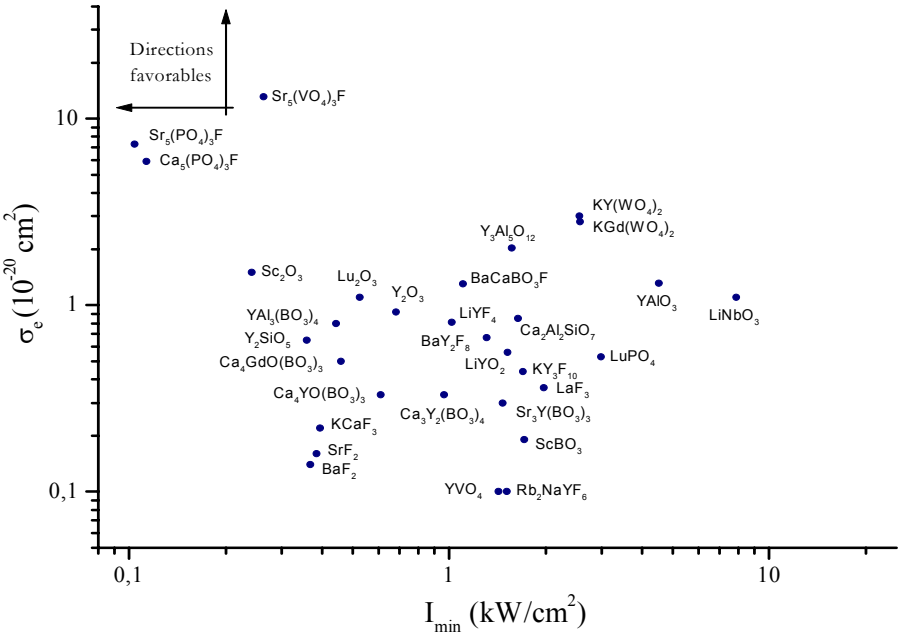


Figure 1. 16. Critère de mérite proposé par L.D. DeLoach *et al.* dans la référence [38] complété

par quelques données récentes de la littérature recensées dans le tableau de l'annexe **A**.

Outre le fait que la grandeur I_{min} n'est qu'une approximation de I_{pmin}, ce diagramme n'est pas adapté pour évaluer les performances d'**oscillateurs laser**. Dans le cas du $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ (YAG :Yb) par exemple, les modestes performances attendues d'après ce diagramme sont en flagrante contradiction avec les fortes puissances (>1 kW) récemment extraites dans des disques minces[39] [40]. D'autre part, les données du diagramme de la **Figure 1. 16** sont relativement peu dispersées, de sorte que le critère de mérite n'apparaît pas particulièrement discriminant, ce que confirme l'analyse statistique de l'encadré suivant « Corrélation statistique ». Ce comportement trouve une explication assez simple au travers de la corrélation entre σ_e et I_{min} que nous allons expliciter maintenant [39].

En reprenant les notations du paragraphe précédent, on peut chercher à exprimer $\sigma_e(\lambda)$ en fonction de I_{min}. Il suffit pour cela de supposer que le principe de réciprocité peut être grossièrement étendu à l'absorption et à l'émission entre deux couples de niveaux distincts d'un même état spectroscopique (cette hypothèse forte ne se justifie que pour l'ion libre dans le cadre du modèle réduit de Judd-Ofelt[40]) :

$$\left|\left\langle ep\left|M_{DE}\right|fo\right\rangle\right|^2=\left|\left\langle ee\left|M_{DE}\right|ft\right\rangle\right|^2 \quad \textbf{éq. 1.37}$$

L'égalité de ces moments de transition n'est qu'une approximation, mais cette hypothèse va se montrer suffisante compte tenu des imprécisions sur les valeurs expérimentales de la littérature (τ, $\sigma_a(\lambda_p)$, $\sigma_e(\lambda)$). On vérifie que sur l'ensemble des matériaux dopés à l'ytterbium, elle est validée dans les cas les plus défavorables à un facteur quatre près dans les matériaux dopés considérés (**Figure 1. 17**).

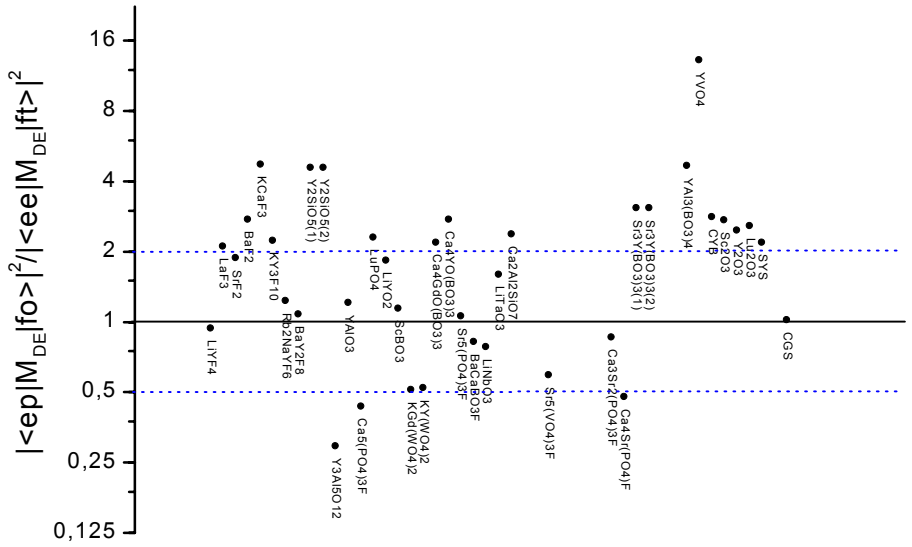


Figure 1. 17. Vérification de l'égalité des moments de transition.

Il est alors possible, moyennant cette hypothèse, d'exprimer la section efficace d'absorption à la longueur d'onde laser λ en fonction de la section efficace d'absorption à la longueur de pompe λ_p :

$$\sigma_a(\lambda_p)\propto\frac{1}{Z_f}\frac{1}{\lambda_p}\left|\left\langle ep\left|M_{DE}\right|fo\right\rangle\right|^2 \quad \textbf{éq. 1.38}$$

[39] De telles performances n'ont pas encore été obtenues dans les fluoroapatites telles que $Sr_5(PO_4)_3F:Yb^{3+}$ pourtant bien placées dans ce diagramme.

[40] La théorie de Judd et Ofelt permet de prévoir les forces de transitions dipolaires électriques intra-configurationnelles dans les ions lanthanides. Ce modèle considère le mélange, par le champ cristallin, d'états issus des configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}5d^1$, au travers de paramètres phénoménologiques Ω_t (t=2, 4, 6) ne dépendant que de la transition considérée et de l'ion lanthanide. Ce modèle est malheureusement inapplicable pour l'ytterbium étant donné le nombre trop faible de transitions possibles en regard du nombre de paramètres du modèle.

et $$\sigma_a(\lambda) \propto \frac{\exp\left[-E_T/k_BT\right]}{Z_f} \frac{1}{\lambda} \left|\left\langle ee\left|M_{DE}\right|ft\right\rangle\right|^2$$ **éq. 1.39**

Il s'ensuit que : $$\sigma_a^{calc}(\lambda) = \frac{\lambda_P}{\lambda} \exp\left(-\frac{E_T}{k_BT}\right) \cdot \sigma_a(\lambda_p)$$ **éq. 1.40**

Enfin, se servant du fait que : $$\beta_{\min}(\lambda) = \frac{1}{1+\frac{Z_f}{Z_e} \cdot \exp\left[\frac{E_{ZL}-hc/\lambda}{k_BT}\right]} = \frac{\sigma_a(\lambda)}{\sigma_a(\lambda)+\sigma_e(\lambda)}$$ **éq. 1.41**

on trouve :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{E_{ZL}-E_T}{E_P} \exp\left(-\frac{E_T}{k_BT}\right)\left[\frac{2 \cdot 10^{-3} E_p}{\tau} \frac{1}{I_{\min}} - \sigma_a(\lambda_p)\right]$$ **éq. 1.42**

Dans cette expression, les énergies sont en cm^{-1}, τ en ms, I_{min} en kW/cm^2 et $\sigma_a(\lambda_p)$ en 10^{-20} cm^2, E_p désigne l'énergie du niveau de pompe $E_p=hc/\lambda_p$. En remplaçant E_T, E_p, k_BT, τ et $\sigma_a(\lambda_p)$ par les valeurs moyennes E_T = 500 cm^{-1}, E_p = 10200 cm^{-1}, k_BT = 208 cm^{-1}, τ = 1 ms, $\sigma_a(\lambda_p)$ = 3,6 $\cdot 10^{-20}$ cm^2, on obtient la relation moyenne :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1,75}{I_{\min}} - 0,31$$ **éq. 1.43**

Les matériaux dopés à l'ytterbium viennent donc se distribuer autour de la courbe représentative de cette égalité. On montre ainsi que les matériaux à faible seuil laser ont effectivement de bonnes raisons d'avoir de fortes sections efficaces d'émission stimulée. Le critère de mérite précédent est donc assez peu adapté pour une analyse discriminante des différents lasers solides puisque les deux grandeurs σ_e et I_{min} sont corrélées.

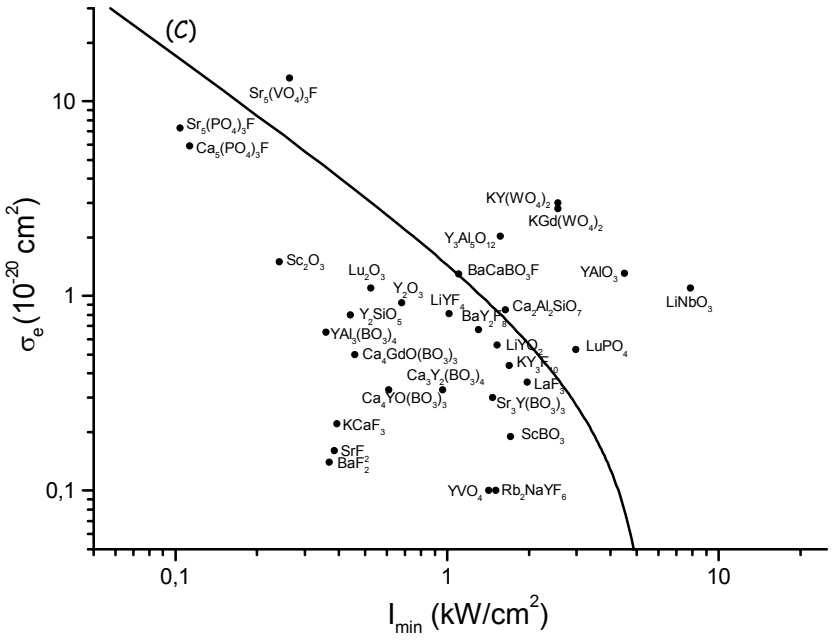


Figure 1. 18. Diagramme σ_e vs I_{min}. La courbe noire représente l'évolution théorique de $\sigma_e = f(I_{min})$ pour des paramètres moyens.

La dispersion des points de la **Figure 1. 18** par rapport à la relation moyenne **éq. 1.43** n'est due qu'à l'écart à la moyenne des paramètres spectroscopiques de chaque matrice. Si l'on tient compte des caractéristiques propres de chaque matrice, alors la dispersion résiduelle des points ne s'explique que par la limite de validité de l'hypothèse de l'égalité des moments de transition.

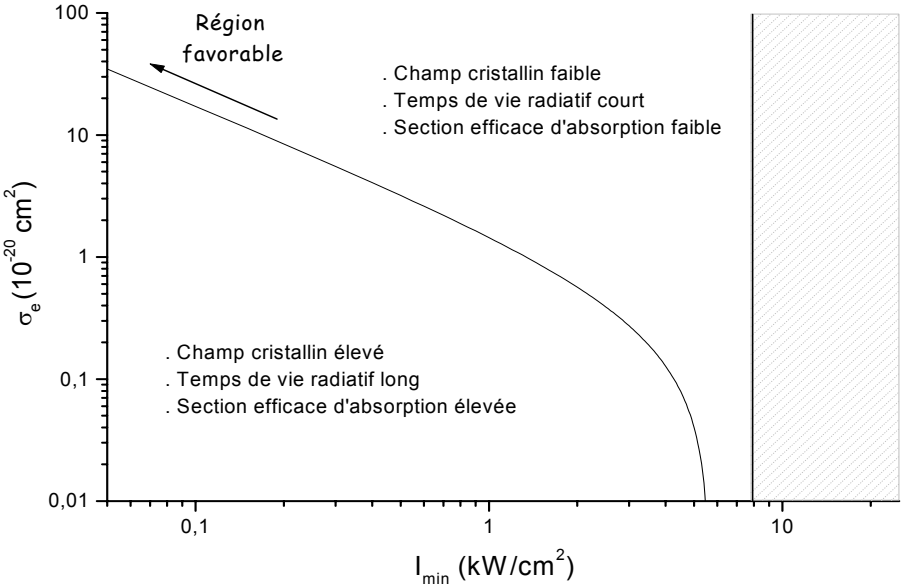


Figure 1. 19. σ_e vs I_{min} : version schématique.

D'autre part, on constate d'après la relation **éq. 1.42**, que la région sous la courbe (**C**) correspond aux matériaux à temps de vie longs, à fortes sections efficaces d'absorption à la longueur d'onde de pompe, dont le niveau terminal E_T est haut en énergie tout en ayant un faible défaut quantique. La courbe (**C**) coupe l'axe des abscisses pour I_{min}=6 kW·cm^{-2}. La **Figure 1. 19** résume ces remarques.

En posant :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{a}{I_{\min}} - b \qquad \textbf{éq. 1.44}$$

nous pouvons évaluer l'influence des différents paramètres de la relation **éq. 1.42**. On aboutit aux variations relatives approchées suivantes :

$$\frac{\Delta a}{a} \approx \frac{\Delta \tau}{\tau} + \frac{\Delta E_T}{k_B T} \qquad \textbf{éq. 1.45} \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta \sigma_a(\lambda_p)}{\sigma_a(\lambda_p)} + \frac{\Delta E_T}{k_B T} \qquad \textbf{éq. 1.46}$$

Cette étude montre que la relation **éq. 1.42** est relativement peu sensible à l'énergie du niveau de pompe E_P et confirme l'importance de la position du niveau terminal de l'émission laser par rapport à l'énergie thermique k_BT.

Les matériaux lasers dopés à l'ytterbium se situent sur un faisceau de courbes de pente –1 (en coordonnées logarithmiques) centrée autour de la courbe d'équation **éq. 1.43** pour des I_{min} inférieurs en moyenne à 6 kW/cm^2. La « région favorable » est alors celle des faibles valeurs de I_{min}.

Pour illustrer de façon quantitative les considérations précédentes, nous avons fait varier successivement les paramètres τ, E_T et $\sigma_a(\lambda_p)$ dans la relation **éq. 1.42** en conservant la valeur moyenne de la **Figure 1. 18** pour les autres paramètres (**Figure 1. 20**).

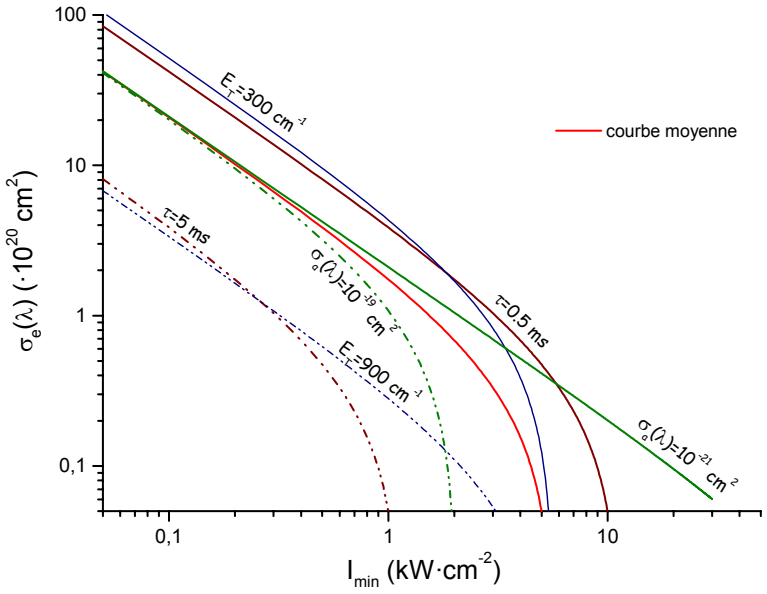


Figure 1. 20. σ_e vs I_{min} : Influence des paramètres E_T, τ et $\sigma_a(\lambda_p)$, la figure est obtenue selon la relation **éq. 1.42** en ne faisant varier qu'un paramètre, les autres étant fixés à leurs valeurs moyennes.

On peut donc en conclure que la classification des matrices laser dopées à l'ytterbium sur la base de leurs valeurs de I_{min} et σ_e n'est pas vraiment adaptée à notre problématique.

Corrélation statistique :

Bien que sur la Figure 1. 16, nous disposions de 35 points expérimentaux seulement, nous avons vérifié qu'une analyse statistique, analogue au test du χ^2, confirmait la dépendance des 2 paramètres σ_e et I_{min}. Le principe de cette analyse est le suivant : on réalise une partition en classe μ et ν des domaines de variation des paramètres σ_e et I_{min} puis on recense le nombre de matrices cristallines dans chacune des classes produits (μ,ν) obtenues. Cela revient à dénombrer les matrices dans chaque case d'un quadrillage défini sur le diagramme σ_e vs I_{min}. On obtient de cette façon la matrice des fréquences $H_{\mu\nu}$. ($H_{\mu\nu}$) est la fréquence à laquelle les valeurs $I_{min\nu}$ et $\sigma_{e\mu}$ des variables aléatoires apparaissent de manière simultanée.

Les sommes des lignes $\sum_{i=1}^{n} H_{i\mu}$ et des colonnes $\sum_{k=1}^{m} H_{\nu k}$ s'appellent les répartitions de bord. On construit la matrice $K_{\mu\nu}$ définie par : $K_{\mu\nu} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^{m} H_{\nu k} \cdot \sum_{i=1}^{n} H_{i\mu}$ où M est la taille de la population. Cette matrice donne la fréquence à attendre lorsque les 2 critères sont indépendants. Comme dans le test du χ^2 on calcule la contingence quadratique : $\frac{\chi_d^2}{M} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{\mu,\nu} \frac{\left(H_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}\right)^2}{K_{\mu\nu}}$, d est le nombre de degrés de liberté défini par :

d = min(m,n)-1. Si χ^2_d(tabulé) > χ^2_d(calculé) alors l'indépendance des 2 critères est à mettre en doute.

Ce calcul a été mené sur les 35 matrices cristallines reportées dans le diagramme σ_e=f(I_{min}). Chaque axe logarithmique a été partagé en 10 classes. Toute classe vide est regroupée avec la classe suivante. Le nombre de degré de liberté est d=9-1=8, de sorte que : χ^2_8 (α=0,05) = 2.73 > χ^2_7 (calculé)=2.25 : la probabilité que les grandeurs σ_e et I_{min} soient corrélées est de 95%.

1.3.2.2 Evaluations théoriques de cristaux laser en cavité

L'équation **1.35** donne une description locale de la relation existant entre les intensités de pompe et laser et les populations des différents niveaux d'énergie de l'ion. Pour la résoudre en chaque endroit du cristal laser, il nous faut connaître l'évolution des intensités I_p et I_ℓ au cours de leur propagation.

A ce stade, différentes possibilités existent pour décrire les modes de propagation de la lumière et c'est à ce niveau que les modèles de la littérature se distinguent.

Selon une description rigoureuse de la propagation d'un champ électromagnétique dans un milieu, le champ électrique de l'onde est solution d'une équation aux dérivées partielles — dite de Helmholtz — reliant ce champ à sa source (ici les transitions radiatives de l'ion actif). Malheureusement, en raison de sa complexité, la résolution de cette équation, avec la donnée de certaines conditions aux limites, permet rarement d'obtenir une modélisation analytique du processus d'amplification laser. Les paramètres propres au matériau et à la cavité restent très imbriqués ce qui ne facilite pas la compréhension de leurs influences sur les performances propres du milieu actif. Il est toutefois possible, pour des conditions expérimentales données, d'utiliser ce type de simulations pour comparer différents milieux à gain[41, 42].

Modèle de A. Brenier [42], [43]

Dans le cadre de l'approximation des faisceaux gaussiens, l'auteur calcule le rapport de la puissance laser maximale à la puissance de pompe (output yield) et le rendement différentiel (slope efficiency) de différents matériaux pris dans des conditions expérimentales comparables (coefficient d'absorption de la pompe par le matériau, dimension des faisceaux de pompe et laser, puissance de pompe incidente optimisés). Les simulations proposées sont réalisées à faible puissance de pompage (1 W) et dans un type de cavité qui n'est pas forcément adapté à la production de fortes puissance. Le principe d'une telle évaluation est alors une « mise à l'échelle », toutes choses étant comparables par ailleurs, des performances relatives de différents matériaux dopés à l'ytterbium relatées dans la littérature. L'auteur obtient alors la classification de la figure 1.21. Dans ce diagramme les tungstates KGW :Yb et KYW :Yb sont particulièrement bien placés tandis que le YAG :Yb apparaît comme très modeste.

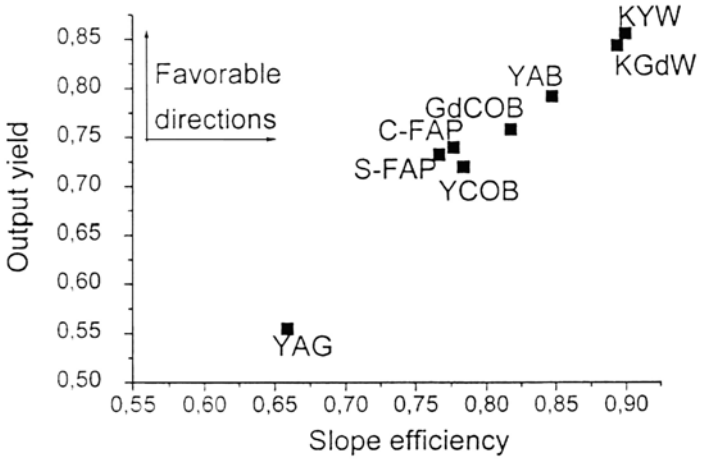


Figure 1. 21. Prévision des performances laser de quelques milieux à gain dopés à l'Yb^{3+}.

D'après A. Brenier [43].

[41] Pour nos études à faibles puissances, nous avons développé sous environnement MatLab un modèle développé par F. Augé *et al.* [44]. Ce modèle consiste à calculer numériquement le gain d'un laser quasi-3-niveaux pompé longitudinalement et fonctionnant en mode continu (le faisceau de cavité est TEM_{00} et le profil spatial transverse du faisceau de pompe est supposé gaussien). Bien qu'assez satisfaisants en comparaison de l'expérience, les résultats permettent tout au plus d'optimiser une cavité. Toutefois, il nous a semblé délicat, compte tenu des incertitudes sur les valeurs numériques des paramètres du modèle et de leurs influences sur les résultats, de l'utiliser comme test comparatif entre des matériaux.

[42] Quelques logiciels de simulation commerciaux existent sur le marché. Certains prennent notamment en compte les aspects thermomécaniques liés aux lasers de fortes puissance. Ils nécessitent parfois la connaissance d'un grand nombre de paramètres (coefficient thermomécaniques, thermo-optiques, photo-élastiques,…) de sorte qu'il ne sont pas utilisables pour un nombre de matériaux pour lesquels ces coefficients ne sont pas connus pour le moment.

Une approche a été proposée par G. Bourdet du Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses[43] [45], [46]. Cet auteur modélise le comportement d'un oscillateur quasi-3-niveaux dans le cas d'un pompage longitudinal, mais dans son approche, les fronts d'onde des faisceaux de pompe et laser sont supposés plans. Cette hypothèse permet alors d'exprimer toutes les étapes de la modélisation de manière analytique et donc de simplifier considérablement la comparaison et la discussion des paramètres spectroscopiques et lasers. Dans le cas de petits systèmes de pompage (diode ou diode fibrée) où les faisceaux sont très divergents, cette hypothèse n'est pas réaliste, en revanche, elle l'est tout à fait dès que les dimensions et les puissances émises par le dispositif de pompage deviennent plus conséquents (utilisation d' « entonnoir à lumière » par exemple. cf. **Figure 1. 22**).

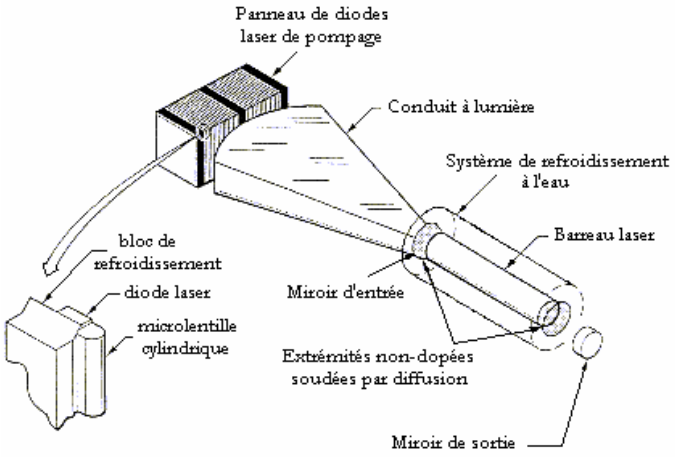


Figure 1. 22. Système laser de puissance utilisant un barreau composite soudé par diffusion. D'après [47].

En adaptant légèrement les notations de ces travaux, donnons-en le principe et les résultats les plus intéressants, renvoyant le lecteur à la référence [46] pour de plus amples détails concernant le déroulement des calculs. Dans le cas d'un front d'onde plan, le problème de la propagation devient plus aisé puisqu'il ne dépend que de la coordonnée axiale. L'absorption et l'amplification dans le milieu actif s'écrivent alors simplement :

$$\frac{dI_\ell^\varepsilon}{I_\ell^\varepsilon}=\varepsilon\sigma_\ell\Delta N_\ell dz \quad \text{et} \quad \frac{dI_p^{\varepsilon'}}{I_p^\varepsilon}=-\varepsilon'\sigma_p\Delta N_p dz \qquad \textbf{éq. 1.47}$$

où ε et ε' désignent le sens de propagation de l'onde laser et de pompage respectivement (ε,ε'=± 1 pour la propagation et la contre-propagation). Ces deux équations sont bien entendues antisymétriques vis à vis d'une inversion de la coordonnée spatiale z de sorte que :

$$\frac{dI_\ell^+}{I_\ell^+}=-\frac{dI_{\bar{\ell}}^-}{I_{\bar{\ell}}^-} \quad \text{et} \quad \frac{dI_p^+}{I_p^+}=-\frac{dI_{\bar{p}}^-}{I_{\bar{p}}} \qquad \textbf{éq. 1.48}$$

Par intégration de ces dernières équations et en injectant l'équation de population, on obtient alors une relation liant les intensités laser et de pompe. Les conditions aux limites requises par cette intégration sont imposées par la cavité, c'est à dire par les coefficients de réflexion et de transmission des miroirs d'entrée et de sortie. Notant R_e, R_s les coefficients de réflexion des miroirs d'entrée et de sortie à la longueur d'onde laser (on suppose que la pompe est entièrement recyclée par le miroir de sortie), on obtient finalement :

$$I_{las}=F(R_e,R_s)\left[\frac{\sigma_a(\lambda_p)}{\sigma_a(\lambda)}\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{\beta_{\min}(\lambda_p)}(1-\Gamma^2)I_p^+(0)-\sigma_a(\lambda)N_{Yb}L+\ln\sqrt{R_eR_s}\right] \qquad \textbf{éq. 1.49}$$

$$\text{avec } F(R_e,R_s)=\frac{(1-R_s)\sqrt{R_e}}{(1-\sqrt{R_sR_e})(\sqrt{R_s}+\sqrt{R_e})} \qquad \textbf{éq. 1.50}$$

[43] UMR 7605, CNRS-CEA-Université Paris VI, Ecole Polytechnique.

I_{las} est l'intensité laser qui sort de la cavité par le coupleur de sortie normée par l'intensité de saturation à la longueur d'onde laser :

$$I_{\ell sat}=\beta_{\min}(\lambda)\cdot\frac{hc}{\sigma_a(\lambda)\tau\lambda} \qquad \textbf{éq. 1.51}$$

$I_p^+(0)$ est l'intensité de pompage à l'entrée du cristal I_{po} normée elle aussi à l'intensité de saturation à la longueur d'onde de pompe :

$$I_{psat}=\beta_{\min}(\lambda_p)\cdot\frac{hc}{\sigma_a(\lambda_p)\tau\lambda_p} \qquad \textbf{éq. 1.52}$$

$\beta_{min}(\lambda_p)$ et $\beta_{min}(\lambda)$ sont les taux d'inversion de population définis par :

$$\beta_{\min}(\lambda)=\frac{f_{ft}}{f_{ft}+f_{ee}}=\frac{\sigma_a(\lambda)}{\sigma_a(\lambda)+\sigma_e(\lambda)} \qquad \textbf{éq. 1.53}$$

et $$\beta_{\min}(\lambda_p)=\frac{f_{ep}}{f_{fo}+f_{ep}}=\frac{\sigma_a(\lambda_p)}{\sigma_a(\lambda_p)+\sigma_e(\lambda_p)} \qquad \textbf{éq. 1.54}$$

et Γ désigne le coefficient de transmission du cristal à la longueur d'onde pompe :

$$\Gamma=\frac{I_p^+(L)}{I_p^+(0)}=\frac{I_{\bar{p}}(0)}{I_{\bar{p}}(L)}=\left(R_e R_s\right)^{-\frac{1}{2}\frac{\sigma_a(\lambda_p)\,\beta_{\min}(\lambda)}{\sigma_a(\lambda)\,\beta_{\min}(\lambda_p)}}\exp\left[-\sigma_a(\lambda_p)N_{Yb}L\left(1-\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{\beta_{\min}(\lambda_p)}\right)\right] \qquad \textbf{éq. 1. 55}$$

Ces relations permettent alors de calculer la longueur optimale du cristal. On a alors :

$$L_{opt}=-\frac{1}{\beta_{\min}(\lambda_p)-\beta_{\min}(\lambda)}\ln\left[\left(\sqrt{R_e R_s}\right)^{\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{\sigma_a(\lambda)N_{Yb}}}\left(\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{\beta_{\min}(\lambda_p)-\beta_{\min}(\lambda)}\frac{1}{2I_p^+(0)}\right)^{\frac{\beta_{\min}(\lambda_p)}{2\cdot\sigma_a(\lambda_p)N_{Yb}}}\right] \qquad \textbf{éq. 1. 56}$$

et pour cette longueur optimale :

$$\Gamma_{opt}=\sqrt{\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{2\cdot I_p^+(0)\cdot\left(\beta_{\min}(\lambda_p)-\beta_{\min}(\lambda)\right)}} \qquad \textbf{éq. 1.57}$$

La découpe d'un cristal à la longueur optimale permet alors de rendre les performances laser de ce cristal indépendantes de la concentration en ytterbium comme on le verra explicitement dans les relations qui suivent[44]. En notant I_{pmin} l'intensité de pompage minimale pour réaliser l'inversion de population pour un passage :

$$I_{p\min}=\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{\beta_{\min}(\lambda_p)-\beta_{\min}(\lambda)}I_{psat} \qquad \textbf{éq. 1.58}$$

On montre finalement que l'intensité laser en sortie de cavité s'écrit pour une longueur optimale de cristal :

[44] Cependant, dans le cas du pompage par diode, on a intérêt à diminuer l'épaisseur du milieu actif pour pallier la forte divergence de la source.

$$I_{laser}=F(R_e,R_s)\cdot\frac{\lambda_p}{\lambda}\cdot\left[I_{po}-\frac{I_{p\min}}{2}\left(1-\ln\frac{I_{p\min}}{2\cdot I_{po}}\right)+I_{p\min}\frac{\sigma_a(\lambda_p)}{\sigma_e(\lambda)}\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{1-\beta_{\min}(\lambda)}\ln\sqrt{R_e R_s}\right] \qquad \textbf{éq. 1.59}$$

Modifiant légèrement l'expression du rendement obtenue par G. Bourdet[45], on peut alors définir un rendement différentiel en divisant la relation précédente par l'intensité de pompe absorbée $I_{po}(1-\Gamma^2)$. On trouve :

$$\eta=F(R_e,R_s)\cdot\frac{\lambda_p}{\lambda}\cdot\left[1+\frac{I_{p\min}}{2I_{po}-I_{p\min}}\left(\ln\frac{I_{p\min}}{2\cdot I_{po}}+\frac{\sigma_a(\lambda_p)}{\sigma_e(\lambda)}\frac{\beta_{\min}(\lambda)}{1-\beta_{\min}(\lambda)}\ln\sqrt{R_e R_s}\right)\right] \qquad \textbf{éq. 1.60}$$

On peut alors simplement choisir de s'intéresser au rendement différentiel qui ne tient pas compte des paramètres de cavité (réflectivités des miroirs) et que nous appèlerons rendement différentiel réduit $F(Ip_o)$. Cela suppose par exemple que les coefficients de réflexion R_e et R_s soient assez élevés. Il devient alors possible de comparer les efficacités de différents matériaux pour une puissance de pompe I_{po} donnée, leurs dimensions étant optimisées.

$$F(I_{po})=\frac{\lambda_p}{\lambda}\cdot\left[1-\frac{I_{p\min}}{2I_{po}-I_{p\min}}\ln\frac{2\cdot I_{po}}{I_{p\min}}\right] \qquad \textbf{éq. 1.61}$$

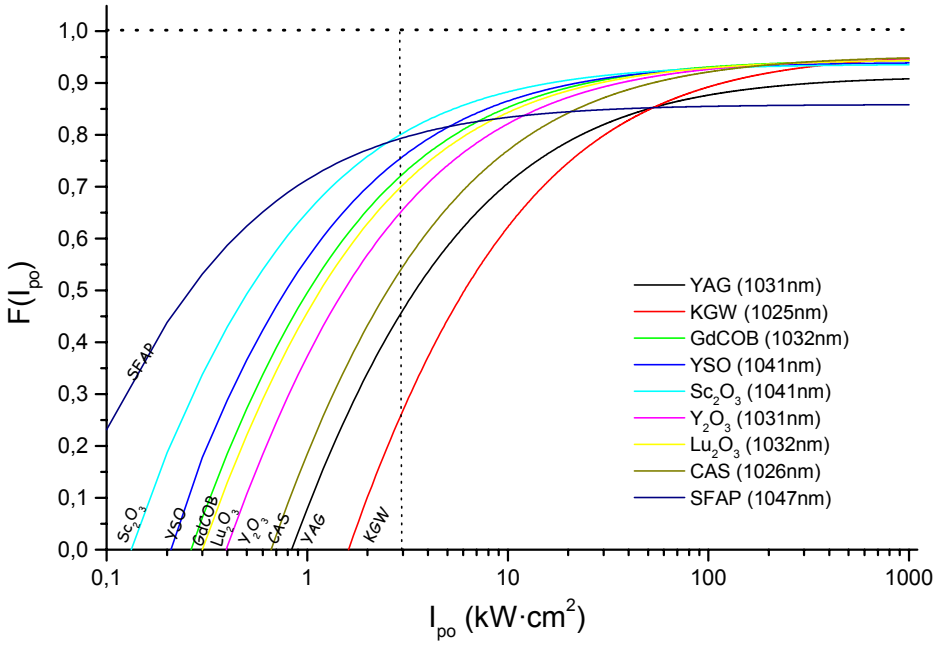


Figure 1. 23. Comparaison des rendements différentiels réduits de quelques matériaux laser dopés à l'ytterbium suivant la valeur de l'intensité de pompage I_{po}. La droite verticale en pointillés indique la valeur de I_{po} pour une puissance de 1W concentrée sur un disque de 200 µm de diamètre. Pour les tests laser à moyenne puissance des chapitres 2 et 3 (pages 85 et 107), la valeur de I_{po} est de l'ordre de 30 kW·cm^{-2}.

Grâce à cette expression, on montre qu'aux faibles puissances, le rendement différentiel réduit est essentiellement déterminé par le seuil laser. On remarque que les matériaux à fort champ cristallin (le SFAP par exemple) ont déjà un rendement élevé aux faibles puissances. En revanche, aux fortes puissances ($I_{po}>>I_{pmin}$),

[45] Nous préférons définir un rendement différentiel plutôt qu'un rendement global comme dans [45]. Cela ne change cependant pas fondamentalement la discussion.

l'efficacité quantique[46] détermine à elle seule les performances d'un matériau. Dans la **Figure 1. 23**, nous avons choisi de tracer les performances comparées d'un certain nombre de matériaux laser à des longueurs d'onde d'émission particulières. Il va alors de soi que le classement obtenu aux fortes puissances ne serait pas identique si l'on avait pris d'autres conditions d'émission (on notera à cet effet que le CAS et le KGW sont, dans les conditions choisies, les matériaux possédant le plus faible défaut quantique : 4% contre 8% pour le YAG et 14% pour le SFAP).

C'est le paramètre $F(I_{po})$ que nous suggérons de retenir comme critère de mérite spectroscopique pour les matériaux laser de puissance : il représente le rendement différentiel sans prise en compte des paramètres de cavité.

$$F(I_{po}) = \frac{\lambda_p}{\lambda} \cdot \left[1 - \frac{I_{p\min}}{2I_{po} - I_{p\min}} \ln \frac{2 \cdot I_{po}}{I_{p\min}} \right]$$

Il semble alors intéressant d'extraire l'énergie de la cavité au plus proche de la transition fondamentale (~980 nm). Bien entendu, cette opération est rendue délicate par la faible sélectivité des coupleurs dichroïques mais certaines géométries de cavité autorisent néanmoins cette extraction [48].

Aux plus faibles puissances, l'étude de $F(I_{po})$ montre que le rendement différentiel est inversement proportionnel à I_{pmin}. C'est effectivement ce que mettent en avant L.D. DeLoach *et al.*, bien que l'expression de I_{pmin} qu'ils emploient soit un peu simplifiée.

Cette étude montre enfin que l'influence de la section efficace d'émission sur les performances d'un oscillateur n'est pas aussi déterminante que dans l'évaluation d'un milieu amplificateur [49]. Celle-ci ne joue effectivement que sur l'optimisation des coefficients de réflexion des miroirs de cavité. Elle détermine alors le nombre optimum de passages de l'impulsion à amplifier. En revanche, dans le cas d'un amplificateur, on cherche à extraire le maximum d'énergie par passage, ce qui nécessite une forte section efficace. Il faut noter cependant que le nombre de passages du faisceau de pompe dans de nouvelles architectures de cavité laser utilisant des disques minces de cristaux dopés est parfois limité à 8 ou 16. Dans ce cas, les valeurs des sections efficaces conditionnant les intensités de saturation deviennent, elles aussi, prépondérantes.

1.3.3 Les limitations thermiques des lasers de puissance dopés à l'Yb^{3+}

Jusqu'à maintenant, nous nous sommes attachés à l'évaluation des paramètres spectroscopiques des matériaux. Il devient donc urgent de s'intéresser aux origines du dépôt de chaleur et aux limitations thermiques imposées par le fonctionnement quasi-3-niveaux des lasers à base d'ytterbium.

1.3.3.1 Efficacités quantiques et dépôt thermique

Lors du pompage optique, la majeure partie de la puissance absorbée par le matériau à gain est convertie en émission radiative (photons), le reste est transféré au réseau cristallin (phonons) et génère de la chaleur. Plutôt que de réduire l'expression du dépôt thermique à celle du défaut quantique, comme dans le modèle précédent, nous préférons en donner un bilan plus détaillé tenant compte des différents processus discutés plus haut. Pour cela, introduisons les efficacités des processus élémentaires[47] de pompage η_P, d'émission laser η_L, d'émission radiative par fluorescence η_F, d'extinction de fluorescence η_K (par transfert direct vers un centre poison ou par relaxation multiphonons) et de migration non-radiative d'énergie η_M. Enfin $\eta_{L,Réabs}$ et $\eta_{F,Réabs}$ sont les probabilités de réabsorption d'un photon à la longueur d'onde laser et de fluorescence moyenne. L'ensemble des transferts d'énergie possibles est décrit sur le schéma ci-dessous (**Figure 1. 24**).

[46] L'efficacité quantique est définie par : $\eta_Q = \frac{(E_e - E_t)}{E_p} = \frac{\lambda_p}{\lambda}$

[47] La notion d'efficacité d'un processus élémentaire est assez abusivement, mais unanimement, appelée « efficacité quantique ». Le qualificatif quantique se rapporte au quantum d'énergie que représente un photon.

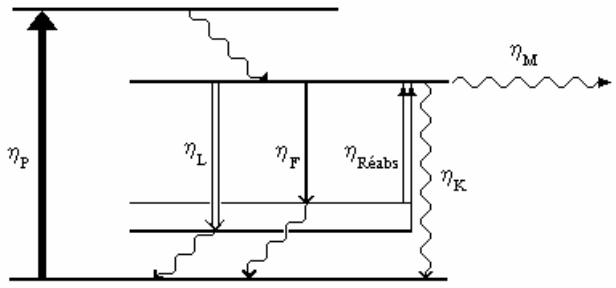


Figure 1. 24. Efficacités de pompage η_P, d'émission laser η_L, d'émission radiative par fluorescence η_F, d'extinction de fluorescence η_K, de migration non-radiative d'énergie η_M et de réabsorption $\eta_{Réabs}$.

S'inspirant de T.Y. Fan [50], et F.D. Patel *et al.* [51], nous écrivons que le bilan énergétique sur un cycle d'absorption, d'émissions stimulée et spontanée et de piégeage est :

$$E_{perdue}^{1cycle}=\eta_P\eta_L\left(1-\eta_{L,Réabs}\right)\cdot\left(E_P-E_L\right)+\eta_P\eta_F\left(1-\eta_{F,Réabs}\right)\cdot\left(E_P-E_F\right)+\eta_P\eta_K E_P \quad \textbf{éq. 1.62}$$

puis en considérant que les photons émis aux longueurs d'onde laser et de fluorescence peuvent être réabsorbés, donnant lieu à nouveau à un cycle d'absorption, d'émissions stimulée et spontanée et de piégeage, ce bilan énergétique s'étend de proche en proche en une série infinie de termes en progression géométrique :

$$E_{perdue}=E_{perdue}^{1cycle}+E_{perdue}^{1cycle}\cdot\left[\eta_F\eta_{F,Réabs}+\eta_L\eta_{L,Réabs}\right]+E_{perdue}^{1cycle}\cdot\left[\eta_F\eta_{F,Réabs}+\eta_L\eta_{L,Réabs}\right]^2+\ldots \quad \textbf{éq. 1.63}$$

En divisant par l'énergie de pompe E_P, on obtient le coefficient de « charge thermique » Q_{CT}, c'est à dire la proportion d'énergie du faisceau de pompe perdue :

$$Q_{CT}=\eta_P\cdot\left[\eta_L\left(1-\eta_{L,Réabs}\right)\cdot\left(1-\frac{E_L}{E_P}\right)+\eta_F\left(1-\eta_{F,Réabs}\right)\cdot\left(1-\frac{E_F}{E_P}\right)+\eta_K\right]\cdot\sum_{k=0}^{\infty}\left(\eta_F\eta_{F,Réabs}+\eta_L\eta_{L,Réabs}\right)^k \quad \textbf{éq. 1.64}$$

La série se simplifie et donne[48] :

$$Q_{CT}=\frac{E_{perdue}}{E_P}=\eta_P\cdot\frac{\eta_L\left(1-\eta_{L,Réabs}\right)\cdot\left(1-\frac{E_L}{E_P}\right)+\eta_F\left(1-\eta_{F,Réabs}\right)\cdot\left(1-\frac{E_F}{E_P}\right)+\eta_K}{1-\eta_L\cdot\eta_{L,Réabs}-\eta_F\cdot\eta_{F,Réabs}} \quad \textbf{éq. 1.65}$$

avec $\eta_L+\eta_F+\eta_K+\eta_M=1$

On vérifie que pour une efficacité laser proche de l'unité, ($\eta_F+\eta_K+\eta_M<<1$) et une faible réabsorption, la charge thermique est proportionnelle au défaut quantique $Q_{CT}=\eta_P\cdot(1-E_L/E_P)$. Suivant les valeurs des énergies de la transition laser E_L et de la transition moyenne de fluorescence E_F, le dépôt thermique peut être plus important lorsque le milieu émet une oscillation laser que lorsqu'il n'en émet pas. Cet effet a notamment été mis en évidence par S. Chénais *et al.* [52] dans les matériaux KGW :Yb^{3+} et YSO : Yb^{3+}.

Comme on peut le remarquer d'après l'équation de population éq. 1.35, l'émission laser est en compétition avec les processus de relaxation « non-stimulés » (émission spontanée, migration, piégeage de la fluorescence), de sorte que pour de fortes intensités laser, l'extraction laser devient si efficace que l'on peut négliger les pertes d'énergie induites par ces relaxations parasites[49]. Il n'en reste pas moins que la charge thermique est proportionnelle à

[48] On trouvera une description phénoménologique équivalente à ce bilan énergétique dans [36].

[49] C'est effectivement ce que l'on constate sur bon nombre de cristaux laser en cavité (YCOB:Yb^{3+}, YSO:Yb^{3+}, …) où la luminescence coopérative et les processus d'APTE cessent dès que le seuil laser est franchi.

l'efficacité de pompage. **La transparence optique de la matrice non-dopée à la longueur d'onde de pompage est donc réellement critique[50]**.

Mesures expérimentale de la charge thermique :

D'un point de vue expérimental, il est relativement peu commode de séparer les différentes contributions de ce bilan énergétique. Lorsque le milieu dopé n'émet pas de rayonnement laser, différents auteurs ont pu mesurer la charge thermique par des techniques calorimétriques [50], [51] ou interférométriques [26]. Ces méthodes ont montré combien la qualité cristalline des échantillons importait dans ce genre de mesures en révélant de fortes dispersions sur les résultats obtenus suivant l'origine des cristaux (figure 1.25).

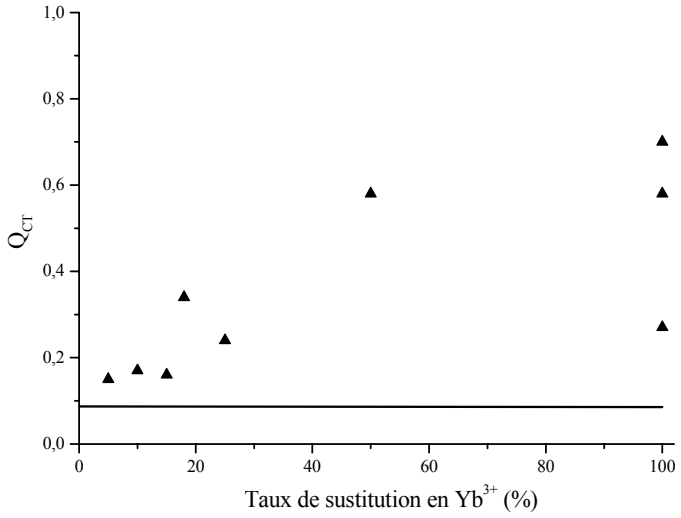


Figure 1. 25. Evolution de la charge thermique (mesurée par calorimétrie) dans différents échantillons monocristallins de YAG :Yb. On notera la grande dispersion des mesures. La charge thermique minimale déduite de l'efficacité quantique est représentée par la droite horizontale Q_{CT}=9 %. D'après [51].

Une autre méthode de mesure de la charge thermique, consistant à sonder l'effet de lentille thermique induit par l'échauffement d'un milieu pompé, a récemment été développée dans l'équipe ELSA du Laboratoire Charles Fabry de l'IOTA par S. Chénais *et al.* [52]. Elle permet, en particulier, de quantifier la charge thermique en présence ou en l'absence d'oscillation laser.

1.3.3.2 Evolution des propriétés spectroscopiques avec la température

La montée en puissance de l'émission laser dans les cristaux dopés à l'Yb^{3+} va avoir pour effet de modifier les taux d'occupation des différents niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} et de favoriser l'ensemble des interactions activées par la chaleur. Ces processus vont donc affecter le fonctionnement laser.

Influence de la température sur le seuil d'un système quasi-3-niveaux sans pertes.

La description thermodynamique d'un système laser quasi-3-niveaux est analogue à celle des systèmes où règnent une compétition ordre-désordre[51] : les populations sont ordonnées par le pompage optique mais elles sont soumises au désordre d'origine thermique. Soit F l'énergie libre d'un tel système, on montre que pour une inversion de population β [53] :

[50] L'absorption résiduelle dans du YAG non dopé de bonne qualité est de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1}.
[51] C'est en particulier le cas des substances paramagnétiques.

$$F = -k_B T \cdot \ln\left(Z_f^{1-\beta} \cdot Z_e^{\beta}\right) \qquad \textbf{éq. 1.66}$$

On suppose ici que l'état stationnaire est établi et que les niveaux d'énergie ne sont pas fonction de la température. Le premier principe de la thermodynamique implique dans ce cas dU=δQ. L'entropie S et la capacité thermique électronique C_v s'écrivent :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_E \qquad \textbf{éq. 1.67} \qquad \text{et} \quad C_v = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_E \qquad \textbf{éq. 1.68}$$

Nous avons représenté l'évolution de la capacité thermique électronique des ions Yb^{3+} dans six matrices différentes en fonction de la température pour une inversion de population $\beta_{min}(T)$ (**Figure 1. 26**). Ces courbes présentent toutes un maximum (anomalie de W. Schottky) [53]. Ce maximum caractérise la température de transition entre un fonctionnement 4-niveaux et fonctionnement de type quasi-3-niveaux. Le réseau cristallin agit comme un thermostat et détermine la température du système. A l'équilibre thermique, la variation d'énergie stockée par les ions au seuil de l'effet laser est donc proportionnelle à la valeur de la capacité thermique électronique C_v.

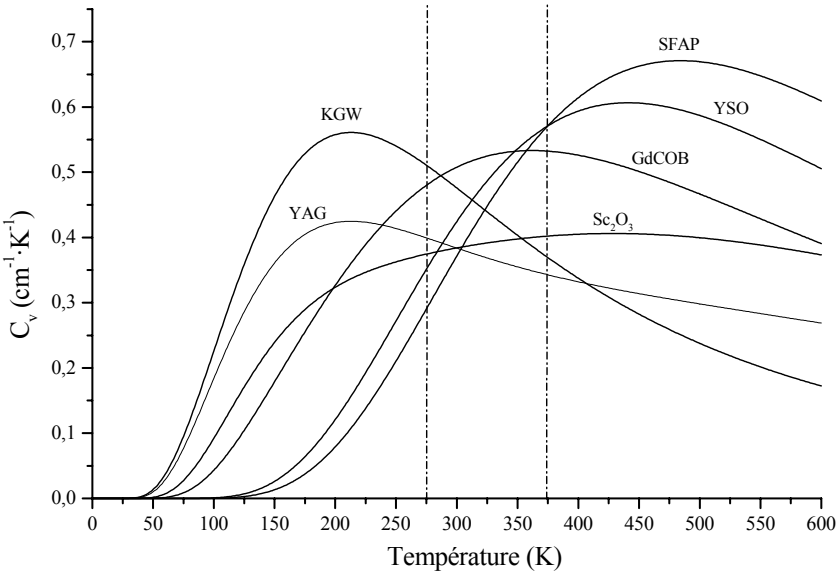


Figure 1. 26. Capacité thermique électronique des ions Yb^{3+} en fonction de la température pour une inversion de population $\beta_{min}(T)$.

On voit que certains matériaux, tels que SFAP :Yb ou YSO :Yb, peuvent être considérés comme des lasers de type 4 niveaux dans les conditions normales de température. De manière plus explicite, nous pouvons étudier l'effet de la température sur le seuil laser I_{pmin}. En reprenant les expressions données plus-haut (**Figure 1. 27**) :

$$I_{p\min} = \frac{Z_e}{\exp\left[\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda}}{k_B T}\right] - \exp\left[\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda_p}}{k_B T}\right]} \cdot \frac{hc}{\sigma_p \cdot \lambda_p \cdot \tau} = B(T) \cdot \frac{hc}{\sigma_p \cdot \lambda_p \cdot \tau} \qquad \textbf{éq. 1.69}$$

On peut raisonnablement supposer que seul le premier facteur B(T) dépend de la température et que σ_p et τ restent constants dans la gamme de température correspondant au fonctionnement usuel des systèmes laser étudiés (0°C < T < 100°C), repéré par des traits verticaux sur la **Figure 1. 26**.

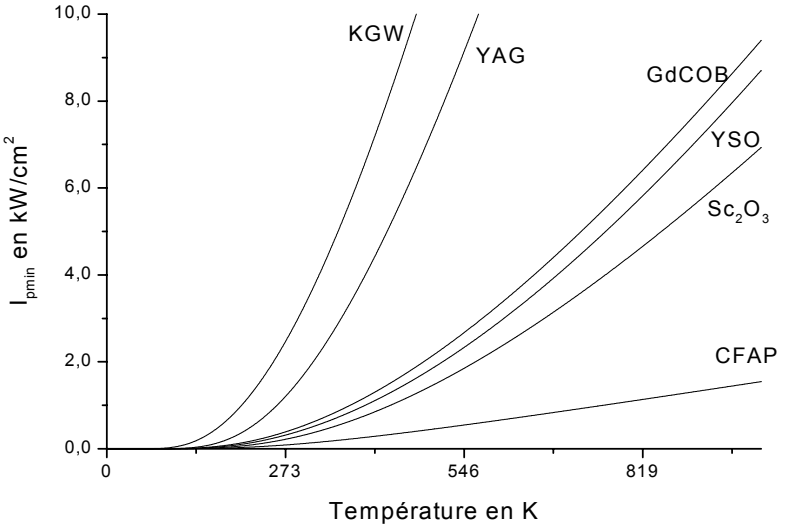


Figure 1. 27. I_s vs T pour quelques matériaux laser usuels.

L'étude des variations de l'intensité de seuil en fonction de T montre que I_s est une fonction strictement croissante de la température. On retrouve sur la **Figure 1. 27** le comportement observé pour les matériaux de la **Figure 1. 26** : le KGW et le YAG sont les matrices pour lesquelles l'influence de la température sur I_s est la plus forte. Il est important de noter que les matériaux qui présentent les seuils les plus sensibles à la température sont également ceux pour lesquels le rendement différentiel réduit est le plus faible aux faibles intensités de pompage (cf. **Figure 1. 23**).

Par ailleurs, $\lim_{T\to 0} I_s = 0$: le système laser est de type 4 niveaux pour $T\to 0$, et pour $T\to +\infty$, $I_s \sim \Pi\cdot(T-T_c)$: le comportement asymptotique de I_s est linéaire. On a :

$$\Pi = \frac{6k_B}{Z_f(T_o)\cdot\Delta q\cdot\sigma_a(\lambda_p)\cdot\tau} \qquad \textbf{éq. 1.70}$$

et $$T_c = \frac{1}{k_B}\cdot\left[E_{ZL} - \frac{hc}{2}\left(\frac{1}{\lambda_p}+\frac{1}{\lambda}\right)\right] = \frac{1}{k_B}\cdot\left[E_{ZL} - E_p\cdot\frac{\Delta q}{2}\right] \qquad \textbf{éq. 1.71}$$

Le coefficient Π s'exprime en W/m²/K et représente la puissance de pompe supplémentaire à fournir pour maintenir l'inversion de population lors d'une augmentation de température du matériau de 1°C dans le domaine asymptotique linéaire ($T>T_c$)[52]. Cette grandeur, caractéristique du fonctionnement laser dans le domaine asymptotique linéaire est donc corrélée par nature à la température à laquelle la capacité thermique électronique de l'ytterbium atteint son maximum T_{Cvmax}. Sur la **Figure 1. 28**, nous avons reporté les valeurs de ces deux paramètres pour différents matériaux laser.

A titre d'exemple, comparons le CAS :Yb^{3+} et le KGW :Yb^{3+} : au seuil laser, lors d'une augmentation de température du matériau de 1°C, il sera nécessaire pour se situer à nouveau au seuil laser, d'augmenter la puissance de pompage de 39 et 74 W·cm^{-2} respectivement.

[52] Le coefficient 6 au numérateur de Π est la limite de la fonction de partition de l'état excité Z_e de l'ytterbium pour une température infinie.

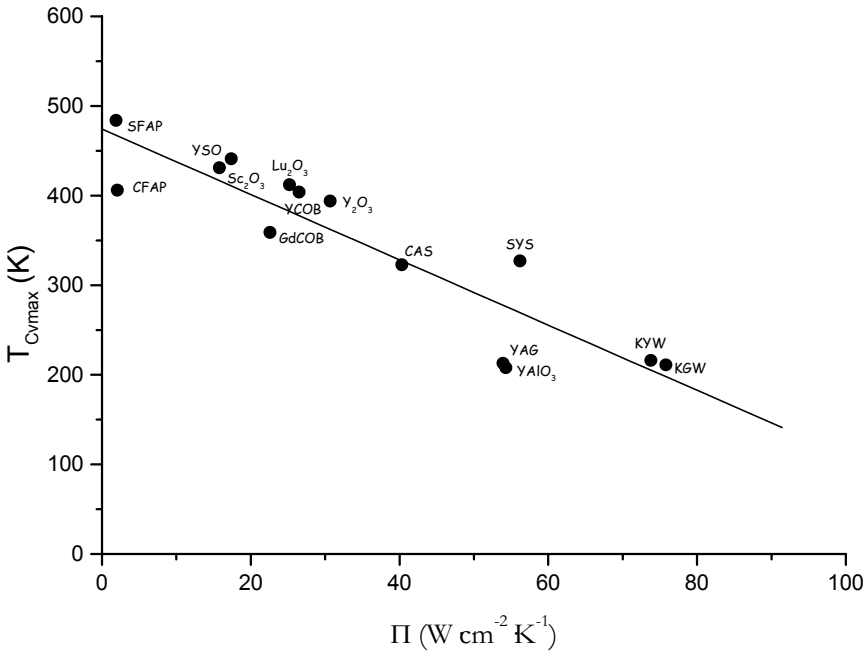


Figure 1. 28. Corrélation entre la température T_{Cvmax} et le coefficient Π.

Tout cela justifie l'utilisation de matériaux laser dans lesquels l'ytterbium sera soumis à un fort champ cristallin. Comprenons bien qu'il importe d'abaisser le seuil laser à une température donnée mais aussi d'augmenter la séparation des niveaux afin de limiter l'influence de la température sur ce seuil. Il apparaît alors que les apatites (CFAP, SFAP), et les sesquioxydes (Sc_2O_3, Lu_2O_3) sont, de ce point de vue, bien supérieurs au YAG et aux tungstates (KGW, KYW).

Refroidissement optique d'un matériau [53] : les lasers athermiques

P. Pringsheim a imaginé en 1929 un moyen astucieux de refroidir un matériau luminescent par émission anti-Stokes [54]. La démonstration théorique de cette idée n'a été donnée qu'un peu plus tard par L.D. Landau [55]. Le principe de ce refroidissement est relativement simple : conformément au premier principe de la thermodynamique, on ne peut refroidir un système qui ne travaille pas, que si l'énergie qu'on lui apporte est inférieure à l'énergie qu'il émet. Il faut donc nécessairement pour refroidir un matériau luminescent, qu'il absorbe des photons de longueur d'onde λ_p supérieure à celle λ des photons qu'il émet. Cette apparente contradiction avec le second principe de la thermodynamique est levée si l'on sait que l'ion en interaction avec un rayonnement électromagnétique ne constitue pas un système isolé. Le rayonnement laser à la longueur d'onde λ_p est constitué de photons de très faible d'entropie en raison de leur cohérence, alors que le rayonnement que l'ion émet par émission spontanée est d'entropie plus grande. Pour qu'un tel processus soit véritablement performant, il est nécessaire que l'efficacité quantique[54] soit très proche de l'unité.
Très récemment, il a été proposé d'utiliser ce refroidissement optique par émission spontanée pour contrecarrer la chaleur générée par l'émission stimulée dans les matériaux laser [56]. Toutefois, seuls les matériaux présentant un fonctionnement laser peu exothermique sont adaptés à ce type de refroidissement.

[53] En anglais : *Optical Cooling*.
[54] L'efficacité quantique est le nombre de photons émis ramené au nombre de photons absorbés.

1.3.3.3 Evaluation des propriétés thermomécaniques

Un matériau laser soumis à des gradients thermiques est contraint de se dilater[55]. Mais lorsqu'il n'est pas libre de se déformer, il est le siège de contraintes thermiques. Voyons comment l'on peut définir un critère de résistance aux contraintes thermiques.

Un cristal qui serait libre de se déformer sous l'effet d'une élévation de température ΔT verrait ses dimensions varier de la quantité :

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_o} = \alpha \cdot \Delta T \qquad \textbf{éq. 1.72}$$

En supposant que le cristal n'est pas libre de se dilater, cette déformation est à l'origine d'une contrainte de tension interne $\sigma_{\Delta T}$, qui, d'après la loi de Hooke généralisée, s'exprime par :

$$\sigma_{\Delta T} = \frac{E\varepsilon}{(1-\nu)} \qquad \textbf{éq. 1.73}$$

où ν est le coefficient de Poisson et E le module d'Young du matériau. En combinant ces deux relations, on obtient :

$$\sigma_{\Delta T} = \frac{E\alpha}{(1-\nu)}\Delta T \qquad \textbf{éq. 1.74}$$

Cette relation n'est valable que pour un élément de solide situé au cœur du matériau sous contrainte. Pour des cristaux minces, on préfère remplacer le dénominateur par une fonction du coefficient de Poisson f(ν) dont l'expression dépend de la forme géométrique de l'échantillon. D'autre part, cette relation suppose que les variations de températures sont assez brutales, ce qui, dans les cas qui nous intéressent, ne semble pas très réaliste car les matériaux laser possèdent une conductivité thermique suffisamment faible pour que la variation de température soit atténuée. On préfère alors modifier cette équation en introduisant un paramètre adimensionnel A, dépendant des caractéristiques du transfert thermique du cristal [57] :

$$\sigma_{\Delta T} = A \cdot \frac{E\alpha}{f(\nu)} \cdot \Delta T \qquad \textbf{éq. 1.75}$$

Une analyse dimensionnelle permet de montrer que cette constante A, dont la valeur varie entre 0 et 1, est nécessairement reliée au nombre de Biot B caractérisant le transfert thermique du cristal[56]. Cette relation s'écrit simplement : $A = c \cdot B$, avec c~0,3 pour une lame cristalline et c~0,2 pour un cylindre. Ainsi, la contrainte $\sigma_{\Delta T}$ atteint la valeur maximale de résistance à la rupture du matériau σ_f lorsque l'écart de température ΔT est :

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{cB} \cdot \frac{\sigma_f \cdot f(\nu)}{E\alpha} = \frac{1}{chd} \cdot \frac{\sigma_f \cdot \kappa \cdot f(\nu)}{E\alpha} \qquad \textbf{éq. 1.76}$$

Cette relation permet de justifier l'intérêt de la technologie des disques minces, puisque l'écart de température maximal admissible varie de façon inversement proportionnelle à l'épaisseur.

Le premier facteur, 1/chd, dépend uniquement de la géométrie du cristal et des conditions de transfert de chaleur, alors que le deuxième facteur R_T ne dépend que des caractéristiques propres du matériau. C'est le paramètre de résistance aux contraintes thermiques [58], [59] :

$$R_T = \frac{\sigma_f \cdot \kappa \cdot f(\nu)}{E\alpha} \qquad \textbf{éq. 1.77}$$

---

[55] L'origine de cette expansion thermique est liée à l'anharmonicité du potentiel du réseau cristallin.

[56] Le nombre de Biot est défini par $B = \frac{h \cdot d}{\kappa}$, où d est la dimension moyenne du cristal (on prend par exemple la demi-épaisseur dans le cas d'une lame ou le rayon dans le cas d'un cylindre), κ sa conductivité thermique et h le coefficient de transfert de chaleur à l'interface cristal-support. Il caractérise le transfert de chaleur d'un solide.

R_T caractérise la résistance du matériau à l'amorçage d'une fissure consécutive à un choc thermique. **Ce paramètre semble donc idéal pour évaluer les performances thermomécaniques des matériaux laser et permettre ainsi leur évaluation complète avec le facteur de mérite spectroscopique défini au paragraphe 1.3.2.2**.

Cependant, la détermination de la contrainte maximale σ_f est assez délicate puisqu'elle dépend de l'état de surface des cristaux. Elle est donc sujette, pour un même matériau, à de grandes dispersions de mesures selon la préparation des échantillons. Nous aurons l'occasion dans le chapitre 2 de revenir sur ce point. D'après la théorie de Griffith [60], la contrainte maximale est reliée à la profondeur a des fissures en surface selon :

$$\sigma_f = \frac{Y \cdot K_c}{\sqrt{a}} \qquad \textbf{éq. 1.78}$$

La profondeur de ces fissures dépend des conditions de polissage de l'échantillon et peut être contrôlée[57]. Y est un facteur géométrique voisin de l'unité et K_c est un paramètre de résistance mécanique à la fracture. Il est finalement préférable de considérer, comme paramètre thermomécanique, la quantité R'_T :

$$R'_T = \frac{K_c \cdot \kappa \cdot f(\nu)}{E\alpha} \qquad \textbf{éq. 1.79}$$

Le **Tableau 1. 3** rassemble quelques valeurs de R'_T.

	κ (W·m^{-1}·K^{-1})	α (10^{-6} K^{-1})	E (GPa)	K_c (MPa·m$^{1/2}$)	**R'_T (W·m$^{-1/2}$)**
YAG	10,7	6,7	280	1.4	**6.00**
GSGG	5.78	7,5	210	1.2	**3.30**
YSO	4,4	3	180	0.4	**2.44**
YLF	5	14	80	0.3	**1.00**
Sc_2O_3	16,5	9	200	1*	**6.88**
Y_2O_3	12,8	8,5	180	1*	**6.27**
Lu_2O_3	12,2	8	180	1*	**6.35**
CFAP	2	10	120	0.48	**0.60**
SFAP	2	91	20	0.51	**0.42**
SVAP	1,7	10	120	0.36	**0.38**
CaF_2	10	26	110	0.33	**0.87**
SrF_2	8	20	85	0.45	**1.59**
GdCOB	2	10	120*	0.4*	**~0.5**
KGW	3.8	~5	80*	0.3*	**~2.1**

Tableau 1. 3. Paramètres thermomécaniques de quelques matériaux laser à base d'Yb^{3+}.
* estimation d'après des valeurs sur des oxydes simples.

La figure 1.31 rassemble les critères de mérite spectroscopiques et thermomécaniques pour une sélection de matériaux laser dopés à l'ytterbium sous un pompage de forte densité de puissance (10 kW·cm^{-2}). Les valeurs du paramètre spectroscopique sont déduites de la Figure 1. **23**. Il apparaît, d'après la figure 1.31, que les sesquioxydes de terres rares soient les matériaux les plus adaptés à la réalisation de lasers de puissance. La position moins favorable du YAG n'est due qu'à son défaut quantique plus important à la longueur d'onde de pompage de 942 nm. Les autres matériaux représentés n'ont pas de performances thermomécaniques remarquables, ce qui explique qu'ils soient mal placés.

Les effets de contrainte thermique ont, par exemple, été modélisés dans le YAG dopé au néodyme et à l'ytterbium afin d'estimer la puissance laser maximale admissible dans ces matériaux [61]. Il a été montré qu'à une température de 77K, un barreau de YAG de 8 mm de section, long de 15 cm, permettait d'émettre, au maximum avant fracture, une soixantaine de kilowatts pour le YAG :Yb^{3+}, soit trois fois plus que dans le cas du YAG :Nd^{3+}. Mais, du fait de la chute de la conductivité thermique avec la température[58], ces performances n'atteignent à la température ambiante

[57] Un polissage soigneux suivi d'une phase de « gravure » chimique (en anglais : *etching*) permet souvent de réduire la profondeur de ces fissures de surface. Ce point sera détaillé au chapitre 2.
[58] Cf. Chapitre 4.

que 15 kW et 4 kW respectivement. Cette modélisation, qui montre l'avantage de l'utilisation de l'ytterbium sur celle du néodyme pour la réalisation de lasers de puissance, ne prend pas en compte les effets de lentille thermique et de

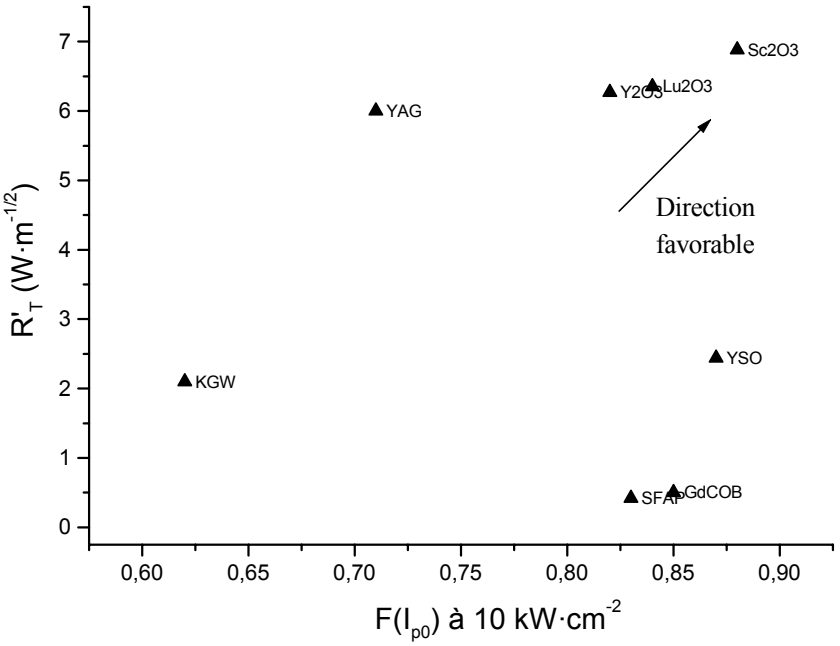


Figure 1. 29. Facteur de mérite pour un éclairement de 10 kW·cm^{-2}.

biréfringence induite, de sorte que ces valeurs sont probablement surestimées pour la configuration de pompage et de refroidissement envisagée.

1.3.3.4 Gradients thermiques et lentille thermique[59]

Enfin, il est important de considérer des effets induits lors du pompage à forte puissance. En fonction des qualités thermiques du matériau, cette chaleur est dissipée plus ou moins efficacement à travers le matériau par conduction thermique, essentiellement vers le milieu extérieur. Comme on peut s'y attendre, on montre que la température au centre de la zone pompée est d'autant plus élevée que la conductivité thermique est faible. Elle reste cependant très raisonnable dans des conditions classiques de pompage (<100°C) [52]. Le gradient thermique est imposé puisque la conductivité thermique et la puissance absorbée sont fixées.

Dans un matériau transparent, l'indice de réfraction dépend de la température. Nous analyserons cette dépendance dans le chapitre 4. Le gradient thermique induit ainsi un gradient d'indice $\Delta n=dn/dT*\Delta T$. La partie pompée se comporte alors comme une lentille[60].

Un résultat remarquable est que la focale de cette lentille thermique ne dépend pas de la longueur L du matériau laser. En utilisant un matériau laser épais plutôt que fin, l'élévation de la température est plus faible au centre de la zone pompée, mais la vergence de la lentille reste la même, car le gradient d'indice s'intègre sur toute l'épaisseur du matériau.

Le refroidissement du cristal par le biais de la monture métallique qui le soutient ne permet pas non plus d'éliminer la lentille thermique puisque le gradient thermique reste le même (il est imposé par la conductivité

[59] Nous renvoyons le lecteur intéressé par ces problèmes de lentille thermique à la référence [52]. Nous n'évoquons pas ici les problèmes de biréfringence induite par la dilatation anisotrope des matériaux. A ce sujet, on pourra lire avec profit la référence [52].

[60] Il existe aussi un effet de « lentille de population ». Les régions du matériau laser soumises à un pompage longitudinal puissant et inhomogène (pompage par diode fibrée par exemple) donnent lieu, du fait de la saturation de l'absorption à la longueur d'onde de pompe, à un gradient de population excitée. Cela a pour conséquence de diminuer localement l'indice de réfraction et de rendre le matériau équivalent à une « lentille » divergente.

thermique du cristal et la puissance absorbée par celui-ci). En revanche, en diminuant la population du niveau terminal de l'émission laser, le refroidissement externe participe à une amélioration du fonctionnement laser.

1.4 Conclusion

L'ion ytterbium Yb^{3+} est un ion stable qui se substitue facilement à des ions de même taille et de même charge dans un grand nombre de matrices cristallines iono-covalentes. Dans ces matériaux, le champ cristallin, auquel il est soumis est à l'origine d'un diagramme des niveaux d'énergie assez simple, constitué de deux multiplets séparés de 10000 cm^{-1} environ. Il est donc possible d'observer des transitions optiques au voisinage de 1 µm.

Il résulte notamment de ce schéma des niveaux d'énergie des propriétés spectroscopiques assez remarquables comme l'absence d'absorption dans des états excités et de processus de relaxation croisée qui limitent habituellement les performances des matériaux laser (cas des lasers au néodyme, par exemple). En supprimant ainsi les processus d'auto-extinction de la fluorescence (self-quenching), il est donc possible d'utiliser des matériaux plus concentrés en ytterbium et donc plus compacts. Toutefois, l'augmentation du taux de substitution en ytterbium favorise les processus de migration d'énergie et augmente la probabilité de piégeage de l'excitation sur des centres poisons. D'autres effets sont également observés : la proximité des ions luminescents peut induire des phénomènes coopératifs,…bref, l'étude spectroscopique de l'ion ytterbium nécessite de considérer attentivement l'ensemble de ces phénomènes et de porter grand soin aux conditions d'élaboration des matériaux. Dans ce chapitre d'introduction, nous avons illustré ces différents points sur quelques matériaux laser (BOYS :Yb^{3+}, YCOB:Yb^{3+}, YSO:Yb^{3+}).

A ce jour, une petite centaine de matrices cristallines dopées à l'ytterbium est connue. Dès lors se pose le problème de l'évaluation des différentes matrices dopées à l'ytterbium. Nous avons procédé, dans un premier temps, à une analyse des données spectroscopiques et structurales de près de 80 matrices cristallines dopées à l'ion Yb^{3+} décrites dans la littérature (Annexe A). Nous avons alors montré que le critère de mérite $\sigma_e=f(I_{min})$ n'était pas adapté à notre problématique. Nous avons préféré adapter un modèle de la littérature, fondé sur une estimation du rendement laser. Aux fortes puissances (>10 $kW \cdot cm^{-2}$), ce nouveau critère met en avant le rôle prépondérant du défaut quantique sur les autres paramètres spectroscopiques.

Il est intéressant de porter son attention sur les limitations thermiques des lasers ytterbium. Celles-ci concernent d'une part, le caractère quasi-3-niveaux de ces lasers pour lesquels le niveau terminal de l'émission est thermiquement peuplé, et d'autre part, les limitations thermiques de la matrice cristalline elle-même.

