HAL
open science

Croissance cristalline et caracterisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires M4R(BO3)3O (M=Sr, et R=Y, La, Gd) dopés par les ions Yb3+ et/ou Er3+

Astrid Aron

To cite this version:

Astrid Aron. Croissance cristalline et caracterisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires M4R(BO3)3O (M=Sr, et R=Y, La, Gd) dopés par les ions Yb3+ et/ou Er3+. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2002. English. NNT : . pastel-00001101

HAL Id: pastel-00001101

https://pastel.hal.science/pastel-00001101v1

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.

Table des matières

Introduction générale……...1

Chapitre 1 : Etude des composés polycristallins RCOB (R=Y, La, Yb, Lu)

A. - Introduction 6
1. - Présentation des composés RCOB 7
a - Présentation structurale 7
b - Inventaire des membres de la famille du GdCOB 9
2. - Méthodes de préparation et de caractérisation des échantillons 10
a - Synthèse par réaction à l'état solide 10
b - Diffraction des rayons X sur poudre 11
c - Analyse thermique différentielle 12
3. - Comportement thermique du composé YCOB 13
B. - Etude de YCOB substitué par l'ytterbium et le strontium 21
1. - Substitution de l'yttrium par l'ytterbium dans YCOB 21
2. - Substitution du calcium par le strontium dans YCOB 25
C. - Etude de LaCOB substitué 28
1. - Substitution de la terre rare par l'yttrium, l'ytterbium et le lutécium 28
2. - Substitution du calcium par le strontium dans LaCOB 32
D. - Efficacité de doublage des matériaux 35
1. - Rappels d'optique non linéaire 35
a - Aux sources de l'optique non linéaire 35
b - Origine microscopique de la non linéarité optique 36
c - Optique non linéaire quadratique 36
d - Conditions d'accord de phase 37
e - Rendement de conversion et acceptances angulaires 39
2. - Caractéristiques linéaires et non linéaires du YCOB : état de l'art 40
a - Déterminations optiques préliminaires 40
b - Angles d'accord de phases du YCOB pour la génération de seconde harmonique 42
c - Coefficients non linéaires d_{ij} du YCOB 44
3. - Généralités sur les efficacités non linéaires des borates - relation structure propriétés 45
4. - Efficacités sur poudre 49
a - Principe de la technique de Kurtz 49
b - Doublage sur poudre des YCOB et LaCOB substitués 50
E. - Conclusion 54
Bibliographie du Chapitre I 55

Chapitre 2 : Croissance cristalline et efficacité de doublage de fréquence des cristaux

A. - Introduction 59
B. - Croissance cristalline : la méthode de tirage Czochralski 60
1. - Principe de la technique 60
a - Importance de la régulation thermique 61
b - Solution mise en œuvre 61
c - Montage 62
d - Déroulement d'un tirage 63
2. - Paramètres de la croissance 65
a - Paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage Czochralski .. 65
b - Autre paramètre : la vitesse de rotation 66
C. - Cristallogenèse de YCOB : Yb 68
1. - Conditions d'élaboration 68
2. - Résultats 69
a - Analyse des cristaux obtenus et profil de concentration 69
3. - Qualité optique des cristaux 72

a - Image en lumière polarisée 73
b - Distorsion du front d'onde 74
4. - Analyse de la composition par microsonde 75
D. - Elaboration de cristaux de LaCOB : Yb et de LaCOB : Sr 79
1. - Elaboration de LaCOB : Yb 79
a - Conditions de tirage et cristal obtenu 79
b - Coefficient de ségrégation 80
c - Orientation du cristal 81
d - Qualité cristalline 82
e - Affinement structural 86
f - Fenêtre de transparence 87
2. - Elaboration de LaCOB : Sr 89
E. - Génération de seconde harmonique dans la famille YCOB-YbCOB 89
1. - Principe de l'évaluation 89
2. - Résultats 92
F. - Conclusion 95
Bibliographie du chapitre II 97

Chapitre 3 : Propriétés spectroscopiques de l'ytterbium dans les matrices YCOB et LaCOB

A. - Introduction 101
B. - Généralités 102
1. - Structure électronique des ions lanthanides 102
2. - Dispositifs expérimentaux utilisés 105
a - Spectroscopie d'absorption 105
b - Spectroscopie de fluorescence 105
c - Spectroscopie optique à basse température 106
d - Déclins de la fluorescence 106
C. - Schémas des niveaux d'énergie de l'ytterbium dans les matrices YCOB et LaCOB 107
1. - Généralités sur l'ytterbium, les transitions vibroniques et les couplages électrons phonons 107
2. - Spectres d'absorption et d'émission à basse température et spectroscopie Raman 108
a - Effets de concentration 108
b - Eclatement du multiplet $^2F_{5/2}$: Superposition des spectres d'absorption et Raman 109
c - Eclatement du multiplet $^2F_{7/2}$: spectres de fluorescence 112
3. - Conclusion 116
4. - Etude à basse température de la raie fondamentale multisites 117
5. - Conclusion 120
D. - Sections efficaces d'absorption et temps de vie de l'état excité 121
1. - Section efficace d'absorption 121
2. - Temps de vie radiatif calculé 123
3. - Temps de vie expérimental 124
E. - Emission stimulée 128
F. - Paramètres laser 132
1. - Principe de fonctionnement d'un laser et paramètres pertinents 132
a - Fonctionnement d'un laser quasi trois niveaux 132
b - Fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité 135
c - Section efficace de gain 136
d - Intensité de saturation de pompage 137
e - Intensité minimale d'obtention de l'effet laser 138
f - Efficacité quantique 138
2. - Paramètres laser du YCOB : Yb et comparaison avec les matrices usuelles 139
3. - Conclusion 142
G. - Propriétés laser de l'Ytterbium 144
1. - Tests laser pour l'émission à 1µm 144
a - Dispositif utilisé 144

b - Absorption réelle des cristaux 146
c - Résultats des tests laser du YCOB : Yb 147
d - Résultats des tests laser du LaCOB : Yb 151
2. - Autodoublage de fréquence dans le YCOB : Yb 153
H. - Conclusion 155
Bibliographie du chapitre III 157

Chapitre 4 : Emission de l'erbium à 1,5 µm dans le GdCOB

A. - Introduction 161
B. - Synthèse des échantillons 167
C. - Etude des processus radiatifs dans le GdCOB dopé à l'erbium 170
1. - Détermination des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB 170
2. - Calcul des sections efficaces d'absorption 172
3. - Analyse de Judd-Ofelt 174
4. - Calcul des sections efficaces d'émission 178
5. - Dynamique de fluorescence des échantillons monodopés 179
D. - Etude du transfert Yb^{3+} - Er^{3+} dans le GdCOB 181
1. - Etude du recouvrement spectral 181
2. - Equations de population du système Yb^{3+} - Er^{3+} 182
3. - Dynamique de fluorescence 184
a - Mise en évidence du transfert 184
b - Evaluation du coefficient de transfert par les mesures de temps de vie 188
4. - Etude de l'intensité de fluorescence 189
a - Mise en évidence du transfert 189
b - Evaluation des coefficients de transfert 190
5. - Etude du mécanisme d'addition de photons par transfert d'énergie 194
6. - Conclusion 195
E. - Etude des processus non radiatifs 196
1. - Expression théorique des probabilités de relaxation multiphonon 196
2. - Caractérisation des phonons actifs dans le processus de désexcitation des niveaux $^4I_{13/2}$ de l'Er^{3+} 199
3. - Rôle de la matrice : Loi du gap 200
F. - Tests laser 204
1. - Tests laser sur le GdCOB : Yb^{3+}-Er^{3+} 204
2. - Discussion 204
G. - Conclusion 206
Bibliographie du Chapitre IV 208

Conclusion générale et perspectives 211

Annexe 1 216
Annexe 2 227
Annexe 3 232

Introduction générale

Introduction générale

Les lasers[1] se distinguent des autres sources de lumière en ceci que leur rayonnement est cohérent, monochromatique, directif et peut atteindre une très forte intensité. Plusieurs de ces propriétés sont utilisées tour à tour pour satisfaire aujourd'hui les besoins des télécommunications, de la médecine, de l'usinage, du stockage optique de l'information, de la télémétrie ou de la détection des polluants [1-2].

Ces applications diverses requièrent des rayonnements de longueurs d'ondes différentes. Par exemple, une longueur d'onde courte est recherchée pour augmenter la densité d'information stockée sur les disques enregistrables. C'est pourquoi une diode laser infrarouge est utilisée pour les CD (compact disc), une diode laser rouge pour les DVD(digital video disc) et une diode bleue pour les DVR (digital video recorder), classés par ordre de capacité croissante [3-4]. Une longueur d'onde élevée peut aussi se révéler utile, par exemple les traitements médicaux utilisent des sources laser de longueurs d'ondes voisines de 2µm et 2,9µm dont le rayonnement est fortement absorbé par l'eau contenue dans les cellules. Parallèlement un fort intérêt se porte actuellement sur les lasers dits accordables, c'est-à-dire ceux dont la longueur d'onde d'émission peut être modulée à la demande, dans une large gamme. Certains dispositifs laser sont, en outre, capables de produire des impulsions ultra brèves.

Parmi les dispositifs laser connus, deux types de systèmes sont aujourd'hui préférés, ce sont les diodes laser et les lasers solides (constitués d'une matrice cristalline ou amorphe dopée par un ion luminescent), car ils sont compacts, fiables et ont un rendement énergétique élevé [1-2,5]. Les lasers solides offrent, de plus, la possibilité de modifier la longueur d'onde d'émission en changeant l'ion activateur. Les diodes laser, de moins bonne qualité spectrale, peuvent servir de source de pompage aux lasers solides. Ainsi les diodes AlGaAs, qui émettent autour de 808 nm, sont-elles utilisées pour le pompage des matériaux dopés par l'ion Nd^{3+}, qui génèrent une émission laser autour de 1µm.
Les nouvelles diodes InGaAs, émettant autour de 980 nm, font aujourd'hui converger l'intérêt vers un autre ion lanthanide, l'ion Yb^{3+}, qui présente une forte absorption à cette longueur d'onde et émet, comme le néodyme, autour de 1µm. Cet ion a en outre plusieurs avantages sur le néodyme [5]. Il possède une structure électronique simple, ce qui permet de travailler avec de fortes concentrations, sans être gêné par des phénomènes parasites comme la relaxation croisée ou l'absorption à partir de l'état excité. La différence d'énergie entre les photons absorbés et les photons émis est plus faible que dans le néodyme, ce qui se traduit par des rendements énergétiques supérieurs et moins d'échauffement dans les cristaux.
Toutefois le domaine de longueurs d'onde d'émission des lasers solides est assez restreint. Il existe un moyen de disposer d'une gamme plus large de longueurs d'onde, c'est l'utilisation des propriétés de l'optique non linéaire. L'avènement des lasers en 1960 [7] a en effet permis de disposer de puissances lumineuses localement si élevées que la réponse du milieu excité devient non proportionnelle à l'excitation.

[1] Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

En particulier, sous certaines conditions, ce phénomène permet de modifier la longueur d'onde de la source d'excitation, ce qui a été démontré dès 1961 [8]. Un cristal non linéaire peut faire la somme ou la différence de deux fréquences lumineuses intenses qui le traversent (en particulier avec une seule source de fréquence ω, on peut obtenir un rayonnement de fréquence double, 2ω, c'est le doublage).

Le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide s'intéresse depuis plusieurs années à une famille de matériaux qui possèdent la double propriété d'être un milieu non linéaire et une matrice cristalline d'accueil pour des ions activateurs laser. Ce pôle de recherche est au confluent de plusieurs centres d'intérêts et de compétences du laboratoire qui vont de l'élaboration jusqu'à la caractérisation optique approfondie des matériaux étudiés, y compris les tests lasers. Ainsi plusieurs techniques de croissance cristallines sont-elles exploitées et étudiées (technique de Czochralski, méthode de Verneuil, croissance à partir du flux, four à concentration de rayonnement). Une attention toute particulière est portée aux composés présentant une fusion congruente et pouvant donc être élaborés en grande dimension par la technique Czochralski. L'étude spectroscopique des matériaux luminescents, activés par les ions lanthanides, occupe également depuis longtemps le Laboratoire, notamment dans le but de mettre au point de nouveaux lasers solides à base de matrices oxydes. Enfin, plus récemment, l'attention a été portée sur des composés borates à structure non centrosymétrique, ce qui a donné naissance, au sein du laboratoire, à un nouvel axe de recherche, les matériaux pour l'optique non linéaire. C'est ainsi qu'ont été découvertes les propriétés non linéaires d'une nouvelle famille de matériaux, les oxoborates de calcium et de terre rare **$Ca_4R(BO_3)_3O$ (RCOB où R=La, Y, Gd)**. Des cristaux de grande dimension de $Ca_4Y(BO_3)_3O$ (YCOB) et de $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ (GdCOB) ont été élaborés par la méthode Czochralski, sur lesquels ont été effectuées les premières caractérisations d'optiques non linéaire.

Parmi les cristaux non linéaires connus se trouvent plusieurs borates, le BBO (βBaB_2O_4), le LBO (LiB_3O_5), dont la croissance cristalline est lente et conduit à de petites pièces cristallines, et d'autres matériaux comme le KDP (KH_2PO_4) dont les performances non linéaires sont faibles [9]. Au contraire, plusieurs des oxoborates de type RCOB présentent la possibilité d'être élaborés par la technique Czochralski, qui permet d'obtenir rapidement des **cristaux non linéaires** de grande dimension et de très bonne qualité optique. En outre, ces cristaux peuvent servir de réseau d'accueil pour les ions lanthanides luminescents et devenir ainsi des **matrices laser**.

Au cours de précédentes études, plusieurs résultats significatifs ont été établis dans les trois matériaux GdCOB : Nd, YCOB : Nd et GdCOB : Yb [10]. Une émission laser verte a été obtenue par doublage in situ de la fréquence laser IR émise par le GdCOB : Nd et par le GdCOB : Yb (autoublage de fréquence), et une émission laser visible bleue a été réalisée par autosomme de fréquence entre le faisceau de pompe et le faisceau de l'émission infrarouge dans ces deux matériaux.

Cette famille d'oxoborates comporte de nombreux autres membres. En particulier, la terre rare ou le calcium peuvent être substitués par d'autres ions, ce qui conduit à de nouveaux cristaux non linéaires, donc à de nouvelles performances (efficacité non linéaire, indices de réfraction , configuration d'accord de phase). Ainsi, un autre alcalino-terreux peut substituer l'ion Ca^{2+}. Les ions La^{3+} ou Lu^{3+} inactifs optiquement peuvent remplacer les ions Gd^{3+} et Y^{3+}. Cependant aucun cristal de LaCOB n'a pu être élaboré au Laboratoire. L'ion Yb^{3+} est un ion luminescent, qui même à très haute concentration peut produire un effet laser à1µm. Si l'on introduit cet ion en grande quantité dans une matrice RCOB, il peut alors jouer le double rôle de constituant de la matrice cristalline non linéaire et d'ion actif dans cette même matrice. Ceci est l'axe principal de nos recherches.

La caractérisation de nouvelles matrices de type $Ca_4R(BO_3)_3O$ constitue la première partie de ce travail. Nous avons limité notre champ d'investigation aux cristaux qui peuvent être élaborés par la technique Czochralski, car c'est une méthode industrielle et performante.

Dans un deuxième temps, nous avons procédé à la synthèse cristalline des matériaux ainsi sélectionnés. Notre choix s'est porté sur des cristaux contenant de l'ytterbium, jusqu'à de très fortes concentrations. Nous avons caractérisé la qualité cristalline des échantillons et évalué leur efficacité de doublage.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés laser de ces cristaux contenant des ions Yb^{3+}. Nous avons d'abord étudié les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission de cet ion et nous en avons déduit la valeur de plusieurs paramètres permettant de caractériser le comportement des matériaux en tant qu'émetteurs laser. Nous avons ensuite procédé à des tests laser sur ces cristaux, en vue de produire une émission infrarouge à 1µm et également une émission verte par autodoublage de fréquence.

Enfin, la dernière partie concerne l'étude d'un autre ion lanthanide actif dans le GdCOB, l'ion erbium Er^{3+}. Cet ion luminescent offre la possibilité de réaliser une oscillation laser vers 1,5µm. Or, dans cette région spectrale, l'œil humain est particulièrement peu sensible et peut supporter de très hautes densités de puissance. Il existe aujourd'hui de nombreuses applications qui nécessitent l'emploi d'une lumière laser intense et dont le trajet est susceptible de rencontrer l'homme, ce sont en particulier les dispositifs d'évaluation des distances[11]. L'ion erbium dans une matrice cristalline comme le GdCOB constitue donc a priori un système d'émission laser à forte puissance ou haute cadence de répétition, sans dommage pour l'œil humain. Nous verrons ici que l'ion erbium a besoin d'un ion sensibilisateur (l'ion Yb^{3+}) pour absorber efficacement l'énergie et que la matrice cristalline joue un rôle extrêmement important pour la mise en œuvre de l'effet laser.

Bibliographie

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

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

[3] E. Molva
Une histoire de diode bleue
Photoniques N°1 (2001) 28-35

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

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

[6] R. Van den Berg
Ytterbium challenges neodymium monopoly
OLE November (2001) 26-27

[7] T. H. Maiman
Stimulated optical radiation in ruby
Nature 187 (1960) 493-494

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

[9] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan
Handbook of nonlinear optical crystals
ED. Springer Verlag 1991

[10] F. Mougel
Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$ - Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique – Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser
Thèse de doctorat de l'université Paris VI (1999)

[11] P. Besesty, E. Molva
Télémètre à microlaser
Optique et Photonique 3 (1998) 10-16

Chapitre I :
Etude des composés polycristallins RCOB (R=Y, La, Yb, Lu)

A. - Introduction **6**
1. - Présentation des composés RCOB 7
a - Présentation structurale 7
b - Inventaire des membres de la famille du GdCOB 9
2. - Méthodes de préparation et de caractérisation des échantillons 10
a - Synthèse par réaction à l'état solide 10
b - Diffraction des rayons X sur poudre 11
c - Analyse thermique différentielle 12
d - Analyse chimique 13
3. - Comportement thermique du composé YCOB 13

B. - Etude de YCOB substitué par l'ytterbium et le strontium **21**
1. - Substitution de l'yttrium par l'ytterbium dans YCOB 21
2. - Substitution du calcium par le strontium dans YCOB 25

C. - Etude de LaCOB substitué **28**
1. - Substitution de la terre rare par l'yttrium, l'ytterbium et le lutécium 28
2. - Substitution du calcium par le strontium dans LaCOB 32

D. - Efficacité de doublage de fréquence des matériaux **35**
1. - Rappels d'optique non linéaire 35
a - Aux sources de l'optique non linéaire 35
b - Origine microscopique de la non linéarité optique 36
c - Optique non linéaire quadratique 36
d - Conditions d'accord de phase 37
e - Rendement de conversion et acceptances angulaires 39
2. - Caractéristiques linéaires et non linéaires du YCOB : état de l'art 40
a - Déterminations optiques préliminaires 40
b - Angles d'accord de phases du YCOB pour la génération de seconde harmonique 42
c - Coefficients non linéaires d_{ij} du YCOB 44
3. - Généralités sur les efficacités non linéaires des borates - relation structure propriétés 45
4. - Efficacités sur poudre 49
a - Principe de la technique de Kurtz 49
b - Doublage sur poudre des YCOB et LaCOB substitués 50

E. - Conclusion **54**
Bibliographie du Chapitre I 55

A. - Introduction

L'histoire de la famille du GdCOB débute le jour où T. N. Khamaganova et al. [1] tentent de préparer dans un flux d'oxyde de plomb le composé $Ca_3Sm_2(BO_3)_4$ à partir des oxydes simples. Contre toute attente, les cristaux obtenus par refroidissement de ce bain ont pour formule brute $Ca_8Sm_2B_3O_{20}$. Dès l'année suivante, le samarium est remplacé par quelques-unes des terres rares et la structure cristalline est déterminée à partir d'un monocristal du composé au samarium [2,3]. G.J.Dirksen et al. [4] mentionnent les premiers la possibilité, pour la phase RCOB, de jouer le rôle de matrice hôte pour un ion lanthanide luminescent. A ce stade, tous les composés sont censés avoir une fusion congruente.

Le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide s'intéresse alors à cette famille de composés. En effet, la structure non centrosymétrique et la présence des groupements borates ne sont pas sans évoquer les remarquables propriétés d'optique non linéaire de composés borates connus : LBO et BBO. Mais quelle terre rare est la plus appropriée pour constituer le matériau ? Deux critères sont examinés : l'ion terre rare doit absorber le moins possible aux longueurs d'onde de travail (dans le domaine visible) et la fusion du composé doit être congruente pour envisager une élaboration en grande dimension par les méthodes de tirage à partir de l'état fondu. Les ions terre rare non luminescents comme l'yttrium, le lanthane et le lutécium remplissent rigoureusement la première condition. Le gadolinium convient également, car il possède des bandes d'absorption dans le proche ultraviolet seulement. Le deuxième critère est examiné à la lumière des analyses thermiques différentielles effectuées sur de petites quantités d'échantillons pulvérulents.

Le candidat qui remporte alors tous les suffrages est le composé au gadolinium. Les essais Czochralski qui suivent s'avèrent également concluants, si bien qu'en 1995 un brevet est déposé avec la société Crismatec sur le GdCOB et les autres composés de la même famille, YCOB, LaCOB et LuCOB, ainsi que les composés obtenus en substituant au calcium du bismuth et du strontium [5]. Le brevet mentionne également la possibilité de doper ces matrices hôtes avec des ions néodyme afin de réaliser des cristaux laser, voire des cristaux autodoubleurs.

Rapidement le composé à l'yttrium révèle des facilités de croissance cristalline analogues à celles du GdCOB [6]. Les deux matériaux, YCOB et GdCOB, sont alors étudiés pour leurs propriétés de doubleurs de fréquence [6,7,8], de matrices laser au néodyme [9] et d'autodoubleurs de fréquence émettant dans le vert à 531 nm [9,10]. Une émission laser bleue est également obtenue à 465 nm par autosomme de fréquence dans le GdCOB substitué au néodyme [11].

Par ailleurs, la possibilité est offerte de moduler les propriétés, d'optiques non linéaires et/ou d'émission laser, en jouant sur les multiples substitutions possibles de la terre rare, de l'alcalino-terreux ou des deux à la fois. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail.

1. - Présentation des composés RCOB

Ce chapitre a pour objet de décrire tous les résultats obtenus sur les échantillons élaborés sous forme de poudre. En effet, sur les matériaux pulvérulents peuvent être effectuées un certain nombre de caractérisations physico-chimiques, qui permettent d'évaluer la faisabilité des cristaux ainsi que certaines de leurs propriétés.

a - Présentation structurale

Les composés de type $M_4R(BO_3)_3O$, où M^{2+} représente l'ion Ca^{2+}, et R^{3+} est un ion terre rare, forment une famille isostructurale que nous noterons RCOB, pour OxoBorate de Calcium et de terre Rare. La structure des RCOB est apparentée à celle du composé fluoroborate $Ca_5(BO_3)_3F$ [2] au travers de la substitution suivante :

$Ca^{2+}+F^{-}\rightarrow R^{3+}+O^{2-}$

Ce dernier possède une structure dérivant de celle des apatites dont le prototype est $Ca_5(PO_4)_3F$, et qui s'obtient en substituant les groupements phosphates tétraédriques par des borates plans [12].

Le groupe d'espace des RCOB est monoclinique de type Cm avec deux unités formulaires par maille. Il est non centrosymétrique, le seul élément de symétrie est un miroir, perpendiculaire à l'axe b de la maille et contenant les ions lanthanides (voir Figure I- 1).

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

En réalité, des affinements structuraux, obtenus sur des composés au samarium, au gadolinium, au terbium et au lutécium, ont montré l'existence d'un désordre entre les cations Ln^{3+} et Ca^{2+} [3]. Dans

ces conditions, le désordre semble d'autant plus grand que le rayon ionique de la terre rare considérée est petit. Il s'accompagne vraisemblablement d'une compensation de charge locale.

Les ions de type terre rare, sauf précision contraire, seront supposés occuper le site de l'ion trivalent. Dans cette structure, ils sont situés aux quatre sommets de la maille et au centre des faces normales à l'axe **c**. Les ions terre rare sont donc alignés le long de l'axe c, séparés par de courtes distances (3,5 Å). Ceci explique pourquoi les interactions entre terres rares sont fortes le long de ces chaînes [4,13]. W. Shaik et al. [13] mesurent une probabilité de transfert d'énergie, dans le GdCOB, entre ions Gd^{3+} au sein d'une même chaîne très élevée (2.10^{11} s^{-1}). **La structure RCOB est donc favorable au transfert d'énergie entre ions lanthanides.**

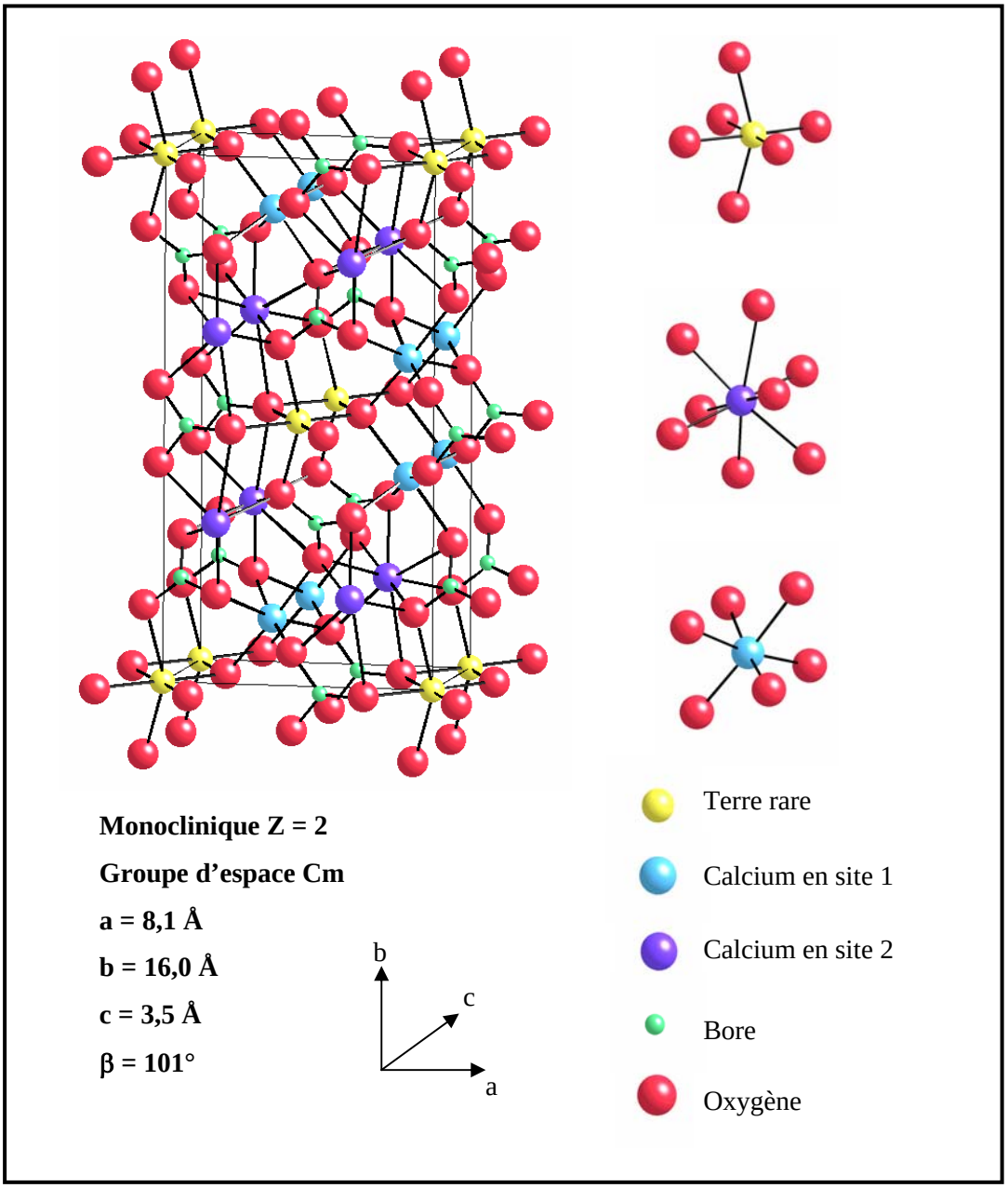


Figure I- 1: Représentation d'une maille de LnCOB et des trois sites cationiques

b - Inventaire des membres de la famille du GdCOB

Nous nous intéressons ici uniquement aux composés de type RCOB susceptibles de jouer le rôle de milieu non linéaire ou de matrice laser. Parmi les ions terre rare R^{3+}, constituants de la matrice, sont écartés les ions luminescents, c'est-à-dire ceux qui possèdent des bandes d'absorption dans le visible et/ou le proche infrarouge. En effet, ils absorberaient les rayonnements mis en jeu au cours de la conversion de fréquence ou bien interagiraient avec les ions optiquement actifs, sources d'émission laser. En toute rigueur, l'ion gadolinium trivalent est luminescent, mais ses bandes d'absorption sont situées à l'extrémité de la fenêtre de transparence du matériau (Figure I- 2), dans une zone qui perturbe peu les processus d'émission laser usuels. En revanche ces bandes d'absorptions limitent la zone du spectre utilisable pour la conversion de fréquence.