L'influence de l'élévation de la température sur le seuil laser est faible dans le cas des matériaux à fort champ cristallin tels que les matrices CFAP, SFAP, GdCOB,… Ces matériaux présentent aussi l'avantage de réabsorber faiblement l'émission laser et possèdent de ce fait des seuils lasers relativement bas. En contrepartie, le défaut quantique résultant d'un fonctionnement laser dans de tels matériaux n'est pas favorable à la montée en puissance. Le dépôt de chaleur lié au fonctionnement laser a été abordé. Les processus de transfert d'énergie à partir de l'ion Yb^{3+} dans un niveau excité ne sont pas aussi déterminants, vis-à-vis d'un dépôt de chaleur, qu'une absorption résiduelle de la matrice à la longueur d'onde de pompe.

Par ailleurs, les propriétés thermomécaniques (dilatation, résistance à la fracture), thermo-optiques (variation de l'indice de réfraction avec la température) et photo-élastiques (effet des contraintes sur l'état de polarisation de la lumière) sont autant de paramètres à prendre en compte dans une évaluation exhaustive des potentialités lasers de puissance. Nous reviendrons plus longuement sur cet aspect dans le chapitre 4.

Cependant, nous avons mis en évidence dans ce chapitre, que pour une intensité laser émise de 10 $kW \cdot cm^{-2}$, la conjugaison des mérites spectroscopiques et thermomécaniques est favorable pour les matériaux Sc_2O_3 :Yb^{3+}, Y_2O_3 : Yb^{3+}, Lu_2O_3 : Yb^{3+}. Elle l'est beaucoup moins pour le YAG:Yb^{3+}, YSO:Yb^{3+}, KGW:Yb^{3+} par exemple et est défavorable dans le cas des apatites fluorées (SFAP,…).

Enfin, nous dressons une liste non exhaustive des paramètres pour les lasers solides dopés à l'ytterbium (pour des applications de puissance) qui fait appel à la chimie du solide, la science des matériaux et l'optique :

- Chimie du solide (stabilité des phases, compatibilité des ions ytterbium avec la matrice cristalline, seuils de dommage élevés,…)
- Science des matériaux (cristallogenèse, mise en forme favorable, bonne qualité cristalline, propriétés mécaniques et thermiques,…)
- Propriétés optiques (paramètres laser, indice de réfraction, propriétés thermo-optiques, largeur de la bande d'absorption suffisante pour compenser la dérive thermique en longueur d'onde des diodes de pompage,…)

Dans le chapitre 2, nous allons nous intéresser au soudage par diffusion qui permet de limiter les problèmes thermiques dans les lasers de puissance.

Références bibliographiques

[1] M.J. Weber, CRC Handbook of laser science and technology, *CRC Press*, Inc., 1 (1982)
[2] F. Auzel, J. Chavignon, D. Meichenin, M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 109 (1993)
[3] W. Seeber, D. Ehrt, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **100**(9), 1593 (1996)
[4] F. Auzel, *J. Lumin.*, **93**, 129-135 (2001)
[5] Antic-Fidancev, *J. Alloys Comp.,* **2**, 300 (2000)
[6] P.H. Haumesser, R.Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev, D.Vivien, *J. Phys. Cond. Matter*, **13**, 5427-5447 (2001)
[7] A.A. Kaminskii, Laser Crystals, Springer Verlag, (1981)
[8] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.,* **88**, 353 (1982)
[9] A.J. Freeman, J.P. Desclaux, *J. Magn. Mater.,* **12**, 11 (1979)
[10] R.Q. Albuquerque, G.B. Rocha, O.L. Malta, P. Porcher, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 519 (2000)
[11] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*,**A32**, 751 (1976)
[12] V.M. Goldschmidt, *J. Chem. Soc.*, Pt. **1**, 655-673 (1937)
[13] P.H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, Determination of laser parameters of ytterbium doped oxide crystalline materials, *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**(10), 2365-2376 (2002)
[14] A. Lupei, G. Aka, E. Antic-Fidancev, B. Viana, D. Vivien, P. Aschehoug, Selective excitation study of Yb^{3+} in GdCOB and YCOB, *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, 1107-1117 (2002)
[15] F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, S.W. Bahk, J. Nees, G. Mouroux, G. Chériaux, J.P. Chambaret, G. Aka, D. Vivien, 12-mJ, 350-fs Yb:GdCOB regenerative amplifier, *Opt. Comm.*, **199**, 181-187 (2001)
[16] F. Druon, N. Sanner, G. Lucas-Leclin, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, G.P. Aka, D. Vivien, K.P. Hansen, A. Peterson, Self-compression in a photonic crystal fiber of femtosecond pulses generated by an Yb-doped-apatite laser, *Technical digest of the conference on lasers and electrooptics* (2002)
[17] F. Druon, C. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G.P. Aka, B. Viana, S. Mohr, D. Kopf, Diode-pumped Yb:$Sr_3Y(BO_3)_3$ femtosecond laser, *Opt. Lett.*, **27**(3), 197-199 (2002)
[18] M.P. Hehlen, Reabsorption artifacts in measured excited-state lifetimes of solids, *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**(6), 1312-1318 (1997)
[19] D.S. Sumida, T.Y. Fan, Effect of radiation trapping on fluorescnece lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media, *Opt. Lett.,* **19**(17) 1343-1345 (1994)
[20] M.C. Pujol, M.A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavaldà, M. Aguilo, J. Massons, F. Diaz, P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, Growth, optical characterization, and laser operation of a stoechiometric crystal $KYb(WO_4)_2$, *Phys. Rev. B*, **65**(16), 1-11 (2002)
[21] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948)
[22] D.L. Dexter A theory of sensitized luminescence in solids, *J.Chem. Phys.* **21**, 836, (1953)
[23] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1078 (1965)
[24] R.C. Powell, Physics of solid-state laser materials, Springer Verlag, (1998)
[25] H. Yin, P. Deng, F. Gan, Defects in YAG:Yb crystals, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3825-3828 (1998)
[26] P. Devor, L.G. DeShazer, Nd :YAG quantum efficency and related radiative properties, *IEEE J. Quant. Elect.*, **25** (8), 1863-1873 (1989)
[27] V. Müller, V. Peters, E. Heumann, M. Henke, K. Petermann, G. Huber, *Trends in optics and photonics OSA*, Ed. M.E. Fermann & L.R. Marshall, **68**,153-155 (2002)
[28] E. Nakazawa, S. Shionoya, Cooperative luminescence in $YbPO_4$, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1710 (1970)
[29] R .T. Wegh, A. Meijerink, Cooperative luminescence of ytterbium(III) in La_2O_3, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 495 (1995)
[30] B. Schaudel, thèse de doctorat de l'Université Paris VI (2000)
[31] P. Goldner, B. Schaudel, M. Prassas, Dependence of cooperative luminescence intensity on Yb^{3+} spatial distribution in crystals and glasses, Phys. Rev. B, **65**(5), 1-10 (2002)
[32] S. Magne, Y. Ouerdane, M. Druetta, J.P. Goure, P. Ferdinand, G. Monnom, Cooperative luminescence in an ytterbium-doped silica fibre, *Opt. Comm.*, **111**, 310-316 (1994)
[33] L.A. Riseberg, H.W. Moos, Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals, *Phys. Rev.*, **174**, 429 (1968)
[34] B.C. Edwards, J.E.Anderson, R.I. Epstein, G.L. Mills, A.J. Mord, *J. Appl. Phys.*, **86**(11), 6489-6493 (1999)
[35] A. Rayner, M.E.J. Friese, A.G. Truscott, N.R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop, *J. Mod. Opt.*, **48**(1), 103-114 (2001)
[36] S.R. Bowman, C.E. Mungan, *Appl. Phys. B,* **71**, 807-811 (2000)]
[37] P. Yang, P. Deng, Z. Yin, Concentration quenching in Yb :YAG, *J. Lumin.* **97**, 51-54 (2002)
[38] L.D. De Loach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith and W.L. Kway, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 29, 1179 (1993)

[39] R. Gaumé, P.H. Haumesser, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, G. Aka, Opt. Mat. 19, 81-88 (2002)
[40] W.F. Krupke, L.L. Chase, Ground state depleted solid state lasers : principles, characteristics and scaling, *Opt. Quant. Electron.*, **22**, S1-S22 (1990)
[41] C. Stewen, M. Larionov, A. Giesen, K. Contag, *Trends in optics and photonics OSA*, Ed. L. Li, **34**,35-42 (2000)
[42] A. Brenier, G. Boulon, *Europhys. Lett.* **55**(5), 647-652 (2001)
[43] A. Brenier, A new evaluation of Yb^{3+}-doped crystals for laser applications, *J. Lumin.*, **92**, 199-204 (2001)
[44] F. Augé, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, D.Vivien, *IEEE J. Quant. Electron.,* **36**(5), 598-606 (2000)
[45] G.L. Bourdet, Appl. Opt. **39**, 966-971 (2000)
[46] G.L. Bourdet, Opt. Comm.**198**, 411-417 (2001)
[47] C. Bibeau, R.J. Beach, S.C. Mitchell, M.A. Emanuel, J. Skidmore, C.A. Ebbers, S. B. Sutton and K.S. Jancaitis, High-Average-Power 1 mm Performance and Frequency Conversion of a Diode-End-Pumped Yb :YAG Laser, *IEEE J. Quant. Electron.,* **34** (10), 2010-2019 (1998)
[48] M. Jacquemet, F. Balembois, S. Chénais, F. Druon, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, CW YSO diode pumped laser emitting at 1003.4 nm at room temperature, *ASSP* (2003), soumis.
[49] G.L. Bourdet, *Opt. Comm.***, 200**, 331-342 (2001)
[50] T.Y. Fan, Heat generation in Nd :YAG and Yb :YAG, *IEEE J. Quant. Elect.*, **29**(6), 1457-1459 (1993)
[51] F.D. Patel et al., *IEEE J. Quant. Elect.*, **37**(1), 135-144 (2001)
[52] S. Chénais, thèse de l'Université Paris XI, soutenance prévue en décembre 2002.
[53] L. Couture, R. Zitoun, Physique statistique, Ellipses
[54] P. Pringsheim, *Z. Phys.,* **57**, 739 (1929)
[55] L.D. Landau, *J. Phys.,* **10**, 503 (1946)
[56] S.R. Bowman, *IEEE J. Quantum. Electron.,* **QE-35**, 115 (1999)
[57] J.P. Baïlon, J.M. Dorlot, Des matériaux, Presses internationales polytechniques, 3ème édition, (2000)
[58] W. Koechner, Solid-State laser engineering, Springer Verlag, (2000)
[59] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E.Stokowski, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**(1), 102-113 (1986)
[60] A .A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. London sect. A.* **221**, 163 (1920)
[61] D.C. Brown, Ultrahigh-Average-Power Diode-pumped Nd :YAG and Yb :YAG Lasers, *IEEE J. Quant. Electron.* **33**(5), 861-873 (1997)

Chapitre 2

Réalisation de cristaux laser composites

2.1 Réalisation de surfaces optiques 52
2.1.1 Orientation cristalline et ébauchage 52
2.1.2 Surfaçage 58

2.2 Soudage par diffusion 74
2.2.1 Adhérence moléculaire ou « contact optique » de cristaux 74
2.2.2 Traitement thermique 75

2.3 Résultats expérimentaux 81
2.3.1 Cristaux soudés par diffusion 81
2.3.2 Dilatation thermique anisotrope 83
2.3.3 Caractérisation des cristaux soudés 84

2.4 Conclusion 87

Références bibliographiques 88

La génération de faisceaux laser de puissance est vite confrontée au problème de la gestion des effets thermiques. Ces effets parasites, induits dans les différents éléments optiques soumis aux rayonnements lumineux intenses, dégradent notamment la qualité du faisceau laser (effets de lentille thermique et de biréfringence induite), mais peuvent également conduire à la rupture des matériaux sous l'effet des contraintes thermomécaniques. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, ce problème est d'autant plus sévère qu'il affecte essentiellement le milieu à gain.

Dans ce chapitre, nous abordons la description et la réalisation d'assemblages de cristaux par diffusion à l'état solide, une technique particulièrement efficace pour évacuer la chaleur de la zone active. Les avantages majeurs du soudage par diffusion, par opposition à l'assemblage par simple contact optique, au collage, ou à la croissance par épitaxie, sont en effet déterminants pour les applications visées. La soudure offre une tenue mécanique importante sans qu'il soit nécessaire de porter les matériaux à leur température de fusion, ni de recourir à une quelconque relation d'épitaxie entre les structures cristallines soudées. De plus, puisque aucun matériau de collage n'est utilisé, il n'y a pas de discontinuité dans la microstructure. Le cristal composite est par ailleurs relativement peu contraint, et les pertes par diffusion de la lumière au niveau de l'interface sont extrêmement faibles.

La cohésion de cette soudure à l'état solide trouve son origine dans la diffusion des atomes au niveau de l'interface des deux matériaux en contact. Cette diffusion atomique, activée par la chaleur, nécessite la mise en contact de surfaces de grandes qualités. Ainsi, la première section de ce deuxième chapitre décrit la réalisation des surfaces optiques en abordant successivement l'orientation cristalline, et le polissage de monocristaux. La deuxième section présente les principes du contact optique et du soudage par diffusion ; les principaux paramètres qui déterminent le succès d'un tel procédé y sont analysés. La troisième et dernière section traite, quant à elle, des caractérisations optiques et laser effectuées sur les différents assemblages obtenus au cours de ce travail de thèse.

2.1 Réalisation de surfaces optiques

2.1.1 Orientation cristalline et ébauchage

Un cristal parfait se caractérise par l'organisation périodique tridimensionnelle des atomes qui le constituent. La représentation de cette répétition rigoureuse d'un même motif chimique dans les trois directions de l'espace, peut être facilitée par la recherche de toutes les opérations de symétrie (rotations, inversion, réflexion, translations) qui sous-tendent cette organisation. Cet ensemble d'opérations définit le groupe d'espace du cristal[1]. La description cristallographique d'un solide cristallisé repose donc sur la donnée du contenu chimique du motif et de son groupe d'espace.

Mais l'intérêt de cette description ne sert pas seulement à établir une nomenclature concise de tous les cristaux connus de par le monde. On sait, d'après le principe de Curie-Neuman, que les propriétés physiques d'un solide cristallin que l'on soumet à une influence extérieure (contrainte, champ électrique,…) sont invariantes par les opérations de symétrie communes à son groupe d'espace et à cette influence extérieure. Il est donc judicieux de repérer la position des éléments de symétrie d'un cristal par rapport à ses faces pour en faciliter l'étude des propriétés physiques. C'est ce que l'on appelle : « l'orientation cristalline ».

D'un point de vue pratique, l'orientation des cristaux met justement en œuvre ce principe de symétrie. On peut utiliser les propriétés de clivage qui résultent de l'anisotropie des forces inter-réticulaires (dans le cas des cristaux de $GdVO_4$ ou de $Ca_2Al_2SiO_7$ par exemple). Mais ce sont les interactions d'un cristal avec un champ électromagnétique dans le domaine des rayons X ou optique qui sont de loin les plus intéressantes, puisqu'elles sont non destructives. C'est ce que nous voulons maintenant décrire brièvement.

Orientation des cristaux par diffraction des rayons X

Sans rentrer dans les détails théoriques des méthodes d'orientation cristalline par diffraction des rayons X [3], rappelons-en simplement le principe. Lorsqu'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ est envoyé sur un réseau cristallin constitué de plans atomiques régulièrement espacés d'une distance d, on observe, dans la direction formant un angle θ avec la normale aux plan atomiques concernés, une « réflexion[2] » vérifiant la condition de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \,, \quad n \in \mathbb{Z} \qquad \textbf{éq. 2.1}$$

Si le cristal ne bouge pas, alors θ est fixé pour une distance inter-réticulaire donnée. En utilisant une source de rayons X polychromatique (rayonnement de Bremsstrahlung), chaque plan atomique va alors « choisir » la longueur d'onde du rayonnement X adéquate pour donner lieu à une réflexion. Les conditions de diffraction, imposées par la triple périodicité spatiale du réseau cristallin, donnent alors lieu à un ensemble de directions diffractées à des angles qui lui sont caractéristiques. L'interception de ces faisceaux diffractés par un film photographique, placé à une distance D du cristal, peut donc permettre l'identification des plans atomiques diffractants[3].

Outre son grand intérêt historique (M. Von Laue 1912), cette méthode s'avère, encore de nos jours, particulièrement intéressante pour l'étude de monocristaux. En effet, si l'incidence des rayons X est dirigée selon un élément de symétrie du réseau cristallin, la figure formée par les tâches de diffraction révèlera cet élément (axe de rotation, plan miroir en zone avec le faisceau incident). C'est donc cette propriété que l'on utilise pour orienter un cristal par rapport aux éléments de symétrie qui définissent sa classe de Laue[4].

[1] Il s'agit d'un groupe au sens algébrique du terme. On montre que seuls 230 groupes d'espaces sont compatibles avec la triple périodicité de l'espace à trois dimensions (groupes de Fedorov ou de Schönflies). Ces 230 groupes spatiaux sont obtenus en combinant les 32 groupes ponctuels aux 14 groupes de translation.

[2] Il est abusif d'employer ici le terme de « réflexion » puisqu'il s'agit d'un faisceau diffracté obtenu par interférences constructives de l'ensemble des ondelettes diffusées par les différents atomes du réseau cristallin. Cet abus, que l'on trouve encore dans la littérature, est due aux physiciens Bragg, père et fils, en raison de leur première interprétation (erronée) de la forme ovale des tâches de diffraction sur les clichés photographiques.

[3] L'analyse des clichés de diffraction est rendue moins laborieuse par l'emploi de logiciels tels OrientExpress (commercialisé par Cyberstar). D'autres encore sont disponibles sur Internet.

[4] En se basant sur la symétrie de la figure de diffraction, on attribue au cristal un des onze groupes de Laue. Ceux-ci dérivent des 32 groupes ponctuels, par adjonction à ces groupes d'un centre de symétrie toujours présent dans les figures de diffraction, conformément à la loi de Friedel (1913). Cette loi traduit le fait que les deux faces d'un plan réticulaire réfléchissent les rayons X de la même façon, que le cristal soit centrosymétrique ou non.

Le montage expérimental classique (dit de « diffraction de Laue en retour ») est illustré sur la **Figure 2.1**. Cette configuration présente l'avantage de pouvoir utiliser des monocristaux sans avoir à se soucier de leurs dimensions puisque l'absorption des rayons X en volume n'est pas à prendre en compte. De plus, la détermination du sens de rotation du cristal relativement à celui des taches de diffraction est plus aisée. La précision sur l'orientation obtenue est de l'ordre du demi-degré avec le montage que nous avons utilisé.

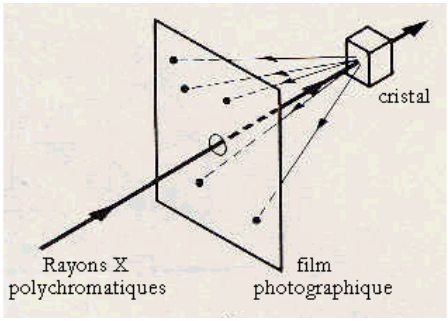


Figure 2.1 Montage expérimental de diffraction des rayons X par la méthode de Laue « en retour ».

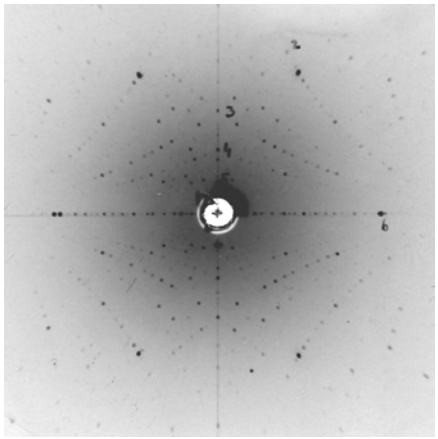


Figure 2.2 Cliché de diffraction de rayons X obtenu par la méthode de Laue « en retour » sur un monocristal de $SrY_4(SiO_4)O$:Yb. On distingue la symétrie sénaire de la structure de cette apatite silicatée.
Le générateur à rayons X alimente un tube Philips à anticathode de cuivre (λ_{Cu}=1,5406 Å) sous 31 kV avec un courant de 16 mA. La distance D vaut 3 cm, et le temps d'exposition est de 1 h.

Orientation optique des cristaux

La propagation d'une onde lumineuse dans un cristal est également affectée par les propriétés de symétrie de ce cristal. Dans ce cas cependant, et contrairement à ce qui précède, les phénomènes de diffraction ne sont pas décelables : le cristal est optiquement homogène, alors qu'en réalité il n'est invariant que dans les translations réticulaires. Ici, seule sa symétrie d'orientation se manifeste. Cela tient au fait, comme nous l'avons dit en introduction, que les propriétés de symétrie s'expriment explicitement dans les tenseurs de susceptibilité caractérisant les propriétés physiques d'un milieu soumis à un champ.

Le point de départ de la théorie électromagnétique des milieux diélectriques anisotropes, linéaires, homogènes et non magnétiques, est l'ensemble des quatre équations de Maxwell :

$$\nabla\cdot\vec{B}=0\,,\ \nabla\wedge\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \qquad \textbf{éq. 2.2}$$

$$\nabla\cdot\vec{D}=0\,,\ \nabla\wedge\vec{B}=\mu_0\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \qquad \textbf{éq. 2.2 bis}$$

Les deux dernières équations, reliant les champs aux sources, sont complétées par une relation tensorielle existant entre le champ électrique **E** de l'onde et le vecteur excitation électrique **D** dans le matériau. Celle-ci traduit la perte de colinéarité entre **E** et **D** induite par le déplacement des charges du cristal, sous l'effet du champ électrique de l'onde :

$$\vec{D}=\varepsilon_0[\varepsilon_r]\vec{E} \qquad \textbf{éq. 2.3}$$

Le tenseur de permittivité relative $[\varepsilon_r]$ ainsi défini (d'ordre 2 à coefficients réels), est diagonalisable et la recherche de la base principale (repère cristallophysique) est facilitée par les propriétés de symétrie du cristal. On note ε_1, ε_2, ε_3 les trois valeurs propres de ce tenseur, que l'on suppose non-dégénérées dans le cas général. En recherchant les solutions à ces équations pour une onde plane de vecteur d'onde **k**, on montre que la direction de propagation de l'énergie lumineuse (donc du rayon lumineux) n'est plus colinéaire à **k** et que les différentes composantes de **k** vérifient :

$$\varepsilon_1 \frac{k_x^2}{k^2-\varepsilon_1\mu_0\omega^2}+\varepsilon_2 \frac{k_y^2}{k^2-\varepsilon_2\mu_0\omega^2}+\varepsilon_3 \frac{k_z^2}{k^2-\varepsilon_3\mu_0\omega^2}=0 \qquad \textbf{éq. 2.4}$$

L'équation 2.4 est appelée équation de Fresnel, c'est l'une des équations de base de l'optique cristalline. Elle donne, sous forme explicite, la loi de dispersion, c'est à dire la relation existant entre la fréquence ω et le vecteur de propagation **k**. Il est plus commode cependant de réécrire cette relation à l'aide des indices de réfraction :

$$n_1^2 \frac{n_x^2}{n^2-n_1^2}+n_2^2 \frac{n_y^2}{n^2-n_2^2}+n_3^2 \frac{n_x^2}{n^2-n_3}=0 \qquad \textbf{éq. 2.5}$$

avec $n_i^2=\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}$, $n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$ et $n_x^2=c^2.\frac{k_x^2}{\omega^2}$, $n_y^2=c^2.\frac{k_y^2}{\omega^2}$, $n_z^2=c^2.\frac{k_z^2}{\omega^2}$

En s'intéressant à la représentation géométrique de cette équation, on constate que la « surface des indices » possède deux nappes (**Figure 2.3**). Il en résulte que pour une direction de propagation définie par **k**, il existe deux vitesses de propagation, donc deux indices différents. Il est également possible de montrer que les polarisations des ondes associées à ces deux directions sont orthogonales. C'est ce que l'on appelle la biréfringence.

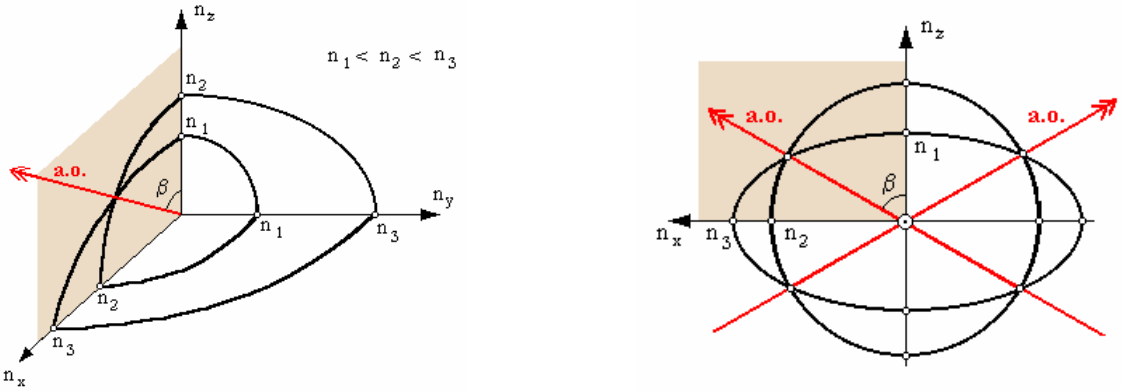


Figure 2.3 Surface des indices d'un cristal biaxe

L'intersection des deux nappes définit, avec l'origine du repère cristallophysique, deux directions particulières appelées « axes optiques » ou « binormales » suivant lesquelles l'indice n'a qu'une seule valeur. On distingue alors trois cas : si le tenseur de permittivité diélectrique est non-dégénéré, le cristal est dit biaxe, s'il est doublement dégénéré, le cristal est uniaxe, et enfin, s'il est triplement dégénéré, le cristal est isotrope optiquement.

Cristaux biaxes : Seuls les systèmes cristallins triclinique, monoclinique et orthorhombique conduisent à des cristaux biaxes.

Cristaux uniaxes : Les systèmes cristallins rhomboédrique, quadratique, hexagonal mènent à des cristaux uniaxes. Les deux valeurs propres dégénérées correspondent au sous-espace propre invariant par rotation autour

de l'axe d'ordre n ($n \geq 3$), de sorte que l'axe optique coïncide toujours avec l'axe cristallographique **c**. Usuellement, on note $n_1=n_2=n_O$ (indice ordinaire) et $n_3=n_E$ (indice extraordinaire) (**Figure 2.4**).

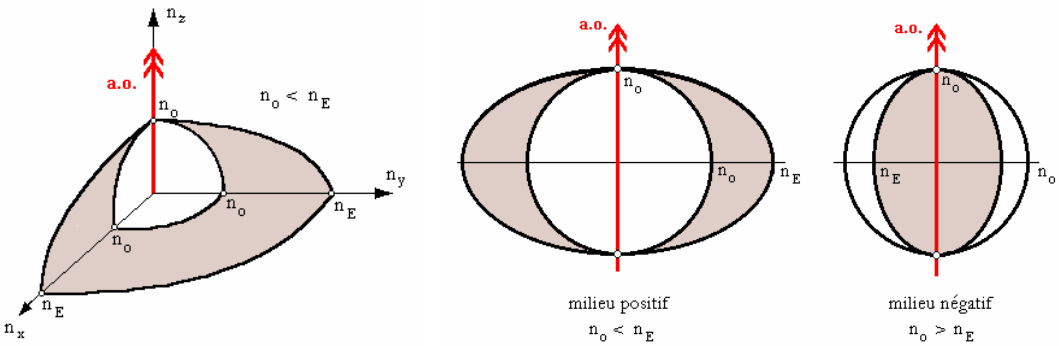


Figure 2.4 Surface des indices d'un cristal uniaxe

Cristaux isotropes : Les cristaux qui cristallisent dans le système cubique sont quant à eux isotropes[5]. Il n'est donc pas possible d'orienter ces cristaux par une méthode optique.

En revanche, nous pouvons tirer parti de ces propriétés pour orienter les cristaux biaxes et uniaxes. Il suffit par exemple d'observer, par une méthode interférométrique, la différence de phase entre les deux faisceaux propagés dans une même direction.

Le montage expérimental utilisé est une variante de l'appareil de Norremberg[6] connu sous le nom de conoscope de Descloizeaux (**Figure 2.5**). Il s'agit d'étudier un échantillon cristallin à faces parallèles placé entre polariseur et analyseur croisés, en lumière monochromatique étendue et convergente. Cette configuration permet d'explorer différentes directions de propagation.

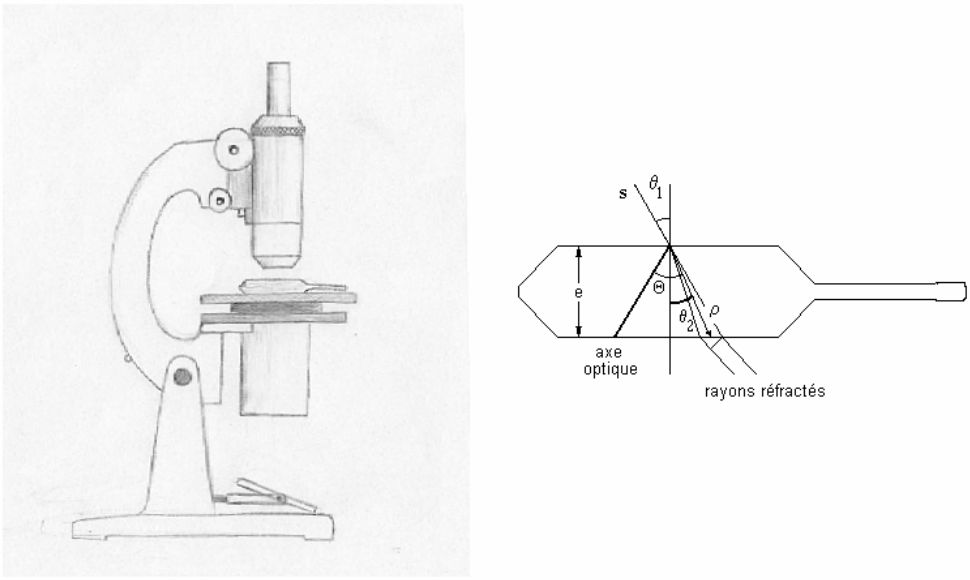


Figure 2.5 Conoscope de Descloizeaux, et représentation d'un cristal biréfringent dans les conditions d'observation.

[5] Il faut émettre une réserve à ce sujet puisqu'en toute rigueur, l'expression du tenseur de permittivité diélectrique ne dépend pas que de la fréquence ω, mais aussi du vecteur d'onde **q** des photons selon :

$$\varepsilon_{ij}=\varepsilon(\omega)\delta_{ij}+\sum_{kl}\alpha_{ijkl}(\omega)q_k q_l+\ldots \quad \text{(modèle de H.A. Lorentz, 1878)}$$

ou δ_{ij} est le symbole de Kronecker, et α_{ijkl} un tenseur de rang 4. Le second terme proportionnel à q^2 (i.e. $1/\lambda^2$) brise la symétrie du tenseur et induit une biréfringence dite « intrinsèque », y compris dans les solides cubiques (YAG, CaF_2, NaCl,…). Cet effet ne devient sensible qu'aux courtes longueurs d'onde (<200 nm), là où les longueurs d'onde sont comparables aux dimensions de la maille cristalline. Le problème de cette biréfringence intrinsèque est en particulier rencontré dans les procédés micro lithographiques où l'on cherche à mettre en forme des faisceaux UV par des optiques en CaF_2.

[6] L'appareil de Norremberg reproduit exactement les conditions de l'expérience d'E.L. Malus (1808).

Les deux composantes de la lumière émergeant de la lame ont une différence de phase donnée par :

$$\delta = \frac{2\pi \cdot e}{\lambda \cos\theta_2}\left(n_2 - n_1\right) \qquad \textbf{éq. 2.6}$$

A la sortie de l'analyseur, ces deux composantes interfèrent et l'intensité lumineuse qui en résulte est :

$$I \propto \sin^2 2\phi \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2} \qquad \textbf{éq. 2.7}$$

où φ est l'angle entre les deux lignes neutres de la direction de propagation considérée et les directions du polariseur et de l'analyseur. Dans cette formule on distingue donc les lignes le long desquelles φ est constant (isogyres) et les lignes le long desquelles δ est constant (isochromatiques). Ce modèle permet donc de représenter les différentes figures d'interférences obtenues dans le cas des cristaux biaxes et uniaxes (**Figure 2.6**) suivant la direction d'observation.

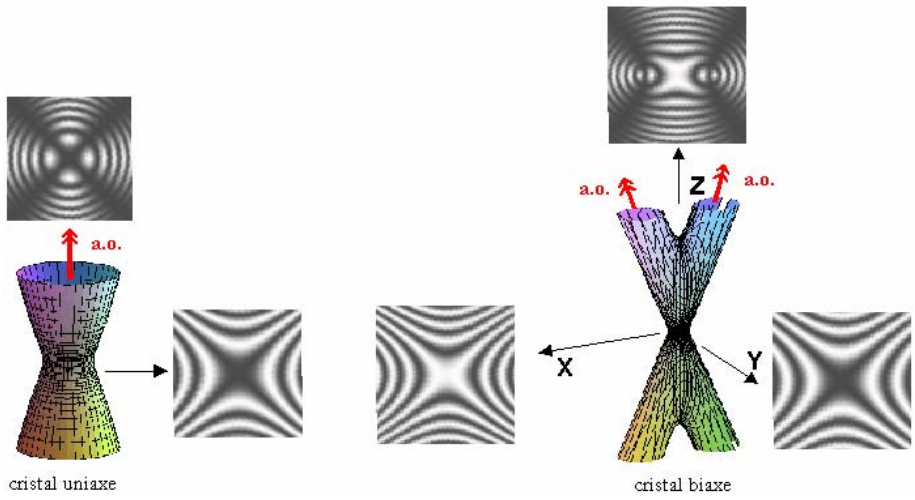


Figure 2.6 Surfaces d'égale différence de phase et figures d'interférences pour des milieux uniaxes et biaxes.

On peut donc, grâce à cette méthode optique, orienter des cristaux biréfringents par rapport aux directions principales de leur ellipsoïde des indices. La précision dans l'orientation est de l'ordre du demi-degré.

D'un point de vue pratique, lorsque le canon[7] de cristal est assez gros (de l'ordre du cm^3), on peut s'aider d'éventuelles facettes (plans de clivage), de « coutures » , ou de stries provoquées lors de la croissance cristalline. On taille alors provisoirement, à chaque extrémité du canon, une facette à peu près normale à l'axe de croissance et, plaçant le cristal horizontalement sous le conoscope de Descloizeaux, on aperçoit les figures d'interférences représentées ci-dessus. On peut masquer d'éventuelles aspérités de surface, dues au dégrossissage par exemple, en les mouillant par de l'huile de paraffine pour une meilleure observation des interférences. Ces figures sont la plupart du temps légèrement excentrées par rapport au champ de vision, mais en modifiant l'inclinaison du canon, il est possible d'aligner le repère cristallophysique avec l'axe optique du conoscope.

Une fois le monocristal orienté, on peut alors le débiter en lames, cubes, prismes,… qui pourront être polis. C'est ce que nous allons maintenant discuter.

Ebauchage

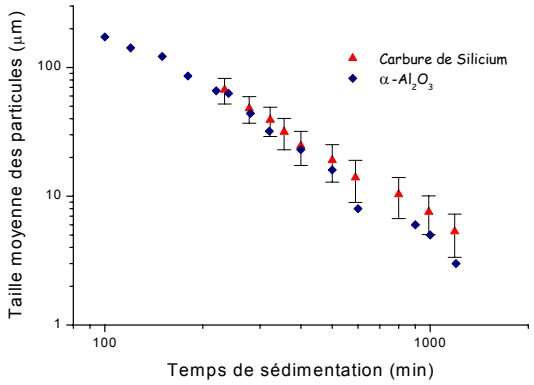
L'ébauchage des cristaux est la première étape de mise en forme des monocristaux recuits. Il s'agit d'extraire des pièces de volume donné d'un canon monocristallin en respectant l'orientation cristallophysique, tout en évitant d'éventuels défauts macroscopiques (inclusions, vacuoles). Après sciage à la scie annulaire ou à la scie à fil, les

[7] Canon : « se dit de divers objets cylindriques » (Petit Robert). Le terme anglo-saxon est : *boule*.

cristaux sont travaillés à la meule diamantée et aux papiers abrasifs (cf. encadré sur les abrasifs) afin d'ajuster la direction de leurs faces aux orientations cristallines souhaitées.

Les abrasifs :

Les émeris sont de petits grains de corindon contenant des traces de fer (leurs teintes varient du bleu au brun). Ils sont triés suivant leur grosseur : les plus gros sont tamisés, et les plus fins sont…chronométrés ! En effet la technique de séparations des émeris est basée sur la lévigation. Si l'on jette un grain d'émeri dans de l'eau, le poids et la poussée d'Archimède qui agissent sur lui, varient comme son volume. En revanche, la force de frottement visqueux qui le ralentit dans sa chute est, elle, proportionnelle à sa surface. La vitesse limite atteinte lors de la chute du grain est alors proportionnelle à sa taille. La nomenclature usuelle fait donc référence au temps de décantation des émeris dans l'eau. Ainsi, un émeri de 120 est constitué de l'ensemble des grains encore en suspension 120 minutes après avoir agité une suspension d'émeris non différenciés. D'après ce qui précède, on déduit que la taille des grains est inversement proportionnelle au temps de sédimentation.



Temps moyen de sédimentation en fonction de la taille de poudres abrasives. D'après les données de la référence [4].

Comme la dureté d'une substance quantifie son aptitude à résister à la déformation et à l'abrasion, le choix d'un abrasif semble être déterminé, à première vue, par sa dureté relativement au matériau à travailler. Le tableau ci-dessous indique la dureté de quelques abrasifs courants sur l'échelle de Mohs étendue [5]. Mais cette considération ne suffit pas. On ne prend en compte ni l'orientation cristalline, ni la pression appliquée. Par ailleurs, certains comportements « anormaux » ont pu être corrélé aux températures de fusion relatives de l'abrasif et de l'échantillon [4].

Abrasif	**Dureté** (échelle de Mohs étendue)	**Température de fusion** (°C)	**Densité** ($g\ cm^{-3}$)
Fe_2O_3 ("Rouge")	5.5 - 6.5	1565	5.25
SnO_2 (« potée d'étain »)	6.0	1630	6.85
CeO_2	7	2400	7.65
SiO_2	7	1713	2.2
Quartz	8	1713	2.65
Grenat	10	1970	4.3
ZrO_2 Zircone	11	2710	5.68
α-Al_2O_3 (corindon)	12	2054	3.97
α-SiC (carborundum)	13	2830	3.16
B_4C	14	2350	2.50
Diamant	15	> 4440	3.51

Enfin, les effets mécano-chimiques sont loin d'être négligeables : l'ensemble des polissages présentés dans ce mémoire ont été réalisé à l'aide d'une suspension de silice colloïdale. Il s'agit en fait de particules de silice, de dureté inférieure à 7 en raison de la nature amorphe et microscopique de ces particules, dispersées dans une solution alcaline de pH=11. Que cet abrasif, plus connu sous le nom commercial de Syton, puisse polir du verre ou un borate de dureté 6 n'est pas surprenant outre mesure. Par contre, le pouvoir polissant de cette substance sur des cristaux de grenat (YAG) ou de saphir (α-Al_2O_3) ne peut s'interpréter qu'à l'aide d'une exaltation de la réactivité chimique de surface. Ainsi, le pH, la nature du solvant (polaire : eau, peu polaire : ethane-1,2 diol ou non polaire : huile de paraffine), mais aussi le pouvoir ionique (qui détermine la stabilité de ces suspensions colloïdales) ont une action déterminante sur l'action abrasive de ces agents de polissage.

2.1.2 Surfaçage

Les cristaux orientés et ébauchés sont ensuite soumis à un premier « polissage » grossier appelé doucissage. Le doucissage consiste à travailler une surface aux émeris fins pour la rendre plane et supprimer ainsi les rayures laissées par les abrasifs utilisés lors de l'ébauchage. Cette étape permet également d'amener l'épaisseur de la pièce à polir aux dimensions voulues. A l'issue du doucissage, les faces travaillées ne sont pas encore transparentes. L'observation à la loupe d'une surface doucie montre un aspect granuleux (la chair) et quelques traînées blanchâtres (les filandres). Vient enfin le polissage au cours duquel la rugosité de surface est pratiquement éliminée, conférant alors à la pièce sa transparence.

En pratique, trois méthodes de surfaçage ont été développées par les polisseurs de métier :

Travail sur poste fixe : L'échantillon à travailler, maintenu à la force du poignet, est animé de mouvements de va-et-vient sur un plateau métallique fixe. Une suspension d'abrasif est simplement dispersée à la surface du plateau.

Travail sur tour à pédales : Cette fois, le plateau est animé d'un mouvement de rotation. La possibilité de contrôler la rotation du plateau et la vitesse des mouvements imprimés par le poignet sur la pièce à polir en fait une méthode très prisée par les opticiens de précision. Malgré sa simplicité apparente, elle requiert de longues années d'apprentissage pour adapter le geste à la progression de l'abrasion.

Travail sur tour automatique : Cette version automatisée du tour à pédales est de plus en plus répandue dans les milieux industriels et de la recherche. Elle permet en effet d'obtenir sur des pièces de faibles dimensions (quelques centimètres au plus) de très bons états de surface, avec des rendements supérieurs aux méthodes manuelles. Les qualités de surface obtenues sont, de manière générale, inférieures à celles qu'il est possible d'obtenir avec de l'expérience sur un tour à pédales. Elles sont néanmoins suffisantes dans bien des cas, comme par exemple pour l'étude d'échantillons en microscopie électronique, par spectroscopies optiques, ou même pour des tests laser à basse puissance ou de génération de second harmonique. C'est donc cette méthode que nous avons choisie pour cette étude **Figure 2.7**.

Figure 2.7 Polisseuse PM-5 (Struers-Logitech).

La première étape du surfaçage est donc réalisée sur un plateau métallique assez doux, parfaitement sain et homogène. Cela signifie qu'il est exempt de la moindre cavité dans laquelle s'amasserait l'abrasif, et que la dureté de ce support est uniforme. Idéalement, le support d'abrasif doit toujours être légèrement plus malléable que la surface à travailler, de sorte que la pression exercée sur l'outil fasse pénétrer les grains d'abrasif plus profondément dans l'outil que dans le cristal à doucir. Différents alliages métalliques servent à la confection des outils de doucissage, citons par exemple la fonte, le laiton ou des alliages de plomb et d'antimoine.

En revanche, la nécessité d'un support d'abrasif mou et souple est bien plus impérieuse pour le polissage que pour le doucissage. Selon les matériaux à polir et les habitudes des techniciens polisseurs, différents polissoirs se sont imposés dans les ateliers d'optique. On rencontre ainsi des plateaux recouverts d'un drap de polissage, de feutre, de taffetas, de papier, de poix, d'un dépôt métallique mou, de bois ou de matériaux synthétiques (cf. encadré sur les supports de polissoirs).

Supports de polissoirs :

Le ***drap*** (velours de soie, ou matières synthétiques) et les ***taffetas*** (taffetas de soie) permettent de maintenir un plan de travail constamment humide. Ces tissus sont utiles pour le polissage des matières assez tendres.

Les polissoirs en ***papier*** sont les seuls à permettre le polissage à sec. Cet avantage est appréciable si le matériau à polir est hygroscopique ou soluble dans l'eau. Toutes sortes de papiers conviennent, à l'exclusion des papiers couchés. Néanmoins, le polissage à sec occasionne parfois des broutements sur le polissoir. Il faut alors modifier la pression de la main pour ne pas gâter le surfaçage; c'est la raison pour laquelle ce procédé n'a pas été adapté sur les tours automatiques.

La ***poix*** est un produit résineux tiré des conifères (poix noire, poix de Suède ou poix d'Arkhangel). C'est une substance dure et cassante à température ambiante. Son point de ramollissement dépend de sa composition et en particulier de sa teneur en térébenthine; il se situe au voisinage de 40-60°C. Enfin, cette substance a la particularité d'adhérer fortement sur un métal chaud. L'ensemble de ces propriétés fait des polissoirs recouverts de poix des outils forts appréciés des opticiens de précision. De tels supports ont en effet l'avantage d'adapter la résistance qu'ils opposent aux mouvements du polisseur à la pression exercée sur la pièce à polir. La maîtrise de tels outils reste cependant l'affaire de spécialistes.

Les supports en ***polyuréthanne*** sont d'usage plus récent [6]. Leur grande robustesse mécano-chimique, leurs performances, et leur faible coût en font l'équipement idéal de nombreux tours automatiques de polissage. C'est sur ce type de support qu'ont été réalisé l'intégralité des pièces étudiés dans ce travail de thèse.

Dans certains cas, l'usage de plateaux métalliques recouverts d'un mince ***dépôt électrochimique*** de quelques dizaines de microns, de cuivre, d'étain, d'indium,...peut conduire à des polissages de très bonne qualité. Les polissoirs au cuivre sont par exemple utilisés dans le polissage de matériaux de grande dureté (9 Mohs) alors que ceux à l'indium servent à des matériaux plus tendres (2-4 Mohs) [4].

Enfin, de manière plus anecdotique, citons l'emploi de polissoirs en ***bois de poirier*** pour le polissage du saphir et des pierres de joaillerie.

Tant que la pièce à travailler n'a pas la forme de l'outil, ses parties saillantes portent seules sur lui et il n'est pas essentiel de suivre un régime de travail plutôt qu'un autre. Il n'en va pas de même lorsque la pièce approche de sa forme définitive. Quelles que soient les méthodes envisagées pour le surfaçage, elles respectent toutes un principe fondamental : celui de l'usure uniforme [7]. Il s'agit en effet de conduire le travail de doucissage et de polissage afin que toute la surface de l'échantillon soit soumise à l'abrasion, et que l'usure progresse de manière uniforme tout au long de la durée du surfaçage. Il est alors indispensable de travailler suivant un régime d'égale usure. Il est possible de produire des surfaces plus parfaites que l'outil, dans ce cas, les défauts (dépressions ou saillies), passant tour à tour sur les mêmes zones du cristal voient leurs effets se compenser.

Le problème de l'usure uniforme est très étroitement lié à celui de la manipulation de la suspension abrasive. Il est lié aussi au problème de la pression totale à exercer entre l'échantillon à travailler et l'outil, ainsi qu'à celui de la répartition de cette pression. Il est lié enfin aux déplacements relatifs de l'échantillon et de l'outil.

En 1927, F.W. Preston [8] suggéra que, de manière empirique, la quantité de matière enlevée par unité de surface dq/dS était proportionnelle au produit de la vitesse relative v de la pièce et de l'outil, de la pression P exercée sur l'outil, et à l'unité de temps :

$$\frac{dq}{dS} \propto v \cdot P \cdot dt \qquad \textbf{éq. 2.8}$$

Ce sont les influences de la vitesse et de la pression sur l'usure que nous voulons maintenant détailler.

2.1.2.1 Etude cinématique du surfaçage

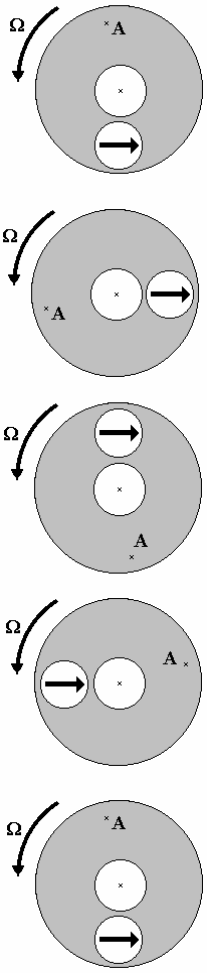


Figure 2.8
Mouvement de translation circulaire d'un disque fléché libre en rotation autour d'un axe excentré.

C'est donc essentiellement le mouvement relatif de l'échantillon par rapport au plateau qui conditionne son usure. Nous allons voir qu'il est possible de comprendre et d'optimiser ce mouvement en vue d'obtenir des surfaces planes.

Considérons d'abord un plateau horizontal muni d'un axe vertical excentré. Sur cet axe, enfilons un petit disque capable de tourner librement et sans frottement. Animons alors le plateau d'un brusque mouvement de rotation autour de son axe. On peut facilement se convaincre que le petit disque, entraîné par le plateau, ne tourne pas par rapport à nous. Son mouvement est une translation circulaire (**Figure 2.8**).

Dès qu'apparaissent des forces de frottement, le disque est entraîné dans un mouvement de rotation sur lui-même jusqu'à atteindre la vitesse angulaire du plateau. A ce moment, il est comme soudé au plateau. Le mouvement d'un porte-échantillon sur un polissoir peut donc se décomposer en :

1) un mouvement de translation circulaire autour de l'axe de rotation du plateau

2) et en un mouvement de rotation sur lui-même à une vitesse angulaire inférieure ou égale à celle du plateau.

Si l'on supprime l'un de ces mouvements, l'autre tend à subsister. Il faut naturellement plus de force pour s'opposer aux deux mouvements qu'à un seul.

Intéressons-nous plus concrètement au fonctionnement d'un tour automatique. Ici, l'échantillon est collé à l'aide d'une résine[8] sur un porte-échantillon massif de symétrie cylindrique. Cet ensemble est posé à la surface d'un plateau tournant et bloqué dans son mouvement de translation circulaire par une fourche munie de galets roulants. Entraîné par les forces de frottements qui s'exercent sur sa semelle et sur l'échantillon à travailler, le porte-échantillon est donc libre de tourner autour de son axe d'inertie δ (**Figure 2.9**).

Plaçons-nous dans un référentiel lié au plateau tournant. On notera O le centre de rotation du plateau et G la projection orthogonale suivant δ du barycentre du porte-échantillon sur la surface du plateau. Le mouvement de G est la combinaison d'une translation de vitesse V, vitesse linéaire du plateau en ce point de direction orthogonale au rayon OG, et d'une rotation de vitesse angulaire ω autour de δ. On peut représenter cette composition des mouvements sur un schéma (**Figure 2.11**) et s'apercevoir que pendant le temps infinitésimal où un point M quelconque, lié au porte-

[8] L'arcanson est une résine idéale pour le collage de cristaux sur des supports de travail. Il s'agit d'un mélange de cire jaune et de colophane dans les proportions 1:6 environ. Ce mélange fond vers 70°, ne se rétracte quasiment pas au refroidissement, et se nettoie très bien à l'acétone.

échantillon, se translate en M' par rapport au plateau, l'effet de la rotation autour de δ amène le vecteur G'M' à tourner autour d'un point C. C est le centre instantané de rotation du porte-échantillon par rapport au plateau. La construction géométrique de la **Figure 2.10** nous montre que :

$$CG=\frac{V}{\omega} \qquad \textbf{éq. 2.9}$$

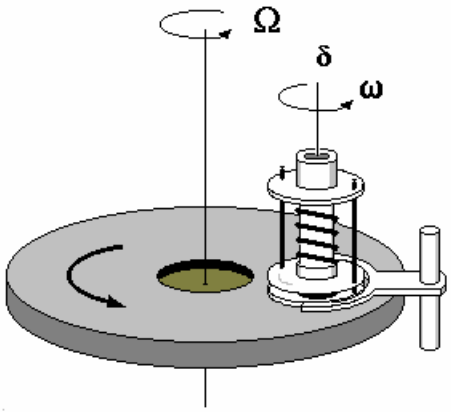


Figure 2.9 Vue schématique d'un tour automatique. On reconnaît le plateau tournant à la vitesse Ω , le porte-échantillon en rotation libre autour de son axe de symétrie, retenu par une fourche fixe dans le référentiel du laboratoire. La pression sur l'échantillon peut être réglée à l'aide d'un ressort visualisé sur la figure.

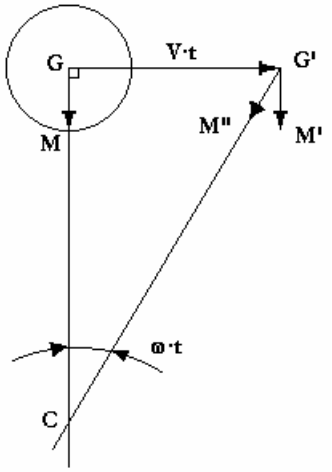


Figure 2.10 Définition du centre instantané de rotation du porte-échantillon dans le repère mobile lié au plateau tournant.

La distance au centre instantané de rotation peut être mesurée facilement ; notons cependant que la valeur obtenue ne donne qu'un ordre de grandeur de cette distance, puisqu'elle dépend du pouvoir lubrifiant de la suspension abrasive utilisée. On trouve une distance CG=89 mm (**Figure 2.11**).

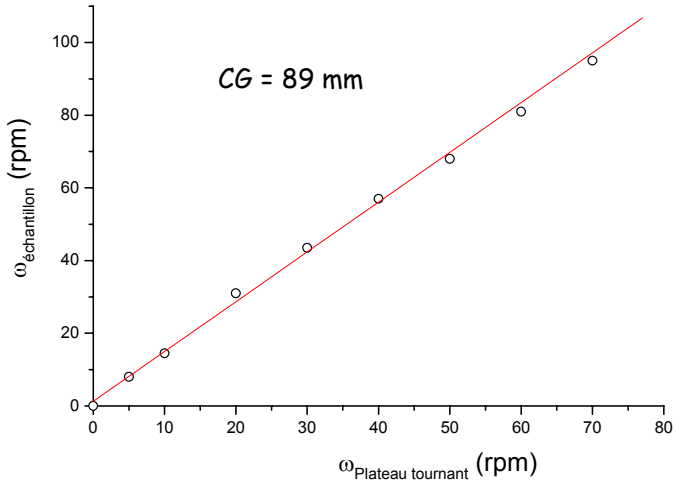


Figure 2.11 Détermination expérimentale de la distance CG entre l'échantillon et le centre instantané de rotation. Les points représentés correspondent au doucissage sur le plateau en fonte de la polisseuse PM-5.

Si le porte-échantillon avait un mouvement de translation pure par rapport au plateau, — c'est-à-dire sans frottement —, on aurait alors ω=0, et le centre instantané de rotation serait rejeté à l'infini. Une autre façon d'éloigner le centre de rotation instantané est d'augmenter la vitesse linéaire V, ou bien de réunir les deux conditions précédentes. Ainsi, plus le centre instantané de rotation est éloigné de l'échantillon à travailler, plus on approche la condition d'usure uniforme.

L'usure à un instant donné qui est, comme on l'a vu, proportionnelle à la vitesse de frottement, est par conséquent proportionnelle à la distance au centre instantané de rotation à cet instant. Lorsque ce centre instantané se déplace autour du porte échantillon, l'usure d'une couronne fictive de rayon r à la surface de l'échantillon est, à la longue, proportionnelle à la distance moyenne de tous les points de cette couronne au centre instantané (**Figure 2.12**).

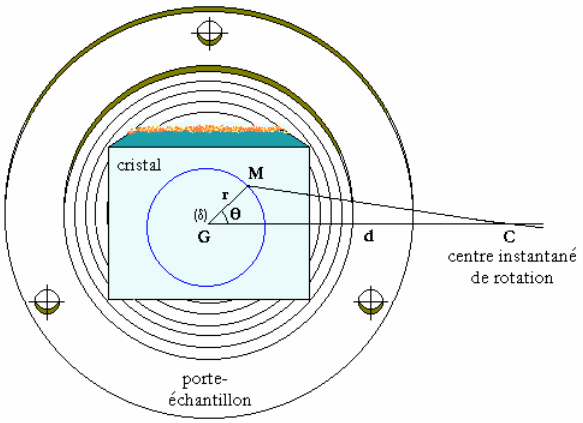


Figure 2.12. Cristal en cours de surfaçage collé sur son porte-échantillon (cf. texte).

La **Figure 2.12** représente la surface d'un échantillon centré en G sur l'axe δ de rotation du porte-échantillon. Le centre instantané C est situé à une distance d de G. Si l'on suppose que C tourne autour de l'échantillon en restant à une distance constante d, la distance moyenne de C aux différents points de la couronne de rayon r est :

$$\langle CM_r \rangle = \frac{2\int_0^{\pi} CM_r \, d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \qquad \textbf{éq. 2.10} \qquad \text{avec} \qquad CM_r^2 = r^2 + d^2 - 2 \cdot r d \cdot \cos\theta \qquad \textbf{éq. 2.11}$$

Cette relation s'écrit également :

$$\langle CM_r \rangle(x) = \frac{d}{\pi} \cdot \int_{-1}^{1} \sqrt{\frac{x^2 - 2 \cdot x \cdot u + 1}{1 - u^2}} \, du \qquad \textbf{éq. 2.12} \qquad \text{avec} \qquad x = \frac{r}{d}$$

La **Figure 2.13** donne une représentation graphique de $\langle CM_r \rangle / d$ en fonction du rapport x=r/d. On remarque naturellement que lorsque r<<d, $\langle CM_r \rangle$ tend vers d et que lorsque r>>d, $\langle CM_r \rangle$ tend vers r. On définit enfin l'excès d'usure relatif comme étant la valeur absolue de la différence des usures au centre et à une distance r du centre de l'échantillon normée à l'usure du centre. Cet excès d'usure relatif est donné par :

$$e = \frac{\langle CM_r \rangle}{d} - 1 \qquad \textbf{éq. 2.13}$$

Cet excès est d'autant plus faible que r/d est petit. Il est en particulier faible tant que r/d<1, c'est à dire quand le centre instantané de rotation est en dehors de l'échantillon.

Dans un cas limite, que l'on cherchera bien évidemment à éviter, d tend vers 0 et le cristal prend une forme conique d'axe δ. C'est le cas où, les frottements étant négligeables, le porte-échantillon est en rotation libre autour de son axe. Ce comportement peut être induit par un excès de suspension abrasive à la surface du plateau tournant, ou lorsque la pression appliquée sur l'échantillon est insuffisante (l'abrasif ne « mord » pas), ou encore lorsque que la vitesse de rotation du plateau est trop faible.

A l'inverse, on peut s'arranger pour augmenter d et tendre vers un régime de translation pure (aucune rotation autour de δ). On atteint alors les conditions d'usure uniforme.

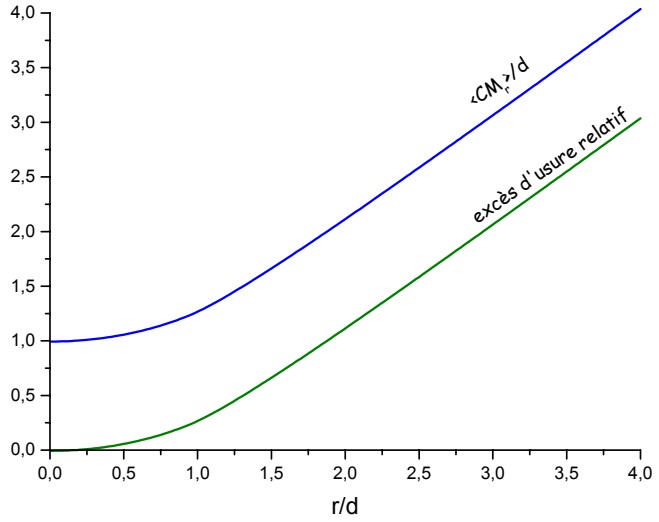


Figure 2.13 Variation de $<CM_r>/d$ en fonction de r/d.

La taille des échantillons que nous avons surfacés dans le cadre de ce travail est très inférieure à d (**Figure 2.11**) de sorte que l'excès d'usure relatif entre le bord et le centre de l'échantillon est très faible.

Avec la distance d déterminée expérimentalement à la **Figure 2.11**, l'excès d'usure déterminée à l'aide de ce modèle est -0,57% pour des cristaux de 5 mm de côté. On prévoit alors une « tombée de bord » de 29 µm. Une mesure expérimentale de cet excès d'usure sur un cristal de YCOB donne, pour les mêmes dimensions, une valeur légèrement inférieure de 20 µm.

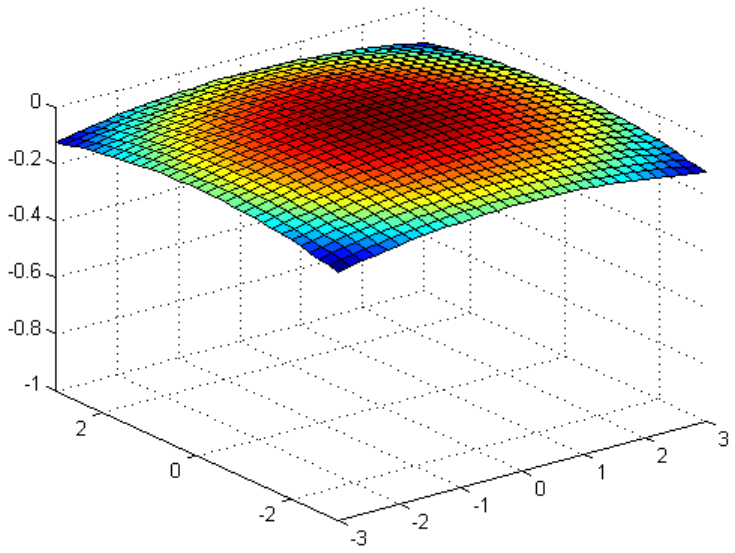


Figure 2.14 Profil théorique d'une surface polie,
calculé avec le modèle précédent pour un rapport r/d de 0.5.

Nous n'avons pas encore analysé comment le plateau tournant communiquait un mouvement de rotation au porte-échantillon. Ce mouvement trouve bien entendu son origine dans le couple des forces de frottement, par rapport à l'axe de rotation δ, s'exerçant sur chaque point de la pièce à polir et de la semelle du porte-échantillon. En chacun de ces points, la force de frottement est orthogonale à la direction du centre instantané C, et elle est indépendante de la vitesse (loi de Coulomb[9]). Les points M et M' de la **Figure 2.15** sont tels que la force appliquée en M tend à faire tourner le porte-échantillon à droite alors que celle appliquée en M' tend à le faire tourner à gauche. L'inversion du couple des forces de frottement par rapport à d est donc défini par le lieu géométrique des points M pour lesquels la normale au rayon CM passe par G. Ce lieu est la circonférence de diamètre CG.

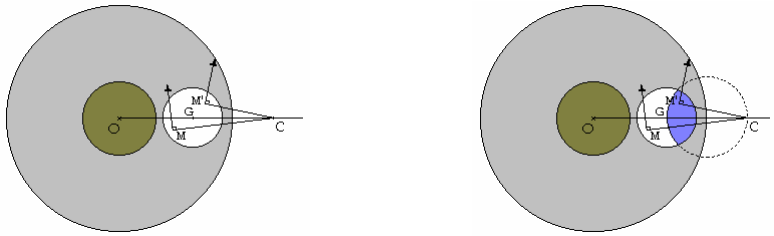


Figure 2.15 Effet du couple des forces de frottement.

On peut alors se rendre compte que l'on ne peut obtenir de régime d'égale usure si le porte-échantillon est simplement posé sur le plateau tournant ! En effet, d'après les remarques précédentes, si l'on trace un secteur angulaire issu de C et interceptant la surface de l'échantillon et du porte-échantillon en A et B, on définit deux aires élémentaires dS_G et dS_D situées de part et d'autre de la limite circulaire de diamètre CG (point M de **Figure 2. 16**). Ces aires élémentaires sont le siège de deux forces de frottement antagonistes de même intensité. Or, bien que de même longueurs, — M est au milieu du segment [AB] — , ces secteurs n'ont pas la même largeur de sorte que les points d'application des forces de frottement sur chacun de ces secteurs ne sont pas équidistants de M. On peut donc facilement se convaincre que le moment des forces s'appliquant sur dS_G est supérieur à celui des forces s'appliquant sur dS_D, et ce, quel que soit l'angle θ. Autrement dit, la somme des moments des forces de frottement entraînant le porte-échantillon à tourner à droite ne peut contrer le moment des forces de frottement qui l'entraîne à gauche. Il n'y a donc pas d'équilibre à moins que le point C ne soit à l'infini. Le porte-échantillon ne peut donc se mouvoir autour de son axe δ que dans un seul sens !

Cette situation, aussi dramatique qu'elle puisse sembler, peut néanmoins se résoudre astucieusement en faisant dépasser le porte-échantillon en dehors du plateau tournant. On rétablit alors l'équilibre des moments de forces de frottement puisqu'une partie du secteur dS_G ne travaille plus (cf. encadré : Principe du dépassement du porte-échantillon).

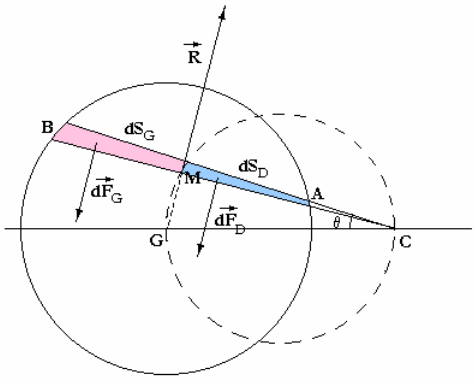


Figure 2. 16 Couple des forces de frottement

9 Il ne faut pas confondre le fait que l'usure soit proportionnelle à la vitesse et le fait que la force de frottement soit indépendante de la vitesse. Charles A. De Coulomb (1736-1806) découvrit les lois du frottement et les lois de la torsion dont il fit une théorie. Il est cependant plus connu pour avoir défini, sur des bases expérimentales, les théories du magnétisme et de l'électrostatique.

Principe du dépassement du porte-échantillon :

Suite à cette discussion qualitative, nous proposons une modélisation afin de comprendre l'influence de la valeur du dépassement et de la distance d séparant l'axe de rotation du porte-échantillon au centre instantané de rotation sur le sens de rotation de l'échantillon. On peut montrer que la somme des moments, par rapport au point G, des forces de frottement agissant sur la semelle du porte-échantillon se met sous la forme :

$$\sum \vec{M}_G(\vec{F}) = 2\lambda \cdot \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{\pi} \frac{[r - d\cdot\cos(\theta)]r^2}{\sqrt{r^2 - 2\cdot r\cdot d\cdot\cos(\theta) + d^2}}\, dr\cdot d\theta \cdot \vec{u}_z \qquad \textbf{éq. 2.14}$$

R_1 et R_2 désignent les rayons interne et externe de la semelle respectivement, d est la distance séparant l'axe de rotation du porte-échantillon du centre instantané de rotation, λ un scalaire tel que le module de la force de frottement élémentaire d**F** agissant sur un élément de surface dS soit : $dF = \lambda \cdot dS$, et $\mathbf{u_z}$ un vecteur unitaire normal au plateau tournant. Faisant intervenir le dépassement dans la relation précédente à l'aide des angles γ_1 et γ_2 comme indiqués sur la **Figure 2. 17**, nous obtenons :

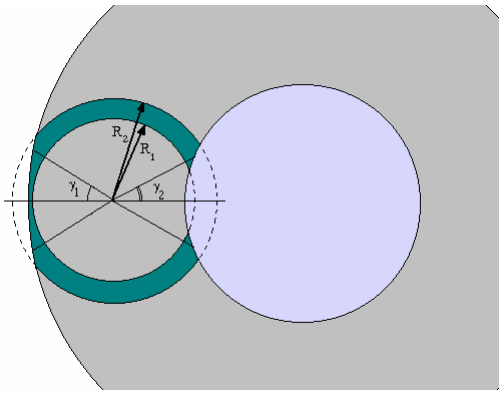


Figure 2. 17. Dépassement de la semelle du porte-échantillon (en vert) sur le plateau tournant (en gris). Les notations indiquées sont reprises dans le texte.

$$\sum \vec{M}_G(\vec{F}) = 2\lambda \cdot d^3 \cdot \int_{R_1/d}^{R_2/d} \int_{\gamma_2}^{\pi-\gamma_1} \frac{[x - \cos(\theta)]x^2}{\sqrt{x^2 - 2\cdot x\cdot\cos(\theta) + 1}}\, dx\cdot d\theta \cdot \vec{u}_z \qquad \textbf{éq. 2.15}$$

L'allure de la somme des moments des forces de frottement en fonction du dépassement est donnée par la **Figure 2.18** pour différentes valeurs de d=OG. Il y a inversion du sens de rotation dès que la somme des moments change de signe. On constate alors, que plus le centre instantané de rotation C est éloigné de G, plus on tend vers l'équilibre des forces de frottement de part et d'autre de l'axe de rotation δ. En revanche, plus il se rapproche de la périphérie du porte-échantillon, plus le dépassement doit être important pour rétablir cet équilibre. Enfin, dès que C est à l'intérieur de la semelle, il n'est plus possible d'annuler le couple moteur des forces de frottement sur le porte-échantillon.

Malheureusement, s'il est possible de déporter le porte-échantillon vers l'extérieur du plateau tournant de la PM-5 de Logitech, il est souvent difficile d'atteindre le régime de translation circulaire durant la phase de doucissage (l'équilibrage dynamique du porte-échantillon n'est plus réalisé !…). Il est probable que cela tient à la nature de la couche de fluide abrasif, puisque ce régime est possible lors du polissage[10] sur un plateau revêtu de polyuréthanne.

[10] Notons cependant que le polissage se fait en pratique avec une distance d variable au cours du temps. Le porte-échantillon est animé d'un mouvement de va-et-vient imprimé par le bras de maintien fixé à la polisseuse. Ce mouvement a pour but d'homogénéiser le film de suspension abrasive et de produire un mouvement de translation perpendiculaire au premier. Ce deuxième mouvement semble favorable à l'obtention d'une meilleure planéité.

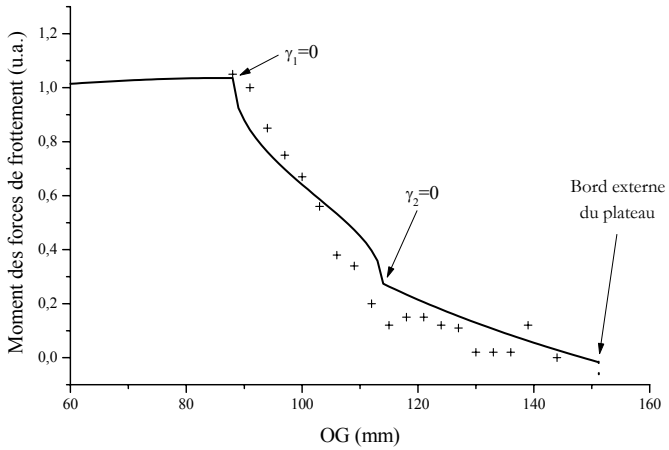


Figure 2.18 Comparaison du modèle précédent avec le moment des forces de frottement expérimental pour différentes valeurs de la distance OG. Les points correspondants au début du dépassement à l'extérieur (γ_1=0) et au début du dépassement à l'intérieur (γ_2=0) sont indiqués.

2.1.2.2 Influence de la pression et de la vitesse de translation sur l'usure

Il semble que l'expérience commune vienne mettre en défaut la linéarité de la loi de Preston citée plus haut. En effet, si l'on frotte, sans appuyer, un morceau de métal sur une lime, on ne l'entame pas. L'usure reste nulle tant que la pression que l'on exerce sur la lime n'est pas suffisante pour que la lime « morde ». A partir du moment où cette limite est franchie, l'usure croît rapidement à mesure que la pression augmente, puis cesse de croître dès que les dents de la lime sont entrées complètement dans la pièce de métal. L'usure ne semble donc pas suivre une loi aussi simple que celle décrite par Preston et dépend vraisemblablement de la dureté de la matière attaquée et de la taille de l'abrasif. Quant à l'influence de la vitesse, elle est, au premier abord, moins intuitive.

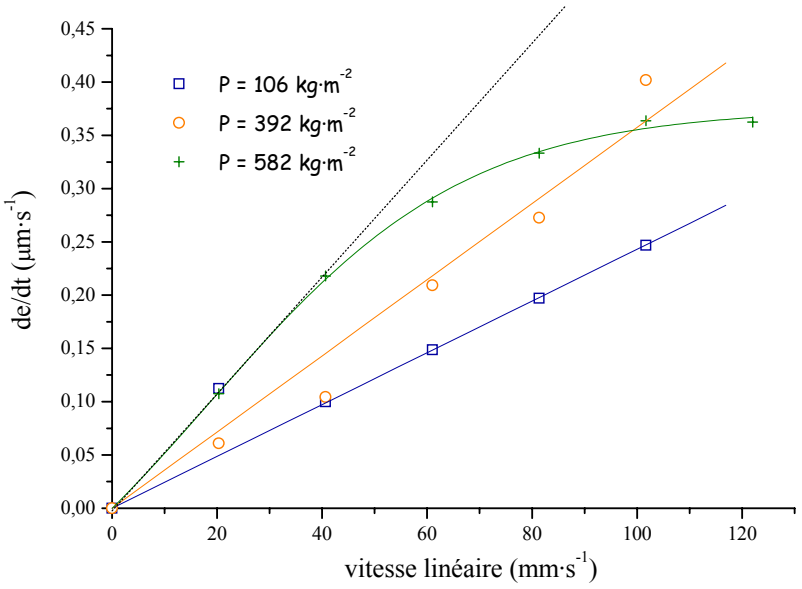


Figure 2.19 Vitesse d'usure en fonction de la vitesse linéaire du plateau tournant pour différentes valeurs de la pression appliquée à un échantillon monocristallin de $Sr_3Y(BO_3)_3$.

Les figures **Figure 2.19** et **Figure 2.20** traduisent le comportement au doucissage d'une tranche monocristalline de $Sr_3Y(BO_3)_3$ normale à l'axe **c,** de 19.9 mm de diamètre, pour différentes valeurs de la

vitesse de rotation et de la pression appliqué à l'échantillon [11]. Ce borate a une dureté de 5.4 Mohs dans cette direction cristalline.

On constate que l'usure, à pression constante, évaluée par l'épaisseur érodée par unité de temps, est une fonction linéaire de la vitesse du plateau tournant, pour peu que la pression appliquée ne soit pas trop élevée (**Figure 2.19**). A plus forte pression, le comportement n'est plus linéaire. Il est alors nécessaire d'étudier l'effet de la pression sur l'usure, à vitesse de rotation du plateau constante. On définit la vitesse d'usure par $\frac{1}{v}\frac{dV}{dt}$ où v est la vitesse linéaire du plateau par rapport à l'échantillon et dV/dt le volume érodé par unité de temps. L'allure expérimentale observée sur la **Figure 2.20** confirme notre première intuition : il n'y a pas linéarité entre la pression appliquée à l'échantillon et la progression de l'abrasion. Pour de fortes pressions, le fléchissement observé est vraisemblablement dû à la faible proportion de particules abrasives qui peuvent s'insérer sous l'échantillon ainsi qu'à leur incrustation dans le monocristal plus mou.

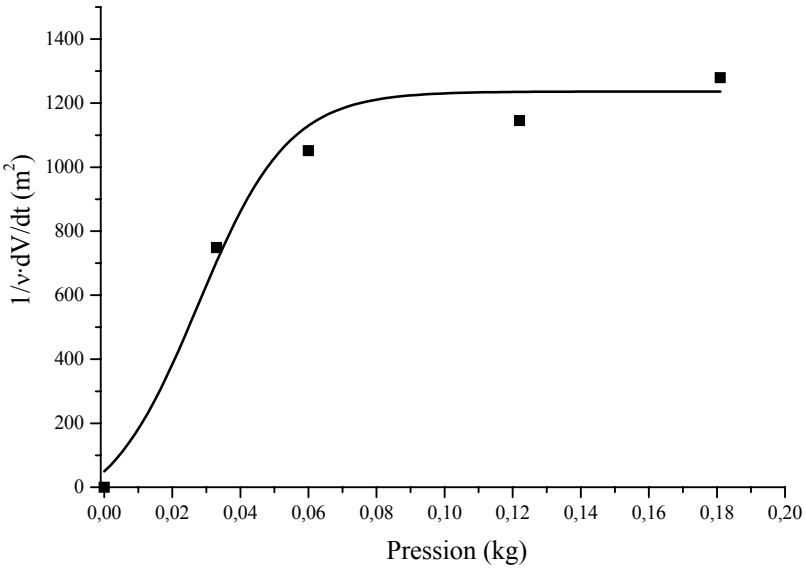


Figure 2.20 Evolution de la vitesse d'usure en fonction de la pression appliquée à l'échantillon.

Au début du travail, la pression ne sert qu'à étendre la suspension d'abrasif et à en égaliser l'épaisseur. Quand la couche d'abrasif est suffisamment mince, la pression doit être capable de faire mordre l'abrasif. On doit néanmoins à peine dépasser cette pression minimum (point A de la **Figure 2.22**) afin de ne pas faire pénétrer les grains trop profondément. Il est nuisible d'atteindre et de dépasser la pression limite supérieure pour laquelle les grains d'abrasif sont complètement enfoncés dans l'outil ou dans la pièce à polir. D'une part, le frottement est proportionnel à la pression et le travail de frottement qui n'est pas utilisé en usure est transformé en chaleur. Cette chaleur va alors déformer le cristal. D'autre part, l'endommagement en profondeur de la surface fragilise le matériau. D'après la théorie de Griffith [9], la contrainte maximale σ_f qu'il peut endurer avant la fracture dépend de la profondeur a des rayures selon :

$$\sigma_f = \frac{E \cdot K_c}{\sqrt{a}} \qquad \textbf{éq. 2.16}$$

où E est le module d'Young du matériau et K_c sa résistance à la rupture. D'après les données expérimentales de la référence [10], il nous a été possible de vérifier la loi de Griffith pour trois grenats avec un très bon accord (**Figure 2.21**).

[11] Le chapitre 3 est consacré à l'étude structurale et optique de ce matériau $Sr_3Y(BO_3)_3$.

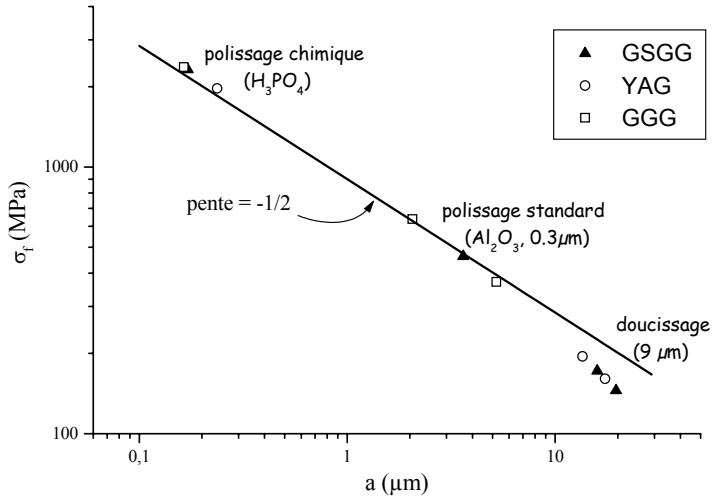


Figure 2.21 Contrainte maximale avant rupture σ_f de trois grenats en fonction de la profondeur des rayures. La loi de Griffith est superposée aux points expérimentaux de la référence [10].

Mais revenons à l'allure sigmoïde de la courbe d'usure en fonction de la pression (**Figure 2.22**), car celle-ci peut avoir d'autres conséquences fâcheuses.

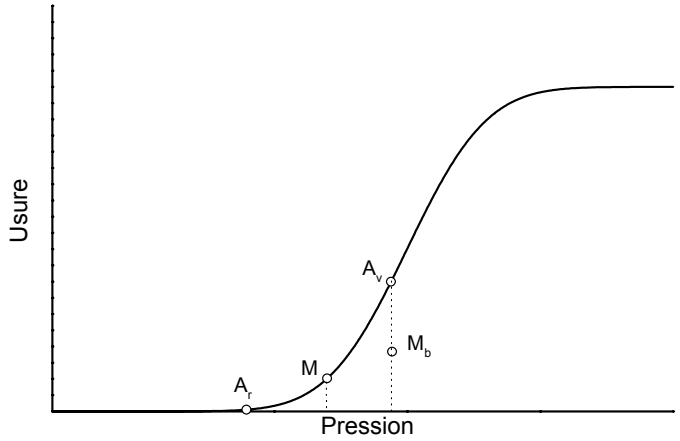


Figure 2.22 Evolution qualitative de l'usure en fonction de la pression

Supposons, en effet, que l'usure moyenne de l'échantillon soit représentée par le point M. Repérons alors la pression sur le bord avant de la pièce par l'abscisse du point A_v et la pression sur le bord arrière par l'abscisse du point A_r. L'usure du point A_r est très peu inférieure à celle du point M, qui est elle-même très inférieure à celle du point A_v. L'usure moyenne du bord est donc mesurée par l'ordonnée du point M_b situé au milieu de l'ordonnée du point A_v. Elle est plus grande que celle du point M. Il doit donc en résulter une surface convexe. On aurait au contraire, une usure plus grande au milieu qu'au bord si l'on travaillait avec une pression moyenne très voisine de la pression maximum. Mais le phénomène serait pratiquement inobservable parce que, dans de telles conditions de travail, la plus grande partie de l'énergie employée serait transformée en chaleur, ce qui déformerait l'outil et l'échantillon. Entre les deux valeurs extrêmes de la pression moyenne, il en existe certainement une pour laquelle la compensation d'usure s'établit pour une valeur donnée du couple de renversement. Elle ne doit pas être très éloignée de la pression minimum à cause de la forme de la courbe de la **Figure 2.22**. Si d'une façon générale, l'usure est plus importante vers les bords avec une faible pression, malgré un petit dépassement, il est indiqué d'essayer une pression plus forte. On crée ainsi un rabattement des bords de l'échantillon.

Répartition de la pression sur l'outil :

Le problème de la répartition de la pression est donc déterminant dans l'obtention de surfaces parfaitement planes. Deux situations peuvent se présenter pour lesquelles soit la conduite des mouvements d'usure n'est pas adaptée, soit la forme de l'outil est en cause.

a) surfaçage sur un outil idéal plan et dur

L'effort sur le porte-échantillon, du à la réaction **R** des galets roulants fixés au bras, produit un couple de basculement (figure 2.23). Ce couple est d'autant plus grand que la distance d du point d'application de cette force à la surface du plateau tournant est importante (rappelons que l'intensité des forces de frottement est indépendante de la vitesse relative des parties en mouvement). Il s'ensuit que la pression appliquée sur l'échantillon n'est pas uniforme : la pression au point A est inférieure à celle du point B. L'usure qui en résulte n'est donc pas homogène sur toute la surface de la pièce à polir. Cela conduit au rabattement des bords de l'échantillon. Ce phénomène est en plus aggravé, comme nous venons de le voir, par la non linéarité de la relation entre l'usure et la pression.

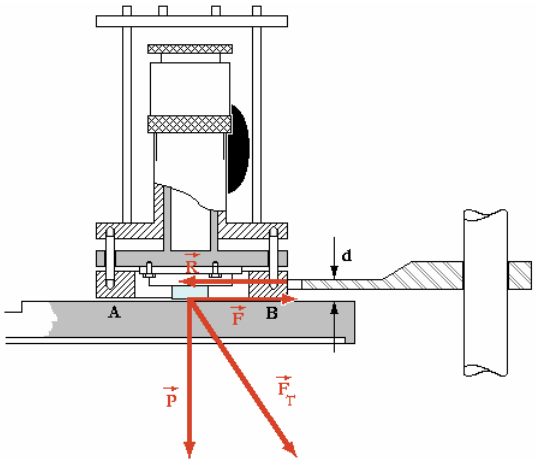


Figure 2.23 Bilan des forces appliquées au porte-échantillon. La réaction du plateau tournant, normale à sa surface et de direction opposée à celle du poids **P** n'est pas représentée. Les deux facteurs du torseur de basculement sont la réaction **R** de la fourche de maintien et la distance d du point d'appui du porte-échantillon sur cette fourche à la surface du plateau tournant.

Il est possible de limiter le rabattement des bords en entourant la pièce de cales de même composition que le matériau à polir. Il est préférable d'utiliser des cales, sinon du même matériau, au moins de même dureté que la pièce à polir, afin que l'usure progresse également sur l'ensemble des pièces à surfacer. Le rabattement se localise alors sur les cales.

b) surfaçage sur un outil imparfait

Lorsque le plan de surfaçage n'est pas dur, comme lors du polissage sur un support de polyuréthanne ou de poix, la déformation du revêtement sous l'effet de la pression se manifeste par l'apparition d'un gradient de contraintes sur les bords de l'échantillon. Là aussi, on évite le rabattement des bords en entourant la surface à polir de cales que l'on aura doucies préalablement avec l'échantillon.

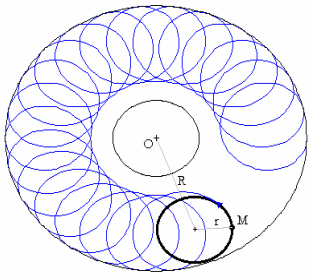


Figure 2.24 Mouvement hypocycloïdal d'un point du porte-échantillon. La conditions de périodicité du mouvement hypocycloïdal s'écrit : $\alpha\, r/(R+r) \in \mathbb{Q}$ où α est le coefficient de glissement du porte-échantillon sur le plateau.

Enfin, il va de soi que la planéité du plateau tournant doit être régulièrement contrôlée. Comme on a pu le voir plus haut, celle-ci s'altère à la suite du mouvement du porte-échantillon. Mais, la périodicité de ce mouvement peut, à la longue, créer des zones d'usure préférentielles sur le plateau. Si la détermination théorique d'un mouvement hypocycloïdal apériodique du porte-échantillon est aisée, sa mise en pratique est illusoire (**figure 2.24**). Dès lors, il faut avoir recours à une rectification du profil du plateau.

2.1.2.3 Polissage : mécanismes microscopiques.

On pourrait résumer ce paragraphe à peu de choses : de simples conjectures, de nombreux faits expérimentaux, et … peu d'interprétations concluantes ! Car à ce jour, les mécanismes exacts à l'origine du polissage aux abrasifs ne sont pas encore tous élucidés. Après des premières approches pleines de bon sens : "*[…] the smaller the particles of the substance, the smaller will be the scratches by which they continually fret and wear the glass until it polished […]*" [11], la première contribution significative dans ce domaine est celle de Beilby et date de 1921 [12]. Selon cet auteur, le polissage s'effectue comme suit : dans un premier temps, les irrégularités de surface en saillie sont érodées, et les débris de matière viennent peu à peu combler les reliefs en retrait de la surface moyenne. A la longue, cette opération laisse place à une couche superficielle amorphe de faible épaisseur, baptisée « couche de Beilby ». Cette interprétation est notamment étayée par l'étude de surfaces polies puis « révélée » par attaque chimique (etching) ou par des études de diffraction des rayons X. Après nettoyage chimique de la surface, on observe de longues stries dues vraisemblablement au passage forcé des grains d'abrasifs au contact de la surface à polir. cependant ces « cicatrices » pourraient trouver d'autres origines : dislocations induites par la pénétration des grains d'abrasif et révélée par etching, ou dislocations préexistantes dans le volume du cristal, de sorte que l'interprétation de Beilby ne réalise pas véritablement de consensus à l'heure actuelle.

Peu de temps après Beilby, Bowden et Hughes (1937) [13] ont, par exemple, fait remarquer que l'aire de contact entre un grain d'abrasif et la surface à polir — estimée à quelque 10^{-8} m^2 — pouvait engendrer des forces de frictions suffisantes pour initier la fusion locale du matériau ! Si de nombreux travaux ont par la suite montré qu'il était judicieux de prendre en compte la dimension des aspérités de surface et de considérer ces faibles aires de contact dans une étude mécanique du polissage [14], aucuns travaux probants ne semblent véritablement confirmer l'idée de Bowden et Hughes [15]. Par ailleurs, l'érosion de la surface implique les parties les plus saillantes des grains d'abrasif. Or, on estime que seuls 10 % des grains présents sous l'échantillon à surfacer ont une orientation favorable à l'abrasion.

Figure 2.25 Vue microscopique d'une surface de YCOB polie au diamant.
On visualise les sillons laissés par l'abrasif dans la chair du cristal.

Le modèle actuel qui semble le plus sérieux invoque une déformation plastique du matériau au niveau de sa surface. Cette déformation plastique, rendue possible par la fragilité mécanique des liaisons chimiques de surface, est caractérisée par trois grandeurs : le coefficient de frottement entre les surfaces en mouvement relatif, le coefficient d'usure du matériau à surfacer et sa rugosité de surface. Au-delà de cette déformation plastique, lorsque l'effort appliqué au matériau devient trop important devant sa contrainte nominale de rupture (cf. chapitre 1), les fissures initiées par les grains d'abrasifs se propagent dans son volume. Une estimation du seuil de fracture a en effet montré que dans des conditions usuelles d'abrasion, la déformation plastique semblait prévaloir [15].

Les mécanismes mis en jeu lors du polissage mécano-chimique, semblent en revanche un peu mieux compris. On invoque en général l'action dépolymérisante des solutions alcalines employées sur les solides minéraux. Les liaisons chimiques « pendantes » de surface sont en effet plus fragiles que les liaisons au sein d'un matériau, ce qui exalte donc la réactivité chimique de surface.

Conditions de surfaçage utilisées

Le **Tableau 2.1** indique la nature des abrasifs utilisés et les différentes conditions de surfaçage pour les cristaux étudiés dans ce travail de thèse.

	Doucissage				**Polissage**			
	Abrasif	Temps (min)	Vitesse (rpm)	pression	Abrasif	Temps (min)	Vitesse (rpm)	pression
YAG	B_4C puis Al_2O_3	15 15	50 55	+ ++	SiO_2 coll.	20	35	+
Saphir	B_4C puis Al_2O_3	45 45	50 55	++ ++	SiO_2 coll.	90	40	+
Borates	Al_2O_3	15	25	+	SiO_2 coll.	15	22	-
Silicates	Al_2O_3	20	30	+	SiO_2 coll.	15	30	-
Vanadates	Al_2O_3	5	20	-	SiO_2 coll.	15	22	-

Tableau 2.1 Conditions de surfaçage pour les différents cristaux étudiés dans ce travail.

Les temps indiqués ici sont des valeurs moyennes prises sur des échantillons dont l'ébauchage est déjà relativement soigné. On entend par-là que les faces à travailler sont bien planes et qu'elles ont été peu rayées par les émeris utilisés lors des premières mises en forme. Il va de soi que dans des conditions moins favorables, les temps de doucissage peuvent par exemple varier du simple au double. Comme on l'a vu, le temps de surfaçage est aussi fonction de la pression exercée par le porte-échantillon sur le cristal. Malheureusement, le porte-échantillon commercialisé par Logitech n'en permet pas la mesure directement. Nous avons simplement considéré trois gammes possibles de pressions : faible — intermédiaire — et forte, suivant la position de la molette de réglage du porte-échantillon.

Caractérisations

La caractérisation des surfaces polies a été envisagée sous deux aspects : d'une part, le contrôle de la planéité et, d'autre part, celui de la rugosité. Dans un protocole classique de polissage, la surface fraîchement polie, lavée abondamment à l'eau désionisée, est ensuite séchée à l'aide d'un jet d'air comprimé et exposée à une température voisine de 80°C afin de décoller le cristal du porte-échantillon. Mais dans le cas des borates que nous avons étudiés (GdCOB, YCOB, BOYS, CaBOYS), les premiers essais infructueux d'assemblage de cristaux par contact optique, ont attiré notre attention sur l'état de surface des cristaux polis après l'ensemble de ces opérations. Les trois photos ci-dessous (**Figure 2.26**), prises sous un microscope à contraste de phase[12], montrent différentes aspérités de surfaces, typiques, apparues après polissage de monocristaux de $Ca_4Y(BO_3)_3O$. Ces défauts de surface, en relief et plus ou moins circulaires, sont caractéristiques d'un phénomène de dissolution-évaporation localisé. Leurs dimensions sont de l'ordre d'une cinquantaine de microns.

Cette étude vient donc contredire les premières observations faites sur le comportement hygroscopique de cette phase cristalline [16][13]. Ce problème a pu être simplement résolu en prenant soin de sécher les surfaces à l'aide d'éthanol absolu, dès la fin du polissage.

[12] Nous remercions ici **Gaëlle Lucas-Leclin** et **François Balembois** qui nous ont permis de réaliser ces clichés à l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée.

[13] L'hygroscopie des borates $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ et $Ca_4Y(BO_3)_3O$ avait été pressentie par **Mmes Jacquet** et **Lenain** de l'atelier d'optique cristalline du Laboratoire d'Optique des Solides (UMR 7601) de l'Université Paris VI.

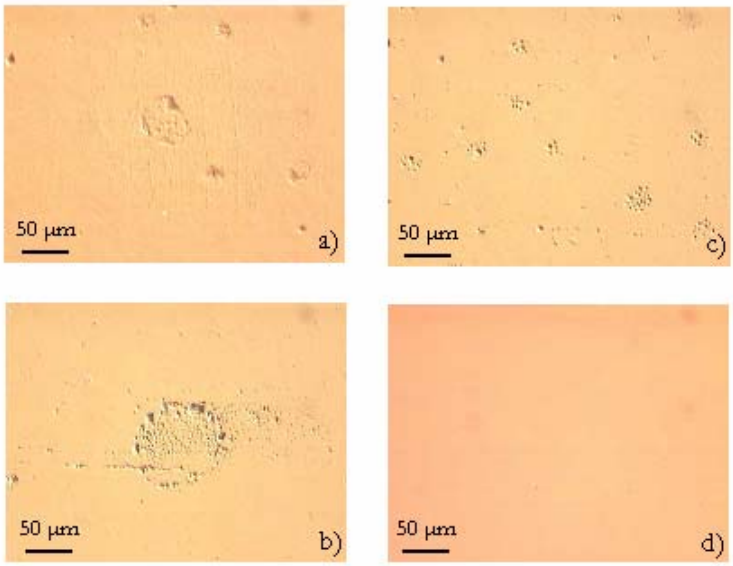


Figure 2.26 Mise en évidence de l'hygroscopie du borate YCOB (photos a, b et c). La photo d) est une surface de YCOB polie selon le protocole indiqué dans le texte. Clichés de microscopie à contraste de phase.

Le contrôle de la planéité est réalisé sur un plan de référence en verre épais, poli avec une précision du huitième de la longueur d'onde moyenne visible (λ/8). Cette mesure consiste à observer la déformation des franges de coin d'air entre l'échantillon poli et ce plan de référence.

D'autre part, la rugosité des échantillons polis atteint classiquement 5 Å pour les borates (YCOB et BOYS) et les silicates (SYS) et est de l'ordre de l'angström pour le YAG[14].

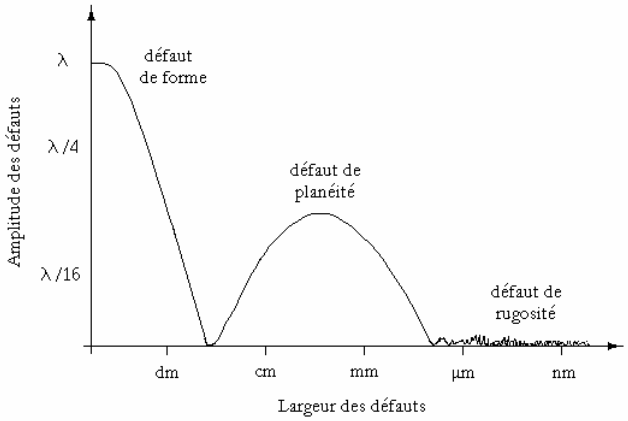


Figure 2. 27. Echelle et ordres de grandeurs des défauts d'une surface optique.

Parmi ces défauts, on distingue essentiellement les défauts de planéité et ceux de rugosité suivant l'étendue caractéristique de ces imperfections. La **Figure 2. 27** donne qualitativement l'amplitude relative des défauts de surface en fonction de leurs dimensions latérales.

La qualité d'une surface optique est habituellement exprimée par le déphasage entre l'onde lumineuse après la traversée de cette surface et une onde théorique non perturbée (**Figure 2. 28**). Ces écarts s'expriment en fonction de la longueur d'onde caractéristique de l'application visée (on utilise souvent la radiation la plus sensible pour l'œil, soit 550 nm).

On utilise par exemple l'écart Pic-à-Vallée (P-V ou encore crête à crête) défini par le dénivelé maximal existant entre le sommet du plus haut défaut et la crevasse la plus profonde d'une surface. Dans le cas de la

[14] Je remercie **Gilles Colas** de l'atelier d'optique de l'Institut Supérieur d'Optique Théorique et Appliquée pour avoir réalisé ces mesures.

rugosité, on préfère toutefois introduire l'écart RMS[15] σ_r qui retranscrit de manière beaucoup plus exacte l'effet occasionné par un défaut.

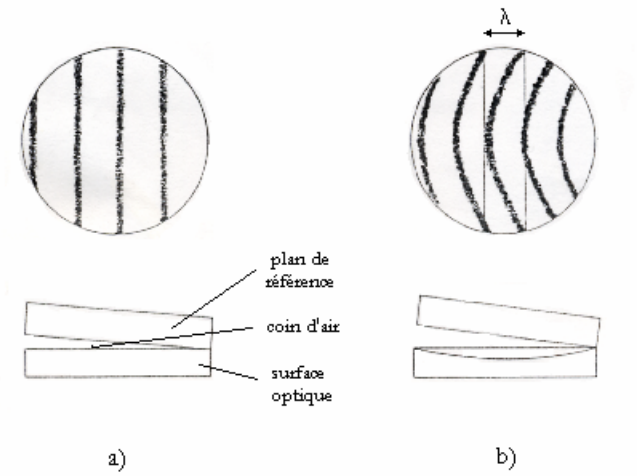


Figure 2. 28. Contrôle de la planéité d'une surface optique. On observe les franges de coin d'air formées entre un plan de référence et la surface à contrôler. Si la surface est plane, les franges sont rectilignes (figure a), elles sont courbes dans le cas contraire (figure b). Dans ce cas, l'espacement entre l'arc d'une frange et sa corde correspond à un déphasage de l'onde égal à la longueur d'onde λ.

[15] RMS est l'acronyme anglophone *Root Mean Square* qui signifie écart quadratique moyen (encore appelé écart type).

2.2 Soudage par diffusion

D'un point de vue historique, le soudage par diffusion n'est pas une technique particulièrement récente puisque les orfèvres l'employaient déjà il y a quelques siècles pour assembler de l'or sur des pièces en cuivre. Mais c'est seulement depuis les années 1970 qu'elle a pris son essor, d'abord dans l'assemblage de métaux, puis de semi-conducteurs, de métaux et de céramiques, de verres et enfin de cristaux diélectriques. Un certain nombre de procédés ont été décrits dans la littérature [17], [18], [24], qui tous montrent l'importance de cinq paramètres fondamentaux : l'état et la réactivité de surface, la durée de l'opération, la pression exercée sur les pièces et la température de soudage. Nous allons décrire les deux étapes intervenant dans le processus de soudage par diffusion : l'adhérence moléculaire puis le traitement thermique[16].

2.2.1 Adhérence moléculaire ou « contact optique » de cristaux

Le « contact optique » n'est pas analogue à un effet « ventouse ». La force d'adhérence obtenue est en effet beaucoup plus importante que la simple action de la pression atmosphérique (supérieure à 1000 $kg \cdot cm^{-2}$ contre 1 $kg \cdot cm^{-2}$ respectivement [19]). Ainsi, deux pièces contactées optiquement peuvent être mises sous vide sans craindre de voir l'assemblage se rompre [19].

Il faut donc rechercher l'origine de cette force dans une interaction de courte portée. Il a été montré[17] que lorsque deux milieux absorbants sont très proches l'un de l'autre, ils vont constituer, dans l'espace qui les sépare, une cavité résonante pour les fluctuations électromagnétiques qui les environnent. Les propriétés de cette cavité sont déterminées par les conditions aux limites des champs qui règnent en son sein. Elles dépendent bien sûr de la distance d séparant les deux milieux, mais aussi de leurs indices de réfraction $n_1(\omega)$ et $n_2(\omega)$ et de leur température T (en raison du rayonnement électromagnétique de corps noir). Cela étant dit, dans les conditions usuelles de température, T est très petit devant les valeurs qui jouent véritablement un rôle $\hbar\ \omega/k_B \sim 4 \cdot 10^4$ K, où ω se rapporte aux fréquences d'absorption des matériaux. Il est donc raisonnable de se débarrasser de ce dernier paramètre en posant T=0. Cette approximation revient à négliger d devant la longueur d'onde des rayonnements absorbés. La force qui s'exerce alors sur les deux parois de la cavité est :

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^2 d^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{x^2\, dx\, d(i\omega)}{\left(\frac{\varepsilon_1(i\omega)+1}{\varepsilon_1(i\omega)-1}\right)\cdot\left(\frac{\varepsilon_2(i\omega)+1}{\varepsilon_2(i\omega)-1}\right)\cdot e^x - 1} \qquad \textbf{éq. 2.17}$$

avec $$\varepsilon(i\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{x\cdot\varepsilon''(x)}{x^2+\omega^2}\, dx \qquad \textbf{éq. 2.18}$$

Cette force d'interaction est donc entièrement déterminée par la partie imaginaire des permittivités diélectriques des matériaux et la distance qui les sépare [18]. Elle s'interprète comme une synchronisation des nuages électroniques par un effet de polarisation des matériaux en vis-à-vis. C'est la corrélation mutuelle de ces influences électrostatiques qui est donc responsable d'une force attractive [19].

---

[16] Le procédé retenu ici pour l'assemblage de monocristaux est décrit dans le brevet n° 5441803 du 15 août 1995 déposé par H.E. Meissner de la société américaine Onyx. Cette société détient, à l'heure actuelle, un monopole quasi-exclusif sur la réalisation de cristaux composites.

[17] Effet Casimir-Polder. [H.B.G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948)]

[18] C'est une des raisons pour lesquelles il est plus facile de contacter deux métaux entre eux que deux diélectriques. D'autre part, la ductilité des métaux et la nature non-directionnelle de la liaison métallique facilitent ce phénomène.

[19] Il est intéressant de remarquer que pour des milieux peu denses, cette théorie permet de retrouver l'expression de la force d'interaction dipolaire entre deux molécules obtenue à l'aide de la théorie des perturbations de la mécanique quantique (force dispersive de London). L'adjectif « dispersif », qui est souvent employé pour qualifier cette force, vient de ce que le phénomène de dispersion de la lumière trouve aussi sa cause dans la polarisabilité de la matière.

D'un point de vue pratique, l'assemblage par adhérence moléculaire est souvent décrit comme une technique délicate, longue, et surtout…capricieuse ! Son succès dépend d'un grand nombre de paramètres dont la conjonction relève parfois de la chance.

Conformément à ce qui précède, la réalisation d'un contact optique entre deux cristaux ne peut être obtenue que si la planéité des surfaces à assembler est suffisante. C'est donc à ce stade qu'intervient la qualité du polissage des cristaux, mais aussi les éventuelles déformations des surfaces sous l'effet de gradients thermiques. Il faut donc veiller en particulier à ce que les pièces à assembler soient à l'équilibre thermique.

L'extrême propreté des surfaces à accoler est également impérative, c'est pourquoi il est souvent recommandé de réaliser ces assemblages en atmosphère dépoussiérée. Toutefois, en vouant une attention extrême à leur nettoyage, il nous a été possible de faire adhérer différents cristaux sur de faibles surfaces (~25 mm^2). La phase de nettoyage se déroule en deux temps : les surfaces sont d'abord essuyées à l'acétone afin de dissoudre d'éventuels résidus de cire de collage employée lors du polissage, puis à l'alcool absolu afin de ne laisser aucun dépôt de nature organique. Dès que les surfaces sont propres et sèches, il reste à les mettre délicatement en contact. Cette invitation à la prudence est pleinement justifiée quand on sait que la moindre poussière qui vient se glisser à l'interface, nous oblige quasi-systématiquement, à repolir les surfaces.

Dès le contact, on observe, au travers des cristaux, des interférences de coin d'air dont l'interfrange va en s'élargissant au fur et à mesure de la progression de l'adhésion des deux surfaces. C'est à ce stade qu'il est délicat d'imposer une orientation relative définie aux deux cristaux que l'on assemble. On observe souvent un point d'accrochage entre les deux pièces autour duquel le cristal supérieur vient tourner légèrement. Ce mouvement de rotation est rendu possible par le coussin d'air que l'on chasse. Il vaut donc mieux s'aider de cales latérales si l'on souhaite s'éviter un tel désagrément.

Au fur et à mesure de la disparition du coin d'air, les franges colorées viennent à disparaître très rapidement sans qu'il soit nécessaire d'exercer une pression sur les cristaux. L'interface devient invisible[20] et il est impossible de séparer les deux pièces à la force des doigts. L'assemblage ne se défait que s'il est soumis à un gradient thermique qui le contraint à se dilater de manière anisotrope.

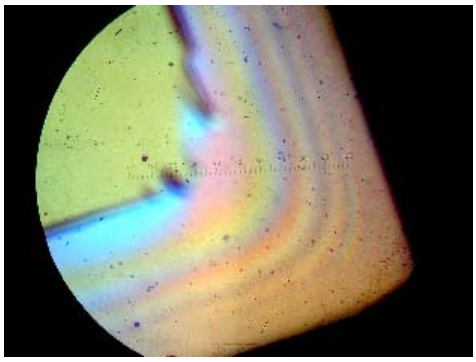


Figure 2.29 Cliché montrant les anneaux de Newton en périphérie de la zone contactée (en haut à gauche) entre un cristal de YAG et un cristal de SYS dopé Yb^{3+}.

2.2.2 Traitement thermique

Dans cette partie, nous voulons appréhender l'influence de la pression, de la température et de la qualité de surface sur le temps de soudage. Pour cela, nous allons nous inspirer d'un modèle théorique développé pour l'assemblage de surfaces métalliques et nous allons l'adapter au cas des oxydes réfractaires.

Une fois que les deux surfaces cristallines sont en contact optique, on pourrait espérer que des liaisons chimiques s'instaurent rapidement entre les deux pièces. Il en résulterait *de facto* une grande cohésion mécanique au niveau de la soudure. Or, malgré tous nos efforts et le soin porté au polissage des surfaces, celles-ci ressemblent plus, à l'échelle atomique, au profil d'une mer houleuse qu'à deux plans idéaux, si bien qu'étant en regard l'une de l'autre, elles ne sont que partiellement en contact. Ce contact est schématisé sur la **Figure 2.30**.

[20] d'où le terme de « contact optique ».

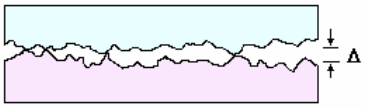


Figure 2.30 Interface entre les cristaux contactés optiquement.

Pour une aire apparente A, l'aire réelle de contact A_r est[21] :

$$A_r = A \cdot erfc\left(\frac{\Delta}{\sqrt{2}\sigma_r}\right) \qquad \textbf{éq. 2.19}$$

où Δ est l'espacement moyen entre les surfaces représentées à la **Figure 2.30** et σ_r la rugosité RMS des surfaces. En considérant une rugosité de 5 Å et une distance moyenne Δ d'une dizaine d'angströms, on peut estimer que la fraction $f_o = A_R/A$ est de l'ordre de 10^{-4}. On peut cependant augmenter l'aire de contact par application d'une pression externe P. Dans les limites du comportement élastique du matériau (loi de Hooke), caractérisé par un module d'Young E, cette augmentation est de l'ordre de P/E.

L'interface est donc constituée, au stade du contact optique, d'une très faible porosité qu'il va s'agir d'éliminer[22]. Pour ce faire, on peut compter sur deux mécanismes thermiquement activés :

a) l'effondrement plastique des zones de contact (fluage)

b) le transport de matière par diffusion

Sans vouloir détailler de manière exhaustive tous les développements théoriques relatifs au fluage-diffusion[23], nous allons en donner les principes généraux et en dégager les principaux paramètres.

D'un point de vue phénoménologique, on peut retenir l'interprétation simple de Hamilton [20]. Les aspérités, modélisées grossièrement par un profil triangulaire, vont s'émousser au cours du temps sous l'effet de la contrainte P (**Figure 2.31**). Les mécanismes de fluage-diffusion sont cinétiquement favorisés par la température. La vitesse de déformation plastique, donnée par $\dot{\varepsilon} = \frac{B}{T} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot P^n$, permet alors de déterminer, par intégration, le temps de soudage t_S nécessaire à la disparition de la porosité :

$$t_S \propto \frac{T}{B \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \cdot \frac{1}{(P)^n} \qquad \textbf{éq. 2.20}$$

B est une constante caractéristique de chaque matériau, et Q désigne l'énergie d'activation de déformation (identifiée dans la plupart des cas à l'énergie d'activation des processus d'auto diffusion en volume). L'exposant n est voisin de 3, en règle générale, mais des valeurs assez proches de l'unité (le fluage est alors visqueux newtonien) sont obtenues pour de très hautes températures et de très faibles contraintes [21].

Différentes améliorations ont été apportées à ce modèle, notamment en tenant compte d'un profil plus réaliste des aspérités [22], [23].

---

[21] $erfc(x) = 1 - erf(x) = 1 - \int_0^x \exp(-t^2)dt$

[22] Comme on le verra, ces modèles ne prennent pas en compte la présence de gaz adsorbés ni d'éventuels groupements hydroxyles en surface.

[23] On consultera par exemple l'ouvrage de J.P. Poirier, Plasticité à haute température des solides cristallins, Eyrolles, 1976.

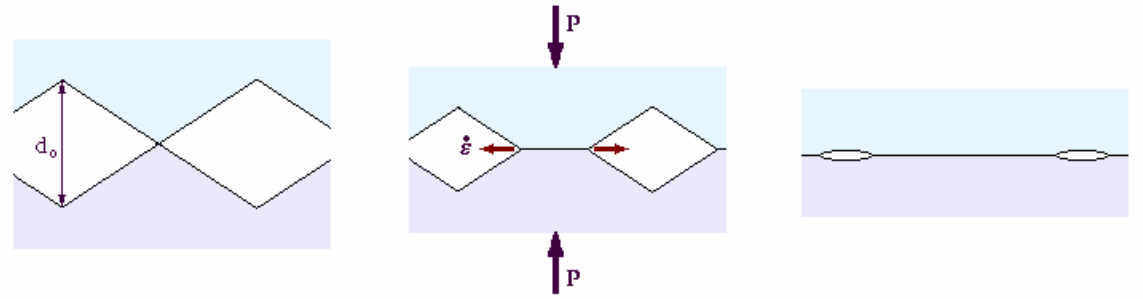


Figure 2.31 Interface entre les cristaux dans le modèle de Hamilton.

Il est possible de faire intervenir les processus de diffusion de manière plus explicite en écrivant le flux de lacunes généré sous l'application de la contrainte (modèle de Nabarro-Herring, 1950). Ce flux s'écrit [21] :

$$\phi \propto \frac{D\,P\,d}{a^3}\sinh\left(\frac{P\,a^3}{k_B T}\right) \qquad \textbf{éq. 2.21}$$

où D est le coefficient d'autodiffusion en volume, d la dimension moyenne d'une cavité (rugosité), et a la distance interatomique moyenne (on assimile la taille des espèces diffusantes aux dimensions interatomiques). Tenant compte de ce flux et du rapprochement des surfaces induit par ce transfert de matière, on peut alors, en s'inspirant de [24], exprimer la variation de la fraction surfacique soudée f au cours du temps :

$$\frac{df}{dt} = \frac{8Pa^3D(T)}{d_o^2 \cdot k_B T} \cdot \frac{f(f-1)}{(2\ln f + 1 - f)} \qquad \textbf{éq. 2.22}$$

d_o représente la dimension initiale d'une cavité. Le temps de soudage se déduit de l'éq.2.22 par intégration :

$$t_S = \frac{d_o^2 k_B T}{8Pa^3 D(T)} \cdot \int_{f_o}^{1} \frac{2\ln f + 1 - f}{f(f-1)}\,df \qquad \textbf{éq. 2.23}$$

Les bornes d'intégration sont choisies de telle sorte qu'à l'instant initial seule une fraction f_o de l'aire totale soit en contact ($f_o \sim P/E$), et qu'à la fin du soudage le contact soit total, i .e. f=1. Pour donner un ordre d'idée, on peut estimer que f_o est de l'ordre de 10^{-5} pour les matériaux que nous avons utilisés, en prenant un module d'Young moyen d'une centaine de mégapascals. Cette estimation est plus pessimiste que celle donnée plus haut ($f_o \sim 10^{-4}$) par le rapport :

$$f_o = \frac{A_r}{A} = erfc\left(\frac{\Delta}{\sqrt{2}\,\overline{\sigma}_r}\right) \qquad \textbf{éq. 2.24}$$

Il est bien clair que cet ordre de grandeur n'est donné qu'à titre indicatif.

Diffusion de lacunes en volume et en surface :

Colbe (1963) [25] a proposé un modèle où la vitesse de fluage est contrôlée non plus par la diffusion en volume mais par la diffusion en surface du cristal (« joint de grain »), plus rapide. Cette différence de vitesse de diffusion tient en particulier à l'anisotropie structurelle de la surface. On peut alors admettre que, dans le cas des interfaces que l'on considère, il faut également tenir compte de ce type de diffusion. La relation précédente se réécrit alors de la façon suivante :

$$\frac{df}{dt} \propto \frac{Pa^3 D}{d_\delta^2 k_B T} \cdot \left(1+\frac{\delta}{d}\frac{D_J}{D}\right) \cdot \frac{f(f-1)}{2\ln f + 1 - f} \qquad \textbf{éq. 2.25}$$

δ est une grandeur proportionnelle à l'épaisseur du « joint de grain » et D_J le coefficient de diffusion en surface. On remarque que le fluage de Colbe diffère essentiellement de celui de Nabarro-Herring par le fait que le coefficient de diffusion en surface intervienne et que la dépendance de la vitesse de soudage est en d^{-3} et non en d^{-2}.

De manière générale, on peut grossièrement schématiser ces différents mécanismes de fluage-diffusion par le diagramme suivant (figure 2.32) :

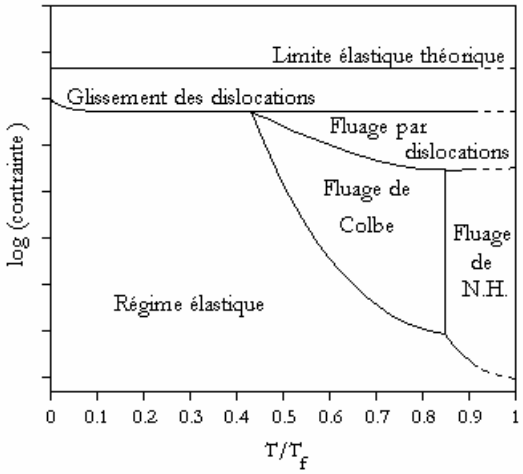


Figure 2.32. Mécanismes de fluage en fonction de la contrainte et de la température (normalisée à la température de fusion T_f). L'étendue des différents domaines est qualitative. Fluage de N.H. : fluage de Nabarro-Herring. La limite élastique théorique est de l'ordre de 10^{-1}·E.

Dans le cas d'un solide ionique de type $A^{n+}{}_\alpha C^{n-}{}_\beta$, c'est à dire dans le cas qui nous importe ici, il faudrait, en toute rigueur, prendre en compte l'électroneutralité locale du transport de matière. De manière imagée, cela revient à dire que c'est la « molécule individuelle » $A_\alpha C_\beta$ qui est transportée. La constante de diffusion est alors :

$$D = \frac{D_A \cdot D_C}{n_A \cdot D_A + n_C \cdot D_C} \qquad \textbf{éq. 2.26}$$

où D_A et D_C sont les diffusivités moyennes des anions et des cations et n_A et n_C leurs fractions atomiques. Chacune des diffusivités ioniques considérées est elle-même fonction de la température selon une loi d'activation d'Arrhénius[24] :

$$D(T) = D_o \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \textbf{éq. 2.27}$$

[24] Notons également que les coefficients d'interdiffusion dépendent de la désorientation des réseaux cristallins.
[J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, éd. de physique, 1985]

Ces considérations ne prennent pas en compte des cas plus complexes d'association de lacunes, de solides non-stoechiométriques où d'impuretés aliovalentes. Pour une constante de diffusion D de l'ordre de 10^{-13} $m^2 \cdot s^{-1}$ au voisinage de la température de fusion, on estime que le front de diffusion du dopant s'étend au bout de cent heures de soudage sur une centaine de microns selon : $\ell = \sqrt{4D \cdot t}$.

Devant la complexité d'une telle modélisation, nous nous sommes limités à une estimation semi-quantitative du temps de soudage donné par la relation éq. 2.23 en fonction de la rugosité de surface d_o de la fraction d'aire contactée avant le traitement thermique f_o et de la température T. La **Figure 2.33** est une simulation du temps nécessaire au soudage complet (f=1) de deux cristaux ioniques pour différentes températures. Les paramètres de cette simulation ont des ordres de grandeur adaptés aux monocristaux que nous avons étudiés. La distance interatomique moyenne est environ a=2 Å, le soudage est réalisé sans l'application d'une pression externe : seule la pression exercée par le poids du cristal du dessus est prise en compte P=400 $N \cdot m^{-2}$ (pression d'un cristal de 1 g sur une surface de 5x5 mm^2). Dans les cas que nous avons simulés, on considère que la diffusivité moyenne des espèces ioniques est donnée par : $D(T) = 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{150 \cdot 10^3}{8{,}31T}\right)$, ce qui correspond à un matériau dont la température de fusion est de l'ordre de 1500°C (cas des borates GdCOB, YCOB, BOYS par exemple).

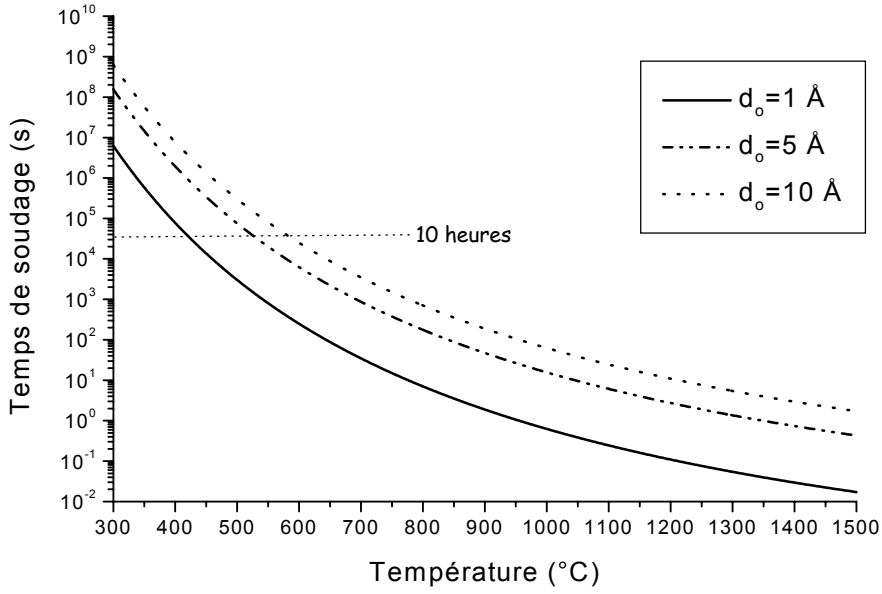


Figure 2.33. Temps de soudage t_S en fonction de la température T_S.
On notera l'effet de la rugosité d_o. Le rapport des surfaces contactées choisi est de $f_o=10^{-4}$.

L'évolution de la fraction d'aire soudée au cours du temps est donnée par la **Figure 2.34**.

On constate d'après la Figure 2.33 que la cinétique de soudage par diffusion est encore favorable à des températures relativement basses (500°C soit 1/3 de la température de fusion du matériau considéré) à condition que la rugosité de surface soit suffisamment faible. On peut également comparer l'importance relative de la rugosité de surface et de la fraction d'aire contactée initialement. D'après la relation 2.23, le temps de soudage varie comme le carré de la rugosité, alors que pour un soudage complet des surfaces, la **Figure 2.34** montre que le temps de traitement thermique varie grossièrement comme le logarithme de f_o.

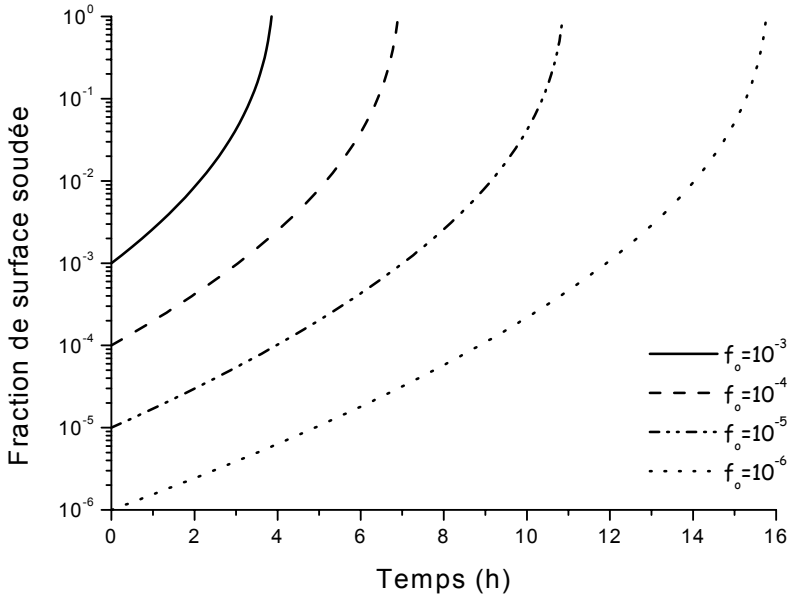


Figure 2.34 Fraction de surface soudée en fonction du temps (T_S=600°C) pour différents rapports de surface contactée à froid f_o. On suppose d_o=5 Å.

Pour résumer : la vitesse de soudage dépend linéairement de la contrainte[25] et est une fonction croissante relativement complexe de la température. Enfin, la dépendance en d^{-2} (ou d^{-3} selon le modèle) indique l'importance cruciale de la rugosité de surface.

Il faut enfin analyser les aspects thermodynamiques liés à l'apparition d'une discontinuité chimique et structurelle à l'interface (discontinuités chimique et structurelle liées au gradient de potentiel chimique et à la présence de contraintes locales dus aux défauts cristallins dans la zone soudée[26])

Nous prenons alors conscience de la complexité d'une telle modélisation et compte tenu des nombreux paramètres manquant à notre étude spécifique du soudage de monocristaux, nous n'avons pas véritablement cherché à optimiser cette étape de traitement thermique, ni à vérifier les limites du modèle précédent. A cet effet, nous avons délibérément choisi des conditions expérimentales suffisamment larges pour permettre un soudage complet des deux monocristaux. Le traitement thermique appliqué aux assemblages réalisés durant cette étude a donc consisté en un simple palier à une température T_S entre 400 et 1000°C (ce choix est conforme à la simulation de la **Figure 2.33** pour une rugosité voisine de 5 Å) pendant un temps t_S de plusieurs dizaines d'heures[27]. Ce palier est précédé d'une rampe de chauffage à 0.4°C·min^{-1} et suivi d'une rampe de refroidissement à -0.4°C · min^{-1} (**Figure 2.35**). Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont suffisamment lentes pour ne pas rompre le contact optique durant la montée en température et le cristal composite durant la descente, du fait de l'éventuelle dilatation anisotrope.

[25] Pour de faibles contraintes, c'est donc ce mode de fluage-diffusion qui prédominera devant le fluage par déplacement de dislocations puisque ces derniers mécanismes suivent une loi de puissance dont l'exposant est supérieur à 1. De plus, la densité de dislocations dans les monocristaux utilisés est relativement faible.

[26] Cahn et Hilliard [26] ont montré comment relier l'énergie interfaciale (tension de surface) à ce gradient de potentiel et comment l'on pouvait déduire le profil des concentrations de chaque espèce au passage de l'interface à partir de ces données thermodynamiques des composés en contact. De même, l'énergie interfaciale est assez fortement affectée par la présence de défauts. Même s'il est vraisemblable, qu'en raison de la diffusion, les deux structures cristallines assemblées ne s'accommodent pas selon des lignes de dislocations mais plutôt selon une zone amorphe de faible extension, l'énergie interfaciale, nécessaire au calcul du profil de concentration au passage de l'interface, doit tenir compte de cet aspect (effet Kirkendall) [27].

[27] Le brevet déposé par la société Onyx préconise $0.4 < T/T_f < 0.9$ et $t_S \sim$ 8 à 50 heures.

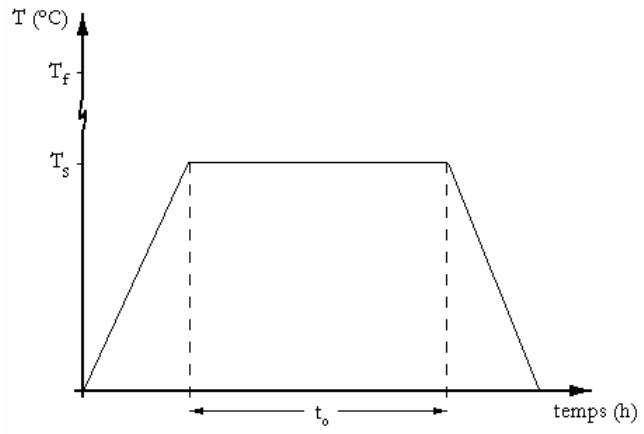


Figure 2.35 Programme de température pour le soudage par diffusion.

2.3 Résultats expérimentaux

2.3.1 Cristaux soudés par diffusion

Différents assemblages de monocristaux ont été testés au cours de ce travail.

Le choix des matériaux est essentiellement guidé par deux types de considérations : les potentialités laser de certaines matrices rencontrant des problèmes thermiques[28] et la disponibilité de monocristaux au laboratoire. Les différentes combinaisons testées sont rassemblées dans le **Tableau 2.2**.

Chacune des pièces monocristallines assemblées a été orientée comme décrit au paragraphe 2.1 : suivant ses axes optiques pour les cristaux biaxes et uniaxes (YCOB, Al_2O_3, BOYS), et suivant l'axe ternaire (111) dans le cas du YAG (**Figure 2. 36**). Pour des raisons pratiques, nous n'avons envisagé ici que l'assemblage d'un cristal dopé et d'un cristal non dopé sur une seule interface. D'autres configurations sont cependant possibles et certaines sont décrites dans la littérature [28].

Les conditions de surfaçage sont celles données par le **Tableau 2.1**. Par ailleurs, les conditions opératoires du traitement thermique ont été choisies en accord avec les modélisations précédentes (paragraphe 2.2.2).

Un certain nombre de résultats ressortent du **Tableau 2.2** :

Il est possible, d'une part, de souder des cristaux de structures cristallographiques et de compositions chimiques très différentes sans qu'il soit nécessaire de satisfaire à une quelconque relation d'épitaxie entre les deux faces cristallines. Par ailleurs, l'orientation relative de ces phases cristallines peut être quelconque. On a ainsi pu souder deux monocristaux de YCOB polis perpendiculairement à leur axe n_x et présentant, entre leurs axes n_y, un désaccord angulaire de 76°. Il est donc probable que la zone de diffusion présente les caractéristiques d'une zone plus ou moins amorphe permettant aux deux réseaux cristallins de se raccorder progressivement.

D'autre part, les températures et les temps de traitement choisis paraissent adaptés au soudage par diffusion et le rapport T_S/T_f peut être aussi faible que 0,3 dans le cas du YCOB : Yb^{3+} ‖ YAG par exemple. Cette valeur est en très bon accord avec la modélisation précédente pour de très bons états de surface (pour une rugosité voisine de 1 Å sur la **Figure 2.33**). Cette constatation est intéressante puisqu'un soudage à basse température minimise les contraintes mécaniques à l'interface de soudage.

[28] On renvoie le lecteur à l'annexe A pour les valeurs des paramètres thermomécaniques de ces matériaux.

	T_S (°C)	t_S (h)	Orientations	Résultat concluant	Commentaires
YCOB :Yb^{3+} 15 % ‖ YCOB	950	24	$\perp n_X$, $\perp n_X$	+	désaccord angulaire θ=0°
	950	24	$\perp n_Y$, $\perp n_Y$	-	contact optique défectueux
	1000	24	$\perp n_Y$, $\perp n_Y$	+	désaccord angulaire θ=76°
	600	150	$\perp n_X$, $\perp n_X$	+	désaccord angulaire θ=0°
YCOB :Nd^{3+} 7 % ‖ YCOB	850	36	Angle d'accord de phase à 1064 nm	+	cf. note de bas de page [29]
YCOB : Yb^{3+} 15 % ‖ YAG	1000	24	$\perp n_X$, $\perp$ (111)	-	fracture du YCOB au refroidissement
	850	24	$\perp n_X$, $\perp$ (111)	+	fracture lors du traitement anti-reflets
	600	150	$\perp n_X$, $\perp$ (111)	+	-
	500	120	$\perp n_X$, $\perp$ (111)	+	-
	400	96	$\perp n_X$, $\perp$ (111)	+	
YCOB : Yb^{3+} 15 % ‖ Al_2O_3	850	96	$\perp n_X$, $\perp$ (001)	-	contact optique défectueux
	500	120	$\perp n_X$, $\perp$ (001)	+	-
SYS : Yb^{3+} 5.5% ‖YAG	850	24	$\perp n_o$, $\perp$ (111)	+	-
BOYS : Yb^{3+} 20%‖BOYS	400	96	$\perp n_o$, $\perp n_o$	-	pas de soudage malgré un bon contact optique
	500	120	$\perp n_e$, $\perp n_e$	-	
BOYS : Yb^{3+} 20%‖YAG	400	96	$\perp n_o$, $\perp$ (111)	-	pas de soudage malgré un bon contact optique
	500	120	$\perp n_e$, $\perp$ (111)	-	
BOYS :Ca^{2+}: Yb^{3+} 30% et 15%‖YAG	600	150	$\perp n_o$, $\perp$ (111)	-	pas de soudage malgré un bon contact optique

Tableau 2.2 Conditions expérimentales des assemblages réalisés : nature des cristaux soudés, température et durée du traitement thermique et orientations cristallines des faces soudées. Nous indiquons également le succès de ces différents essais (+ ou – suivant que l'assemblage a été possible ou non) et apportons quelques commentaires complémentaires.

Il est probable que l'échantillon de YCOB : Yb^{3+} 15 % ‖ YAG soudé à 850°C, et fracturé lors du dépôt du revêtement anti-reflets, a souffert des contraintes internes emmagasinées au niveau de l'interface de soudage lors du traitement thermique. A ce sujet, il est intéressant de constater que les composites YCOB‖YAG ne se sont montrés suffisamment résistants que lorsque la température de soudage est relativement basse (T<600°C)[30].

Le soudage par diffusion de cristaux dopés sur du saphir est particulièrement intéressant : ce cristal est très résistant et possède une grande conductivité thermique. Toutefois, la grande dureté de ce matériau rend son travail de surfaçage délicat et l'obtention de surfaces planes d'alumine de très bonne qualité est particulièrement difficile. En conséquence, les zones contactées avant le traitement thermique sont limitées à une dizaine de mm^2. Malgré cela, ces tentatives se sont révélées encourageantes.

Les échecs systématiques rencontrés lors de ces essais appellent eux aussi quelques commentaires. Ils concernent tous les composites impliquant le BOYS dopé comme matériau actif et contrastent avec le taux de réussite élevé obtenu pour le YCOB et le SYS. Ce borate, bien que poli avec les mêmes exigences et la même qualité que les pièces de YCOB, s'est montré réfractaire à toute tentative de soudage. La forte anisotropie de dilatation thermique de ce matériau n'est pas l'unique origine de ce phénomène puisque les lames cristallines perpendiculaires à l'axe **c**, donc de dilatation plane isotrope, ne se soudent pas. Peut-être faut-il aussi incriminer un défaut de réactivité de surface. Nous n'avons malheureusement pas à ce jour d'explication satisfaisante à ces échecs.

[29] La réalisation de ce cristal composite YCOB :Nd^{3+} 7 %‖YCOB taillé à l'angle d'accord de phase pour du doublage intra-cavité à 532 nm n'est bien entendu pas lié à la problématique de la gestion des effets thermiques dans les lasers dopés Yb^{3+}… Les rendements de conversion de fréquence obtenus sont toutefois relativement modestes en raison d'une orientation relative des cristaux dans les limites de l'angle d'accord de phase. Néanmoins, nous mentionnons ici cet essai pour les résultats obtenus tout à fait encourageants.

[30] Cette constatation a également été faite au CENG-LETI.

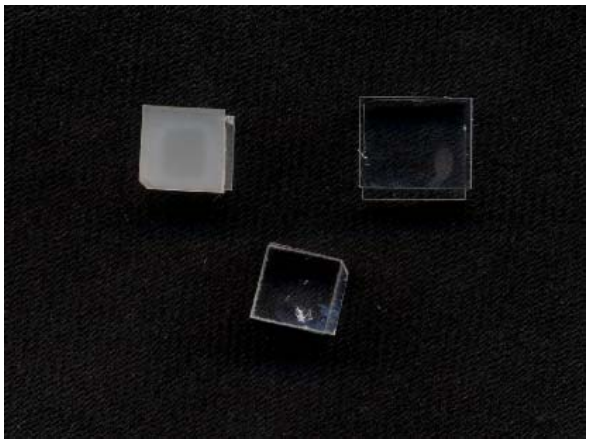


Figure 2. 36 Exemples de cristaux à différents stades du procédé de soudage.
En haut à gauche, on devine, au travers de la surface doucie, les anneaux de Newton en périphérie de la zone de contact optique.

2.3.2 Dilatation thermique anisotrope

Revenons sur cet aspect déjà évoqué à plusieurs reprises. Lorsque deux cristaux de coefficients d'expansion thermique différents sont assemblés et soumis à un changement de température, il en résulte un champ de contrainte au niveau de l'interface de collage dont les conséquences peuvent être fâcheuses. Pour de faibles variations de température, et si les cristaux sont de faible épaisseur, le comportement mécanique du cristal composite peut rester dans le domaine de la déformation élastique. En revanche, pour une certaine excursion en température, il y a propagation de fractures [31] [1], [2].

On est donc tenté de réaliser ces assemblages suivant des sections cristallines à dilatation thermique isotrope.

Le point de vue adopté ici est le suivant : on considère l'ellipsoïde de dilatation d'un cristal quelconque et l'on cherche une section circulaire de cet ellipsoïde pour laquelle le coefficient de dilatation est constant (**Figure 2.37**). Les solutions de ce problème sont triviales dans le cas particulier des cristaux isotropes et uniaxes. En revanche, dans le cas des cristaux de basse symétrie (tricliniques, monocliniques et orthorhombiques), on peut montrer qu'il existe toujours un plan bissecteur dont l'intersection avec l'ellipsoïde de dilatation est un cercle.

Pour cela faisons agir deux matrices de rotations d'angles θ et ϕ sur la matrice de dilatation, telles que dans le nouveau repère ainsi défini, la projection orthogonale suivant la troisième coordonnée de ce produit de matrices ait ses deux valeurs propres dégénérées. On obtient alors :

$$(\phi,\theta)=\left(\frac{\pi}{2},\frac{1}{2}A\cos\left[\frac{-2\alpha_X^{-2}+\alpha_Y^{-2}+\alpha_Z^{-2}}{\alpha_Z^{-2}-\alpha_Y^{-2}}\right]\right)$$

Les coefficients de dilatation considérés ici sont les éléments du tenseur diagonal de dilatation[32] dans un repère orthogonal.

[31] On néglige ici le comportement plastique des cristaux.
[32] Les coefficients de dilatation couramment employés font plutôt référence au repère cristallographique (non orthogonal).

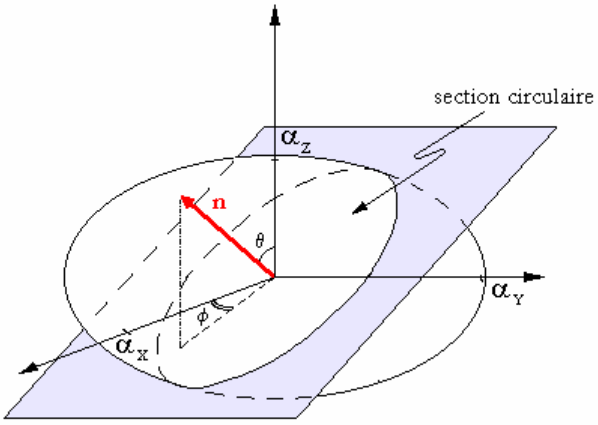


Figure 2.37 Ellipsoïde de dilatation d'un cristal anisotrope.

Il faut noter néanmoins que si cette orientation est favorable pour la tenue thermomécanique de l'assemblage, elle ne l'est pas pour la propagation de l'onde lumineuse, puisqu'elle ne se fait plus selon un axe neutre. Dans ces conditions, la rotation de la polarisation de l'émission laser dans le cristal composite n'assure plus nécessairement un gain optimal. C'est pourquoi aucun assemblage n'a été réalisé dans ces conditions.

2.3.3 Caractérisation des cristaux soudés

Différentes caractérisations des cristaux composites précédents sont possibles. On peut envisager des études mécaniques de tenue en traction par exemple, chercher à caractériser la zone de diffusion en cherchant à connaître son épaisseur, sa nature cristalline, le gradient de concentration en ions luminescents au passage de l'interface,... Cependant, plutôt que de s'attacher à ces aspects relativement fondamentaux, nous avons préféré focaliser notre attention sur les applications immédiates de ces cristaux laser composites. Nous avons donc, dans un premier temps, procédé à des tests laser à basse puissance au LCAES puis d'autres tests à puissance plus élevée ont été réalisés dans le groupe ELSA[33] du laboratoire Charles Fabry de l'Institut Supérieur d'Optique Théorique et Appliquée d'Orsay.

Tests laser à basse puissance

Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la réalisation de ces tests laser est très classique : le cristal laser, placé dans une cavité plan-concave, est pompé par un laser saphir-titane. Ce laser délivre une puissance de pompage d'environ 800 mW à 900 nm. Le faisceau de pompe est focalisé par une lentille de 120 mm sur le cristal, ce dernier étant refroidi à 10°C par un dispositif à effet Peltier. Le refroidissement du cristal n'est malgré tout pas optimal puisque seule la face latérale inférieure du milieu actif est en contact avec le doigt froid. La cavité laser choisie est relativement courte (à peine 5 cm), le miroir d'entrée est transparent à la longueur d'onde de pompe (T=90 %) et ne transmet que 0.1 % de la longueur d'onde laser, contre 2 % pour le miroir de fond de cavité. A l'extérieur de l'oscillateur, un filtre DJ 980 permet ensuite de séparer le faisceau laser généré par le cristal du faisceau laser de pompe résiduel.

Les cristaux

La partie active des cristaux utilisés pour ces tests est épaisse de 1.9 mm, ce qui correspond à une absorption de 83 % de la puissance du faisceau de pompe en négligeant la saturation de l'absorption. Tous les cristaux dopés YCOB :Yb^{3+} qui ont servi à fabrication des composites étudiés sont issus de la même tranche d'un canon cristallin et sont homogènes quant à leur dopage. Une fois les assemblages terminés, les cristaux

[33] Equipe Lasers Solides et Applications (UMR 8501, Université Paris XI).

composites sont polis sur leurs faces externes en suivant la procédure que nous avons exposée plus haut. L'épaisseur de la partie non dopée est de 1,5 mm. On a également veillé, durant le polissage, au parallélisme des faces afin de limiter les pertes optiques liées aux réflexions multiples. On notera enfin que, pour ces tests préliminaires, les cristaux composites n'ont pas été revêtus d'une couche anti-reflet. En conséquence, les résultats présentés ici peuvent être améliorés, sans aucun doute.

Les résultats

Le **Tableau 2.3** résume les performances obtenues lors de ces tests laser comparatifs[34] sur les cristaux à base de YCOB :Yb^{3+} (**Figure 2.38**).

	YCOB:Yb^{3+} 15 %	YCOB:Yb^{3+} 15 % ‖ YCOB
P_{seuil} (mW)	61	82
Rendement optique-optique (%)	29	30

Tableau 2.3 Performances laser comparées sur des cristaux composites à base de YCOB :Yb^{3+}.

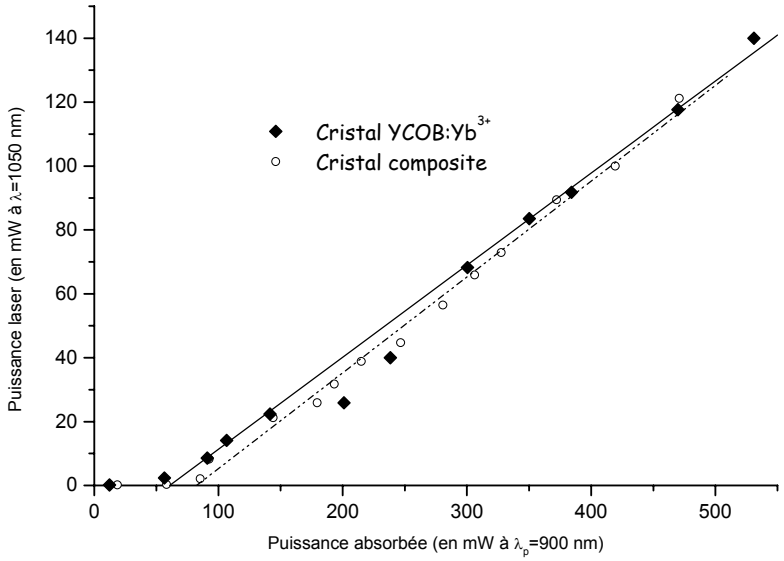


Figure 2.38 Test laser comparatif entre un cristal YCOB:Yb^{3+} 15 % et un cristal composite YCOB:Yb^{3+} 15 %‖YCOB. La polarisation de la pompe selon Z et la propagation selon X.

La comparaison des seuils et des rendements laser obtenus lors de ces tests montrent que, pour l'ensemble des composites réalisés, les pertes optiques introduites par l'interface de soudage sont négligeables aux incertitudes de mesure près. L'interface semble donc de très bonne qualité optique sur toute l'étendue de la zone soudée. Les faibles puissances absorbées dans ces tests à basse puissance n'illustrent cependant pas l'intérêt des cristaux laser soudés par diffusion. Il faut en effet recourir à des puissances de pompe de quelques watts pour que les effets thermiques interviennent de manière sensible.

Tests laser à moyenne puissance

Dans le cadre de notre collaboration scientifique avec le groupe ELSA[33], nous avons pu réaliser les tests précédents sous une puissance de pompage de 14 W. Nous avons alors procédé à la mesure des performances comparées entre les cristaux non-composites et les cristaux assemblés précédents. Une étude de la réduction de l'effet de lentille thermique a également été menée. L'ensemble de ces travaux est présenté en

[34] On trouvera par exemple les détails de la procédure de calcul de ces rendements laser dans la thèse de Paul-Henri Haumesser, Université P. et M. Curie (Paris VI), (2000).

détail dans les références [29], [30], [31]. Ci-dessous, nous présentons succinctement les principaux résultats de ces études.

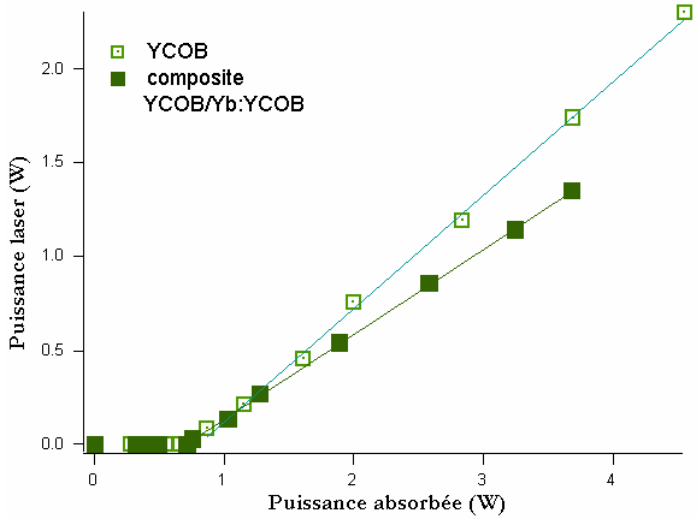


Figure 2. 39 Performances laser comparées d'un cristal YCOB:Yb^{3+} et d'un cristal composite YCOB:Yb^{3+} 15 %‖YCOB sous pompage par diode.

On note une différence de rendement sensible entre les deux milieux à gain : le rendement différentiel du matériau composite YCOB:Yb^{3+} 15 %‖YCOB est inférieur à celui du cristal YCOB:Yb^{3+} de référence. Cela tient à l'épaisseur légèrement différente des cristaux dopés utilisés pour ces tests (**Figure 2. 39**). Un test plus probant est la réduction de l'effet de lentille thermique par l'utilisation d'un matériau composite. On constate une diminution d'un facteur deux de la vergence de la lentille thermique grâce au soudage par diffusion[35]. L'ordre de grandeur de cette réduction est à peu près constant, que les cristaux génèrent un rayonnement laser ou qu'ils n'en émettent pas (**Figure 2. 40**). **Les cristaux laser composites présentent donc une diminution significative des problèmes thermiques.**

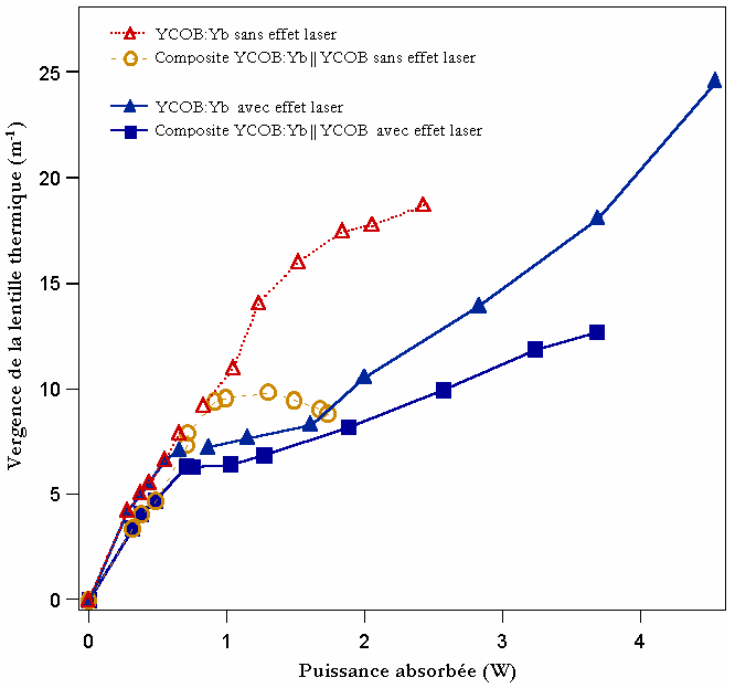


Figure 2. 40 Réduction de l'effet de lentille thermique dans un cristal composite, comparaison avec un cristal non-soudé.

[35] Notons que les effets thermiques sont plus marqués sans effet laser (cf. chapitre 1).

2.4 Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre 2, comment il était possible de souder par diffusion des cristaux d'oxydes réfractaires pour la réalisation de cristaux laser composites adaptés au pompage optique sous forte puissance.

Le protocole retenu pour assembler deux cristaux s'articule autour de deux étapes clefs : l'adhésion moléculaire (ou contact optique) et la diffusion de matière activée par la chaleur.

Cette technique d'assemblage de surfaces cristallines requiert un surfaçage de grande qualité afin de permettre l'établissement de liaisons Van der Waals entre les deux cristaux en regard. Nous avons décrit le principe et les mécanismes du surfaçage et discuté notamment de l'influence de la position du porte-échantillon sur le plateau de polissage, de la pression appliquée sur l'échantillon, et de la vitesse de rotation du plateau sur la qualité du polissage.

Nous avons procédé au polissage de différents oxydes $Ca_4Y(BO_3)_3O$, $Y_3Al_5O_{12}$, $SrY_4(SiO_4)_3O$, $Sr_3Y(BO_3)_3$, Al_2O_3,… sur un tour de polissage automatique commercial. Pour ces échantillons monocristallins, un certain nombre de conditions expérimentales optimales ont été ainsi définies. L'état de surface de ces différents cristaux a été caractérisé après polissage et a montré un défaut de planéité inférieur à $\lambda/8$ sur quelques dizaines de millimètres carrés au centre des échantillons pour une rugosité inférieure à 5 Å.

Nous avons, par ailleurs, cherché à modéliser le processus de soudage par diffusion afin d'en saisir les paramètres influents. Malgré la complexité des processus impliqués durant ce traitement thermique, nous avons montré que l'on pouvait rendre compte de l'évolution du soudage au cours du temps. Nous avons utilisé cette modélisation pour définir les conditions d'un traitement thermique garantissant un soudage complet des deux cristaux sans toutefois chercher à en optimiser la durée et la température.

Différents types de cristaux composites ont donc été obtenus par cette méthode. On distinguera deux classes d'assemblages suivant la nature des cristaux contactés : les homo-assemblages où les deux matrices soudées sont identiques au dopage près (YCOB :Yb^{3+} ‖ YCOB, YCOB :Nd^{3+} ‖ YCOB) et les hétéro-assemblages, où les matrices cristallines sont de compositions chimiques différentes (YCOB :Yb^{3+} ‖ YAG, YCOB :Yb^{3+} ‖ Al_2O_3, SYS :Yb^{3+} ‖ YAG).

Les propriétés laser de ces cristaux ont ensuite été caractérisées à basse et moyenne puissance de pompage. Ces études ont permis de vérifier la grande qualité de l'interface optique et une réduction significative de l'effet de lentille thermique dans les cristaux laser en fonctionnement.

Toutefois, nous n'avons réussi à obtenir ni des homo ni des hétéro-assemblages sur des cristaux de BOYS :Yb^{3+}. Ces échecs systématiques sont d'autant plus regrettables que le BOYS souffre de propriétés thermomécaniques plutôt médiocres. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire une autre alternative offerte par la chimie du solide et visant à augmenter les performances mécaniques de ce matériau.

Références bibliographiques

[1] J.E. Marion, "Appropriate use of the strength parameter in solid-state slab laser design", *J. Appl. Phys.,* **62**(5), 1595-1604 (1987).

[2] F.G. Gaudette, A.E. Giannakopoulos, S. Suresh, "Interface cracks in layered materials subjected to a uniform temperature change", *Intern. J. Fract.*, **110**, 325-349 (2001).

[3] M. Van Meerssche et J. Feneau-Dupont, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Ed. Peeters, (1984).

[4] G.W. Fynn, W.J.A. Powell, "Cutting and polishing optical and electronic materials", *Adam Hilger 2nd ed.*, Bristol and Philadelphia, 1983.