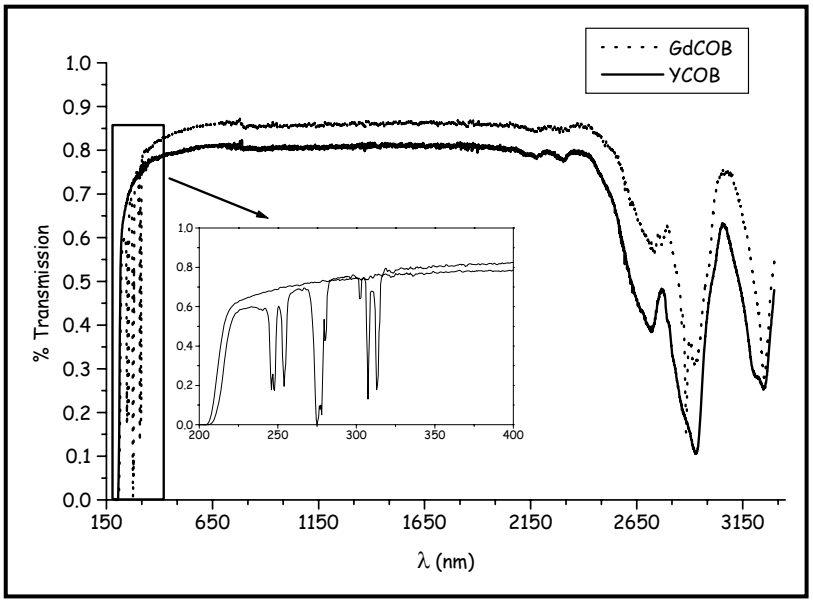


Figure I- 2: Fenêtre de transparence du GdCOB et du YCOB

Les ions optiquement inactifs dans le domaine de longueur d'onde qui nous occupe (200 nm – 3 µm) sont de fait les ions Y^{3+}, La^{3+} et Lu^{3+}. Un autre ion lanthanide peut également sous certaines conditions rentrer dans la composition de la matrice, il s'agit de l'ion ytterbium. En effet, celui-ci possède une zone d'absorption, mais elle est particulièrement confinée sur le spectre aux alentours de 1µm. L'ion ytterbium est l'objet du chapitre III, son comportement et ses propriétés y sont décrites en détail. **Parmi les terres rares, les candidats sont donc au nombre de cinq : yttrium, lanthane, gadolinium, ytterbium et lutécium.**

Pour remplacer le calcium, le choix se porte naturellement sur la famille des alcalino-terreux. Dans cette étude, nous avons examiné une seule alternative au calcium : le strontium. La taille de l'ion Sr^{2+} reste proche de celle de l'ion Ca^{2+} (1,18 Å et 1,00 Å en coordinence 6 respectivement [14]) ce qui offre de bonnes chances de conserver la structure initiale RCOB. En outre, en descendant la colonne des alcalino-terreux du calcium vers le strontium, la polarisabilité du cation augmente. Comme nous

le verrons au paragraphe D.1, cela devrait entraîner une amélioration des propriétés non linéaires du matériau.

Les choix qui s'offrent à nous sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Calcium	Strontium
Yttrium	×	
Lanthane		
Gadolinium	×	
Ytterbium		
Lutécium		

× composés dont le principe d'élaboration et les principales propriétés optiques sont déjà connus au début de ce travail.

A ces compositions s'ajoutent celles obtenues en mélangeant deux types de terres rares ou deux types d'alcalino-terreux, ce qui augmente considérablement le nombre de possibilités.

Nous avons choisi d'examiner deux types de composés, dans la série qui s'offre à nous. Ce travail se focalise donc sur :

- le composé mixte $Ca_4\mathbf{Y_{1-x}Yb_x}(BO_3)_3O$, où $0<x<1$, que nous noterons par la suite de façon simplifiée **Yb**/**Y**COB

- les composés mixtes à base de lanthane, à savoir $Ca_4\mathbf{La}_{1-x}\mathbf{R}_x(BO_3)_3O$ où $R^{3+}=Y^{3+}$ ou Yb^{3+}, et $\mathbf{Ca}_{4-4x}\mathbf{Sr}_{4x}La(BO_3)_3O$, que nous noterons par la suite respectivement **Y/La**COB, **Yb/La**COB et **Sr**/La**C**OB.

2. - Méthodes de préparation et de caractérisation des échantillons

a - Synthèse par réaction à l'état solide

Avant de procéder à la croissance cristalline des composés, qui fait l'objet du chapitre II, les échantillons sont synthétisés par réaction à l'état solide. Cette méthode permet l'obtention rapide de composés pulvérulents, sur lesquels certaines caractérisations structurales et physico-chimiques peuvent être faites.

La réaction à l'état solide s'écrit :

$4\ CaCO_3 + 1/2\ R_2O_3 + 3/2\ B_2O_3 \rightarrow Ca_4R(BO_3)_3O + 4\ CO_2$

où R_2O_3 est un oxyde ou un mélange d'oxydes de terres rares.

Dans certains cas $CaCO_3$ sera partiellement remplacé par $SrCO_3$, ce qui n'entraîne pas de différence dans le principe de la réaction.

Les réactifs commerciaux utilisés sont :

$CaCO_3$ Prolabo 99,5%
$SrCO_3$ Prolabo 99,5%
B_2O_3 Alfa 99,9%
Y_2O_3 Rhône Poulenc 99,99%
La_2O_3 Rhône Poulenc 99,99%
Yb_2O_3 Rhône Poulenc 99,99%
Lu_2O_3 Rhône Poulenc 99,99%

Les réactifs en poudre sont pesés dans les proportions stœchiométriques. Le lanthane étant très fortement hygroscopique, chaque pesée de La_2O_3 est donc précédée d'une déshydratation à 1000°C. Les poudres sont ensuite mélangées et broyées dans un mortier. Le tout est homogénéisé dans un agitateur mécanique de type Turbula pendant 10 minutes. Puis le mélange est comprimé dans une presse (2,5 tonnes/cm²) sous forme de pastilles.

Un premier traitement à 950 °C pendant 12h permet la décarbonatation du mélange. Les pastilles sont ensuite portées à 100°C environ en dessous de la température de fusion présumée pendant 48h. Toutes les montées et les descentes en température se font , sauf indication contraire, à 300°C / heure.

Quand les pastilles sont sorties du four, elles sont denses et solides.

b - Diffraction des rayons X sur poudre

Enregistrement des diffractogrammes

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 (voir Figure I- 3). La radiation émise provient d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}$=1,78897 Å).

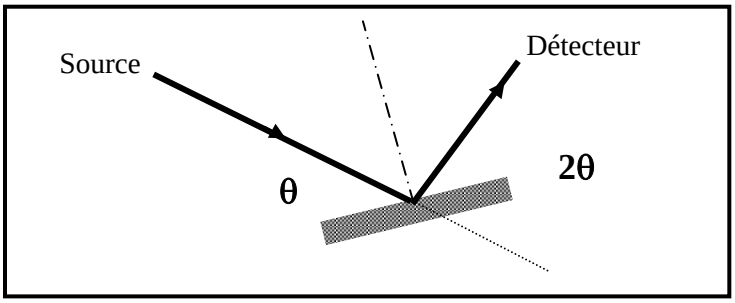


Figure I- 3: schéma de principe du diffractomètre

Les diffractogrammes obtenus donnent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ.

Le diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (Diffrac-AT).

Détermination des paramètres de maille

Les raies (hkl) du diagramme expérimental sont exploitées grâce au programme Profile de Diffrac AT, de façon à fournir une liste de 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 raies théoriques. L'affinement de la position des raies, obtenu par une méthode des moindres carrés, permet finalement d'extraire les paramètres de maille effectifs du composé.

Tous les composés étudiés possèdent une structure voisine de celle du GdCOB et du YCOB, dont les positions atomiques sont connues. Ces données permettent, via un programme de simulation (LAZY), de construire un diagramme théorique. Celui-ci est une aide précieuse pour l'affinement des paramètres de maille.

c - Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de déceler un événement thermodynamique sur une substance que l'on soumet à un traitement thermique choisi. En l'occurrence, cette technique sert à détecter la présence d'éventuelles transformations allotropiques et à caractériser la comportement du composé par passage à la fusion.

L'appareillage (STA 409 NEYZSCH) comprend un four tubulaire vertical muni d'un thermocouple et dont la température est régulée grâce à un pilotage informatique. Dans le four sont placés deux creusets de platine. Le premier, appelé creuset de référence, contient de l'alumine ultra pure, dont l'inertie chimique est garantie sur toute la gamme de température utilisée (de 20 à 1550°C). Dans le deuxième creuset est placé l'échantillon à analyser. Chaque creuset est en contact avec un thermocouple de platine rhodié. 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 (potentiel de l'échantillon – potentiel de référence) 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, puis elle s'annule à nouveau quand la transformation est complète. Le signal correspondant en fonction de la température de référence est un pic dont la surface est directement proportionnelle à la chaleur totale de la transformation.

En général, et sauf indication contraire, le traitement thermique imposé consiste en un ou plusieurs cycles montée-descente avec une vitesse de 10°C/minute.

d - Analyse chimique

De façon à vérifier la composition des échantillons, ceux-ci sont dosés par spectrométrie d'émission de plasma. Les analyses sont effectuées au service central de microanalyse du CNRS à Vernaison.

La technique consiste à prélever environ 300 mg de produit, qui sont broyés sous forme de poudre et dissous dans un mélange d'acide (acide perchlorique-acide nitrique). Sous l'action d'un champ électrique intense, la solution forme un plasma, dont l'émission lumineuse est analysée. L'intensité lumineuse aux longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément à doser est mesurée et comparée à celle émise par des solutions étalons. Les concentrations massiques des éléments sont déduites et données avec une erreur de 2%. Seuls les cations sont ainsi dosés, mais grâce au principe d'électroneutralité, la concentration en oxygène est déduite approximativement. Le dosage est d'autant plus précis que l'élément à analyser est lourd.

3. - Comportement thermique du composé YCOB

Considérations préliminaires

Les méthodes de cristallogénèse que nous mettons en œuvre dans cette étude exigent la stabilité des phases élaborées jusqu'à une température supérieure au point de fusion.

- Sont donc en principe à exclure les matériaux subissant des transitions de phases, des transformations allotropiques, car les cristaux se fractureraient au refroidissement.

- Sont également à exclure, les matériaux se décomposant lors de la fusion. Un composé qui ne se décompose pas par passage à la fusion est dit à fusion congruente. Les matériaux à fusion non congruente ne peuvent cristalliser que s'il existe un fondant qui les solubilise à une température inférieure à leur température de décomposition. Ce fondant est appelé flux. Cette méthode présente des désavantages que nous ne détaillerons pas ici.

Etude thermique du composé YCOB

Avant de poursuivre les investigations concernant de nouveaux membres de la famille du GdCOB, il faut évoquer le comportement thermique du YCOB, qui ne sera pas sans incidence sur la synthèse des composés mixtes à base d'yttrium.

Le diagramme de diffraction des rayons X du produit, obtenu par réaction à l'état solide, en faisant réagir des quantités stœchiométriques de $CaCO_3$, Y_2O_3 et B_2O_3, est celui d'une structure de la famille RCOB, le YCOB. Aucune phase parasite n'est décelable sur le diagramme, mais ceci n'exclut pas la présence possible d'une phase en petite quantité, ou dont les raies de diffraction sont masquées par le produit majoritaire, ou encore possédant un pouvoir de diffraction très faible (atomes constitutifs légers). L'analyse thermique différentielle (voir Figure I- 4) du produit fritté donne lieu à :

- un seul pic lors de la première montée en température
- plusieurs pics lors des montées en température suivantes
- plusieurs pics lors de toutes les descentes en température

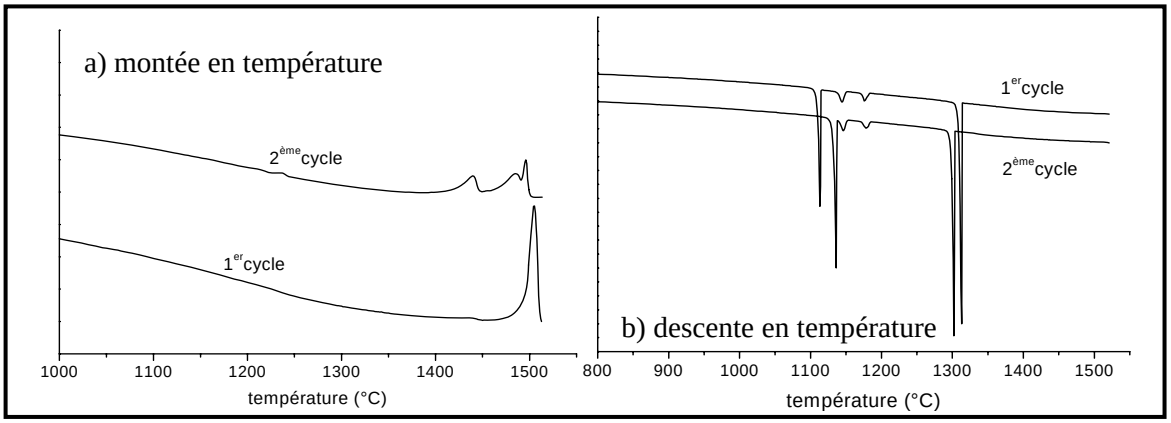


Figure I- 4: analyse thermique différentielle de YCOB

L'échantillon examiné est apparemment constitué d'une seule phase, qui se décompose par passage à la première fusion en deux phases ou plus. Pourtant nous savons que le composé YCOB peut être élaboré sous forme de monocristaux par la méthode de tirage à partir de l'état fondu. Il y a donc un paradoxe entre ces deux affirmations, que nous avons tenté d'élucider.

Si la phase cristalline formée à partir du mélange stœchiométrique de $CaCO_3$, Y_2O_3 et B_2O_3 présente en réalité un écart à la stœchiométrie, les produits de départ excédentaires pourraient manifester leur présence au cours des analyses thermiques différentielles, sans pour autant être décelables en diffraction des rayons X. Frédéric Mougel [15] a mené, au cours de son travail de thèse, une étude en ce sens. Il a élaboré des composés s'écartant de ± 5% molaires de la composition stœchiométrique. En effet, les analyses par spectrométrie d'émission plasma des cristaux de YCOB, révèlent une phase

stœchiométrique, dans la limite des erreurs de mesures (2% massiques), l'écart à la stœchiométrie est donc faible. De façon à s'assurer une bonne homogénéité et un respect fidèle des quantités introduites, il a choisi une voie de synthèse liquide : la méthode des citrates. Nous ne détaillerons pas cette technique ici, le lecteur peut se reporter au mode opératoire détaillé dans la thèse de Frédéric Mougel [15].

De tous les échantillons ainsi élaborés, seul celui qui est déficitaire en yttrium ne montre aucune phase parasite en diffraction des rayons X . Tous les autres sont accompagnés des composés CaO et/ou Y_2O_3. Cependant, tous sans exception donnent lieu à plusieurs pics en analyse thermique différentielle. Aucun ne possède donc un comportement de composé à fusion congruente. D'après les diffractogrammes de rayons X, les composés les moins riches en phases parasites sont ceux qui sont :

- déficitaires en yttrium
- déficitaires en calcium
- excédentaires en bore

Si un composé à fusion congruente existe, c'est donc dans cette direction du diagramme ternaire CaO-Y_2O_3-B_2O_3 qu'il faut le chercher.

Plus curieux encore, plusieurs pics apparaissent également sur les diagrammes d'analyse thermique différentielle de monocristaux de YCOB de grande qualité et élaborés par la méthode de tirage Czochralski. C'est-à-dire que le composé qui était présent dans le bain avant la fusion et celui qui en a été extrait après passage à la fusion possèdent bien une structure identique d'après la diffraction des rayons X, mais ne sont pas à fusion congruente.

Peut-être le composé YCOB n'est-il en effet pas rigoureusement à fusion congruente, au sens thermodynamique du terme, mais adopte, dans des conditions cinétiques particulières un comportement équivalent.

Plusieurs cycles d'analyse thermique différentielle ont été effectués sur un échantillon monocristallin et issu d'un tirage Czochralski de qualité (Figure I- 5), donc a priori monophasé.

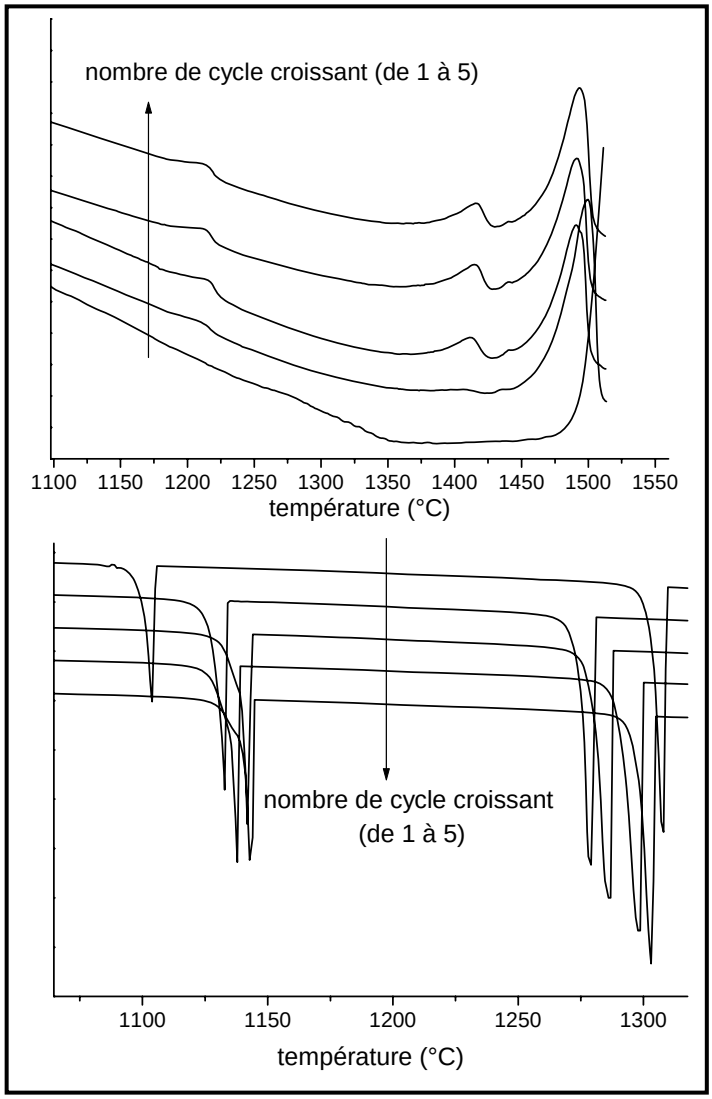


Figure I- 5: Analyse thermique différentielle de YCOB issu d'un monocristal a) montée en température b) descente en température

La première montée donne lieu à un seul pic. La température maximale permise par le thermocouple est proche de la température de fusion, si bien qu'il faut effectuer un palier supplémentaire de quelques minutes pour obtenir la fusion complète du matériau. Les paliers ne sont pas représentés sur la figure mais sont systématiquement effectués après chaque montée. A partir de la deuxième montée, trois pics figurent sur le thermogramme :

- un pic majoritaire dont le maximum se situe à 1490-1500°C, et le début de fusion est aux alentours de 1440°C.

- deux pics de moyenne importance dont les maxima respectifs se situent à 1415 et 1215°C et dont le début de fusion est aux alentours de 1360 et 1185°C et un pic d'intensité très faible dont le maximum se situe à 1440°C et le début de fusion à 1425°C.

L'aire du pic majoritaire semble décroître au profit des pics minoritaires, ce qui indique une décomposition probable de la phase majoritaire au cours des cycles thermiques successifs. La phase majoritaire correspond donc probablement toujours au composé YCOB.

Les thermogrammes de descente présentent deux pics. Le retard cinétique à la solidification, ou surfusion, déplace les pics par rapport au point de fusion vers les basses températures. A ce retard s'ajoute celui occasionné par la cinétique de refroidissement du four, si bien que les pics retour apparaissent toujours à une température plus basse que les pics aller. Les variations de positions des pics ne sont donc pas représentatives. Approximativement le premier pic apparaît à 1300°C, et le deuxième vers 1130°C. Le premier pic correspond sans doute à la solidification conjointe de la phase majoritaire, YCOB, et des phases qui se manifestaient à 1415 et à 1440°C en montée. Le deuxième pic appartient à la phase qui apparaissait à 1215°C en montée.

Pour confirmer la nature des phases en présence au cours du traitement thermique, il faut pouvoir enregistrer leur diagramme de diffraction X. Or il est impossible d'extraire les échantillons du creuset de platine sans détériorer celui-ci. C'est pourquoi nous avons effectué des traitements analogues, à plus grande échelle, sur 200g environ de YCOB fritté. Cette expérience a, en outre, l'avantage de se rapprocher des conditions réelles de croissance cristalline.

Le premier traitement (n°1) est celui utilisé en analyse thermique différentielle : montée et descente à 10°C/min, pallier de 10heures à 1530°C, suffisamment long pour fondre l'intégralité du matériau. Les diffractogrammes effectués sur des parties extraites à différents endroits du creuset montrent la présence du composé YCOB (point de fusion : 1480°C environ), toujours accompagné de $Ca_3(BO_3)_2$ (point de fusion : 1479°C) et parfois de Y_2O_3 (point de fusion : 2439°C)(voir Figure I- 6).

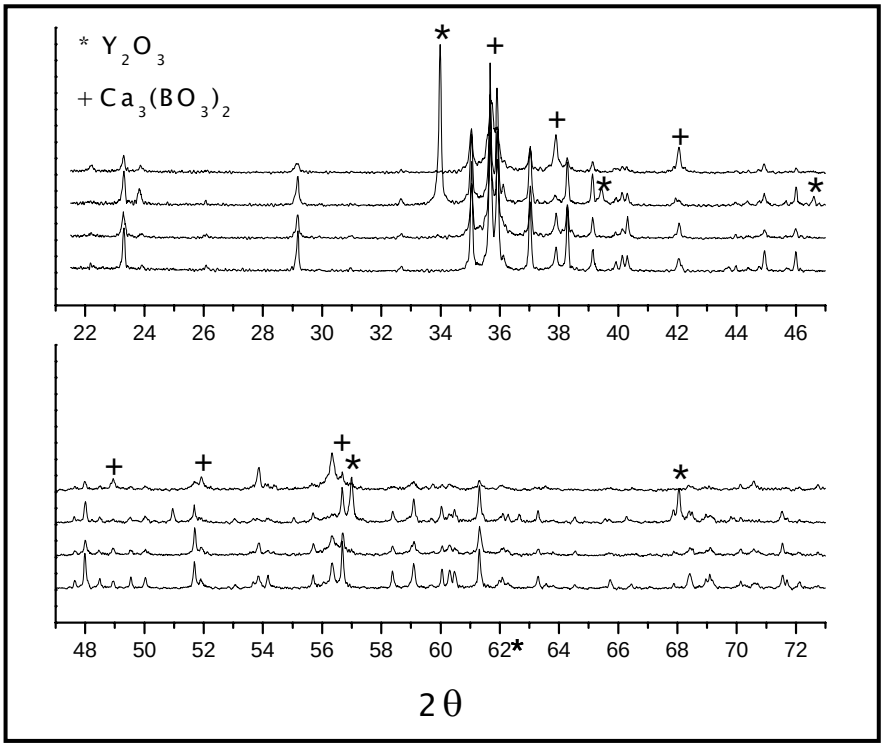


Figure I- 6: diffractogramme de différents extraits de YCOB obtenus après traitement thermique n°1

Le deuxième traitement thermique suit le profil de la Figure I- 7.

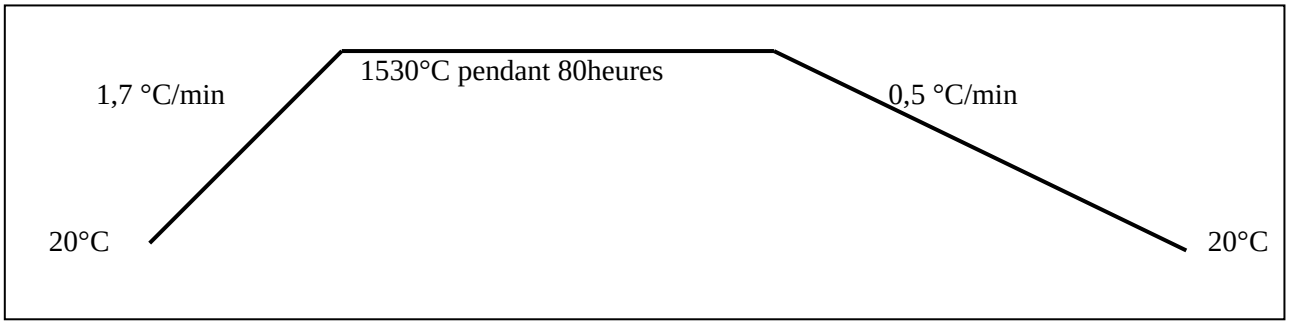


Figure I- 7: profil thermique du traitement n°2

Les échantillons ayant subi le traitement n°2 contiennent les mêmes phases que ceux du traitement n°1 au vu des diagrammes de diffraction X (Figure I- 8). Les quantités de phases parasites semblent avoir augmenté par rapport au premier traitement thermique, mais il s'agit là d'une allégation fondée sur la statistique. En effet, les proportions relatives des différents composés présents dans les creusets varient suivant l'endroit où est réalisé le prélèvement.