[5] R. Ridgway, A. Ballard, B. Bailey, 63rd General Meeting of the electrochemical Society (Montreal), 369-393, (1933).

[6] E. Mendel, *SCP and Solid State Tech.*, 32 (1967).

[7] Ch. Dévé, "Le travail des verres d'optique de précision", *Ed. de la revue d'optique théorique et instrumentale*, Paris, 1949.

[8] F.W. Preston, "The theory and design of plate glass polishing machines", *J. Soc. Glass Technology*, **11**, 214-256, (1927).

[9] A .A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. London sect. A.,* **221**, 163 (1920).

[10] J. Marion, *App. Phys. Lett.*, **47**(7), 694-696 (1985).

[11] I. Newton**, "**Optic, or a Treatise of Reflections, Refractions, Inflections, and Colours of Light", 4th English edition of 1730, Dover publications, New York (1952)

[12] G. Beilby, "Aggregation and Flow of solids", MacMillan, London, (1921).

[13] F.P. Bowden, T.P. Hughes, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.,* **160**, 575 (1937).

[14] D.J. Whitehouse, J.F. Archard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **316**, 97-121 (1970).

[15] K. Noh, J.-Y. Lai, N. Saka, J.-H. Chun, *J. Am. Soc. Mat.,* 439-452 (1980)

[16] Frédéric Mougel, Thèse de doctorat de l'Université P. et M. Curie - Paris VI, (1999).

[17] US Patent n° 5441803 du 15 août 1995 déposé par H.E. Meissner de la société Onyx.

[18] J. Gwo, "An ultra-precision optical bonding technique base on hydroxide-catalyzed surface hydration", *SPIE*, (1997).

[19] H.I. Smith, M.S. Gussenhoven, **"**Adhesion of polished quartz crystals under ultrahigh vacuum", *J. Appl. Phys.,* **36**, 2326-2327 (1965).

[20] C.H. Hamilton, Titanium science and Technology, Ed. R.I. Jaffe and H.M. Burtes, Plenum, New York, 625-647, 1973.

[21] J.P. Poirier, Plasticité à haute température des solides cristallins, Eyrolles, 1976.

[22] G. Garmong, N.E. Paton, A.S. Argon, *Metall. Trans. A*, 6, 1269-1279 (1975).

[23] B. Derby, E.R. Wallach, *Met. Sci.*, 16, 49-56 (1982).

[24] J. Pilling, "The kinetics of isostatic diffusion bonding in superplastic materials", *Mat. Sci. Eng.*, **100**, 137-144 (1988).

[25] R.L. Colbe, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1679 (1963).

[26] Cahn et Hilliard, *J. Chem. Phys.,* **28**, 258 (1958).

[27] R.A. Swalin, Thermodynamics of solids, J.Wiley & sons ed., 1972.

[28] E.C. Honea, R.J. Beach, S.C. Mitchell, P.V. Avizonis, R.S. Monroe, Jay.A. Skidmore, M.Q. Emanuel, S.B. Sutton, D.G. Harris, S.A. Payne, "Dual-rod Yb:YAG laser for high-power and high brightness applications", *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers*, **34**, 42 (2000).

[29] S. Chénais, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, G.P. Aka, D. Vivien, "Thermal lensing measurements in diode-pumped Yb-doped materials", *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers*, **68**, 384-385 (2002).

[30] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, Y. Fichot and P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, G.P. Aka, D. Vivien, "Thermal lensing measurements in diode-pumped Yb-doped GdCOB, YCOB, YSO, YAG and KGW", *Opt. Mat.*, (à paraître).

[31] S. Chénais, thèse de doctorat de l'Université Paris XI, décembre 2002.

Chapitre 3

Amélioration des propriétés thermomécaniques d'un matériau laser : étude des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$

3.1 Introduction **90**
3.1.1 Présentation structurale du composé $Sr_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$ 90
3.1.2 Comportement thermique du BOYS 91
3.1.3 Vers un renforcement de la structure du BOYS 91

3.2 Etude des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$ **92**
3.2.1 Méthodes de préparation et de caractérisation 92
3.2.2 Propriétés thermomécaniques 98
3.2.3 Propriétés optiques 102

3.3 Propriétés laser de $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$ 15 at. % **107**

3.4 Conclusion **109**

Références bibliographiques **110**

Un certain nombre de difficultés engendrées par l'échauffement d'un milieu à gain peuvent être résolues par des solutions technologiques portant notamment sur le choix du matériau, l'architecture des cavités laser et des moyens de refroidissement performants. Le choix d'un matériau laser aux propriétés spectroscopiques et laser remarquables peut être, dans certains cas, contrarié par des propriétés thermomécaniques peu favorables à une montée en puissance. Selon les cas, la chimie du solide peut toutefois apporter quelques solutions à ce problème. L'exemple particulier du BOYS :Yb^{3+}, que nous traitons dans ce troisième chapitre, fait l'objet d'une étude spécifique à ce sujet.

Le borate $Sr_3Y(BO_3)_3$ dopé à l'ytterbium, est un matériau laser à large bande d'émission qui s'est montré tout à fait prometteur dans le domaine des lasers accordables et pour la génération de faisceaux laser ultra-brefs (<100 femtosecondes). Néanmoins, la grande fragilité mécanique de ce matériau est un frein technologique sérieux à sa croissance cristalline et à son utilisation dans des oscillateurs de puissance. Nous allons voir qu'il est possible d'accroître sensiblement la résistance mécanique de ce cristal par une légère modification structurale du cristal, sans affecter toutefois ses performances laser.

3.1 Introduction

3.1.1 Présentation structurale du composé $Sr_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$

Le borate de strontium et d'yttrium dopé à l'ytterbium $Sr_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ (BOYS :Yb) est un matériau connu depuis quelques années maintenant [1],[2],[3]. Il a été développé au LCAES dans le cadre d'une recherche prospective de nouveaux cristaux laser dopés à l'ytterbium présentant de larges bandes d'émission et d'absorption. L'intérêt de ces cristaux laser est d'offrir une section efficace de gain étendue en longueur d'onde (>60 nm), et de permettre ainsi une large accordabilité de l'émission laser et la possibilité de générer des impulsions laser ultra-brèves (~69 fs) [4]. Bien que les verres dopés présentent également ces caractéristiques, leur conductivité thermique n'est pas aussi élevée que celles des cristaux, ce qui fait préférer ces derniers.

Le composé de formule $Sr_3Y(BO_3)_3$ est un borate de structure rhomboédrique. La structure de ce cristal est constituée d'un réseau de chaînes unidimensionnelles parallèles pontées par les ions Sr^{2+}. Ces chaînes sont formées par des empilements selon l'axe **c**[1] d'octaèdres distordus $[YO_6]$, lesquels sont liés, au niveau de leurs sommets, par des groupements BO_3 (**Figure 3. 1**).

La disposition alternée autour de l'axe **c** des polyèdres nonacoordinés du strontium engendre deux types de sites cristallographiques différents pour l'yttrium dans lesquels l'ytterbium peut venir en substitution. De plus, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, il est très probable que des défauts d'anti-sites[2] soient possibles entre le strontium et l'ytterbium, bien que cela n'ait pas été clairement établi à ce jour[3]. Ce désordre structural explique alors la largeur peu commune pour un cristal, des transitions optiques observées dans ce matériau dopé.

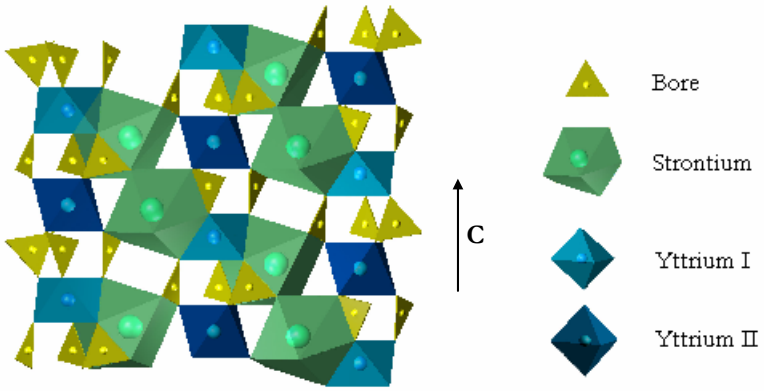


Figure 3. 1. Structure de la matrice cristalline $Sr_3Y(BO_3)_3$. On distingue les empilements verticaux le long de l'axe **c** des octaèdres YO_6 et les polyèdres de coordination du strontium intercalés entre ces chaînes.

Du point de vue de la cristallogenèse, cette phase cristalline $Sr_3Y(BO_3)_3$ fond de manière congruente à 1350°C[4]. On observe néanmoins, comme pour la plupart des borates à point de fusion élevé, une lente

[1] Le groupe d'espace de ce cristal est R-3. Comme il est peu commode de se représenter une maille rhomboédrique dans l'espace, on préfère bâtir une maille hexagonale 3 fois plus grande, dont l'axe **c** est colinéaire à l'axe (111) de la maille rhomboédrique. On se sert donc de cette représentation dans notre exposé.
[2] Un couple d'ions Sr^{2+} et Yb^{3+} échangent leurs sites réguliers respectifs. Il en résulte une compensation de charge locale.
[3] Le strontium et l'yttrium ont un nombre d'électrons voisin ils sont donc indifférentiables par un affinement structural aux rayons X.
[4] La stabilité de cette phase au voisinage de la fusion n'est plus tout à fait rigoureuse dès que la substitution en ytterbium dépasse 20 %, toutefois la cinétique de décomposition est suffisamment lente pour permettre l'élaboration par la méthode de Czochralski.

évaporation d'anhydride borique B_2O_3 qu'il est recommandé de compenser lors de la synthèse des charges (pour la cristallogenèse) par frittage à l'état solide[5]. La croissance cristalline par tirage à partir du bain fondu est donc adaptée à l'élaboration de monocristaux. Tiré à l'aide d'une tige en iridium, le cristal oriente naturellement sa croissance suivant l'axe **c** (**Figure 3. 2**). Les cristaux obtenus présentent un effet de cœur assez faible dû à une très légère ségrégation du dopant. Ils sont toutefois de bonne qualité optique, sans inclusions ni bulles.

Figure 3. 2. Canon monocristallin de $Sr_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ 13.7 at. % élaboré par la méthode de croissance Czochralski sur tige d'iridium.

3.1.2 Comportement thermique du BOYS

Les propriétés thermomécaniques de ces monocristaux sont malheureusement assez médiocres. Il n'est pas rare de voir les canons monocristallins se fracturer sous l'effet des contraintes internes, à la sortie du four de tirage avant leur recuit (**Figure 3. 3**). Ce comportement s'observe également lors des tests laser dès que la puissance absorbée atteint quelques watts (**Figure 3. 21**). Au vue des propriétés laser remarquables de ce matériau, il semblait donc intéressant de chercher à en améliorer la ténacité.

Figure 3. 3 Canon de $Sr_3Y(BO_3)_3$ fracturé.

3.1.3 Vers un renforcement de la structure du BOYS

Lorsque l'on observe l'agencement des fractures au sein d'un monocristal élaboré par la méthode de Czochralski, on constate qu'elles sont franches, quelquefois conchoïdales, mais que la majorité d'entre elles est disposée orthogonalement à l'axe **c** du cristal, découpant celui-ci en tranches régulières d'un demi-centimètre environ. Cela semble indiquer que les groupements $[BO_3^{3-}]$ disposés entre les octaèdres $[YO_6]$ n'assurent pas une cohésion suffisante de l'empilement des polyèdres suivant l'axe ternaire. Mais le strontium, dont le rôle majeur est de lier entre elles les chaînes de formule équivalente YBO_3, apporte également sa

[5] Ce départ de bore est de l'ordre de 1 % en masse sur une semaine de tirage.

contribution à la solidité de l'édifice cristallin. On peut donc espérer renforcer la structure en remplaçant tout ou partie des ions strontium[6] par un ion divalent de taille inférieure, tel l'ion calcium Ca^{2+} (**Figure 3. 4**).

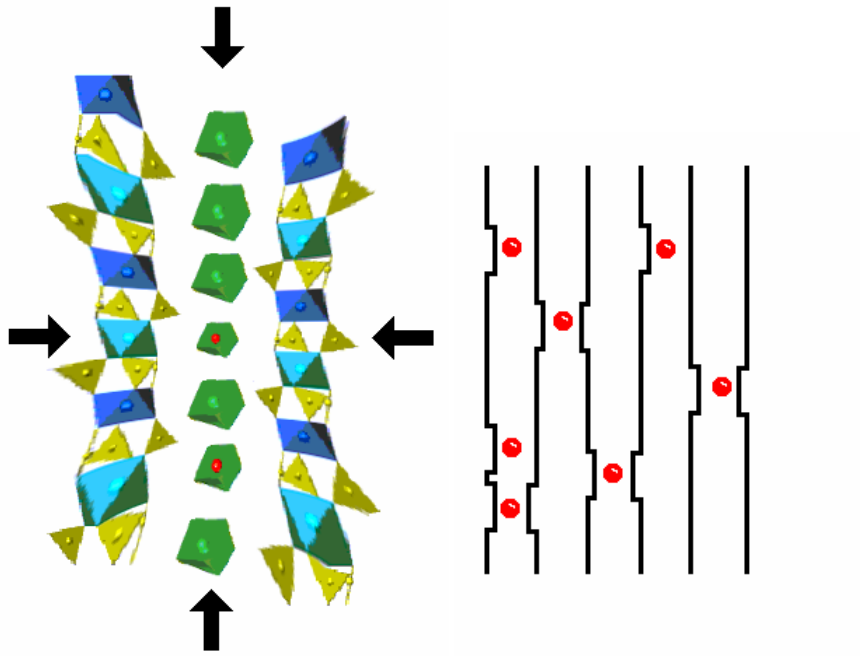


Figure 3. 4. Représentations schématiques de l'effet de la substitution partielle et statistique du strontium par le calcium sur la structure du BOYS. On distingue, entre les empilements verticaux des octaèdres $[YO_6]$, les polyèdres de coordination du strontium et du calcium. Sur la figure de droite, seuls les ions calcium sont représentés.

Les distorsions induites par cette substitution partielle des sites du strontium vont permettre une densification et un renforcement de la structure susceptibles d'améliorer le comportement mécanique du matériau.

3.2 Etude des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$

3.2.1 Méthodes de préparation et de caractérisation

3.2.1.1 Synthèse par réaction à l'état solide

L'étude de la miscibilité du calcium dans la structure cristalline du composé $Sr_3Y(BO_3)_3$ est faite dans un premier temps sur des céramiques frittées. La procédure de préparation de ces échantillons suivant une réaction à l'état solide à haute température est assez classique. Elle consiste à presser et à chauffer un mélange de réactifs finement divisés suivant l'équation bilan ($x,y \leq 1$) :

$$3(1\text{-}x)\ SrCO_3 + 3x\ CaCO_3 + (1\text{-}y)/2\ Y_2O_3 + y/2\ Yb_2O_3 + 3/2\ B_2O_3 \longrightarrow (Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{1-y}Yb_y)(BO_3)_3 + 3\ CO_2$$

[6] Une autre voie a également été envisagée en substituant l'yttrium de la phase $Sr_3Y(BO_3)_3$ par une terre rare plus petite. Les phases $Sr_3Sc(BO_3)_3$, $Sr_3Lu(BO_3)_3$ et $Sr_3Yb(BO_3)_3$ ne présentent malheureusement pas une fusion congruente [1].

On emploie ici des carbonates pour augmenter la réactivité chimique des oxydes formés par leur décomposition thermique[7]. Les réactifs commerciaux utilisés sont :

$SrCO_3$ Prolabo 99.5 %
$CaCO_3$ Prolabo 99.5 %
Y_2O_3 Rhône Poulenc 99.99%
Yb_2O_3 Rhône Poulenc 99.99%
B_2O_3 Alfa 99.9 %

Les réactifs sont pesés en proportions stœchiométriques. Un excès d'anhydride borique est cependant ajouté (2 % en masse) pour pallier la perte au feu de ce composé légèrement hygroscopique.

Pressé sous forme de barreaux, ce mélange est dans un premier temps porté à 850 °C pendant 24 heures pour permettre sa décarbonatation. Dans un deuxième temps, les barreaux sont chauffés sous air à 1150 °C pendant 24 heures pour achever la réaction et permettre leur densification. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 5 °C·min^{-1}.

3.2.1.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont réalisés sur un diffractomètre Siemens D5000 à monochromateur secondaire qui opère en géométrie focalisante par réflexion de type Bragg-Brentano. L'échantillon, broyé finement, est réparti de façon à former une surface plane. Les poudres sont éventuellement tamisées afin de limiter les orientations préférentielles des microcristallites lorsqu'elles sont étalées sur la surface plane. La source de rayons X est fixe et lorsque l'échantillon subit une rotation de θ, le détecteur tourne de 2θ, de façon à collecter l'intensité diffractée en position de Bragg. La radiation émise provient d'une anode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}$(Co) =1.789 Å).

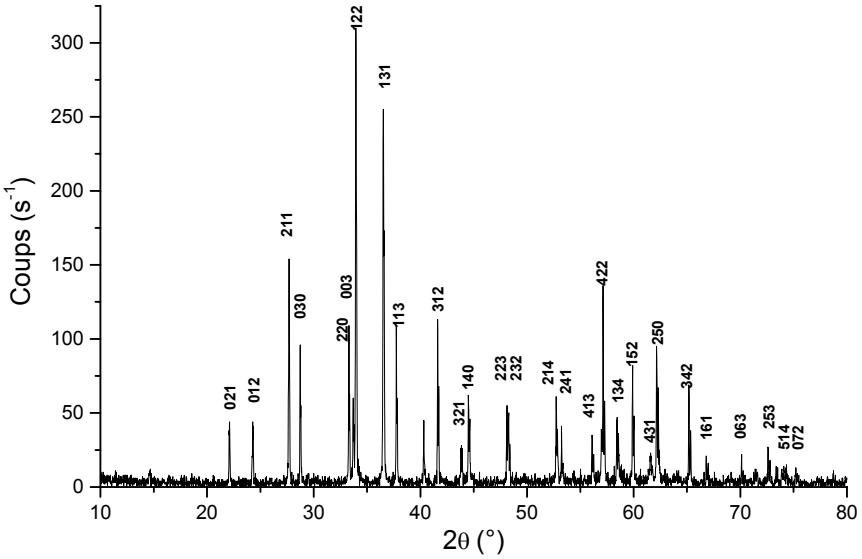


Figure 3. 5. Diagramme de diffraction des rayons X du composé $Sr_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$.

Les raies (hkl) du diagramme expérimental, dont un exemple est donné à la **Figure 3. 5**, sont exploitées grâce au programme Profile de Diffrac AT, de façon à fournir une liste de leur positions, largeurs à mi-hauteur et intensités. Connaissant le groupe d'espace du composé et des valeurs initiales de paramètres, le programme U-Fit fournit une liste de position de raies théoriques. L'affinement de la position des raies, obtenu par une méthode des moindres carrés, permet finalement d'extraire les paramètres de mailles (**Tableau 3. 1**).

[7] La réaction profite de cette façon de l'enthalpie de formation du CO_2.

	a (Å)	c(Å)	V(Å^3)	ρ (g·cm^{-3})
$Sr_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	12.490	9.286	1254.5	4.30
$(Sr_{0,9}Ca_{0,1})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	12.451	9.221	1238.0	4.24
$(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	12.402	9.167	1221.1	4.06
$(Sr_{0,5}Ca_{0,5})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	12.318	9.091	1194.6	3.92
$(Sr_{0,3}Ca_{0,7})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	12.265	9.010	1173.8	3.74

Tableau 3. 1 Paramètres de maille des différentes solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$.

Jusqu'à un taux de substitution de x=0.7, les composés $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ semblent relativement stables jusqu'à leur température d'élaboration (1150°C). En revanche, pour x>0.7, le diagramme de diffraction des rayons X n'est plus celui d'une phase cristalline unique. La **Figure 3. 6** donne la variation du volume de la maille cristalline des échantillons en fonction du taux de substitution en Ca^{2+}. Cette variation de volume suit une loi de Vegard : le volume diminue lorsque la teneur en calcium augmente, confirmant ainsi l'accroissement de compacité de la structure.

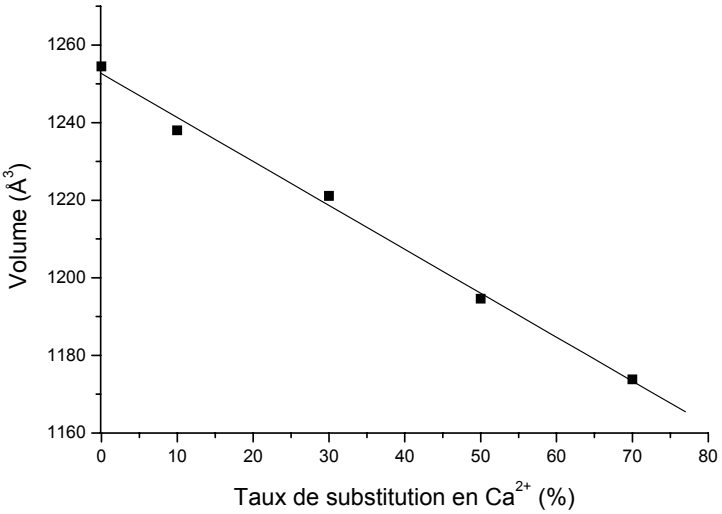


Figure 3. 6. Vérification de la loi de Vegard sur les composés de formule $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$.

Nous avons montré par cette technique, qu'il n'était pas possible de substituer plus de x=0.7 des sites du strontium par du calcium ce qui constitue la limite de la solution solide. La solution solide $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3$ est donc partielle.

3.2.1.3 Analyse thermique différentielle

L'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.) est une technique permettant de caractériser les transformations de phase thermodynamiques du premier ordre que subit un composé pendant un chauffage. Dans le cas présent, on s'intéresse au comportement en température des phases synthétisées ci-dessus et à leur stabilité chimique (congruence) à la température de fusion.

L'appareillage (Netzsch STA 409) comprend un four tubulaire vertical muni d'un thermocouple dont la température, pilotée par micro-ordinateur, suit un programme défini par l'utilisateur. Deux creusets en platine sont placés dans ce four. Le premier, appelé creuset de référence, contient une centaine de milligrammes d'alumine calcinée ultra-pure, dont l'inertie thermique est garantie sur toute la gamme de température qui nous intéresse (20°C - 1550°C). Dans le second, on place une quantité semblable de l'échantillon à étudier. Chaque creuset est en contact avec un thermocouple dont la jonction en platine-platine rhodié (Rh10 %) est adaptée à la mesure des hautes températures. La température mesurée sur le creuset de

référence permet de connaître avec précision la température imposée aux deux creusets. La différence de potentiel entre les deux thermocouples est nulle si aucun événement thermodynamique ne survient au sein de l'échantillon. Elle devient négative si une transformation endothermique a lieu et positive dans le cas d'une transformation exothermique. Le signal correspondant est un pic dont la surface est proportionnelle à la chaleur latente de la transformation. Dans le cas où, lors d'un cycle thermique, de nombreux évènements apparaissent à des températures différentes, on peut conclure à une décomposition de la substance étudiée.

La **Figure 3. 7** donne un exemple des courbes d'A.T.D. obtenues. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le **Tableau 3. 2**. Le traitement thermique imposé ici est composé de deux cycles de montée et de descente en température à une vitesse de 10°C·min^{-1} pour des températures inférieures à 1000°C et de 5°C·min^{-1} au-delà.

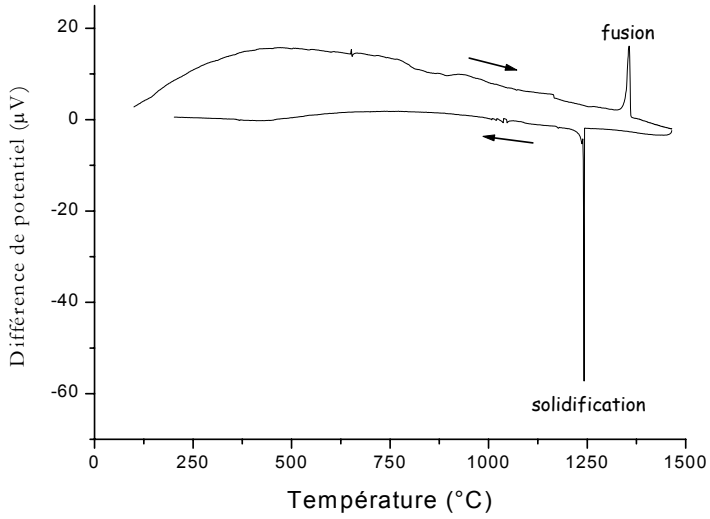


Figure 3. 7. Diagramme d'analyse thermique différentielle d'un échantillon de $(Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{1-y}Yb_y)(BO_3)_3$, x=0.3, y=0.15.

	$T_{Pic\ endothermique}$ (°C)	$T_{Pic\ exothermique}$ (°C)
$Sr_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	1400	1299
$(Sr_{0,9}Ca_{0,1})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	1400	1245
$(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	1381	1254
$(Sr_{0,5}Ca_{0,5})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	1356	1242
$(Sr_{0,3}Ca_{0,7})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	1328	1234

Tableau 3. 2 Résultats des mesures d'ATD pour différentes compositions $(Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{1-y}Yb_y)(BO_3)_3$, 0<x<0.7.

La fusion des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{1-y}Yb_y)(BO_3)_3$ pour $x \leq 0.7$ se fait sans décomposition et la température de fusion, dans cette gamme de substitution, décroît avec le taux de substitution en calcium (**Figure 3. 8**).

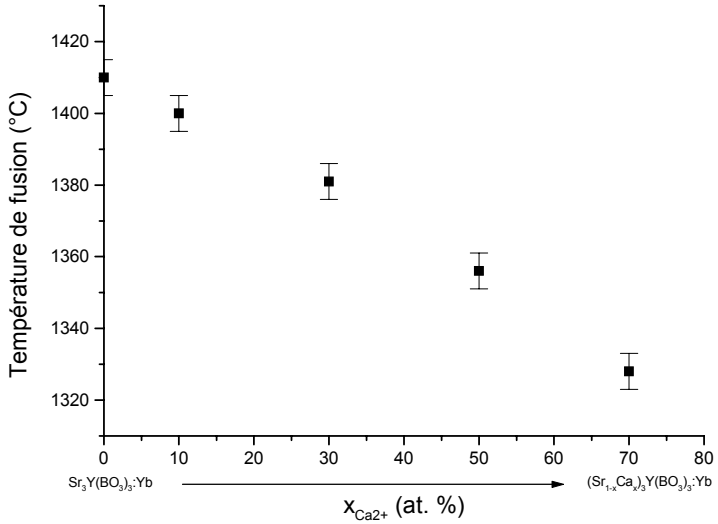


Figure 3. 8. Evolution de la température de fusion des composés de formule $(Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{0.85}Yb_{0.15})(BO_3)_3$.

3.2.1.4 Croissance de monocristaux par la méthode de Czochralski

Tous les monocristaux de cette étude ont été réalisés par tirage vertical à partir d'un bain fondu (méthode dite de Czochralski). Nous ne reviendrons pas sur cette technique très largement utilisée au LCAES et ayant, par ailleurs, déjà fait l'objet de nombreux développements[8]. Citons néanmoins les avantages majeurs offerts par cette méthode :

- une grande adaptabilité à la diversité des matériaux,
- la possibilité de réguler la croissance,
- l'absence de contact entre le cristal et le creuset,
- une vitesse de croissance élevée notamment par rapport à la cristallisation à partir d'un flux,
- la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille et de bonne qualité.

Conditions d'élaboration de monocristaux de $Sr_3Y(BO_3)_3 : Ca^{2+} : Yb^{3+}$

Les paramètres de tirage des différents monocristaux élaborés dans cette étude sont rassemblés dans le **Tableau 3. 3** :

Densité du liquide ($g \cdot cm^{-3}$)	3.4
Vitesse de cristallisation ($mm \cdot h^{-1}$)	1
Vitesse de rotation (rpm)	15
Diamètre d'affinage (mm)	6
Demi-angle de tête (°)	20
Diamètre du corps (mm)	25
Longueur du corps (mm)	38
Demi-angle de fin de croissance (°)	55

Tableau 3. 3. Conditions de tirage des monocristaux de $Sr_3Y(BO_3)_3 : Ca^{2+} : Yb^{3+}$

[8] Nous renvoyons par exemple le lecteur à la référence [5] pour l'élaboration et la croissance Czochralski de divers matériaux monocristallins dopés à l'ytterbium. On y trouvera une description complète de la mise au point d'une machine de tirage, et du protocole expérimental concernant la croissance de borates et de silicates réfractaires.

Des exemples de cristaux obtenus par cette méthode sont donnés ci-dessous (**Figure 3. 9**).

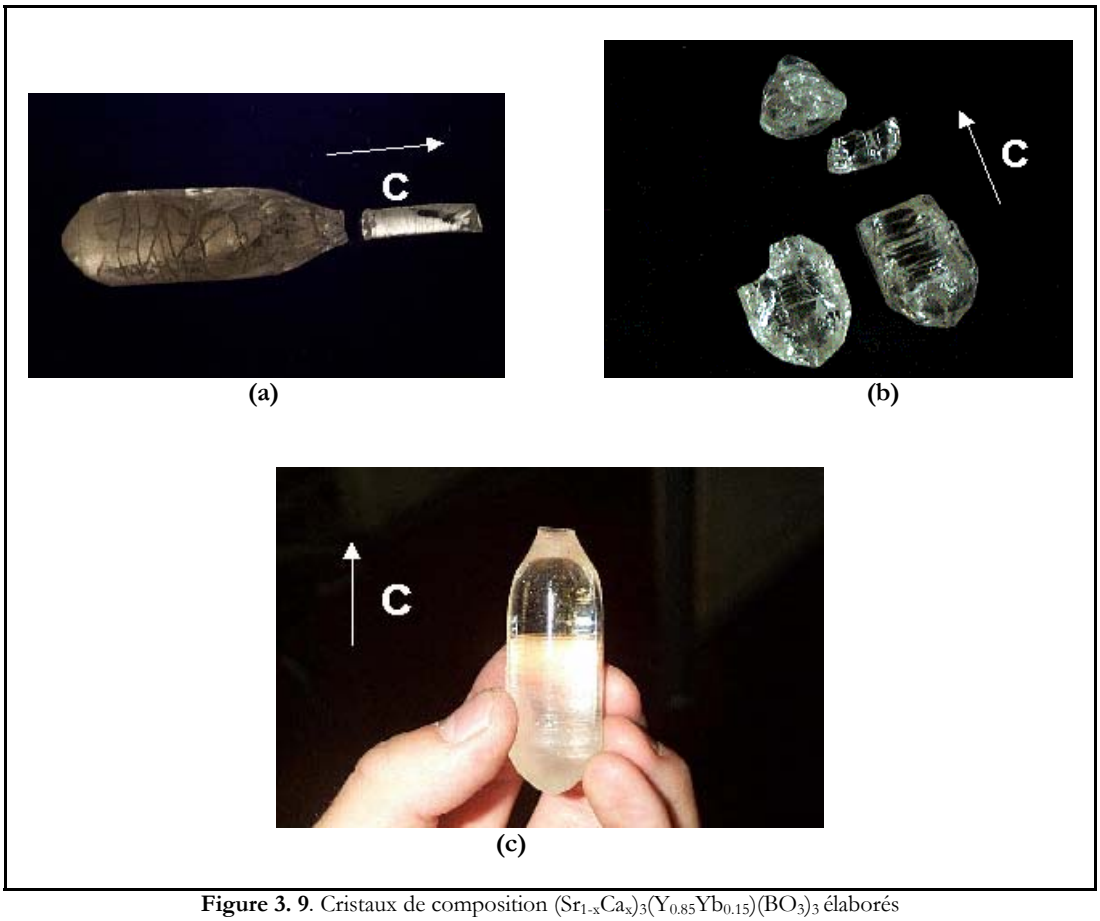


Figure 3. 9. Cristaux de composition $(Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{0.85}Yb_{0.15})(BO_3)_3$ élaborés par la méthode de Czochralski. (a) x=0.1, (b) x=0.5, (c) x=0.3.

Lors de la croissance des monocristaux de composition $(Sr_{1-x}Ca_x)_3(Y_{1-y}Yb_y)(BO_3)_3$ pour $0<x<0.5$, on constate, de manière très qualitative, une amélioration sensible de la qualité cristalline pour la solution solide contenant 30 % de calcium. On note en particulier que les canons monocristallins de cette composition ne sont pas fracturés à l'issu de leur croissance, contrairement à ceux de compositions différentes.

3.2.1.5 Analyse chimique

La composition des échantillons est vérifiée par un dosage des éléments Sr, Ca, Y et Yb. La technique employée consiste à prélever environ 300 mg de cristal que l'on broie et que l'on dissous dans un mélange d'acides perchlorique et nitrique. Cette solution est alors injectée dans le plasma d'argon généré par une torche inductive. Ainsi portés à très haute température (>5000°C), les éléments chimiques introduits dans ce plasma sont ionisés. Ils émettent un spectre qui leur est caractéristique dont l'intensité est proportionnelle à leur concentration[9] (spectrométrie d'émission). Ce dosage par ICP (Induced Couped Plasma), garantit une incertitude inférieure à 2 % sur les concentrations mesurées. Le dosage est d'autant plus précis que l'élément à doser est lourd.

[9] Il faut prendre toutefois certaines précautions expérimentales pour que cette relation de proportionnalité soit vérifiée, en évitant notamment la formation de complexes stables entre les espèces présentes dans la solution injectée. Cette méthode de mesure par ailleurs très fiable, est aussi sensible à certaines interactions spectroscopiques entre deux espèces chimiques.

	$(Sr_{0,9}Ca_{0,1})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$		$(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$		$(Sr_{0,5}Ca_{0,5})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	
	Tête	Corps	Tête	Corps	Tête	Corps
Sr_{1-x}	0.88	0.87	0.71	0.70	0.53	0.51
Ca_x	0.12	0.13	0.29	0.30	0.48	0.49
Y_{1-y}	0.85	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
Yb_y	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14

Tableau 3. 4 Analyse chimique des différentes solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$.
Deux prélèvements ont été effectués sur chaque cristal.

Les résultats des dosages chimiques sont donc bien conformes à nos attentes. On note d'autre part que les coefficients de distribution en Yb^{3+} et en Ca^{2+} sont proches de l'unité puisque seul un faible gradient de concentration est observé entre le sommet et la base du canon monocristallin (aux incertitudes de mesure près).

3.2.2 Propriétés thermomécaniques

3.2.2.1 Diffraction des rayons X en fonction de la température

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température permet d'avoir accès à l'évolution des paramètres de maille d'un solide cristallin avec la température, autrement dit, à ses coefficients d'expansion thermique dans la direction de ses axes cristallographiques.

Nous avons procédé à ce type de mesures[10] sur les quatre premiers composés de la série $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ pour x=0, x=0.1, x=0.3 et x=0.5.

Le protocole expérimental est relativement classique et diffère peu de celui décrit plus haut (paragraphe 3.2.1.2). Une résistance électrique placée sous le porte-échantillon permet de chauffer la poudre cristalline déposée à sa surface jusqu'à environ 1000°C. On procède avant toute série de mesure à un étalonnage du montage à l'aide d'un composé de coefficient d'expansion connu (alumine)[11]. Cette précaution permet de prévenir des artefacts liés à la distorsion du porte-échantillon sous l'effet de la chaleur.

Les diagrammes de diffraction sont alors traités comme nous l'avons déjà décrit, et l'on calcule les coefficients de dilatation linéaire :

$$\alpha_{//}=\frac{1}{c}\left(\frac{dc}{dT}\right)_P \quad \text{et} \quad \alpha_{\perp}=\frac{1}{a}\left(\frac{da}{dT}\right)_P \qquad \textbf{éq. 3.1}$$

Les résultats sont reportés sur la **Figure 3.10** et dans le **Tableau 3. 5**.

Ceux-ci appellent deux remarques : la première porte sur la forte anisotropie de dilatation existant dans le composé non-substitué ($\alpha_{//}=3.92\cdot\alpha_{\perp}$). Il très probable que cela contribue pour une large part aux mauvaises propriétés mécaniques du BOYS.

La seconde concerne l'évolution antagoniste des coefficients d'expansion selon les axes **a** et **c**, de sorte que pour un taux de substitution hypothétique de x=0.8, le composé $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ aurait une dilatation isotrope. Hélas, comme on vient de le voir, cette composition se trouve au-delà du point de solubilité maximum du calcium dans cette structure et ne peut donc être atteint.

	$\alpha_{//}$ (10^{-6} K^{-1})	$\alpha_{\perp}$ (10^{-6} K^{-1})	$\alpha_{\perp}/\alpha_{//}$
$Sr_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	4.945	19.40	3.92
$(Sr_{0,9}Ca_{0,1})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	5.094	17.83	3.50
$(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	5.76	15.45	2.68
$(Sr_{0,5}Ca_{0,5})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$	7.57	13.03	1.72

Tableau 3. 5 Coefficients d'expansion thermique des différentes solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$.

[10] Je tiens à remercier **Jean-Paul Souron** et **Gilles Wallez** pour leur aide et leur disponibilité dans la réalisation de ces mesures au laboratoire de Cristallochimie du Solide de l'Université de P. et M. Curie (Paris VI).

[11] On ne peut pas associer, dans notre cas, d'étalon interne inerte (tel Al_2O_3) avec les composés $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ en raison de leur grande réactivité à haute température.

Le coefficient d'expansion volumique $\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ reste néanmoins constant pour une augmentation de la concentration en calcium.

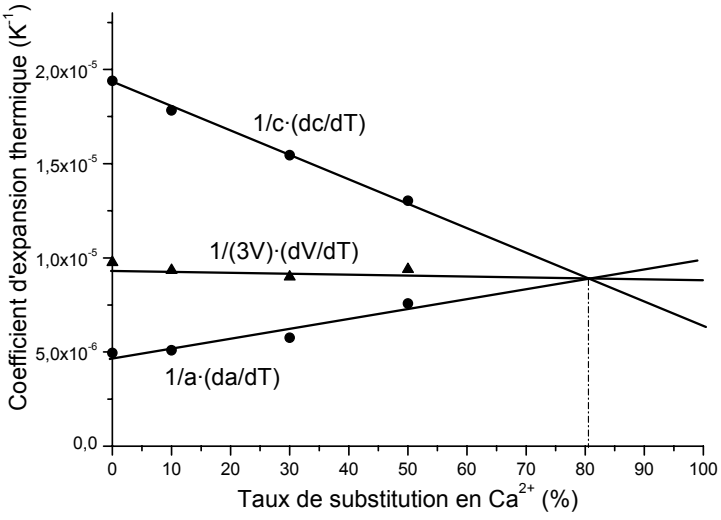


Figure 3.10 Coefficients d'expansion thermique de $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ pour différents taux de substitution en calcium $0<x<0,5$.

Cette étude confirme donc notre intuition selon laquelle la contraction du site de l'ion alcalino-terreux diminue la différence de ténacité des liaisons entre les différents polyèdres de coordination de la structure.

3.2.2.2 Dureté Knoop

Une autre manière de caractériser la modification des propriétés mécaniques par la substitution cationique au calcium, est de réaliser des tests mécaniques de dureté. Il est en effet possible de quantifier la dureté du matériau le long de directions cristallines données, ce qui peut être ensuite corrélé à la force de la liaison suivant ces directions. La dureté d'un matériau reflète la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre matériau plus dur. Les mesures de microdureté présentent l'avantage de ne pas être véritablement destructives puisqu'elles n'endommagent qu'une petite surface d'échantillon. Comme les oxydes sont des matériaux fragiles[12], nous avons choisi le procédé Knoop, où la pièce pénétrante est un diamant, en forme de losange très allongé. L'empreinte en forme de losange est définie par sa grande diagonale L (μm). La dureté Knoop HK (kg·mm^2) est donnée par l'expression :

$$HK = \frac{14230}{L^2} p \qquad \textbf{éq. 3.2}$$

où p est la masse de la charge en gramme. L'empreinte étant unidirectionnelle, il est possible de détecter une anisotropie éventuelle dans le plan de mesure.

L'appareil utilisé est un microduromètre Durimet (Leitz). Les échantillons étudiés sont des lames monocristallines orientées et polies de manière à explorer le plan (**a**,**c**). Le polissage des lames a été réalisé selon le protocole décrit au chapitre précédent (doucissage à l'alumine 10 μm puis polissage à la silice colloïdale 3 μm). Nous avons choisi une masse de 100 g avec une durée de maintien sous charge de 10 secondes. Pour un plan donné, nous effectuons une série de 10 mesures tous les 20°, en balayant de –90° à +90° par rapport à l'axe **c**. La précision des mesures est d'environ 1 μm soit 5 % sur la valeur de la dureté.

[12] Un matériau fragile est tel que, sous une contrainte, il se déforme de manière élastique jusqu'à la rupture. En revanche, pour les matériaux ductiles, on observe avant la rupture une phase de déformation plastique.

Les résultats obtenus pour quatre compositions différentes sont donnés **Figure 3. 11** et les duretés selon les directions cristallographiques **a** et **c** sont rassemblées dans le Tableau 3.6.

	// **c** (kg·mm²)	⊥ **c** (kg·mm²)
$(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$, x=0	423	472
$(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$, x=0.1	426	488
$(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$, x=0.3	503	543
$(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$, x=0.5	498	501

Tableau 3. 6. Duretés Knoop selon les directions cristallographiques **a** et **c**.
La concentration en ytterbium est fixée à y=15 %.

La dureté moyenne de cette famille de composés isostructuraux est relativement faible[13] : 5,4 Mohs.

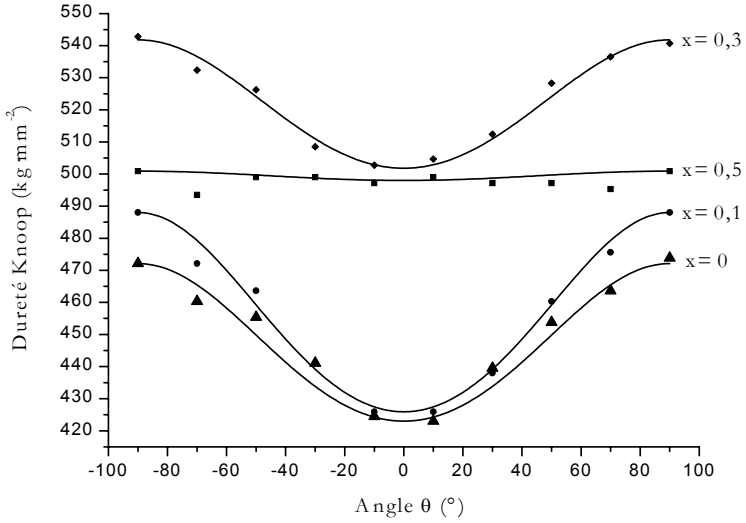


Figure 3. 11. Variation de le dureté Knoop suivant l'orientation cristalline.

L'évolution de la dureté en fonction de la coordonnée angulaire est ajustée selon une loi quadratique :

$$HK(\theta)=\frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2\theta}{HK(0)}+\frac{\sin^2\theta}{HK(90°)}}} \qquad \textbf{éq. 3.3}$$

Enfin, concernant l'influence du taux de substitution en calcium, on peut voir que la dureté moyenne du matériau augmente avec le taux de substitution jusqu'à x=0.3 (**Figure 3. 12**), et décroît au-delà. Par ailleurs l'anisotropie de dilatation décroît continûment avec le taux de substitution jusqu'à devenir pratiquement négligeable pour x=0.5 (**Figure 3. 13**).

[13] Il existe une corrélation empirique entre les échelles de dureté Knoop et Mohs : $HK=5{,}89\cdot(\text{Mohs})^{2{,}6}$ [11].

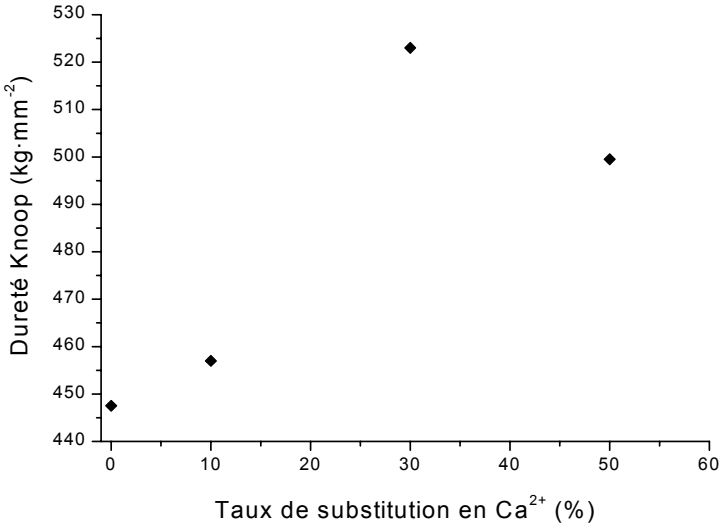


Figure 3. 12. Evolution de la dureté moyenne avec le taux de substitution en calcium.

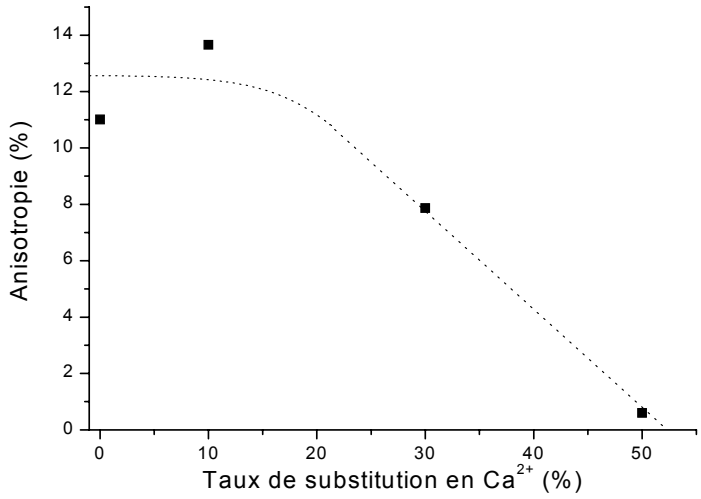


Figure 3. 13. Evolution de l'anisotropie de dureté avec le taux de substitution en calcium.

Le matériau devient presque isotrope du point de vue de l'expansion thermique et de la dureté pour un taux de substitution en calcium voisin de 50 %. La décroissance de la dureté moyenne à partir de x=0.3 n'est pas évidente à interpréter, mais il semble que seul un écart par rapport à un comportement statistique puisse expliquer les faits. On peut imaginer en effet que, pour un taux x=0.5, la substitution Sr^{2+} / Ca^{2+} n'est plus homogène. Les sites occupés par le calcium s'organisent dans des plans autour des chaînes $[YO_6]$ pour minimiser les contraintes locales entre les polyèdres de coordination le long de l'axe **c**. De ce fait, le désordre local n'est plus maximal, contribuant ainsi à la diminution de la dureté du matériau. L'anisotropie, en revanche, continue de décroître en raison de cette distribution symétrique des sites de calcium. Cette hypothèse reste cependant à vérifier.

3.2.2.3 Conductivité thermique

Si la substitution partielle du strontium par le calcium s'est montrée bénéfique dans l'amélioration des propriétés mécaniques, il n'est pas évident qu'elle le soit pour la conductivité thermique[14]. Nous donnons ci-dessous les résultats des mesures de conductivité thermique sur différents monocristaux. Pour des raisons de cohérence, nous avons choisi de présenter le principe de ces mesures au chapitre 4 et nous nous contentons ici d'apporter quelques commentaires que l'on approfondira ultérieurement.

La conductivité thermique moyenne du matériau $Sr_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$ est de 1,5 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Puis, comme le montre la **Figure 3. 14**, quand le taux de substitution en calcium augmente, la conductivité thermique diminue de manière sensible (28 %).

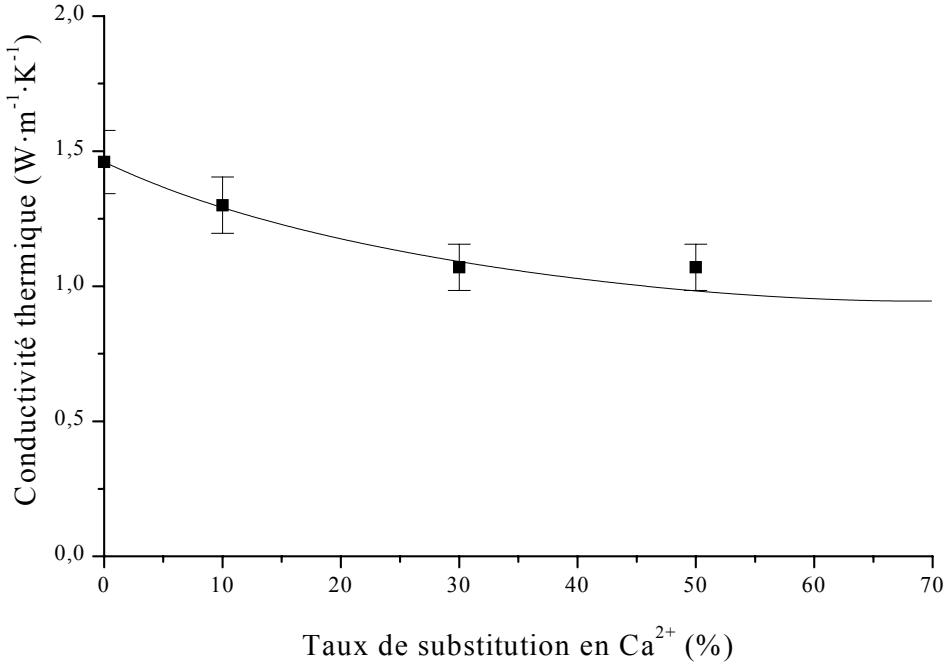


Figure 3. 14. Evolution de la conductivité thermique moyenne des solutions solides $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ en fonction du taux de substitution en calcium.

L'augmentation des performances mécaniques (quasi-anisotropies du coefficient de dilatation et de la dureté) se voit donc légèrement contrecarrée par la diminution de la conductivité thermique.

3.2.3 Propriétés optiques

3.2.3.1 Absorption

Les spectres d'absorption sont réalisés par transmission au travers de lames à faces parallèles taillées et orientées dans les monocristaux précédemment décrits (**Figure 3. 15**).

[14] Ce point est amplement discuté dans le chapitre 4.

Figure 3. 15. Différents stades dans la préparation de cristaux laser de $(Sr_{1-x}Ca_x)_3\ Y_{1-y}Yb_y\ (BO_3)_3$, (x=0.3, y=0.15), à partir d'un monocristal élaboré par la méthode de Czochralski.

L'appareillage est un spectrophotomètre Cary 5E (Varian) UV-Visible-IR à double faisceau qui permet d'explorer la gamme spectrale allant de 180 à 3300 nm grâce à des lampes au deutérium et à quartz-iode. En diminuant suffisamment la taille des fentes, la résolution peut atteindre 0,04 nm dans le proche infrarouge et jusqu'à 0,01 nm dans le visible. Le système à double faisceau permet de mesurer, à chaque longueur d'onde, l'intensité incidente et l'intensité transmise.

Comme les cristaux sont uniaxes (symétrie rhomboédrique), les spectres doivent être enregistrés avec la direction du champ électrique parallèle et perpendiculaire à l'axe optique. Pour ce faire, un polariseur est intercalé entre la source lumineuse du spectrophotomètre d'absorption et l'échantillon. Puis un dépolariseur est placé sur le trajet de la lumière afin de s'affranchir des variations de la réponse du détecteur suivant la polarisation.

La **Figure 3. 16** présente les spectres d'absorption en lumière polarisée à température ambiante sur un monocristal de $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$.

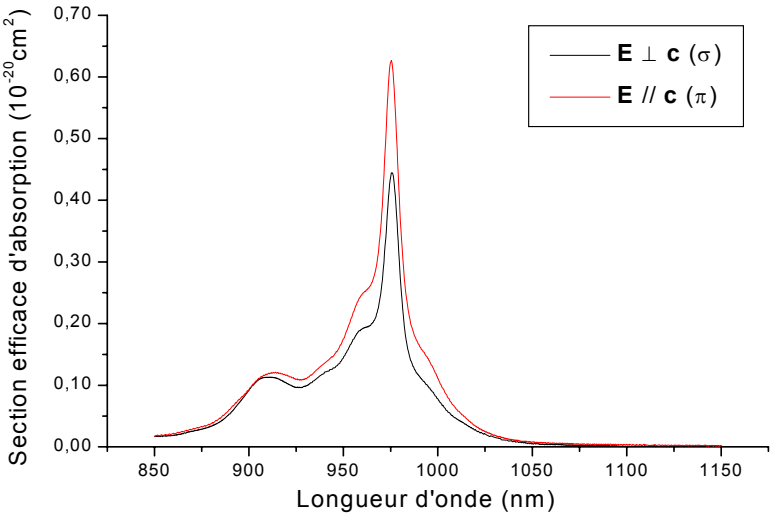


Figure 3. 16. Spectres d'absorption en lumière polarisée à température ambiante sur un monocristal de $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$.

3.2.3.2 Fluorescence

Comme on l'a rappelé dans le chapitre 1, les ions luminescents présents dans l'échantillon sont portés à l'état excité en absorbant la lumière émise par une source à une longueur d'onde judicieusement choisie. Ils se désexcitent ensuite de façon radiative et non-radiative. Le rayonnement correspondant au processus radiatif est appelé fluorescence.

La source lumineuse utilisée pour irradier les échantillons est un laser saphir dopé au titane continu (Cohérent 890), accordable dans la gamme 740-980 nm. Ce laser est lui-même pompé par un laser à argon ionisé (Coherent Innova 90, puissance 7 W toutes raies). La fluorescence est émise de façon isotrope par l'échantillon, mais elle est recueillie à 90° de la direction du faisceau de pompe, de façon à ne pas saturer le détecteur. Un jeu de deux lentilles permet de collecter la fluorescence émise dans un angle solide autour de cette direction et de la focaliser sur les fentes d'entrée d'un monochromateur ARC-Spectra-Pro-750. Le réseau utilisé ici est gravé de 1200 traits par millimètre et blazé à 750 nm. Le signal est ensuite recueilli par une cellule au sulfure de plomb PbS sensible dans le domaine spectral 800-3000 nm.

Sur le trajet du faisceau excitateur est placé un hacheur de faisceau. Celui-ci sert de base de temps à un amplificateur à détection synchrone qui améliore le rapport signal sur bruit au sortir de la chaîne de détection et d'amplification. Un balayage automatique de la longueur d'onde permet de parcourir le spectre d'émission $I(\lambda)$.

Pour réaliser les spectres en lumière polarisée, un polariseur est placé entre les deux lentilles en amont du monochromateur. Dans tous les cas, les spectres sont corrigés en intensité, grâce à un spectre de référence d'une lampe calibrée, de façon à s'affranchir de la fonction d'appareillage due à la chaîne de mesure.

La **Figure 3. 17** donne la section efficace d'émission stimulée suivant la direction de polarisation de la lumière obtenue sur un monocristal de $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$ à température ambiante. Ces sections efficaces d'émission stimulée ont été calculées à l'aide de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg appliquée aux spectres de fluorescence en lumière polarisée (cf. Chapitre 1). En recherchant un accord entre ces calculs et la section efficace d'émission déduite de la méthode de réciprocité (**Figure 3. 18**), on ajuste la valeur du temps de vie effectif du niveau excité de l'ion ytterbium à 1.7 ms. Cette valeur sera à comparer à la valeur expérimentale donnée au paragraphe suivant.

On constate que la valeur moyenne de la section efficace d'émission stimulée de ce matériau est relativement faible par rapport à celles des apatites, des tungstates et des sesquioxydes dopés à l'ytterbium.

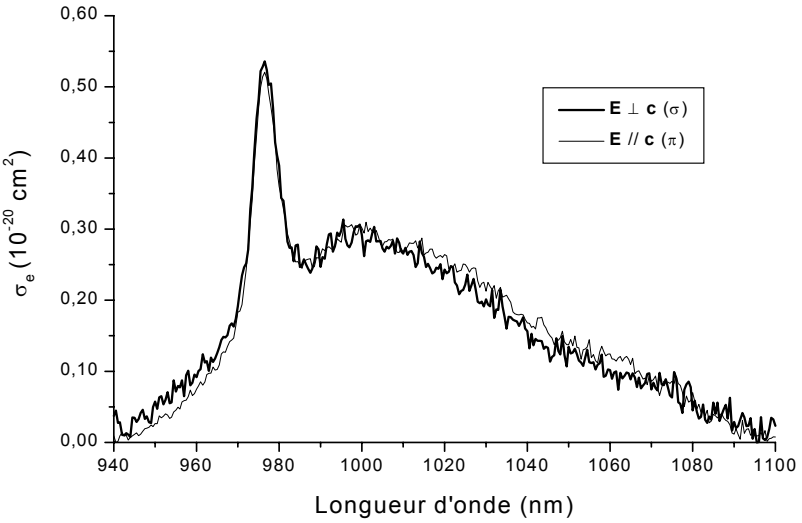


Figure 3. 17. Spectres d'émission en lumière polarisée à température ambiante sur un monocristal de $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y_{0,85}Yb_{0,15}(BO_3)_3$.

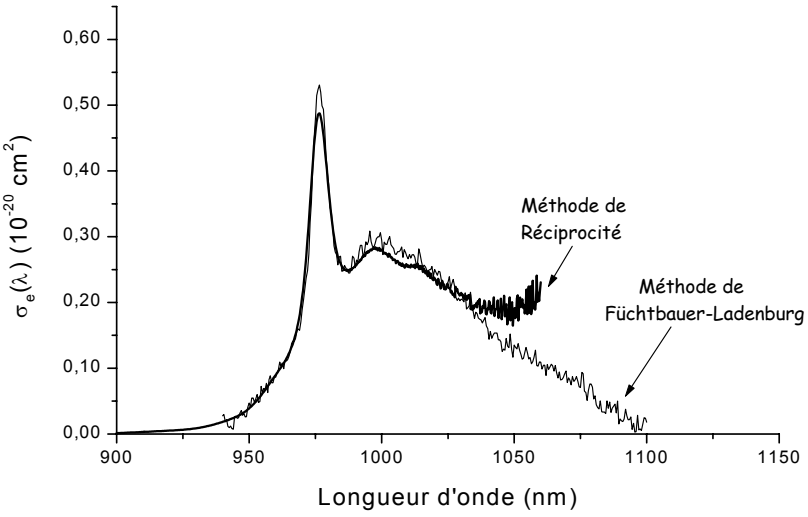


Figure 3. 18. Comparaison des sections efficaces d'émission stimulée d'un monocristal de $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ calculées par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg et celle utilisant le principe de réciprocité. La valeur du temps de vie effectif déduit de cette comparaison est de 1.7 ms.

3.2.3.3 Dynamique de fluorescence

Les ions luminescents portés dans un état excité regagnent le niveau fondamental au bout d'un certain temps. Une partie de la désexcitation correspond à une émission de fluorescence. La variation de l'intensité du signal de fluorescence en fonction du temps est appelée courbe de déclin. Dans les cas les plus simples, nous avons vu au chapitre 1 que l'émission radiative suit une loi de décroissance exponentielle :

$$N(t) = N_o \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right) \qquad \textbf{éq. 3.4}$$

où N(t) est le nombre d'ions Yb^{3+} se désexcitant de manière radiative au temps t, et N_o le nombre initial d'ions Yb^{3+} portés dans l'état excité. Le temps de vie expérimental se déduit donc de la décroissance de l'intensité du signal de fluorescence en fonction du temps en échelle semi-logarithmique.

Les courbes de déclin de la fluorescence sont obtenues en excitant optiquement l'ion luminescent dans un sous-niveau du multiplet $^2F_{5/2}$, grâce à un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) émettant à 976 nm. La source de pompage de cet OPO est le troisième harmonique d'un laser YAG :Nd^{3+} impulsionnel (durée des impulsions 8ns, λ=355 nm, cadence 10 Hz). Le signal de fluorescence est ensuite focalisé sur les fentes d'entrée d'un monochromateur Jobin-Yvon HR250 et détecté par une photodiode en InGaAs de temps de réponse inférieur à la microseconde. Ce monochromateur est calé au maximum du signal de fluorescence à 1020 nm. Ce signal est visualisé au moyen d'un oscilloscope Tektronik TDS 420, et enfin stocké sur un ordinateur. La **Figure 3. 19** donne à titre d'exemple la courbe de déclin du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} dans le composé $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3$: Yb^{3+} 15 at.%.

Le temps de vie expérimental du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans le composé $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3$:$Yb^{3+}$ est de 1.8 ms contre 1.33 ms dans le BOYS:Yb^{3+}. Nous constatons que la valeur du temps de vie expérimental est très voisine de celle que l'on estime en comparant les sections efficaces d'émission stimulée calculées à l'aide des méthodes de Füchtbauer-Ladenburg et de réciprocité.

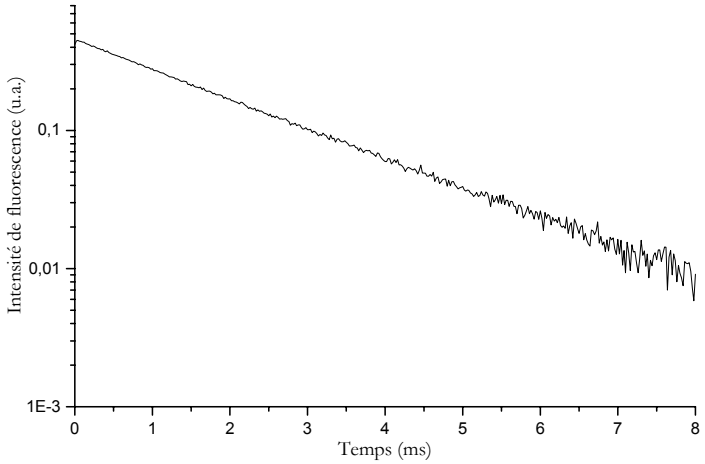


Figure 3. 19. Déclin de fluorescence du niveau excité de l'ion Yb^{3+} dans le composé $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3 : Yb^{3+}$.

3.2.3.4 Discussion

Si l'on suit l'évolution des paramètres spectroscopiques des composés $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ pour des taux de substitution croissants en calcium, on constate une légère diminution de la largeur des spectres d'absorption et d'émission, ainsi qu'une augmentation sensible du temps de vie expérimental. La **Figure 3. 20** présente les spectres d'émission et d'absorption du BOYS :Yb^{3+} et de la solution solide à 30 % en calcium. Pour ce composé, on observe par exemple que la largeur moyenne de la bande d'émission est de 60 nm contre 70 nm pour le BOYS :Yb^{3+}.

Ces effets sont vraisemblablement la conséquence de la diminution de défauts d'anti-sites entre l'ytterbium et le strontium. Bien que ce type d'échanges soit encore possible entre les ions calcium, yttrium et ytterbium, compte tenu de leurs rayons ioniques comparables (cf. Chapitre 1), les ions ytterbium sont probablement un peu mieux confinés dans les sites de l'yttrium de sorte que l'élargissement inhomogène est moins important dans les solutions solides au calcium.

D'autre part, comme les sites de l'yttrium sont moins distordus que ceux du strontium, on peut imaginer que les probabilités de transitions radiatives d'un ion ytterbium soient plus grandes dans ces derniers que dans les sites de l'yttrium. Enfin, puisque les distances moyennes entre les ions ytterbium deviennent plus grandes dans les composés substitués au calcium, les transferts sont également moins probables. Ces deux derniers arguments jouent donc en faveur d'une augmentation du temps de vie dans les composés contenant du calcium.

On constate malgré cela que les propriétés spectroscopiques du BOYS :Yb^{3+} sont dans l'ensemble assez peu affectées par une substitution de 30 % des ions strontium par du calcium.

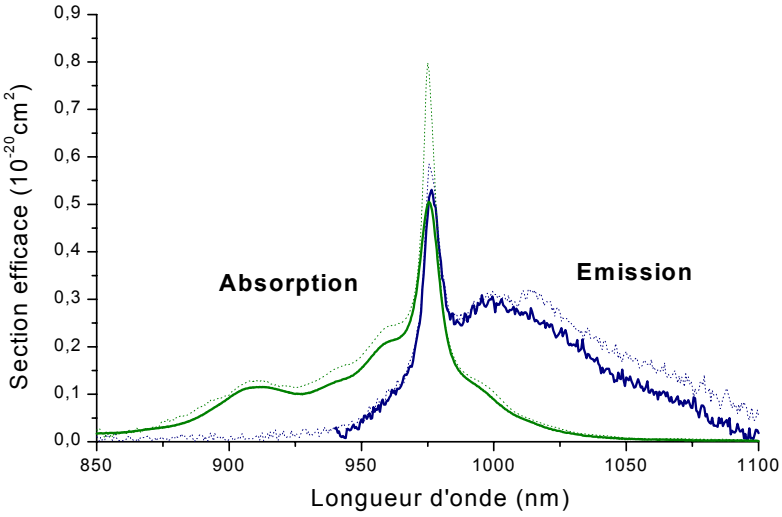


Figure 3. 20. Comparaison des spectres d'absorption et d'émission du BOYS :Yb^{3+} (pointillés) et du composé substitué $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ (trait plein). (Cette comparaison est réalisée dans des états de polarisation identiques).

3.3 Propriétés laser de $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3 :Yb^{3+}$ 15 at. %

Après ces diverses caractérisations optiques et mécaniques, nous présentons les résultats des tests laser réalisés sur des monocristaux de composition $(Sr_{0,7}Ca_{0,3})_3Y(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ 15 at.%. De la même façon qu'au chapitre précédent, nous avons procédé à des tests sous pompage optique de basse puissance (laser saphir dopé au titane), ainsi qu'à des tests sous plus forte puissance à l'aide d'une diode laser fibrée[15].

Dans un premier temps, nous avons démontré la possibilité d'obtenir une oscillation laser sous une excitation à 902 nm dans des cristaux sans traitements anti-reflets (P_{seuil}=20 mW, rendement différentiel η=23 %). A cause de la faible puissance du laser de pompage (Sa :Ti) à cette longueur d'onde, la puissance absorbée maximale dans ces conditions expérimentales est relativement faible et n'excède pas 250 mW. A la suite de ces résultats préliminaires, un pompage à 975 nm et de plus forte puissance a été entrepris.

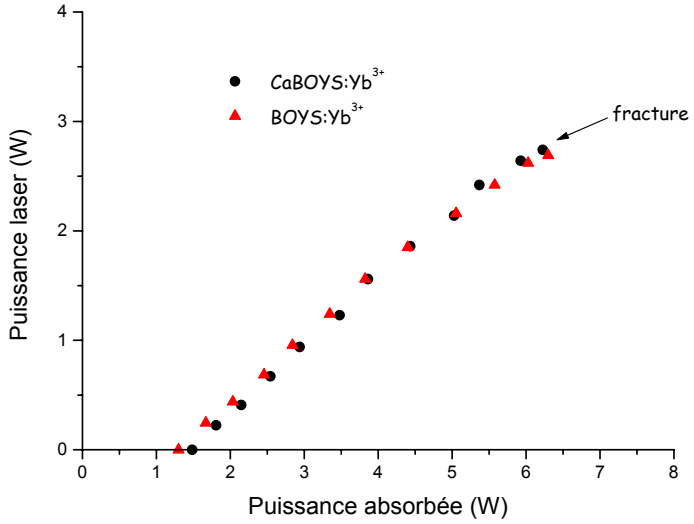


Figure 3. 21. Test laser comparatif sous pompage par diode fibrée sur des cristaux de BOYS :Yb^{3+} et de BOYS:Ca^{2+}:Yb^{3+} traités anti-reflets.

[15] Ces derniers tests ont été réalisés au laboratoire Ch. Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay, par **Sébastien Chénais**.

Le seuil de dommage est voisin de 6.2 $W \cdot cm^{-2}$ pour les deux cristaux BOYS :Yb^{3+} et BOYS :Ca^{2+} :Yb^{3+}. Les tests réalisés à ce jour ne sont donc pas très concluants dans la mesure où aucune amélioration sensible de la ténacité du matériau n'est observée entre ces deux matrices. En effet, d'après la définition du paramètre de résistance thermomécanique R'_T donnée au chapitre 1 :

$$R'_T = \frac{K_c \cdot \kappa \cdot f(\nu)}{E\alpha} \qquad \textbf{éq. 3.5}$$

l'amélioration certaine des propriétés mécaniques, observées lors de la croissance et mesurées expérimentalement, ne semble malheureusement pas suffisante pour surmonter la diminution de conductivité thermique liée à la substitution cationique.

Toutefois, il est possible d'interpréter l'amélioration de la croissance des cristaux à la lumière de travaux théoriques sur la cristallogenèse Czochralski. Il semble en effet admis [12] que l'apparition de fractures, dans un cristal en cours d'élaboration, intervienne lorsque le gradient de température axial atteint la valeur maximale ∇T_{max} donnée par :

$$\nabla T_{\max} = \frac{4\varepsilon_b}{\alpha_c R^{3/2}} \cdot \frac{1 - h \cdot R}{h^{1/2}} \qquad \textbf{éq. 3.6}$$

Dans cette expression, R est le rayon du cristal, ε_b caractérise la limite de rupture du matériau, α_c son coefficient de dilatation thermique axial et h est une constante de refroidissement. La conductivité thermique n'intervient pas dans cette relation et le gradient maximal de température varie simplement comme l'inverse du coefficient de dilatation. **Nous avons donc pu augmenter sensiblement la valeur du gradient maximal de température admissible par le matériau par une substitution cationique dans le matériau laser BOYS :Yb^{3+}.**

3.4 Conclusion

La problématique rencontrée au cours de ce chapitre était, d'une part, de résoudre les problèmes de croissance cristalline du borate $Sr_3Y(BO_3)_3$ et d'autre part, d'améliorer le seuil de dommage de cette matrice laser vis-à-vis du pompage sous forte puissance.

Sur la base d'une démarche structure-propriétés, nous avons cherché à résoudre ces deux difficultés par une substitution partielle du strontium de la matrice par du calcium. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'obtenir des phases cristallines stables jusqu'à la fusion pour des taux de substitution inférieurs à 70 % at.

Une étude de la croissance de monocristaux par la méthode de Czochralski des matériaux de composition $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ pour x=0, 10, 30 et 50 %, a révélé une nette amélioration de la qualité cristalline pour x=30 %. Ce renforcement de la structure du matériau s'est trouvé confirmé par des mesures de coefficients de dilatation thermique et de dureté : la substitution cationique permet d'augmenter la dureté de 17% et de réduire les anisotropies de dilatation thermique et de dureté.

Une étude des propriétés thermiques de ces monocristaux a également été menée. Elle montre notamment une décroissance significative de la conductivité thermique avec le taux de substitution en calcium (de l'ordre de 25 % entre un composé non substitué et un composé contenant 30 % de calcium).

Par ailleurs, les propriétés spectroscopiques de l'ion ytterbium inséré dans ces différentes solutions solides sont assez semblables de sorte que les propriétés laser ne devraient pas être notablement affectées par cette substitution. On observe toutefois une légère augmentation du temps de vie expérimental du niveau excité $^2F_{5/2}$ et un léger rétrécissement des bandes d'émission.

Une oscillation laser a pu être obtenue facilement sous pompage à faible puissance (laser saphir-titane) dans le matériau $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_3Y(BO_3)_3:Yb^{3+}$ 15 % at.

Forts de ces premiers résultats, nous avons alors procédé à des tests laser sous plus forte puissance de pompage (diode laser fibrée). Les performances laser de matériau sont identiques à celles du composé sans calcium. Hélas, aucune amélioration du seuil de dommage n'a été constatée.

Malgré le bilan mitigé de cette étude, celle-ci ouvre quelques perspectives. On pourrait envisager en suivant la même démarche, d'étudier les composés définis des diagrammes de phase mettant en jeu les oxydes B_2O_3, RE_2O_3 (RE=Sc, Y, Gd, Lu) et MO (M=Ca, Sr ou Cd). Ces phases susceptibles d'accueillir de l'ytterbium en substitution de la terre rare mais aussi de l'alcalino-terreux ou du cadmium permettraient alors de réunir les conditions nécessaires à l'obtention de spectres optiques larges (cf. chapitre 1). D'autre part, en appariant judicieusement les espèces cationiques RE^{3+} et M^{2+} afin de compacifier la structure cristalline, il devrait être possible d'augmenter le seuil de dommage des ces matériaux.

La réflexion engagée dans ce chapitre nous amène donc naturellement à chercher des relations structure-propriétés plus générales et adaptées aux lasers de puissance. C'est ce que nous allons voir maintenant.

Références bibliographiques

[1] R. Gaumé, *DEA de Chimie Inorganique de l'Université P. et M. Curie Paris VI*, septembre 1999

[2] P.-H. Haumesser, R. Gaumé, J.-M. Benitez, B. Viana, B. Ferrand, G. Aka, D. Vivien, *J. Cryst. Growth*, **233**, 233 (2001)

[3] P.H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, G. Aka, D. Vivien, "Yb^{3+} lasers based on Yb doped $M_3RE(BO_3)_3$ where M=Ba, Sr and RE=Lu,Y,Sc", *US Patent n° 09/782,787* 14 feb. 2001

[4] F. Druon, C. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G.P. Aka, B. Viana, S. Mohr, D. Kopf, Diode-pumped Yb:$Sr_3Y(BO_3)_3$ femtosecond laser, *Opt. Lett.*, **27**(3), 197-199 (2002)

[5] P.H. Haumesser, thèse de doctorat en sciences des matériaux de l'Université *P. et M. Curie Paris VI*, 2000.

[6] P.D. Thompson, D. Keszler, *Chem. Mat.* **1**, 292-294, (1989)

[7] J.L. Stone-Sundberg, R. Gaumé, P.-H. Haumesser, B. Viana, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Keszler, *Solid Stat. Sci.* À paraître.

[8] P.-H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev, D. Vivien, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **13**, 5427-5447 (2001)

[9] M. Hatcher, "Yttrebium source extends the ultrashort-pulse regime", *Opto & Laser Europe*, feb. 2002.

[10] P.D. Thompson, D. Keszler, *Chem. Mat.* **6**, 2005-2007, (1994)

[11] Handbook of Chemistry & Physics, 78th ed., *CRC Press,* (1997)

[12] M. Pouchard, Croissance cristalline et propriétés physiques des matériaux, *Actualité chimique*, mai 1979.