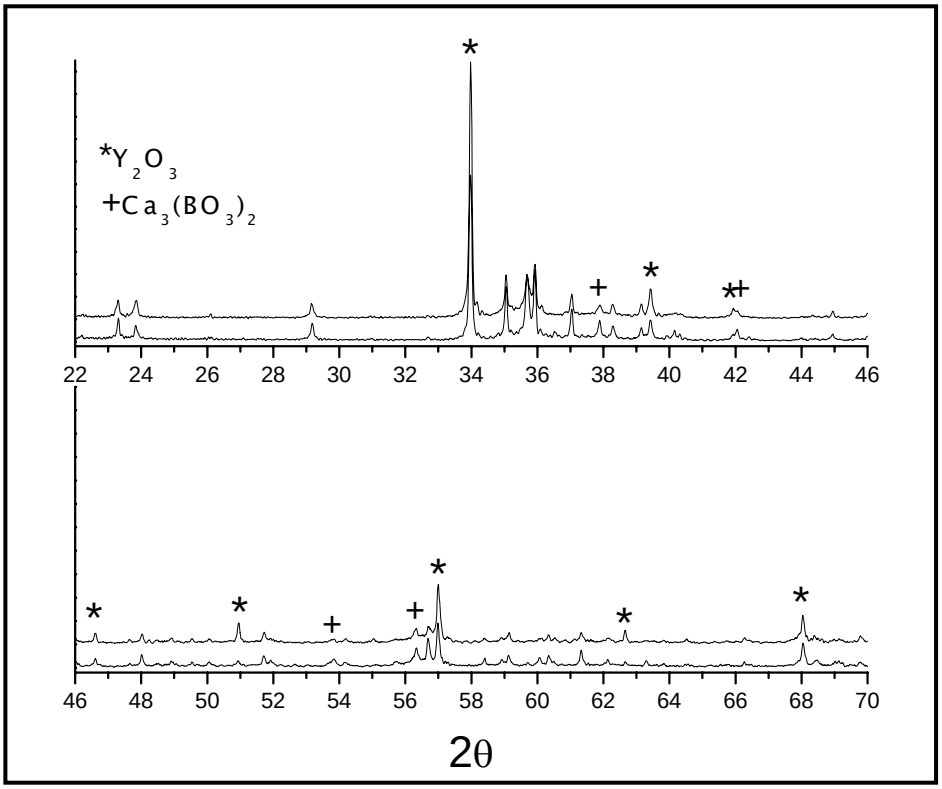


Figure I- 8 : diffractogrammes de YCOB obtenu après traitement thermique n°2

Discussion

Il semble donc que le YCOB se décompose partiellement à la fusion, ou du moins à une température proche de la température de fusion. Il est toujours présent majoritairement, la décomposition est donc limitée par la cinétique. Les produits formés sont Y_2O_3 et $Ca_3(BO_3)_2$ et au moins un troisième produit non détecté, riche en bore, que nous indiquent des arguments de conservation de la matière. Il est possible que ce troisième produit de la décomposition n'apparaisse pas sur les diagrammes de diffraction X en raison du faible pouvoir diffractant du bore. Une autre possibilité est l'évaporation partielle de ce composé riche en bore, qui provoquerait un décalage de composition irréversible dans le bain (le point d'ébullition de l'oxyde de bore est 1860°C). Rien de tel n'a été détecté au cours des analyses thermiques différentielles couplées avec une analyse thermo-gravimétrique.

Quelle est donc l'origine des trois pics supplémentaires observés sur les analyses thermiques différentielles en montées ? Le point de fusion du composé Y_2O_3 est très élevé (2439°C) et ne peut être décelé sur nos courbes d'analyse thermique différentielle, même si la phase est présente. La température de fusion du composé $Ca_3(BO_3)_2$ est de 1479°C, c'est-à-dire quasiment identique à la température de fusion de composé YCOB, que nous situons approximativement à 1480°C. Par ailleurs le seul borate de calcium qui fond dans la zone de température où apparaissent les trois pics (Figure I- 9) est le CaB_2O_4 à 1150°c environ. Existe-t-il un composé issu du diagramme ternaire et dont les raies de diffraction sont masquées par celles de YCOB, de Y_2O_3 et/ou de $Ca_3(BO_3)_2$? Parmi les nombreux composés dont les diagrammes de diffraction des rayons X sont répertoriés, et y

compris CaB_2O_4, tous possèdent au moins un pic de diffraction intense qui aurait été décelé sur les diagrammes de diffraction du mélange. Donc, les produits de la décomposition sont, soit présents en trop petite quantité pour donner lieu à une diffraction intense, soit n'ont pas encore été identifiés dans la banque de donnée JCPDS de diagrammes de diffraction des rayons X.

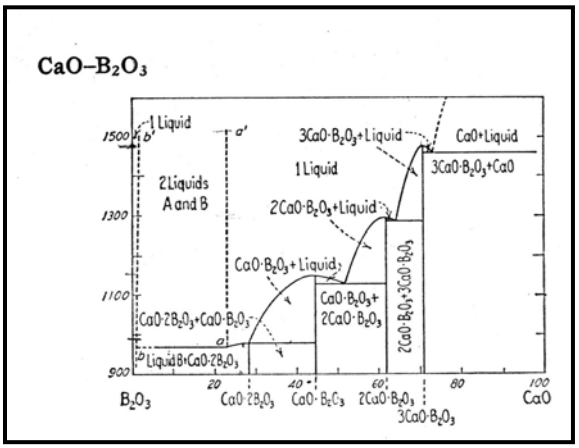


Figure I- 9 : diagramme binaire CaO-B_2O_3 [16]

Finalement, sans réellement pouvoir identifier les produits de décomposition, il apparaît que le YCOB est un composé thermodynamiquement instable aux alentours de la température de fusion. Comme la cinétique de décomposition est lente, il est possible néanmoins de faire croître des cristaux directement à partir de l'état fondu. Au cours de la phase d'industrialisation il faudra accorder une attention particulière aux effets de vieillissement du bain et éventuellement aux décalages en composition.

B. - Etude de YCOB substitué par l'ytterbium et le strontium

Le composé YCOB est d'élaboration aisée par tirage à partir de l'état fondu, ou tirage Czochralski (voir chapitre II). Ses propriétés non linéaires sont performantes [6,8]. Il est dès lors intéressant de savoir si des substitutions bien choisies améliorent le comportement non linéaire de la matrice. Aussi avons-nous entrepris l'étude de YCOB substitué par l'ytterbium et par le strontium, au moyen des méthodes que nous venons de décrire.

1. - Substitution de l'yttrium par l'ytterbium dans YCOB

Comme l'ytterbium a un rayon ionique très proche de celui de l'yttrium (0,868 Å pour Yb^{3+} et 0,900 Å pour Y^{3+} [14]), il devrait occuper les mêmes sites que l'yttrium sans déformer beaucoup le réseau cristallin. Le composé Yb/YCOB devrait posséder, jusqu'à un taux élevé d'ytterbium, une structure et des propriétés identiques à celles du composé YCOB. Exprimé sous une autre forme, cela revient à espérer conserver la structure du composé YCOB, lorsqu'une grande partie de l'yttrium aura été remplacée par l'ytterbium. Cela permettrait d'élaborer un matériau monocristallin à concentration élevée en ytterbium, dont nous discuterons des avantages et des inconvénients au chapitre III.

Par réaction à l'état solide, il est impossible d'obtenir une phase pure RCOB, avec $R^{3+}=Yb^{3+}$. Effectivement, celle-ci apparaît toujours accompagnée de Yb_2O_3 et de $Ca_3(BO_3)_2$. Après passage à la fusion le produit est toujours présent, mais les raies correspondant aux phases parasites sont plus intenses. Même si la phase YbCOB existe, son domaine de stabilité thermique est restreint et ne s'étend en tout cas pas jusqu'à la fusion. Le composé YbCOB n'est donc pas un bon candidat pour la cristallogénèse par tirage à partir de l'état fondu, au contraire du YCOB. Il existe donc une limite de substitution de l'yttrium par l'ytterbium.

Afin de déterminer cette limite, des échantillons de concentration croissante en ytterbium ont été synthétisés par réaction à l'état solide. La réaction, même après 28 heures de frittage à 1360°C est incomplète. Les diagrammes de diffraction X indiquent la présence de deux phases parasites CaO et R_2O_3 (avec $R^{3+}=Y^{3+}$ ou Yb^{3+}). L'oxyde de bore est sans doute encore présent dans le mélange mais son pouvoir diffractant étant faible, il n'est pas décelé. Les échantillons sont ensuite fondus à l'aide d'un four à concentration de rayonnement, puis trempés en éteignant brutalement la source lumineuse. Les raies caractéristiques du composé CaO disparaissent alors des diagrammes de diffraction X, et l'intensité des raies de Y_2O_3 diminue, voire s'annule complètement pour des taux d'ytterbium inférieurs ou égaux à 50% (Figure I- 10). La fusion permet donc de terminer la réaction de synthèse.

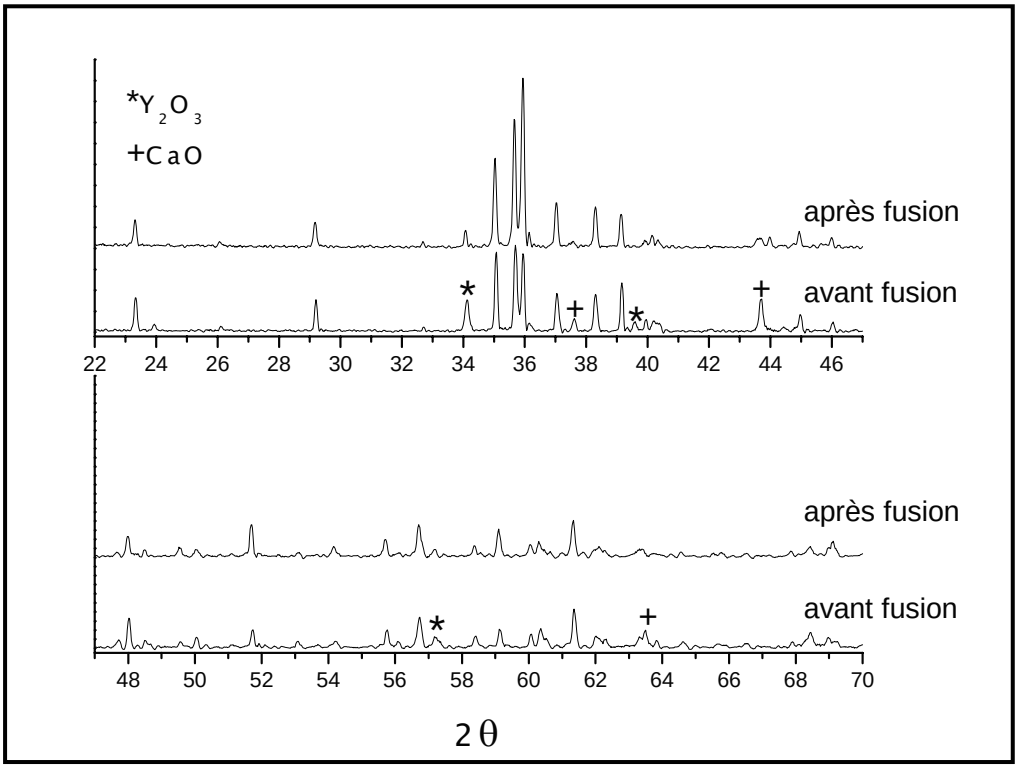


Figure I- 10: diagramme de diffraction X d'un composé Yb/YCOB (15%) après frittage réactif avant fusion et après fusion

Les diagrammes de diffraction X des échantillons de Yb/YCOB ainsi obtenus sont donnés sur la (Figure I- 11). Pour un taux d'ytterbium égal à 55%, un pic apparaît à la position d=3,03 (soit 2θ=34,3° avec la radiation K_α du cobalt). Cette position est intermédiaire entre les raies de diffraction (222) de Y_2O_3 et de Yb_2O_3 (à respectivement 2θ=34,0° et 2θ=34,5°), soit les raies les plus intenses de leurs diagrammes respectifs. En fondant, le mélange a probablement formé un oxyde mixte d'yttrium et d'ytterbium.

La limite de solubilité de YbCOb dans YCOB semble être inférieure à 55%.

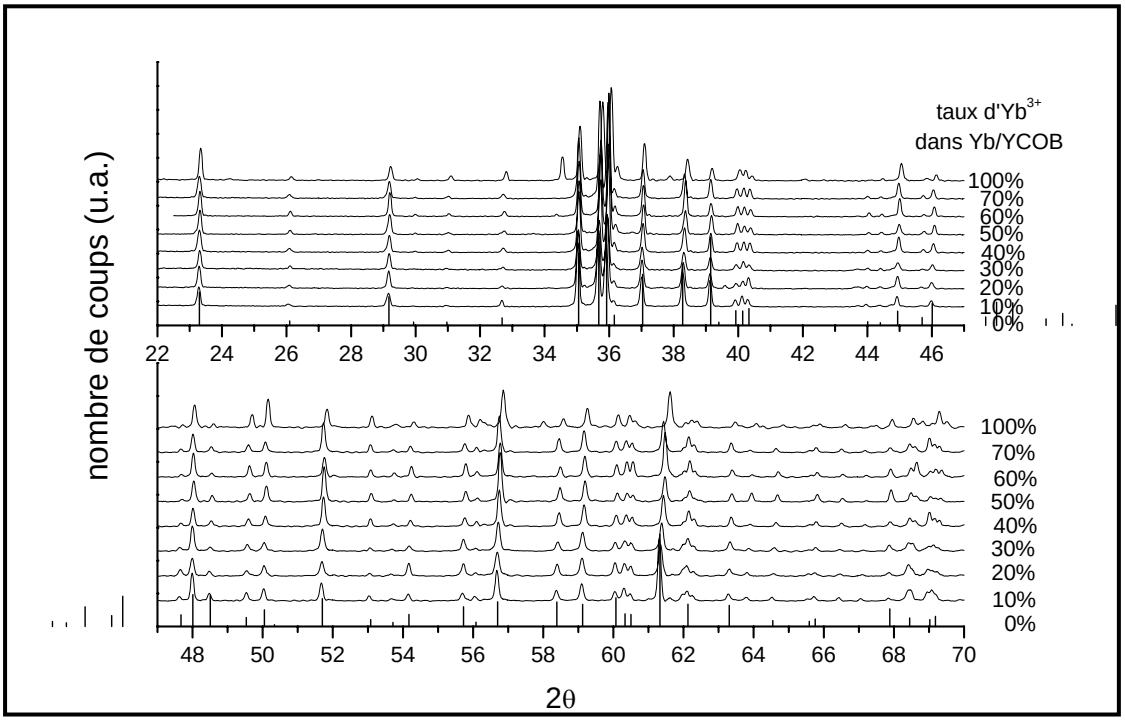


Figure I- 11 : diagramme de diffraction X de différents composés Yb/YCOB

L'exploitation des diagrammes de diffraction X permet la détermination des paramètres de maille des composés Yb/YCOB selon les teneurs. Les variations de ces paramètres et du volume de la maille sont données sur les Figure I- 12 et Figure I- 13.

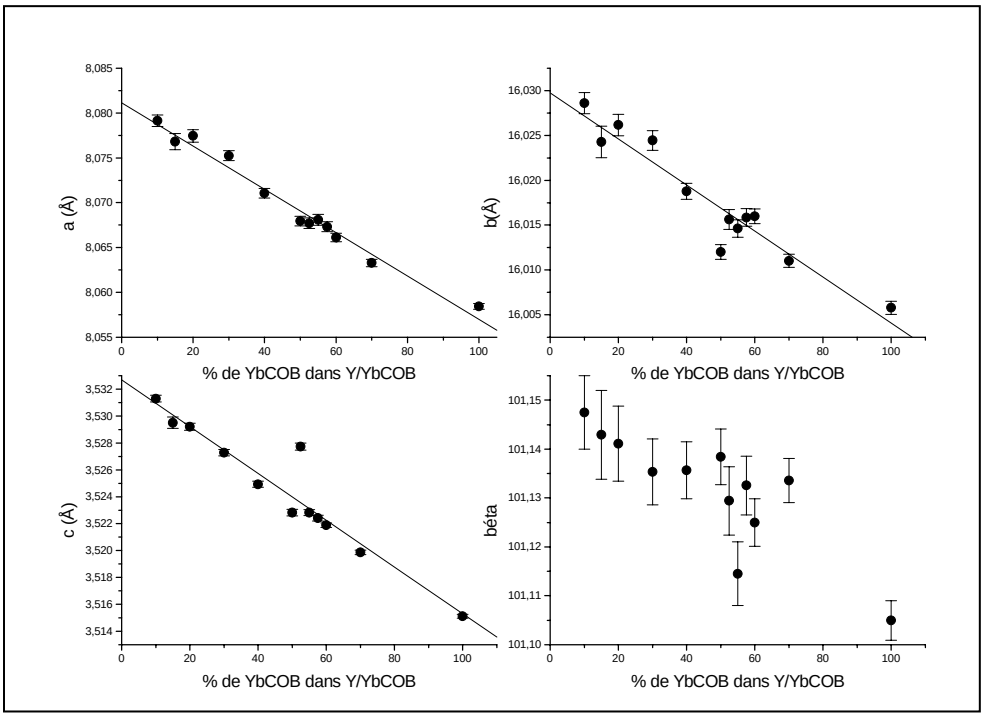


Figure I- 12: variations des paramètres de maille des composés Yb/YCOB en fonction de la teneur en YbCOB

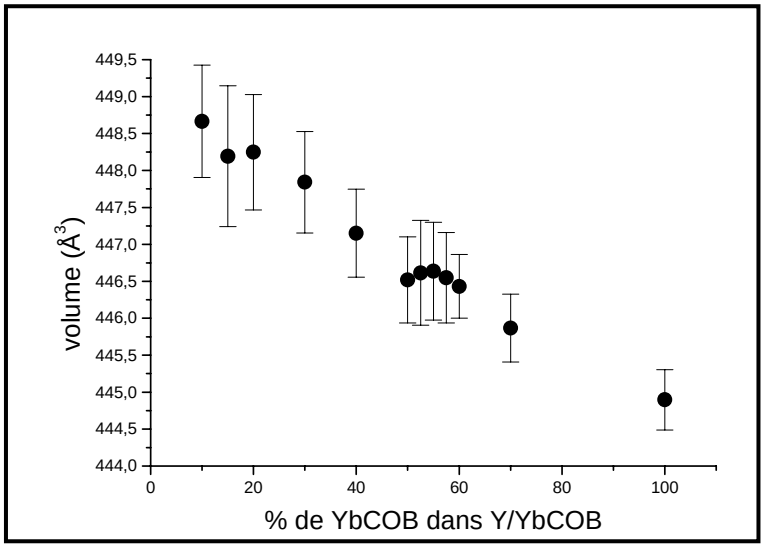
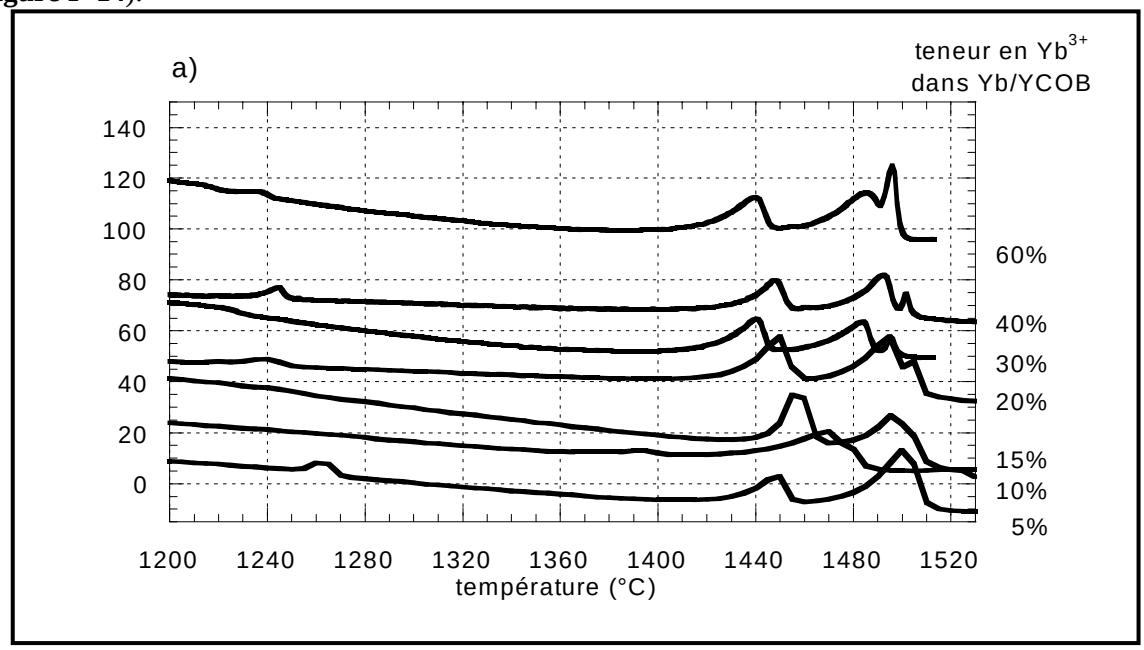


Figure I- 13 : variation du volume de maille des composés Yb/YCOB en fonction de la teneur en YbCOB

Comme les rayons ioniques des ions Y^{3+} et Yb^{3+} sont très proches, les variations des paramètres de maille sont faibles et souvent inférieures à la marge d'erreur. On note néanmoins une diminution progressive du volume de maille, sans pouvoir déceler une éventuelle rupture de pente.

Les analyses thermiques différentielles sont plus délicates à interpréter. Comme nous l'avons vu plus haut, le composé YCOB est un cas particulier : il n'est pas thermodynamiquement stable par passage à la fusion et pourtant, il remplit les conditions d'une synthèse directe par tirage à partir de l'état fondu. Comment, dès lors, déduire des analyses thermiques différentielles, si un composé présente une cristallogénèse facile ou non ? Effectivement les analyses thermiques différentielles réalisées sur les composés Yb/YCOB révèlent un comportement thermique semblable à celui du YCOB pur (voir **Figure I- 14**).



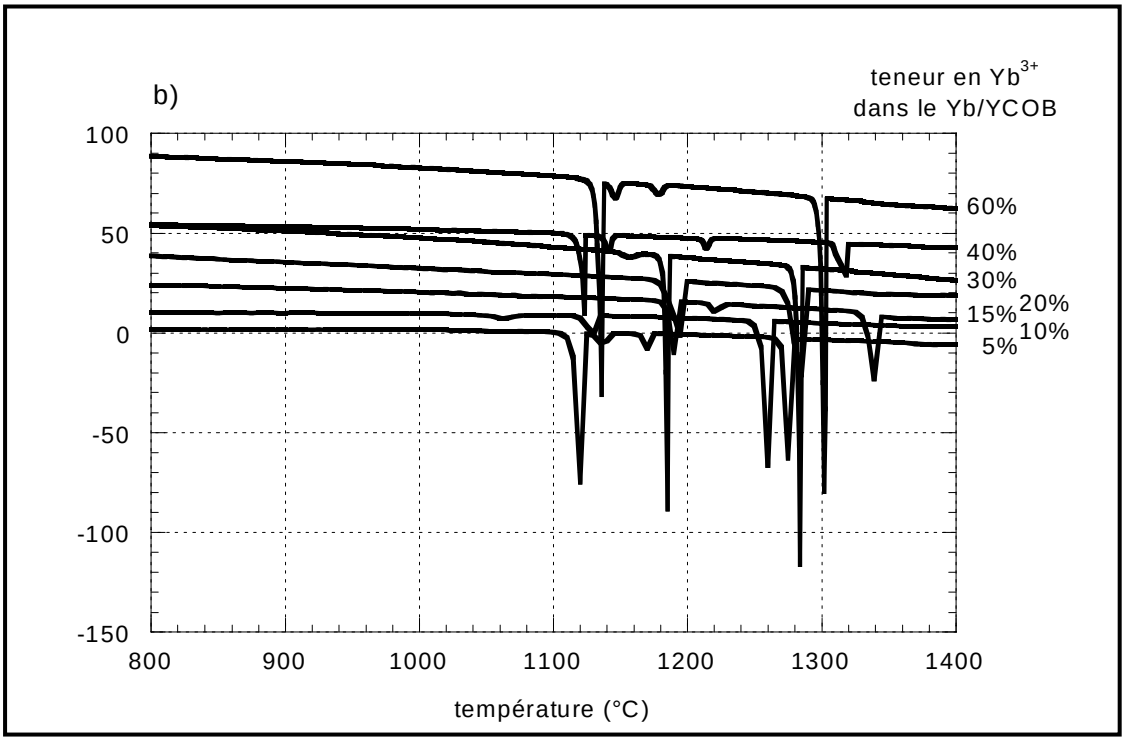


Figure I- 14 : analyse thermique différentielle des composés Yb/YCOB a) montée en température b) descente en température

A partir de 20% de substitution de YCOB par YbCOB, le pic majoritaire à 1480°C se dédouble. Or, à cette température, dans le cas du YCOB, on soupçonnait déjà l'existence de deux pics de fusion : le pic correspondant à la phase majoritaire YCOB et le pic correspondant au produit de décomposition $Ca_3(BO_3)_2$. Si le composé Yb/YCOB se comporte comme le YCOB, il subit alors une décomposition lente. Il est probable que sa température de fusion varie par rapport à celle du YCOB et du composé $Ca_3(BO_3)_2$, les deux pics se séparent alors sur le thermogramme. Une autre explication du dédoublement de ce pic consiste à considérer qu'au-delà de 20% de substitution la décomposition du Yb/YCOB intervient rapidement et n'est plus limitée par la cinétique.

Nous verrons au chapitre II, pourquoi la première explication semble la plus plausible. **Toujours est-il que la diffraction des rayons X fournit une limite supérieure 55%, à ne pas dépasser si l'on souhaite faire croître des monocristaux de Yb/YCOB.**

2. - Substitution du calcium par le strontium dans YCOB

De la même façon que l'ytterbium est substitué à l'yttrium dans le composé YCOB, il est possible de substituer le calcium par un autre alcalino-terreux. Parmi les alcalino-terreux voisins du calcium, Mg et Sr, le choix le plus judicieux est d'utiliser le plus volumineux, c'est-à-dire celui dont la polarisabilité est susceptible d'être la plus grande. C'est pourquoi une partie du calcium est substituée

par du strontium. Le composé $Sr_4Y(BO_3)_3O$ n'existe pas dans les conditions de températures et de pression utilisées au laboratoire, en particulier il ne se forme pas par réaction à l'état solide.