Chapitre 4

Relations structure-propriétés et nouveaux matériaux

« Il n'y a pas de choses simples, mais il y a
une manière simple de voir les choses »

P. Valéry

4.1 Propriétés thermiques et mécaniques de cristaux laser 112
4.1.1 Conductivité thermique 112
4.1.2 Propriétés thermiques et liaison chimique 119
4.2 Rigidité, expansion thermique et dureté 134
4.2.1 Origine de la rigidité 134
4.2.2 Origine de l'expansion thermique 135
4.2.3 Origine de la ténacité 137
4.3 Propriétés optiques des matrices laser solides 140
4.3.1 Indice de réfraction d'une matrice cristalline 140
4.3.2 Variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde 142
4.3.4 Variation de l'indice avec la température 145
4.4 Nouveaux matériaux dopés Yb^{3+} pour des applications de puissance 150
4.4.1 Choix des matériaux 150
4.4.2 Rappels structuraux 152
4.4.3 Elaboration et cristallogenèse 156
4.4.4 Propriétés optiques 159
4. 5 Conclusion 175
Références bibliographiques 176

Nous avons vu qu'il était possible de pallier les faibles performances thermomécaniques d'un matériau laser en augmentant son contact thermique avec un puits de chaleur (utilisation de cristaux composites) ou par le biais d'une substitution cationique destinée à renforcer le réseau cristallin. Nous proposons maintenant de compléter cette démarche en optimisant l'ensemble des propriétés requises pour un cristal laser de puissance et définies au Chapitre 1. Nous allons montrer qu'il est possible de définir un jeu de relations structure-propriétés adaptées à cette problématique. Cette étude devrait alors permettre de rationaliser la recherche de nouveaux cristaux laser destinés aux applications de puissance. Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous mettons en lumière un certain nombre de corrélations entre les paramètres structuraux d'un matériau et ses propriétés thermomécaniques et optiques. Dans un premier temps, nous cherchons à identifier les caractéristiques structurales conduisant à des cristaux de bonne conductivité thermique, puis nous envisageons les propriétés mécaniques et optiques de la matrice cristalline. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de quelques nouveaux matériaux répondant au mieux à ces différentes caractéristiques.

4.1 Propriétés thermiques et mécaniques de cristaux laser

Exposons un milieu matériel à une source de chaleur ponctuelle et analysons de manière très qualitative ce que devient l'énergie thermique qui lui est communiquée. Dans un premier temps, cette énergie augmente localement le degré d'agitation atomique (dans les milieux condensés, cette agitation se limite aux vibrations des liaisons interatomiques autour de leur position d'équilibre). L'énergie thermique apportée est donc « stockée » localement par le matériau dans ces processus d'agitation. Cette aptitude au stockage de l'énergie thermique, caractérisée par la capacité thermique C_p, dépend de la nature des liaisons chimiques et de leur densité[1]. L'agitation thermique va se communiquer de proche en proche autour de la zone chauffée et propager l'énergie thermique. La conductivité thermique κ d'un matériau caractérise sa propension à conduire la chaleur sous l'effet d'un gradient de température. On définit parfois la diffusivité thermique D d'un matériau de densité ρ par $D=\kappa/\rho C_p$. Ce paramètre détermine le temps nécessaire à un matériau pour uniformiser sa température.

Quelques processus induits par l'augmentation de la température dans un milieu laser ont été décrits au chapitre 1. Nous avons vu en particulier qu'il était commode de quantifier la résistance d'un matériau aux chocs thermiques par le paramètre R'_T :

$$R_T=\frac{K_c\cdot\kappa\cdot f(\nu)}{E\alpha}$$

C'est pourquoi, dans la suite, nous nous intéressons successivement à chacun des différents facteurs de cette relation.

4.1.1 Conductivité thermique

Nous allons tout d'abord donner un aperçu théorique des mécanismes physiques à l'origine de la propagation de la chaleur dans les milieux isolants. Il s'agit, dans le cadre de ce travail, de dégager les principaux paramètres physico-chimiques déterminant les propriétés de conduction thermique afin d'établir une corrélation suffisamment simple entre la structure d'un matériau et sa conductivité thermique.

4.1.1.1 Equation de Boltzmann

Comment se déplace l'énergie thermique ? Pour répondre à cette question, il suffit de remarquer qu'en présence d'un gradient thermique, les vibrations du réseau atomique ne correspondent plus exactement aux modes normaux. On peut donc considérer que l'énergie thermique est déplacée sous forme de paquets d'ondes bien localisés qui se propagent, avec la vitesse de groupe $\mathbf{v_g}=d\mathbf{K}/d\omega$ des phonons dont ils sont composés[2]. Le flux d'énergie engendré par un phonon se propageant seul est donné par le produit de son énergie et de sa vitesse. Le flux total **Q** devient [1] :

$$\vec{Q}=\sum_K\sum_\phi\langle n\rangle_{K,\phi}\hbar\omega_{K,\phi}\vec{v}_g \qquad \textbf{éq. 4.1}$$

A l'équilibre thermodynamique, la distribution $\langle n\rangle_{K,\phi}$ est une fonction symétrique de K donc le flux total est nul. En présence d'un gradient thermique, cette symétrie est brisée. Un phonon contribue au changement de la densité de population d'autant plus que son vecteur de vitesse de groupe pointe dans la direction du gradient :

[1] On se reportera à l'annexe B pour une discussion sur la capacité thermique des solides.

[2] Si la température est importante, il faut alors tenir compte de la conduction thermique activée par les photons, en particulier dans les matériaux transparents. L'émissivité thermique du matériau permet d'activer les branches optiques des courbes de dispersion et de contribuer à la conductivité de la chaleur. Padture et Klemens [2] rapportent, par exemple, que l'on sous-estime la conductivité thermique du YAG à 1000 °C de 1,5 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ si l'on ne prend pas en compte ce phénomène de transport thermique.

$$\left(\frac{\partial\langle n\rangle_{K,\phi}}{\partial t}\right)_{v_g} = -\vec{v}_g.\vec{\nabla}\langle n\rangle = -\left(\vec{v}_g.\vec{\nabla}T\right)\frac{d\langle n\rangle_{K,\phi}}{dT} \qquad \textbf{éq. 4.2}$$

Dans le cas d'un flux stationnaire, des processus de diffusion modifiant la direction de propagation des phonons ou redistribuant leur énergie rétablissent une densité de modes constante. L'équation de Boltzmann s'écrit donc :

$$\sum_K \sum_\phi \left(\left(\frac{\partial\langle n\rangle_{K,\phi}}{\partial t}\right)_{v_g} + \left(\frac{\partial\langle n\rangle_{K,\phi}}{\partial t}\right)_{diff} \right) = 0 \qquad \textbf{éq. 4.3}$$

Pour trouver une solution exacte à cette équation, il serait nécessaire de prendre en considération le comportement de diffusion exact de chaque mode et son interaction avec les autres modes. Pour une interprétation satisfaisante des valeurs mesurées de conductivité, il est pourtant suffisant de faire quelques hypothèses simplificatrices. Nous décrivons ici le modèle des temps de relaxation de Klemens-Callaway [3] qui fait appel aux simplifications de Debye exposées dans l'annexe B.

4.1.1.2 Modèle de Klemens-Callaway

Pour la méthode des temps de relaxation, on suppose que les processus de diffusion rétablissent l'équilibre thermodynamique selon une cinétique d'ordre 1, c'est-à-dire avec une vitesse proportionnelle à la différence de la distribution ⟨n⟩ avec la valeur d'équilibre $\overline{\langle n\rangle}$:

$$\left(\frac{\partial\langle n\rangle_{K,\phi}}{\partial t}\right)_{diff} = \frac{\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi} - \langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau} \qquad \textbf{éq. 4.4}$$

On définit ainsi un temps de relaxation τ. Etant proche de l'équilibre, on peut remplacer la dérivée de ⟨n⟩ dans l'équation 4.2 par celle de $\overline{\langle n\rangle}$. Avec les équations 4.2, 4.3 et 4.4 on obtient :

$$\vec{v}_g \cdot \vec{\nabla}T \frac{d\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi}}{dT} = \frac{\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi} - \langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau} \qquad \textbf{éq. 4.5}$$

La combinaison des équations 4.1 et 4.5 donne pour le flux d'énergie :

$$\vec{q} = -\frac{1}{3}\sum_K \sum_\phi \hbar\omega_{K,\phi}.\left(v_g\right)^2 \tau \frac{d\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi}}{dT}\ \vec{\nabla}T \qquad \textbf{éq. 4.6}$$

Par comparaison avec la loi de Fourier $\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T$ qui définit la conductivité thermique κ comme une grandeur macroscopique, on obtient :

$$\kappa = \frac{1}{3}\sum_K \sum_\phi \hbar\omega_{K,\phi}.\left(v_g\right)^2 \tau \frac{d\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi}}{dT} \qquad \textbf{éq. 4.7}$$

A partir d'ici, on peut suivre les mêmes démarches que dans l'annexe B (Modèle de debye) et

- remplacer la somme sur K par l'intégrale sur la densité d'états D(ω)
- présumer d'une relation de dispersion linéaire qui mène à une vitesse du son constante

$$\omega = v \cdot K \Leftrightarrow \frac{\partial\omega}{\partial K} = v_g = v$$

- intégrer jusqu'à une fréquence de coupure ω_D, équivalente à la définition de la température de Debye.

Avec la substitution $x=\hbar\ \omega/k_BT$, le résultat pour la conductivité est :

$$\kappa=\frac{k_B}{2\pi^2 v}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\tau(x)\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx \qquad \textbf{éq. 4.8}$$

On reconnaît, dans la relation ci-dessus, l'expression de la capacité calorifique c(x) en fonction de la température généralisée x (annexe B) :

$$c(x)dx=\frac{3k_B}{2\pi^2 v^3}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3\frac{x^4e^x}{\left(e^x-1\right)^2}dx \qquad \textbf{éq. 4.9}$$

La conductivité thermique peut donc s'écrire :

$$\kappa=\frac{1}{3}v^2\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\tau(x)\,c(x)\,dx=\frac{1}{3}v\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\ell(x)\,c(x)\,dx \qquad \textbf{éq. 4.10}$$

où $\ell(x)=v\cdot\tau(x)$ est le libre parcours moyen des phonons.

4.1.1.3 Interaction entre phonons

Si l'on définit l'énergie d'un mode de vibration à l'aide de l'hypothèse des forces de rappel linéaire entre atomes, cela conduit à une expression de l'énergie potentielle ne comprenant que des termes quadratiques : les phonons se propagent alors sans s'influencer. Le fait que deux modes puissent interagir entre eux et altérer la population d'un troisième est dû à l'effet des termes anharmoniques de l'énergie potentielle. Lors de l'interaction des phonons, deux relations doivent être vérifiées :

$\omega_1+\omega_2=\omega_3$	(conservation de l'énergie)	**éq. 4.11**
$\mathbf{K}_1+\mathbf{K}_2=\mathbf{K}_3+\mathbf{G}$	(conservation de l'impulsion)	**éq. 4.11 bis**

G étant un vecteur du réseau réciproque. Les processus avec **G=0** sont appelés processus normaux " N ", ceux pour lesquels **G≠0** sont appelés processus umklapp " U ". Ces derniers ont lieu quand le vecteur $\mathbf{K_3}$ tombe en dehors de la zone de Brillouin. Le mouvement des atomes peut donc être décrit par un mode de vibration d'un vecteur $\mathbf{K_3}-\mathbf{G}$ à l'intérieur de celle-ci. Dans le formalisme de Debye (Annexe B), on voit qu'un processus N ne donne aucune contribution au changement du flux d'énergie :

$$\hbar v_g^2\left(\vec{K}_3-\vec{K}_1-\vec{K}_2\right)=0 \qquad \textbf{éq. 4.12}$$

Si la conduction se faisait uniquement selon les processus N, un cristal sans défauts aurait donc une conductivité thermique infinie, car une redistribution de l'ensemble des vecteurs d'onde vers la distribution d'équilibre thermodynamique ne serait pas possible. Cependant les processus N ont tendance à établir une distribution caractéristique autour d'une vitesse d'entraînement **u** :

$$\left\langle n(\vec{u})\right\rangle_{K,\phi}=\frac{1}{e^{\frac{\hbar}{k_BT}\left(\omega-\vec{K}\cdot\vec{u}\right)}-1} \qquad \textbf{éq. 4.13}$$

Pour tenir compte de ce fait, il est nécessaire de définir deux temps de relaxation : τ_r pour les processus réguliers qui tendent vers l'équilibre thermodynamique et comprennent les processus umklapp et τ_N pour les processus N.

$$\left(\frac{\partial\langle n\rangle_{K,\phi}}{\partial t}\right)_{diff}=\frac{\langle n(\vec{u})\rangle_{K,\phi}-\langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau_N}+\frac{\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi}-\langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau_r} \qquad \textbf{éq. 4.14}$$

En développant 4.13 au premier ordre et en notant τ_c le temps de relaxation combiné $\tau_c^{-1}=\tau_N^{-1}+\tau_r^{-1}$, la partie droite de l'équation 4.5 devient :

$$\frac{\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi}-\langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau}=\frac{\vec{u}\cdot\vec{K}}{\tau_N k_B T}\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1\right)^2}+\frac{\overline{\langle n\rangle}_{K,\phi}-\langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau_C} \qquad \textbf{éq. 4.14 bis}$$

Cette équation permet donc le calcul du temps de relaxation τ effectif qui décrit entièrement le comportement de la conductivité. Dans les milieux isotropes, **u** est un vecteur qui pointe dans la direction du gradient de température ∇T et, par conséquent, on peut formellement y associer un temps de relaxation τ^* supplémentaire par :

$$\vec{u}=-\frac{\hbar\omega}{T}\tau^*\vec{v}^2\,\vec{\nabla}T \qquad \textbf{éq. 4.15}$$

La dérivée dans 4.5 et la substitution du résultat dans 4.14 donnent finalement :

$$\tau=\tau_C\cdot\left(1+\frac{\tau^*}{\tau_N}\right) \qquad \textbf{éq. 4.16}$$

Il reste alors à déterminer τ^*. On utilise la condition que les processus N ne changent pas la quantité de mouvement totale. On exprime ceci par :

$$\int\left(\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial t}\right)_N\vec{K}\;d^3K=\int\frac{\langle n(\vec{u})\rangle_{K,\phi}-\langle n\rangle_{K,\phi}}{\tau_N}\vec{K}\;d^3K \qquad \textbf{éq. 4.17}$$

Avec les définitions des paragraphes ci-dessus et la substitution $x=\hbar\,\omega/k_BT$**,** on arrive à :

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{e^x}{\left(e^x-1\right)^2}\left(\tau-\tau^*\right)\frac{x^*}{\tau_N}\,dx=0 \qquad \textbf{éq. 4.18}$$

On peut insérer τ de 4.16 et résoudre l'intégrale pour τ^* qui est indépendante de x :

$$\tau^*=\frac{\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\tau_C}{\tau_N}\frac{e^x}{\left(e^x-1\right)^2}x^4\,dx}{\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{1}{\tau_N}\left(1-\frac{\tau_C}{\tau_N}\frac{e^x}{\left(e^x-1\right)^2}\right)x^4\,dx} \qquad \textbf{éq. 4.19}$$

Ainsi on peut remplacer l'équation 4.8 et on obtient le résultat complet pour la conductivité thermique :

$$\kappa = \frac{k_B}{2\pi^2 v}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \tau_C(x)\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx + \frac{k_B}{2\pi^2 v}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \frac{\left(\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\tau_C}{\tau_N}(x)\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}dx\right)^2}{\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\tau_C}{\tau_N \tau_r}(x)\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}dx} = \kappa_1 + \kappa_2 \qquad \textbf{éq. 4.20}$$

Nous avons ainsi séparé la contribution κ_1 du temps de relaxation combiné τ_c qui décrit entièrement la conductivité quand les processus N sont négligeables et l'expression plus compliquée κ_2 qui tient compte de leur contribution.
Pour évaluer l'intégrale, il faut maintenant déterminer quels mécanismes de diffusion contribuent au temps de relaxation τ_c. Sous l'hypothèse des processus de diffusion indépendants, on peut calculer τ_c comme :

$$\frac{1}{\tau_C} = \sum_l \frac{1}{\tau_l} \qquad \textbf{éq. 4.21}$$

Ces temps de relaxation dépendent de la longueur d'onde $\lambda=2\pi/K$ des phonons et de la température. Selon la température, différents mécanismes de diffusion sont prédominants. Comme leurs comportements en fonction de la température sont connus, il est possible de déterminer leur contribution par un ajustement de paramètres des formules théoriques à une série de mesures de la conductivité thermique à différentes températures. Dans la suite, nous donnerons un bref résumé des principaux mécanismes discutés dans la littérature.

4.1.1.4 Mécanismes de diffusion

- Processus N

Dans la section précédente, nous avons discuté le rôle particulier des processus N. Ne rétablissant pas l'équilibre thermodynamique, leur influence sur la conductivité est indirecte : en redistribuant la densité d'états vers une distribution décalée, l'efficacité d'autres mécanismes qui dépend des vecteurs d'onde des phonons concernés est modifiée. Notamment dans le cas des cristaux quasi-parfaits, les processus N ne peuvent être négligés. Pour la dépendance avec la température on trouve [7], [8], [9], [10] :

$$\frac{1}{\tau_N} = A_N \omega T^3 = A_N x \frac{k_B}{\hbar} T^4 \qquad \textbf{éq. 4.22}$$

Avec la constante A_N qui peut être déterminée par ajustement à des données expérimentales.

- Processus U

La formule généralement acceptée pour le temps de relaxation des processus umklapp d'après la théorie de Peierls est [5], [8], [10] :

$$\frac{1}{\tau_U} = A_U x^2 T^\zeta \exp\left(-B_U / T\right) \qquad \textbf{éq. 4.23}$$

où A_U et B_U sont des paramètres d'ajustement. Le paramètre A_U peut être relié à la constante de Grüneisen[3] γ et à la masse atomique M :

$$A_U = \frac{\hbar \gamma^2}{M v^2 \theta_D}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 \qquad \textbf{éq. 4.24}$$

[3] La constante de Grüneisen est définie par $\gamma = \frac{V}{\theta_D}\left(\frac{\partial \theta_D}{\partial V}\right)_T$ [6].

Des études ont montré que $B_U \sim \theta_D/3$ [7]. La valeur de l'exposant ζ a été l'objet de controverses et des valeurs entre $\zeta=1$ et $\zeta=8$ ont été discutées [7], [8], [9]. Une valeur consensuelle semble néanmoins admise pour $\zeta=2$. Ainsi, pour des températures supérieures à l'ambiante et dans la majorité des cas : $T>\theta_D/3 \sim B_U$. Il est alors raisonnable de linéariser au premier ordre l'expression (de τ_U) à condition que ω ne soit pas trop voisin de la limite de Debye ω_D :

$$\frac{1}{\tau_U}=B\cdot\omega^2 \quad \text{avec} \quad B=\frac{\hbar\gamma^2}{Mv^2\theta_D}\cdot T \qquad \textbf{éq. 4.25}$$

- Autres mécanismes de diffusion : diffusion par les défauts ponctuels

Il existe d'autres mécanismes de diffusion de phonons susceptibles d'affecter la conduction de la chaleur. On peut évoquer en particulier la diffusion sur des défauts cristallins de différentes natures (défauts ponctuels, dislocations, défauts étendus [4]). Les limites géométriques du cristal peuvent également limiter la longueur de diffusion des phonons et, par ce biais, contribuer à la diminution du libre parcours moyen effectif des phonons[4] [4]. Ce dernier mécanisme n'est cependant pas primordial aux températures supérieures à l'ambiante pour des monocristaux de taille macroscopique. Chacun des mécanismes précédents a fait l'objet de modélisations théoriques dans la littérature, mais nous n'exposerons ici que le phénomène de diffusion sur les défauts ponctuels, renvoyant le lecteur aux références citées ci-dessus, pour de plus amples renseignements.

Le cas des défauts ponctuels de Schottky est particulièrement intéressant. Ceux-ci peuvent être des sites vacants, des défauts isotopiques, mais c'est aussi le cas des ions luminescents utilisés comme dopants dans un matériau laser.

Il a été montré que la fréquence de collision des phonons est alors affectée de la manière suivante [1], [4]:

$$\frac{1}{\tau_R}=A_R\omega^4=A'_R x^4 T^4 \qquad \textbf{éq. 4.26}$$

On notera l'analogie avec un processus de diffusion de photons où la section efficace de collision dépend de la puissance quatrième de la fréquence ω (diffusion de Rayleigh). La proportionnalité en T^4 de cette diffusion a été expliquée par R. Peierls [10]. Remarquons enfin que cette dépendance de la fréquence de collision avec la température, associée à celle en T^3 de la chaleur spécifique, permet de retrouver une évolution en 1 /T de la conductivité thermique[5]. Les processus de diffusion de phonons sur les défauts ponctuels sont donc responsables du comportement de la conductivité thermique observé à haute température. Nous allons expliciter la relation précédente dans ce cas. Pour les températures auxquelles la résistance thermique induite par la présence de centres diffusants est comparable ou inférieure à la résistance thermique intrinsèque, on se réfèrera au travail de V. Ambegaokar [11].
Les origines de la diffusion sur les défauts ponctuels sont, par ordre décroissant d'importance :

- la différence de masse locale ΔM due à la substitution d'un site régulier de masse M par un défaut de masse $M+\Delta M$,
- la différence dans les forces de liaisons locales,
- les effets anharmoniques dus à la distorsion du site d'insertion

Seul le premier effet se prête à une modélisation théorique simple. Des modèles plus élaborés prennent en compte le champ de contraintes autour du défaut et le changement de volume qu'il introduit [12]. P.G. Klemens [13] a donné une expression du facteur de diffusion de Rayleigh A_R :

$$A_R=\frac{a^3}{4\pi v^3}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^4\sum_i c_i\left(\frac{M_i-M}{M}\right)^2 \qquad \textbf{éq. 4.27}$$

[4] Dans les oxydes magnétiques, il est possible d'observer à très basse température (quelques Kelvins) de la conduction thermique par magnons (ondes de spin). Toutefois, cette contribution supplémentaire à la conductivité thermique est marginale et relativement mineure puisqu'elle représente moins de 10 % d'augmentation dans le grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) [14].
[5] La conductivité thermique passe par un maximum à basse température (1000 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ à 25 K dans le cas du YAG) et décroît lorsque la température augmente suivant une loi hyperbolique (pour le YAG, elle vaut ~80 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ à 77 K et 11 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ à température ambiante [14]).

Ce facteur fait intervenir l'écart quadratique moyen ε de la masse des défauts de concentration c_i et de masse M_i. M désigne la masse moyenne des sites où s'opère la substitution :

$$M=\sum_i c_i \cdot M_i \qquad \textbf{éq. 4.28}$$

Nous pouvons ainsi estimer la conductivité thermique d'un cristal partiellement substitué. Klemens [13] suppose pour cela que la résistance thermique intrinsèque est due aux processus anharmoniques à 3 phonons dans lesquels, nous l'avons vu, l'impulsion totale n'est pas conservée (processus U). Le modèle qu'il développe ne tient pas compte des processus N puisqu'ils ne contribuent pas à la résistance thermique : ils ne font que renforcer l'efficacité d'autres processus de diffusion en redistribuant les fréquences de phonons vers des modes dont la relaxation dépend fortement de la fréquence. Le temps de relaxation s'écrit donc :

$$\tau(\omega)=\frac{\tau_R\,\tau_U}{\tau_R+\tau_U} \qquad \textbf{éq. 4.29}$$

En substituant 4.29 dans 4.10 et en utilisant l'expression limite de Debye pour la capacité thermique :

$$S(\omega)=\frac{D(\omega)}{V}\cdot 3k_B=\frac{3k_B}{2\pi^2}\,\frac{\omega^2}{v^3} \quad \textbf{éq. 4.30}$$

On obtient :

$$\kappa=\frac{k_B}{2\pi^2 v}\int_0^{\omega_D}\frac{\tau_R\tau_U}{\tau_R+\tau_U}\,\omega^2\,d\omega \qquad \textbf{éq. 4.31}$$

L'approximation de V. Ambegaokar citée plus haut, consiste à écrire $\tau_R>\tau_U$ pour tout ω, c'est à dire pour de faibles résistances thermiques dues aux défauts ponctuels (cas des faibles diffusions). Mais dans le cas général :

$$\kappa=\frac{k_B}{2\pi^2 v}\int_0^{\omega_D}\frac{d\omega}{1+\omega^2\,\frac{A_R}{B}} \qquad \textbf{éq. 4.32}$$

Et en définissant une fréquence ω_o telle que : $\tau_R(\omega_o)=\tau_U(\omega_o)$, i.e. $\omega_o=\sqrt{\frac{B}{A_R}}$, on a :

$$\kappa=\frac{k_B}{2\pi^2 v}\,\frac{\omega_o}{B}\,A\tan\frac{\omega_D}{\omega_o} \qquad \textbf{éq. 4.33}$$

En l'absence de défauts :

$$\kappa_o(T)=\frac{k_B}{2\pi^2 v}\,\frac{\omega_D}{B} \qquad \textbf{éq. 4.34}$$

et 4.33 peut s'exprimer en fonction de κ_o :

$$\kappa=\kappa_o(T)\,\frac{\omega_o}{\omega_D}\cdot A\tan\frac{\omega_D}{\omega_o} \qquad \textbf{éq. 4.35}$$

Pour de forts effets diffusants $\tau_R(\omega_D)<<\tau_U(\omega_D)$, c'est-à-dire $\omega_o<<\omega_D$, l'équation 4.35 devient :

$$\kappa=\kappa_o(T)\,\frac{\omega_o}{\omega_D}\,\frac{\pi}{2} \qquad \textbf{éq. 4.36}$$

Dans ce cas, puisque $\omega_o = \sqrt{\frac{B}{A_R}} \propto T^{1/2} \cdot \varepsilon^{-1/2}$, on obtient pour la conductivité thermique une dépendance en $\kappa(T) \propto T^{-1/2} \cdot \varepsilon^{-1/2}$.

Enfin, puisque τ_R décroît très rapidement avec ω, l'essentiel du transport thermique se fait par les modes de fréquence ω_o, ce qui contraste avec le cas de la conduction thermique intrinsèque où l'essentiel de la chaleur est évacuée par les modes de fréquences inférieures à ω_D. Ainsi, la relation 4.33 est assez insensible aux déviations de τ_R à haute fréquence. Enfin, comme l'essentiel de la chaleur est transporté par les phonons de basses fréquences, on peut raisonnablement supposer que ce modèle reste utilisable pour des températures inférieures à θ_D.

4.1.2 Propriétés thermiques et liaison chimique

Après cette première partie théorique consacrée aux processus microscopiques à l'origine des propriétés thermiques d'un solide, nous allons discuter des relations qui existent entre la conductivité thermique des diélectriques et la liaison chimique. Les premières études initiées dans ce domaine sont dues à Eucken [15]. En 1911, il remarque que le diamant est un excellent conducteur de la chaleur à température ambiante. Debye puis Peierls en fournirent une explication théorique quelques années après [10]. Berman *et al.* [5] montrent bien plus tard, en 1951, que le diamant est même meilleur conducteur ($\kappa = 2 \cdot 10^3$ W·m^{-1}·K^{-1}) que les métaux les plus conducteurs de la chaleur comme le cuivre et l'argent ($\kappa = 400$ W·m^{-1}·K^{-1} et $\kappa = 430$ W·m^{-1}·K^{-1} respectivement). Depuis les années 70, un grand nombre de travaux, en marge des besoins de l'industrie électronique, ont montré que des composés isostructuraux du diamant (structure adamantine) tels GaP, BeO, SiC, Si, BN, BP, AlN possédaient également des conductivités thermiques remarquablement élevées [16].

Dans ce qui suit, nous allons présenter brièvement deux approches semi-empiriques permettant de prévoir les propriétés thermiques des diélectriques.

4.1.2.1 Etude de D.P. Spitzer

Une démarche menée par D.P. Spitzer [17] a permis de révéler les qualités essentielles des matériaux bons conducteurs de la chaleur. Cet auteur a tenté de corréler la conductivité thermique de 227 isolants (sulfures, séléniures et phosphures de métaux de transition essentiellement) à leur structure cristallographique. Nous proposons ici de souligner les principales conclusions de son analyse.

Il apparaît d'emblée, que les cristaux de structures complexes et contenant un grand nombre d'atomes par maille ont très généralement de faibles conductivités thermiques (<10 W·m^{-1}·K^{-1}). La conductivité thermique des composés ternaires est très souvent inférieure à celle des composés binaires. Nous avons vu en effet que les couplages entre atomes de masses différentes sont à l'origine des effets anharmoniques qui réduisent le libre parcours moyen des phonons. Les branches optiques ont souvent des vitesses de groupe assez faibles et donc contribuent peu à la conductivité thermique; or plus le nombre d'atomes par maille est grand, plus les courbes de dispersion de phonons contiennent de branches optiques.

Néanmoins, la coordinence de chaque atome joue un rôle plus important que l'apparente complexité structurale du réseau cristallin. Ainsi, les composés dans lesquels la coordinence tétraédrique prédomine semblent-ils meilleurs conducteurs de la chaleur que les composés présentant des sites de coordinences octaédriques ou d'ordre plus élevé. Intuitivement, nous comprenons qu'un atome est plus apte à vibrer dans son polyèdre de coordination si ses voisins sont peu nombreux, et de ce fait, contribue à une meilleure propagation de la chaleur.

Cet auteur illustre notamment le fait que, dans une même famille de composés, plus la masse molaire du motif augmente, plus la conductivité thermique diminue. Il apparaît nettement que les structures les plus compactes (les moins lacunaires) sont douées de bonne conductivité. Enfin, les structures comportant des polyèdres anioniques liés (dans lesquels le métalloïde est souvent en coordinence tétraédrique) ou des polyanions sont également bonnes conductrices de la chaleur.

D.P. Spitzer déduit donc de cette étude quatre caractéristiques fondamentales des cristaux diélectriques de grande conductivité thermique : une faible masse molaire, des liaisons chimiques fortes, une structure cristalline simple, et une faible anharmonicité. Les deux premiers critères impliquent une température de Debye θ_D élevée, le troisième un faible nombre d'atomes par maille et enfin le dernier impose une constante de Grüneisen faible.

Ces constatations s'appliquent assez bien aux cristaux utilisées comme matrices laser : le **Tableau 4. 1** illustre l'influence de la masse molaire du motif, à nombre constant d'unités formulaires par maille Z, pour quelques représentants des structures grenat et bixbiyite (Le lecteur trouvera en annexe A les données expérimentales relatives aux matériaux étudiés).

Matériaux	A ($g \cdot mol^{-1}$)	κ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
$Y_3Al_5O_{12}$	594	11
$Gd_3Al_5O_{12}$	799	10
$Y_3Ga_5O_{12}$	807	9
$Yb_3Al_5O_{12}$	846	7
$Lu_3Al_5O_{12}$	852	7
$Gd_3Ga_5O_{12}$	1012	8.5
$Yb_3Ga_5O_{12}$	1060	7
Sc_2O_3	137	16
Y_2O_3	226	13
Lu_2O_3	398	12

Tableau 4. 1. Influence de la masse molaire du motif sur la conductivité thermique.

On constate donc que la conductivité varie en raison inverse de la masse du motif cristallin. On remarque également, sur ces quelques exemples, que la conductivité thermique de solides ternaires est inférieure à celle de composés binaires. Par contre, l'influence spécifique de la coordinence sur la conductivité est plus difficile à mettre en évidence.

Mais il est possible d'aller au delà de ces remarques qualitatives en proposant un modèle simple s'inspirant des considérations théoriques exposées plus haut et de quelques relations physiques intuitives.

4.1.2.2 Conductivité thermique d'un cristal non dopé

Le modèle de Klemens-Callaway que nous avons exposé plus haut permet d'évaluer la conductivité thermique d'un diélectrique si l'on connaît le diagramme de dispersion des phonons se propageant dans le solide. Cependant, nous avons vu que la connaissance de ce diagramme pouvait se limiter à celle de la vitesse moyenne du son v et de la fréquence de Debye ω_D du solide. En effet, en combinant les relations 4.25 et 4.34 nous obtenons pour un solide non-dopé :

$$\kappa_o(T) = \frac{Mv\omega_D^2}{2\pi^2\gamma^2 T} \qquad \textbf{éq. 4.37}$$

La vitesse du son v dans un solide est fonction de sa compressibilité isotherme [6] et en négligeant l'anisotropie du milieu[6], on a : $\chi_T = 1/\rho v^2$. On peut également exprimer ω_D en fonction des paramètres structuraux du solide (annexe B). L'expression 4.37 devient [7] :

$$\kappa = \frac{a_o}{\pi\gamma^2 \chi_T^{3/2} \rho^{1/2} T} \qquad \textbf{éq. 4.38}$$

Enfin, nous allons supposer que la fusion du solide intervient lorsque l'amplitude des vibrations thermiques atteint une fraction ε de la distance a_o, indépendante du matériau. Cette hypothèse, formulée en

[6] L'anisotropie est une notion délicate à introduire si l'on veut garder une formulation simple du problème. Toutefois, on constate expérimentalement que les rapports de conductivité thermique selon les trois directions excèdent rarement un facteur deux.

[7] Dans son étude de l'absorption des ondes acoustiques dans les solides, Akhieser [19] a montré que la conductivité thermique d'un isolant peut s'écrire pour des températures T supérieures à la température de Debye θ_D :

$$\kappa = \frac{1}{T} \cdot \frac{\rho v^4}{\gamma^2 \omega_D}$$

Cette relation est historiquement à l'origine du modèle de Lawson-Keyes [21], [22]. Nous en proposons ici une autre démonstration.

1910 par Lindemann [18], permet d'éliminer χ_T de la relation précédente. Ecrivons pour cela l'énergie d'un oscillateur harmonique de masse réduite μ oscillant à la pulsation ω avec l'amplitude a :

$$E=\frac{1}{2}\mu\omega^2 a^2 \qquad \textbf{éq. 4.39}$$

A la température de fusion T_f, l'énergie des atomes est $3k_BT_f$ et l'amplitude de leurs vibrations $a=\varepsilon \cdot a_o$, d'où :

$$\omega^2=\frac{3Nk_BT_f}{\frac{1}{2}\mu a_o^2\varepsilon^2} \qquad \textbf{éq. 4.40}$$

Prenant $\omega=\omega_D$, on obtient finalement la relation :

$$\kappa=\frac{1}{T}\cdot\frac{A}{\gamma^2\varepsilon^3}\cdot T_f^{3/2}\cdot\rho^{2/3}\cdot M^{1/3}\cdot n^{-1/3}\cdot\mu^{-3/2} \qquad \textbf{éq. 4.41}$$

n est le nombre d'atomes par unité formulaire, μ la masse réduite moyenne des liaisons chimiques et A est une constante valant $1.79\cdot10^{-8}$ quand toutes les autres grandeurs sont exprimées dans les unités du système international (MKS). Lors du calcul de la masse réduite μ, on considère que les entités en vibration dans les composés complexes sont les groupements covalents (BO_3^{3-}, AlO_4^{5-}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, WO_4^{2-},…) et leurs contre-ions (Sr^{2+}, Y^{3+},…).

Sur la **Figure 4. 1**, nous avons porté le produit $\kappa\cdot T$ en fonction de $T_f^{3/2}\cdot\rho^{2/3}\cdot M^{1/3}\cdot n^{-1/3}\cdot\mu^{-3/2}$ pour une trentaine de matériaux laser. Nous y avons également associé quelques données concernant des matériaux très bons conducteurs thermiques, afin de figurer le comportement de la relation 4.41 pour des matériaux fortement covalents[8].

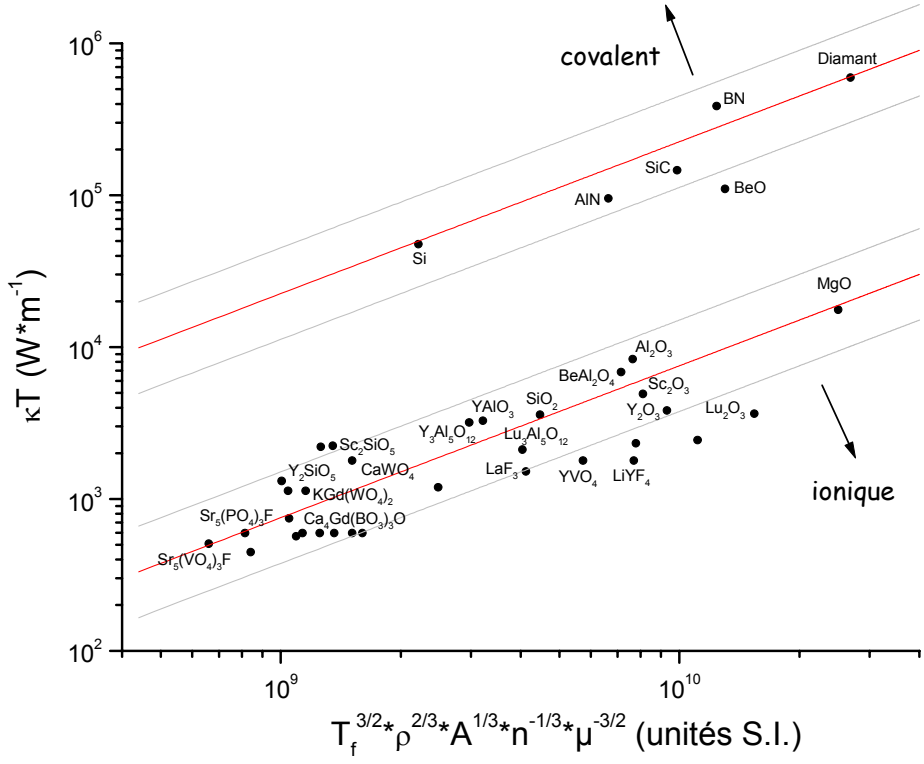


Figure 4. 1. Représentation en coordonnées logarithmiques de la relation 4.41 pour quelques matrices cristallines non dopées à température ambiante. Les droites de pentes unité représentées en rouge figurent la tendance générale suivie par les composés ioniques et covalents. Les droites grises qui les encadrent

[8] Les matrices cristallines présentées ici ne se prêtent pas toutes à l'accueil d'ions ytterbium en substitution.

délimitent la zone où l'accord entre les deux grandeurs corrélées est inférieur à 50 % de la valeur moyenne.

La relation de proportionnalité $\kappa \cdot T \propto T_f^{3/2} \cdot \rho^{2/3} \cdot M^{1/3} \cdot n^{-1/3} \cdot \mu^{-3/2}$ est donc respectée, y compris pour des oxydes complexes. La constante de proportionnalité expérimentale pour les oxydes iono-covalents est de $7.53 \cdot 10^{-7}$ (S.I). La constante de proportionnalité des solides ioniques est inférieure, d'un facteur 30 environ, à celle des composés covalents. Cela s'explique par le fait qu'ils sont caractérisées, comme on le verra, par une anharmonicité plus importante et des énergies de liaison sensiblement plus faibles que dans les solides covalents[9].

Signalons que cette démarche s'inspire très largement d'un travail similaire réalisé par Keyes[10] dans le cas de solides simples [22]. En supposant que tous les atomes du solide ont la même masse, c'est à dire en négligeant l'effet du rapport de masse sur le couplage des oscillateurs atomiques élémentaires[11], notre expression permet de retrouver la formule déduite par cet auteur :

$$\kappa = \frac{1}{T} \cdot \frac{B}{\gamma^2 \varepsilon^3} \cdot T_f^{3/2} \cdot \rho^{2/3} \cdot M^{-7/6} \qquad \textbf{éq. 4.42}$$

Cette relation est assez satisfaisante dans le cas des solides comportant peu d'atomes différents. Son extension sans précaution aux solides plus complexes conduit toutefois à des prévisions erronées (c'est le cas en particulier des grenats et des tungstates doubles sur la **Figure 4. 2**). Cet effet du rapport de masse sur la conductivité thermique masque celui de la covalence. Certains auteurs ont analysé au cas par cas, l'effet du couplage sur la température de Debye et sur la résistance thermique en introduisant un « facteur de complexité » [23].

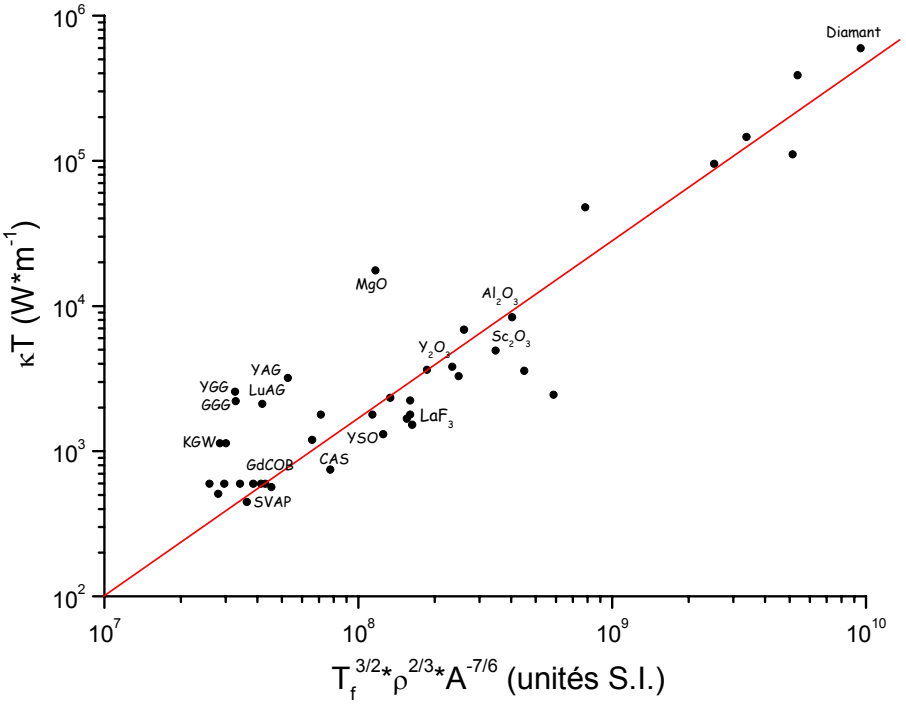


Figure 4. 2. Représentation en coordonnées logarithmiques de la relation obtenue par Keyes pour des cristaux pouvant insérer de l'ytterbium. Dans cette représentation, l'effet de la

[9] On remarque que γ est généralement plus faible pour les solides covalents que pour les solides ioniques. D'autre part, le phénomène de fusion est différent pour les solides covalents : il y a diminution de volume et formation d'un liquide quasi-métallique.

[10] Keyes a vérifié cette relation sur de nombreux corps purs à l'état solide ($C_{diamant}$, Si, Ge, Te, Kr, Ar , Ne,…), quelques halogénures, des oxydes simples (BeO, MgO, Al_2O_3, SiO_2), mais également sur le benzène, CO_2, et N_2O.

[11] La résistance thermique associée à ce couplage augmente si le rapport de masse des atomes de la chaîne est supérieur à l'unité ceci du fait de la séparation progressive des branches acoustiques et optiques dans le diagramme de dispersion. Pour de grands rapports de masse, cette séparation est si grande que les interactions mettant en jeu ces deux familles de branches sont impossibles. Comme ces interactions sont à l'origine de la résistance thermique, celle-ci s'évanouit et l'écart entre le modèle et le comportement thermique réel du matériau s'amenuise.

covalence sur les matrices considérées n'est pas visible et quelques écarts importants dus à l'effet du rapport de masse sont flagrants (cas des grenats et des tungstates doubles).

Nous avons donc mis en lumière une relation simple entre la conductivité thermique et les propriétés structurales d'un matériau. Elle permet d'évaluer assez correctement les potentialités thermiques d'une matrice cristalline en l'absence de données expérimentales.

4.1.2.3 Influence d'une substitution ionique sur la conductivité thermique d'un cristal

On peut maintenant s'intéresser à l'influence du dopage à l'ytterbium sur les propriétés thermiques d'une matrice. Pour ce faire, nous allons adapter le modèle de P.G. Klemens discuté plus haut (paragraphe 4.1.1.4) en supposant la fréquence de coupure de l'ordre de $\omega_D \sim \pi v/a_o$. Cette hypothèse permet alors d'obtenir un résultat plus généralisable au sens où la connaissance des différents matériaux n'est pas requise. On obtient alors, d'après 4.35 :

$$\kappa = \frac{1}{\pi a}\sqrt{\frac{2k_B v \kappa_o}{\delta}}\,A\tan\left[\pi a\sqrt{\frac{\kappa_o \delta}{2k_B v}}\right] \qquad \textbf{éq. 4.43}$$

avec :

$$\delta = \sum_i c_i\left(\frac{M_i - M}{M}\right)^2 \quad , \quad M = \sum_i c_i \cdot M_i \quad \text{et} \quad a = 2\cdot\left[\frac{3}{4\pi}\frac{V_m}{Z\cdot N}\right]^{1/3}$$

On se sert ici de la distance moyenne a entre proches voisins utilisée dans l'annexe B. Il est alors remarquable que les seuls paramètres de ce modèle soient : la conductivité du cristal non dopé, et la vitesse du son dans le matériau. Ce dernier paramètre varie assez peu néanmoins d'une matrice à l'autre. On montre d'ailleurs que l'incertitude relative sur la conductivité est, au premier ordre (cas des faibles conductivités thermiques et des taux de substitution modérés) :

$$\frac{d\kappa}{\kappa} = \frac{1}{2}\frac{dv}{v} \qquad \textbf{éq. 4.44}$$

Cette incertitude devient donc faible pour des structures très compactes. Une connaissance précise de la vitesse du son dans les matériaux n'est donc pas requise et l'on peut se limiter à une valeur typique de 7000 m·s^{-1} (annexe B), comme on le verra dans les simulations suivantes. Dès lors, un seul paramètre ajustable détermine l'évolution de la conductivité thermique avec le dopage : κ_o.

Ainsi, lorsque le terme de l'arc tangente est suffisamment petit, l'influence de la substitution sur la conductivité est négligeable. Ces conditions sont réalisées pour de faibles taux de substitution, de faibles défauts de masse entre l'ion substitué et l'ytterbium et lorsque les structures cristallines sont relativement compactes.

Une confrontation de ce modèle avec des valeurs expérimentales de conductivité thermique mesurées dans le YAG :Yb^{3+} est donnée sur la **Figure 4. 3**. Cette figure réunit les mesures récentes de trois auteurs [24], [25], [26] ainsi que celles que nous avons réalisées dans le cadre de cette étude. Considérant une vitesse de propagation du son de 7000 m·s^{-1}, le meilleur ajustement aux points expérimentaux est effectivement obtenu pour une conductivité du cristal pur κ_o=10.7 W·m^{-1}·K^{-1}.

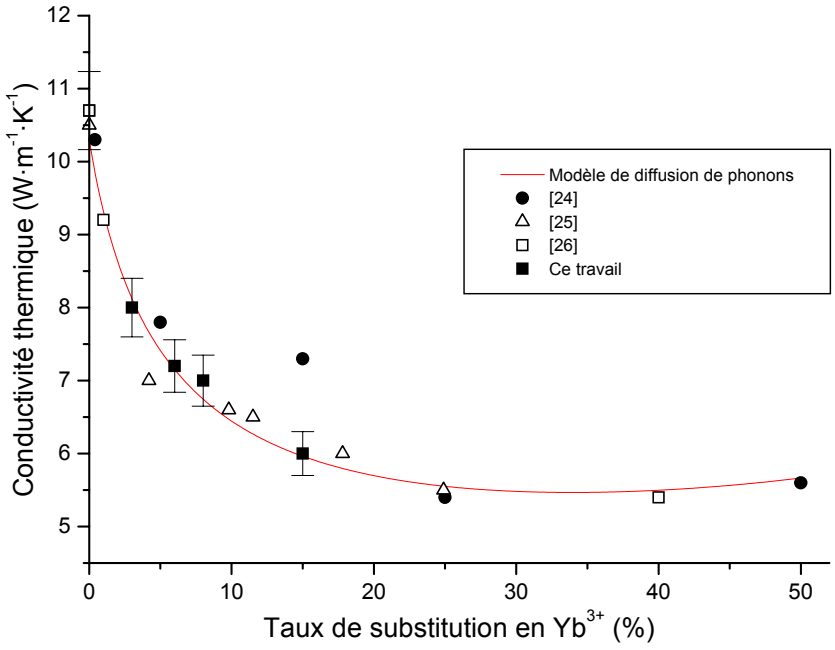


Figure 4. 3. Evolution de la conductivité thermique avec le taux de substitution en Yb^{3+} dans le YAG : Yb^{3+}.

On constate sur cet exemple que ce modèle, malgré sa simplicité, reproduit parfaitement le comportement de la conductivité du YAG en fonction du taux de substitution en ytterbium. On observe une décroissance rapide de la conductivité thermique due à la diffusion des phonons sur les sites substitués. Pour un taux de substitution important (>35%), la tendance s'inverse et la conductivité thermique remonte lentement vers celle du composé $Yb_3Al_5O_{12}$.

Forts de ces premiers résultats, nous avons procédé à des mesures de conductivité thermiques de cristaux dopés et non-dopés dans l'espoir de valider ces deux approches qui nous ont permis d'estimer la conductivité thermique d'un cristal non-dopé et l'évolution de cette grandeur avec une substitution cationique. Les matrices monocristallines étudiées sont :

- des grenats[12] :

$Y_3Al_5O_{12}$ (dopé à 0%, 3%, 6%, 8% et 15% en Yb^{3+}) et **$Gd_3Ga_5O_{12}$** (dopé à 0.1% en Ti^{3+} et 5.7% en Yb^{3+}),

- des vanadates :

YVO_4 (dopé à 0% et 1.5% en Nd^{3+}) et **$GdVO_4$** (dopé à 1.5% en Nd^{3+}),

- des silicates :

$Ca_2Al_2SiO_7$ (dopé à 0.5%, 3% et 10% en Yb^{3+}), **Y_2SiO_5** (dopé à 0% et 4.9% en Yb^{3+}), **Sc_2SiO_5** (dopé à 1% en Yb^{3+}), **$SrY_4(SiO_4)_3O$** (dopé à 0.05% et 5.5% en Yb^{3+}),

- des borates :

$Sr_3Y(BO_3)_3$ (dopé à 0% et 20% en Yb^{3+}), **$Sr_3Y_{0.85}Yb_{0.15}(BO_3)_3$** (dopé à 10%, 30% et 50% en Ca^{2+})

[12] C'est l'occasion pour moi de remercier ici **Alain Brenier** (LPCML, UCBL I) pour m'avoir aimablement fourni les cristaux de GGG dopés Ti^{3+} et Yb^{3+} ainsi que **Bernard Ferrand** (LETI-CENG) pour l'ensemble des cristaux de YAG, de YVO_4 et de $GdVO_4$.

La plupart de ces cristaux ont été élaborés par la méthode de Czochralski (YAG, GGG, YVO_4, $GdVO_4$, CAS, YSO, BOYS, BOYS :Ca), en revanche, le cristal de Sc_2SiO_5 a été obtenu par fusion du matériau dans un four à concentration de rayonnement.

Les mesures de diffusivité thermique de ces différents cristaux ont été réalisées au Laboratoire d'Optique Physique de L'ESPCI [13]. Nous allons dans ce qui suit décrire la méthode originale employée pour la détermination de cette propriété.

4.1.2.4 Mesures de conductivités thermiques d'oxydes cristallins à température ambiante

Principe

La méthode que nous avons utilisée est une technique photothermique reposant sur une mesure de la réflectance d'une surface chauffée[14]. De façon générale, une expérience de photothermie consiste à détecter les modifications optiques d'un milieu induites par un changement température. Ici, l'onde thermique est générée par absorption d'un faisceau laser focalisé en surface par un microscope et modulé en intensité. Comme le coefficient de réflexion de la surface de l'échantillon est une fonction de la température, on peut utiliser la mesure de l'intensité d'un faisceau sonde réfléchi en surface pour déterminer les paramètres du champ thermique.

L'exploration spatiale de la distribution de température induite par cette tache de focalisation modulée, permet à l'aide d'un modèle théorique, d'estimer la diffusivité et la conductivité thermique. Il a été montré [27] que dans certaines conditions expérimentales, il existe une relation assez simple entre le comportement de la phase ainsi que celui de l'amplitude de l'onde thermique générée par la source lumineuse et la diffusivité thermique (cf. encadré suivant).

Le montage expérimental utilisé est représenté sur la **Figure 4. 4**. Le faisceau d'un laser Ar^+ modulé par un modulateur acousto-optique est envoyé dans l'axe d'un microscope à l'aide d'un miroir dichroïque. En fonction de l'orientation du miroir dichroïque, il est focalisé sur la surface de l'échantillon à une distance variable de l'axe optique du microscope.

Le faisceau sonde est constitué par la lumière issue d'une diode laser. Il passe par un cube séparateur de polarisation et une lame quart d'onde avant d'atteindre la surface de l'échantillon. Ce montage permet de séparer le faisceau incident et le faisceau réfléchi dont les polarisations sont orthogonales. Le faisceau réfléchi est enfin recueilli sur une photodiode protégée par un filtre interférentiel à 670 nm.

L'échantillon repose sur une platine fixe. Le miroir dichroïque est monté sur un dispositif permettant son inclinaison dans les deux sens par des moteurs pas à pas micrométriques. Ce montage permet donc de balayer le faisceau du laser Ar^+ à la surface de l'échantillon, tout en gardant le faisceau sonde fixe. Cela permet alors de mesurer, pour une distance r donnée entre les taches de focalisation des deux faisceaux, l'amplitude A(r) du faisceau sonde réfléchi et son déphasage $\phi(r)$ par rapport à l'excitation.

[13] Je remercie tout particulièrement **Claude Boccara**, **Danièle Fournier** ainsi que **Jean-Paul Roger** du Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI (UPR 005) de m'avoir aimablement accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir initié à leur savoir-faire en matière de photothermie.

[14] D'autres méthodes sont possibles (effet mirage, thermographie infrarouge, méthode d'Angström,…) [27], [28].

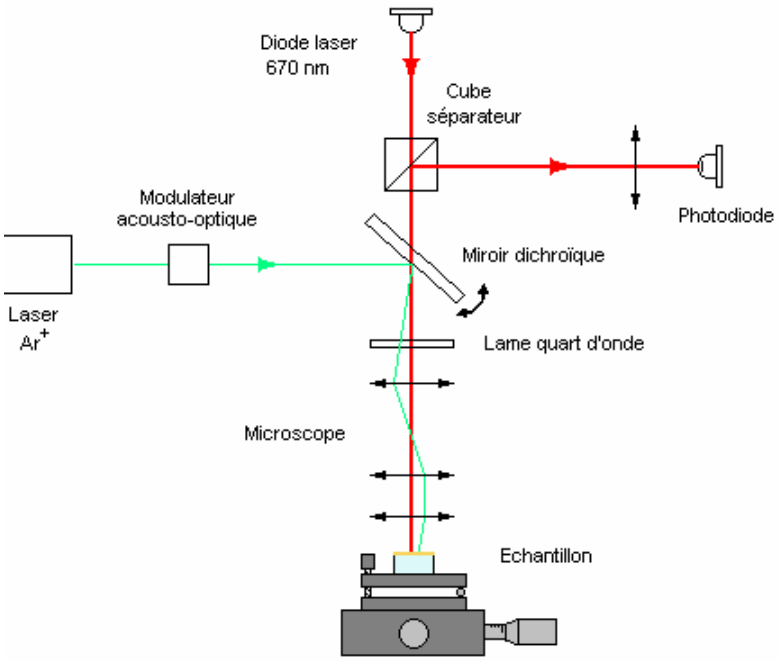


Figure 4. 4. Schéma du microscope à photoréflectance.

En prenant en compte les particularités du montage expérimental, une modélisation de l'évolution de l'amplitude A(r) et du déphasage $\phi(r)$ avec la distance d'excitation permet, par ajustement aux relevés expérimentaux de déterminer les caractéristiques thermiques de l'échantillon. Les profils théoriques des courbes A(r) et $\phi(r)$ sont représentés ci-dessous (**Figure 4. 5** et **Figure 4. 6**). La longueur de diffusion thermique μ définie par

$$\mu=\sqrt{\frac{2D}{\omega}} \qquad \textbf{éq. 4.45}$$

est assez bien illustrée sur ces figures. Cette longueur caractérise l'extension spatiale d'une onde thermique, dans un matériau de diffusivité D, autour du foyer où est créée cette excitation à la cadence ω.

Le montage expérimental utilisé repose donc, sur l'utilisation d'un laser de pompe à argon ionisé Ar^+ émettant à λ_p=514.5 nm et d'une diode laser stabilisée à λ_s=670 nm. Les échantillons étudiés étant transparents à ces longueurs d'ondes sont revêtus d'une couche d'or destinée à absorber le faisceau de pompe et à réfléchir le faisceau sonde. La nature de ce revêtement métallique est choisie afin que le coefficient d'absorption à λ_p et la variation du coefficient de réflexion en fonction de la température à λ_s soient optimaux.[15]. L'or a également l'avantage d'être noble, donc de garder une surface optique de bonne qualité. Il est cependant nécessaire de pallier la faible adhérence de l'or sur les surfaces cristallines (liaisons de Van der Waals) par une couche métallique intermédiaire de chrome ou de titane. Sans couche intermédiaire, des cloques se forment et viennent perturber le contact thermique avec le substrat. L'épaisseur de ce revêtement doit rester bien entendu suffisamment faible pour ne pas masquer les propriétés thermiques du cristal, mais suffisamment importante pour augmenter son seuil de dommage lors de l'exposition au faisceau de pompe. Typiquement, elle est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

[15] Même si le coefficient dR/dT est assez faible pour l'or, $dR/dT=0.22 \cdot 10^{-4}$ °C^{-1} à 670 nm, ce métal est relativement bien adapté aux longueurs d'onde des lasers utilisés ici.

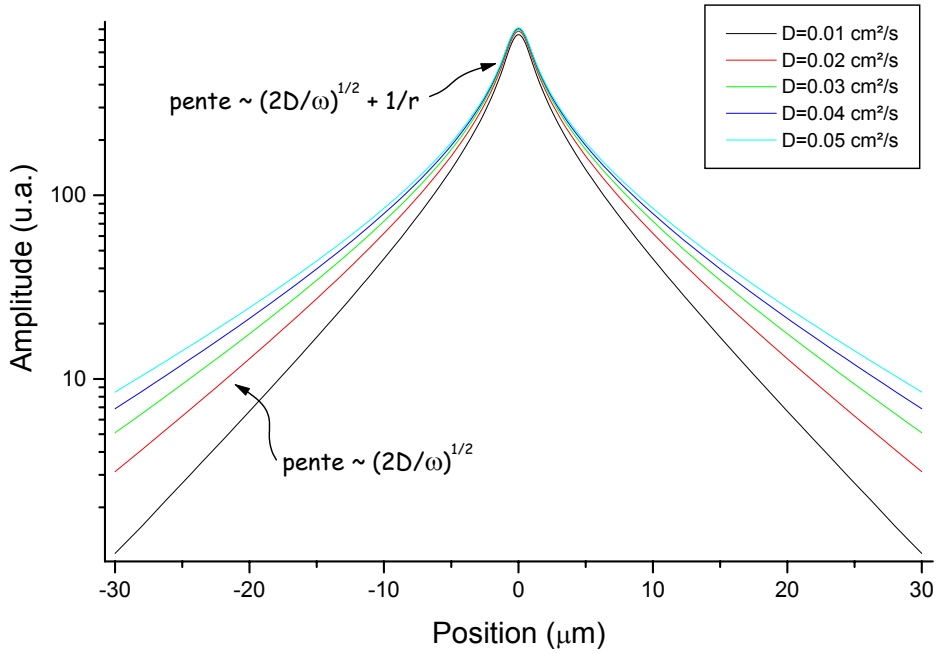


Figure 4. 5. Evolution théorique de l'amplitude du faisceau sonde réfléchi en fonction de la distance entre les faisceaux de pompe et de sonde. On a fait varier la valeur de la diffusivité thermique D de l'échantillon. La pente dépend de la longueur de diffusion et varie comme l'inverse de la distance r séparant les deux faisceaux. Cette dépendance devient négligeable loin de l'origine du graphique.

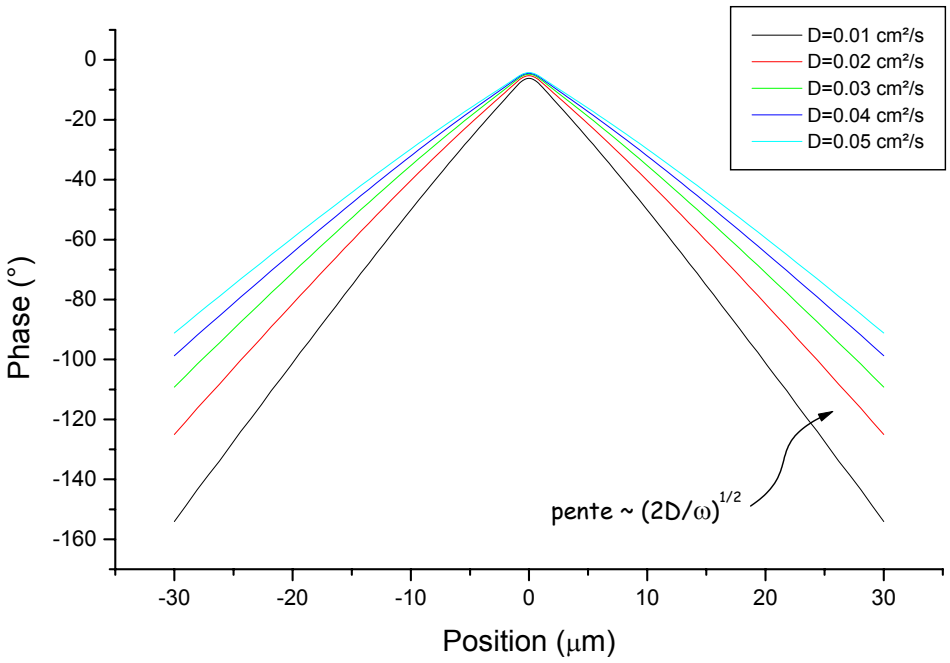


Figure 4. 6. Evolution théorique du déphasage du faisceau sonde réfléchi par rapport à l'excitation en fonction de la distance entre les faisceaux de pompe et de sonde.
On a fait varier la valeur de la diffusivité thermique D de l'échantillon.

Propriété des revêtements métalliques

Dans notre cas, nous avons fait déposer sur l'ensemble de nos échantillons monocristallins orientés et polis, une couche[16] de chrome puis d'or. Comme ce dépôt métallique est effectué simultanément sur tous les échantillons, nous le supposons homogène en épaisseur. Nous avons toutefois pris soin de vérifier cette hypothèse en les mesurant grâce à la technique de RBS (*Rutherford Back Scattering*)[17]. L'épaisseur de ces couches est uniforme d'un échantillon à l'autre et vaut 170 ± 4 nm pour l'or et 36 ± 2 nm pour le chrome. L'interface entre ces deux couches est bien nette (**Figure 4. 7**).

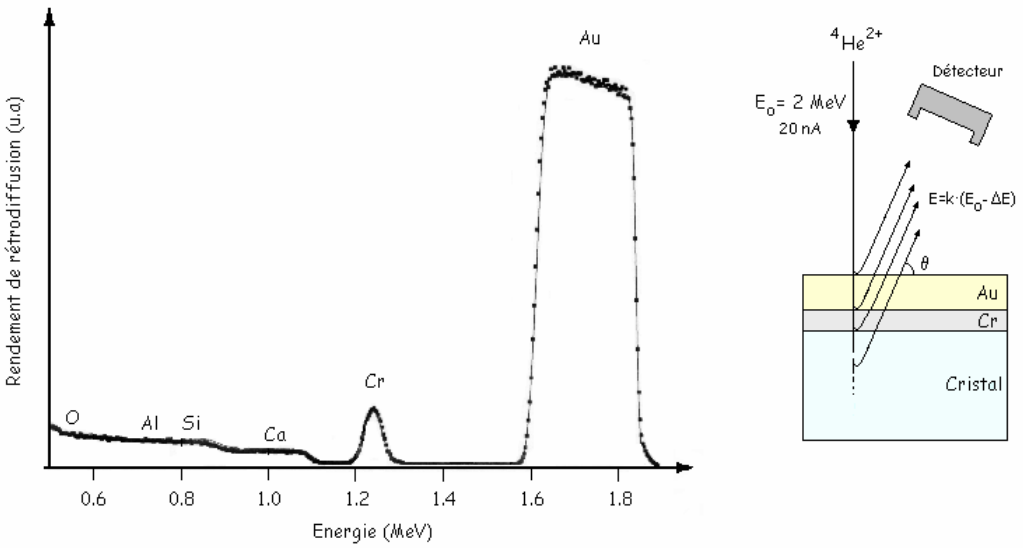


Figure 4. 7. Spectre RBS du revêtement métallique déposé sur un cristal de $Ca_2Al_2SiO_7$. Le spectre simulé en fonction de la nature des couches et du substrat est superposé aux points expérimentaux. Les épaisseurs des dépôts métalliques obtenues par cet ajustement aux données expérimentales sont de 170 ± 4 nm pour l'or et 36 ± 2 nm pour le chrome. A droite, le principe de cette mesure est représenté schématiquement : des particules α de grande énergie cinétique E_o entrent en collision avec les atomes de l'échantillon. On mesure le nombre et l'énergie des particules α rétrodiffusées dans une direction θ donnée. Le coefficient de rétrodiffusion k d'un atome cible est une fonction de θ et de la masse de cet atome. On tient compte également de la perte d'énergie ΔE des particules α induite par la traversée des couches atomiques supérieures lors du retour dans la direction du détecteur.

Avant de caractériser les propriétés thermiques des cristaux, nous avons dans un premier temps déterminé celles de la bicouche métallique. Cette caractérisation des propriétés thermiques de la bicouche métallique permet de diminuer le nombre de paramètres dans l'ajustement des données expérimentales au modèle théorique.

En restreignant la longueur de diffusion des ondes thermiques afin que leur propagation ne soit affectée que par la bicouche métallique, la méthode de microscopie par photoréflectance permet de mesurer ses caractéristiques thermiques. Puisque le carré de la longueur de diffusion est inversement proportionnel à la fréquence de modulation du faisceau générant l'onde thermique, cette détermination se fait à haute fréquence (100 kHz et 1 MHz)[18]. On trouve alors pour nos revêtements métalliques, une diffusivité de D_{rev}=104 ·10^{-6} m^2 ·s^{-1}.

[16] Par la société TOFICO.

[17] Je remercie ici **Olivier Pons Y Moll** d'avoir consacré son temps à la réalisation de ces mesures sur l'accélérateur du Laboratoire de Physique des Solides de Jussieu.

[18] Bien sûr, il devient de plus en plus difficile d'obtenir un signal mesurable à mesure que l'on s'éloigne du point de focalisation du laser Ar^+. La distance à partir de laquelle le bruit commence à couvrir le signal varie comme l'inverse de la racine carrée de la fréquence de modulation. Il est donc recommandé d'effectuer ces mesures à haute fréquence avec un pas d'échantillonnage assez fin. Nous avons pris 0.3 µm à 100 kHz et 0.1 µm à 1 MHz.

Cette valeur est en excellent accord avec les propriétés thermique équivalentes de cette bicouche métallique que l'on peut calculer en utilisant l'analogie des quadripôles thermiques (encadré).

	Chrome	Or
Epaisseur (nm)	36	170
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	94	315
Diffusivité thermique ($10^{-6}\ m^2 \cdot s^{-1}$)	30	120
Conductivité thermique équivalente ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	214	
Diffusivité thermique équivalente ($10^{-6}\ m^2 \cdot s^{-1}$)	103.7	

Tableau 4. 2. Propriétés des couches métalliques déposées sur les cristaux étudiés.

Résultats expérimentaux

En diminuant la fréquence de modulation (10 kHz) , l'onde thermique a le temps de se propager au delà de l'interface entre la couche métallique et le cristal. Les propriétés thermiques du cristal modifient donc en retour le champ de température en surface de l'échantillon. Les **Figure 4. 9** et **Figure 4. 10** présentent les relevés expérimentaux de l'amplitude et de la phase du faisceau sonde réfléchi (**Figure 4. 8**) à la surface d'un cristal d'orthosilicate de scandium dopé à l'ytterbium (Sc_2SiO_5 :Yb^{3+} 1 %) revêtu du traitement métallique décrit plus haut. Les courbes superposées à ces points expérimentaux ont été obtenues par ajustement de la diffusivité et de la conductivité thermique du monocristal à l'aide d'un programme développé au L.O.P.[19]. On notera sur cet exemple la qualité de cet ajustement. D'une manière générale, on constate sur les différents cristaux étudiés, qu'il est possible de déceler une variation inférieure à 10 % de l'un de ces paramètres, à condition que l'échantillonnage s'étende au-delà d'une distance pompe-sonde de 15 à 20 µm. Cela tient à l'important contraste thermique entre le revêtement métallique et la nature « quasi-isolante » de ces cristaux.

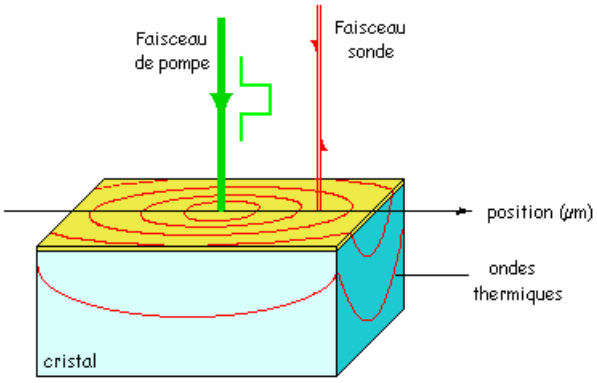


Figure 4. 8. Position relative des faisceaux sonde et de pompe à la surface d'un échantillon.

[19] Il existe en réalité un autre paramètre d'affinement qui est la taille r_g des taches de focalisation des faisceaux de pompe et de sonde. Son influence est cependant assez faible et reste limitée au voisinage de l'origine, là où les deux faisceaux se recouvrent.

Propagation de la chaleur dans les milieux

Le transport de la chaleur dans un solide obéit, comme on le sait, à la première loi de Fourier. Celle ci définit, par l'intermédiaire du tenseur de conductivité thermique κ, une relation linéaire entre le flux d'énergie thermique et le gradient de température. La conservation locale de l'énergie, combinée à cette première relation, permet alors d'écrire une équation d'évolution spatiale et temporelle de la température T (seconde loi de Fourier) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\kappa}{\rho C}\nabla^2 T = \frac{H}{\rho C} \qquad \textbf{éq. 4.46}$$

Dans cette équation de diffusion, ρC et H désignent respectivement la capacité thermique volumique et la distribution des sources et des puits de chaleur dans le milieu. La quantité $D=\kappa/\rho C$ définit le tenseur de diffusivité thermique. La résolution générale de cette équation aux dérivées partielles est relativement complexe et ne conduit que rarement à des expressions analytiques du champ de température. Pourtant, dans le cas d'un milieu isotrope, homogène, chauffé en surface de manière périodique à la pulsation ω, l'équation de la chaleur admet des solutions simples dans l'espace de Fourier :

$$T(z,\omega)=T_1\ e^{-\sigma z}+T_2\ e^{+\sigma z} \qquad \textbf{éq. 4.47}$$

où T_1 et T_2 sont des constantes dépendant des conditions aux limites et σ est la constante complexe de propagation appelée nombre d'onde thermique :

$$\sigma=\sqrt{\frac{\omega}{2D}}(1+i) \qquad \textbf{éq. 4.48}$$

D'après la forme des solutions $T(z,\omega)$, on remarque que ces conditions particulières d'excitation thermique génèrent dans le milieu des ondes thermiques de longueur d'onde $\lambda=2\pi(2D/\omega)^{1/2}$. Ces ondes s'atténuent sur une profondeur de pénétration $\mu=(2D/\omega)^{1/2}$ pour laquelle $T(z+\mu,\omega)= e^{-1}\cdot T(z,\omega)$. On note en effet l'égalité des parties réelle et imaginaire du nombre d'onde thermique. Ce résultat est la conséquence de l'apparition de dérivées premières par rapport au temps dans l'équation de Fourier, traduisant l'atténuation des ondes thermiques dans tout milieu matériel (l'équation n'est alors plus invariante pour l'inversion temporelle $t \rightarrow -t$: l'énergie n'est pas une grandeur conservative).
Il est intéressant de remarquer que la description d'une onde harmonique se propageant avec dissipation d'énergie dans un milieu est analogue au calcul des pertes d'une ligne bifilaire (équation des télégraphistes) en « théorie des lignes ». Dans les deux cas, un potentiel scalaire (la température et la tension électrique) sont reliées à un flux cherchant à compenser tout gradient spatial de potentiel en déplaçant les phonons ou les porteurs de charge (flux de chaleur ou intensité électrique). Pour une onde plane, le quotient de chacune de ces deux grandeurs est une constante qui ne dépend que des propriétés physiques du milieu et de la fréquence : c'est l'impédance caractéristique. On montre facilement que l'impédance thermique caractéristique d'un milieu vaut $Z=T(z,\omega)/q(z,\omega)=1/\kappa\sigma$.

Les avantages de cette analogie ne s'arrêtent pas à ces considérations formelles. Elle simplifie notablement le calcul, dans les milieux stratifiés, des facteurs de réflexion et de transmission des ondes thermiques en régime transitoire, et conduit à la notion d'adaptation d'impédance thermique. Au delà des aspects techniques liés à la mesure des propriétés thermiques par photoréflectance sur des échantillons mauvais conducteurs de la chaleur revêtus d'une couche d'or, cette considération s'avèrerait fondamentale dans l'optimisation des performances de cristaux assemblés par diffusion utilisés en régime impulsionnel.
Il est possible, dans le cas de milieux multicouches, d'exprimer le flux de chaleur q et la température T en tout point d'abscisse z de la même façon que l'on calculerait le courant et la tension en tout point d'une ligne, en introduisant la notion de quadripôle thermique et de matrice des impédances M (ou celles des admittances $Y=M^{-1}$).

$$\begin{aligned} T(z) &= Z_{11}\cdot q(z)+Z_{12}\cdot q(z+e) \\ T(z+e) &= Z_{21}\cdot q(z)+Z_{22}\cdot q(z+e) \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} T(z) \\ T(z+e) \end{pmatrix} = M\cdot\begin{pmatrix} q(z) \\ q(z+e) \end{pmatrix} \qquad \textbf{éq. 4.49}$$

Le calcul matriciel est particulièrement efficace dans le traitement des enchaînements de quadripôles. Dans ce cas, on préfère cependant la matrice chaîne A qui relie les grandeurs d'entrée et de sortie d'un milieu d'épaisseur e :

$$\begin{pmatrix} T(z) \\ q(z) \end{pmatrix} = A\cdot\begin{pmatrix} T(z+e) \\ q(z+e) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad A=\begin{pmatrix} \cosh(e\sigma) & Z\cdot\sinh(e\sigma) \\ \dfrac{\sinh(e\sigma)}{Z} & \cosh(e\sigma) \end{pmatrix} \qquad \textbf{éq. 4.50}$$

Par une relation de récurrence immédiate, on montre que la matrice chaîne A_m d'une superposition de couches est le produit des matrices chaînes A_k de chacune de ces couches. Ainsi, connaissant les propriétés thermiques de l'or et du chrome massifs et l'épaisseur de chacune des couches, on en déduit les matrices chaînes individuelles des deux dépôts métalliques A_{Au}, A_{Cr} puis la matrice chaîne $A_{bicouche} = A_{Au}\cdot A_{Cr}$ de laquelle on tire la capacité calorifique et la conductivité thermique équivalente du revêtement total.