Des composés de type Y/SrCOB on été élaborés par réaction à l'état solide jusqu'à des teneurs de 40%. Jusqu'à 20% de strontium, la réaction est complète (voir Figure I- 15). Au-delà apparaissent des phases parasites : Y_2O_3, SrO et une troisième phase décelée grâce à la présence d'une raie de diffraction à 2θ=34,5°. Cette dernière n'est pas fermement identifiée, mais il pourrait s'agir d'un borate de strontium.

La synthèse est donc complète jusqu'à 20% de strontium. A partir de 30% le mélange est polyphasé.

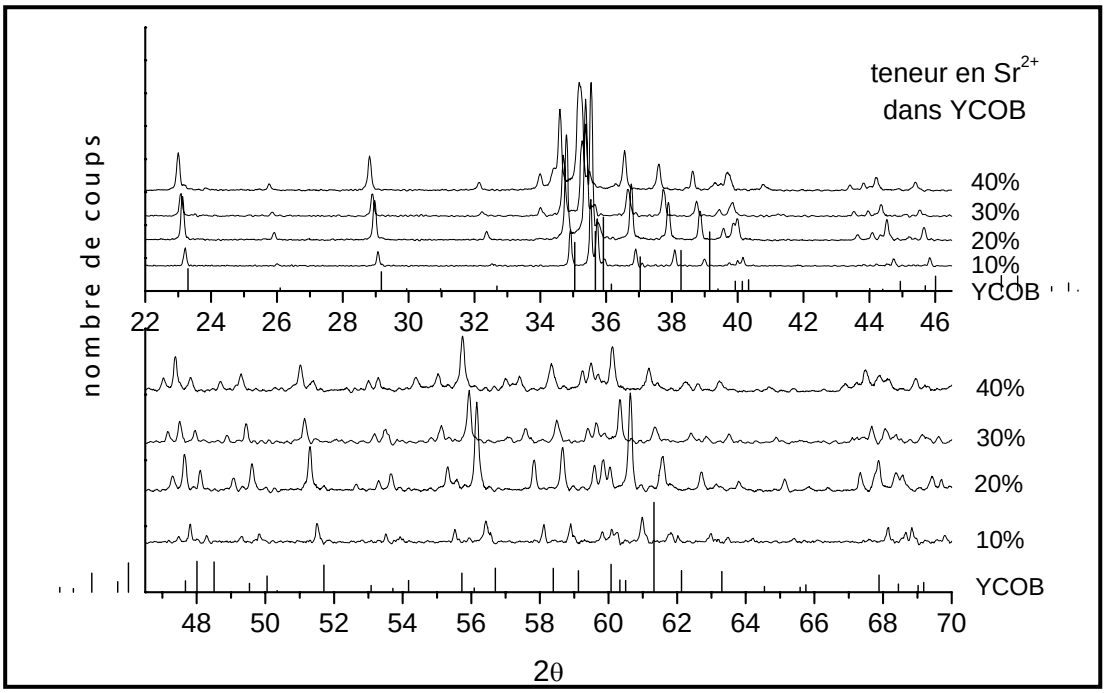


Figure I- 15 : diagramme de diffraction des rayons X des composés Sr/YCOB

Pourtant l'affinement des paramètres de maille montre que ceux-ci suivent la loi de Végard (voir Figure I- 16).

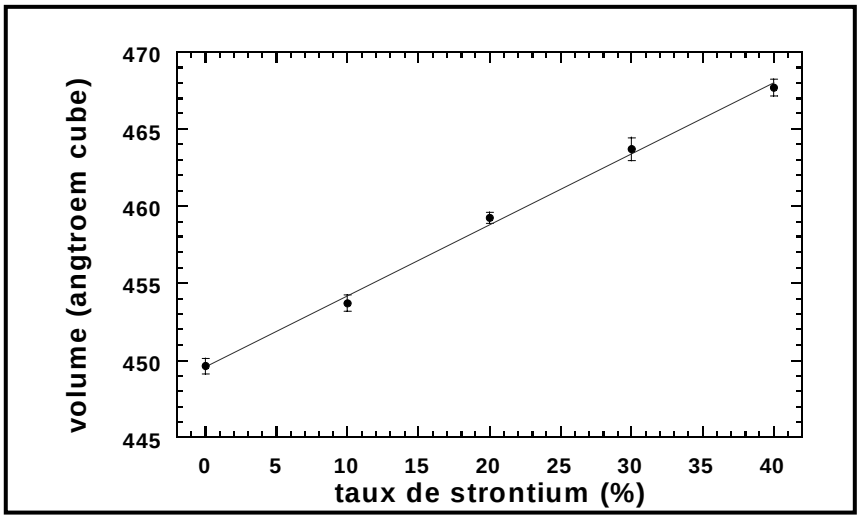


Figure I- 16 : variation du volume de maille des composés Sr/YCOB en fonction de la teneur en strontium

Après passage des échantillons à la fusion, l'intensité des raies des phases parasites a augmenté (voir Figure I- 17). La phase majoritaire Sr/YCOB n'est donc pas stable, mais subit peut-être le même type de décomposition que le composé YCOB.

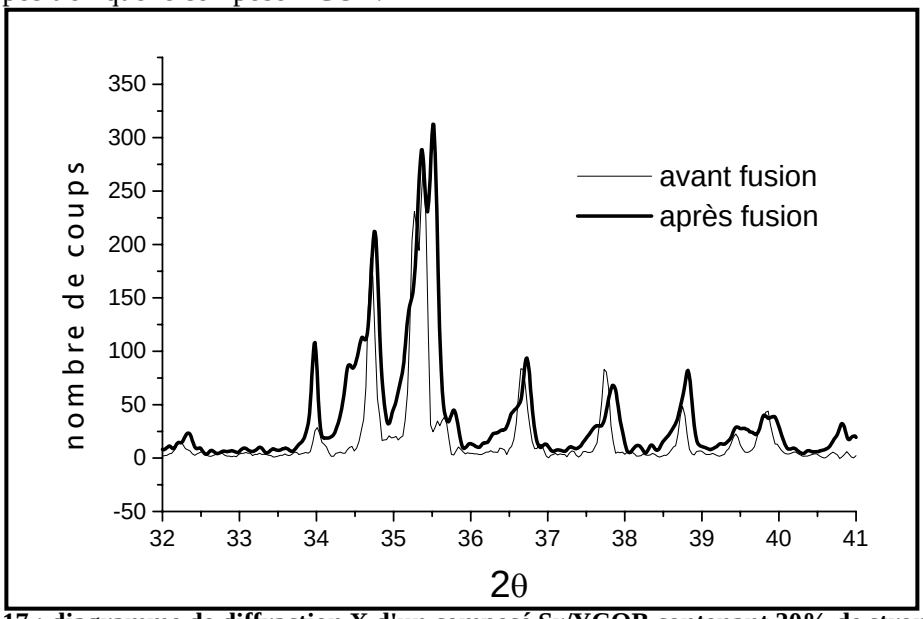


Figure I- 17 : diagramme de diffraction X d'un composé Sr/YCOB contenant 30% de strontium avant et après passage à la fusion

On se concentrera donc sur les composés dont la teneur en strontium n'excède pas 20%.

C. - Etude de LaCOB substitué

L'oxoborate de calcium et de lanthane LaCOB ($Ca_4La\ (BO_3)_3O$) présente une fusion congruente, autant qu'il soit possible d'en juger d'après les diagrammes d'analyse thermique différentielle. La synthèse par réaction à l'état solide conduit à une phase de type RCOB, apparemment pure. Pourtant, au laboratoire, les essais de cristallogénèse par les techniques usuelles de croissance à partir de l'état fondu (méthode Czochralski et four à concentration de rayonnement) n'ont jamais permis l'obtention de monocristaux de taille et de qualité suffisantes (voir chapitre II). Ce cas de figure est exactement à l'opposé de celui que nous avons précédemment évoqué concernant le YCOB.

On peut supposer que la taille de l'ion La^{3+} est à la limite supérieure de stabilité de la structure RCOB. Aussi, peut-on envisager deux types de substitutions partielles pour étudier la relaxation structurale du composé. La première consiste à insérer des ions plus petits que l'ion La^{3+} sur le site de ce dernier. La taille moyenne du site de la terre rare devrait alors diminuer et se rapprocher de celle des composés dont la synthèse est aisée comme Gd^{3+} dans le GdCOB. Au contraire, la deuxième substitution consiste à insérer des ions plus gros que l'ion Ca^{2+} sur le site de ce dernier. Ainsi la maille cristalline serait-elle globalement agrandie et pourrait accepter plus facilement des ions de la taille de l'ion La^{3+}.

Sur le site du lanthane, trois substitutions sont examinées : par l'yttrium, par l'ytterbium et par le lutécium. Sur le site du calcium, seule la substitution par le strontium est envisagée.

1. - Substitution de la terre rare par l'yttrium, l'ytterbium et le lutécium

Domaine d'existence des solutions solides Y/LaCOB et Yb/LaCOB

Des composés Y/LaCOB et Yb/LaCOB dont les taux de substitution varient de 10% en 10% ont été préparés par réaction à l'état solide. Les diagrammes de diffraction des rayons X mettent en évidence la présence d'une phase de type RCOB. Le composé totalement substitué YbCOB ne peut pas être obtenu pur comme nous l'avons montré plus haut. Toutefois, tous les autres échantillons ne semblent pas être accompagnés de phase parasite, autant que la diffraction des rayons X permette d'en juger (voir Figure I- 18 et Figure I- 19). **La décroissance régulière des paramètres de maille, indique l'existence d'une solution solide totale entre LaCOB d'une part et YCOB et YbCOB d'autre part** (voir Figure I- 20 et Figure I- 21).

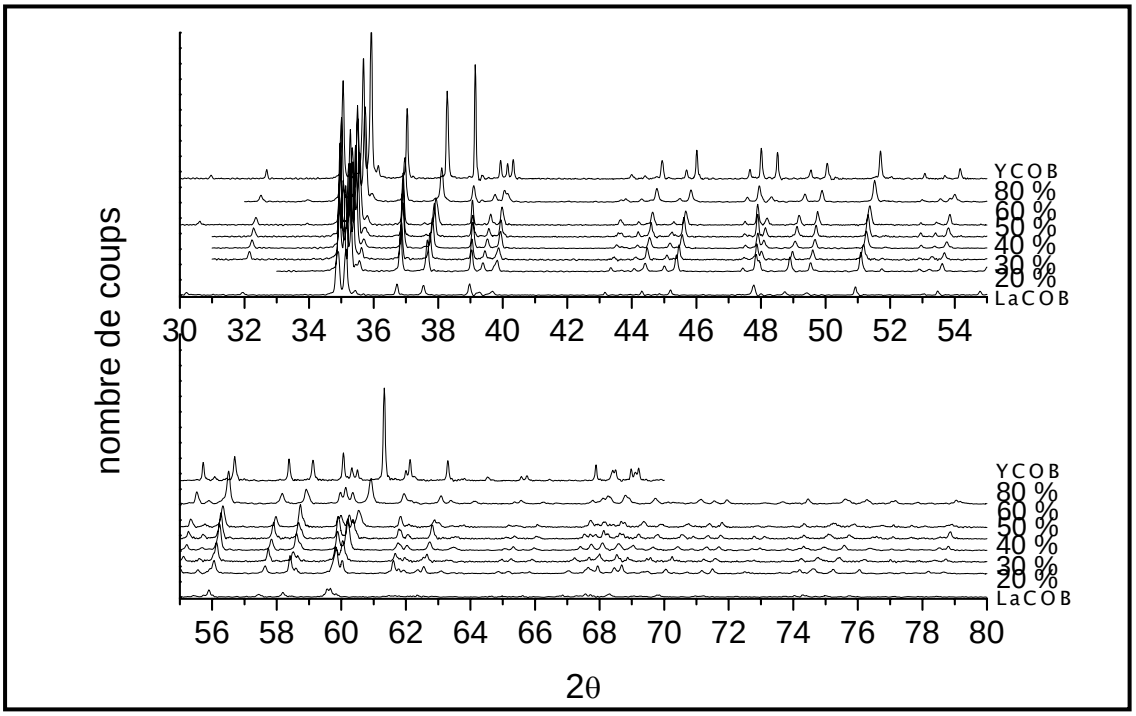


Figure I- 18 : diagramme de diffraction des rayons X des composés Y/LaCOB

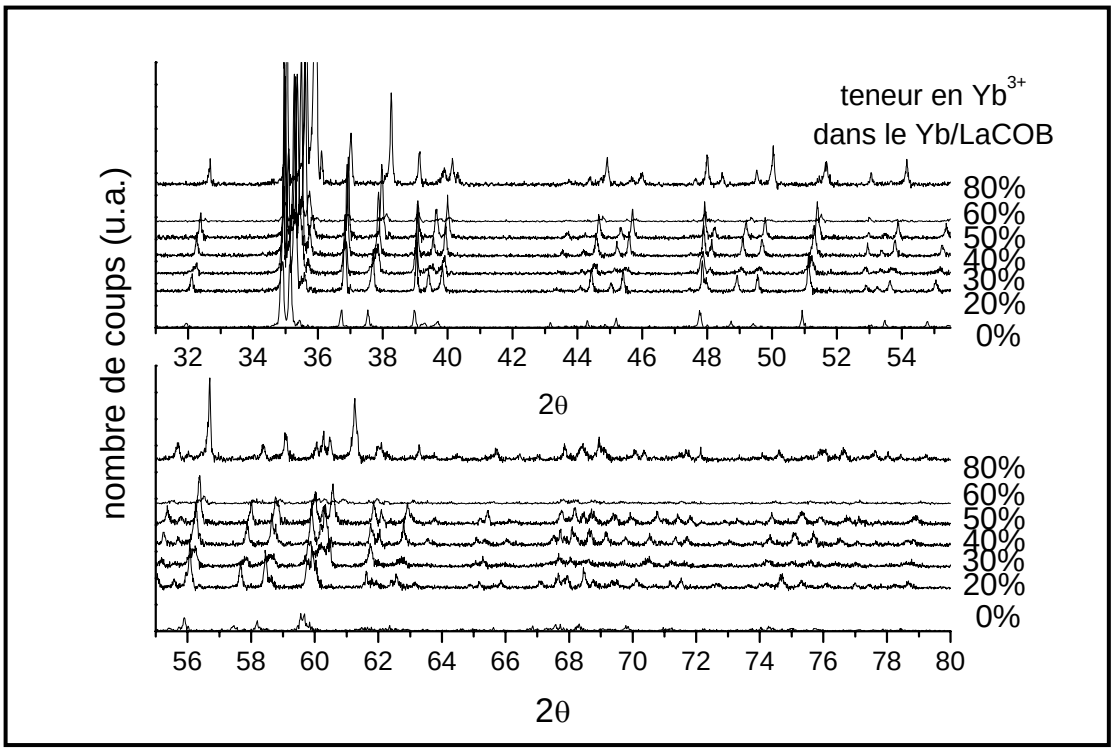


Figure I- 19 : diagramme de diffraction des rayons X des composés Yb/LaCOB

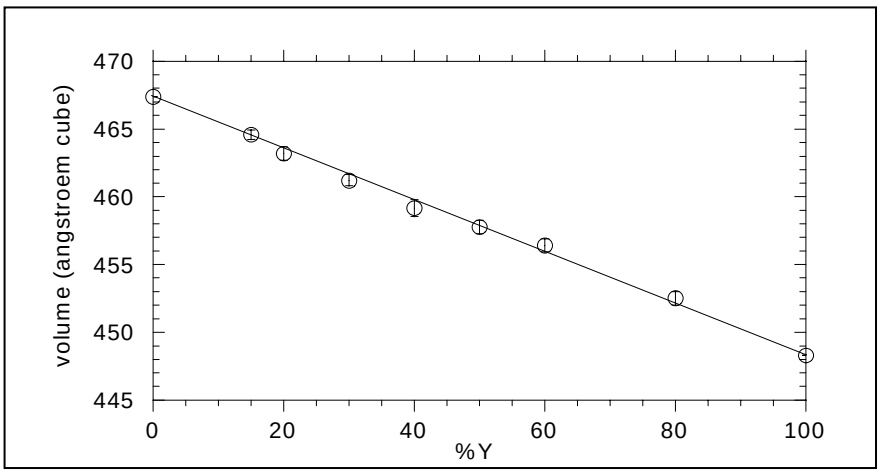


Figure I- 20 : variation du volume de maille des composés Y/LaCOB

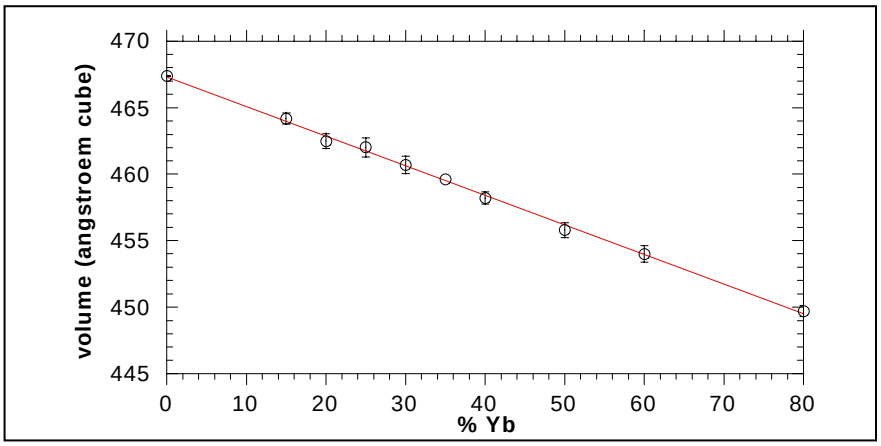


Figure I- 21 : variation du volume de maille des composés Yb/LaCOB

Un échantillon de composition Lu/LaCOB contenant 30% de lutécium est également synthétisé par réaction à l'état solide. Les pics caractéristiques de la phase RCOB sont présents, et aucune phase secondaire n'est décelée sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Le volume de la maille est sensiblement égal à celui du composé Yb/LaCOB contenant 30% d'ytterbium. Comme les ions Yb^{3+} et Lu^{3+} ont des tailles très proches (respectivement 0,868 Å et 0,861 Å), en première approximation il est possible d'étendre les résultats obtenus avec les composés Yb/LaCOB aux composés Lu/LaCOB.

Analyse thermique différentielle

Les composés Y/LaCOB et Yb/LaCOB adoptent le comportement thermodynamique du LaCOB, c'est-à-dire un seul pic à la fusion et de même à la cristallisation, tant que les teneurs en yttrium et en ytterbium n'atteignent pas 50% (voir Figure I- 22 et Figure I- 23). Dans les deux cas, la température de fusion augmente avec la teneur respectivement en yttrium et en ytterbium. Pour des taux de substitution égaux ou supérieurs à 50% le pic de fusion se dédouble. Dans ce cas, le comportement thermique des composés mixtes s'apparente à ceux du YCOB et du YbCOB respectivement. **Dans le cas des composés Y/LaCOB, il est possible d'envisager la croissance des monocristaux alors même que les analyses thermiques laissent augurer une fusion non congruente, puisque c'est précisément le comportement du YCOB**. Par contre, le YbCOB ne présente pas cette qualité, il y a donc une limite de la teneur en ytterbium au-delà de laquelle la synthèse par tirage à partir de l'état fondu n'est plus possible. Cette limite est d'autant plus difficilement appréciable que deux pics de fusion peuvent être confondus sur les analyses thermiques différentielles.

Nous retiendrons néanmoins, faute d'information supplémentaire, comme limite supérieure 50% de substitution en ytterbium.

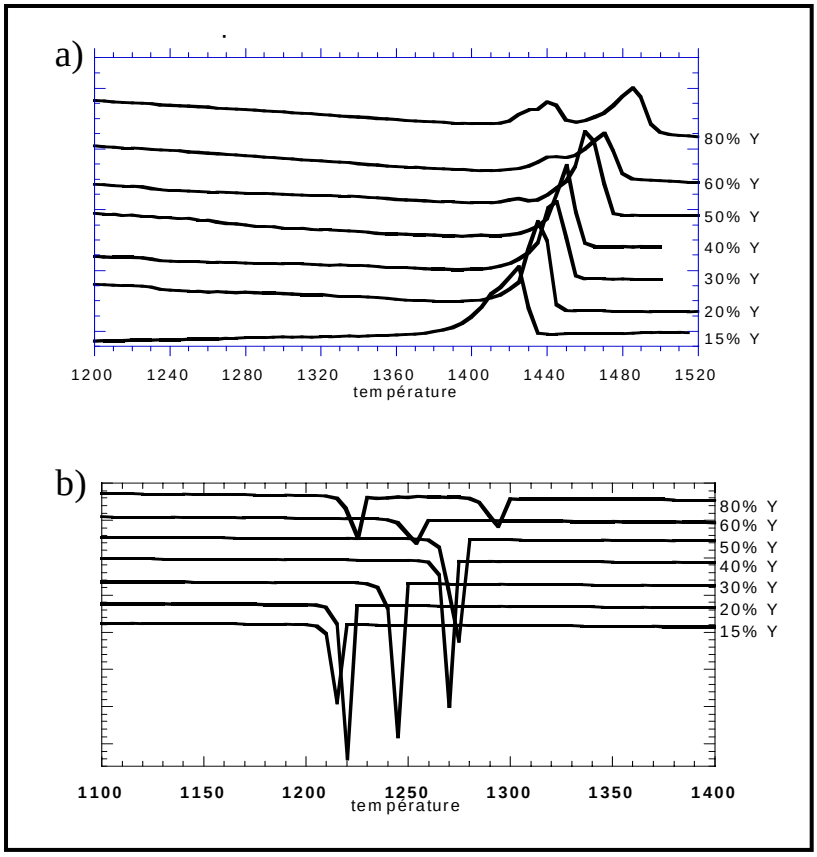


Figure I- 22: analyses thermiques différentielles des composés Y/LaCOB a) montée en température b) descente en température

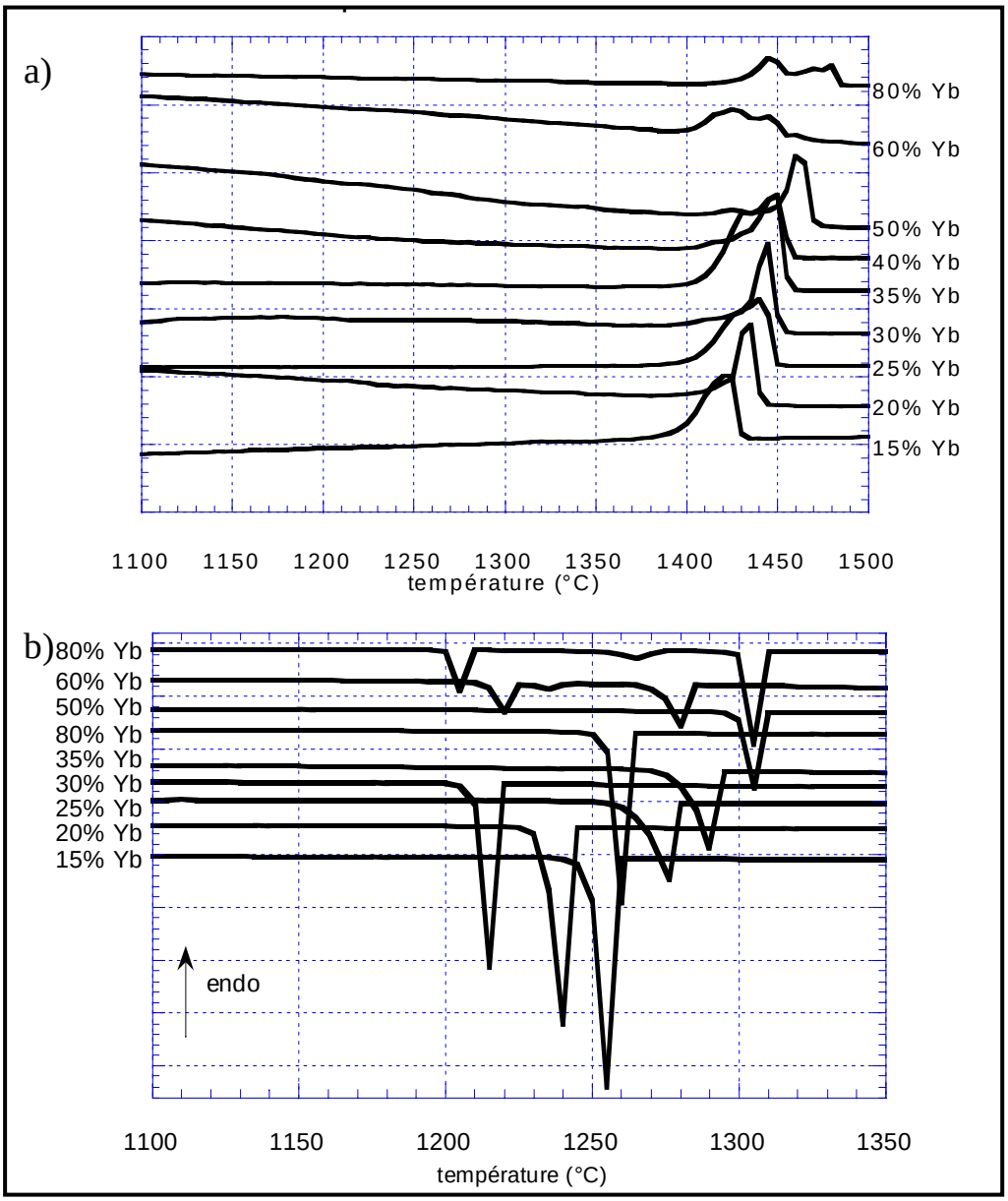


Figure I- 23 : analyses thermiques différentielles des composés Yb/LaCOB a) montée en température b) descente en température

2. - Substitution du calcium par le strontium dans LaCOB

Les composés $Ca_{4(1-x)}Sr_{4x}La(BO_3)_3O$, que nous notons Sr/LaCOB, ont été synthétisés par réaction à l'état solide pour des teneurs en strontium variant de 10% en 10% jusqu'à 40% (c'est à dire x= 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 04). La Figure I- 24 montre que la diffraction des rayons X ne révèle aucune phase secondaire et que la phase principale est bien de type RCOB.

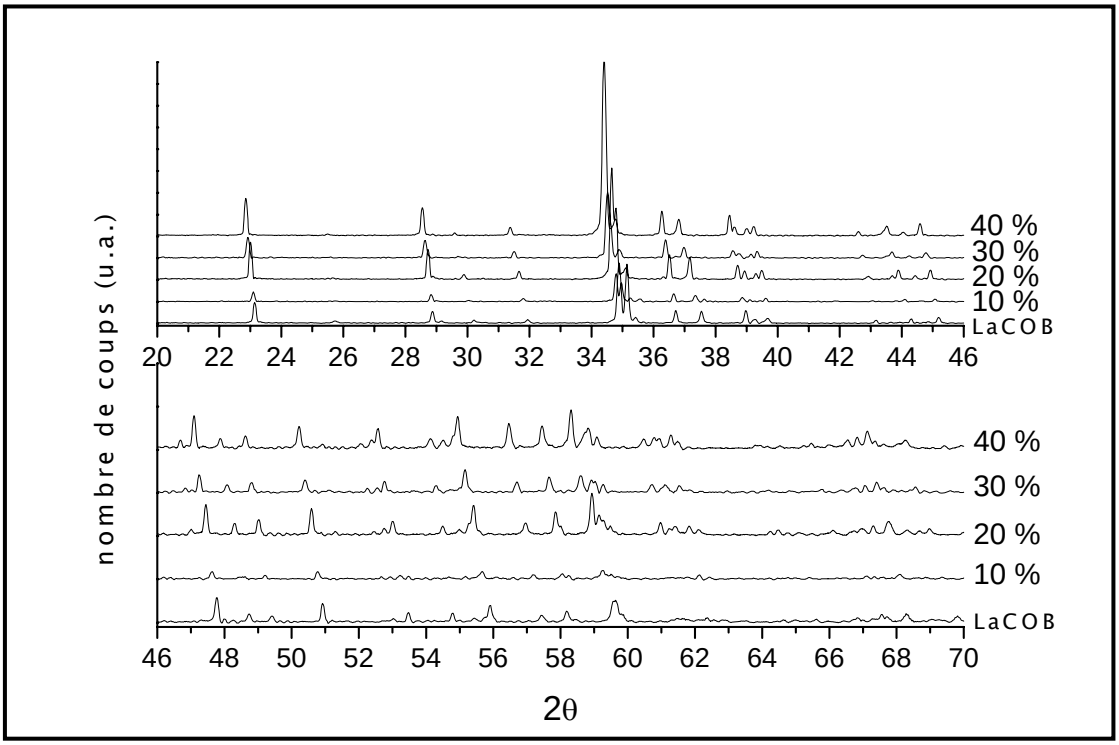


Figure I- 24 : diagramme de diffraction des rayons X des composés Sr/LaCOB

La loi de Végard reste vérifiée jusqu'à 40% de strontium substitué (voir **Figure I- 25**). Afin de s'assurer de la stabilité de la phase, un diagramme de diffraction des rayons X est réalisé sur un échantillon substitué à hauteur de 40% et fondu. Ce dernier ne révèle l'apparition d'aucune phase nouvelle et les paramètres de maille sont conservés.

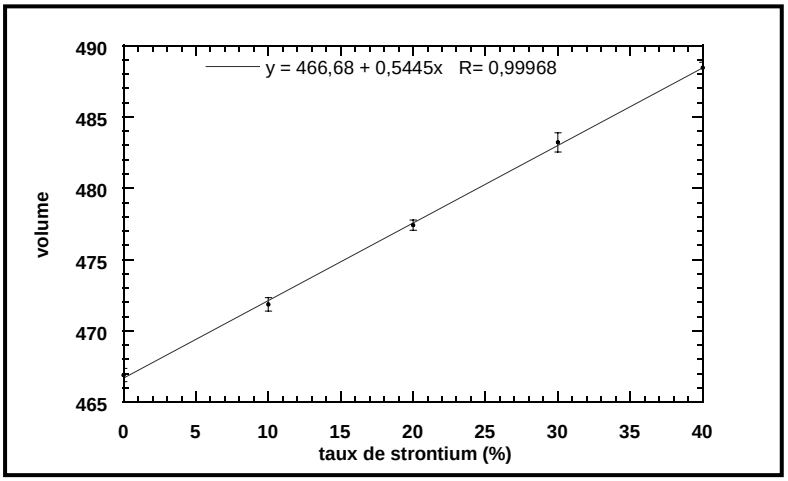


Figure I- 25 : variation du volume de maille des composés Sr/LaCOB

Aucun pic supplémentaire n'apparaît sur les diagrammes ATD (voir Figure I- 26), ce qui confirme le résultat précédent.

La fusion des composés de type Sr/LaCOB semble congruente jusqu'à 40% de substitution en strontium.

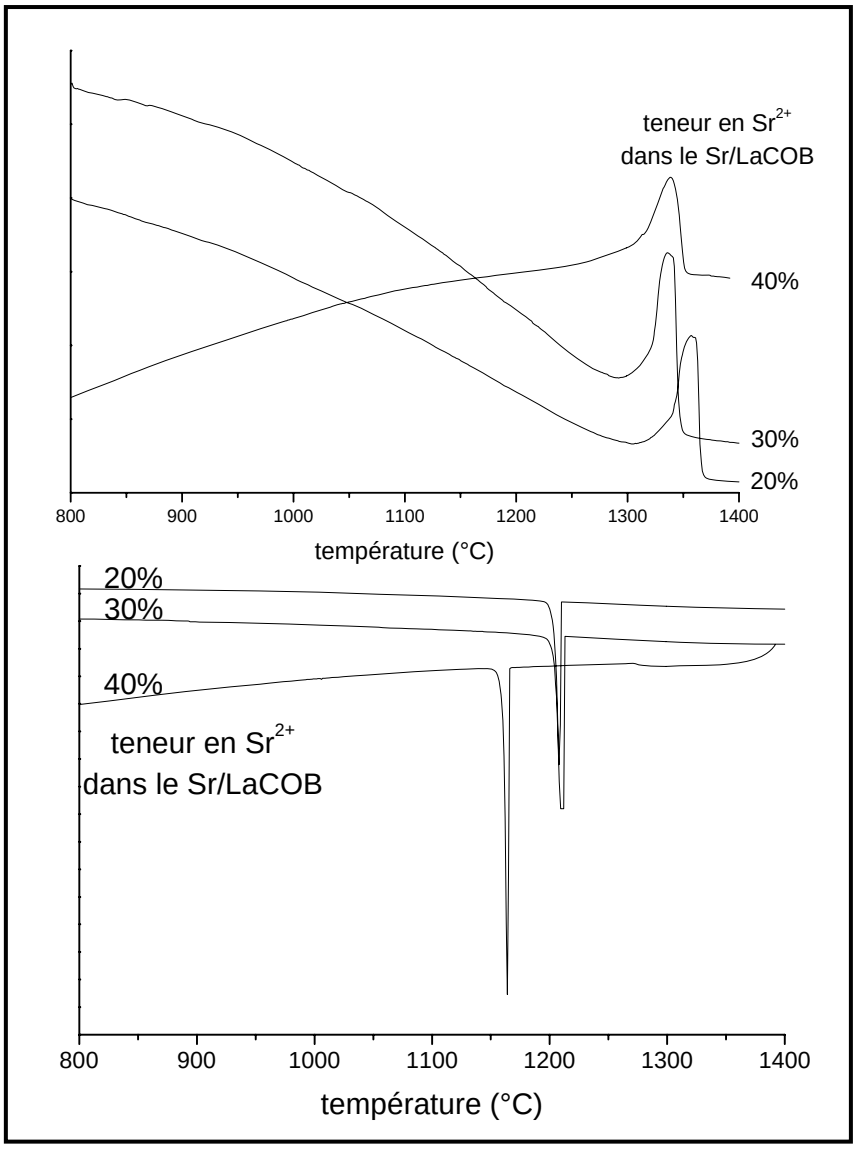


Figure I- 26 : analyses thermiques différentielles des composés Sr/LaCOB a) montée en température b) descente en température

D. - Efficacité de doublage de fréquence des matériaux

Pour aborder l'étude du comportement non linéaire des matériaux élaborés, nous allons rappeler l'origine et les lois principales de l'optique non linéaire. Un complément d'optique non linéaire et d'optique cristalline est fourni en annexe 1.

1. - Rappels d'optique non linéaire

a - Aux sources de l'optique non linéaire

Jusqu'à la mise au point de la première source Laser par Maiman en 1960 [17], l'optique est strictement linéaire. La réponse à une excitation par une onde électromagnétique est proportionnelle à cette excitation. Ceci implique qu'il est impossible d'obtenir un échange d'énergie entre ondes lumineuses. En 1961, Franken et al. [18] utilisent le rayonnement émis par un laser à rubis à 694 nm pour le focaliser sur un cristal de quartz et observent un rayonnement à la longueur d'onde moitié. Que s'est il passé ? Un doublage de fréquence … du rayonnement émis par le laser à rubis.

La relation liant la polarisation *P* du milieu et le champ électrique *E* s'écrit

$$P = \varepsilon_0 \chi(E) E \qquad \textbf{Eq. 1}$$

où $\chi(E)$ est la susceptibilité diélectrique.

En développant $\chi(E)$ en puissances de champ électrique on obtient

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(E)E + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(E)EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(E)EEE + \ldots \qquad \textbf{Eq. 2}$$

où $\chi^{(i)}$ est le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre i

Dans le cas de l'expérience de Franken et al. l'excitation électrique s'écrit

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \qquad \textbf{Eq. 3}$$

et la réponse non linéaire d'ordre deux est

$$P^{(2)}(t) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 (1 + \cos(2\omega t)) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Il apparaît une onde électromagnétique à la fréquence 2ω ($\lambda/2$)

b - Origine microscopique de la non linéarité optique

La non linéarité optique apparaît lorsqu'une onde lumineuse possède une densité de puissance suffisamment importante pour que son champ électrique induise dans un matériau diélectrique des déplacements élémentaires des charges au niveau de l'atome. Alors, apparaissent des moments dipolaires induits qui créent une polarisation du diélectrique à l'échelle macroscopique.

c - Optique non linéaire quadratique

Soit un milieu possédant la symétrie d'inversion, la polarisation vérifie la relation

$$P(E) = -P(-E) \qquad \textbf{Eq. 5}$$

Par ailleurs la composante d'ordre deux vérifie

$$P^{(2)}(E) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \qquad \textbf{Eq. 6}$$

D'où $P^{(2)}(E) = P^{(2)}(-E)$ ce qui est en accord avec l'équation 5 si et seulement si $\chi^{(2)} = 0$.

Il en résulte que **seuls les milieux non-centrosymétriques sont le siège de phénomènes d'optique non linéaire quadratique.**

Etudions maintenant la polarisation non linéaire du deuxième ordre induite par une onde composée de deux fréquences ω_1 et ω_2 :

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + complexes \quad conjugués \qquad \textbf{Eq. 7}$$

D'après l'équation (I-6) la polarisation induite s'écrit :

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

Eq. 8

que l'on peut décomposer en cinq termes distincts :

- $\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + c.c.)$ (GSH)

- $\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + cc)$ (GSH)

- $2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_2 e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + c.c.)$ (GSF)

- $2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + c.c.)$ (GDF)

- $2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (|E_1|^2 + |E_2|^2)$ (RO)

Les deux premiers termes correspondent au doublage de la fréquence de l'onde fondamentale. Le phénomène est appelé Génération de Second Harmonique (GSH). Il permet, à partir d'une onde de fréquence ω, d'obtenir l'onde de fréquence double. Les deux phénomènes suivants sont respectivement nommés Génération de Somme de Fréquence (GSF), et Génération de Différence de Fréquence (GDF). La fréquence de l'onde résultante du mélange des deux ondes ω_1 et ω_2 est égale soit à la somme soit à la différence des deux ondes fondamentales. Enfin, le dernier terme correspond à une polarisation induite constante dans le temps, formée à partir de deux ondes de fréquence non nulles, ce phénomène est appelé la rectification optique (RO).

A ces quatre phénomènes, il faut ajouter celui de l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO) : placé dans une cavité résonnante, un milieu non linéaire quadratique peut, sous certaines conditions, produire à partir d'une fréquence fondamentale ω_1, deux fréquences ω_2 et ω_3 telles que leur somme soit égale à ω_1. La fréquence de ces deux ondes peut être modifiée de façon continue sur une large gamme, sous réserve que la relation $\omega_1=\omega_2+\omega_3$ soit respectée.

Il est donc possible, à partir de deux ondes de fréquences distinctes de générer un certain nombre d'ondes, combinaisons linéaires des ondes fondamentales. En réalité toutes les combinaisons possibles ne sont pas générées simultanément avec la même intensité. En général, seul un de ces phénomène est présent à la fois de façon intense. Encore faut-il que certaines conditions soient remplies. On parle alors d'*accord de phase.*

d - Conditions d'accord de phase

Pour obtenir une polarisation macroscopique de forte intensité, il faut soit utiliser une source lumineuse de très forte intensité, comme un laser pulsé que l'on focalise sur une petite surface, soit se placer dans des conditions telles que tous les dipôles induits oscillent de façon cohérente. Dans ce dernier cas, les champs rayonnés par chacun des dipôles interfèrent de façon constructive, et il suffit d'une énergie lumineuse faible, comme celle d'une diode laser pour observer des processus non

linéaires. Ce cas de figure, pour lequel les dipôles ont une relation de phase entre eux, est appelé *accord de phase*. Cette condition est remplie lorsque **le vecteur somme des vecteurs d'onde des ondes incidentes est égal au vecteur d'onde de l'onde émise**.

Soit à l'ordre 2, la fréquence ω_3 obtenue par le mélange de deux ondes incidentes de même direction de propagation et de fréquences ω_1 et ω_2 doit nécessairement obéir à la relation suivante :

$$n(\omega_1)\frac{\omega_1}{C} + n(\omega_2)\frac{\omega_2}{C} = n(\omega_3)\frac{\omega_3}{C} \qquad \textbf{Eq. 9}$$

Or la conservation de l'énergie impose

$$\eta\omega_1 + \eta\omega_2 = \eta\omega_3 \qquad \textbf{Eq. 10}$$

Une relation sur les indices s'obtient d'après les équations 9 et 10.

$$[n(\omega_3) - n(\omega_1)]\omega_1 + [n(\omega_3) - n(\omega_2)]\omega_2 = 0 \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Or, la dispersion normale des indices est une courbe rigoureusement décroissante en fonction de la longueur d'onde (voir Figure I- 27).

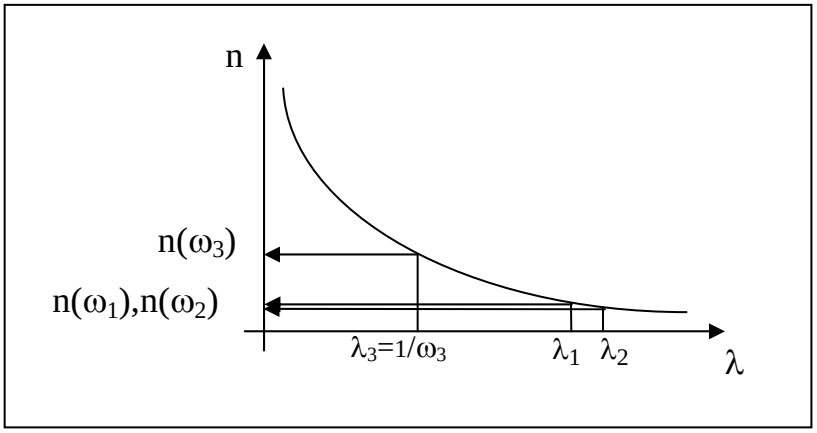


Figure I- 27 : courbe de dispersion type d'un milieu isotrope

Si bien que les deux différences d'indices ont nécessairement le même signe : les conditions d'accord de phase ne sont pas remplies.

Il faut donc ajouter un degré de liberté supplémentaire pour réaliser l'égalité 11. Ceci est possible dans le cas de matériaux anisotropes, pour lesquels l'indice de réfraction varie en fonction de l'orientation. C'est le cas des cristaux biréfringents. Dans certaines directions particulières, l'égalité 11 sera vérifiée. Ces directions sont appelées directions d'accord de phase. Elles peuvent être

déterminées pour chaque cristal. Pour ce faire, il faut, au préalable, connaître les indices de réfraction dans les directions cristallophysiques. Les fondements de ce calcul sont explicités en annexe 1.

e - Rendement de conversion et acceptances angulaires

Rendement de conversion

Le rendement de conversion pour la génération de second harmonique est défini par :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

En négligeant la saturation de la pompe, le rendement de conversion s'exprime ainsi :

$$\eta = \frac{2\pi^2 d_{eff}^2 L^2 P_{\omega}}{\varepsilon_0 c n_1^2 n_2 \lambda_2^2 A} \times \frac{\sin^2(\frac{\Delta k L}{2})}{(\frac{\Delta k L}{2})^2} \qquad \textbf{Eq. 13}$$

où P_{ω} est la puissance de l'onde incidente, d_{eff} est le coefficient non linéaire effectif défini en annexe1, L est la longueur du cristal, n_1 et n_2 sont respectivement les indices des ondes fondamentales et harmoniques, et A est l'aire de la section du faisceau laser incident.

En réalité le paramètre L correspond à une longueur ***efficace*** du cristal. Si l'épaisseur de cristal traversée par le faisceau est supérieure à une longueur critique, la conversion de fréquence ne suit plus la même loi. Elle devient beaucoup moins efficace. Dans la pratique les cristaux que nous utilisons ont des longueurs supérieures à la longueur critique.

On peut vérifier que la puissance de l'onde harmonique varie comme le carré de la puissance de l'onde fondamentale, ainsi qu'il est attendu pour un phénomène du deuxième ordre. Le rendement de conversion est inversement proportionnel à la section illuminée. Cependant, il serait néfaste de focaliser le faisceau incident pour augmenter le rendement, car alors la divergence du faisceau occasionnerait plus de pertes que la réduction de surface ne produirait de gain.

Expérimentalement il est délicat de se placer rigoureusement dans des conditions où l'équation 13 est valable. En particulier, les cristaux dont nous disposons ont des longueurs nettement supérieures aux longueurs critiques. Cela étant dit, la mesure du rendement de conversion de différents cristaux, établie dans les mêmes conditions, permet d'apprécier l'efficacité de conversion relative des échantillons les uns par rapport aux autres. Cette approche est utilisée au chapitre II.

Acceptance angulaire

Dans l'équation 13, la puissance de l'onde harmonique générée dépend de façon cruciale du terme en sinus cardinal. Celui-ci est égal à 1, quand l'accord de phase est réalisé de façon rigoureuse et diminue rapidement, quand la différence de phase augmente entre les ondes. Dans la pratique, pour réaliser l'accord de phase, les cristaux biréfringents sont orientés dans des directions particulières pour lesquelles l'équation 11 est vérifiée. Cependant une variation autour de ces angles est tolérée. On définit l'acceptance angulaire comme la valeur du jeu permis de façon à diminuer de moitié l'intensité maximale de l'onde harmonique générée. Une acceptance angulaire élevée permet une tolérance plus grande dans l'orientation des cristaux. De même une grande acceptance angulaire autorise une focalisation plus grande du faisceau et donc un rendement de conversion plus élevé.

De façon analogue à l'acceptance angulaire, on peut définir les acceptances thermique et spectrale d'un cristal dans une configuration donnée, pour une orientation donnée. Il s'agit respectivement de la tolérance vis-à-vis de changements de températures subis par le cristal et de la tolérance vis-à-vis des variations de fréquence des ondes mises en jeu. Une grande acceptance thermique est gage de stabilité du phénomène de conversion vis-à-vis des fluctuations de température, qu'elles soient d'origine externe ou dues à un échauffement interne.

2. - Caractéristiques linéaires et non linéaires du YCOB : état de l'art

Les résultats qui sont donnés dans ce paragraphe proviennent essentiellement, sauf mention contraire, de la thèse de Frédéric Mougel [15] qui a, entre autres, caractérisé en détail le comportement non linéaire quadratique des cristaux de YCOB. Les protocoles expérimentaux qui ont permis d'obtenir ces résultats figurent dans son manuscrit et ne sont pas détaillés ici. Ces données expérimentales servent ici de référence pour nos évaluations.

a - Déterminations optiques préliminaires

Orientation des cristaux

Les cristaux de YCOB possèdent une structure monoclinique, si bien que le trièdre cristallographique a un seul angle différent de 90°, par convention il s'agit de l'angle entre les axes a et c. L'orientation relative des repères cristallographiques et cristallophysiques (voir Figure I- 28) a été réalisée à l'Atelier d'Optique du LOS (UMR 7601, Jussieu) par Michèle Jacquet et Nicole Lenain, ainsi que tous les travaux ultérieurs d'orientation et de polissage des cristaux élaborés au laboratoire. La technique conoscopique alliée à la diffraction des rayons X par la méthode de Laüe a ainsi permis de montrer que le YCOB est un cristal biaxe négatif.

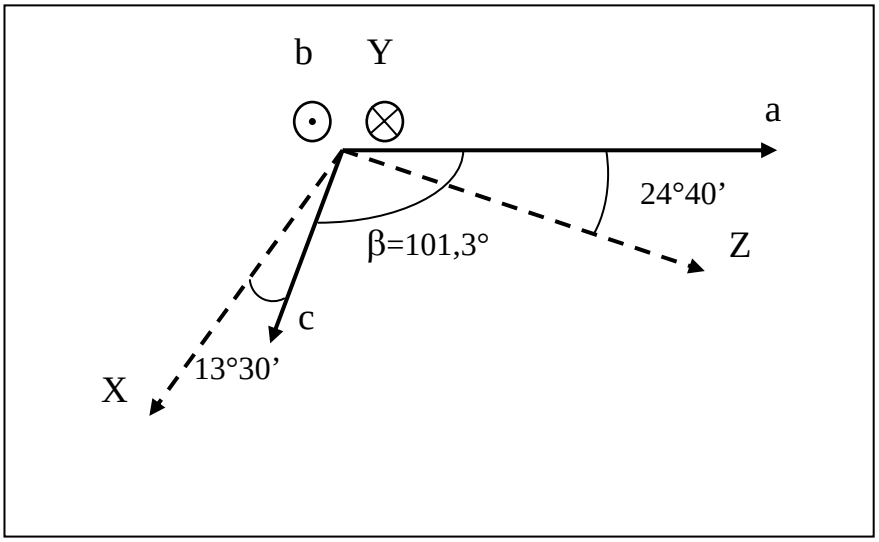


Figure I- 28 : Orientation relative des repères cristallographique et cristallophysique du YCOB

Brièvement, la technique conoscopique consiste à visualiser les figures d'interférence obtenues sous une lumière monochromatique, polarisée et convergente, après passage au travers d'une lame parallèle du cristal. Chaque fois que la lame est normale à un axe cristallophysique X, Y ou Z, la figure d'interférence est caractéristique de cet axe. Les trois directions sont alors identifiées sans confusion possible. Pour plus de détails sur cette méthode, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de thèse de Paul-Henri Haumesser [19].

Par ailleurs, Chen et al. [20] ont montré par le calcul, que le d_{eff} était supérieur quand la direction de propagation est dans le quadrant délimité par ($0°<\theta<90°$ et $90°<\varphi<180°$) plutôt que dans le quadrant ($0°<\theta<90°$ et $0°<\varphi<90°$). Il faut donc, avant de procéder à la découpe finale des cristaux, tester les deux configurations de doublage et choisir, bien sûr, celle qui donne le meilleur rendement. Ce phénomène a été confirmé expérimentalement grâce aux mesures de d_{eff} absolues [21].

Indices de réfraction des cristaux

La connaissance des indices de réfraction dans les trois directions est nécessaire pour orienter les cristaux de façon à obtenir l'accord de phase. Plus le domaine de longueur d'onde, sur lequel l'indice est déterminé, est grand et plus grande est la précision des courbes d'accord de phase.

La détermination des indices de réfraction du YCOB a été effectuée par Frédéric Mougel [15] par la méthode du minimum de déviation. Il suffit de tailler deux prismes orientés judicieusement. Chacune de ces deux pièces permet alors de déterminer l'indice de réfraction dans deux directions différentes (parmi X, Y et Z). La direction commune aux deux mesures sert à les valider. Les longueurs d'ondes ainsi explorées s'étendent de 355 nm à 1122 nm. La variation des indices de réfraction est ensuite modélisée par une équation dite de Sellmeier à un pôle :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \qquad \textbf{Eq. 14}$$

L'accord entre les valeurs mesurées et calculées est très bon (l'erreur ne dépasse pas 0,3%). Les valeurs des indices et des coefficients de Sellmeier sont reportées dans le Tableau I- 1.

Tableau I- 1: coefficients pour la modélisation des courbes de dispersions du YCOB

Direction	A	B	C	D
X	2,7663	0,02076	0,01757	0,00553
Y	2,8724	0,02281	0,01634	0,00906
Z	2,9122	0,02222	0,01930	0,01355

b - Angles d'accord de phases du YCOB pour la génération de seconde harmonique

Les conditions d'accord de phase s'écrivent différemment pour chaque type d'interaction. Dans ce travail, nous avons utilisé les valeurs d'accord de phase calculées seulement dans les plans principaux. Il est intéressant d'effectuer le calcul, plus délicat, hors des plans principaux, lorsque l'on cherche à optimiser les valeurs des d_{eff} et des acceptances angulaires.

Les courbes d'accord de phase, données ci-dessous, décrivent, à chaque longueur d'onde pour laquelle l'accord de phase est possible, quelle doit être l'orientation, repérée par le couple (θ,φ), de la direction de propagation dans le cristal des ondes incidentes afin de réaliser l'accord de phase.

Sur la **Figure I- 29**, la courbe d'accord de phase, représentant l'interaction en type I, nous intéresse particulièrement. En effet, il s'agit de l'interaction pour laquelle les deux ondes incidentes ont la même polarisation. Il suffit alors, pour obtenir la génération de seconde harmonique en type I, de faire interagir l'onde incidente avec elle-même.

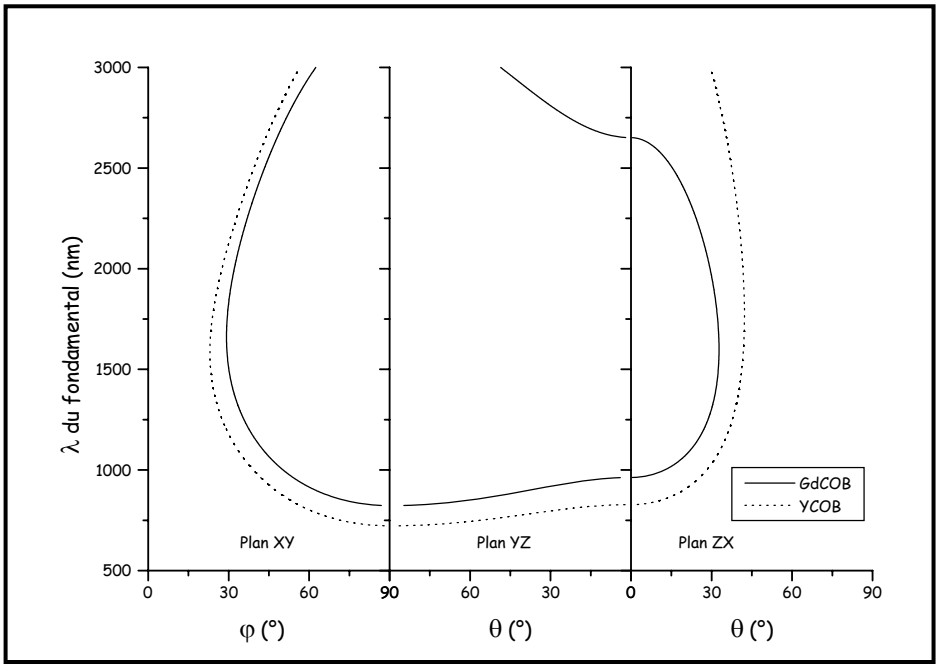


Figure I- 29 : courbes d'accord de phase du YCOB et du GdCOB pour la génération de seconde harmonique en type I

L'accord de phase est possible à partir de 723 nm en type I, et à partir de 1025 nm en type II. Le YCOB présente pour chaque interaction deux positions d'accord de phase non critique, représentées sur le graphe, par les intersections entre les courbes d'accord de phase et les axes des ordonnées.