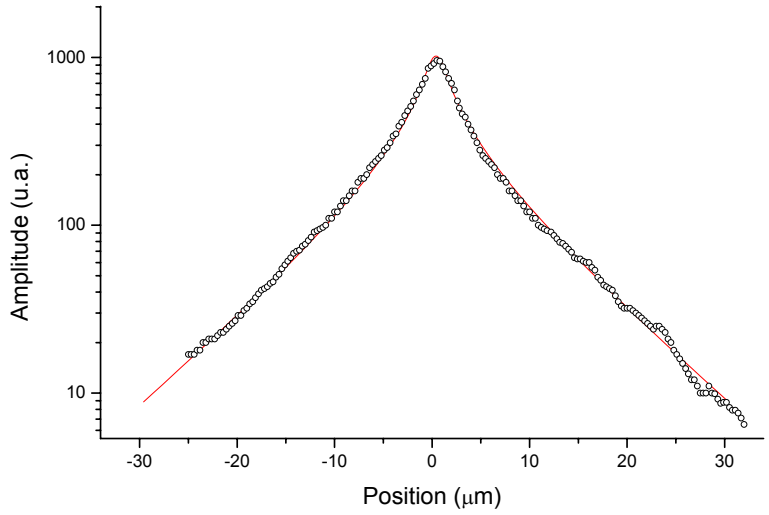


Figure 4. 9. Evolution expérimentale de l'amplitude du faisceau sonde réfléchi par une surface métallique déposée en surface d'un cristal de Sc_2SiO_5 :Yb^{3+} 1 %, en fonction de la distance entre les faisceaux de pompe et de sonde. L'évolution théorique obtenue par ajustement est superposée en trait plein.

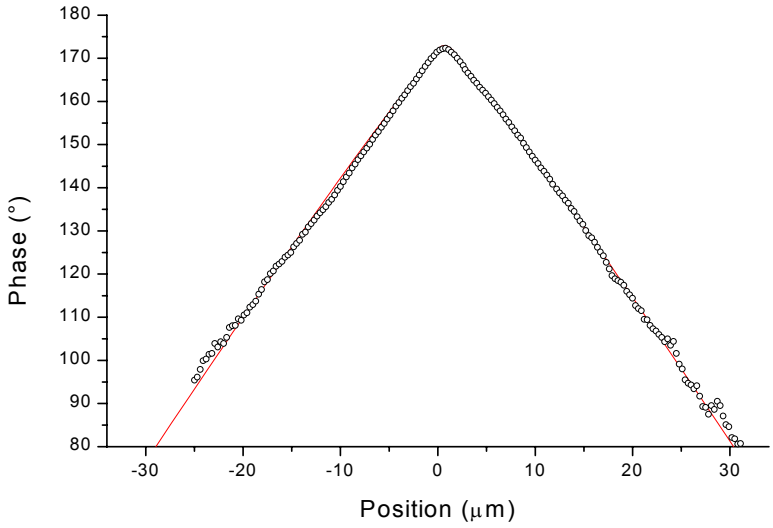


Figure 4. 10. Evolution expérimentale de la phase du faisceau sonde réfléchi par une surface métallique déposée en surface d'un cristal de Sc_2SiO_5 :Yb^{3+} 1 %, en fonction de la distance entre les faisceaux de pompe et de sonde. L'évolution théorique obtenue par ajustement est superposée en trait plein.

Les **Figure 4. 11** présentent les valeurs de conductivité thermiques déduites des ajustements précédents pour l'ensemble des cristaux étudiés. Nous avons regroupé les composés isomorphes sur la même figure afin de visualiser l'effet de la masse molaire sur la conductivité des cristaux non-dopés et celui du taux de substitution en « impuretés » (Yb^{3+}, Nd^{3+} ou Ca^{3+}). Dans tous les cas, nous avons reporté les courbes théoriques simulant l'évolution de la conductivité thermique avec le dopage. On rappelle que le seul paramètre ajustable de ces courbes, est la conductivité du composé non-dopé. Les données structurales de chaque matériau et la nature du dopant sont fixées.

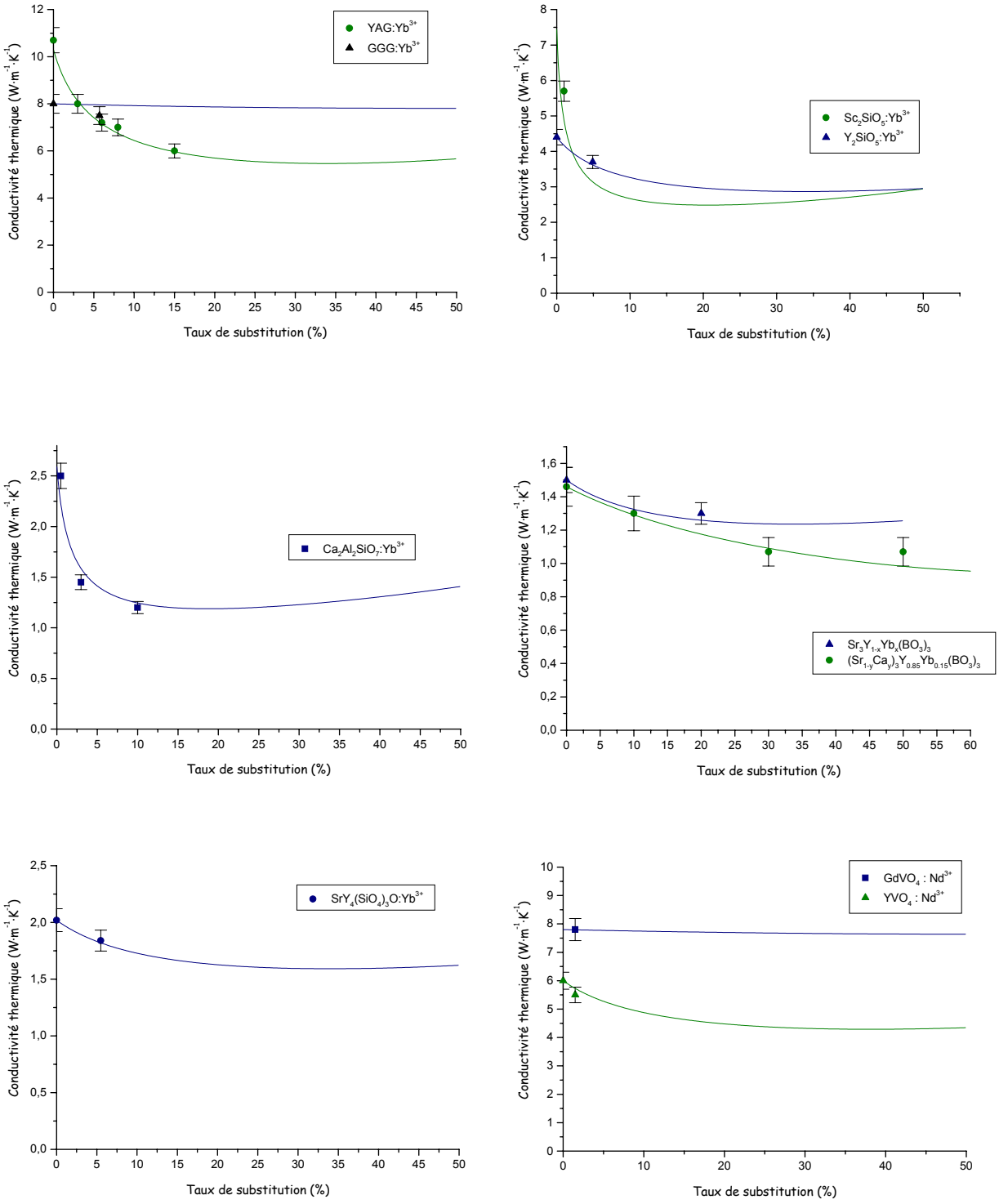


Figure 4. 11. Evolution de la conductivité thermique avec le taux de substitution en impuretés (Yb^{3+}, Nd^{3+} et Ca^{2+}).

Pour les cristaux de YAG, de CAS, et de YSO, les conductivités thermiques des composés non-dopés sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature (annexe A). Pour le GGG ainsi que pour le vanadate $GdVO_4$, on trouve une valeur moins élevée que celle annoncée dans [14] et [29]. En cela, nos résultats sont assez conformes au modèle discuté au paragraphe 4.1.2.2. Pour YVO_4, nous mesurons une conductivité thermique sensiblement

supérieure à celle donnée dans la littérature (5.1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [29]). La référence en question ne donne toutefois pas d'information sur le dopage éventuel de l'échantillon utilisé pour la réalisation de cette mesure.

Par ailleurs, les valeurs des capacités thermiques déduites de nos mesures de conductivités et de diffusivités thermiques sont en très bon accord avec l'estimation de cette grandeur par la relation de Neumann-Kopp (cf. [1] annexe B) (**Tableau 4. 3**).

	Diffusivité thermique (10^{-6} $m^2 \cdot s^{-1}$)	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Capacité thermique ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	Capacité thermique Neumann-Kopp ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
YAG	3.8	**10.7**	368	364
GGG	2.8	**8.0**	408	410
YSO	2.0	**4.4**	143	153
SSO	2.0	**5.7**	161	149
YVO_4	2.6	**6.0**	111	118
$GdVO_4$	3.7	**7.8**	107	118
BOYS	0.68	**1.5**	276	281
CaBOYS	0.5	**1.2**	298	281
SYS	0.8	**2.0**	408	394
CAS	1.1	**2.5**	197	211

Tableau 4. 3. Résultats expérimentaux des mesures de conductivité thermiques dans différents oxydes cristallins. Comparaison de la capacité thermique expérimentale avec celle estimée à partir de la relation de Neumann-Kopp.

Concernant l'évolution de la conductivité avec le taux de substitution en impuretés, le modèle utilisé ici semble tout à fait adapté pour expliquer les tendances observées sur les différents échantillons. Comme attendu, on constate que les composés à base de gadolinium (GGG, $GdVO_4$) sont moins affectés par une substitution à l'Yb^{3+} (ou au Nd^{3+}) et que ne le sont les composés à base d'yttrium ou de scandium.

Plutôt que de comparer l'influence du taux de substitution en Yb^{3+} sur la conductivité thermique des matrices laser, nous préférons, pour rendre les choses relativement comparables du point de vue des propriétés optiques, considérer l'évolution de la conductivité avec le coefficient d'absorption linéique correspondant à la transition fondamentale au voisinage de 980 nm (**Figure 4. 12**).

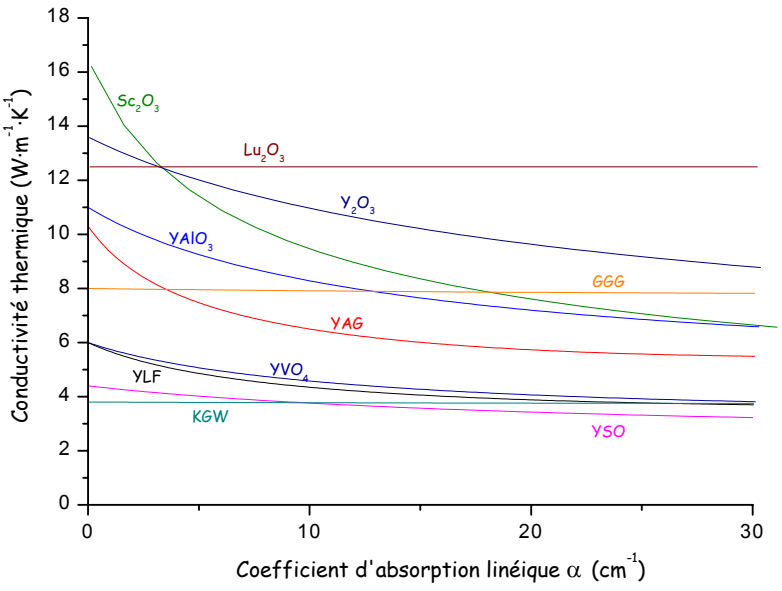


Figure 4. 12. Evolution de la conductivité thermique avec le coefficient d'absorption linéique α au voisinage de 980 nm dans des matériaux dopés à l'Yb^{3+} (On suppose la raie d'absorption infiniment fine pour ne pas avoir à tenir compte du recouvrement spectral avec la diode laser de pompage).

Il apparaît alors clairement que pour des coefficients d'absorption linéiques classiques (α~10 cm^{-1}), les sesquioxydes de terre rare (Sc_2O_3, Y_2O_3, Lu_2O_3), le grenat GGG et la pérovskite $YAlO_3$ offrent de meilleures performances thermiques que le YAG.

4.2 Rigidité, expansion thermique et dureté

Nous avons vu au chapitre 1 l'importance des propriétés mécaniques dans l'évaluation du seuil de dommage d'un matériau laser soumis à une charge thermique stationnaire. Outre la conductivité thermique κ que nous venons d'étudier, nous avons également fait intervenir quatre autres grandeurs : le module d'Young E, le coefficient de Poisson[20] ν, le coefficient de dilatation thermique α et le module de résistance à la fracture K_c. Nous allons voir qu'il est également possible de relier de manière semi-quantitative certains de ces termes à la structure des matériaux.

4.2.1 Origine de la rigidité

Au voisinage d'un atome, le potentiel d'interaction prend la forme d'un puits plus ou moins évasé et profond sous l'effet de deux termes antagonistes : un potentiel attractif déterminé par la nature de la liaison chimique et un potentiel répulsif de plus courte portée, induit par la répulsion coulombienne[21] (**Figure 4. 13**).

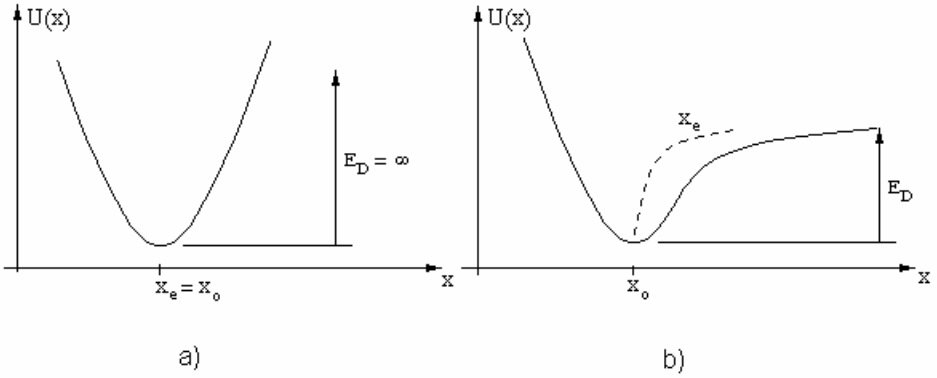


Figure 4. 13. Evolution du potentiel au voisinage d'un atome.
a) Potentiel harmonique, b) Potentiel de Morse (anharmonique).
Sur la figure b, on a repéré la position d'équilibre x_e pour chaque énergie U de la liaison chimique.

Quelle que soit la nature véritable de la liaison chimique, on peut développer le potentiel au voisinage de l'origine suivant les puissances croissantes de l'écart à la position d'équilibre $r\text{-}r_o$ [22] :

$$U(r) = U(r_o) + a \cdot (r\text{-}r_o)^2 + b \cdot (r\text{-}r_o)^3 + c \cdot (r\text{-}r_o)^4 + \ldots \quad \textbf{éq. 4.51}$$

Dans cette relation, le terme quadratique est le terme harmonique, le terme cubique caractérise l'asymétrie dans la répulsion mutuelle entre les atomes et le terme à la puissance quatrième permet d'amortir les grandes amplitudes de vibration des atomes. En se limitant au second ordre, ce développement en série permet d'exprimer la force de rappel de la liaison selon :

$$F = \left.\frac{d^2U}{dr^2}\right|_{r=r_o} \cdot (r - r_o) \qquad \textbf{éq. 4.52}$$

Comparant cette relation à celle de Hooke, on en déduit que le module d'Young est proportionnel à l'inverse du rayon de courbure de la courbe de potentiel. Un matériau est donc d'autant plus rigide que son puits de

[20] Si R et L désignent le rayon et la hauteur d'un cylindre s'allongeant de ΔL et s'amincissant de ΔR sous une contrainte, on définit le coefficient de Poisson σ par le rapport : $\sigma = -(\Delta R/R)/(\Delta L/L)$. Pour un liquide incompressible par exemple $\Delta V/V=0$. Or $V=2\pi R^2 L$, donc $\Delta V/V = 2 \cdot \Delta R/R + \Delta L/L = 0$ de sorte que $\sigma = 1/2$ (C'est la raison pour laquelle les ondes acoustiques transverses ne se propagent pas dans un fluide incompressible). Pour les solides, $\sigma \sim 1/4$ et varie légèrement avec le volume spécifique. Ainsi, lorsque le solide se dilate avec la température, les distances interatomiques augmentent et la structure cristalline devient plus lâche i.e. plus « fluide » en quelque sorte. On observe donc une augmentation du coefficient de Poisson qui tend à la limite vers 1/2. On constate d'une manière générale que le coefficient de Poisson des cristaux réfractaires est voisin de 0.25 ± 0.04. C'est pourquoi nous n'avons pas cherché ici à relier plus finement cette grandeur aux propriétés structurales des matériaux.

[21] On modélise par exemple un potentiel ionique par une expression du type : $U(r) = a \cdot e^{b(1-r)} - c/r$, alors qu'un potentiel relatif à une liaison covalente s'écrit plutôt : $U(r) = a \cdot (a/r\text{-}c) \cdot e^{b(1-r)}$.

[22] Bien entendu, le terme linéaire est nul puisque la force de rappel s'annule en $r=r_o$.

potentiel est « pointu ». Nous proposons cependant d'aller un peu au delà de cette analyse qualitative, en reprenant le formalisme simplifié introduit aux paragraphes précédents.

La rigidité d'un matériau est en effet liée à la raideur moyenne des liaisons du solide. D'après l'hypothèse de Lindemann, l'énergie de liaison est de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique à la température de fusion[23]. On en déduit que la raideur moyenne est sensiblement égale à :

$$k = \frac{6 k_B T_f}{a_\partial^2 \varepsilon^2} \qquad \textbf{éq. 4.53}$$

et le module d'Young varie selon[24] :

$$E \propto \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot T_f \cdot \rho^{1/3} \cdot n^{1/3} \cdot M^{-1/3} \qquad \textbf{éq. 4.54}$$

La **Figure 4. 14** montre que cette dépendance est assez bien vérifiée sur l'ensemble des matériaux iono-covalents étudiés dans ce travail.

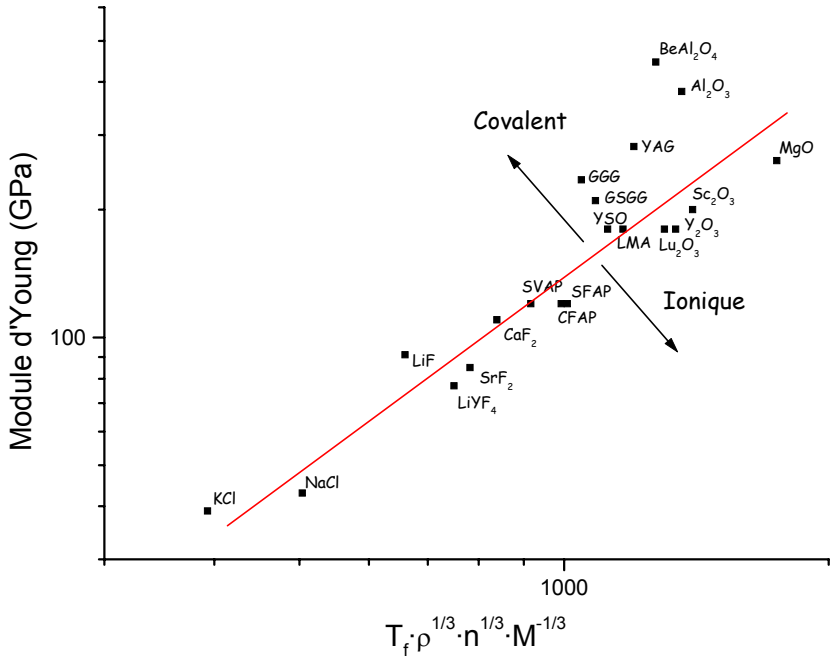


Figure 4. 14. Relation entre le module d'Young E et le paramètre de rigidité $T_f \cdot \rho^{1/3} \cdot n^{1/3} \cdot M^{-1/3}$ pour différents matériaux.

Un matériau a donc un module élastique d'autant plus faible qu'il est ionique, que sa température de fusion et sa densité sont basses, qu'il contient relativement peu d'atomes par motif formulaire et que sa masse molaire est grande.

4.2.2 Origine de l'expansion thermique

La présence de termes anharmoniques dans l'énergie potentielle d'un solide se traduit par une expansion thermique des distances interatomiques. La **Figure 4. 13** montre que pour une énergie $U=E_D$, l'asymétrie du potentiel conduit à une dissociation de la liaison. Le déplacement moyen $\langle r \rangle$ à une température T est alors :

[23] Il serait plus juste de considérer ici la température de sublimation du matériau. Hélas, cette donnée n'est pas d'un accès facile pour les matériaux réfractaires étudiés ici.
[24] Il s'agit du module d'Young par unité de surface sous contrainte.

$$\langle r\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} r\cdot e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}\,dr}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}\,dr} \qquad \textbf{éq. 4.55}$$

Cette relation peut se linéariser pour de faibles coefficients anharmoniques, de sorte que : $\langle x\rangle = \frac{3k_B T\cdot b}{4a^2}$ **éq. 4.56**.

Pour notre démarche, il est plus intéressant d'utiliser une relation établie par Krikorian [31] pour mettre en lumière une relation structure-propriétés :

$$\frac{V-V_o}{V_f-V_o} = \left(\frac{T}{T_f}\right)^n \qquad \textbf{éq. 4.57}$$

où V_o , V et V_f sont les volumes molaires à T=0 K, à la température T et à la température de fusion T_f. L'exposant n est un paramètre ajustable caractéristique de l'évasement du puits de potentiel atomique : il est d'autant plus faible que le matériau est covalent. Krikorian donne l'encadrement : 1.3<n<1.5. Adaptant alors cette étude à nos préoccupations, on peut exprimer le coefficient d'expansion volumique à l'aide de la relation précédente. On trouve :

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{n}{T^n + \frac{V_o}{V_f - V_o}T_f^n}T^{n-1} \qquad \textbf{éq. 4.58}$$

et, utilisant une nouvelle fois l'hypothèse de Lindemann sous la forme $\varepsilon^3 \cdot Vo = V_f$, on obtient une fonction homographique reliant explicitement le coefficient d'expansion volumique α_V et la température de fusion T_f :

$$\alpha_V = \frac{n\cdot T^{n-1}}{T^n + \frac{1}{\varepsilon^3 - 1}T_f^n} \qquad \textbf{éq. 4.59}$$

La **Figure 4. 15** illustre remarquablement ce comportement sur le composé $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ (GdCOB). La température de fusion de ce matériau est de 1480°C, de sorte que nous obtenons comme paramètres d'ajustement n=1.46 et ε=1.019. Ces deux valeurs modérément faibles sont caractéristiques d'un composé iono-covalent.

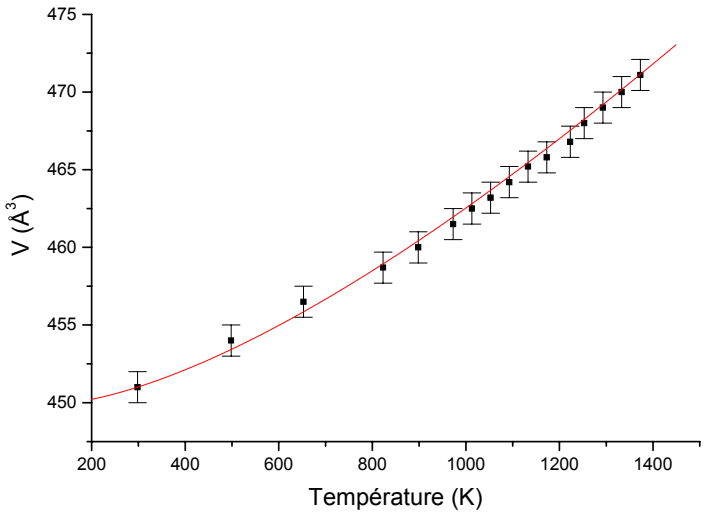


Figure 4. 15. Evolution du volume de la maille cristalline du GdCOB avec la température.
Le meilleur ajustement aux données expérimentales est obtenu pour n=1.46 et ε=1.019.
Données expérimentales d'après [32].

Par ailleurs, cette relation s'ajuste assez bien sur un grand nombre de données expérimentales comme l'illustre la **Figure 4. 16**.

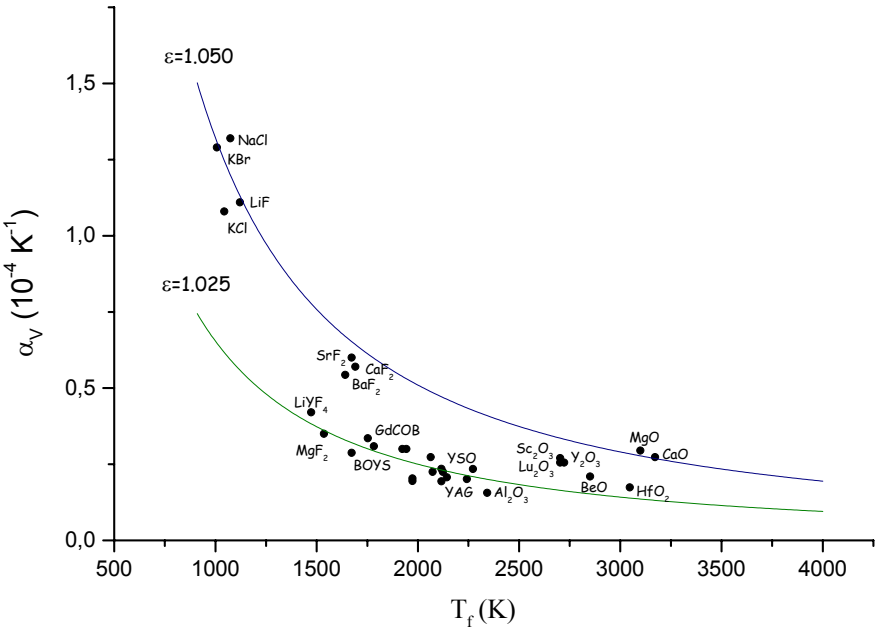


Figure 4. 16. Evolution du coefficient d'expansion thermique avec la température de fusion pour différents matériaux cristallins. On a pris pour les deux ajustements n=1.4.

Cette étude montre (Figure 4. 16) que l'influence de la température de fusion sur le coefficient d'expansion volumique s'amenuise au delà de 2000°C environ. L'effet de la covalence sur α_V est à peu près identique sur toute la gamme de température.

Enfin, il est important de noter que le modèle proposé ne prend pas en compte les réarrangements microscopiques internes de la structure cristalline qui sont parfois à l'origine de coefficients d'expansion nuls voire négatifs ($HfTiO_4$, Sc_2WO_6,…).

4.2.3 Origine de la ténacité

La dureté d'un solide est une propriété relativement complexe. Dans le chapitre 3, nous avons décrit une méthode de mesure de la dureté d'un matériau fragile par indentation de sa surface (méthode de Knoop). Le travail mécanique associé à cette déformation de surface se décompose suivant quatre termes : une déformation élastique, une déformation plastique, un terme de propagation de fractures et un terme de création de surface. D'après P.S. Kilsy [33], la dureté d'un matériau peut s'écrire :

$$H = k_1\sqrt{\frac{E\gamma}{a_o}} + k_2\frac{Gb}{a} + k_3\sqrt{\frac{2E\gamma}{L}} + k_4\gamma \qquad \textbf{éq. 4.60}$$

où E est le module d'Young, γ la tension de surface du solide, b est la norme du vecteur de Burgers, a_o et a sont respectivement les distances interatomique et inter-réticulaire, L est la distance critique de Griffith, et les k_i des constantes de proportionnalité.

Intéressons nous au troisième terme de cette dernière relation puisqu'il exprime la relation de Griffith de manière assez explicite (éq. 2.16 Chapitre 2). Il est possible de montrer que E et γ sont proportionnels [34] de sorte que le produit $E\gamma$ est proportionnel à E^2 et le sortir de la racine carrée du terme considéré. Comparant alors à l'expression de Griffith, on trouve que la constante de résistance à la fracture K_C est simplement proportionnelle au

module d'Young. Notre déduction se vérifie remarquablement bien sur la **Figure 4. 17** sur laquelle nous avons porté les données expérimentales de la littérature K_C en fonction de E.

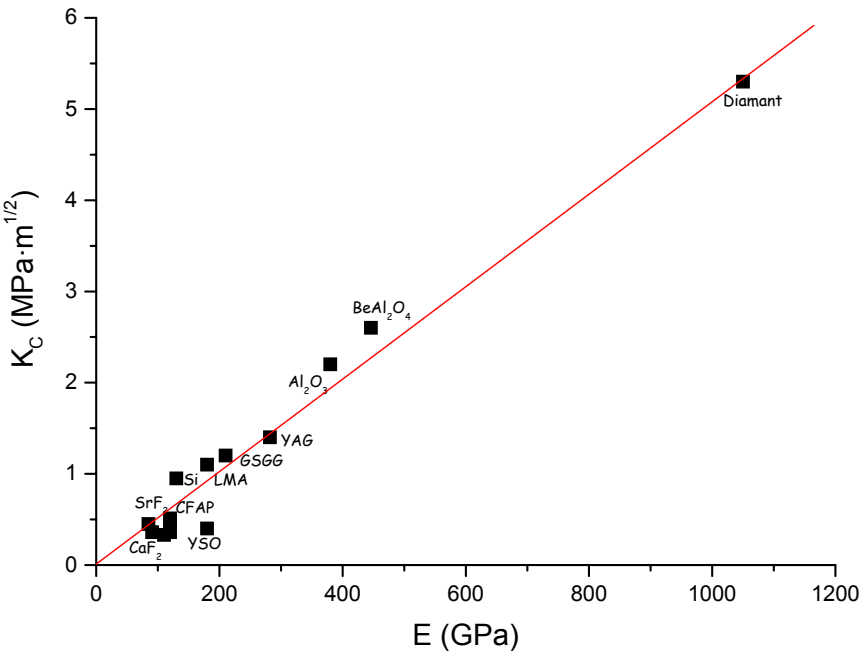


Figure 4. 17. Evolution du coefficient de résistance à la fracture K_C avec le module d'Young E.

Ce dernier résultat est intéressant à plus d'un titre puisqu'en plus du caractère prédictif de cette corrélation, on constate que le paramètre thermomécanique R'_T (défini au début de ce chapitre p 112) varie simplement comme l'inverse du coefficient de distorsion thermique en régime stationnaire δ_T [25] :

$$R'_T \propto \delta_T^{-1} \quad \text{et} \quad \delta_T = \frac{\alpha}{\kappa} \qquad \textbf{éq. 4.61}$$

La résistance aux chocs thermiques d'un matériau est simplement définie par δ_T^{-1}. Le **Tableau 4.4** donne quelques exemples de valeurs de ce paramètre δ_T pour trois matériaux cristallins et deux matériaux vitreux (verres BK-7 et Zérodur). Il donne également une vérification du résultat précédent par la constance du produit des coefficients $\delta_T \cdot R'_T$.

	Al_2O_3	YAG	Lu_2O_3	Zérodur	BK-7
α (10^{-6} K^{-1})	7.1	7.5	8.0	0.02	7.1
κ (W m^{-1} K^{-1})	26	11	12.2	1.64	1.12
α/κ (10^{-6} m W^{-1})	0.27	0.68	0.66	0.01	6.34
δ_T^{-1} (10^6 W m^{-1})	3.7	1.5	1.5	100	0.2
R'_T (W $m^{-1/2}$)	17	7.25	6.4	410	0.9
$\delta_T \cdot R'_T$ (10^{-6} $m^{1/2}$)	4.6	4.8	4.3	4.1	4.5

Tableau 4. 4. Comparaison du paramètre thermomécanique R'_T et du coefficient de distorsion thermique δ_T de quelques matériaux laser.

[25] On définit aussi la distorsion thermique en régime transitoire par le rapport α/D où D est la diffusivité thermique du matériau.

On s'aperçoit qu'il existe des matériaux vitreux dont les performances thermomécaniques semblent dépasser celles des matériaux cristallins (Zérodur). Toutefois, il ne faut pas en conclure prématurément que les verres dopés sont de meilleurs candidats que les cristaux dopés pour des applications de puissance. En effet, il est intéressant de constater expérimentalement que sous forte puissance, les verres ont tendance à fondre localement plutôt que rompre sous l'effet d'une charge thermique trop importante. Dans des matériaux à points de fusion relativement faibles (≤1000°C) et à faibles conductivités thermiques, la chaleur accumulée dans la zone de pompage n'est pas suffisamment évacuée par le solide. Cela favorise l'activation des phonons, la diminution de la conductivité thermique (elle décroît avec la température) participant ainsi à dégrader le fonctionnement laser jusqu'à atteindre le seuil de dommage.

4.3 Propriétés optiques des matrices laser solides

Intéressons nous maintenant aux propriétés optiques des matrices cristallines. Nous cherchons à minimiser l'influence de la température sur ces propriétés afin que les performances des cristaux laser soient affectées le moins possible par le dépôt de chaleur. De manière générale, ce couplage thermo-optique est essentiellement induit par quatre grandeurs : l'indice de réfraction du cristal, sa variation avec la température, son coefficient d'expansion thermique et sa polarisabilité.

4.3.1 Indice de réfraction d'une matrice cristalline

En 1864, Gladstone et Dale [35] ont montré qu'il est possible d'associer à un milieu liquide d'indice n et de densité ρ, une grandeur, appelée indice de réfraction spécifique, définie par $K_{GD}=(n-1)/\rho$. L'intérêt de cette définition, à l'origine empirique, réside dans ses propriétés de linéarité : l'indice de réfraction spécifique d'un mélange de liquides est la somme des indices de réfraction spécifiques pondérés des fractions massiques des liquides qui le composent[26]. Une description simplifiée de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu matériel représenté par un ensemble d'oscillateurs harmoniques électroniques permet de donner un fondement physique à cette propriété [36]. On obtient alors, d'après ce modèle, que l'indice de réfraction vérifie :

$$n-1=\frac{Nq_e^2}{2\varepsilon_o m\left(\omega_0^2-\omega^2\right)} \qquad \textbf{éq. 4.62}$$

où N est le nombre d'électrons par unité de volume. L'indice spécifique défini par Gladstone et Dale est donc proportionnel à N, à condition d'être suffisamment loin de la fréquence de résonance électronique.

Quelque temps après, ce modèle très simple a été appliqué avec succès aux diélectriques solides. Dans le cas de solides anisotropes, on considère alors la valeur moyenne de l'indice. Les indices de réfraction spécifique K_{GD} d'un grand nombre de minéraux naturels ont ainsi été déterminés dans le visible à 589 nm (doublet jaune du sodium). Larsen et Berman [37] ont alors vérifié la validité de la règle d'additivité des indices spécifiques dans le cas des solides à l'aide de la relation :

$$K_{GD}=\sum_i p_i K_{GD,i} \qquad \textbf{éq. 4.63}$$

Les coefficients p_i représentent les fractions massiques des différents oxydes constitutifs et $K_{GD,\,i}$ leurs indices de réfraction spécifiques.

Ces études ont permis de révéler, de façon assez phénoménologique, la relation entre l'indice de réfraction spécifique et la nature des liaisons chimiques, la valence et la coordinence des espèces présentes dans le solide (**Figure 4. 18**). Il est notamment apparu que lorsque le rayon d'un cation augmente, sa coordinence croît, la liaison devient alors plus ionique, et la densité électronique augmente si bien que l'indice de réfraction spécifique diminue. Au contraire, K_{GD} augmente avec l'état d'oxydation et lorsque la densité électronique diminue du fait du recouvrement des orbitales atomiques. Cette dernière propriété est caractéristique des liaisons covalentes et des sites de coordinence faible.

[26] Cette propriété d'additivité des indices de réfraction spécifiques est mise à profit dans la détermination de l'indice de réfraction de corps solides transparents par la méthode des « liquides d'indice ». On ajuste les proportions d'un mélange de liquides d'indices connus afin que par immersion dans ce mélange, le cristal devienne invisible. Il y a alors égalité des indices du cristal et du mélange.

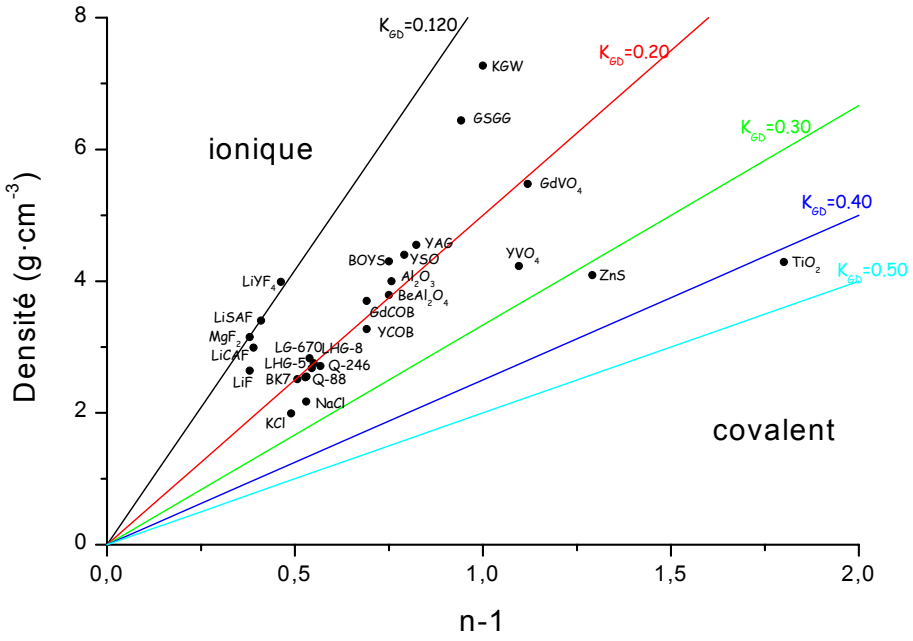


Figure 4. 18. Relation entre la densité et l'indice de réfraction moyen pour différents solides cristallins.

L'évaluation des indices de réfraction spécifiques $K_{GD,\,i}$ dans les oxydes simples a été affinée par différents auteurs [38], [39] pour tenir compte de la coordinence et de l'état d'oxydation (**Tableau 4. 5**).

Z	Composé	$K_{GD,i}$	N.C.	Z	Composé	$K_{GD,i}$	N.C.
3	Li_2O	0.298	6	33	As_2O_5	0.169	4
4	BeO	0.252	4	35	Br	0.214	-
5	B_2O_3	0.240	3	37	Rb_2O	0.127	12
		0.220	3+4				
		0.214	4				
8	O	0.203	-	38	SrO	0.139	9
9	F	0.043	-	39	Y_2O_3	0.1678	8
11	Na_2O	0.178	8	40	ZrO_2	0.216	8
12	MgO	0.241	4	41	Nb_2O_5	0.248	6
		0.200	6				
		0.201	8				
13	Al_2O_3	0.218	4	42	MoO_3	0.240	4
		0.204	4+6				
		0.199	5+6				
		0.187	6				
14	SiO_2	0.206	4	55	Cs_2O	0.120	12
		0.187	6				
15	P_2O_5	0.190	4	56	BaO	0.125	12
17	Cl	0.303	-	57	La_2O_3	0.149	12
19	K_2O	0.186	12	64	Gd_2O_3	0.120	8
20	CaO	0.226	6	70	Yb_2O_3	0.098	8
		0.217	7				
		0.215	8				
		0.212	9				
		0.209	12				
21	Sc_2O_3	0.248	6	71	Lu_2O_3	0.095	8
22	TiO_2	0.398	6	72	HfO_2	0.135	8
23	V_2O_5	0.366	4	73	Ta_2O_5	0.138	6
31	Ga_2O_3	0.159	6	74	WO_3	0.140	4
32	GeO_2	0.165	4	90	ThO_2	0.108	8

Tableau 4. 5. Indices de réfraction spécifiques des différents oxydes simples à 589.3 nm. D'après [40].

Il est donc possible de calculer a priori l'indice de réfraction moyen d'un cristal à 589.3 nm en utilisant la relation éq. 4.63. Dans le cas du grenat YAG par exemple, on décompose artificiellement le composé en faisant apparaître les oxydes pour lesquels les indices de réfraction spécifiques sont connus :

$$Y_3Al_5O_{12} = \frac{3}{2}Y_2O_3 + \frac{5}{2}Al_2O_3$$

Puis il vient :

	p_i (%)	$K_{GD,\,i}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$ @ 589 nm)	$p_i \cdot K_{GD,\,i}$
Y_2O_3	57.06	0.168	0.0959
Al_2O_3	42.94	0.204	0.0876
			K_{GD}=0.183
			ϱ=4.561 $g \cdot cm^{-3}$
			n=1+ ϱ K_{GD}=1.835

L'indice de réfraction déterminé expérimentalement à 589.3 nm est de 1.833 [42], [47].

Cette estimation de l'indice de réfraction d'un solide diélectrique dans son domaine de transparence optique est donc remarquablement satisfaisante à condition de ne pas chercher à quantifier des effets trop fins[27] (en particulier l'effet de faibles substitutions ioniques). On peut toutefois regretter que ce modèle ne permette pas de prévoir la variation de l'indice ni avec la longueur d'onde ni avec la température. Il est nécessaire pour cela de revenir à l'origine physique du phénomène de réfraction. Il nous a alors semblé intéressant, compte tenu du cadre de notre étude, de compléter le modèle précédent dans ces deux directions.

4.3.2 Variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde

Reprenant la relation 4.62, on observe pour l'indice de réfraction spécifique la dépendance $k_{GD} = A \cdot \frac{\omega_e^2}{\omega_e^2 - \omega^2}$ avec la fréquence du rayonnement ω. ω_e désigne la pulsation de plasma électronique. Si l'on se place loin de la fréquence de résonance, les indices spécifiques aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont donc reliés au premier ordre par :

$$k_{GD}(\lambda_2) = k_{GD}(\lambda_1) \cdot \left[1 + \lambda_e^2 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)\right] \qquad \textbf{éq. 4.64}$$

λ_e est la longueur d'onde à la résonance électronique. On obtient par exemple : $k_{GD}(1064\text{ nm}) = 0.98 \cdot k_{GD}(589.3\text{ nm})$ en situant la résonance électronique à 100 nm[28]. Les deux exemples rassemblés dans le **Tableau 4. 6** illustrent le bon accord entre les prévisions de l'indice de réfraction moyen dans le GdCOB et le YAG et des valeurs expérimentales obtenues dans le proche infrarouge. La **Figure 4. 19** montre que ces approximations restent valides sur une gamme de longueurs d'onde relativement étendue du proche infrarouge au proche UV.

---

[27] Bien sûr, les données relatives aux indices de réfraction spécifiques ne sont pas toujours disponibles dans la littérature. Mais il est souvent possible dans ce cas, de les calculer à l'aide de composés intermédiaires. Donnons, à titre exemple, le calcul de l'indice de réfraction de la colquiriite $LiCaAlF_6$ (LiCAF) :

$$LiCaAlF_6 = LiF + CaF_2 + AlF_3$$

On détermine les constantes de Gladstone-Dale des deux premiers fluorures à l'aide de leurs indices et de leurs densités. L'indice de réfraction du fluorure d'aluminium n'est, quant à lui, pas répertorié dans les ouvrages de référence. Seuls les propriétés des fluorures naturels d'aluminium et de sodium y sont reportées : la cryolite Na_3AlF_6 et la chiolite $Na_5Al_3F_{14}$ [41]. Pour cette raison, nous écrirons plutôt :

$$LiCaAlF_6 = LiF + CaF_2 + \tfrac{3}{4}\,Na_5Al_3F_{14} - 5/4\,Na_3AlF_6$$

L'indice de réfraction moyen obtenu à l'aide de cette « décomposition » est alors de 1,385 à 589,3 nm. Cette valeur est en bon accord avec la valeur moyenne expérimentale de : n_{exp}= 1,390.

[28] Cette valeur (100 nm = 12 eV) est à peu près représentative des énergies de plasmons dans les solides [6], [42].

λ (nm)	GdCOB		YAG	
	$n_{théorique}$	$n_{expérimental}$ [43]	$n_{théorique}$	$n_{expérimental}$
589	1.707	1.707	1.835	1.833
800	1.698	1.697	1.824	1.8245
1064	1.693	1.700	1.819	1.8197
1400	1.691	-	1.815	1.8121

Tableau 4. 6. Comparaisons des indices expérimentaux et calculés du YAG et du GdCOB à différentes longueurs d'onde.

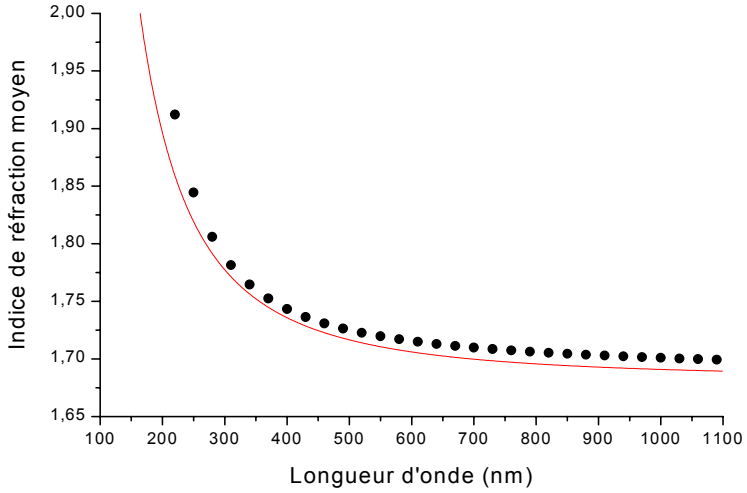


Figure 4. 19. Comparaison de la dispersion expérimentale moyenne dans le GdCOB et du modèle de dispersion décrit plus haut. La fréquence de résonance effective choisie est de 110 nm.

Origine microscopique de l'indice de réfraction :

Le retard accumulé par une onde lumineuse lors de la traversée d'un milieu matériel, ou de manière équivalente, le déphasage qu'elle subit, réside dans un effet d'entraînement des charges du milieu par le champ électrique de l'onde. La détermination de l'indice revient donc à étudier la polarisabilité du milieu. La polarisation d'un corps est une moyenne, sur tous les atomes N contenus dans le volume V de ce corps, des polarisations élémentaires q**r** :

$$\vec{P} \sim \frac{1}{V} \sum_{N} q\vec{r} \qquad \textbf{éq. 4.65}$$

V est supposé grand devant l'échelle atomique (et petit à l'échelle microscopique). Si V contient de l'ordre de N^3 atomes, cette moyenne vaut au plus : $P \sim \frac{qN^2}{N^3}$ (dans le cas où les vecteurs **r** sont alignés). Ainsi, P tend à s'annuler dès que N devient grand, de sorte que de manière générale, c'est-à-dire dans le cas des matériaux non ferro-électriques, un milieu n'est pas polarisé. En revanche, l'application d'un champ électrique à un milieu polarisable va induire à l'échelle moléculaire des déplacements relatifs de charges. Dans le cas des solides, on distingue la polarisabilité électronique, ionique et dipolaire. La première est liée aux oscillations du nuage électronique autour de chaque ion. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, elle s'exprime comme :

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_{i,j} \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2} \qquad \textbf{éq. 4.66}$$

où f_{ij} est la force d'oscillateur de la transition dipolaire électrique entre les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ séparés par l'énergie $\hbar\ (\omega_i - \omega_j) = \hbar\ \omega_{ij}$.
La polarisabilité ionique traduit l'oscillation des ions autour de leur position d'équilibre. La polarisabilité dipolaire est liée à la présence de moments dipolaires permanents dans le matériau, susceptibles de s'orienter dans un champ électrique. Dans ce qui suit, nous n'attacherons d'importance qu'à la polarisabilité électronique puisque aux fréquences optiques seuls les électrons ont une inertie suffisamment faible pour osciller et peuvent fournir une contribution à la polarisabilité du matériau. Le problème fondamental est de calculer la polarisabilité macroscopique. Celle-ci se déduit des dipôles microscopiques qui résultent de l'action du champ électrique par les mécanismes énumérés ci-dessus. Mais le champ qui agit sur les atomes n'est pas le champ macroscopique, le seul qui soit vraiment mesurable : c'est le champ microscopique ou « champ local ». Le véritable problème qui se pose donc, est d'obtenir suffisamment de renseignements sur ce champ à partir du champ macroscopique et d'un modèle de matière.
Un modèle simple de champ local a été développé par Clausius et Mossotti. La relation entre la polarisabilité et l'indice de réfraction s'exprime sous la forme :

$$\frac{\rho N_A}{M} \alpha = \varepsilon_o \frac{n^2 - 1}{\gamma\left(n^2 - 1\right) + 1} \qquad \textbf{éq. 4.67}$$

γ est le facteur de dépolarisation, caractéristique de la répartition atomique locale moyenne autour de chaque atome du composé considéré. Pour une distribution homogène des atomes dans le solide, $\gamma = 1/3$. Dans le cas d'environnements moins symétriques, γ peut alors dépendre de la direction du champ polarisant appliqué. Ce modèle s'adapte relativement bien aux solides ioniques. Pour des solides relativement covalents, il n'est pas nécessaire d'appliquer une correction de champ local aussi forte. On fait alors tendre le facteur de dépolarisation vers 0, et on obtient la relation de Drude :

$$\frac{\rho N_A}{M} \alpha = \varepsilon_o \left(n^2 - 1\right) \qquad \textbf{éq. 4.68}$$

On constate que ces expressions diffèrent légèrement de celle de Gladstone et Dale, en particulier pour les indices élevés.

4.3.4 Variation de l'indice avec la température

On trouve dans la littérature un certain nombre de développements concernant l'effet de la température sur l'indice de réfraction [44], [45]. Tous dérivent néanmoins de la relation de Clausius-Mossotti et relient la variation d'indice avec la température au phénomène d'expansion thermique et à la variation de la polarisabilité α avec la température :

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\left(n^2-1\right)\left(\gamma\,(n^2-1)+1\right)}{2n} \cdot \left[\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right] \qquad \textbf{éq. 4.69}$$

On rappelle que γ est le facteur de dépolarisation (cf. encadré précédent). Si le matériau est libre de se dilater (contrainte nulle), la dérivée logarithmique de la densité est égale à l'opposé du coefficient d'expansion volumique α_V :

$$\left.\frac{dn}{dT}\right|_{\sigma=0} = \frac{\left(n^2-1\right)\left(\gamma\,(n^2-1)+1\right)}{2n} \cdot \left[-\alpha_V + \frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right] \qquad \textbf{éq. 4.70}$$

Ces travaux se heurtent alors à l'estimation de la variation de la polarisabilité avec la température et à la comparaison des deux termes entre crochets. Pour comprendre l'influence de la température sur la polarisabilité, revenons sur l'expression de la polarisabilité électronique d'un atome k, donnée dans l'encadré de la page précédente.

$$\alpha_k = \frac{e^2}{m}\sum_{i,j}\frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2-\omega^2} \qquad \textbf{éq. 4.71}$$

Cette polarisabilité est en réalité donnée à une température de T=0 K. Pour une température non-nulle, les populations sur les différents niveaux i et j doivent être prises en compte :

$$\alpha_k = \frac{e^2}{m}\sum_{i,j}\frac{f_{ij}\cdot\exp\left(-\hbar\omega_{ij}/k_BT\right)}{\omega_{ij}^2-\omega^2} \qquad \textbf{éq. 4.72}$$

L'effet de la température est donc de modifier les populations et les fréquences de résonance ω_{ij} (en raison de la dilatation). A titre de comparaison, l'application d'une contrainte modifierait seulement ces fréquences ω_{ij}. On imagine alors facilement les difficultés auxquelles ces modèles sont rapidement confrontés en particulier dans le cas de matériaux polyatomiques.

Cependant, d'une manière générale, on constate que le terme d'expansion volumique l'emporte sur la variation de polarisabilité dans les composés ioniques, de sorte que pour ces composés, le coefficient thermo-optique dn/dT est négatif. Négligeant alors la contribution de la variation de polarisabilité, on obtient simplement :

$$\left.\frac{dn}{dT}\right|_{\sigma=0} = -\alpha_V \cdot \frac{\left(n^2-1\right)\left(\gamma(n^2-1)+1\right)}{2n} \qquad \textbf{éq. 4.73}$$

On peut visualiser la qualité de cette grossière approximation sur la **Figure 4. 20** et se rendre compte de son insuffisance. En effet, cette loi ne permet pas de prévoir les valeurs de dn/dT des oxydes pouvant insérer de l'ytterbium, dans la mesure où les points sont très dispersés.

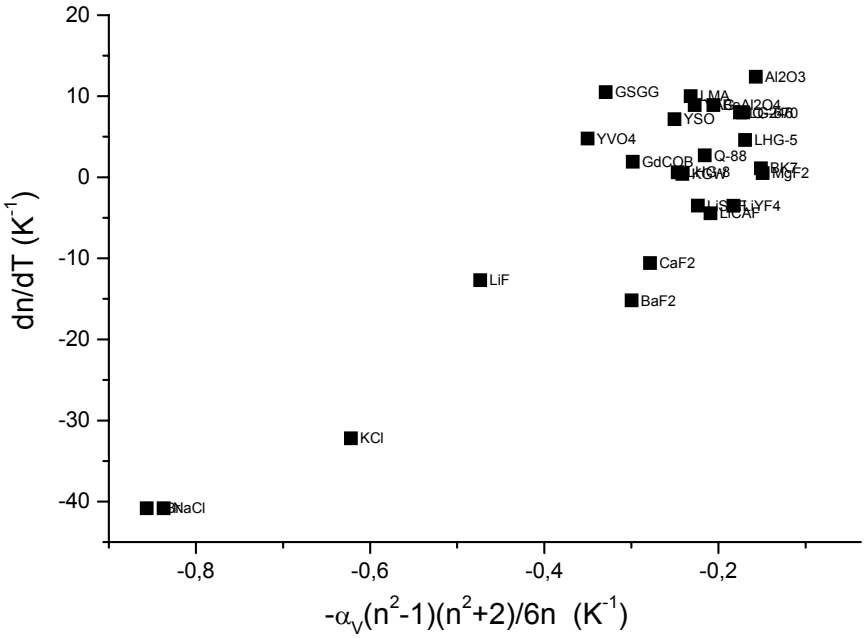


Figure 4. 20. Coefficient thermo-optique dn/dT en fonction du coefficient d'expansion volumique (γ=1/3).

Abordons ici un autre problème soulevé par ces modèles. Ceux ci admettent qu'il est possible de décomposer la polarisabilité globale d'un motif cristallin en une somme de polarisabilités atomiques individuelles α_k, dans lesquelles interviennent les fréquences de résonance propre à chaque espèce ω_{ij}. Si cette hypothèse est tout à fait justifiée dans le cas d'atomes isolés ou dans les gaz rares solidifiés (liaisons de Van der Waals), on sait que les niveaux d'énergie peuvent être très largement affectés par la structure du solide. Les transitions dipolaires électriques ne sont pas seulement intra-ioniques [46], et il semble donc abusif d'assigner à chaque espèce une polarisabilité ionique.

Dès lors, la démarche originale que nous proposons, est de considérer, comme nous l'avons fait plus haut, que chaque type de liaison possède un coefficient thermo-optique qui lui est spécifique. Nous regroupons alors dans cette grandeur spécifique toutes les contributions, auxquelles nous n'avons pas accès par un traitement physique simple, sous une forme phénoménologique. Suivant le modèle de Gladstone et Dale, on choisit de poser :

$$\frac{dn}{dT}=\rho\sum_i p_i \cdot g_i \qquad \textbf{éq. 4.74}$$

ρ est la densité du matériau de coefficient thermo-optique dn/dT, g_i désignent les coefficients thermo-optiques spécifiques des différents composés définis entrant dans la composition de ce matériau et p_i leurs fractions massiques. On définit :

$$g_i=\frac{1}{\rho_i}\cdot\frac{dn_i}{dT} \qquad \textbf{éq. 4.75}$$

Il importe de respecter, dans la mesure du possible, la coordinence de chaque espèce dans cette décomposition.

Ne disposant que d'un nombre limité de données susceptibles de vérifier ce modèle, nous avons néanmoins cherché à le valider sur quelques matériaux et à en tester la cohérence. A titre d'exemple, nous donnons ici la prévision qu'il donne dans le cas de deux oxydes : le YAG et Y_2O_3.

Dans le cas du YAG, on décompose la formule brute du motif selon :

$$Y_3Al_5O_{12} = 3\ YAlO_3 + Al_2O_3$$

La variation moyenne d'indice de réfraction avec la température est connue pour chacun de ces oxydes et permet de calculer leurs coefficients thermo-optiques spécifiques g_i.

	p_i (%)	g_i (10^{-6} cm^3 g^{-1} K^{-1})	$p_i \cdot g_i$ (10^{-6} cm^3 g^{-1} K^{-1})
$YAlO_3$	0.83	1.87	1.55
Al_2O_3	0.17	3.10	0.53
			G=2.08
			ρ=4,561 g cm^{-3}
			$dn/dT=\rho \cdot G=9.5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}

Tableau 4. 7. Calcul du coefficient thermo-optique du YAG

Dans le cas du sesquioxyde Y_2O_3, on a :

$$Y_2O_3 = 2\ YAlO_3 - Al_2O_3$$

	p_i (%)	g_i (10^{-6} cm^3 g^{-1} K^{-1})	$p_i \cdot g_i$ (10^{-6} cm^3 g^{-1} K^{-1})
$YAlO_3$	1.451	1.87	2.71
Al_2O_3	-0.451	3.10	-1.40
			G=1.31
			ρ=5.035 g cm^{-3}
			$dn/dT=\rho \cdot G=6.6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}

Tableau 4. 8. Calcul du coefficient thermo-optique de Y_2O_3

La variation expérimentale de l'indice de réfraction avec la température a été mesurée dans le $Y_3Al_5O_{12}$ [47], et dans Y_2O_3 [48]. Elles valent respectivement :

$$\frac{dn}{dT}(YAG)=9.1\cdot10^{-6}K^{-1} \qquad \frac{dn}{dT}(Y_2O_3)=7\cdot10^{-6}K^{-1}$$

Il semble donc encourageant de continuer à valider ce modèle, qui, sur ces deux exemples, conduit à une prédiction du coefficient dn/dT avec moins de 7 % d'erreur.

Nous avons établi à ce titre une liste non-exhaustive des différentes valeurs de coefficients thermo-optiques spécifiques pour quelques liaisons métal-oxygène (**Tableau 4. 9**).

Z	Composé	g_i (10^{-6} cm^3 g^{-1} K^{-1})	N.C.	Z	Composé	g_i (10^{-6} cm^3 g^{-1} K^{-1})	N.C.
3	Li_2O		6	37	Rb_2O		12
4	BeO		4	38	SrO		9
5	B_2O_3		3	39	Y_2O_3	2.173	6
			3+4			1.315	8
			4				
11	Na_2O		8	40	ZrO_2		8
12	MgO	5.307	6	41	Nb_2O_5		6
			8				
13	Al_2O_3	3.10	4	42	MoO_3		4
			4+6				
			6				
14	SiO_2	0.220	4	55	Cs_2O		12
15	P_2O_5		4	56	BaO		12
19	K_2O		12	57	La_2O_3		12
20	CaO		6	64	Gd_2O_3	1.885	8
			7				
			8				
			9				
			12				
21	Sc_2O_3	-9.5	6	70	Tb_2O_3	2.474	8
22	TiO_2		6	71	Lu_2O_3		8
23	V_2O_5	0.885	4	72	HfO_2		8
31	Ga_2O_3	3.150	6	73	Ta_2O_5		6
32	GeO_2		4	74	WO_3		4
33	As_2O_5		4	90	ThO_2		8

Tableau 4. 9. Coefficients thermo-optiques spécifiques pour quelques liaisons métal-oxygène.

Effet du dopage à l'ytterbium sur l'indice de réfraction :

L'introduction d'une nouvelle espèce ionique dans un solide se traduit par une modification de la densité électronique et de la polarisabilité microscopique. On distinguera donc les effets stériques, dus aux changements éventuels de paramètres cristallins et à l'introduction d'un ion de numéro atomique différent et les effets résonants, dus à la présence éventuelle de bandes d'absorption dans le domaine spectral considéré.

Effets stériques :

Les effets stériques recouvrent deux origines physiques : la modification des paramètres cristallins qui induit un changement de densité électronique et l'effet de la substitution d'un ion par une espèce de polarisabilité différente. L'ensemble de ces effets peut être pris en compte par le modèle décrit précédemment et dérivant de la loi de Gladstone-Dale.

Effets résonants :

Aux fréquences d'absorption propres des électrons, la polarisabilité des électrons présente des résonances de sorte que l'absorption que peuvent présenter tous les matériaux transparents en deçà de leur longueur d'onde de coupure peut avoir un effet plus ou moins important sur l'indice de réfraction. Cette relation intime entre la partie imaginaire de l'indice (absorption) et sa partie réelle (dispersion) est décrite par les relations causales de Kramers-Krönig.
Estimons l'influence de l'absorption de l'ytterbium sur la valeur de l'indice de réfraction d'un cristal dopé. Revenons pour cela à l'expression complexe de l'indice : $N=n+i\kappa$. Les relations de Kramers-Krönig permettent de relier les parties réelle et imaginaire de cet indice complexe :

$$n(\omega_0)=1+\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\omega\kappa}{\omega^2-\omega_0^2}d\omega \qquad \textbf{éq. 4.77}$$

Dans cette écriture, l'intégrale doit être lue comme sa partie principale. Cette relation peut également s'écrire en fonction de la longueur d'onde et du coefficient d'absorption linéaire α :

$$n(\lambda_0)=1+\frac{\lambda_0^2}{2\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{\alpha(\lambda)}{\lambda_0^2-\lambda^2}d\lambda \qquad \textbf{éq. 4.78}$$

La propriété de linéarité du coefficient d'extinction nous permet de séparer la contribution de la matrice α_{nd} et du dopant :

$$\alpha(\lambda)=\alpha_{nd}(\lambda)+\alpha_{Yb}(\lambda) \qquad \textbf{éq. 4.79}$$

où $\alpha_{Yb}(\lambda)$ désigne la bande d'absorption propre à l'ytterbium. Ainsi, l'indice de réfraction d'un cristal dopé se décompose également en un terme de dispersion dû à la matrice et en un terme de dispersion propre au dopant :

$$n(\lambda_0)=n_{nd}(\lambda_0)+\frac{\lambda_0^2}{2\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{\alpha_{Yb}(\lambda)}{\lambda_0^2-\lambda^2}d\lambda \qquad \textbf{éq. 4.80}$$

Le poids de cette correction peut s'exprimer grossièrement en modélisant la bande d'absorption de l'ion Yb^{3+} par une fonction créneau de largeur $\Delta\lambda=100$ nm centrée sur $\lambda_1=940$ nm avec une force d'oscillateur correspondant au maximum à une absorption linéique α_{Yb} (en cm^{-1}). On trouve alors :

$$n(\lambda_0)-n_{nd}(\lambda_0)=\frac{\alpha_{Yb}\cdot\lambda_0}{4\pi^2}\ln\left|\frac{\lambda_1^2-\lambda_0^2+\Delta\lambda\cdot(\lambda_1-\lambda_0)}{\lambda_1^2-\lambda_0^2+\Delta\lambda\cdot(\lambda_1+\lambda_0)}\right| \qquad \textbf{éq. 4.81}$$

Une expression similaire est donnée par Durmanov *et al.* [49]. L'évolution de ce terme correctif avec la longueur d'onde est représentée ci-dessous (**Figure 4. 21**).

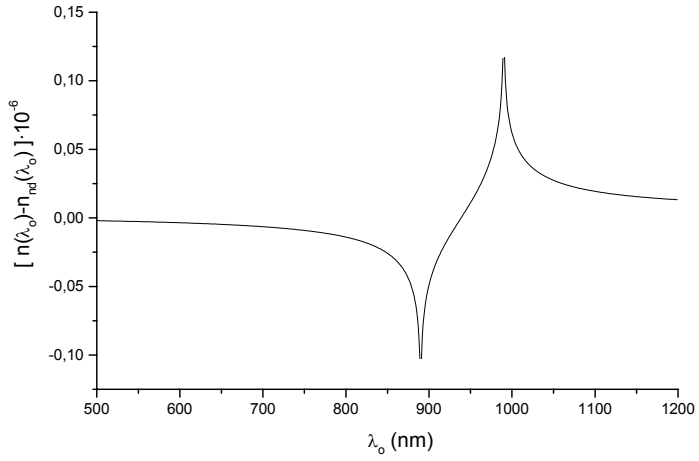


Figure 4. 21. Evolution en fonction de la longueur d'onde de l'écart entre l'indice de réfraction d'un matériau dopé à l'ytterbium (on suppose le coefficient d'absorption linéique égal à 1 cm^{-1}) et celui du même matériau non dopé.

La correction de dispersion induite par l'absorption dans l'infrarouge du matériau dopé est donc mineure ce qui justifie l'emploi des indices de réfraction des matrices non dopés dans tout ce qui suivra[29].

[29] Cette correction est toutefois de l'ordre de la variation d'indice induite par la température. On se reportera pour de plus amples détails sur les conséquences d'une telle variation à [50].

4.4 Nouveaux matériaux dopés Yb^{3+} pour des applications de puissance

4.4.1 Choix des matériaux

Parmi les matrices cristallines qui peuvent accueillir des ions ytterbium en substitution, nous avons recherché celles qui répondaient le mieux aux compromis précédents. Pour cela, nous avons procédé en trois étapes :

(i) recherche d'oxydes simples (composés définis binaires ou ternaires) transparents dont un des cations peut être substitué par de l'ytterbium sans compensation de charge,

(ii) sélection des composés à fusion congruente,

(iii) estimation des paramètres thermomécaniques et thermo-optiques de chacun de ces oxydes.

Le **Tableau 4. 10** recense les oxydes binaires connus les plus simples, susceptibles d'accueillir de l'ytterbium par substitution cationique sans compensation de charge des ions Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}. Certains de ces matériaux sont à fusion congruente (repérés en gras dans ce tableau). Quelques unes de ce matrices cristallines dopées à l'ytterbium ont déjà été étudiées par le passé (en italique rouge dans le **Tableau 4. 10**).

	Sc^{3+}	**Y^{3+}**	**La^{3+}**	**Gd^{3+}**	**Yb^{3+}**	**Lu^{3+}**
Li^{+}	$LiScO_2$	***$LiYO_2$***	$LiLaO_2$	$LiGdO_2$	$LiYbO_2$	-
Na^{+}	$NaScO_2$	$NaYO_2$	-	$NaGdO_2$	-	-
K^{+}	$KScO_2$	KYO_2	$KLaO_2$	-	-	$KLuO_2$
Rb^{+}	$RbScO_2$	$RbYO_2$	$RbLaO_2$	$RbGdO_2$	-	$RbLuO_2$
Cs^{+}	-	$CsYO_2$	-	-	-	-
Be^{2+}	-	Y_2BeO_4	$La_2Be_2O_5$	-	-	-
Mg^{2+}	**$MgSc_2O_4$**	-	-	-	-	-
Ca^{2+}	**$CaSc_2O_4$**	**$Ca_3Y_2O_6$**	-	$CaGd_4O_7$	**$Ca_3Yb_2O_6$**	**$CaLu_2O_4$**
Sr^{2+}	**$SrSc_2O_4$**	**SrY_2O_4**	$Sr_3La_4O_9$	-	-	-
Ba^{2+}	**$Ba_3Sc_4O_9$**	**$Ba_3Y_4O_9$**	$BaLa_2O_4$	$BaGd_2O_4$	-	$Ba_3Lu_4O_9$
Zn^{2+}	-	-	-	-	-	-
Cd^{2+}	-	-	-	-	-	-
B^{3+}	***$ScBO_3$***	**YBO_3**	**$LaBO_3$**	**$GdBO_3$**	**$YbBO_3$**	**$LuBO_3$**
Al^{3+}	-	***$YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$***	**$LaAlO_3$**	**$GdAlO_3$**	**$YbAlO_3$, *$Yb_3Al_5O_{12}$***	**$LuAlO_3$,*$Lu_3Al_5O_{12}$***
Sc^{3+}	***Sc_2O_3***	$ScYO_3$	$ScLaO_3$	-	***$Sc_{1-x}Yb_xO_3$***	-
Ga^{3+}	$ScGaO_3$, $Sc_{12}Ga_{10}O_{33}$	***$Y_3Ga_5O_{12}$***	-	***$Gd_3Ga_5O_{12}$***	***$Yb_3Ga_5O_{12}$***	-
Y^{3+}	$ScYO_3$	***Y_2O_3***	$YLaO_3$	-	***$Y_{1-x}Yb_xO_3$***	***$Lu_{1-x}Yb_xO_3$***
In^{3+}	-	**$Y_{1-x}In_xO_3$**	**$LaInO_3$**	**$GdInO_3$**	**$Yb_{1-x}In_xO_3$**	**$Lu_{1-x}In_xO_3$**
Sb^{3+}	-	-	-	$Gd_3Sb_5O_{12}$	$Yb_3Sb_5O_{12}$	-
La^{3+}	$ScLaO_3$	$YLaO_3$	**La_2O_3**	-	-	-
Gd^{3+}	-	-	-	**Gd_2O_3**	-	-
Yb^{3+}	***$Sc_{1-x}Yb_xO_3$***	***$Y_{1-x}Yb_xO_3$***	-	-	***Yb_2O_3***	-
Lu^{3+}	-	-	-	-	***$Lu_{1-x}Yb_xO_3$***	***Lu_2O_3***
Si^{4+}	**Sc_2SiO_5, $Sc_2Si_2O_7$**	***Y_2SiO_5***	La_2SiO_5	**Gd_2SiO_5**	**Yb_2SiO_5, $Yb_2Si_2O_7$**	**Lu_2SiO_5, $Lu_2Si_2O_7$**
Ge^{4+}	Sc_2GeO_5	**Y_2GeO_5**	La_2GeO_5	Gd_2GeO_5, $Gd_2Ge_2O_7$	-	$Lu_2Ge_2O_7$
Ti^{4+}	$Sc_4Ti_3O_{12}$	**Y_2TiO_5**, $Y_2Ti_2O_7$	**La_2TiO_5, $La_2Ti_2O_7$**	**$Gd_2Ti_2O_7$**	**$Yb_2Ti_2O_7$**	Lu_2TiO_5, **$Lu_2Ti_2O_7$**
Zr^{4+}	$Sc_4Zr_3O_{12}$	$Y_2Zr_2O_7$, $Y_4Zr_3O_{12}$	**$La_2Zr_2O_7$**	$Gd_2Zr_2O_7$	**ZrO_2**	$Lu_4Zr_3O_{12}$
Hf^{4+}	$Sc_4Hf_3O_{12}$	-	**$La_2Hf_2O_7$**	**$Gd_2Hf_2O_7$**	**HfO_2**	$Lu_4Hf_3O_{12}$
Th^{4+}	-	**$Th_{1-x}Y_xO_2$**	$Th_{1-x}La_xO_2$	-	**$Th_{1-x}Yb_xO_2$**	-
P^{5+}	$ScPO_4$	**YPO_4**	$LaPO_4$	$GdPO_4$	*$YbPO_4$*	***$LuPO_4$***
V^{5+}	$ScVO_4$	*YVO_4*	$LaVO_4$	**$GdVO_4$**	$YbVO_4$	**$LuVO_4$**
As^{5+}	-	$YAsO_4$	-	-	-	$LuAsO_4$
Sb^{5+}	-	-	-	-	-	-
Nb^{5+}	-	$YNbO_4$	**$LaNbO_4$**	**$GdNbO_4$**	$YbNbO_4$	-
Ta^{5+}	-	**$YTaO_4$**	**$LaTaO_4$**	**$GdTaO_4$**	-	**$LuTaO_4$**
Mo^{6+}	$Sc_2(MoO_4)_3$	-	$La_2(MoO_4)_3$	$Gd_2(MoO_6)$, $Gd_2(MoO_4)_3$	-	-
W^{6+}	**$Sc_2(WO_4)_3$**	Y_2WO_6	**$La_2W_2O_9$**, $La_6W_2O_{15}$	-	Yb_2WO_6	-

Tableau 4. 10. Oxydes binaires pouvant accueillir de l'ytterbium en substitution. Les composés dont la congruence à la fusion a été établie sont indiqués en gras. Les composés dopés à l'ytterbium en italique rouge, sont ceux ayant à ce jour, déjà fait l'objet d'études spectroscopiques et/ou laser. Les tirets (-) indiquent l'absence de composés définis entre les oxydes ou l'absence de données concernant l'existence de certaines phases.

Nous avons alors rassemblé les propriétés structurales et les températures de fusion des différents composés à fusion congruente afin d'estimer leurs propriétés thermomécaniques à l'aide des relations structure-propriétés définies précédemment. On trouve dans le **Tableau 4. 11** la prévision des coefficients d'expansion volumique α_V, de conductivité thermique κ_o, et de variation d'indice de réfraction avec la température dn/dT.

	$(\kappa_o)_{th}$ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	$(\alpha_V)_{th}$ (10^{-6} K^{-1})	$(R'_T)_{th}$ ($W \cdot m^{-1/2}$)	$(dn/dT)_{th}$ (10^{-6} K^{-1})	Commentaire
La_2O_3	**8.9**	**15.1**	**7.9**	**-4.3**	Température de fusion 2500°C, hygroscopique
Gd_2O_3	**9.0**	**16.2**	**7.1**	8.5	Température de fusion 2370°C
$LuAlO_3$	**9.8**	21.3	**8.6**	-	Orthorhombique
$GdAlO_3$	**10.4**	20.3	**6.9**	10.5	Orthorhombique
$LaAlO_3$	**11.4**	18.7	**8.6**	**1.5**	Rhomboédrique
In_xO_3	**7.8**	21.1	**5.0**	-	Cubique
$LaInO_3$	4.8	30.7	2.1	-	Orthorhombique
$GdInO_3$	6.2	24.3	3.5	-	Orthorhombique
$MgSc_2O_4$	**7.9**	20.0	**6.1**	-	Orthorhombique
$CaSc_2O_4$	**8.4**	20.0	**5.7**	**-2.1**	Orthorhombique
$SrSc_2O_4$	**6.4**	**20.0**	**5.0**	-	Orthorhombique
SrY_2O_4	**6.5**	**17.6**	**5.0**	-	Orthorhombique
$Ba_3Sc_4O_9$	-	-	-	-	Hexagonal
$Ba_3Y_4O_9$	2.0	**18.2**	1.5	-	Rhomboédrique
$Ca_3Y_2O_6$	5.0	**17.5**	3.9	-	-
$CaLu_2O_4$	5.7	**18.1**	4.2	-	Orthorhombique
Sc_2SiO_5	**7.5**	20.6	4.9	-6.3	Monoclinique
$Sc_2Si_2O_7$	5.0	21.8	3.1	-	Monoclinique
Gd_2SiO_5	4.5	21.3	2.9	-	Monoclinique
Lu_2SiO_5	4.9	**19.7**	3.3	-	Monoclinique
$Lu_2Si_2O_7$	3.6	20.6	2.3	-	Monoclinique
Y_2TiO_5	4.0	27.8	1.9	-	Monoclinique
$Y_2Ti_2O_7$	-	-	-	-	Cubique
$Gd_2Ti_2O_7$	3.3	22.4	2.0	-	Cubique
$Lu_2Ti_2O_7$	3.8	20.1	2.5	-	Cubique
Y_2GeO_5	5.1	20.3	3.5	-	Monoclinique
ZrO_2	**8.2**	**12.8**	**8.7**	7.7	Température de fusion très élevée 2850°C
ThO_2	**8.0**	**10.9**	**9.9**	-	Température de fusion très élevée 3220°C
YPO_4	**9.6**	20.0	**6.5**	-	Quadratique
$GdVO_4$	**7.8**	22.7	4.6	-	Quadratique
$LuVO_4$	6.3	22.7	3.8	-	Quadratique
$Sc_2(WO_4)_3$	1.3	**~ 0**	**>>1**	-	Orthorhombique
$Gd_3Sb_5O_{12}$	6.0	21.3	0.8	-	Cubique

Tableau 4. 11 . Estimation des propriétés thermomécaniques et thermo-optiques de quelques oxydes. Les valeurs remarquables sont indiquées en gras.