Le dispositif le plus couramment employé comme source laser est le YAG : Nd qui émet à 1064 nm. A cette longueur d'onde, le YCOB possède deux angles d'accord de phase pour chaque type d'interaction, regroupés dans le Tableau I- 2.

Tableau I- 2: Configuration d'accord de phase du YCOB à 1064 nm

	φ	θ
Plan XY type I	35,3	90
Plan ZX type I	0	31,7
Plan XY type II	74,5	90
Plan YZ type II	90	60,8

Dans la suite de ce travail, nous avons comparé les efficacités de doublage des cristaux en type I. Nous avons donc orienté les échantillons suivant les deux premières configurations.

C - Coefficients non linéaires d_{ij} du YCOB

La connaissance des coefficients non linéaires d_{ij} permet d'évaluer l'efficacité de doublage dans n'importe quelle configuration d'accord de phase. Expérimentalement, deux techniques permettent d'évaluer les d_{ij} : la méthode des franges de Maker et les mesures directes de d_{eff} absolus en configuration d'accord de phase. Il est également possible de calculer théoriquement ces coefficients en étudiant l'arrangement des atomes à l'échelle microscopique [20]. Cette méthode a, en outre, l'avantage de faire le lien entre la structure microscopique du matériau et les propriétés optiques macroscopiques. Elle est détaillée dans le paragraphe I.D.3.

Le Tableau I- 3 fournit les valeurs des coefficients d_{ij} obtenus soit par mesure du d_{eff} absolu soit par la théorie du groupe anionique.

Tableau I- 3: coefficients d_{ij} du YCOB mesurés [21] ou calculés par la théorie du groupe anionique [22] (pm/V)

d_{13}	d_{12}	d_{32}	d_{11}	d_{31}	d_{33}
-0,916	0,43	2,0	0,056	0,151	-1,93
[21]	[21]	[21]	[22]	[22]	[22]

Le coefficient d_{32} est très élevé, ce qui explique pourquoi le d_{eff} est plus élevé en type I dans le plan ZX ($d_{eff}=d_{12}\cos\theta-d_{32}\sin\theta$) que dans le plan XY($d_{eff}=d_{13}\sin\varphi$). La connaissance de ces valeurs a permis de montrer que le d_{eff} maximal s'élève à 1,8 pm/V pour la configuration où $\theta=68°$ et $\varphi=145°$. Dans ce travail, nous nous sommes contentés de travailler dans les plans principaux, ce qui permettait une orientation plus aisée des cristaux.

Autres paramètres et comparaison avec les cristaux non linéaires usuels

Les propriétés non linéaires ne sont pas les seules à être prises en compte pour évaluer si un matériau non linéaire est intéressant industriellement. Ce dernier doit pouvoir être élaboré et mis en forme facilement et de façon peu coûteuse. Il doit être stable chimiquement et mécaniquement. Il doit supporter des puissances lumineuses localement très élevées et bien dissiper la chaleur. Le tableau I-4 regroupe les principales caractéristiques qui entrent en jeu dans le choix d'un matériau non linéaire.

Tableau I- 4 : principaux paramètres du YCOB et des cristaux non linéaires usuels

Matériau	YCOB	GdCOB	BBO	LBO	KDP	$LiNbO_3$	$KNbO_3$
Type de cristal	Biaxe négatif	Biaxe négatif	Uniaxe négatif	Biaxe négatif	Uniaxe négatif	Uniaxe négatif	Biaxe négatif
Inertie chimique	stable	stable	hygroscopique	hygroscopique	hygroscopique	stable	stable
Croissance cristalline	Czochralski	Czochralski	flux	flux	En solution	Czochralski	flux
Conductivié thermique ($Wm^{-1}K^{-1}$)	2	2	1,4	3,5	1,3	4,6	3,5
Fenêtre de transparence (µm)	0,22 – 2,6	0,32-2,6	0,18 – 1,5	0,16 – 1,6	0,18 – 1,5	0,4 – 5,5	0,4 - 4
Walk off à 1,064 nm (°) GSH	0,86	0,87	3.2	0,4	1,6	1,8	2,5
Seuil de dommage ($GW.cm^{-2}$)	3	3	5	5	0,2	0,03	0,35

3. - Généralités sur les efficacités non linéaires des borates - relation structure propriétés

Comme nous venons de le voir, les propriétés non linéaires du YCOB sont établies. Quelles modifications du comportement non linéaire sont à prévoir, lorsque l'yttrium ou le calcium sont remplacés par d'autres terres rares ou alcalino-terreux respectivement ?

Généralités sur les groupements borates

Connaissant la difficulté à faire croître des monocristaux de grande dimension, certaines équipes de recherche ont essayé de mettre en évidence des relations entre structure et propriétés non linéaires, afin de concentrer leurs efforts de cristallogénèse sur les matériaux les plus prometteurs. En particulier, ils se sont aperçus que 36% des matériaux borates étaient non centrosymétriques, alors que la proportion moyenne s'élève à 15% pour les cristaux inorganiques en général [23]. Cette observation rend la famille des borates particulièrement intéressante pour l'optique non linéaire. Grâce au modèle, établi par Chen et son équipe [20], des progrès considérables ont été réalisés dans

la compréhension des relations entre microstructure et propriétés dans les cristaux inorganiques. Ce modèle, appelé **théorie des groupements anioniques**, part du principe que la contribution majoritaire aux propriétés optiques non linéaires des matériaux est due aux groupements anioniques et non aux cations. Par ailleurs, ce qui a été mis en évidence pour les matériaux organiques, est également vrai pour les matériaux inorganiques : à savoir que la susceptibilité macroscopique du second ordre résulte de la superposition des susceptibilités non linéaires microscopiques. Fort de ces deux assertions, Chen a mis au point une évaluation des susceptibilités du second ordre par une méthode d'approximation de chimie quantique. Il en ressort un certain nombre de règles applicables aux matériaux borates et en particulier à la famille RCOB.

(1) l'existence d'une structure plane et d'orbitales Π conjuguées perpendiculaires à ces plans augmente la susceptibilité non linéaire macroscopique

(2) l'arrangement spatial de ces unités anioniques doit être tel qu'il favorise l'addition des susceptibilités microscopiques du second ordre

(3) plus la densité de groupements anioniques est grande et plus grande sera la susceptibilité du second ordre, toutes choses égales par ailleurs

Dans la famille des borates les groupements anioniques peuvent être classés en dix catégories, parmi lesquels citons les groupements de type $(BO_3)^{3-}$, $(BO_4)^{5-}$, $(B_3O_6)^{3-}$ et $(B_3O_7)^{5-}$. Les susceptibilités microscopiques du second ordre sont alors généralement classées comme suit :

$$\chi^{(2)}(B_3O_6) \approx \chi^{(2)}(B_3O_7) > \chi^{(2)}(BO_3) > \chi^{(2)}(BO_4)$$

Presque à l'opposé, les bandes interdites des groupements borates suivent la loi ci-dessous :

$$\Delta E_g(BO_4) > \Delta E_g(B_3O_7) > \Delta E_g(BO_3) > \Delta E_g(B_3O_6)$$

Généralement, les valeurs des bandes interdites des groupements anioniques déterminent entièrement la position du seuil d'absorption. Cette position est cruciale, car en deçà de cette longueur d'onde, toute conversion de fréquence sera empêchée par absorption. Or, les orbitales Π conjuguées, les géométries planes et les orbitales non liantes déplacent le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Tout ceci concourt à faire des groupements de type $(BO_3)^{3-}$ et $(B_3O_6)^{3-}$ les plus mauvais candidats pour élargir la fenêtre de transparence dans l'ultraviolet.

Cas particulier de la famille RCOB

Examinons maintenant l'arrangement des groupements anioniques de la structure RCOB.

Dans cette structure, les groupements anioniques sont de type $(BO_3)^{3-}$. Ces groupements sont plans et forment des triangles isocèles (voir Figure I- 30). Ils possèdent des orbitales liantes de type Π perpendiculaires au plan défini par le triangle.

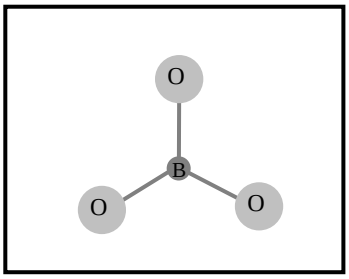


Figure I- 30 : schéma d'un groupement anionique de type $(BO_3)^{3-}$

Cependant, dans la structure RCOB, un tiers seulement de ces groupements borates sont coplanaires (normaux à l'axe c) et parfaitement alignés le long de l'axe a. Les deux tiers restants définissent des plans dont les normales sont inclinées de 30° environ par rapport à l'axe c (voir Figure I-31). En projection dans le plan (a,b), ces groupements BO_3 sont tournés de 13° par rapport à l'axe a (voir Figure I-32). Cet arrangement est loin d'être optimal pour produire une forte susceptibilité non linéaire du second ordre, puisque les effets des groupements se compensent partiellement, au lieu de s'ajouter, s'ils avaient été tous alignés et coplanaires.

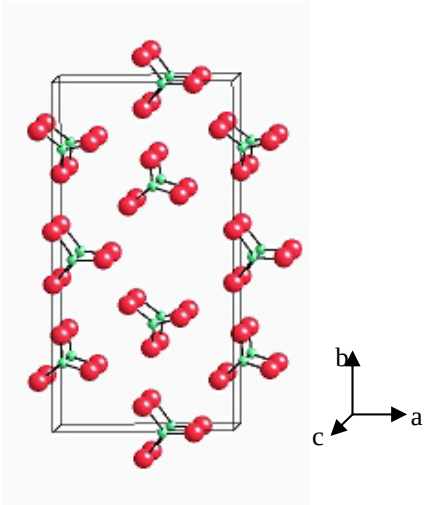


Figure I- 31 : schéma en perspective des groupements borates dans la maille de type RCOB

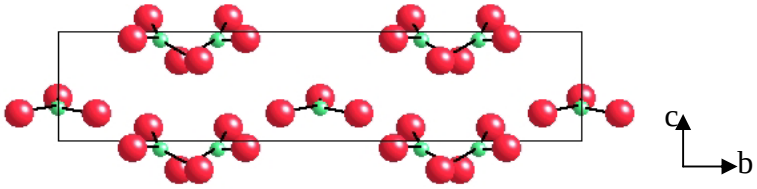


Figure I- 32 : schéma en projection dans le plan (b,c) des groupements borates dans une maille de type RCOB

Néanmoins la densité d'entités borates est très élevée dans cette structure (voir Tableau I- 5).

Tableau I- 5 : densité des groupements borates dans quelques cristaux borates non linéaires

	YCOB [11] ($Ca_4YB_3O_{10}$)	BBO [24] (β-BaB_2O_4)	KBBF [25] ($KBe_2BO_3F_2$)	SBBO [26] ($Sr_2Be_2B_2O_7$)
Nombre de groupements borates par maille	3	6	1	2
Nombre d'unités formulaires par maille	2	6	3	2
Volume de la maille ($Å^3$)	448,1	3453,7	636,3	581,6
Densité des groupements borates (nm^{-3})	13,39	10,42	4,71	6,88
Densité rapportée au BBO	1,28	1	0,45	0,66

Arrangement et densité des groupements borates ont donc des effets antagonistes sur les coefficients non linéaires du second ordre du YCOB, ce qui explique pourquoi ces derniers sont moyens et légèrement inférieurs à ceux du BBO. Cependant l'arrangement non coplanaire des groupements anioniques a sans doute un effet bénéfique sur les facilités de cristallogénèse et la stabilité du YCOB. En effet, un cristal ayant une structure très lamellaire, comme le KBBF, serait idéal pour la conversion de fréquence, mais il se décompose pour cette raison à basse température, ce qui le rend délicat à élaborer sous forme de monocristaux.

La non coplaneité des groupements borates est également sans doute à l'origine de la biréfringence modérée du YCOB et du GdCOB (biréfringence maximale moyenne de 0,033 pour le GdCOB et de 0,042 pour le YCOB). Cela entraîne la réduction le domaine de longueurs d'onde dans lequel l'accord de phase est possible (à partir de 824 nm pour le GdCOB et de 723 nm pour le YCOB en type I).

Les groupements $(BO_3)^{3-}$ sont responsables du seuil d'absorption élevé, qui se situe aux alentours de 210 nm dans le YCOB et le GdCOB. En réalité les ions gadolinium possèdent des bandes d'absorption fines dans l'ultraviolet proche qui réduisent encore la fenêtre de transparence du GdCOB.

La position des composés de type RCOB parmi les cristaux borates actifs en optique non linéaire est donc assez bien comprise. Dans ce travail, les cations de la structure RCOB sont modifiés. Quelle peut être l'influence de ces substitutions ?

Influence des cations

Dans l'approche par la théorie des groupements anioniques, l'influence des cations est négligée. De fait, cette théorie remporte avec les cristaux borates un succès mérité. Par contre, le rôle des cations est effectif lorsque ceux-ci possèdent des doublets non liants (paires libres), comme c'est le cas du bismuth [27]. Or, les cations utilisés dans ce travail en sont dépourvus. De façon générale, tout ce qui contribue à délocaliser les électrons des groupements $(BO_3)^{3-}$ améliore l'efficacité non linéaire du second ordre [28]. Ainsi une augmentation de la covalence de la liaison R-O-B agit-elle en ce sens. Cependant, les électronégativités des cations sont très proches les unes des autres (voir Tableau I- 6), si bien que la nature des liaisons qui unissent ceux-là aux groupements borates ne devrait pas être beaucoup modifiée.

Par ailleurs, la variation du nombre d'électrons, en remplaçant un cation par un autre, est susceptible de changer les angles d'accord de phase. Cet effet est d'autant plus important si le remplacement modifie beaucoup le nombre d'électrons en présence, par exemple en descendant dans une colonne du tableau périodique.

Tableau I- 6 : électronégativité au sens de Pauling des cations utilisés

Ca	Sr	Y	La	Gd	Yb	Lu
1,0	1,0	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2

Enfin, un changement de taille du cation pourrait avoir un effet sur les propriétés non linéaires de façon purement géométrique. La disposition des groupements borates serait affectée par le changement de taille du site cationique, ce qui modifierait la résultante macroscopique de la susceptibilité non linéaire..

4. - Efficacités sur poudre

Nous cherchons dans cette partie à relier l'effet de la composition et une modification des propriétés non linéaires. Il serait fastidieux et long de synthétiser plusieurs monocristaux de chacune des solutions solides mentionnées plus haut. C'est pourquoi, une première évaluation de l'efficacité de doublage **sur poudre**, par la méthode dite de Kurtz, représente une solution de choix.

a - Principe de la technique de Kurtz

Cette technique [29] consiste à comparer l'intensité du second harmonique généré par un laser pulsé sur une faible épaisseur de produit pulvérulent, avec l'intensité produite par une poudre de référence. La détection se fait par transmission.

La référence utilisée est une poudre microcristalline issue d'un monocristal de KH_2PO_4 (KDP). Tous les échantillons sont placés dans des supports identiques (même épaisseur, même ouverture). Ils sont broyés et tamisés de façon à ce que la granulométrie soit comprise entre 50 et 200µm, et sont installés dans le porte-échantillon, de telle sorte que le rapport matière sur espace vide soit approximativement le même. La répartition des orientations des microcristaux est supposée aléatoire et l'épaisseur (1,6mm) traversée par le faisceau laser incident est nettement supérieure à la taille des grains, si bien que l'intensité du second harmonique recueillie est moyennée par rapport à l'orientation.

La source du rayonnement laser est un YAG : Nd pulsé commercialisé par la société BMI (λ=1064 nm, fréquence de pulse : 10 Hz, durée de l'impulsion : 10 ns, énergie incidente utilisée dans ce cas : 33,5 mJ). L'intensité du second harmonique est détectée par un photomultiplicateur (900V) et visualisée au moyen d'un oscilloscope (Tektronic TDS420). Notre montage diffère de celui de Kurtz et Perry en ceci que la poudre de référence n'est pas comparée directement à l'échantillon testé. Pour que la mesure soit validée, l'intensité du second harmonique du KDP est mesurée avant et après celle de l'échantillon et doit bien sûr être stable.

b - Doublage sur poudre des YCOB et LaCOB substitués

Les mesures de doublage sur poudre ont été effectuées sur des échantillons comportant deux terres rares, Y et La, ou Y et Yb ou La et Yb.

Solution solide Y/LaCOB

L'évolution de l'intensité de doublage est régulière dans le cas de la solution solide entre LaCOB et YCOB (Figure I- 33). **Le doublage est plus efficace à mesure que le taux d'yttrium augmente.** Ceci indique, en particulier, que le LaCOB est un doubleur moins efficace que le YCOB.

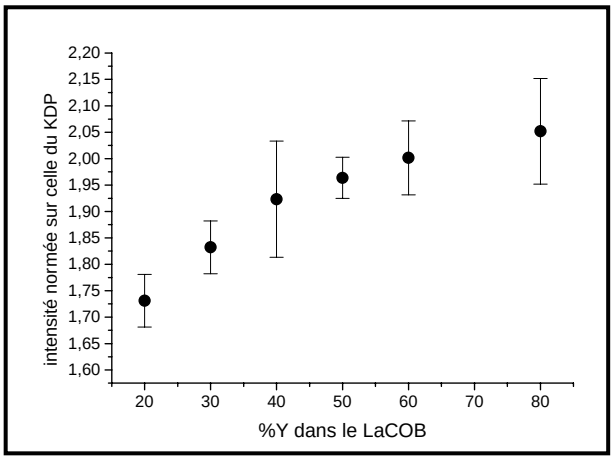


Figure I- 33 : intensité de doublage des composés Y/LaCOB par rapport au KDP

Solution solide Yb/LaCOB

L'intensité du second harmonique évolue différemment selon que le taux d'ytterbium dans le LaCOB est en deçà ou au-delà de 50%. En deçà, la présence d'ytterbium améliore l'efficacité de doublage. Par contre au-delà de 50% d'ytterbium insérés dans le LaCOB, l'intensité du doublage chute rapidement. Or, à partir de ce taux de substitution, le comportement thermodynamique du composé Yb/LaCOB change, comme nous l'avons vu au paragraphe I.C.1.

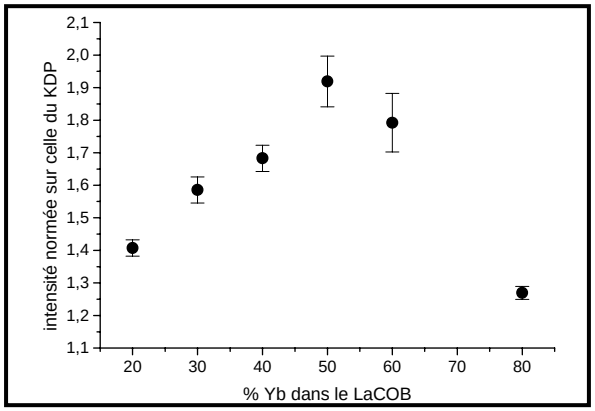


Figure I- 34 : intensité de doublage des composés Yb/LaCOB par rapport au KDP

Une phase parasite centrosymétrique pourrait être à l'origine d'un abaissement global de l'efficacité de doublage du mélange. Cependant la diffraction des rayons X ne décèle la présence d'aucune phase en dehors de celle de type RCOB. Une telle phase peut être présente en trop petite quantité, auquel cas son action sur l'efficacité de doublage globale devrait être faible, ce qui n'est pas le cas. Autre explication : les raies caractéristiques de la phase parasite peuvent être masquées par celles de la phase RCOB. Cette explication est plus plausible que la première. Enfin, il se peut qu'un changement structural non décelé soit à l'origine de cette baisse globale d'efficacité de doublage.

Quoi qu'il en soit, nous nous concentrerons sur les composés Yb/LaCOB majoritaires en lanthane, qui devraient être plus faciles à faire croître et plus efficaces du point de vue de l'optique non linéaire.

Solution solide Yb/YCOB

L'efficacité de doublage augmente globalement à mesure que l'yttrium est remplacé par l'ytterbium dans le composé Yb/YCOB. Cependant cette évolution est irrégulière aux alentours de la composition 30%. Nous n'avons pas d'explication pour cette mesure. Nous verrons au chapitre II, que l'ion ytterbium joue effectivement un rôle positif sur l'efficacité de doublage dans les composés Yb/YCOB.

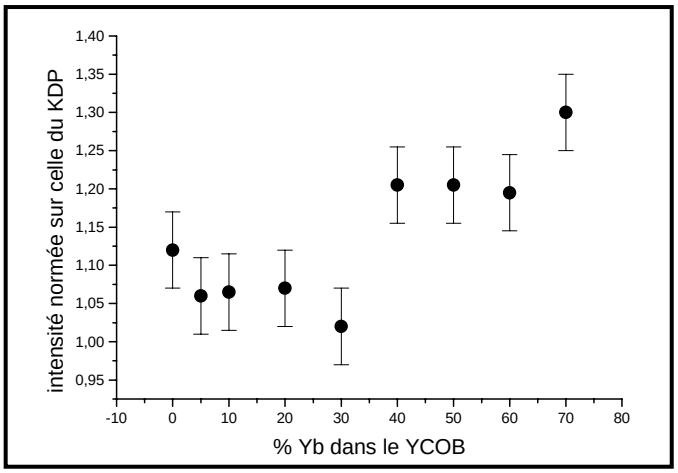


Figure I- 35 : intensité de doublage des composés Yb/YCOB par rapport au KDP

Solution solide Sr/YCOB et Sr/LaCOB

Les mesures effectuées sur les deux séries d'échantillons, bien que reproductibles, ne permettent pas de dégager une évolution nette de l'efficacité de doublage en fonction du taux de strontium substitué au calcium dans les deux matériaux LaCOB et YCOB. Or, l'insertion d'ions strontium a fait l'objet d'une étude dans la maille cristalline GdCOB [30]. Il en ressort qu'au-delà de 5% de substitution, de nombreuses inclusions SrO gênent la cristallogénèse. A hauteur de 4% de strontium introduit dans le GdCOB, le coefficient d_{eff} est multiplié par un facteur 1,15 environ par rapport au coefficient de la matrice non dopée. L'introduction de strontium dans le GdCOB est donc bénéfique à la conversion de fréquence, quoique très limitée. Cette constatation explique sans doute, par analogie entre le GdCOB et les matrices YCOB et LaCOB, ce que nous observons avec les échantillons Sr/YCOB et Sr/LaCOB. En effet, les poudres élaborées possèdent un taux de strontium minimum de 10%, et contiennent donc sans doute de nombreuses inclusions de type SrO qui perturbent les mesures d'efficacité de doublage.

Conclusion

Il semble que les susceptibilités non linéaires évoluent dans le sens suivant :

χ(phase RCOB riche en lanthane)<χ(phase RCOB riche en yttrium)<χ(phase RCOB riche en ytterbium)

Dans la série des lanthanides (comparaison entre le lanthane et l'ytterbium), une diminution de la taille du cation ou, parallèlement, une augmentation du nombre d'électrons semble avoir un effet favorable sur les efficacités de doublage. A ce titre, il serait intéressant d'effectuer ces mesures sur des échantillons contenant du lutécium, qui est l'ion le plus petit de la série des terres rares et celui qui contient le plus grand nombre d'électrons.

Yttrium et ytterbium ont des rayons ioniques très voisins. La modification des propriétés non linéaires a donc une origine autre que géométrique. W.K Jang et son équipe [28] relient ce phénomène à la capacité de l'ytterbium à adopter d'autres degrés d'oxydation que III. En particulier, le degré d'oxydation II est présent dans de nombreux matériaux même s'il n'a pas été mis en évidence dans les cristaux de type RCOB. La liaison R-O-B serait alors plus covalente dans le cas où R=Yb.

E. - Conclusion

Dans la structure RCOB, de nombreuses substitutions cationiques sont possibles. D'emblée nous avons écarté tous les ions qui sont susceptibles de gêner la conversion de fréquence par leur absorption dans l'infrarouge ou dans le visible. Nous avons synthétisé ces composés **sous forme de poudre** par réaction à l'état solide. Diverses analyses ont ensuite été effectuées sur ces poudres, qui ont permis de faire une sélection des matériaux les plus prometteurs. Grâce à la diffraction des rayons X et à l'étude des comportements thermiques, certains composés ont été écartés, car ils apparaissaient problématiques à élaborer sous forme de monocristaux. Restaient alors en lice les composés suivants :

- Yb/YCOB ($Ca_4Yb_xY_{(1-x)}(BO_3)_3O$) avec 0<x<55%

- Sr/YCOB ($Sr_{4x}Ca_{4(1-x)}Y(BO_3)_3O$) avec 0<x<30%

- Y/LaCOB ($Ca_4La_xY_{(1-x)}(BO_3)_3O$) avec 0<x<100%

- Yb/LaCOB ($Ca_4La_xYb_{(1-x)}(BO_3)_3O$ avec 0<x<50%

- Sr/LaCOB ($Sr_{4x}Ca_{4(1-x)}La(BO_3)_3O$) avec 0<x et arbitrairement x<40%

Les substitutions cationiques sont susceptibles d'influencer l'efficacité non linéaire, mais aussi de modifier les conditions d'accord de phase avantageusement (par exemple en modifiant la longueur d'onde d'accord de phase non critique, ou bien en étendant le domaine spectral utilisable pour la conversion de fréquence). L'efficacité de doublage sur poudre a donc été évaluée sur les composés appartenant aux domaines mentionnés ci-dessus, et de compositions régulièrement réparties. Il en ressort que l'effet du strontium, en remplacement du calcium, dans le YCOB et dans le LaCOB, n'a pas pu être mis en évidence, sans doute à cause de la présence d'inclusions de type SrO. Cette étude doit être reprise en limitant fortement le taux de strontium introduit. Par ailleurs, les susceptibilités non linéaires sont augmentées par passage du lanthane à l'yttrium, et de l'yttrium à l'ytterbium.

Or, l'ytterbium est non seulement un ion constitutif favorable à la conversion de fréquence d'ordre deux, mais également un ion luminescent particulièrement prisé aujourd'hui. Les efforts de cristallogénèse se concentreront donc par la suite sur les deux types de composés Yb/YCOB et Yb/LaCOB. L'élaboration et la mesure de doublage sur cristal feront l'objet du chapitre II. L'ytterbium sera au centre du chapitre III, dans lequel seront détaillées ses propriétés spectroscopiques et laser.

Bibliographie du Chapitre I

[1] T. N. Khamagavanova, V. K. Trunov, B. F. Dzhurinskii
The crystal structure of calcium samarium oxide borate $Ca_8Sm_2O_2(BO_3)_6$
Russian Journal Inorganic Chemistry 36 (4) 858-862 (1991)

[2] R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin
Structural Investigations of New Calcium-Rare Earth (R) Oxyborates with the composition $Ca_4RO(BO_3)_3$
Chem. Mater. 4 737-743 (1992)

[3] A. B. Ilyukhin, B. F. Dzhurinskii
Crystal Structures of Binary Oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ (Ln=Gd, Tb and Lu) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$
Russian Journal Inorganic Chemistry 38 (6) 917-920 (1993)

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

[5] G. Aka, L. Bloch, J. Godard, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin and Crismatec company
Cristaux non linéaires et leurs applications
Brevet français n°FR95/01963 (1995) extension européenne n°96904152.4-2205 (1996)

[6] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki
Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re=Y or Gd) as new nonliear optical material
Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L276-L279

[7] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J. L. Damelet
Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $Ca_4GdO(BO_3)_3O$
J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 14, No. 9/September 1997

[8] F. Mougel, G. Aka, F. Salin, D. Pelenc, B. Ferrand, A. Kahn-Harari, D. Vivien
Acurate Second Harmonic phase matching angles prediction and evaluation of non linear coefficients of $Ca_4YO(BO_3)_3$ (YCOB) crystal
OSA TOPS-Advanced Solid State Lasers 26 (1999) 709-714

[9] F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J. M. Benitez, D. Vivien
Infrared laser performance and self-frequency doubling of Nd^{3+}:$Ca_4GdO(BO_3)_3O$ (Nd:GdCOB)
Optical Materials 8 (1997) 161-173

[10] J. M. Eichenholz, D. A. Hammons, L. Shah, Q. Ye, R. E. Peale, M. Richardson, B. H. T. Chai
Diode-pumped self-frequency doubling in a Nd^{3+} :$YCa_4O(BO_3)_3$ laser
Applied Physics Letters 74 (1999) 1954-1956

[11] F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien
CW blue laser generation by self sum frequency mixing in Nd :$Ca_4GdO(BO_3)_3$ (NdGdCOB) single crystal
Optical Material 13 (1999) 293-297

[12] J. G. Fletcher, F. P. Glasser, R. A. Howie
Pentacalcium triborate fluoride and its relationship to fluoroapatite
Acta Cryst. C47 (1991) 12-14

[13] W. Van Schaik, M. M. E. van Heek, W. Middel, G. Blasse
Luminescence and energy migration in a one-dimensional Gd^{3+} compound :$Ca_4GdO(BO_3)_3$
Journal of Luminescence 63 (1995) 103-115

[14] R. D. Shannon
Acta. Cryst. A32, 751, 1976

[15] F. Mougel
Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$ – Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique – Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser
Thèse de doctorat de l'université Paris VI (1999)

[16] E. M. Levin, C. R. Bobbins, H. F. Mc Murdie
Phase diagrams for ceramists
The American Ceramic Society, Inc. Ed. 1964, Fig. 234

[17] T. H. Maiman
Nature 187 (1960) 493-494

[18] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich
Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 118-119

[19] P. H. Haumesser
Elaboration par croissance Czochralski caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium
Thèse de doctorat de Université Paris VI (2000)

[20] C. T. Chen
Developpment of new nonlinear optical crystals in the borate series
Harwood Academic publishers 1993

[21] G. Aka, F. Mougel, D. Vivien, R. Klein, G. Kugel, B. Ferrand, D. Pelenc
Conversion efficiency and absolute effective nonlinear optical coefficients of YCOB and GdCOB measured for different type I SHG phase matching configurations
ASSL 2001 WB9 360-362

[22] C. T. Chen, Z. Shao, J. Jiang, J. Wei, J. Lin, J. Wang, N. Ye, J. Lv, B. Wu, M. Jiang, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki
Determination of the non linear optical coefficients of $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal
J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 17, No. 4/April

[23] P. Becker
Borate materials in nonlinear optics
Adv. Mater. 10 N° 13 (1998) 979-991

[24] J. Liebertz, S. Stähr
Z. Kristallogr. 165 (1983) 91

[25] L. Mei, X. Huang, Y. Wang, Q. Wu, C. Chen
Z. Kristallogr. 210 (1995) 93

[26] C; Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, L. Yu
Nature 373 (1995) 322

[27] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers
Non linear optical properties of borate crystals
Solid State Communications 114 (2000) 21-25

[28] W. K. Jang, Q. Ye, D. Hammons, J. Eichenholz, J. Lim, M. Richardson, B. H. T. Chai, E. W. Stryland
Improved second harmonic generation by selective Yb ion doping in a new non linear optical crystal $YCa_4O(BO_3)_3O$
IEEE Jour. Quant. El. 35 *12* (1999) 1826-1833

[29] S. K. Kurtz, T. T. Perry
A powder technique for the evaluation of non linear optical material
J. Appl. Phys. 39 *8* (1968) 3798-3813

[30] J. Liu, Z. Wang, S. Zhang, J. Wang, H. Chen, Z. Shao, M. Jiang
Second harmonic generation of 1.06 µm in Sr doped $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystal
Optics communications 195 (2001) 267-271

Chapitre II :
Croissance cristalline et efficacité de doublage de fréquence des cristaux

A. – Introduction **59**

B. – Croissance cristalline : la méthode de tirage Czochralski **60**

1. – Principe de la technique 60
   a – Importance de la régulation thermique 61
   b – Solution mise en œuvre 61
   c – Montage 62
   d – Déroulement d'un tirage 63
2. – Paramètres de la croissance 65
   a – Paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage Czochralski 65
   b – Autre paramètre : la vitesse de rotation 66

C. – Cristallogenèse de YCOB : Yb **68**

1. – Conditions d'élaboration 68
2. – Résultats 69
   a – Analyse des cristaux obtenus et profil de concentration 69
3. – Qualité optique des cristaux 72
   a – Image en lumière polarisée 73
   b – Distorsion du front d'onde 74
4. – Analyse de la composition par microsonde 75

D. – Elaboration de cristaux de LaCOB : Yb et de LaCOB : Sr **79**

1. – Elaboration de LaCOB : Yb 79
   a – Conditions de tirage et cristal obtenu 79
   b – Coefficient de ségrégation 80
   c – Orientation du cristal 81
   d – Qualité cristalline 82
   e – Affinement structural 83
   f – Fenêtre de transparence 86
2. – Elaboration de LaCOB : Sr 87

E. – Génération de second harmonique dans la famille YCOB-YbCOB **89**

1. – Principe de l'évaluation 89
2. – Résultats 92

F. – Conclusion **95**

Bibliographie du chapitre II 97

A. – Introduction

Pour les applications optiques visées dans ce mémoire, il est indispensable de disposer de monocristaux. La cristallogénèse par tirage Czochralski est une des méthodes industrielles les plus employées à cette fin, puisqu'elle est utilisée entre autres pour la croissance cristalline du silicium et du germanium, ce qui représente un marché économique énorme. Cette technique est également adaptée à l'élaboration de monocristaux d'oxydes comme le rubis ou le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Elle fait partie des méthodes de cristallisation à partir de l'état fondu, à l'instar des méthodes Bridgman et Kyropoulos. L'industrialisation du procédé est facilitée dans les cas où le matériau a une fusion congruente, c'est-à-dire que solide et liquide ont la même composition. La méthode de tirage Czochralski se distingue des techniques Bridgman et Kyropoulos en ceci que l'interface liquide solide ne migre pas, mais le cristal formé est extrait progressivement du bain fondu.

Au chapitre précédent, nous avons examiné divers matériaux de la famille du GdCOB en cherchant à savoir si leur fusion est congruente. Dans le présent chapitre nous procédons à la synthèse cristalline par la méthode de tirage Czochralski des matériaux sélectionnés. La qualité cristalline des échantillons est ensuite appréciée. Puis nous évaluons l'efficacité de doublage sur les monocristaux obtenus par comparaison avec des cristaux doubleurs connus.

B. – Croissance cristalline : la méthode de tirage Czochralski

1. – Principe de la technique

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium) animé d'un mouvement de rotation, à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion (voir Figure II- 1). Par capillarité le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusionnel, le cristal serait difforme, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. La convection influence également l'homogénéité du cristal comme nous le verrons par la suite.

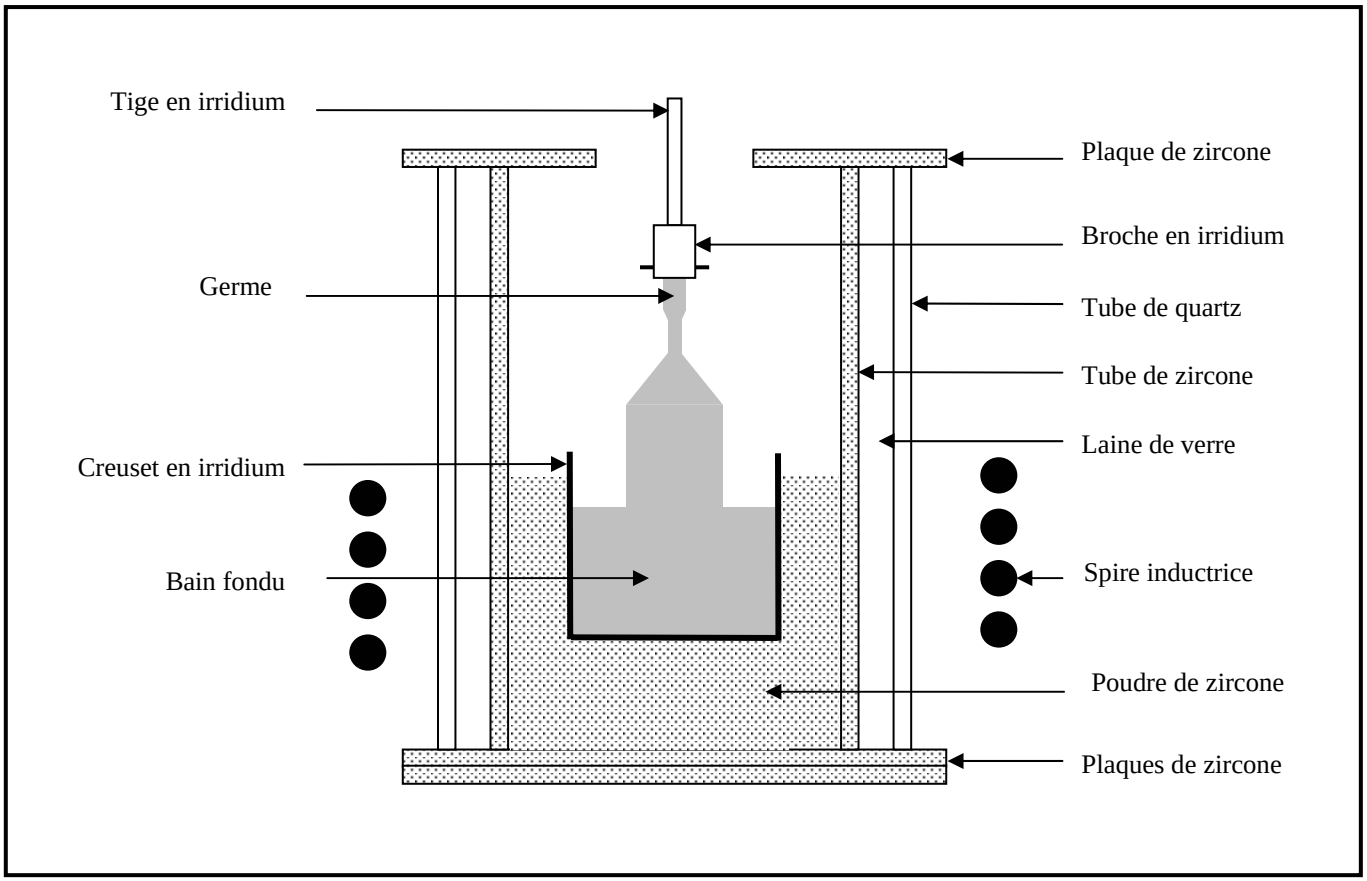


Figure II- 1 : schéma du montage d'une machine de tirage Czochralski

Les principaux avantages de cette méthode sont

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

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique.

a –**Importance de la régulation thermique**

L'interface solide-liquide-vapeur est instable [1], si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface triple. En migrant, celle-ci modifie le diamètre du cristal extrait et provoque ainsi l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. La qualité du monocristal est donc intimement liée à la finesse de la régulation thermique. Celle-ci peut être mise en œuvre en mesurant la température du ménisque par pyrométrie optique ou bien en appréciant la taille dudit ménisque par vision directe. La solution qui donne les meilleurs résultats à ce jour consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau, il faut éventuellement modifier la puissance calorifique délivrée au bain en conséquence.

b –**Solution mise en œuvre**

Les borates de calcium et de terre rare que nous souhaitons élaborer possèdent des températures de fusion voisines de 1500 °C. Le chauffage par induction est bien adapté pour atteindre cette gamme de température. Le bain fondu est placé dans un creuset conducteur. Autour de ce dernier s'enroule une spire conductrice, qui par couplage haute fréquence, chauffe le métal du creuset et provoque un dégagement de chaleur. La bobine est alimentée par un générateur de haute fréquence.

Une machine de tirage Czochralski était disponible au laboratoire quand ce travail a commencé, mais la régulation par pesée était peu précise et le contrôle de la puissance mauvais, si bien que les

tirages produisaient des cristaux fracturés. Au cours de son travail de thèse, Paul-Henri Haumesser a mis au point une machine de tirage nettement plus performante, dont nous avons eu la chance de pouvoir également bénéficier, nous en profitons ici pour le remercier. Ce nouvel appareillage comporte une balance précise et un contrôle fin de la puissance délivrée à la spire [2].

La balance utilisée est une Mettler PG802-S précise à 0,01g pour une charge maximale de 800g. Les vibrations occasionnées par la rotation de la tige peuvent perturber le signal de pesée. C'est pourquoi la tête de tirage est installée dans un étrier qui supprime tout mouvement de balancier. Comme la tête de tirage et l'étrier pèsent ensemble 1,5 kg, hors cristal, l'excédent de poids est porté par deux ressorts. La chaleur provenant du bain fondu est susceptible d'élever la température de la balance et des ressorts en cours de tirage, et donc de modifier le signal de pesée. Mais l'ensemble du dispositif est placé suffisamment haut pour que cette influence soit faible. En définitive, le cristal est pesé avec une précision de 0,03g.

La puissance délivrée à la spire doit également être mesurée avec précision. En effet, dans le système précédent, la régulation était effectuée sur la tension délivrée par le générateur. Or, l'intensité du réseau électrique général qui alimente ce générateur varie suivant la demande en électricité des autres appareils électriques au cours de la journée. Le système mis au point par Paul-Henri Haumesser mesure directement l'intensité et la tension délivrée à la spire et les modifie par déplacement d'un curseur sur les bobines du transformateur. Tout ceci est pris en charge par un automate, qui ajuste la valeur du produit de la tension par l'intensité à la valeur de la consigne de puissance. Le générateur est un générateur à lampe Celes d'une puissance de 12kW. La calibration par l'automate des signaux de tension et d'intensité permet en outre d'évaluer l'efficacité du couplage qui peut varier si le creuset est mal centré dans la spire ou bien s'il est usé.

La troisième amélioration notable apportée à la machine de tirage concerne le moteur de translation, qui permet un tirage lent et régulier de la tige. En effet, toute variation de la vitesse de tirage est susceptible de générer des défauts au sein du cristal. La solution trouvée consiste à utiliser un moteur de rotation pas à pas. Il s'agit ici d'un moteur bipolaire 8 fils Sonceboz 6500-20, piloté par une carte micropas MI 452. Les 200 pas physiques peuvent être ou non découpés en 64 micropas chacun, suivant que l'on désire une translation lente (de 0,25 à 72 mm/h), ou bien une vitesse de positionnement rapide au début et à la fin du tirage.

c –Montage

Le creuset utilisé pour contenir le bain doit à la fois posséder un point de fusion plus élevé que le cristal, être inerte chimiquement vis-à-vis du matériau et réaliser le couplage avec la spire inductrice. L'iridium satisfait tous ces critères puisque c'est un métal noble, et qu'il possède un point

de fusion élevée (2446°C [3]). Cependant, à haute température, l'iridium s'oxyde très facilement. Il faudra donc travailler dans une enceinte sous atmosphère inerte (azote ou argon) pour préserver ce creuset extrêmement coûteux (environ 50 000F pour un creuset de 50 mm de diamètre et 50 mm de hauteur). De petits éclats d'iridium se mélangent au bain et se déposent sur le cristal, dont la surface prend alors un aspect pailleté. Ces éclats sont très facilement identifiables au microscope grâce à leur forme triangulaire.

Sur une plaque de zircone (voir Figure II- 1) est positionné un tube constitué de quartz à l'extérieur, de zircone à l'intérieur et dont l'interstice est comblé par de la laine de verre. Le tout est centré par rapport à la spire. Le fond est rempli de poudre de zircone, et le creuset est placé dessus, bien au centre du tube de façon à obtenir un couplage optimal. De la poudre de zircone est alors versée de façon à combler l'espace entre le creuset et le tube. Une plaque de zircone est déposée sur le tube. Elle est munie d'une ouverture permettant le passage de la broche et du cristal à naître. Tout ce montage à base de matériaux réfractaires vise à isoler thermiquement le creuset de l'extérieur. Ainsi les pertes calorifiques sont minimisées et meilleure est la réponse du milieu à une variation de puissance.

d –Déroulement d'un tirage

Le matériau de départ est une poudre comprimée à l'aide d'une presse isostatique et frittée selon le profil de température typique décrit au chapitre I. Le solide de départ est donc constitué du composé déjà chimiquement formé. L'étape de frittage ne permet cependant pas une bonne densification, et le matériau est relativement poreux.

Chaque tirage comporte sept étapes :

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

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

monte autour du germe par capillarité et forme un ménisque. Le germe crée un point froid sur lequel il y aura la cristallisation.

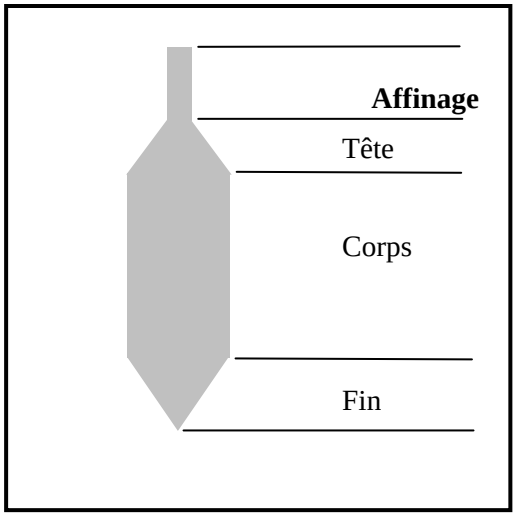


Figure II- 2 : forme du cristal générée suivant les différentes étapes de sa formation

- Affinage : l'affinage consiste à faire croître un cristal cylindrique de diamètre inférieur ou égal à celui du germe, de façon à éliminer les germes parasites qui peuvent apparaître lors de la mise en contact avec le bain liquide (voir Figure II- 2).

- Tête : cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre nominal. On obtient un tronçon conique.

- Corps : le diamètre est maintenu constant durant toute cette phase de croissance de façon à obtenir un cylindre duquel seront extraits les morceaux utiles.

- Pied : cette étape est le pendant de la tête. Le diamètre du cristal est progressivement réduit de façon à minimiser la zone de contact entre le liquide et le cristal lors du décrochage. En effet, au moment où le contact entre le cristal et le bain est rompu, le cristal subit un choc thermique d'autant plus important que la taille de l'interface est grande. Eventuellement, il peut y avoir un décrochage au cours de cette phase.

- Décrochage : si le décrochage n'a pas naturellement eu lieu pendant la formation du pied, l'opérateur augmente manuellement la vitesse de translation jusqu'à rupture du contact entre cristal et bain. Ensuite, une rampe de refroidissement d'une journée permet à l'ensemble du système de regagner doucement la température ambiante.

2. – Paramètres de la croissance

a –Paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage Czochralski

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

Les paramètres liés au matériau : ce sont la **densité du liquide** et **du solide** et l'intensité de la **force de capillarité**. Les densités du liquide et du solide permettent de calculer à tout instant quel est le niveau du bain liquide et d'en déduire la longueur du cristal extrait. La force de capillarité intervient dans la pesée du cristal. En effet, la valeur lue sur la balance est la somme du poids total de l'ensemble en rotation et de la force de capillarité qu'exerce le bain sur la partie du cristal située à l'interface triple. Il est possible de démontrer que cette force est proportionnelle à la circonférence de l'interface[1]. La force de capillarité varie donc avec le diamètre du cristal. Elle demeure constante durant l'affinage et le corps mais varie au cours de la croissance de la tête et du pied. Il faut donc en tenir compte sous peine de sous-estimer la prise de poids de la tête et de surestimer celle du pied. Or, la force de capillarité dépend également du matériau considéré. Une bonne évaluation de cette force consiste à la mesurer lors de la mise en contact du germe avec le bain, connaissant la circonférence du germe.

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

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

où V_r et V_c sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation, ρ_s et ρ_l sont les densités du matériau à l'état solide et liquide respectivement, r est le rayon du cristal en cours de croissance et R_c est le rayon du creuset d'iridium. L'accroissement théorique de poids pendant une période Δt dépend de cette vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide.

Paramètres géométriques : ce sont toutes les dimensions géométriques qui permettent de définir la forme du cristal généré. L'expérimentateur les fixe en fonction du volume de cristal utile dont il

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

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

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

Les paramètres de régulation : la régulation consiste à faire coïncider la prise de poids ΔP pendant un intervalle de temps Δt et une consigne ΔP_C en agissant sur la puissance de chauffe du générateur. Le régulateur est de type proportionnel – intégral (PI). C'est-à-dire qu'il comporte une partie proportionnelle à l'écart entre consigne et valeur réelle de prise de poids et une partie intégrale. La variation de puissance à imposer au générateur est la résultante de ces deux contributions. Les paramètres de la régulation sont les valeurs des grandeurs P et I pour chaque phase de croissance.

b –Autre paramètre : la vitesse de rotation

Un dernier paramètre n'intervient pas dans la régulation mais influence fortement la qualité du cristal à venir : il s'agit de la vitesse de rotation du cristal.

Imposer une vitesse de rotation permet de générer une symétrie cylindrique ou pseudo-cylindrique, nous en reparlerons à propos du YCOB.

Par ailleurs, une bonne distribution des éléments constitutifs du cristal nécessite un apport de matière constant sur toute l'interface triple. Ceci est particulièrement important quand on souhaite élaborer un cristal dopé avec un profil de concentration constant. La situation idéale à cet égard serait de former une interface plane. Or, un régime permanent diffusif entraîne une surface inférieure concave. Au contraire un régime convectif (laminaire ou turbulent) suscité par la rotation du cristal favorise une interface convexe. En jouant sur la vitesse de rotation, il est donc possible de générer la forme

d'interface que l'on désire. En pratique, il apparaît que lorsque l'interface triple est plane, elle est souvent instable [4]. La vitesse de rotation est donc imposée de façon à former une interface convexe. Dans ce cas, des bulles de vapeur sont susceptibles d'être piégées au centre du cristal, alors qu'elles sont éjectées à la périphérie du cristal dans le cas d'une interface concave [5].

C. – Cristallogenèse de YCOB : Yb

1. – Conditions d'élaboration

L'élaboration de cristaux de YCOB par tirage Czochralski est déjà bien maîtrisée au laboratoire. Même si le matériau semble ne pas posséder une fusion congruente, sa croissance à partir de l'état fondu est aisée. Nous allons ici nous intéresser à l'incorporation d'ytterbium dans YCOB avec des concentrations qui peuvent varier du simple dopage jusqu'à une substitution de l'yttrium à hauteur de 35%.

Les cristaux de GdCOB et de YCOB dopés ou non, sont faciles à élaborer par la méthode de tirage Czochralski en utilisant un germe orienté suivant l'axe b. C'est l'orientation que nous avons conservée pour tous les germes utilisés au cours de nos tirages. Ces germes sont des cristaux de YCOB blanc, c'est-à-dire non dopé.

Les paramètres utilisés pour la croissance des cristaux de YCOB dopés à l'ytterbium sont donnés dans le Tableau II- 1.

Tableau II- 1 : paramètres de croissance des cristaux de YCOB : Yb

Densité du solide	Densité du liquide	Vitesse de cristallisation	Diamètre du creuset	Vitesse de rotation	Diamètre affinage	Demi-angle tête	Diamètre corps	Demi-angle fin
3,26-3,50	3,00	2 mm/h	50 mm	25 tour/min	5 mm	18°	20 mm	75°

La densité du liquide est évaluée approximativement au cours du remplissage du creuset. La densité du solide varie suivant la concentration en ytterbium. La vitesse de tirage est ajustée de façon à avoir toujours une vitesse constante de cristallisation de 2 mm/h. Le demi-angle de tête est petit, de sorte que la tête est très allongée. Une telle forme laisse peu de chance à de nouvelles germinations périphériques de voir le jour. La tête fait partie de la zone utile de laquelle nous pourrons extraire des morceaux à tailler. Le diamètre du corps est moyen par comparaison avec le diamètre du creuset. Le demi-angle de fin est élevé. Il permet de diminuer le diamètre du cristal le plus rapidement possible sans risquer un décrochage brutal.

Une fois décrochés de la broche, les cristaux ainsi élaborés sont recuits dans un four haute température afin de relaxer les contraintes internes. Sans ce nouveau traitement thermique, schématisé sur la Figure II- 3, les chocs lors de la découpe, du polissage ou de la simple manipulation

des cristaux occasionnent un relâchement brutal des contraintes avec création de défauts et de fissures.

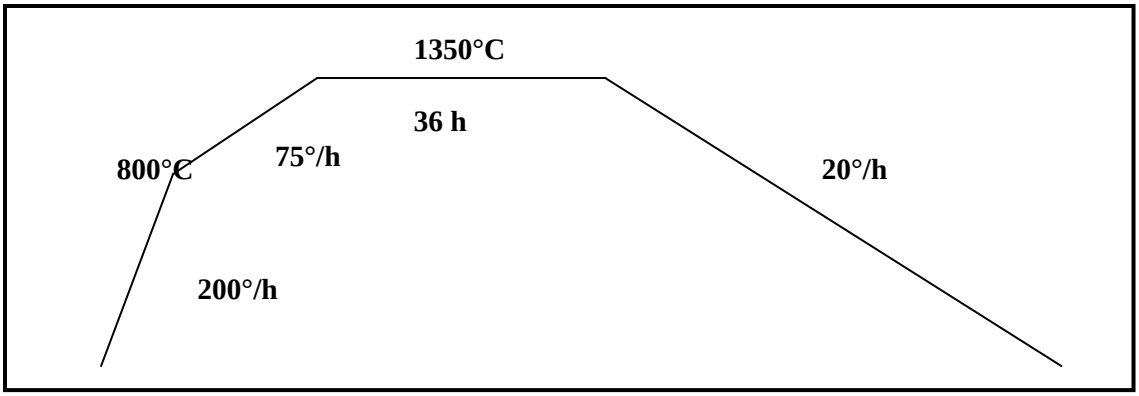


Figure II- 3: traitement thermique de recuit des cristaux

2. – Résultats

Tous les cristaux de type RCOB élaborés par la technique Czochralski ont une forme caractéristique qui s'écarte de la symétrie de révolution. En effet les parties qui devraient être cylindriques, comme le corps, sont en réalité tronquées et des facettes apparaissent, générant un faciès prismatique. Dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance le cristal a une forme de losange. Ces facettes naturelles peuvent servir de points de repère lorsque l'on cherche à orienter les cristaux, car elles correspondent à des plans denses perpendiculairement auxquels la croissance est lente. Dans le cas des matériaux de type RCOB, ces plans sont $(20\bar{1})$ et (202) [6].