Quelques matériaux émergent du **Tableau 4. 11** par leurs propriétés thermomécaniques et thermo-optiques. Dans ce travail, nous nous sommes limités à l'étude de six nouveaux oxydes dopés à l'ytterbium : trois d'entre eux sont à base de gadolinium : $GdVO_4:Yb^{3+}$, $GdAlO_3:Yb^{3+}$ et $Gd_2O_3:Yb^{3+}$, les trois autres sont à base de scandium : $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$, $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$. D'après le **Tableau 4. 11**, ces différents oxydes réunissent en effet les principales caractéristiques des matrices tenaces et conductrices de la chaleur : ils sont simples, relativement compacts et leur point de fusion est très élevé (>1800°C). Le faible défaut de masse résultant de la substitution d'ions Yb^{3+} dans les composés au gadolinium est favorable à de forts dopages sans que la conductivité thermique ne soit sensiblement affectée. Les composés au scandium ne présentent pas cet avantage. Cependant, si le taux de substitution en ytterbium reste faible, la conductivité thermique de ces matrices peut être supérieure, du fait de leur faible masse molaire, à celles des composés contenant du gadolinium. Un autre aspect intéressant de ces matrices à base de scandium, est d'offrir un des plus petits sites possibles d'insertion pour l'ytterbium (r_{Sc3+} =0.745 Å, r_{Yb3+} =0.868 Å en coordinence VI). Cette contrainte stérique est favorable au mélange des orbitales de l'ion Yb^{3+} avec celles des ligands oxygène. On peut donc attendre, de cette augmentation locale de covalence, un accroissement des sections efficaces de transition optiques.

Dans les paragraphes qui suivent nous étudions donc successivement la synthèse, la cristallogenèse et les propriétés optiques de ces différents composés dopés à l'ytterbium.

4.4.2 Rappels structuraux

4.4.2.1 $GdVO_4$

Le vanadate de gadolinium $GdVO_4$ est le seul composé défini du diagramme de phase binaire Gd_2O_3-V_2O_5 à fusion congruente. Il cristallise dans le système quadratique avec une structure de type zircon (ou xénotime)[30]. Son groupe d'espace est $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Cette maille multiple contient quatre groupements formulaires. Les paramètres cristallographiques de ce composé sont rassemblés dans le Tableau 4. 12.

$I4_1/amd$	**$GdVO_4$**
a (Å)	7.211
c (Å)	6.350
V (Å^3)	327.24
Z	4
M (g·mol^{-1})	272.2
ρ (g·cm^{-3})	5.47

Tableau 4. 12. Paramètres structuraux du vanadate de gadolinium $GdVO_4$.

La structure de ce vanadate peut être décrite par des chaînes alignées le long de l'axe **c**, contenant alternativement des groupements $[VO_4]$ tétraédriques et des polyèdres $[GdO_8]$ liés entre eux par des arêtes (**Figure 4. 22**). Ces chaînes sont reliées entre elles par des arêtes d'oxygène appartenant aux polyèdres $[GdO_8]$. Les tétraèdres sont isolés les uns des autres et sont légèrement déformés à cause de leurs arêtes communes avec les groupements $[GdO_8]$.

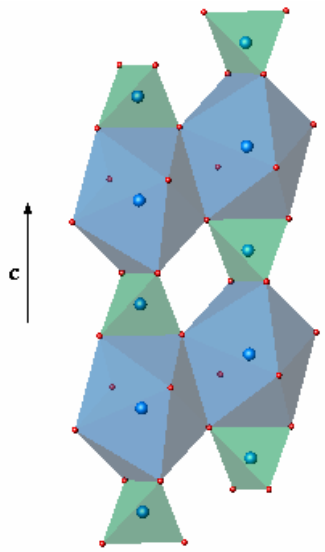


Figure 4. 22. Empilements des polyèdres de coordination $[GdO_8]$ et $[VO_4]$ dans la matrice zircon $GdVO_4$.

Il n'existe dans ce cristal qu'un seul site de substitution pour l'ytterbium : celui du gadolinium. Ce site dodécaédrique $[GdO_8]$ peut se représenter par deux tétraèdres s'interpénétrant, l'un compressé, l'autre étiré, tous deux ayant en commun l'axe de symétrie d'ordre quatre de la structure. On en déduit qu'il y a deux types de liaisons Gd—O :

[30] Le zircon est le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ et le xénotime est le phosphate d'yttrium YPO_4.

- 4 liaisons longues correspondant aux ions oxygène partagés avec des tétraèdres dont les vanadium sont alignés avec les ions Gd^{3+} suivant l'axe **c**,
- 4 liaisons courtes impliquant des ions oxygène appartenant à des polyèdres non alignés suivant **c**.

4.4.2.2 $GdAlO_3$

La matrice $GdAlO_3$ est un composé de structure pérovskite distordue (**Figure 4. 23**). La symétrie de ce cristal de maille orthorhombique est décrite par le groupe d'espace Pbnm (V_h^{16}). Cette maille contient quatre groupements formulaire pour un volume de 207.27 $Å^3$ (**Tableau 4. 13**).

Pbnm	**$GdAlO_3$**
a (Å)	5.247
b (Å)	5.304
c (Å)	7.447
V ($Å^3$)	207.27
Z	4
M ($g \cdot mol^{-1}$)	232.23
ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	7.437

Tableau 4. 13. Paramètres structuraux de $GdAlO_3$.

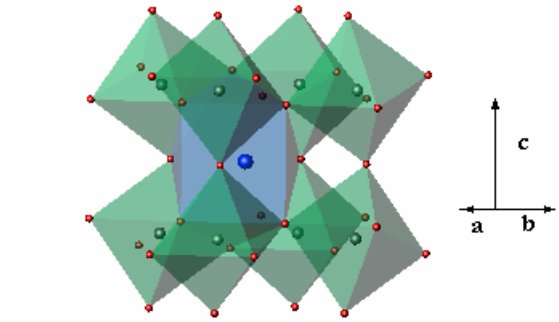


Figure 4. 23. Empilements des polyèdres de coordination $[GdO_8]$ et $[AlO_6]$ dans la matrice pérovskite $GdAlO_3$.

4.4.2.3 Gd_2O_3

Les sesquioxydes de terres rares cristallisent selon 5 variétés allotropiques[31] suivant la taille du cation et la température de cristallogenèse. L'oxyde de gadolinium cristallise à basse température dans le système cubique et devient monoclinique vers 1200°C. Il change de forme vers 2100°C pour devenir hexagonal, puis à nouveau cubique au voisinage de la température de fusion (T_f=2350°C). Toutes ces formes dérivent de la structure fluorine CaF_2 dans laquelle le sous-réseau anionique est conservé et les cations supplémentaires occupent des sites vacants.

La phase monoclinique peut être conservée à température ambiante si le refroidissement du cristal est rapide [51]. La transformation de phase entre les variétés monoclinique et cubique est, en effet, assez lente puisqu'il s'agit d'une transformation reconstructive de forte énergie d'activation (environ 786 $kJ \cdot mol^{-1}$) [52]. C'est donc cette phase que nous avons préparée et étudiée. Son groupe d'espace est C2/m et dans ce solide, les cations se distribuent

[31] Ces cinq variétés sont la forme hexagonale (A), monoclinique (B), cubique (C), hexagonale haute température (H) et cubique haute température (X). Ces variétés polymorphiques ont été décrites par M. Foëx et J.P. Traverse [M. Foëx et J.P. Traverse, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **3**, 429 (1966)].

sur trois sites cristallographiques de coordinence 6 et 7. La **Figure 4. 24** illustre l'agencement des polyèdres de coordination dans cet oxyde.

C2/m	**Gd_2O_3**
a (Å)	14.06
b (Å)	3.566
c (Å)	8.760
β (°)	100.6
V (Å^3)	432.43
Z	6
M (g·mol^{-1})	362.50
ρ (g·cm^{-3})	8.352

Tableau 4. 14. Paramètres structuraux de Gd_2O_3.

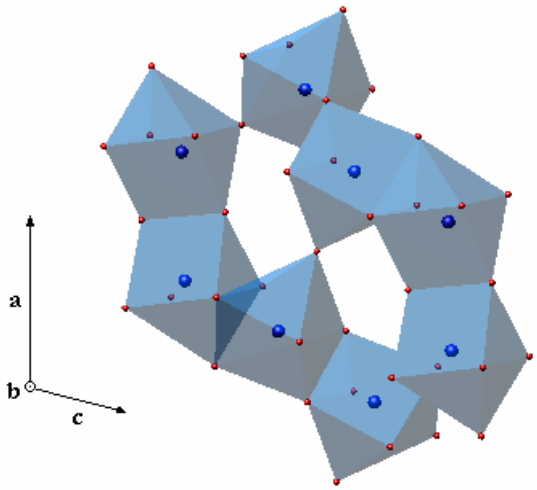


Figure 4. 24. Empilements des polyèdres de coordination dans Gd_2O_3 monoclinique.

4.4.2.4 MSc_2O_4, (M=Ca, Sr)

$CaSc_2O_4$ et $SrSc_2O_4$ sont isostructuraux de la ferrite calcique $CaFe_2O_4$. Leur groupe d'espace est Pnam (D_{2h}^{16}). Les paramètres de maille de ces cristaux orthorhombiques sont donnés dans le **Tableau 4. 15**.

Pnam	**$CaSc_2O_4$**	**$SrSc_2O_4$**
a (Å)	9.461	9.698
b (Å)	11.122	11.302
c (Å)	3.143	3.185
V (Å^3)	330.6	349.1
Z	4	4
M (g·mol^{-1})	193.99	241.53
ρ (g·cm^{-3})	3.90	4.60

Tableau 4. 15. Paramètres de maille des composés $CaSc_2O_4$ et $SrSc_2O_4$.

Dans cette structure, les octaèdres [ScO_6] forment un réseau tridimensionnel en partageant leurs arêtes et leurs sommets avec les octaèdres voisins[53], [54]. Il existe deux sites cristallographiques distincts pour les ions scandium. Cette organisation ménage de longues cavités parallèles à l'axe c dans lesquelles les ions alcalino-terreux prennent place. Chaque ion alcalino-terreux est ainsi en coordinence huit. La **Figure 4.25** représente la structure de ces deux matrices.

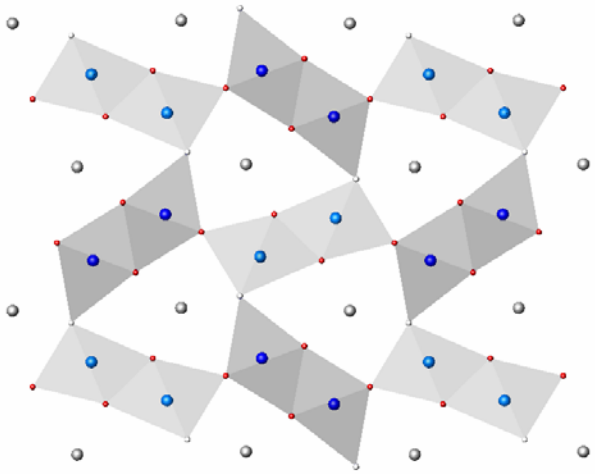


Figure 4.25. Structure cristalline des composés $CaSc_2O_4$ et $SrSc_2O_4$ projetée suivant l'axe **c**.
Les deux sites du scandium sont représentés dans des polyèdres de contrastes différents.
Les ions alcalino-terreux occupent les larges sites entre les groupes d'octaèdres [ScO_6].

4.4.2.5 Sc_2SiO_5

L'orthosilicate[32] Sc_2SiO_5 cristallise dans le système monoclinique [55]. Le groupe d'espace de sa structure cristalline est C2/c (C_{2h}^6). Ce composé est isostructural de l'orthosilicate d'yttrium Y_2SiO_5. Dans ces matériaux, les ions terre-rare occupent deux sortes d'octaèdres distordus de très basse symétrie (C_1) et sont entourés de tétraèdres [SiO_4]. Le **Tableau 4. 16** rassemble les paramètres cristallographiques de ces composés et la **Figure 4. 26** représente l'arrangement particulier des différents polyèdres de coordination de cette structure.

	Sc_2SiO_5	**Y_2SiO_5**
a (Å)	12.039	14.407
b (Å)	6.429	6.727
c (Å)	9.961	10.417
β	103.9°	122.19°
V(Å^3)	749.8	885.3
Z	8	8
M (g·mol^{-1})	197.99	285.9
ρ (g·cm^{-3})	3.51	4.29

[32] Ce terme est synonyme de nésosilicate (du grec *νεσος*: île). La classification des silicates fait intervenir le degré de polymérisation des entités [SiO_4] dans le cristal. Dans les nésosilicates, les tétraèdres [SiO_4] sont isolés les uns des autres par d'autres polyèdres de coordination. Les sorosilicates (du grec *σορος*: couplé) sont constitués de tétraèdres [SiO_4] appariés formant des groupements [Si_2O_7] (par exemple, la thortveitite $Sc_2Si_2O_7$). On les appelle aussi pyrosilicates. Les cyclosilicates (du grec κυκλος: cercle) sont formés de cycles [Si_nO_{3n}] issus de la polymérisation de n groupements [SiO_4] (n ≥ 3) (par exemple le béryl $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$). Pour des degrés de polymérisation plus grands à une, deux ou trois dimensions, on trouve respectivement les inosilicates (du grec ινος: chaîne), les phyllosilicates (du grec φυλλος: feuille), et les tectosilicates (du grec τεκτος: charpente). Les pyroxènes, les argiles et les feldspaths sont quelques représentants de ces trois familles.

Tableau 4. 16. Paramètres cristallins des composés Sc_2SiO_5 et Y_2SiO_5.

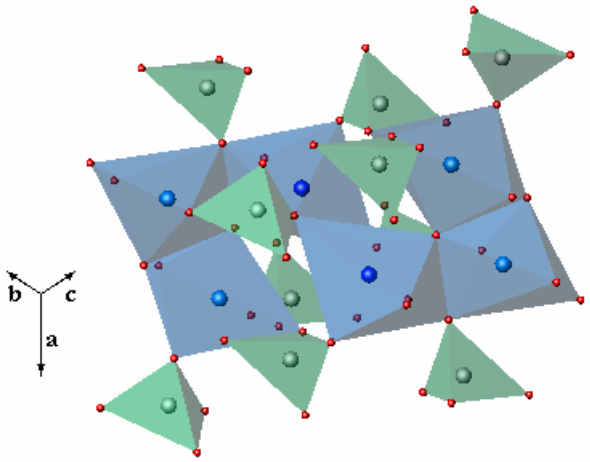


Figure 4. 26. Structure cristalline de l'orthosilicate Sc_2SiO_5.

On notera que dans ces composés les sites d'accueil de l'ytterbium sont très proches les uns des autres : la distance la plus courte entre deux ions terre rare est de 3.2 Å dans MSc_2O_4, (M=Ca, Sr) et 3.4 Å dans Sc_2SiO_5.

4.4.3 Elaboration et cristallogenèse

4.4.3.1 Synthèses

A l'exception du sesquioxyde dopé $Gd_2O_3:Yb^{3+}$, les différentes phases considérées ici ont été préparées par réaction à l'état solide.

Les schémas réactionnels suivis sont les suivants :

$$(1\text{-}x)\ Gd_2O_3 + V_2O_5 + x\ Yb_2O_3 \rightarrow 2\ (Gd_{1-x}Yb_x)VO_4$$
$$(1\text{-}x)\ Gd_2O_3 + Al_2O_3 + x\ Yb_2O_3 \rightarrow 2\ (Gd_{1-x}Yb_x)AlO_3$$
$$(1\text{-}x)\ Sc_2O_3 + SiO_2 + x\ Yb_2O_3 \rightarrow (Sc_{1-x}Yb_x)_2SiO_5$$
$$(1\text{-}x)\ Sc_2O_3 + CaCO_3 + x\ Yb_2O_3 \rightarrow Ca(Sc_{1-x}Yb_x)_2O_4 + CO_2$$
$$(1\text{-}x)\ Sc_2O_3 + SrCO_3 + x\ Yb_2O_3 \rightarrow Sr(Sc_{1-x}Yb_x)_2O_4 + CO_2$$

Les différents réactifs pulvérulents sont mélangés en proportions stœchiométriques, broyés et pressés à froid sous forme de barreaux ($5 \cdot 10^3$ kg·cm^{-2}). Ces barreaux sont alors chauffés à haute température. Le **Tableau 4. 17** résume les conditions de synthèse des phases précédentes en indiquant les températures et les durées de chauffage des différents échantillons. Pour les oxydes $Ca(Sc_{1-x}Yb_x)_2O_4$ et $Sr(Sc_{1-x}Yb_x)_2O_4$ préparés à partir de carbonates, nous avons procédé à une étape de préfrittage afin de décomposer les carbonates. Le solide préfritté est alors à nouveau broyé et pressé avant d'être chauffé à plus haute température. Pour des raisons de réactivité, le même sort été réservé au mélange réfractaire Gd_2O_3 ,Al_2O_3 , Yb_2O_3 lors de la synthèse de $GdAlO_3$.

Traitement thermique	$GdVO_4$		$GdAlO_3$		$CaSc_2O_4$		$SrSc_2O_4$		Sc_2SiO_5	
	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)
préfrittage	-	-	1500	24	900	10	900	10	-	-
frittage	1400	36	1500	36	1300	72	1300	72	1400	48

Tableau 4. 17. Conditions d'élaboration des différentes phases étudiées.

Une méthode de synthèse légèrement différente a été mise en œuvre pour l'élaboration du composé dopé Gd_2O_3 :Yb^{3+}. En effet, étant donné le caractère hautement réfractaire de ce matériau (T_f=2350°C), les processus de diffusion ionique à l'état solide et responsables de la substitution cationique, sont peu actifs aux températures usuelles de réaction à l'état solide (1000-1500°C) (cf. Chapitre 2). Il existe néanmoins une méthode élégante de préparation permettant d'activer cette étape d'interdiffusion des oxydes Gd_2O_3 et Yb_2O_3. Celle-ci consiste à précipiter simultanément une solution aqueuse de ces deux oxydes (co-précipitation) à température ambiante[33].

Les oxydes de gadolinium et d'ytterbium sont, comme tous les oxydes de terres rares, très solubles dans l'acide nitrique. L'ajout d'une base permet alors, par déplacement du pH, de sortir du domaine de solubilité des hydroxydes et de les précipiter simultanément. Cet ajout doit être rapide si l'on veut, d'une part, éviter une précipitation différenciée de chacun des oxydes, et d'autre part, limiter la taille des particules solides formées[34]. Le précipité n'est, à ce stade, qu'un précurseur à l'état amorphe de la phase souhaitée. Ces deux propriétés (précipité à l'état amorphe et très divisé) permettent, par un traitement thermique à « basse » température, d'exalter la réactivité des oxydes et d'accroître considérablement la vitesse de formation et l'homogénéité de la solution solide Gd_2O_3 — Yb_2O_3 à l'état cristallisé.

Le protocole expérimental pour la synthèse de Gd_2O_3 :Yb^{3+}0.4% est décrit ci-dessous :

Dissolution des éléments constitutifs : 4 g d'un mélange d'oxydes de gadolinium et d'ytterbium sont placés au fond d'un ballon bicol muni d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule à addition contenant 60 ml d'une solution aqueuse d'acide nitrique (dilution au sixième d'HNO_3 concentré dans de l'eau permutée). On maintient la température du mélange à 50°C durant toute l'étape de dissolution.

Précipitation : après la disparition totale des oxydes, on ajoute rapidement à la solution maintenue à température ambiante et sous agitation magnétique, 30 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 28 %. On observe la formation d'un précipité blanc. On maintient l'agitation 30 min avant de procéder au filtrage et au rinçage du précipité dans un entonnoir de Büchner.

Formation de la phase : le précipité est séché à l'étuve, pyrolysé à 700°C afin d'éliminer d'éventuelles traces de nitrate d'ammonium, puis il est porté à 1500°C pendant 24 h pour permettre sa cristallisation.

4.4.3.2 Caractérisation des phases

Les différentes phases préparées ont été contrôlées par diffraction des rayons X suivant le mode opératoire décrit au chapitre 3. Nous avons vérifié que les matériaux élaborés sont monophasés[35] et parfaitement cristallisés. Nous donnons, à titre d'exemple, le digramme de diffraction des rayons X du composé Gd_2O_3 :Yb^{3+} 0.4 % avant et après le traitement thermique de cristallisation (**Figure 4. 27**).

[33] Des conditions de synthèse aussi modérées ont reçu le nom médiatique de « chimie douce ». Par ce vocable, on entend l'ensemble des méthodes de préparation de phases inorganiques dans des conditions de température et de pression proches des conditions ambiantes. Elles permettent d'obtenir, à partir de solutions aqueuses ou organiques et sous contrôle cinétique (pH, concentration des réactifs, catalyseurs, structurants,…), des phases souvent métastables à la température ordinaire.

[34] C'est l'avantage d'une telle méthode devant une simple dissolution suivie d'une évaporation entraînant la précipitation par sursaturation. Dans ce dernier cas, l'oxyde de gadolinium, moins soluble que l'oxyde d'ytterbium, risquerait de précipiter seul avant le dopant et l'on obtiendrait deux précipités distincts. Par ailleurs, la taille des particules floculées serait trop importante pour permettre un dopage homogène après recuit du précipité à haute température.

[35] La précision de cette technique ne permet toutefois pas de conclure pour un composé aussi peu dopé que Gd_2O_3 :Yb^{3+} 0.4 % puisque les éventuelles raies de Yb_2O_3 seraient noyées dans le bruit de fond et les paramètres cristallins de Gd_2O_3 pratiquement inchangés.

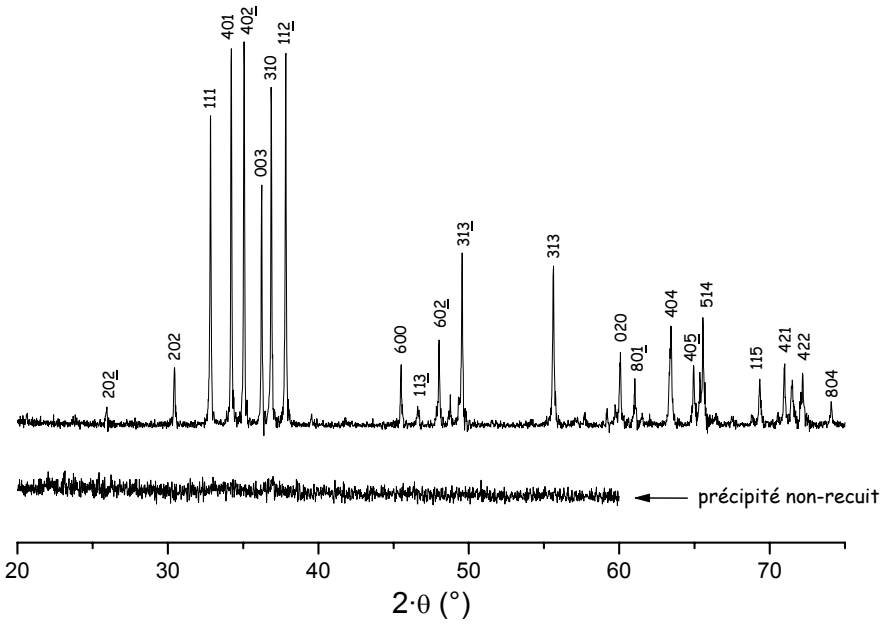


Figure 4. 27. Diagramme de diffraction des rayons X de Gd_2O_3 :Yb^{3+} 0.4 % (λ=1.789 Å).
La température du recuit est de 1500°C.

Aucune caractérisation par Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.) n'a été envisagée en raison du caractère réfractaire des composés étudiés.

4.4.3.3 Cristallogenèse

Afin de connaître leur aptitude à la croissance cristalline et de procéder ultérieurement à leur caractérisation spectroscopique, nous avons réalisé différents essais de cristallogenèse sur les cinq phases les moins réfractaires, à savoir : $GdVO_4$:Yb^{3+}, $GdAlO_3$:Yb^{3+}, Sc_2SiO_5:Yb^{3+}, $CaSc_2O_4$:Yb^{3+} et $SrSc_2O_4$:Yb^{3+}.

fusion de zone

Les cristaux sont obtenus par déplacement d'une zone fondue verticale dans un four optique à concentration de rayonnement. Différents comportements sont observés lors de la cristallogenèse de ces matériaux suivant leur température de fusion, leur viscosité, la présence de bulles et de précipités dans le matériau en fusion.

Dans le cas de Sc_2SiO_5, on extrait après solidification de la zone fondue, des monocristaux transparents de taille quasi centimétrique. Le vanadate de gadolinium à l'état fondu cristallise en larges plaquettes solides noires, d'éclat métallique. Cette coloration, due à la présence d'ions vanadium dans divers états d'oxydation, disparaît avec un recuit des cristaux sous air (1400°C pendant 36 h). Les oxydes MSc_2O_4 (M=Ca, Sr) et le composé $GdAlO_3$ sont plus délicats à faire croître, que les matériaux précédents, en raison de leur viscosité élevée. Les cristaux que l'on obtient sont beaucoup plus petits (< 1 mm).

La pureté de ces différents échantillons cristallins est contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre. Dans tous les cas, les phases cristallisées sont uniques, ce qui indique que tous ces matériaux sont stables jusqu'à leur température de fusion.

tirage à partir du matériau fondu (Czochralski)

Suite à ces premiers essais concluants de cristallogenèse par fusion de zone, nous avons pu procéder à un tirage de deux matériaux à partir du bain fondu (Czochralski) : $GdVO_4$:Yb^{3+} et $GdAlO_3$:Yb^{3+}.

- Croissance de $GdVO_4 :Yb^{3+}$:

Différents essais de croissance de cette matrice par la méthode Czochralski ont été décrits par le passé avec des dopages en Nd^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+} et Nd^{3+} [29].

Le tirage Czochralski a été réalisé au LETI–CENG par P. Loiseau et B. Ferrand[36]. La concentration nominale en ytterbium est de 2 at.%. La morphologie est présentée sur la **Figure 4. 28**. Le cristal est légèrement jaune en tête et pied de tirage. Sur la partie centrale, il est possible d'extraire des cristaux transparents de bonne qualité. Ces échantillons sont orientés et polis pour les études spectroscopiques.

Figure 4. 28. Cristal de $GdVO_4 :Yb^{3+}$ 2 % élaboré par la méthode de Czochralski.

- Croissance de $GdAlO_3 :Yb^{3+}$:

La croissance de ce matériau a été réalisée au Laboratoire par P. Loiseau sur tige d'iridium. Le dopage initial en ytterbium est de 2 %. Le cristal après tirage **Figure 4. 29** présente un effet de peau d'orange et une forte coloration lie de vin. Cette coloration persiste après recuit sous atmosphère oxydante (O_2 à 1500°C pendant une semaine). Ce cristal est naturellement orienté suivant l'axe **b** de sa structure.

Figure 4. 29. Cristal de $GdAlO_3 :Yb^{3+}$ 2 % élaboré par la méthode de Czochralski.

4.4.4 Propriétés optiques

Les appareillages utilisés pour l'étude des propriétés spectroscopiques des différents matériaux ont déjà été décrits au chapitre 3. Lorsque la dimension des cristaux était insuffisante ou lorsque le dopage en ytterbium était trop

[36] Je remercie **Pascal Loiseau** (LCAES) et **Bernard Ferrand** (LETI-CENG) pour leur aide précieuse en cristallogenèse.

faible, nous avons enregistré des spectres de réflexion diffuse ou d'excitation de fluorescence plutôt que des spectres de transmission.

4.4.4.1 $MSc_2O_4 : Yb^{3+}$ (M=Ca, Sr)

Les propriétés spectroscopiques des composés $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$ dopés à 1 % en ytterbium ont été étudiées entre 920 nm et 1120 nm sur des cristaux broyés obtenus par fusion de zone. Les spectres de réflexion diffuse et d'émission du composé $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ à température ambiante sont représentés sur la **Figure 4. 30**. Ces spectres sont tout à fait analogues à ceux obtenus sur le composé isomorphe $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$. Comme attendu, ces matériaux présentent des transitions optiques sur un large domaine de longueurs d'onde (entre 940 et 1080 nm pour leur spectre de fluorescence). Cela révèle la présence d'un fort champ cristallin sur le site des ions Yb^{3+}.

Les temps de vie expérimentaux, mesurés à température ambiante, sont respectivement de 0.75 et 0.78 ms pour $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$.

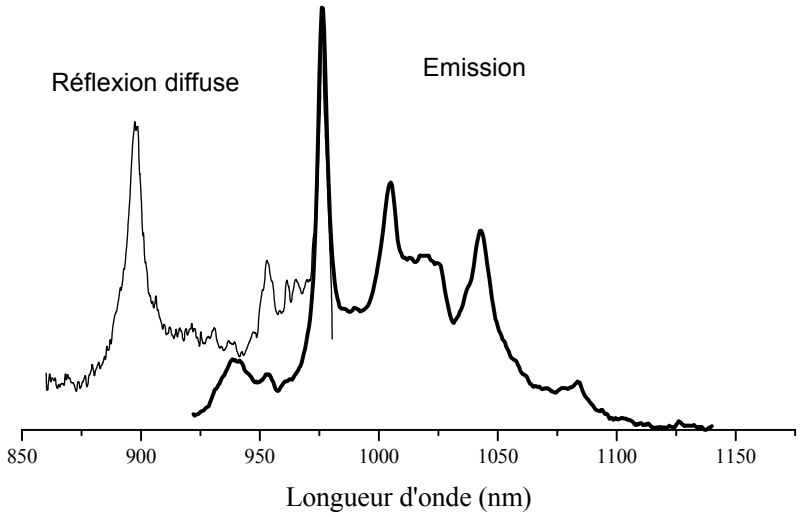


Figure 4. 30. Spectres de réflexion diffuse et d'émission du composé $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ 1 at. % à température ambiante.

Les propriétés spectroscopiques de ces oxydes ont également été étudiées à basse température (77 K) dans le but d'identifier les niveaux d'énergie électroniques des ions ytterbium insérés dans ces matrices.

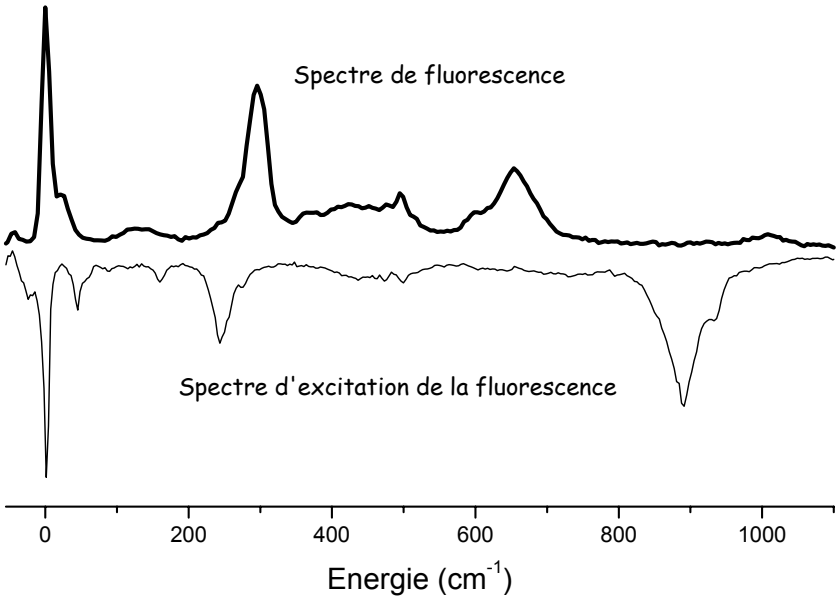


Figure 4. 31. Spectres de fluorescence et d'excitation de la fluorescence du composé $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ à 77K (λ_{em}=1005 nm).

Sur la **Figure 4. 31**, on a représenté les spectres de fluorescence et d'excitation de la fluorescence à froid, en prenant comme origine des énergies la position de la transition fondamentale à 976 nm. On constate qu'un certain nombre de raies s'ajoutent aux quatre et aux trois transitions attendues pour chaque site dans ces deux spectres respectivement (du fait de la levée de dégénérescence de Kramers des multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$). Le caractère multisite et les transitions vibroniques sont clairement à l'origine de ces raies supplémentaires.

Nous avons alors procédé à l'attribution des niveaux d'énergie pour chacun des deux sites cristallographiques permis pour l'ytterbium. Ces deux sites sont en effet différents du point de vue des distances Yb—O. Il doit donc en résulter des forces de champ cristallin différentes. Cette détermination a été conduite de la manière suivante :

(i) enregistrement des spectres de fluorescence et d'excitation de la fluorescence, puisque les spectres d'absorption n'ont pu être réalisés sur poudre, et première attribution des niveaux électroniques ;

(ii) utilisation de la « relation des barycentres », exposée au chapitre 1, pour vérifier ou affiner cette attribution. Rappelons que cette relation des barycentres permet de corréler la position en énergie des barycentres des multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$;

(iii) détermination par le calcul des niveaux d'énergie électroniques d'après la nature du site cristallographique occupé par l'ion Yb^{3+}. Nous avons utilisé pour cette simulation théorique le modèle SOM exposé au premier chapitre.

Lors de l'utilisation de ce modèle, il est judicieux de ne pas affecter la même charge électrostatique à tous les ligands oxygène pour tenir compte de l'asymétrie de la sphère de coordination de l'ion luminescent. Nous avons montré que l'on peut améliorer ce modèle en estimant ces charges à l'aide d'un modèle développé par Brown [56], [57]. Celui-ci établit que pour un ligand O_i placé à une distance r_i de l'ion central Yb^{3+}, la charge q_i portée par ce ligand est :

$$q(O_i) = e^{\frac{r_o - r_i}{B}}$$ (en unité électrostatique)

r_o et B sont des paramètres ajustables : r_o désigne la distance moyenne métal-ligand dans une coordinence donnée. Selon Brown, elle vaut 1.98 Å pour la liaison Yb — O. B est un paramètre empirique caractéristique de la liaison chimique. Brown a montré que quelle que soit la matrice, la valeur de ce paramètre était quasiment constante et égale à 0.37 Å. En tout état de cause, c'est bien ce que nous avons vérifié sur les matériaux de notre étude.

Ainsi, dans le cas des oxydes $MSc_2O_4:Yb^{3+}$ (M=Ca, Sr), sommes-nous partis de valeurs initiales des paramètres r_o et B, voisines de celles calculées par Brown, et de valeurs ρ_o, ζ bien définies dans la littérature [58]. Nous avons alors obtenu un jeu satisfaisant de paramètres permettant de reproduire l'attribution expérimentale des niveaux d'énergie (**Tableau 4. 18**, **Tableau 4. 19** et **Figure 4. 32**).

	$SrSc_2O_4$		**$CaSc_2O_4$**	
	Site I	Site II	Site I	Site II
$^2F_{7/2}$ exp.	0, 269, 380, 601	0, 484, 648, 1003	0, 495, 600, 1008	0, 296, 427, 670
$^2F_{7/2}$ calc.	0, 286, 386, 590	0, 451, 709, 987	0, 500, 630, 934	0, 325, 436, 671
$^2F_{5/2}$ exp.	10249, 10455, 10740	10281,10720, 11123	10291, 10700, 11134	10247, 10490,10740
$^2F_{5/2}$ calc.	10259, 10439, 10716	10318,10683, 11115	10285, 10638, 11012	10206, 10497,10737
déviation standard (%)	2.6	4.4	3.4	3.8

Tableau 4. 18. Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés dans les composés $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$.

Composé	Site	r_o	ρ_o	Coordinence	Charge effective moy. sur l'oxygène
$SrSc_2O_4$	I	2.083	0.05	6	-0.83 e
	II	2.162	0.065	6	-1.03 e
$CaSc_2O_4$	I	2.063	0.06	6	-0.86 e
	II	2.063	0.05	6	-0.87 e

Tableau 4. 19. Paramètres du modèle SOM utilisés dans le calcul des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans les composés $CaSc_2O_4$ et $SrSc_2O_4$.

Remarquons la cohérence de ces résultats : les valeurs de r_o sont, pour chaque site, légèrement plus petites que la distance moyenne reportée au **Tableau 4. 20**, comme on peut s'y attendre en comparant les rayons ioniques des ions Yb^{3+} et Sc^{3+}. Cela nous conduit à attribuer une charge partielle sur l'oxygène comprise entre -0.83e et -1.03e, ce qui est en très bon accord avec de précédentes études [59].

Composés	$CaSc_2O_4$		$SrSc_2O_4$	
	Site I	Site II	Site I	Site II
distances RE — O (Å)	2.0540	2.0279	2.0853	2.0608
	2.0540	2.0993	2.0853	2.1361
	2.1427	2.1379	2.1748	2.1761
	2.1427	2.1379	2.1748	2.1761
	2.1472	2.1499	2.1970	2.1895
	2.1766	2.1499	2.2290	2.1895
distance moyenne RE — O *(Å)*	*2.1195*	*2.1171*	*2.1577*	*2.1547*

Tableau 4. 20. Distances terre rare – oxygène dans les oxydes $CaSc_2O_4$ et $SrSc_2O_4$.

La **Figure 4. 32** permet de visualiser ce bon accord entre la détermination expérimentale et le calcul théorique de l'énergie des niveaux des deux multiplets de l'ion Yb^{3+} dans les deux sites des composés $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$. Quel que soit le matériau, l'éclatement total du multiplet fondamental est d'environ 600 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} pour les deux sites.

Signalons enfin, pour corroborer ce calcul théorique, que la constante de couplage spin-orbite, considérée comme un paramètre ajustable du modèle, est estimée à 2900 cm^{-1} avec moins de 1 % d'incertitude.

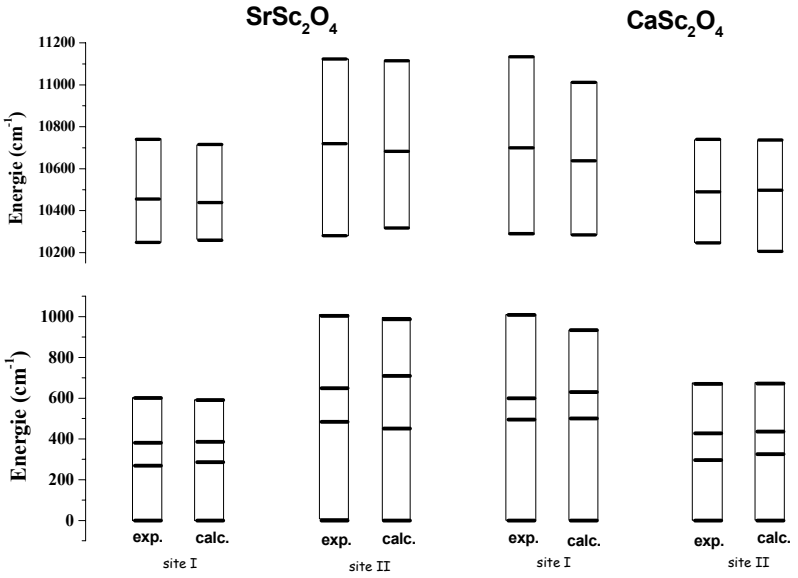


Figure 4. 32. Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés dans les composés $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$. Deux sites cristallographiques sont possibles pour la substitution de l'ytterbium et sont effectivement observés expérimentalement.

4.4.4.2 $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$

La section efficace d'absorption de $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$ est déduite du spectre d'absorption à température ambiante. La détermination de la section efficace d'émission stimulée par la méthode de réciprocité et celle de Füchtbauer-Ladenburg conduit à des résultats identiques pour un temps de vie radiatif de 0.7 ms. Ce temps de vie est en très bon accord avec le temps de vie déterminé expérimentalement par l'étude du déclin de fluorescence (τ_{exp}=0.69 ms).

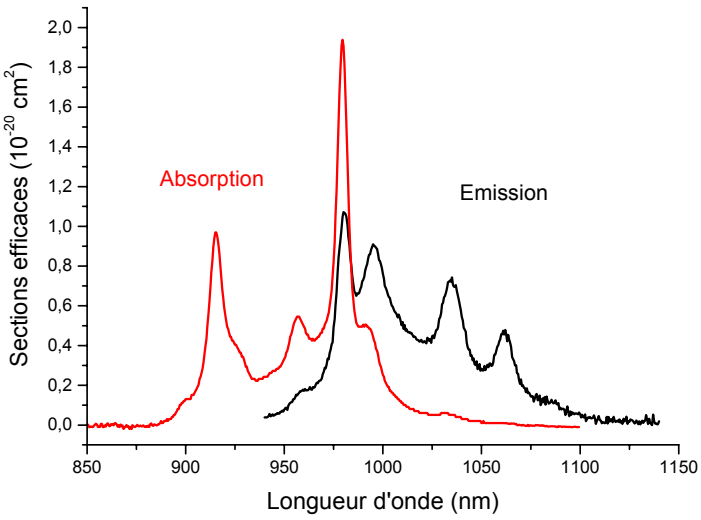


Figure 4. 33. Sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée dans $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$ 1 at. % à température ambiante.

Comme précédemment, nous présentons les spectres optiques réalisés à froid afin de déterminer le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans Sc_2SiO_5 (**Figure 4. 34**).

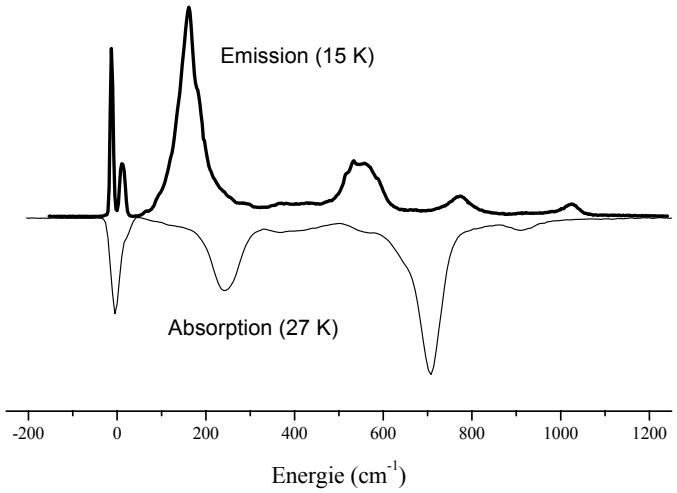


Figure 4. 34. Spectres d'émission et d'absorption de Sc_2SiO_5: Yb^{3+} à basse température (77 K). En abscisse, l'énergie de la transition fondamentale entre les premiers sous-niveaux Stark des multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ sert de référence.

Nous avons cherché pour ce composé à comparer les résultats des simulations théoriques fournies par le modèle SOM, à ceux d'un composé isomorphe, comme nous l'avons fait dans le cas des deux binaires MSc_2O_4 :Yb^{3+} (M=Ca, Sr). Nous avons choisi[37] pour cela le silicate Y_2SiO_5: Yb^{3+}. Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le **Tableau 4. 21**. Nous obtenons à nouveau des charges effectives sur l'oxygène cohérentes avec de précédentes investigations [59].

	Y_2SiO_5		**Sc_2SiO_5**	
	Site I	Site II	Site I	Site II
$^2F_{7/2}$ exp.	0, 113,494,715	0,236,615,964	0, 160, 515-581, 770	0, 513, 770, 1026
$^2F_{7/2}$ calc.	0, 107,439,653	0,241,630,978	0, 338, 582, 775	0, 475, 780, 1040
$^2F_{5/2}$ exp.	10194,10420,10878	10224,10517,11084	10209, 10451, 10862	10209, 10759, 11117
$^2F_{5/2}$ calc.	10209,10385,10778	10237,10496,11047	10186, 10568, 10853	10239, 10745, 11113
déviation standard (%)	5.7	1.3	17.7	2.9

Tableau 4. 21. Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés dans les composés Y_2SiO_5:Yb^{3+} et Sc_2SiO_5:Yb^{3+}.

Composé	Site	r_o	ρ_o	Coordinence	Charge effective moy. sur l'oxygène
Y_2SiO_5	I	2.223	0.092	6 (+1)	-0.86 e
	II	2.201	0.092	6	-0.85 e
Sc_2SiO_5	I	1.849	0.05	6 (+1)	-0.51 e
	II	1.849	0.05	6	-0.54 e

Tableau 4. 22. Paramètres du modèle SOM utilisés dans le calcul des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans les composés Sc_2SiO_5 et Y_2SiO_5.

[37] Nous avons utilisé une étude antérieure que nous avions menée au Laboratoire sur l'orthosilicate d'yttrium. Toutefois, ce premier travail avait été entrepris à l'aide du modèle PCEM [59].

Les distances moyennes RE-O sont correctement reproduites par le modèle SOM dans le cas du Y_2SiO_5 **Tableau 4. 23**.

Composés	Sc_2SiO_5		Y_2SiO_5	
	Site I	Site II	Site I	Site II
distances RE — O (Å)	1.8930	1.7386	2.1894	2.1838
	1.9357	1.9197	2.2871	2.2408
	2.2966	2.1424	2.2923	2.2593
	2.2991	2.2526	2.3314	2.2657
	2.3759	2.5914	2.3610	2.2672
	2.5731	2.6448	2.3871	2.2956
	(2.9541)	-	(2.6639)	-
distance moyenne RE — O *(Å)*	*2.2289*	*2.2149*	*2.3080*	*2.2520*

Tableau 4. 23. Distances terre rare – oxygène dans les silicates Sc_2SiO_5 et Y_2SiO_5.

On note que le paramètre de recouvrement ρ_o est plus important dans le cas du silicate d'yttrium que dans le silicate de scandium. Cette variation du paramètre de recouvrement est vraisemblablement liée à un effet de covalence. En raison de la différence d'électronégativité entre l'yttrium et le scandium (χ_{Sc}=1.36, χ_Y=1.22 et χ_O=3.50 sur l'échelle de Pauling), le nuage électronique des ligands O^{2-} de la première sphère de coordination d'un Yb^{3+} est plus impliqué dans les liaisons Y—O qu'il ne l'est dans les liaisons Sc—O, de sorte que la liaison Yb—O est plus ionique dans Sc_2SiO_5 que dans Y_2SiO_5.

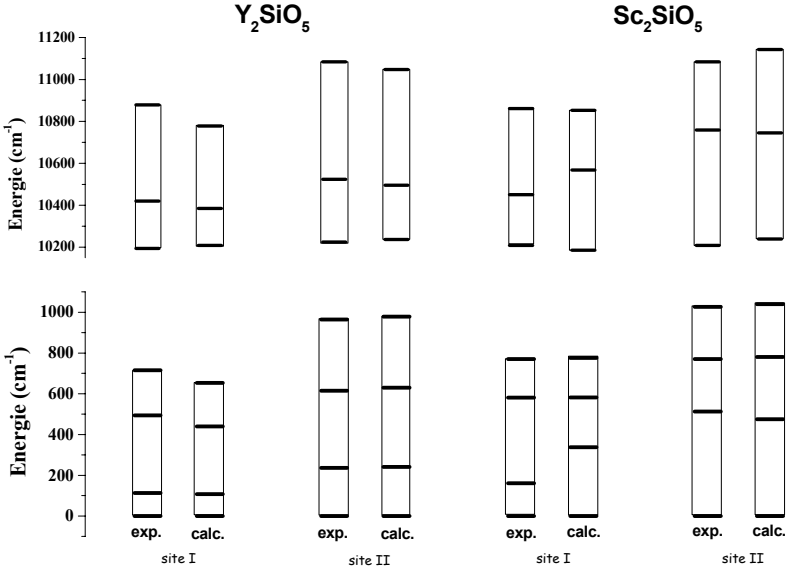


Figure 4. 35. Niveaux d'énergie expérimentaux et calculés dans les composés Sc_2SiO_5:Yb^{3+} et Y_2SiO_5:Yb^{3+}. Deux sites cristallographiques sont possibles pour la substitution de l'ytterbium et sont effectivement observés expérimentalement.

La **Figure 4. 35** représente la séquence des niveaux d'énergie expérimentaux et calculés. L'éclatement total et la position des sous-niveaux Stark sont bien reproduits à l'exception du niveau situé au dessus du fondamental pour le site I du Sc_2SiO_5 :Yb^{3+}.

Si l'on regroupe maintenant les études spectroscopiques des trois matériaux $GdVO_4$:Yb^{3+}, $GdAlO_3$:Yb^{3+}, Gd_2O_3 :Yb^{3+}, certaines spécificités s'en dégagent.

4.4.4.3 Etude spectroscopique des matériaux $GdVO_4$:Yb^{3+}, $GdAlO_3$:Yb^{3+}, Gd_2O_3 :Yb^{3+}

Les propriétés spectroscopiques des matériaux ont été étudiées autour de 1 µm en émission et en absorption sur des monocristaux orientés, dans le cas de $GdVO_4$:Yb^{3+} (2 %) et $GdAlO_3$:Yb^{3+} (2 %), et sur poudre, dans le cas de Gd_2O_3 :Yb^{3+} (0.4 %).

Les figures **4.36**, **4.37**, et **4.38** présentent les spectres d'absorption et d'excitation de la fluorescence.

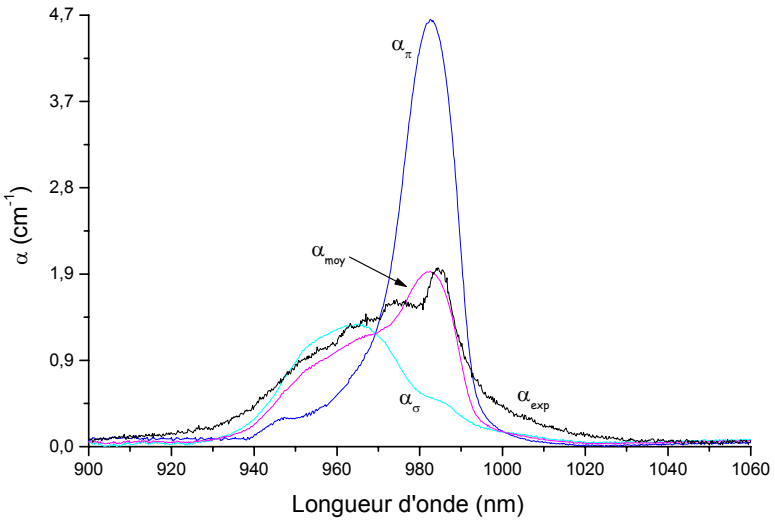


Figure 4. 36. Spectres d'absorption de $GdVO_4$:Yb^{3+} $\alpha_\sigma(\lambda)$ et $\alpha_\pi(\lambda)$ obtenus en lumière polarisée. Nous avons également représenté le spectre moyen $\alpha_{moy}(\lambda)$ obtenu à l'aide des spectres polarisés et le comparons au spectre expérimental $\alpha_{exp}(\lambda)$ non polarisé.

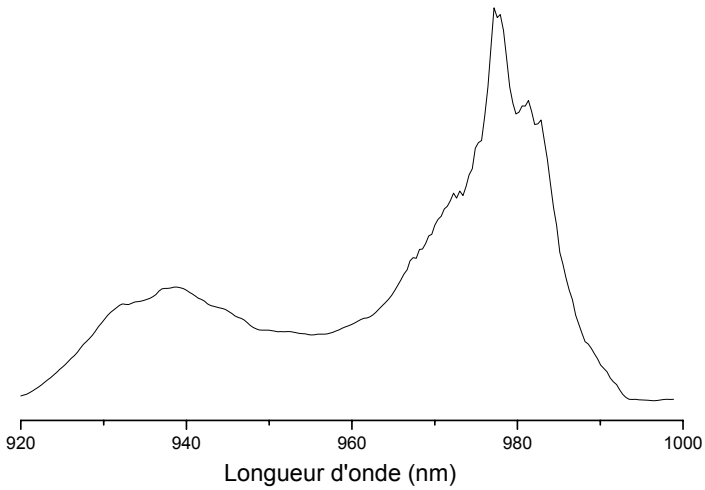


Figure 4. 37. Spectre d'excitation de la fluorescence à température ambiante de Gd_2O_3 :Yb^{3+} (λ_{em}=1008 nm).

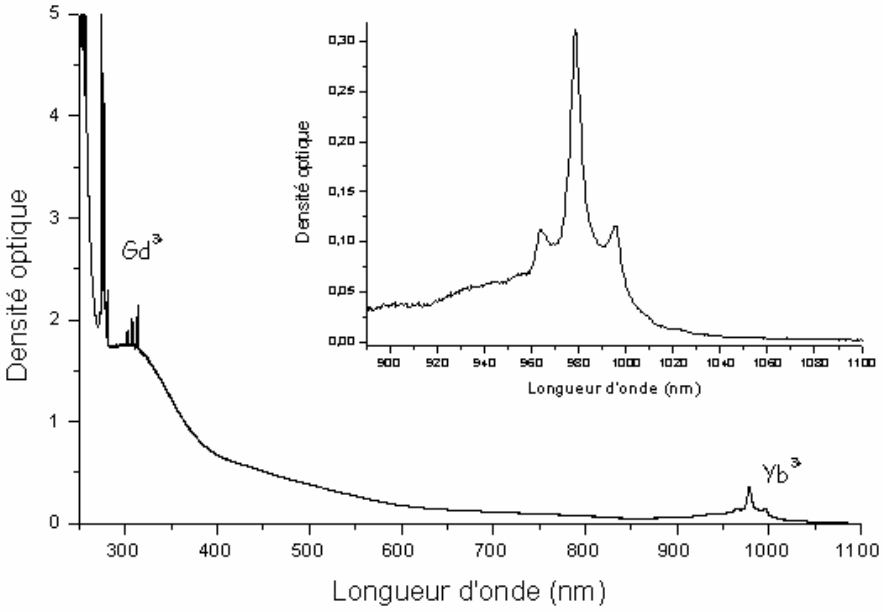


Figure 4. 38. Spectre d'absorption à température ambiante de $GdAlO_3$:Yb^{3+}.

Les spectres de transmission à température ambiante et en lumière polarisée sont donnés à la **Figure 4. 36**. On constate une forte anisotropie d'absorption entre les axes ordinaire et extraordinaire. Nous avons recalculé le spectre moyen à partir des absorptions linéiques suivant ces deux axes et le comparons, avec un bon accord, au spectre obtenu en lumière non polarisée. La transition fondamentale est centrée à 984 nm. La section efficace d'absorption non polarisée de $GdVO_4$:Yb^{3+} est déduite du spectre d'absorption à température ambiante. Le temps de vie radiatif τ_{rad} déduit de ce spectre est de 0.2 ms.

Pour les matrices Gd_2O_3 : Yb^{3+} et $GdAlO_3$: Yb^{3+}, la transition fondamentale est située respectivement à 980 nm et 978 nm. Les figures **4.39**, **4.40** et **4.41** présentent les sections efficaces d'émission stimulée calculées par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg à partir des spectres de fluorescence de ces trois matériaux. Les temps de vie expérimentaux sont 0.32 ms ($GdVO_4$:Yb^{3+}), 0.650 ms ($GdAlO_3$:Yb^{3+}) et 0.72 ms (Gd_2O_3 :Yb^{3+}) à température ambiante.

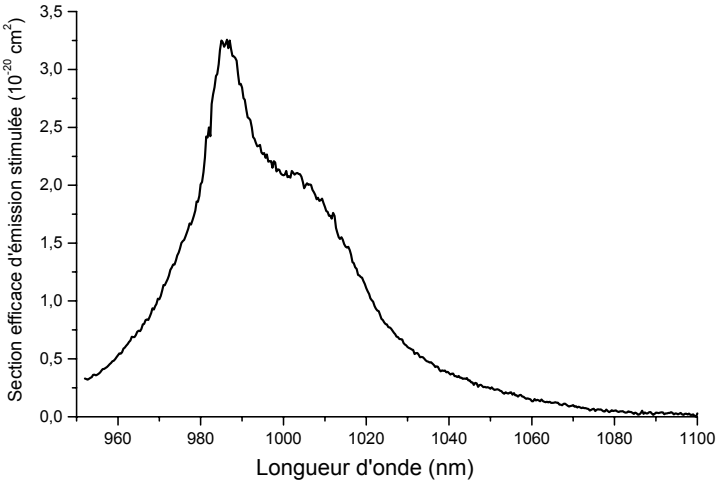


Figure 4. 39. Section efficace d'émission stimulée de $GdVO_4$:Yb^{3+}.

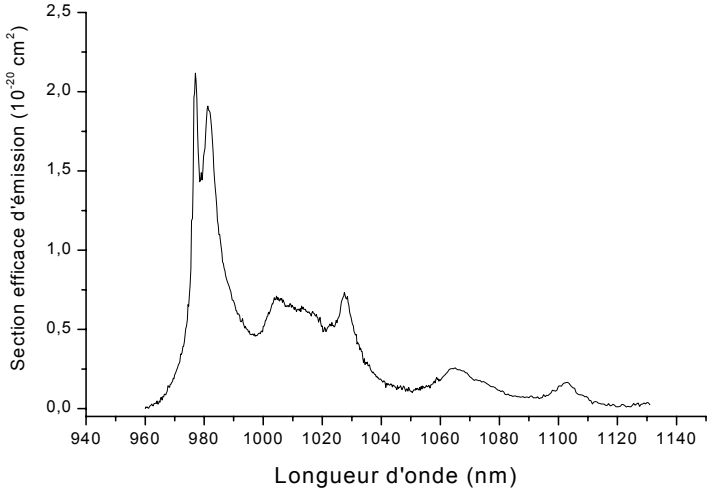


Figure 4. 40. Section efficace de fluorescence du composé Gd_2O_3 :Yb^{3+}.

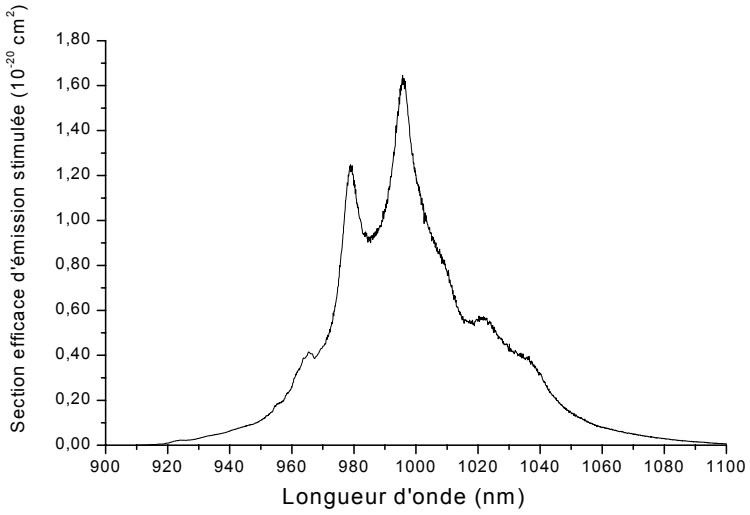


Figure 4. 41. Section efficace d'émission stimulée de $GdAlO_3$:Yb^{3+}.

Dans le cas de **$GdVO_4$:Yb^{3+}**, la section efficace d'émission stimulée apparaît particulièrement élevée (σ_e=2.1 ·10^{-20} cm^2 à 1003 nm). Le temps de vie radiatif utilisé dans la méthode de Füchtbauer-Ladenburg est de 0.220 ms, valeur en bon accord avec celle déduite du spectre d'absorption par la méthode de réciprocité (τ_{rad}=0.2 ms). Cette valeur est légèrement plus faible que celle du déclin de fluorescence à température ambiante (τ_{exp}=0.320 ms). Cet écart est vraisemblablement dû au piégeage radiatif (phénomène d'absorption-réémission, cf. Chapitre 1). On notera toutefois la valeur exceptionnellement courte du temps de vie du niveau $^2F_{5/2}$ pour un matériau dopé à l'ytterbium. En outre, les spectres optiques dans cette matrice sont peu étendus et ne dépassent pas 50 nm. Le champ cristallin sur le site des ions Yb^{3+} est donc assez faible. Notons les valeurs élevées des sections efficaces : la force d'oscillateur expérimentale[38] est de $f_{JJ'}$=12.1 ·10^{-6} (ues-cgs) : elle est sensiblement plus grande que dans la plupart des matériaux laser dopés ytterbium [60].

Pour **$GdAlO_3$:Yb^{3+}** et **Gd_2O_3 :Yb^{3+}**, les sections efficaces d'émission sont relativement élevées pour des matériaux dopés Yb^{3+} (cf. Annexe A). Cela est dû, dans le premier cas, au profil étroit de l'émission de l'ion Yb^{3+}, et dans le second à des transitions peu intenses au-delà de 1050 nm. Cette particularité peut s'avérer utile pour la réalisation de lasers émettant à courte longueur d'onde.

Pour **Gd_2O_3 :Yb^{3+}**, la section efficace d'absorption à 980 nm [39] et la section efficace d'émission stimulée à 1030 nm, peuvent être comparées aux valeurs des sections efficaces de l'ytterbium dans d'autres matrices sesquioxydes. L'ensemble de ces valeurs est reporté **Figure 4. 42**. On constate alors une diminution des valeurs des sections efficaces lorsque la taille du site occupé par l'ion ytterbium augmente. Ce qui est à corréler à une modification de la largeur spectrale ou à un effet de covalence (cf. note 17 Chapitre1).

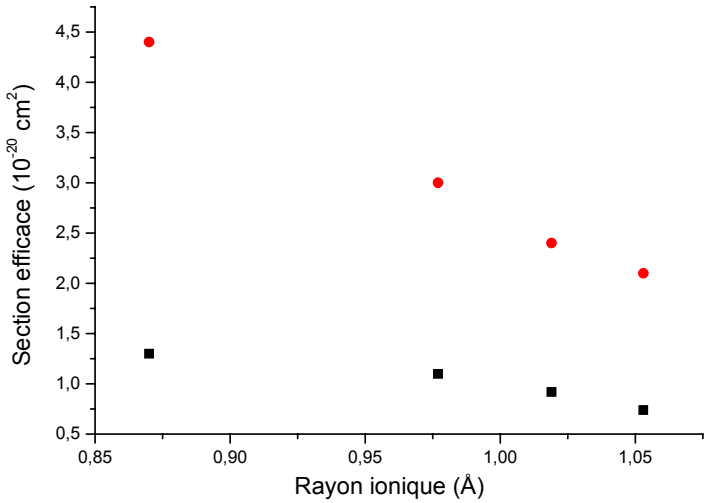


Figure 4. 42. Evolution des sections efficaces d'émission à 1030 nm (■) et d'absorption à 980 nm (●) dans les oxydes Sc_2O_3, Lu_2O_3, Y_2O_3, Gd_2O_3 dopés à l'ytterbium en fonction de la taille du site dodécaédrique substitué.

L'attribution des niveaux d'énergie électroniques a été abordée à partir de la spectroscopie optique à basse température. Toutefois, aucune étude approfondie, prenant en compte différentes occupations de sites cristallographiques, des effets vibroniques, n'a été réalisée. Cette analyse nécessiterait, par exemple, différentes concentrations en ion dopant, des calculs de champ cristallin,…

[38] La force d'oscillateur $f_{JJ'}$ d'une transition correspond à la probabilité d'absorption intégrée entre les multiplets J et J'. La force d'oscillateur expérimentale comprend deux termes correspondant chacun aux transitions dipolaires électrique et magnétique : $f_{JJ'}(exp)= f_{JJ'}(DE)+ n * f_{JJ'}(DM)$, où n est l'indice de réfraction du matériau. Les forces d'oscillateur des transitions dipolaires magnétiques ne dépendent pas de la matrice et ont été calculées pour différentes terres rares [W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, **42**(11), 3797 (1965)]. Pour l'ytterbium, $f_{JJ'}(DM)=1.78 \cdot 10^{-7}$.

[39] Elle est calculée par la méthode de réciprocité à partir de la section efficace d'émission stimulée en supposant un rapport des fonctions de partition Z_f/Z_e voisin de 1. On obtient : σ_a=2.1 ·10^{-20} cm^2.

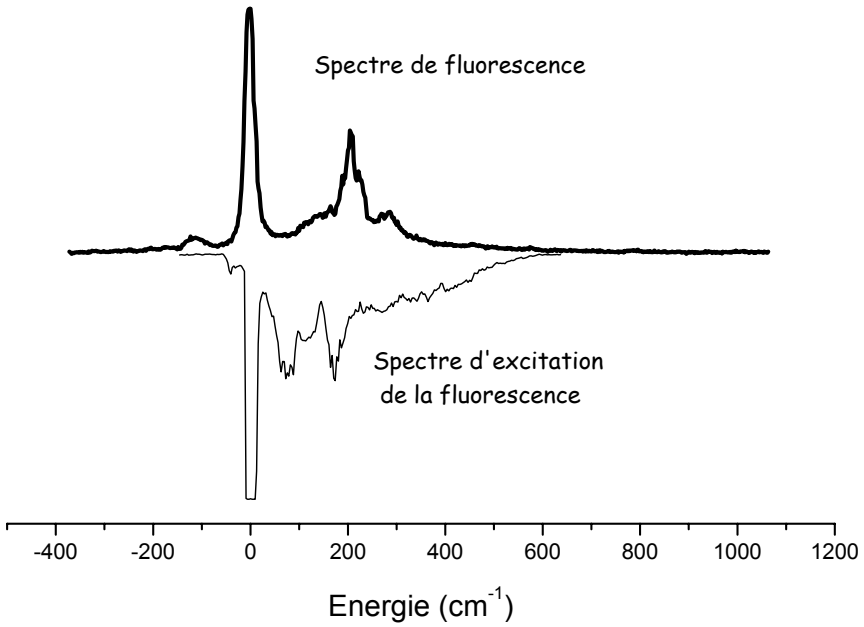


Figure 4. 43. Spectres de fluorescence et d'excitation de la fluorescence du composé $GdVO_4:Yb^{3+}$ à 77 K (λ_{em}=1005 nm).

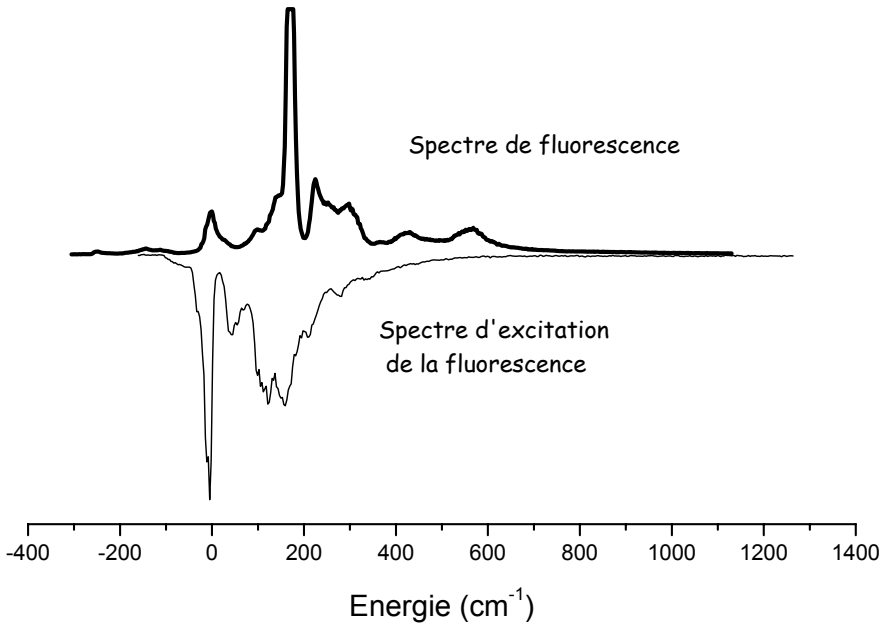


Figure 4. 44. Spectres de fluorescence et d'excitation de la fluorescence du composé $GdAlO_3:Yb^{3+}$ à 77 K (λ_{em}=1008 nm).

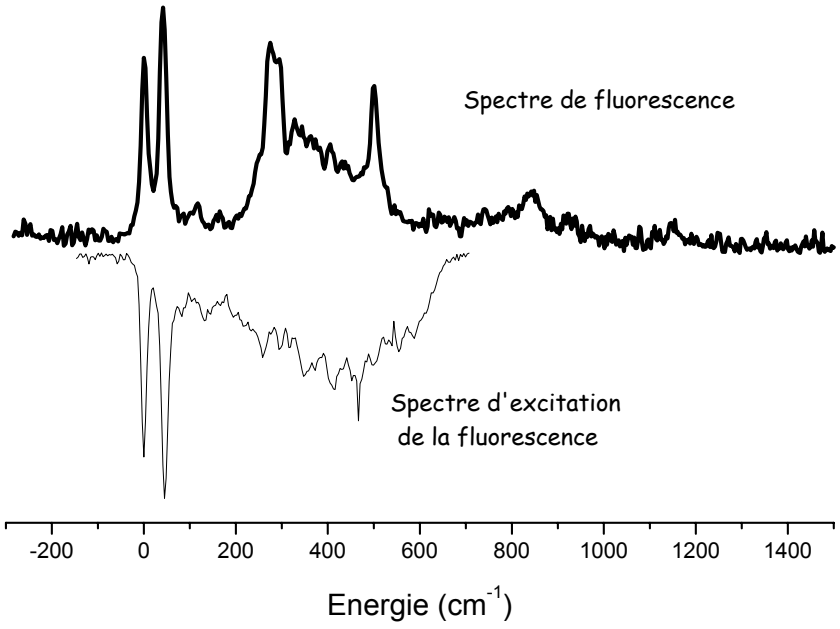


Figure 4. 45. Spectres d'émission et d'excitation de la fluorescence du composé $Gd_2O_3:Yb^{3+}$ (λ_{em}=1005 nm) à 77 K.

La résolution des spectres optiques à basse température du composé $Gd_2O_3:Yb^{3+}$ ne permet pas de résoudre explicitement les contributions des trois sites d'accueil de cette structure. Toutefois, on constate que la transition fondamentale (au voisinage de 980 nm) est dédoublée. Le spectre d'émission couvre une plage spectrale assez étendue entre 978 et 1110 nm. Le spectre d'excitation de la fluorescence est en revanche beaucoup moins large.

La séquence des niveaux d'énergie de l'ytterbium proposée pour chacun de ces matériaux est :

$GdVO_4$: 0, 215, 287, 462 — 10162, 10266, 10568 cm^{-1}
Gd_2O_3 : 0, 275, 501, 842 — 10194, 10662, 10781 cm^{-1}
$GdAlO_3$: 0, 166, 297, 568 — 10215, 10491, 10554 cm^{-1}

Une première vérification de ces jeux de paramètres est obtenue à l'aide du diagramme des barycentres (cf. chapitre 1). Nous avons reporté, à la **Figure 4. 46**, la position du barycentre du multiplet $^2F_{5/2}$ en fonction de celle du multiplet $^2F_{7/2}$ pour différents sesquioxydes de terres rares et quelques solutions solides d'oxydes de terres rares, ainsi que pour les pérovskites $YAlO_3$, $GdAlO_3$, l'alumine Al_2O_3, et $GdVO_4$.

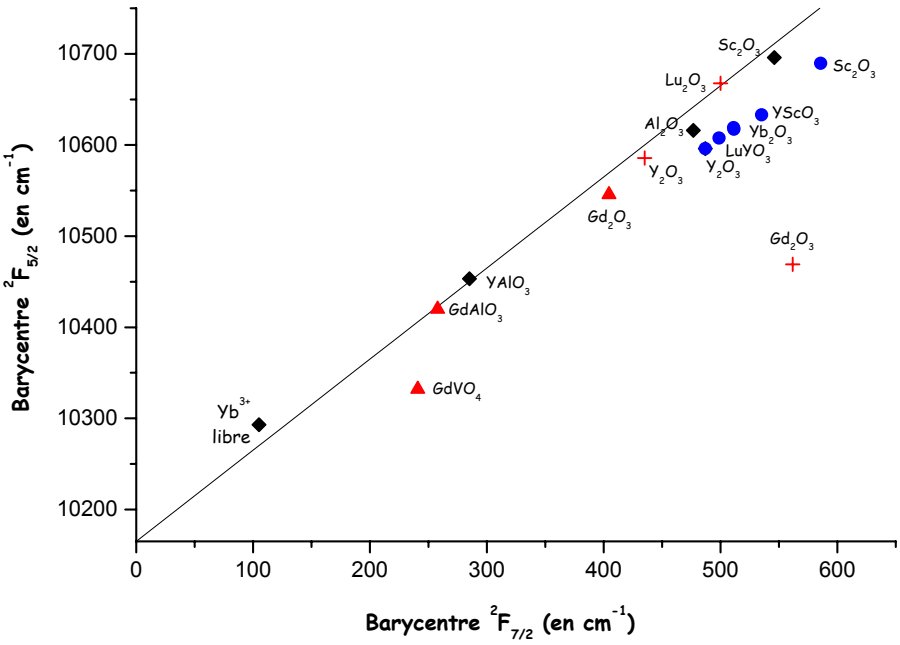


Figure 4. 46. Diagramme des barycentres de l'ion Yb^{3+} dans différentes matrices sesquioxydes et pérovskites. (+ : [48], ● [61], ♦ [cf. Annexe A], ▲ [ce travail])

4.4.4.4 Potentialités laser des matériaux étudiés

Nous avons calculé la section efficace de gain σ_{gain} des deux matériaux $GdVO_4:Yb^{3+}$ et $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$, pour différents taux d'inversion de population β en fonction de la longueur d'onde. La grandeur σ_{gain} permet d'évaluer les longueurs d'onde laser. Elle est calculée à partir des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée selon :

$$\sigma_{gain} = \beta \cdot \sigma_e + (1 - \beta) \cdot \sigma_a$$

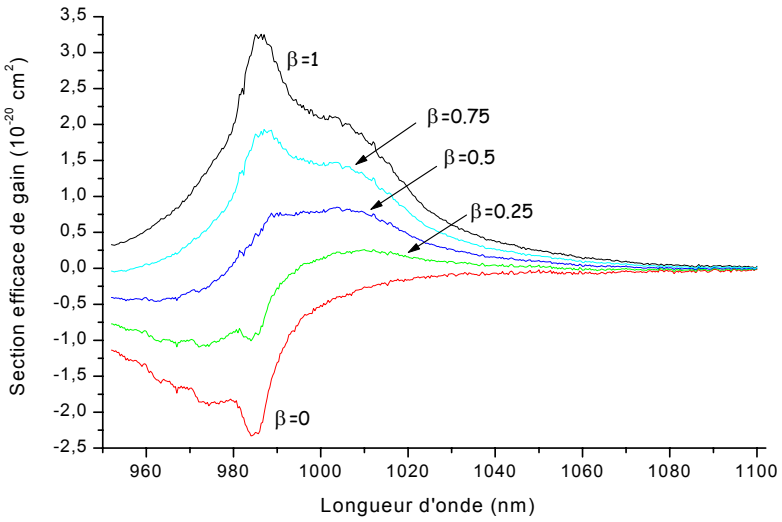


Figure 4. 47. Sections efficaces de gain dans $GdVO_4:Yb^{3+}$ pour différents taux d'inversion de population β.

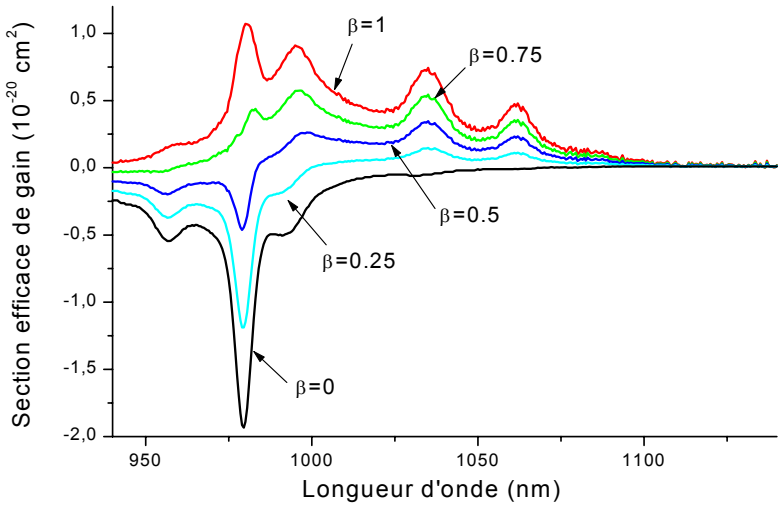


Figure 4. 48. Section efficace de gain $\sigma_{gain}(\lambda)$ dans $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$ à température ambiante pour différents taux d'inversion de population. Les sections efficaces d'émission stimulée et d'absorption $\sigma_e(\lambda)$ et $\sigma_a(\lambda)$ correspondent aux courbes $\sigma_{gain}(\lambda)$ avec β=1 et 0 respectivement.

L'émission laser dans $GdVO_4:Yb^{3+}$ ne peut avoir lieu qu'à courte longueur d'onde (<1020 nm). Les premiers tests laser dans ce matériau se sont révélés infructueux (cf. encadré suivant).

En revanche, dans $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$, on observe des maxima à 1061 nm, 1035 nm et 995 nm[40] au voisinage desquels l'oscillation laser doit être possible. Pour ce dernier matériau, le comportement laser attendu est semblable à celui de $Y_2SiO_5:Yb^{3+}$ [59], [62]. La principale différence est la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption à 979 nm (7 nm et 4 respectivement pour $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$ et $Y_2SiO_5:Yb^{3+}$). Cela semble donc favorable au pompage par diode.

Test laser préliminaire sur $GdVO_4:Yb^{3+}$:

Nous avons procédé à des tests lasers préliminaires sur $GdVO_4:Yb^{3+}$ à basse puissance. Dans le montage expérimental, le pompage optique est effectué par un laser saphir dopé titane émettant 1.6 W à 984 nm. Ce laser est lui-même pompé par un laser Ar^+ de 24 W. Le cristal de $GdVO_4:Yb^{3+}$ est placé dans une cavité concave-concave de 100 mm de longueur. Ce type de cavité est préféré à une simple cavité plan-concave pour limiter l'intensité laser à la surface des miroirs et éviter d'endommager le revêtement des miroirs. Le miroir d'entrée transmet 90 % du faisceau de pompe, et seulement 0.05 % du faisceau à 1020 nm. Le coupleur de sortie utilisé a une réflectivité maximale à 1030 nm.
Une lentille de 100 mm focalise le faisceau de pompe dans le cristal. Le cristal n'est pas traité anti-reflets. On mesure une absorption de 70 % du faisceau de pompe sur l'épaisseur totale du cristal (2.1 mm). Un filtre DJ1130 est placé en sortie de la cavité pour ne laisser passer que l'émission laser du matériau.

On observe une faible luminescence bleutée sur le trajet du faisceau de pompe dans l'échantillon. Celle-ci est vraisemblablement due à de l'émission coopérative de l'ytterbium. Après alignement de la cavité par auto-collimation et optimisation de l'intensité de la luminescence, la luminescence disparaît. Pourtant aucun effet laser n'est détecté en sortie de la cavité !

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer cet échec :

- l'absence de traitements anti-reflets sur le cristal (12 % du faisceau de pompe sont ainsi « perdus » à chaque interface à cause du fort indice de réfraction 2.11 de ce matériau),
- le seuil laser élevé en raison du faible éclatement des multiplets de l'ytterbium dans ce matériau,
- le dichroïsme des miroirs de la cavité mal adapté aux longueurs d'ondes de pompage et d'émission laser.

Il faudra renouveler ces tests dans une cavité adaptée à l'émission à courte longueur d'onde comme celle décrite dans la référence [63].

[40] Cette dernière longueur d'onde peut s'avérer intéressante pour des applications en métrologie.

Le comportement laser des autres matériaux étudiés et les critères de mérite définis au chapitre 1 sont rassemblés dans le Tableau 4. 24 et la Figure 4. 49.

	κ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	α_V (10^{-6} K^{-1})	κ/α_V (10^{-6} $W \cdot m^{-1}$)	$F(I_{po})$ (100 $kW \cdot cm^{-2}$)	dn/dT (10^{-6} K^{-1})	σ_a (λ_p) ($\cdot 10^{-20}$ cm^2)	σ_e (λ) ($\cdot 10^{-20}$ cm^2)	τ (ms)	I_{sat} ($kW \cdot cm^{-2}$)
$GdVO_4:Yb^{3+}$	7.8	*23*	*0.34*	0.83	*8.5*	2.4 (984)	1.8 (1017)	0.2	42
$GdAlO_3:Yb^{3+}$	*10.4*	*20*	***0.52***	**0.90**	*10.5*	1.2 (978)	0.6 (1020)	0.6	17
$Gd_2O_3:Yb^{3+}$	*9*	*16*	***0.56***	**0.92**	9.1	2.1 (980)	0.74(1028)	0.7	13
$CaSc_2O_4:Yb^{3+}$	*8.4*	*25*	*0.34*	0.87	*-2.1*	1.1 (976)	0.7(1043)	0.8	25
$SrSc_2O_4:Yb^{3+}$	*6.4*	*25*	*0.26*	0.88	*>-2.1*	1.2 (976)	0.6(1040)	0.8	22
$Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$	7.5	*19*	*0.40*	**0.92**	*-6.3*	1.9 (979.5)	0.74 (1035)	0.7	15
$Y_2SiO_5:Yb^{3+}$	4.4	18	0.22	**0.93**	7.2	2.1 (977.4)	0.4 (1035)	0.7	11.2
$Sc_2O_3:Yb^{3+}$	16.5	27	**0.61**	**0.93**	*-9.5*	4.4 (976)	1.3 (1041)	0.8	5.8
$YAG:Yb^{3+}$	10.7	20	**0.53**	0.88	8.9	0.75 (942)	2.03 (1031)	0.9	30
$SFAP:Yb^{3+}$	2	30	0.07	0.86	-10	8.6 (899)	7.3 (1047)	1.2	2

Tableau 4. 24. Paramètres laser calculés pour les matériaux étudiés dans ce travail. Les valeurs en italique sont des valeurs théoriques calculées à partir des modèles présentés au début de ce chapitre. Ceux de $Y_2SiO_5:Yb^{3+}$, $Sc_2O_3:Yb^{3+}$, $YAG:Yb^{3+}$ et $SFAP:Yb^{3+}$ sont donnés en comparaison.

Ce tableau et la figure correspondante appellent quelques commentaires :

Ces différents matériaux ont des valeurs de R'_T élevées. Elles sont particulièrement fortes pour $GdAlO_3$, Gd_2O_3, Sc_2O_3 et le YAG. L'étude spectroscopique précédente a permis de calculer le mérite spectroscopique $F(I_{po})$. Les valeurs sont assez peu dispersées (entre 0.83 et 0.93 pour une intensité de pompage de 100 $kW \cdot cm^{-2}$) mais toutefois à ces puissances, de tels écarts correspondent à des charges thermiques qui ne sont plus négligeables. La **Figure 4. 49** permet de mieux comparer les performances relatives de ces matériaux à forte puissance.

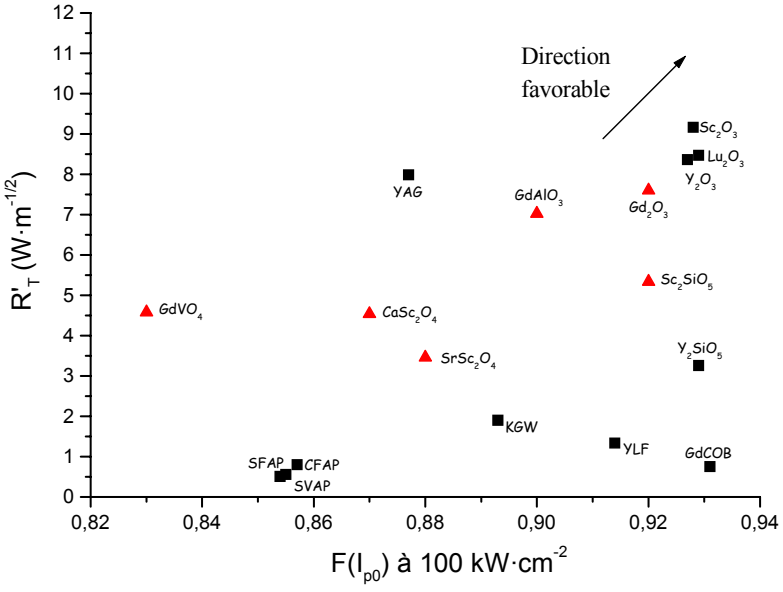


Figure 4. 49. Facteur de mérite pour une intensité de 100 $kW \cdot cm^{-2}$. Les composés étudiés dans ce travail sont représentés par les triangles rouges.

Ces derniers résultats confortent la démarche que nous avons adoptée (obtention de relations structure-propriétés dans les matériaux lasers). Ils nous conduisent à proposer des matrices ($GdAlO_3$, Sc_2SiO_5) de cristallogenèse plus aisée que celle des sesquioxydes (Sc_2O_3, Lu_2O_3, Y_2O_3) et ayant des performances laser attendues sous fortes puissances supérieures à celles du YAG.

4. 5 Conclusion

Ce dernier chapitre, plutôt prospectif, a permis d'établir un certain nombre de relations semi-quantitatives entre la structure d'un cristal et certaines de ses propriétés. Le but de notre démarche est de concevoir de nouveaux matériaux laser, de manière raisonnée, en optimisant à la fois les propriétés optiques, thermiques et mécaniques des matrices cristallines. Ainsi, moyennant un nombre limité d'hypothèses simplificatrices (isotropie cristalline) nous avons modélisé puis vérifié le comportement d'un grand nombre de matériaux.

Notre première réflexion porte sur l'optimisation du paramètre thermomécanique R'_T défini au premier chapitre. Chacun des facteurs intervenant dans l'expression de ce paramètre (conductivité thermique, dilatation thermique, module d'Young, paramètre de ténacité) a fait l'objet d'une étude spécifique dont nous rappelons les résultats essentiels ci-dessous.

Conductivité thermique : en adaptant certains modèles théoriques de la littérature, il est possible d'estimer la conductivité thermique d'un cristal pur à partir de ses caractéristiques structurales. Quatre grandeurs fondamentales déterminent cette propriété : la température de fusion, la masse du motif formulaire, la densité et la covalence du matériau. Les matériaux relativement covalents, à haut point de fusion (>2000°C), denses, de faible masse molaire et contenant peu d'atomes différents par motif sont favorables à cet égard.

On peut aussi quantifier, très simplement et avec une précision remarquable, l'influence du taux de substitution en ytterbium sur la conductivité thermique d'une matrice cristalline. Notre modèle théorique s'appuie, pour ce faire, sur la conductivité du matériau non-dopé et sur l'écart de masse entre l'ion substitué et l'ion substituant lors du dopage. Il montre en particulier l'avantage que l'on peut tirer des matrices à base de gadolinium ou de lutécium comme ion constitutif et substituable par l'ytterbium.

Nous avons validé l'ensemble de ces résultats théoriques (prévision de la conductivité thermique d'une matrice et de sa variation avec une substitution cationique) par des mesures expérimentales de conductivités thermiques sur différents oxydes (YAG, YSO, CAS, YVO_4, BOYS, SYS).

Module d'Young : Le module élastique d'Young d'un matériau dépend qualitativement de la force des liaisons chimiques de ce dernier. Un modèle simple permet de corréler quantitativement cette grandeur à la température de fusion, la masse du motif formulaire, la densité et la covalence du matériau.

Coefficient de dilatation thermique : le phénomène de dilatation thermique d'un solide est lié à l'asymétrie du potentiel d'interaction de ses atomes. Là encore, nous avons montré qu'il est possible de prévoir assez fidèlement par un modèle simple, le comportement de nombreux matériaux.

Résistance à la fracture : La dureté d'un matériau est un paramètre plus complexe que les précédents. Toutefois, nous avons justifié théoriquement le lien qui existait entre ce paramètre mécanique et le module d'Young. Cette étude, confirmée par des mesures expérimentales de la littérature, montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre la ténacité et le module d'Young. Dès lors, ce résultat nous permet d'affirmer que le paramètre thermomécanique R'_T varie simplement comme le rapport de la conductivité thermique sur le coefficient de dilatation.

Pour obtenir une valeur élevée de R'_T, il est nécessaire de considérer des matériaux à conductivité élevée et à faible dilatation thermique.

Un autre volet de ce chapitre concerne à la fois l'estimation de l'indice de réfraction des matériaux et sa variation avec la longueur d'onde, le dopage et surtout avec la température, le coefficient thermo-optique dn/dT étant fondamental pour les matériaux lasers dévoués aux fortes puissances. Sur la forme, notre démarche est sensiblement différente de celle qui nous a conduit à prévoir les propriétés thermomécaniques d'un matériau. Nous nous sommes un peu éloignés des mécanismes microscopiques fondamentaux pour privilégier le côté « opérationnel » et prédictif de l'analyse. Nous avons alors montré qu'il est possible de calculer l'indice de réfraction moyen d'un cristal ainsi que la variation de cet indice avec la longueur d'onde et la température.

A la lumière des résultats précédents, nous avons ensuite analysé un ensemble de matrices cristallines compatibles avec une substitution à l'ytterbium. Parmi les matrices cristallines potentiellement intéressantes pour des lasers de puissance à l'ytterbium, nous en avons retenu deux : $GdAlO_3$ et Sc_2SiO_5. Ces matériaux présentent de nombreux atouts pour l'application visée, mais leur étude doit être complétée par des tests laser.

Références bibliographiques

[1] R. Berman, "Thermal conduction in solids", *Oxford university press*, 291-300 (1976)
[2] N.T. Padture, P.G. Klemens, Low thermal conductivity in garnets, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(4) 1018-1020 (1997)
[3] J. Callaway, "model for lattice thermal conductivity at low temperatures", *Phys. Rev.* **113**(4),1046-1051 (1959)
[4] P.G. Klemens, "thermal conductivity and lattice vibrational modes", *Solid State Phys.* **7**, 1-98 (1959) Academic Press, Inc.
[5] R. Berman, E.L. Foster, J.M. Ziman, The thermal conductivity of dielectric crystals : the effect of isotopes, *Proc. R. Soc. Lond.* **A237**, 344 (1959).
[6] C. Kittel, Introduction à la physique des solides, *Dunod*, 1970.
[7] D.G. Onn, A. Witek, Y.Z Qiu, T.R. Anthony, W.F. Banholzer, « Some aspects of the thermal conductivity of isotopically enriched diamond single crystals", *Phys. Rev. Lett.*, **68**(18), 2806-2809 (1992)
[8] J.E. Graebner, M.E. Reiss, L. Seibles, T.M. Hartnett, R.P. Miller, C.J. Robinson, "Phonon scattering in CVD diamond", *Phys. Rev. B*, **50**(6), 3702-3712 (1994)
[9] P.G. Klemens, "The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures", *Proc. R. Soc. Lond.,* **108**, 208 (1951).
[10] R. Peierls, *Ann. der Physik,* **3**, 1097 (1929).
[11] V. Ambegaokar, "Thermal resistance due to isotopes at high temperatures", *Phys. Rev.* **114**(2), 488-489 (1959).
[12] B. Abeles, *Phys. Rev.,* **131**,1906 (1963).
[13] P.G. Klemens, Thermal resistance due to point defects at high temperature*, Phys. Rev.* **119**(2), 507-509 (1960).
[14] G.A. Slack, D.W. Oliver, "Thermal conductivity of garnets and phonon scattering by rare-earth ions"*, Phys. Rev.* **4** (2), 592-609 (1971)
[15] A. Eucken, *Phys. Z.,***12**, 1005-1008 (1911).
[16] G.A. Slack, "Nonmetallic crystals with high thermal conductivity", *J. Phys. Chem. Solids*, **34,** 321-335 (1973).
[17] D.P. Spitzer, Lattice thermal conductivity of semi-conductors : a chemical bond approach, *J. Phys. Chem. Solids*, **31,** 19-40 (1970).
[18] F.A. Lindemann, *Phys. Z.,* **11**, 609 (1910).
[19] A. Akhieser, "On absorption of sound in solids", *J. Phys. Moscow*, **1**, 277-287 (1939).
[20] J.S. Dugdale, D.K.C. MacDonald, "Lattice thermal conductivity", *Phys. Rev.,* **98** (6), 1751-1752 (1955).
[21] A.W. Lawson, "On the high temperature heat conductivity of insulators", *J. Phys. Chem. Solids*, **3,** 155-156 (1957).
[22] R.W. Keyes, "High-temperature thermal conductivity of insulating crystals : relationship to melting point", *Phys. Rev.* **115** (3), 564-567 (1959).
[23] G.A. Slack, "The thermal conductivity of nonmetallic crystals", *Solid State Phys.,* Academic Press Inc., 1-71 (1979).
[24] F.D. Patel, E.C. Honea, J. Speth, S.A. Payne, R. Hutcheson, R. Equall, "Laser demonstration of YbAG and Materials properties of highly doped Yb:YAG", *IEEE J. Quant. Electron.,* (2000).
[25] A. Tünnermann, H. Zellmer, W. Schöne, A. Giesen, K. Contag, New concepts for diode-pumped solid-state lasers, *Topics Appl. Phys.* **78**, 369-408 (2001)
[26] T. Yamakazi, Y. Anzai, 13th International Conference on Crystal Growth, Kyoto, 30 juillet-4 août 2001
[27] K. Plamann, Thèse de doctorat de l'Université P. et M. Curie (Paris VI), 1995.
[28] J.F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, R. Mévrel, « Thermal conductivty of yttria-zirconia single crystals determined with spatially resolved infrared thermography », *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(8), 1993-1998 (2000).
[29] P.A. Studenikin, A.I. Zagumennyi, Y. D. Zavarstsev, P.A. Popov, I.A. Shcherbakov, *J. Quant. Electron.,* **25**(12) 1162-1165 (1995)
[30] H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, P. Wang, X. Liu, Z. Yang, J. Dawes, P. Dekker, *Phys. Stat. Sol.* (a) **175**, 705 (1999)
[31] O.H. Krikorian, Science of hard materials, proceedings of the international conference on the science of hard materials held in Rhodes, 23-28 sept. 1984, ed. E.A. Almond, C.A. Brookes, R. Warren, Institute of Physics Conference Series Number 75 Adam Hilger Ltd, 107-120 (1984).
[32] F. Mougel, thèse de doctorat de l'Université P. et M. Curie-Paris VI (1999).
[33] P.S. Kisly, Science of hard materials, proceedings of the international conference on the science of hard materials held in Rhodes, 23-28 sept. 1984, ed. E.A. Almond, C.A. Brookes, R. Warren, Institute of Physics Conference Series Number 75 Adam Hilger Ltd, 107-120 (1984).
[34] R.A. Swalin, Thermodynamics of solids, *J.Wiley & sons ed.*, 1972.
[35] J.H. Gladstone, T.P. Dale, *Roy. Soc. London Philos. Trans.* **153**, 337 (1864)
[36] R. P. Feynman, Cours de physique, tome Electromagnétisme p66.
[37] E.S. Larsen Jr., H. Berman, *U.S. Dept. of Interior, Geol. Surv. Bull.*, 2nd ed., 848 (1934)
[38] C.E. Tilley, *Min. Mag.*, **19**, 275-294 (1922)
[39] H.W. Jaffe, *Am. Mineral.* , **41**, 757-777 (1956)
[40] H. W. Jaffe, Crystal chemistry and refractivity, Dover Publications Inc., 1996.

[41] Handbook of Chemistry & Physics, 78th ed., *CRC Press* (1997).
[42] S.H Wemple, W.J. Tabor, *J. Appl. Phys.*, **44**(3), 1395 (1973)
[43] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, 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).
[44] Y. Tsay, B. Bendow, S. S. Mitra, Phys. Rev. B, 8(6), 2688-2696 (1973)
[45] M. Sparks, *J. Appl. Phys.*, **42** (12), 5029-5046 (1971)
[46] S. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.,* **35**(4), 250-254 (1975)
[47] Handbook of optics, 2nd ed., McGraw-Hill inc., (1996)
[48] L. Laversenne, thèse de doctorat, Université Lyon I, (2002).
[49] S.T. Durmanov, O.V. Kuzmin, G.M. Kuzmicheva, S.A. Kutovoi, A.A. Martynov, E.K. Nesynov, V.L. Panyutin, Yu.P. Rudnitsky, G.V. Smirnov, V.L. Hait, V.I. Chizhikov, *Opt. Mat.,* **18**, 243-284 (2001).
[50] Sébastien Chénais, thèse de doctorat de l'Université Paris XI, soutenance prévue en décembre 2002.
[51] M. Perez y Jorba, *et al., Bull. Soc. Franç. Min. et Crist.*, **84**,401-402 (1961).
[52] S. Secura, *Research Report N° 6616*, Washington (USA), US Bureau of Mines (1965).
[53] H. Müller-Buschbaum, H.G. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **336**, 295 (1965)
[54] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer Verlag, 268 (1974)
[55] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann, G. Huber, *Opt. Mat.*, **10**, 9(1998)
[56] D. Brown, D. Altermatt, Acta Cryst. **B41**, (1985) 244
[57] D. Brown in www.ccp14.ac.uk
[58] R.Q. Albuquerque, G.B. Rocha, O. Malta, P. Porcher, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 519 (2000)
[59] P. H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev, D. Vivien, J. *Phys. Cond. Mater.,* **13,** 5427 (2001)
[60] B. Simondi-Teisseire, Thèse de doctorat de l'Université P. et M. Curie- Paris VI (1996).
[61] E. Mix, thèse de doctorat de l'Université de Hambourg (1999)
[62] R. Gaumé, P. H. Haumesser, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, G. Aka, *Opt. Mat.*, **19**, 81 (2002)
[63] M. Jacquemet, F. Balembois, S. Chénais, F. Druon, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, "CW YSO diode pumped laser emitting at 1003.4 nm at room temperature", *ASSP* (2003), soumis.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse centré sur la gestion des effets thermiques dans les lasers solides de puissance s'inscrit dans un contexte scientifique et technologique très actuel. Son objectif était d'étudier et de proposer des solutions, relevant de la science des matériaux, destinées à limiter l'échauffement des matériaux laser dopés à l'ytterbium sous flux intense et ses conséquences.

Une double démarche a été suivie dans ce travail. D'une part, l'amélioration des composés laser existants et d'autre part, la définition de critères de choix permettant de concevoir des matériaux laser plus performants que les matériaux déjà connus.

I. Pour l'amélioration des composés laser existants, deux grandes voies ont été explorées.

① Tout d'abord, le soudage par diffusion en vue de diminuer le phénomène de lentille thermique : des résultats tout à fait significatifs ont été obtenus au cours de ce travail (Chapitre 2). En adaptant les conditions de polissage et de traitement thermique, nous avons pu obtenir différents assemblages entre un cristal dopé et un cristal non-dopé de même nature (homo-assemblages : YCOB :Yb^{3+}‖YCOB) ou de nature différente (hétéro-assemblages : YCOB :Yb^{3+}‖YAG, YCOB :Yb^{3+}‖Al_2O_3, SYS :Yb^{3+}‖YAG). Les tests laser réalisés sur ces cristaux composites ont d'ores et déjà permis de vérifier la grande qualité de l'interface optique entre les cristaux assemblés et une réduction significative de la lentille thermique dans les cristaux laser en fonctionnement.

② La deuxième voie explorée a porté sur l'amélioration des propriétés thermomécaniques du BOYS :Yb^{3+} ($Sr_3Y(BO_3)_3$:Yb^{3+}) par une substitution cationique (Chapitre 3). Ce matériau est intéressant pour la large accordabilité de son émission laser et pour la production d'impulsions ultra-brèves (69 fs). Toutefois, la très grande sensibilité qu'il manifeste aux chocs thermiques le rend particulièrement fragile lors de la cristallogenèse par la méthode de Czochralski et lors des tests laser de moyenne puissance. Nous avons montré que la structure cristalline de ce matériau pouvait se trouver renforcée par une substitution cationique au calcium. L'étude de la solubilité du calcium dans ce matériau et de l'élaboration de monocristaux par la méthode de Czochralski de composés de formule $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Y(BO_3)_3$:Yb^{3+} a conduit à une nette amélioration de la qualité cristalline pour un taux de substitution en calcium égal à 30 %. Ainsi, tout en conservant les propriétés spectroscopiques remarquables de ce matériau laser, nous a t-il été possible de résoudre les problèmes liés à sa croissance cristalline. Toutefois, il a été constaté que les propriétés thermiques de ces monocristaux n'étaient plus aussi favorables que pour le matériau sans calcium. C'est la raison pour laquelle aucune amélioration du seuil de dommage n'a malheureusement été constatée, sous pompage par diode à moyenne puissance.

II. La deuxième démarche que nous avons adoptée, concerne l'évaluation des potentialités laser (Chapitre 1), l'étude des relations structures-propriétés thermomécaniques et thermo-optiques et la mise au point de nouveaux matériaux (Chapitre 4). Ces trois étapes ont été envisagées successivement.

a) Définition des critères auxquels doivent satisfaire les matériaux les plus performants : l'évaluation objective des potentialités laser des différents matériaux est un aspect délicat de ce travail puisqu'elle nécessite, dans chaque cas, la prise en compte d'un grand nombre de paramètres physiques. Nous avons voulu montrer au Chapitre 1 qu'il est souvent simpliste de résumer une telle évaluation à la définition d'un seul « critère de mérite ». Nous préférons mettre en avant trois caractéristiques permettant d'estimer séparément :

- le rendement laser à haute puissance par un critère de mérite spectroscopique $F(I_{po})$,

- la résistance aux chocs thermiques par un paramètre thermomécaniques R'_T,

- l'effet de lentille thermique par le paramètre thermo-optique dn/dT.

Les propriétés physiques sous-jacentes à ces définitions sont indépendantes : leur optimisation simultanée concourt à l'élection des matériaux laser adaptés aux applications de puissance. Hélas, cette évaluation est souvent difficile à mener faute de données expérimentales suffisantes. Une étude

bibliographique des cristaux dopés à l'ytterbium (Annexe A) a notamment permis d'identifier des matériaux potentiellement intéressants pour les applications de puissance (les sesquioxydes de terres rares dopés : $Sc_2O_3:Yb^{3+}$, $Y_2O_3:Yb^{3+}$, $Lu_2O_3:Yb^{3+}$). Cependant, l'optimisation de ces propriétés physiques ne doit pas faire oublier l'importance des conditions d'élaboration des matériaux. Ces conditions relèvent à la fois :

- de l'aptitude à la croissance cristalline (possibilité d'obtenir des cristaux suffisamment grands)

- et des problèmes liés à la présence d'impuretés dans le matériau laser, pouvant avoir un effet néfaste sur l'efficacité de pompage.

Les trois sesquioxydes, cités ci-dessus, ont été étudiés précédemment et leur cristallogenèse est très délicate en raison de leur point de fusion très élevé. C'est pourquoi nous n'avons pas entrepris d'études sur ces matériaux.

b) Relations entre ces critères, la structure et la composition des matériaux : un volet de ce travail concerne la mise en place de corrélations entre les caractéristiques structurales d'un matériau et ses propriétés thermiques, mécaniques, optiques et thermo-optiques. Différents outils semi-prédictifs ont été définis qui permettent dorénavant de prévoir quantitativement la conductivité thermique d'un matériau et son évolution avec le dopage en ytterbium, le module d'Young, la ténacité et le coefficient d'expansion thermique. Ce jeu de relations a notamment permis de réduire la définition du paramètre de résistance aux chocs thermiques R'_T au rapport de la conductivité thermique sur le coefficient de dilatation thermique.

Un matériau est favorable pour l'application laser visée s'il possède notamment une température de fusion et une densité élevées, un motif formulaire de faible masse et s'il est constitué de peu d'espèces atomiques différentes. Un certain degré de covalence est par ailleurs souhaitable. Ce matériau doit posséder en outre une bonne capacité d'accueil en Yb^{3+} : l'ion substituable, trivalent de préférence, doit être de taille et de masse comparable à l'ytterbium.

Ces résultats sont validés quantitativement par les matériaux décrits dans la littérature et par nos propres mesures (conductivité thermique et propriétés mécaniques). En particulier, nous avons vérifié expérimentalement, par des mesures photothermiques sur différents oxydes, dopés ou non, (YAG, GGG, YVO_4, $GdVO_4$, SYS, BOYS, CAS, YSO, Sc_2SiO_5), que la conductivité thermique décroît fortement avec le dopage en ytterbium dans les matériaux contenant du scandium ou de l'yttrium alors qu'elle n'est pas sensiblement affectée dans les matériaux au gadolinium.

c) Conception de nouveaux matériaux laser adaptés à la puissance : utilisant les conclusions précédentes, nous avons alors développé six nouveaux matériaux ($GdVO_4:Yb^{3+}$, $GdAlO_3:Yb^{3+}$, $Gd_2O_3:Yb^{3+}$, $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$, $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$, et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$) dont nous avons abordé l'étude spectroscopique. Des monocristaux de $GdVO_4:Yb^{3+}$ et de $GdAlO_3:Yb^{3+}$ ont été obtenus par la méthode de Czochralski.

Perspectives

De l'ensemble de ce travail se dégagent quelques éléments prospectifs, dans les différents thèmes abordés.

D'un point de vue conceptuel :

C'est avec profit que l'on pourra continuer la collecte de données expérimentales spectroscopiques, mécaniques, thermiques et optiques. Il sera alors possible de confronter le jeu de critères $F(I_{po})$, R'_T et dn/dT aux performances laser expérimentales. En outre, cet ensemble de données permettra de valider les différentes relations structures-propriétés discutées au chapitre 4, en particulier la prédiction des coefficients thermo-optiques.

Une étude spécifique de l'évolution des trois « critères de mérite » $F(I_{po})$, R'_T et dn/dT en fonction de la température, permettrait d'envisager un domaine de température optimal de fonctionnement laser. L'invariance du produit de la conductivité thermique par la température et la diminution du coefficient de dilatation thermique avec la température, exaltent la résistance d'un matériau aux chocs thermiques à basse température. Il semble donc judicieux de s'intéresser aux propriétés laser à ces températures (voisines de 77 K par exemple). En particulier, le comportement laser en serait modifié (diminution du seuil laser, augmentation du rendement laser, diminution des largeurs de bandes de pompage).

Nous avons évoqué le rôle de l'efficacité de pompage dans le calcul de la charge thermique déposée dans les cristaux laser. Toutefois, nous n'avons pas fait intervenir ce paramètre dans l'évaluation des différents matériaux. A ce sujet, il sera instructif de mesurer cette efficacité (notamment en fonction des conditions de cristallogenèse) pour confirmer notre choix.

D'un point de vue expérimental :

Concernant le soudage par diffusion, un certain nombre de conditions sont encore à tester. On pourrait par exemple varier les matériaux assemblés, et les orientations cristallographiques. Il sera alors possible de comprendre les échecs systématiques rencontrés lors du soudage de cristaux de BOYS (problème d'état de surface, traitement thermique inadapté,…).

D'autres voies sont encore à explorer :

- l'utilisation de contacts thermiques métalliques latéraux, dans le cas d'un pompage longitudinal, pourrait être également avantageuse. Ce n'est pas tant la conductivité thermique des métaux qui est favorable ici (puisque le transport de la chaleur se fait à gradient de température imposé), mais plutôt leur grande aptitude au soudage par diffusion. On obtiendrait alors des surfaces d'échange thermique plus efficaces.

- l'obtention de cristaux soudés de plus grandes dimensions paraît difficile avec un surfaçage réalisé sur un tour automatique comme celui utilisé dans ce travail. Les exigences de planéité sur des dimensions centimétriques imposent un savoir-faire spécifique en matière de polissage qu'il sera difficile d'importer au laboratoire. En revanche, on peut imaginer contourner cette difficulté par d'autres protocoles expérimentaux peut-être moins contraignants. Ainsi l'utilisation d'une couche de fondant (B_2O_3, SiO_2) de quelques nanomètres d'épaisseur, déposée, par exemple par voie sol-gel, à la surface des cristaux à coller, pourrait-elle permettre de lever cette difficulté.

- l'effet de l'anisotropie de dilatation thermique sur la résistance mécanique des cristaux composites entraînera vraisemblablement une réelle amélioration (assemblages suivant des sections isotropes de cristaux biaxes).

Par ailleurs, le modèle diffusionnel proposé demande à être confirmé. L'influence de la température et de la pression appliquée aux échantillons au cours du traitement thermique pourrait permettre une meilleure optimisation de cette étape. Il faudra cependant disposer de méthodes de caractérisation suffisantes (planéité, rugosité) pour veiller à corréler l'influence de ces paramètres et de l'état de surface au temps de soudage.

Notre travail a permis d'amorcer l'étude de nouveaux matériaux. Dans ces tous premiers essais de cristallogenèse, les conditions de croissance cristalline par la méthode de Czochralski ne sont pas encore optimales et par exemple la coloration observée dans $GdAlO_3:Yb^3$ reste à identifier. La caractérisation spectroscopique des composés au gadolinium est aussi à compléter pour estimer les potentialités laser de ces matériaux. Ces différentes études doivent conduire à terme à des tests laser positifs.

Enfin, d'autres composés de grande résistance thermique émergent de ce travail. Citons par exemple ($LuAlO_3$, Al_2O_3, ZrO_2, HfO_2, ThO_2,…) ou bien encore des composés à dilatation nulle (Sc_2WO_6,…).
Leur étude permettra d'écrire un nouveau chapitre de l'histoire des problèmes thermiques dans les lasers Yb^{3+}…

ANNEXE B

Capacité thermique

Les capacités thermiques molaires d'un corps c_V et c_P sont, par définition, les quantités de chaleur élémentaires absorbées par ce corps, à volume constant et à pression constante respectivement, lorsque celui-ci voit sa température varier de la quantité dT. On établit à partir du premier principe de la thermodynamique:

$$c_v = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \qquad \text{et} \qquad c_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \qquad \textbf{éq. B.1}$$

U est l'énergie interne, H l'enthalpie, T la température, V le volume molaire et p la pression. Dans une expérience, on mesure habituellement la capacité calorifique c_P à pression constante. Cette grandeur est cependant reliée à la grandeur plus fondamentale c_V à volume constant par :

$$c_p - c_v = 9\,\alpha^2 B \cdot V \cdot T \qquad \textbf{éq. B.2}$$

où α est le coefficient linéaire de dilatation thermique, et B le module de rigidité défini comme l'inverse du coefficient de compressibilité isotherme : $\chi = \left.\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T$. Pour les solides qui se dilatent peu, on peut en général négliger cette différence.

Partant de l'idée que l'énergie thermique est entièrement stockée par les oscillations des atomes, Dulong et Petit (1869) prévoyaient qu'un cristal contenant $\mathcal{N}_A$ atomes devait avoir une capacité calorifique de :

$$c_v = 3\mathcal{N}_A \cdot k_B \sim 25\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro. A température ambiante, cette règle est vérifiée surtout pour les cristaux peu rigides : la capacité calorifique de la glace satisfait parfaitement à cette relation. A l'extrême, le diamant, qui est excessivement peu compressible, n'a qu'une capacité thermique de 6 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ à cette température. Le désaccord avec la théorie classique est dû à la quantification des vibrations du réseau. Nous verrons que la théorie quantique conserve la loi de Dulong et Petit comme comportement asymptotique à haute température.

Pour illustrer la linéarité des relations précédentes avec le nombre de mole, citons une autre relation parfois utile pour estimer la capacité thermique d'un composé. Cette approximation, dite de Neumann-Kopp, considère que la capacité thermique d'une mole d'un composé solide est la moyenne des capacités thermiques des éléments qui le composent, pondérée de leurs coefficients stœchiométriques [1].

$$x\,A_{(s)} + y\,B_{(s)} \rightarrow A_xB_{y(s)} \quad \text{et} \quad c_p(A_xB_y) = x \cdot c_p(A) + y \cdot c_p(B) \qquad \textbf{éq. B.3}$$

Le **Tableau B. 1** donne les capacités thermiques de quelques oxydes simples. Dans le cas du YAG par exemple, la relation de Neumann-Kopp donne :

$$c_p\,(Y_3Al_5O_{12}) = \frac{3}{2}\cdot c_p\,(Y_2O_3) + \frac{5}{2}\cdot c_p\,(Al_2O_3) = 352{,}40\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Cette valeur est particulièrement en bon accord avec la valeur expérimentale obtenue à 300 K par Krupke *et al.* [2]:

$$c_p\,(Y_3Al_5O_{12}) = 348{,}216\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

	a	b	c	C_p à 298 K ($J \cdot mol^{-1} \cdot kg^{-1}$)
Al_2O_3	109.36	18.372	-30.434	80.56
B_2O_3	36.55	106.345	-5.485	62.07
CaO	41.87	20.264	-4.522	42.82
Ga_2O_3	90.02	0	0	90.02
Li_2O	47.73	22.609	0	54.47
MgO	45.47	5.012	-8.738	37.12
K_2O	66.57	26.796	0	74.56
Na_2O	65.73	22.609	0	72.47
P_2O_5	35.06	22.609	0	41.80
Sc_2O_3	97.01	23.614	0	104.05
SiO_2 (β)	46.98	34.332	-11.304	44.48
SrO	51.67	4.689	-7.561	44.55
V_2O_5	194.85	-16.329	-55.349	127.66
WO_3	72.56	32.406	0	82.22
Y_2O_3	108.87	34.332	-9.211	108.72
Sc_2O_3	122.44	8.118	-29.795	91.308
Lu_2O_3	122.95	7.365	-24.522	97.53
ZrO_2 (α)	69.67	7.536	-14.068	56.07

Tableau B. 1. Capacités thermiques de quelques oxydes simples
Les coefficients a, b et c de l'ajustement polynomial sont tels que

$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{c \cdot 10^5}{T^2}$ en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ avec T en Kelvin [3].

L'apport majeur de la théorie quantique a été d'expliquer l'évolution de la capacité thermique avec la température sans toutefois remettre en question son origine physique. En améliorant le modèle d'A. Einstein (1907), P. Debye (1912) a fourni l'expression de la capacité calorifique :

$$c_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx \qquad \textbf{éq. B.4}$$

La température de Debye Θ_D est définie par :

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \cdot \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \qquad \textbf{éq. B.5}$$

Pour les hautes températures, on observe, un comportement asymptotique vers la valeur classique de Dulong et Petit. Le caractère discret de la répartition atomique dans un solide est à l'origine d'une fréquence de coupure pour les vibrations de réseau au-delà de laquelle ces ondes ne se propagent plus. C'est qualitativement ce que représente la fréquence de Debye ω_D : il s'agit de la plus grande pulsation qui peut être entretenue dans une chaîne atomique. Si a_o est la distance interatomique alors ω_D a comme ordre de grandeur $\pi v/a_o$ dans l'approximation d'une chaîne monoatomique linéaire (**Figure B. 1**).

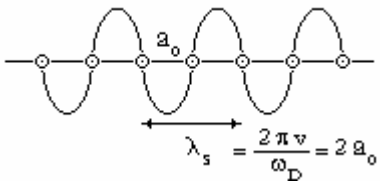


Figure B. 1. Fréquence de Debye dans une chaîne monoatomique linéaire

Nous pouvons nous rendre compte de la qualité de cette approximation sur les quelques exemples du **Tableau B. 2**.

	a_o (Å)	v_l ($m \cdot s^{-1}$)	$hv/2k_B a_o$ (K)	θ_D exp. (K)	erreur (%)
Y_2O_3	3,05	6848	538	503	1,6
Sc_2O_3	2,83	8254	699	653	7,0
Lu_2O_3	2,99	5004	401	375	6,9
YAG	2,74	8590	753	750	0,4
GGG	2,82	6327	539	520	3,7
diamant	1,55	17500	2562	2240	14,4

Tableau B. 2. Estimation de la température de Debye pour quelques matériaux.

La distance moyenne a_o entre proches voisins a été calculée selon la relation suivante :

$$a_o = 2 \cdot \left[\frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{Z \cdot N} \right]^{1/3} \qquad \textbf{éq. B.6}$$

où V_m est le volume de la maille cristalline, Z le nombre d'unités formulaires par maille et N le nombre d'atomes par unité formulaire. La vitesse du son est la vitesse des ondes acoustiques longitudinales. On note le bon accord donné par cette formulation simple et la valeur expérimentale de la température de Debye. Cette estimation de θ_D peut nous permettre de comparer les valeurs prévues par la théorie de Debye et par la relation de Neumann-Kopp pour la capacité thermique de quelques matériaux laser classiques (**Tableau B. 3**).

	C_p ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) Expérience	C_p ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) Théorie de Debye	C_p ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) Théorie de Neumann-Kopp
YAG	374	371	364
GGG	432	364	410
YVO_4	111	112	118
Y_2SiO_5	143	150	153
$Ca_4Y(BO_3)_3O$	322	331	319
$Sr_4Y(SiO_4)_3O$	398	389	394
$Ca_2Al_2SiO_7$	204	221	211

Tableau B. 3. Comparaison des capacités thermiques expérimentales et théoriques de quelques oxydes.

Ainsi, malgré les approximations sur lesquelles elles reposent, les deux méthodes de calcul de la capacité thermique donnent des résultats tout à fait conformes aux valeurs expérimentales. Cela confirme que la chaleur spécifique ne dépende pas, en première approximation, de la complexité de la structure du matériau, mais bien du nombre de liaisons chimiques par unité de volume.

Références :

[1] R.A. Swalin, Thermodynamics of solids, *J.Wiley & sons ed.*, 1972.
[2] W.F. Krupke, *J. Opt. Soc. Am.* **3**, 1, 102, (1986)
[3] Handbook of Chemistry & Physics, 78th ed., *CRC Press* (1997)

ANNEXE A

Matériaux dopés à l'ytterbium

Données cristallographiques, Propriétés physiques & Spectroscopiques

Données cristallographiques

	Acronyme	Système cristallin	Paramètres de maille a/b/c α/β/γ	Densité ($g\ cm^{-3}$)	Masse Molaire ($g\ mol^{-1}$)	Z	Volume de maille ($Å^3$)
Grenats							
$Y_3Al_5O_{12}$	YAG	Ia-3d	12.01	4.561	593.6	8	1729
$Yb_3Al_5O_{12}$	YbAG	Ia-3d	11.93	6.617	846.02	8	1698.36
$Y_3Ga_5O_{12}$	YGG	Ia-3d	12.27	5.801	807	8	1848.54
$Gd_3Ga_5O_{12}$	GGG	Ia-3d	12.38	7.083	1012.3	8	1899
$Yb_3Ga_5O_{12}$	YbGG	Ia-3d	12.20	7.745	1059.71	8	1817.63
$Lu_3Al_5O_{12}$	LuAG	Ia-3d	11.90	6.705	851.80	8	1687.71
$Gd_3Al_5O_{12}$	GAG	Ia-3d	12.11	5.970	798.7	8	1777.3
$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$	GSGG	Ia-3d	12.57	6.44	962.82	8	1986.1
Zircons							
YVO_4	-	$I4_1/amd$	7.123/-/6.292	4.241	203.85	4	319.24
$GdVO_4$	-	$I4_1/amd$	7.211/-/6.350	5.477	272.2	4	327.24
$LuPO_4$	-	$I4_1/amd$	6.782/-/5.946	6.554	269.94	4	273.58
$YbPO_4$	-	$I4_1/amd$	6.809/-/5.963	6.438	268.01	4	276.53
Scheelites							
$CaWO_4$	-	$I4_1/a$	5.620/-/11.400	6.062	287.93	4	360.06
$CdMoO_4$	-	$I4_1/a$	5.155/-/11.194	6.078	272.35	4	297.64
$CaMoO_4$	-	$I4_1/a$	5.226/-/11.43	4.260	200.02	4	311.86
$SrWO_4$	-	$I4_1/a$	5.417/-/11.951	6.354	335.47	4	350.66
$SrMoO_4$	-	$I4_1/a$	5.394/-/12.02	5.394	247.56	4	349.78
$PbWO_4$	-	$I4_1/a$	5.462/-/12.046	8.447	455.05	4	357.81
$PbMoO_4$	-	$I4_1/a$	5.431/-/12.107	6.691	367.14	4	364.14
$BaWO_4$	-	$I4_1/a$	5.613/-/12.720	6.382	385.18	4	400.86
$KGd(WO_4)_2$	KGW	C2/c	8.095/10.43/7.588 -/94/-	7.207	692.8	4	637.77
$KY(WO_4)_2$	KYW	C2/c	8.05/10.35/7.540 -/94/-	6.561	623.70	4	631.39
$KYb(WO_4)_2$	KYbW	C2/c	-	-	-	4	-
Apatites							
$Ca_5(PO_4)_3F$	C-FAP	$P6_3/m$	9.370/-/6.883	3.205	504.31	2	522.55
$Ca_4Sr(PO_4)_3F$	C_4S-FAP	$P6_3/m$	9.450/-/6.949	3.41	551.85	2	537
$Ca_3Sr_2(PO_4)_3F$	C_3S-FAP	$P6_3/m$	9.531/-/7.014	3.61	599.39	2	552
$Ca_2Sr_3(PO_4)_3F$	C_2S-FAP	$P6_3/m$	9.630/-/7.220	3.705	1293.87	2	579.86
$Ca_5(PO_4)_3Cl$	CLAP	$P6_3/m$	9.520/-/6.850	3.217	520.77	2	537.64
$Sr_5(PO_4)_3F$	S-FAP	$P6_3/m$	9.719/-/7.276	4.136	742.01	2	595.75
$Ba_5(PO_4)_3F$	B-FAP	$P6_3/m$	10.15/-/7.733	4.65	990.56	2	690.35
$Sr_5(VO_4)_3F$	S-VAP	$P6_3/m$	10.00/-/7.43	4.134	801.92	2	644.23
Oxyapatites							
$Ca_4Gd(BO_3)_3O$	GdCOB	Cm	8.078/15.98/3.551 -/101.26/-	3.766	510	2	449.7
$Ca_4Y(BO_3)_3O$	YCOB	Cm	8.077/16.02/3.534 -/101.19/-	3.269	441.7	2	448.7
$SrY_4(SiO_4)_3O$	SYS	$P6_3/m$	9.37/-/6.873	4.8	735.49	2	522.6
$CaGd_4(SiO_4)_3O$	CGS	$P6_3/m$	9.421/-/6.888	6.03	961.33	2	529
$SrGd_4(SiO_4)_3O$	SGS	$P6_3/m$	9.463/-/6.971	6.20	1008.87	2	541
$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$	CLPA	$P6_3/m$	9.458/-/6.926	3.71	1200.28	2	537.69
Oxydes							
Al_2O_3	-	R-3c	4.758/-/12.991	3.987	101.96	6	254.81
Sc_2O_3	-	Ia3	9.849/-/-	3.835	137.9	16	955.4
Y_2O_3	-	Ia3	10.60/-/-	5.035	225.8	16	1191.6
Yb_2O_3	-	Ia3	10.43/-/-	9.227	394.08	16	1134.76
Lu_2O_3	-	Ia3	10.37/-/-	9.481	397.9	16	1115.2
Gd_2O_3	-	C2/m	14.06/3.566/8.76 -/100.6/-	8.352	362.50	6	432.43
La_2O_3	-	$P6_3/mmc$	3.937/-/6.129	6.574	325.81	1	82.30
ZrO_2	-	Fm-3m	5.129/-/-	6.160	125.14	4	134.93
$YAlO_3$	YAP	Pbnm	5.330/5.180/7.375	5.346	163.9	4	203.62
$GdAlO_3$	GAP	Pbnm	5.247/5.304/7.447	7.437	232.23	4	202.27
$YbAlO_3$	-	Pbnm	5.125/5.331/7.314	8.243	248.02	4	199.85
$LiNbO_3$	LNB	R3c	5.148/-/13.863	4.630	147.85	6	318.17
$LiTaO_3$	LTA	R3c	5.154/-/13.783	7.412	235.89	6	317.08
$CaSc_2O_4$	-	Pnam	9.46/11.12/3.143	3.87	194.0	4	330.6
$SrSc_2O_4$	-	Pnam	9.698/11.302/3.185	4.596	241.5	4	349.1
$LiYO_2$	-	$P2_1/c$	6.116/6.189/6.197	4.123	127.85	4	205.95

	Acronyme	Système cristallin	Paramètres de maille a/b/c α/β/γ	Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	Masse Molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Z	Volume de maille (A^3)
Mélilites							
$Ca_2Al_2SiO_7$	CAS	P-42$_1$m	7.688/-/5.065	3.1	274.20	2	299.37
Silicates							
Y_2SiO_5	YSO	C2/c	10.41/6.721/12.490 -/102.65/-	4.29	285.9	8	885.3
Sc_2SiO_5	SSO	C2/c	9.961/6.429/12.039 -/103.80/-	3.508	198.0	8	749.8
$La_3Ga_5SiO_{14}$	SLG	P321	8.168/-/5.095	5.739	1017.39	1	294.38
Borates							
$ScBO_3$	-	R-3c	4.748/-/15.262	3.470	103.76	6	297.96
$BaCaBO_3F$	BCBF	P-62m	9.042/-/4.333				306.8
$Sr_3Y(BO_3)_3$	BOYS	R-3	12.493/-/9.258	4.3	528.193	6	1251.4
$YAl_3(BO_3)_4$	YAB						
$Ca_3Y_2(BO_3)_4$	CYB	Pnma	7.155/-15.46/8.558	3.74	533.28	4	947.15
$Ca_3Gd_2(BO_3)_4$	CaGB	Pnma	7.195/15.53/8.619	4.619	669.97	4	963.49
Halogénures							
LaF_3	-	P-3c1	7.2/-/7.376	5.894	195.90	6	331.14
$LiYF_4$	YLF	I4$_1$/a	5.260/-/10.940	3.771	171.8	4	302.7
$LiYbF_4$	-	I4$_1$/a	-/-/-	6.093	255.97	4	279.02
CaF_2	-	Fm-3m	5.463	3.181	78.08	4	163.04
SrF_2	-	Fm-3m	5.8	4.276	125.62	4	195.11
BaF_2	-	Fm-3m	6.2	4.886	175.33	4	238.34
β-PbF_2	-		5.93				
$KCaF_3$	-	B2$_1$/m	8.754/8.765/8.760 -/90.48/-	2.691	136.17	8	672.12
KY_3F_{10}	-	-	8.161/-/11.539	-	495.80	-	768.52
Rb_2NaYF_6	-	Fm-3m	8.895/-/-	3.745	396.82	4	703.78
BaY_2F_8	-	C2/m	6.983/10.519/4.264 -/99.676/-	5.024	467.13	2	308.78
$CsCdBr_3$	-	P6$_3$/mmc	7.861/-/6.726	4.475	485.03	2	359.95
$Cs_2NaYbCl_6$	-	Fm-3m	10.62/-/-	3.736	674.56	4	1199.26
Autres							
$Yb(H_2PO_2)_3$	Yb(hyp)$_3$	C2/m	14.281/5.658/12.006 -/122.26/-	2.980	368.00	4	820.4

Propriétés physiques

	Acronyme	Coefficients de dilatation $\alpha_x/\alpha_y/\alpha_z$ (α_V) $\cdot 10^{-6}$ K^{-1}	dn/dT 10^{-6} K^{-1} $n_x/n_y/n_z$ n_e/n_o	T_f (K)	Indice @ 1 µm $n_x/n_y/n_z$ n_e/n_o	Conductivité thermique $\varkappa_x/\varkappa_y/\varkappa_z$ (W·m^{-1}·K^{-1})	C_p (J·mol^{-1}·K^{-1})	Module d'Young (GPa)	Dureté Mohs (Knoop)
Grenats									
$Y_3Al_5O_{12}$	YAG	6.7[6](20.1)	8.9	1970	1.823	10.7[2]	374[1]	280[7]	8.5
$Yb_3Al_5O_{12}$	YbAG								
$Y_3Ga_5O_{12}$	YGG			1570		8.6[7]	415 [1]	186[7]	
$Gd_3Ga_5O_{12}$	GGG		17.5	1743	1.94	8[2]	432 [1]	235[7]	
$Yb_3Ga_5O_{12}$	YbGG								
$Lu_3Al_5O_{12}$	LuAG			1850		7.1			
$Gd_3Al_5O_{12}$	GAG								
$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$	GSGG	7.5[6] (22.5)	10.5		1.942[6]	5.78[6], 7[7]	387[6]	210[7]	
Zircons									
YVO_4	-	1.5/-/8.2[4] (20.3)	8.5/-/3	1820	2.096	6 [2]	111 [2] 127 [4]		4.6-5
$GdVO_4$	-			1850	2.192/ 1.972[4]	7.8 [2]	107 [2]		
$LuPO_4$	-				1.83				
$YbPO_4$	-								
Scheelites									
$CaWO_4$	-			1580	1.93	6			4.5
$CdMoO_4$	-								
$CaMoO_4$	-								
$SrWO_4$	-								
$SrMoO_4$	-								
$PbWO_4$	-								
$PbMoO_4$	-								
$BaWO_4$	-								
$KGd(WO_4)_2$	KGW	(16.1)	0.4	1075	2	3.8			
$KY(WO_4)_2$	KYW			1075		3.8			
$KYb(WO_4)_2$	KYbW								
Apatites									
$Ca_5(PO_4)_3F$	C-FAP	9.4/-/10[24]	-10/-/-8[24]	1645[24]	1.622(o) 1.620(e)	1.9/-/2.2[24]		120[7]	540HK (5.5)
$Ca_4Sr(PO_4)_3F$	C_4S-FAP								
$Ca_3Sr_2(PO_4)_3F$	C_3S-FAP								
$Ca_2Sr_3(PO_4)_3F$	C_2S-FAP								
$Ca_5(PO_4)_3Cl$	CLAP				1.668(o) 1.665(e)				
$Sr_5(PO_4)_3F$	S-FAP	27.3	-11/-/-8	1790	1.631(o) 1.625(e) @589nm	2.0[26]	371[26]	120[7]	380HL (5.0)
$Ba_5(PO_4)_3F$	B-FAP				1.665				
$Sr_5(VO_4)_3F$	S-VAP	10[7]		1790	1.825(o) 1.812(e)	1.7		120[7]	
Oxyapatites									
$Ca_4Gd(BO_3)_3O$	GdCOB	(33.5)	1.9	1480	1.691	2			
$Ca_4Y(BO_3)_3O$	YCOB	9.9/8.2/12.8 [3] (30.9)		1510	1.691	1.8/1.7/2.2 [3]	322.3 [3]		
$SrY_4(SiO_4)_3O$	SYS			2070	1.77	1.9			
$CaGd_4(SiO_4)_3O$	CGS			1950					
$SrGd_4(SiO_4)_3O$	SGS					1.773			
$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$	CLPA			1650 [16]	1.699(o) 1.690 (e) [24]				482[24]HL (5.0)
Oxydes									
Al_2O_3	-	(15.6)		2070	1.757			380	
Sc_2O_3	-	9.00[5]		2430	1.965[5]	16.5		200[5]	
Y_2O_3	-	8.5[5]	7	2450	1.888[5]	12.8		180[5]	6.8
Yb_2O_3	-								
Lu_2O_3	-	8.0[5]		2430	1.909[5]	12.2		180[5]	
Gd_2O_3	-		9.05	2330	1.79				

La_2O_3	-								
ZrO_2	-			2700	2.15				
$YAlO_3$	YAP			1860	1.956	11			
$GdAlO_3$	GAP			1975					

	Acro-nyme	Coefficients de dilatation $\alpha_x/\alpha_y/\alpha_z$ $\cdot 10^{-6}$ K^{-1}	dn/dT 10^{-6} K^{-1}	T_f (K)	Indice @ 1 µm $n_x/n_y/n_z$	Conductivité thermique $\varkappa_x/\varkappa_y/\varkappa_z$ (W $\cdot m^{-1}$ $\cdot K^{-1}$)	C_p (J $\cdot mol^{-1}$ $\cdot K^{-1}$)	Module d'Young (GPa)	Dureté (Mohs)
$YbAlO_3$	-								
$LiNbO_3$	LNB		38	1260					5
$LiTaO_3$	LTA								
$CaSc_2O_4$	-								
$SrSc_2O_4$	-								
$LiYO_2$	-				1.82				
Mélilites									
$Ca_2Al_2SiO_7$	CAS			1580	1.65	2.6 [2]			
Silicates									
Y_2SiO_5	YSO	1.1/7.4/9.5[27] (18)	9.1/5.7/6.7	2000	1.791	4.4 [2]	143 [2]	180[7]	
Sc_2SiO_5	SSO			1950	1.809				
$La_3Ga_5SiO_{14}$	SLG			1470	1.89				
Borates									
$ScBO_3$	-				1.84				
$BaCaBO_3F$	BCBF								
$Sr_3Y(BO_3)_3$	BOYS	(28.7)		1350	1.75	1.5[2]			
$YAl_3(BO_3)_4$	YAB			1820		4			
$Ca_3Y_2(BO_3)_4$	CYB			1280	1.765				
$Ca_3Gd_2(BO_3)_4$	CaGB			1380	1.77	1.3			
Halogénures									
LaF_3	-			1493		5.1			4.5
$LiYF_4$	YLF	14[6] (42)	-2/-/-4.3	850	1.463	6 mais 4.3[6]		80[7]	
$LiYbF_4$	-								
CaF_2	-	26[7] (56.55)	-10.6		1.43	10[7]		110[7]	
SrF_2	-	20[7]		1400	1.438	8[7]		85[7]	4.0
BaF_2	-	(54.3)	-15.2	1350	1.473				
β-PbF_2	-								
$KCaF_3$	-				1.378				
KY_3F_{10}	-				1.5				
Rb_2NaYF_6	-			960	1.403				
BaY_2F_8	-				1.521				
$CsCdBr_3$	-								
$Cs_2NaYbCl_6$	-								
Autres									
$Yb(H_2PO_2)_3$	$Yb(hyp)_3$								

Propriétés spectroscopiques de l'ytterbium

	Acronyme	Niveaux d'énergie $^2F_{7/2}$	Niveaux d'énergie $^2F_{5/2}$	Temps de vie radiatif (ms)	Section efficace d'émission stimulée (10^{-20} cm^{-2})	Longueur d'onde d'émission (nm)	Section efficace d'absorption (10^{-20} cm^{-2})	Longueur d'onde d'absorption (nm)
Grenats								
$Y_3Al_5O_{12}$	YAG	0/565/612/785	10327/10624/10902	0.951	2.1	1031 (7)	0.75	942 (18)
$Yb_3Al_5O_{12}$	YbAG	0/618/701/766[9]	10328/10640/10680[9]					
$Y_3Ga_5O_{12}$	YGG	0/543/599/642[9]	10309/10592/10739[9]					
$Gd_3Ga_5O_{12}$	GGG							
$Yb_3Ga_5O_{12}$	YbGG	0/546/-/624[9]	10313/10619/10747[9]					
$Lu_3Al_5O_{12}$	LuAG	0/600/621/761[1]	10335/10643/10685[1]					
$Gd_3Al_5O_{12}$	GAG							
$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$	GSGG							
Zircons								
YVO_4	-	0/-/-/463[14]	10256/-/-[14]	1.18[14]	0.1[14]	1017 (-)	1.38[14]	975 (70)
$GdVO_4$	-							
$LuPO_4$	-		10245/-/-	0.83[20]	0.53[20]	1011 (-)[20]	1.32	975 (-)
$YbPO_4$	-	0/-/-/300						
Scheelites								
$CaWO_4$	-	0/214/366/489[13]	10278/10366/10665[13]					
$CdMoO_4$	-	0/226/385/489[13]	10267/10381/10653[13]					
$CaMoO_4$	-	0/193/357/473[13]	10263/10349/10628[13]					
$SrWO_4$	-	0/150/332/446[13]	10264/10318/10605[13]					
$SrMoO_4$	-	0/154/333/420[13]	10251/10313/10601[13]					
$PbWO_4$	-	0/162/323/423[13]	10260/10314/10604[13]					
$PbMoO_4$	-	0/166/327/406[13]	10246/10309/10586[13]					
$BaWO_4$	-	0/127/291/408[13]	10254/10291/10549[13]					
$KGd(WO_4)_2$	KGW	0/163/385/535[12]	10188/10471/10682[12]	0.6[12]	2.8[12]	1023 (20) [12]	1.2[12]	981 (4) [12]
$KY(WO_4)_2$	KYW	0/169/407/568[12]	10187/10476/10695[12]	0.6[12]	3[12]	1025 (16)[12]	1.33[12]	981.2 (4) [12]
$KYb(WO_4)_2$	KYbW							
Apatites								
$Ca_5(PO_4)_3F$	C-FAP	0/409/597/1099	10178/10496/11069	1.08[20]	5.9[20]	1043 (4) [20]	10.00	905 (2.4)
$Ca_4Sr(PO_4)_3F$	C_4S-FAP			0.9[21]	3.6[21]	1046 (7) [21]	2.00[21]	900 (10) [21]
$Ca_3Sr_2(PO_4)_3F$	C_3S-FAP			1.06[21]	3.8[21]	1046 (10) [21]	3.80[21]	900 (12) [21]
$Ca_2Sr_3(PO_4)_3F$	C_2S-FAP			0.83	2[22]	1046 (8) [22]	2 [22]	902(12) [22]
$Ca_5(PO_4)_3Cl$	CLAP	0/397/-/1218[25]	10192/-/-	0.99[25]				
$Sr_5(PO_4)_3F$	S-FAP	0/362/599/1190	10145/11105/11670	1.26[21]	7.3[21]	1047 (4) [21]	8.60[21]	899 (3.7) [21]
$Ba_5(PO_4)_3F$	B-FAP	0/326/-/1244[25]	10146/-/-	1.21[25]				
$Sr_5(VO_4)_3F$	S-VAP	0/321/562/1078	10141/10740/11050	0.59[21]	13.1[21]	1044 (5) [21]	7.50[21]	900 (4) [21]
Oxyapatites								
$Ca_4Gd(BO_3)_3O$	GdCOB	0/423/668/1003	10246/10706/11089	2.44	0.5	1032 (44)	1.12	976 (3)
$Ca_4Y(BO_3)_3O$	YCOB	0/432/550/1022	10245/10700/11110	2.28	0.33	1032 (44)	1.2	976.4 (3)
$SrY_4(SiO_4)_3O$	SYS	0/380/580/810	10211/10711/10884	0.82	0.5	1024 (20)	1.2	979 (5)
$CaGd_4(SiO_4)_3O$	CGS	0/440/625/828[23]	10215/10739/10926[23]	0.915[23]	1[23]	1023 (-)[23]	0.54[23]	930 (-)[23]
$SrGd_4(SiO_4)_3O$	SGS							
$Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$	CLPA	0/415/590/1115[16]	10190/10490/11085[16]	0.85[16]	3.8[16]	1045 (10) [16]	8.10[16]	903 (15) [16]

Oxydes								
Al_2O_3	-	0/333/545/1016	10252/10475/11046	-	-	-	-	-
Sc_2O_3	-	0/578/649/1116[5]	10260/10634/11195[5]	0.80[5]	1.3[5]	1041 (-)[5]	4.4[5]	976 (-)[5]
Y_2O_3	-	0/578/625/649[5] 0/479/528/941[5] 0/516/528/534[5]	10260/10634/10760[5] 10243/10518/11027[5] 10243/10518/10676[5]	0.85[5]	0.92[5]	1031 (-)[5]	2.4[5]	976.7 (-)[5]
Yb_2O_3	-			-	-	-	-	-
Lu_2O_3	-	0/505/560/981[5]	10250/10537/11065[5]	0.82[5]	1.1[5]	1032 (-)[5]	3.0[5]	976 (-)[5]
Gd_2O_3	-	0/531/560/592[5]	10250/10537/10699[5]	0.72	0.74	1028	2.1	980
La_2O_3	-							
ZrO_2	-							
$YAlO_3$	YAP	0/209/341/590	10220/10410/10730	0.42[20]	1.31[20]	1014 (-)[20]	1.54	962 (-)
$GdAlO_3$	GAP			0.6	0.6	1020	1.2	978
$YbAlO_3$	-							
$LiNbO_3$	LNB	0/303/495/769[10]	10204/10471/10893[10]	0.54[11]	0.7[11]	1010 (20) [11]	1.15[11]	980 (5) [11]
$LiTaO_3$	LTA			0.52[19]	0.53[19]	1015 (25)[19]	0.90[19]	955 (25)[19]
$CaSc_2O_4$	-	0/495/600/1008 0/296/427/670	10291/10700/11134 10247/10490/10740	0.75	0.7	1043	1.1	976
$SrSc_2O_4$	-	0/269/380/601 0/484/648/1003	10249/10455/10740 10281/10720/11123	0.78	0.6	1040	1.2	976
$LiYO_2$	-			1.13	0.56	1020 (-)	1.16	908 (-)
Mélilites								
$Ca_2Al_2SiO_7$	CAS	0/340/480/970	10220/10600/11072	0.82	0.2	1082 (30)	1.92	978 (20)
Silicates								
Y_2SiO_5	YSO	0/113/494/715 0/236/615/964	10194/10420/10878 10224/10517/11084	0.67	0.65	1042 (50)	3.1	979 (4)
Sc_2SiO_5	SSO	0/160/581/770 0/513/770/1026	10209/10451/10862 10209/10759/11117	0.70	0.7	1035	2.0	979
$La_3Ga_5SiO_{14}$	SLG	0/220/386/910	10190/10450/11025					
Borates								
$ScBO_3$	-		10261/-/-	4.80[20]	0.19[20]	1022 (-)[20]	0.23	966 (-)
$BaCaBO_3F$	BCBF			1.17	1.3[18]	1034 (24)[18]	1.10[18]	912 (19)[18]
$Sr_3Y(BO_3)_3$	BOYS	0/274/614/859 0/179/469/734	10256/10475/11020 10229/10405/10908	1.24	0.3	1025 (50)	0.94	975 (7)
$YAl_3(BO_3)_4$	YAB	0/94/185/581	10194/10227/10627	0.68	0.8	1040 (20)	3.40	975 (19)
$Ca_3Y_2(BO_3)_4$	CYB	0/-/-/850	10250/-/10850	0.8	0.35	1025 (-)	1.6	976 (7)
$Ca_3Gd_2(BO_3)_4$	CaGB		10250/-/-	0.8	0.6	1040 (50)	1.6	976 (7)
Halogénures								
LaF_3	-			2.16[20]	0.36[20]	1009 (-)[20]	0.56	975 (-)
$LiYF_4$	YLF	0/216/371/479	10288/10409/10547	2.21[20]	0.81[20]	1020 (-)[20]	0.92	962 (-)
$LiYbF_4$	-							
CaF_2	-	0/647/684[15]	10390/10845[15]					
SrF_2	-			9.2[20]	0.16[20]	1025 (-)[20]	0.33	967 (-)
BaF_2	-			8.0[20]	0.14[20]	1024 (-)[20]	0.42	967 (-)
β-PbF_2	-	0/554/633[15]	10344/10766[15]					
$KCaF_3$	-			2.7[20]	0.22[20]	1031 (-)[20]	1.51	973 (-)
KY_3F_{10}	-			1.87[20]	0.44[20]	1011 (-)[20]	0.82	976 (-)
Rb_2NaYF_6	-			10.84[20]	0.10[20]	1012 (-)[20]	0.13	962 (-)
BaY_2F_8	-			2.04[20]	0.67[20]	1018 (-)[20]	0.77	961 (-)
$CsCdBr_3$	-							
$Cs_2NaYbCl_6$	-	0/206/572[17]	10248/10718[17]					
Autres								
$Yb(H_2PO_2)_3$	$Yb(hyp)_3$	0/210/-[17]	10296/-/-[17]					

Dans un champ cristallin de symétrie cubique les multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ éclatent en 3 et 2 sous-niveaux Stark.

Références

[1] E.V. Zharikov, Tunable solid state laerss II, Springer Verlag 1986, p 64-75
[2] R. Gaume, ce travail.
[3] J. Luo *et al*, Cryst. Res. Technol. **36**,11, 1215-1221 (2001)
[4] H. Zhang *et al.*, Phys. Stat. Sol. (a) **175**, 705 (1999)
[5] E. Mix, Ph.D. thesis, Hamburg University (1999)
[6] W.F. Krupke *et al.,* J. Opt. Soc. Am. B, **3**(1), 102-113 (1986)
[7] W.F. Krupke *et al.,* Advances in Lasers & Applications, ed. D.M. Finlayon & B.D. Sinclair
[8] G.A. Bogomolova *et al., Sov. Phys. –JETP*, **42**(3), 440-446 (1976)
[9] R.A. Buchanan *et al., Phys. Rev.* **159**(2), 245-251 (1967)
[10] E. Montoya *et al., Spectrochemica Acta* **A 54**, 2081-2085 (1998)
[11] E. Montoya *et al., J. Appl. Phys.*, **87**(9), 4056-4062 (2000)
[12] N.V. Kuleshov *et al., Opt. Lett.,* **22**(17), 1317-1319 (1997)
[13] E.A. Brown, *report HDL-TR-1932 US Army*, Sept. 1980
[14] H.R. Xia *et al., J. Appl. Phys.* **87**(1), 269-273 (2000)
[15] K.I. Gerasimov *et al., Phys. Sol. Stat.,* **43**(9), 1675-1679 (2001)
[16] G. Boulon *et al*, *Adv. Funct. Mater.*, **11**(4), 263-270 (2001)
[17] P.A. Tanner *et al., Polyhedron*, **19**, 863-870 (2000)
[18] K. Schaeffers *et al., IEEE J. Quant. Electron.*, **32**, 174-748 (1996)
[19] W.F. Krupke, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 197-201 (1999)
[20] L.D. DeLoach *et al., IEEE J. Quant. Electron.*, **29**(4), 1179-1191 (1993)
[21] S.A. Payne *et al., J. Appl. Phys.,* **76**(1), 497-503 (1994)
[22] Estimé d'après la référence [21].
[23] V.A. Lebedev *et al., J. Lumin.*, **92**, 139-144 (2001)
[24] K.B. Steinbruegge *et al., Appl. Opt.,* **11**(5), 999-1012 (1972)
[25] L.D. DeLoach *et al., J. Lumin.*, **62**, 85-94 (1994)
[26] L.D. DeLoach *et al., J. Opt. Soc. Am. B*, **11**(2) 269-276 (1994)
[27] H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, G.W. Berkstresser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1) C42-C43 (1988)

Résumé

Ce travail concerne l'étude des matériaux cristallins dopés à l'ytterbium pour la génération de faisceaux laser de puissance. Deux approches destinées à limiter l'échauffement des cristaux sous flux intense sont décrites dans ce mémoire.

En premier lieu, nous procédons à une revue des spécificités des matériaux laser à l'ytterbium et définissons un facteur de mérite permettant l'évaluation simultanée de leurs propriétés laser, thermomécaniques et thermo-optiques. S'appuyant sur cette analyse pour optimiser la recherche de nouveaux matériaux laser à l'ytterbium adaptés aux applications de puissance, nous proposons différentes relations structure-propriétés permettant de prévoir les potentialités thermomécaniques d'une matrice hôte à partir de sa structure cristallographique et de sa composition chimique. Considérant l'influence du dopage en ytterbium sur la conductivité thermique des matériaux, nous montrons, par exemple, que les oxydes simples à base de terres rares sont favorables pour de telles applications. A ce titre, les propriétés spectroscopiques de six nouveaux matériaux $GdVO_4:Yb^{3+}$, $GdAlO_3:Yb^{3+}$, $Gd_2O_3:Yb^{3+}$, $Sc_2SiO_5:Yb^{3+}$, $CaSc_2O_4:Yb^{3+}$ et $SrSc_2O_4:Yb^{3+}$ sont étudiées.

La deuxième démarche proposée, concerne l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de cristaux laser existants. Dans cette approche, on envisage deux solutions : le soudage par diffusion de cristaux non dopés aux extrémités du cristal laser (cristaux composites) et le renforcement d'une structure cristalline par substitution ionique d'un de ses constituants. Ainsi, différents assemblages de cristaux ont été obtenus et ont permis d'observer une réduction significative de l'effet de lentille thermique dans les cristaux laser en fonctionnement. D'autre part, nous avons amélioré, par le biais d'une substitution cationique, les conditions de croissance cristalline du $BOYS:Yb^{3+}$, un matériau laser accordable de grand intérêt dans la production d'impulsions femtosecondes.

Mots clefs :

Lasers solides infrarouges, ytterbium, lasers de puissance, relations structure-propriétés, conductivité thermique, cristaux composites soudés par diffusion.

Title :

A crystal chemistry approach for high-power ytterbium doped solid-state lasers. Diffusion-bonded crystals and new crystalline hosts.

Summary

This work deals with ytterbium based crystals for high-power laser applications. In particular, we focus our interest in reducing crystal heating and its consequences during laser operation following two different ways.

First, we review the specific properties of ytterbium doped solid-state lasers in order to define a figure-of-merit which gives the evaluation of laser performances, thermo-mechanical and thermo-optical properties. Bearing in mind this analysis, we propose a set of theoretical tools, based on the crystallographic structure of the crystal and its chemical composition, to predict thermo-mechanical and optical potentials. This approach, used for the seek of new Yb^{3+}-doped materials for high-power laser applications, shows that simple oxides containing rare-earths are favorable. Therefore, the spectroscopic properties of six new materials $Yb^{3+}:GdVO_4$, $Yb^{3+}:GdAlO_3$, $Yb^{3+}:Gd_2O_3$, $Yb^{3+}:Sc_2SiO_5$, $Yb^{3+}:CaSc_2O_4$ and $Yb^{3+}:SrSc_2O_4$ are described.

The second aspect developed in this work deals with thermal properties enhancement of already well characterized laser materials. Two different ways are explored:

a) elaboration by diffusion bonding of end-caps lasers with undoped crystals (composite crystals). Thus, different composites were obtained and a fairly lowering of thermal lensing effect was observed during laser operation.

b) strengthening of crystalline structures by ionic substitution of one of its constituents. We demonstrate how crystal growth ability can be improved by a cationic substitution in the case of Yb^{3+}:BOYS, a largely-tunable laser material which is of great interest for femtosecond pulses generation.

Keywords :

High-power, solid-state lasers, ytterbium, thermal conductivity, diffusion bonding.