De manière générale, la régulation est suffisamment bonne pour que le diamètre du corps soit quasiment constant. Lors des premiers essais de tirage Czochralski, ce n'était pas le cas. A chaque accroissement du diamètre il y avait dépôt sur toute la circonférence de polycristaux opaques et oranges. Ces mêmes cristaux se retrouvent dans le bain solidifié après utilisation. La diffraction des rayons X a montré qu'il s'agissait de cristaux de Y_2O_3. Ils apparaissent également lors de la croissance de YCOB blanc. Ce phénomène rappelle, sans les résoudre, les questions soulevées au chapitre I, relatives à la congruence de la fusion du YCOB.

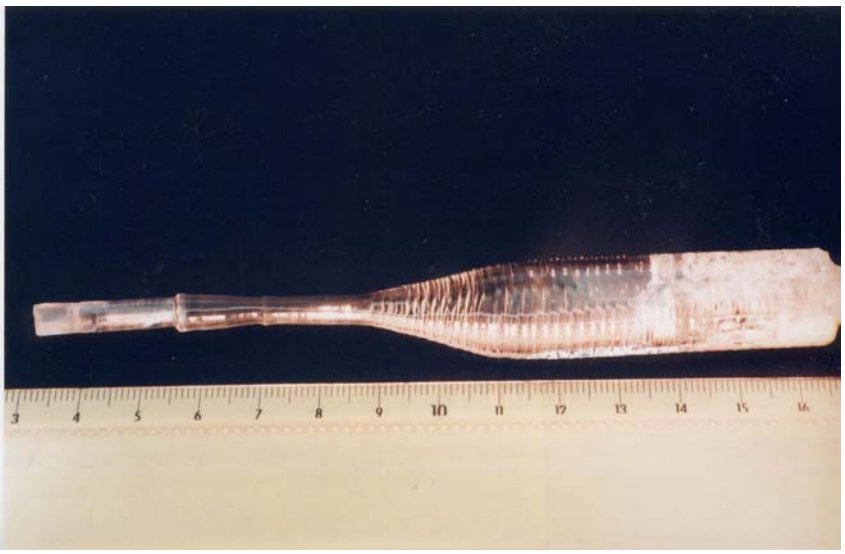
Comme attendu (voir paragraphe A.2.b), des nappes de bulles sont localisées dans certaines parties du cristal près de l'axe de rotation, c'est-à-dire au cœur du cristal. Ceci est dû à la forme convexe de l'interface triple.

a –Analyse des cristaux obtenus et profil de concentration

Les photos des cristaux obtenus sont données sur la Figure II- 4.

a)

b)



c)

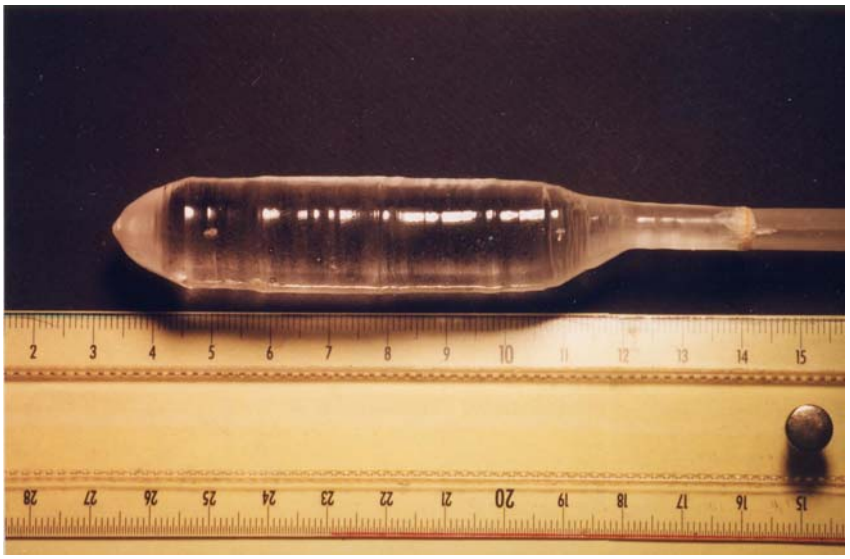


Figure II- 4: photo des cristaux élaborés par la technique Czochralski

a) YCOB : Yb (0,5%) b) YCOB : Yb (15%) et c) YCOB : Yb (35%)

Lorsqu'une impureté est présente dans une zone liquide, elle peut se retrouver après solidification dans la partie solide avec une concentration différente. Le rapport entre la concentration dans les phases solide et liquide en équilibre est donné par k, le coefficient de ségrégation. Pour des concentrations faibles, liquidus et solidus peuvent être assimilés à des droites si bien que le coefficient k est constant. Dans le cas d'un tirage à partir de l'état fondu, on montre facilement que la concentration du solide formé à l'instant t est proportionnelle à l'expression (en négligeant la variation de volume lors de la solidification):

$$C_S = C_L \cdot k \cdot (1-x)^{k-1} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

où C_S et C_L sont les concentrations en impureté dans les phases solide et liquide respectivement à l'instant t et x est la fraction solidifiée de liquide initial à l'instant t.

Si k est égal à 1, la concentration dans le solide est uniforme et égale à celle du liquide dans tout le cristal. C'est évidemment la situation idéale dans notre cas. Industriellement, c'est également très intéressant, car le bain conserve une concentration constante et peut être réutilisé pour des tirages successifs. Si k est supérieur à 1, le solide sera riche en impuretés en début de tirage, puis s'appauvrira progressivement. Si k est inférieur à 1, c'est le contraire. Sur la Figure II- 5 sont représentés différents profils de concentration le long du cristal.

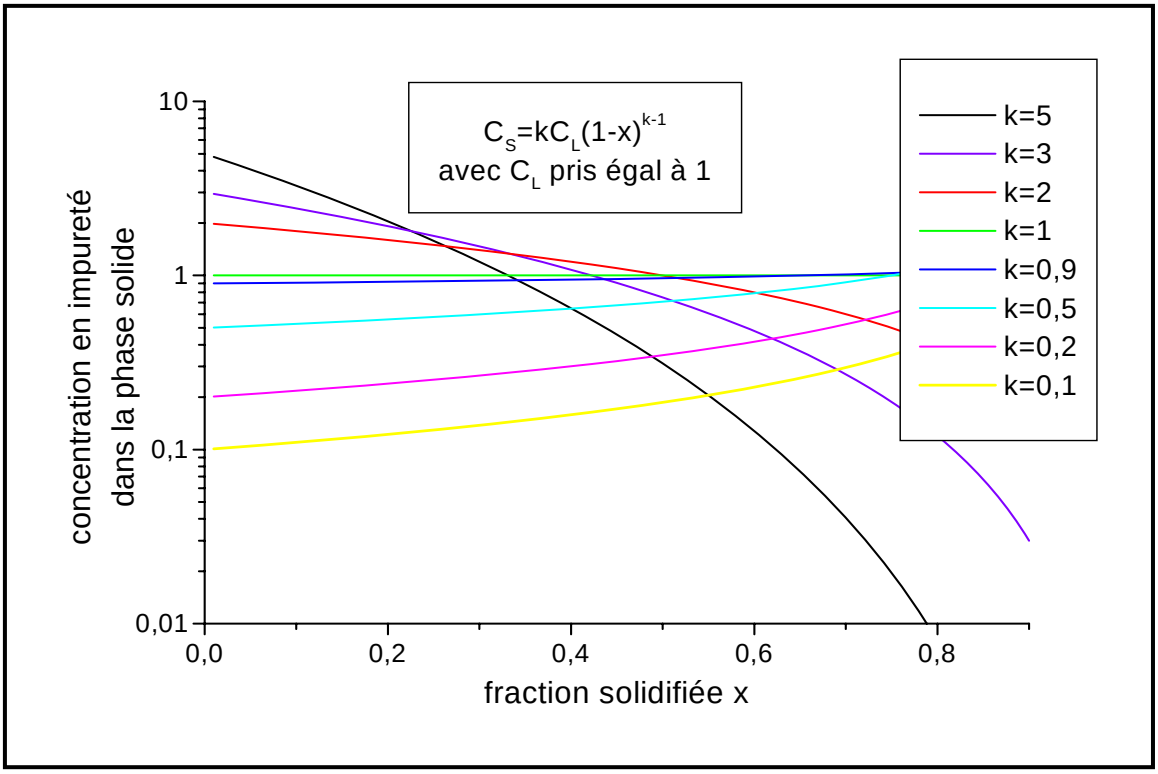


Figure II- 5 : profil théorique de concentration en impureté dans le solide pour différentes valeurs de coefficient de ségrégation k

A l'inverse, l'affinité sélective d'une impureté pour une phase liquide et solide constitue un moyen de purification : c'est le principe de la méthode industrielle de purification par fusion de zone du silicium et du germanium. Dans ce cas, plus le coefficient de ségrégation est diffère de l'unité et plus le procédé est efficace, puisqu'il s'agit de se débarrasser de l'impureté.

Le dosage par la méthode ICP, décrite au chapitre I, permet de mesurer la concentration des différents éléments constitutifs (sauf l'oxygène) sur une très petite quantité de produit (300 mg). Des prélèvements sont donc effectués sur les cristaux élaborés par la technique Czochralski en début, milieu et fin de cristal. Les résultats sont reportés dans le Tableau II- 2.

Tableau II- 2 : concentrations en Ytterbium des cristaux de YCOB : Yb (%)

Concentration initiale	Concentration en tête de tirage	Concentration au milieu du corps	Concentration en pied de tirage	Erreur de mesure
15%	14,3	14,0	14,5	0,6
35%	33,9	33,3	34,1	1,4

Les concentrations dans la phase solide semblent légèrement inférieures à la concentration initiale du bain. Comme la fraction de liquide initial solidifié est comprise entre 0,3 et 0,4 à la fin du tirage Czochralski, une concentration dans la phase solide plus petite que la concentration théorique correspond à un coefficient de ségrégation inférieur à 1. Il est cependant très proche de l'unité, puisque les oscillations de concentration en cours de tirage restent comprises dans la marge d'erreur de la mesure. Ce résultat est peu surprenant puisque yttrium et ytterbium ont, outre des propriétés chimiques voisines, des rayons ioniques très proches (0,900 Å pour l'yttrium et 0,868 Å pour l'ytterbium en coordinence 6).

Les affinités de l'yttrium et de l'ytterbium pour la phase RCOB sont donc comparables, si bien que le cristal formé par tirage a la même composition que le bain liquide avec lequel il est en contact. Ce comportement du YCOB : Yb constitue un atout majeur de ce matériau. Les cristaux formés ont même composition que le bain, qui est donc réutilisable pour des tirages ultérieurs.

3. – Qualité optique des cristaux

A l'œil nu, si l'on écarte les parties contenant les nappes de bulle, les cristaux de YCOB : Yb élaborés par la technique Czochralski semblent optiquement sans défaut. Cependant les applications optiques de ces cristaux sont sensibles à des inclusions de petites taille ou bien à des variations locales d'indices qui demeurent invisibles à l'œil nu. Nous utilisons ici deux méthodes pour traquer ces imperfections, au cas où elles seraient présentes dans notre matériau.

a –Image en lumière polarisée

Nous avons vu au chapitre I que pour toute direction de propagation k il existe deux lignes neutres dans le plan perpendiculaire à k, suivant lesquelles une onde plane monochromatique polarisée linéairement peut se propager. Si l'on place un cristal entre polariseur et analyseur croisés, la direction de propagation est alors la normale à ces deux lames optiques, et il y a extinction chaque fois que analyseur et polariseur sont respectivement parallèle et perpendiculaire à une des deux lignes neutres. Ceci est toujours vrai, sauf dans le cas particulier où la direction de propagation est confondue avec un axe optique. Alors le cristal se comporte de façon isotrope et aucune extinction ne peut avoir lieu. En position d'extinction, un cristal sans défaut devient noir uniformément, il disparaît. Par contre si le cristal contient des inclusions ou des bulles, celles-ci font contraste avec le cristal éteint et apparaissent de façon brillante. Ce dispositif simple permet de visualiser des défauts invisibles à l'œil nu.

En remplaçant dans le système précédent la source d'éclairage blanche par une lampe à vapeur de mercure, source multiraies, on obtient des phénomènes d'interférence extrêmement sensibles aux variations locales d'indice. Les irisations visualisées rendent comptent des inhomogénéités d'indice dans le cristal.

Figure II-6 sont reproduites trois photos de cristaux issus du même tirage Czochralski. Il s'agit d'un cristal de YCOB : Yb dopé à hauteur de 15%. Des cristaux ont été taillés et polis perpendiculairement aux trois axes cristallophysiques X, Y et Z, la direction de croissance étant confondue avec l'axe Y (soit l'axe b cristallographique). Des inhomogénéités d'indice sont visibles sur les cristaux normaux à Y et Z. Elles sont clairement liées aux conditions de croissance du cristal. Sur les photos a) et b) une zone elliptique au cœur du cristal se détache fortement du pourtour, qui est lui-même scindé en deux parties égales par une ligne droite. Sur la photo c) on retrouve la trace de la différence d'indice entre le cœur et le pourtour. Par ailleurs, des lignes rectilignes partant du cœur et montant vers la périphérie du cristal délimitent l'interface triple convexe sur laquelle la croissance a eu lieu pendant le tirage. En dehors de cette zone de cœur, l'indice semble constant. Toujours dans le plan de la direction de croissance mais perpendiculairement à l'axe X, le cristal de la photo d) est cette fois-ci homogène. Il est à noter que, dans ce cas, la coupe a été réalisée en dehors de la zone de cœur. Il est donc possible, en choisissant judicieusement la zone du cristal à exploiter, d'extraire une lame homogène en indice. Ces photos indiquent également dans quelle zone du cristal il est préférable de focaliser le faisceau de pompe pour éviter des variations d'indices au cours des tests laser.

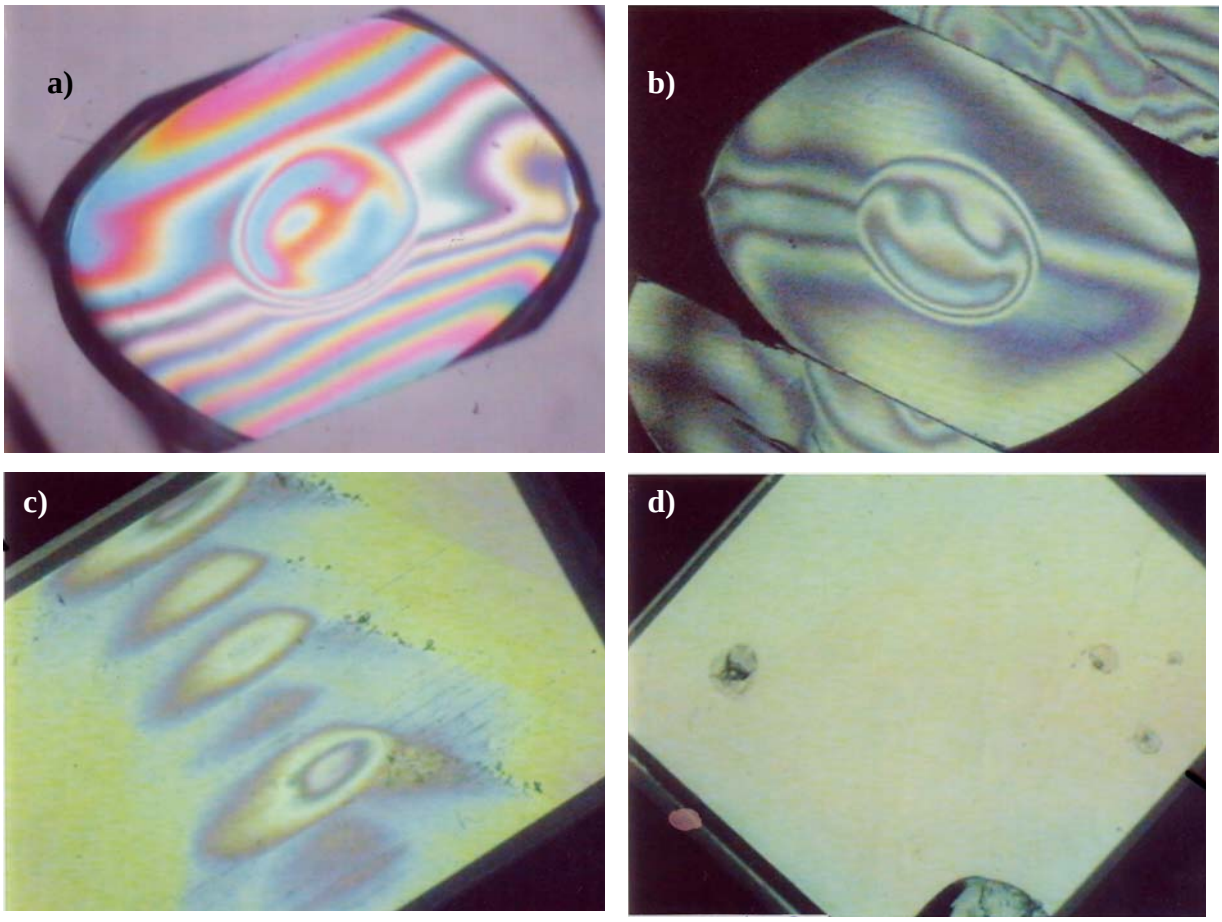


Figure II- 6 : photo des cristaux de YCOB : Yb 15% obtenues en lumière polarisée a) cristal poli perpendiculairement à Y éclairé en lumière blanche b) cristal taillé perpendiculairement à Y éclairé par une lampe à vapeur de mercure c) cristal taillé perpendiculairement à Z éclairé par une lampe à vapeur de mercure d) cristal taillé perpendiculairement à X éclairé par une lampe à vapeur de mercure

b –Distorsion du front d'onde

Les fronts d'onde sont les surfaces d'égale phase. En lumière monochromatique parallèle, ils sont mis en évidence grâce aux phénomènes d'interférence produits par une différence de chemin optique.

Dans un premier temps, la planéité des faces est observée en faisant interférer les rayons réfléchis par la face supérieure du cristal et les rayons réfléchis par la face inférieure. La différence de marche est alors reliée à l'épaisseur de cristal traversée deux fois par le deuxième rayon. Les images produites en Figure II- 7 montrent des franges parallèles fortement déformées au voisinage de la périphérie. La planéité est donc mauvaise dans toute la région située à moins de 0,5-1 mm du bord de l'échantillon. En revanche dans toute la partie centrale, la planéité est bonne puisqu'elle est évaluée à environ $\lambda/4$.

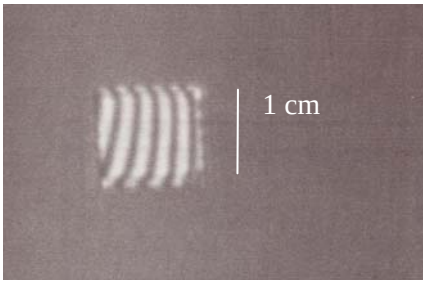


Figure II- 7 : visualisation de la planéité d'un échantillon de YCOB : Yb (35%) taillé perpendiculairement à Y

Dans un deuxième temps, les fronts d'onde à proprement parler sont visualisés.

La méthode consiste à utiliser un Zygo, c'est à dire un interféromètre à deux ondes, dont le plan de référence peut être translaté de quelques fractions de λ de manière contrôlée. La source est un laser de grande longueur de cohérence. Les franges d'interférence sont visualisées par une caméra vidéo et numérisées. Un logiciel permet alors de calculer la phase en chaque point. Puis, un deuxième programme effectue la soustraction des aberrations, comme le tilt, c'est à dire le basculement global de la surface étudiée ou bien le focus, c'est à dire le défaut de mise au point.

La forme des fronts d'onde rend compte des inhomogénéités de chemin optique à travers un échantillon taillé sous forme de lame à faces parallèles, mais également du défaut de parallélisme de cette lame. La différence maximale de chemin optique entre le point le plus en avance et le point le plus en retard de la surface d'onde est mesurée : c'est la distorsion du front d'onde (voir Figure II- 8). Pour les deux échantillons testés les résultats sont λ/2,6 et λ/2. Cette déformation du front d'onde a deux origines, le défaut de planéité et les inhomogénéités d'indice. Or les franges sont peu déformées et régulières, sauf près des bords. Cela indique que les cristaux sont optiquement assez homogènes.

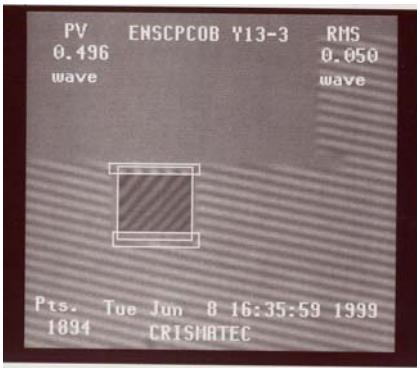


Figure II- 8 : visualisation de la déformation du front d'onde sur un échantillon de YCOB : Yb (35%)

4. – Analyse de la composition par microsonde

Nous avons constaté sur certains cristaux des variations d'indice. Nous avons alors délimité, sur chacun de ces échantillons, des zones homogènes en indices, sur lesquelles le faisceau de pompe devra être focalisé lors des tests laser ultérieurs. Un deuxième phénomène pourrait également faire varier le rendement laser suivant la localisation du faisceau de pompe dans le cristal. En effet, nous

avons mesuré la concentration globale des cristaux et trouvé qu'elle correspond approximativement à la concentration théorique. Cependant, la teneur en ytterbium est tellement élevée qu'il est possible de trouver dans le cristal des fluctuations locales et importantes de concentration. En modifiant la concentration en ytterbium, les sections efficaces d'absorption et d'émission, et par conséquent toutes les caractéristiques de fonctionnement du laser, en seraient affectées. Pour statuer sur la présence de ces phénomènes, il faut utiliser une méthode de mesure quasiponctuelle de la concentration en ytterbium. La taille du domaine sondé par cette méthode devra être petite devant la taille du faisceau de pompe des tests laser. Nous considérons ici classiquement que la taille du faisceau laser de pompe lorsqu'il est focalisé dans une cavité comme celle décrite au chapitre III est de l'ordre de 50µm.

La méthode employée est la microsonde électronique de Castaing. On envoie un faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier de 5 à 30kV sur l'échantillon à analyser. Les électrons ionisent des électrons de cœur des atomes de l'échantillon, ce qui a pour conséquence l'émission d'un rayonnement X caractéristique des atomes constituant l'échantillon au point d'impact du faisceau. Typiquement, le volume concerné par ce type d'analyse est de l'ordre du micromètre cube. Ce rayonnement X est ensuite détecté et analysé pour déterminer la nature et la composition des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse quantitative requiert des étalons de composition connue et nécessite ensuite un calcul de correction pour tenir compte des effets de numéro atomique Z (ralentissement des électrons par la matière), d'absorption des photons X émis A et de fluorescence F (excitation des atomes de l'échantillon par le rayonnement X caractéristique émis). Cette correction dite classiquement correction ZAF et plusieurs modèles ont été proposés . Celui utilisé dans nos analyses est le modèle PAP [7].

Lorsque l'échantillon est un isolant électrique, il est nécessaire de le recouvrir d'une couche conductrice pour évacuer les charges accumulées en surface. Pour cela, on dépose selon les cas une couche de carbone, d'or ou d'un autre métal. De même, dans certains cas où l'échantillon est sensible aux dégâts d'irradiation, il est nécessaire de défocaliser le faisceau d'électrons. Dans notre cas, nous avons recouvert les échantillons d'une couche de carbone de 10 nm d'épaisseur et la taille du faisceau était de 10µm. Les analyses ont été effectuées au groupe des Laboratoires de Vitry-Thiais (CNRS) dans le Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares sur un appareil CAMECA SX100 par Eric Leroy que nous tenons à remercier.

Les conditions d'analyse étaient les suivantes :

Tableau II- 3 : conditions d'analyse microsonde d'un cristal de YCOB : Yb (35%)

Elément	Tension d'accélération (kV)	Courant (nA)	Témoin
Ca	15	10	$CaCO_3$
Y	15	10	Y_2O_3
O	15	10	Y_2O_3
Yb	25	10	$Yb_3Ga_5O_{12}$

On peut remarquer que l'analyse de l'ytterbium a été faite à une tension d'accélération différente des autres éléments, ceci à cause d'une énergie d'excitation très différente (8,94 keV).

L'analyse est effectuée sur le cristal de YCOB : Yb (35%) étudié au paragraphe précédent. L'échantillon est enrobé dans une résine, poli et recouvert d'un film de carbone. Il présente une surface carrée. L'analyse est effectuée en série sur les deux diagonales du carré avec un pas de 23,0 et 20,6 µm. Les résultats sont présentés sur la Figure II- 9.

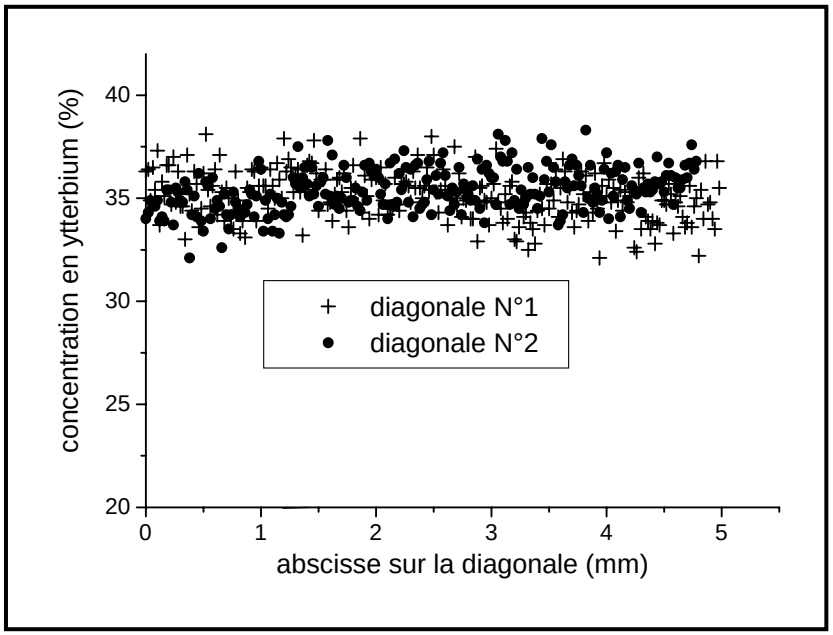


Figure II- 9 : concentration en ytterbium dans un cristal de YCOB : Yb (35%) de forme carrée taillé perpendiculairement à Y, suivant les deux diagonales du carré

L'erreur de la mesure du taux d'ytterbium est de 1,2 %, les oscillations de concentrations le long des diagonales sont donc significatives puisqu'elles dépassent 3% de part et d'autre de la valeur moyenne 35%. Cependant la concentration que voit le faisceau de pompe est une moyenne, sur la section du faisceau, de la concentration en ytterbium. Plutôt que la concentration mesurée par la

microsonde, nous avons reporté sur la Figure II- 10 la moyenne de la concentration en ytterbium sur 50µm (diamètre du faisceau de pompe).

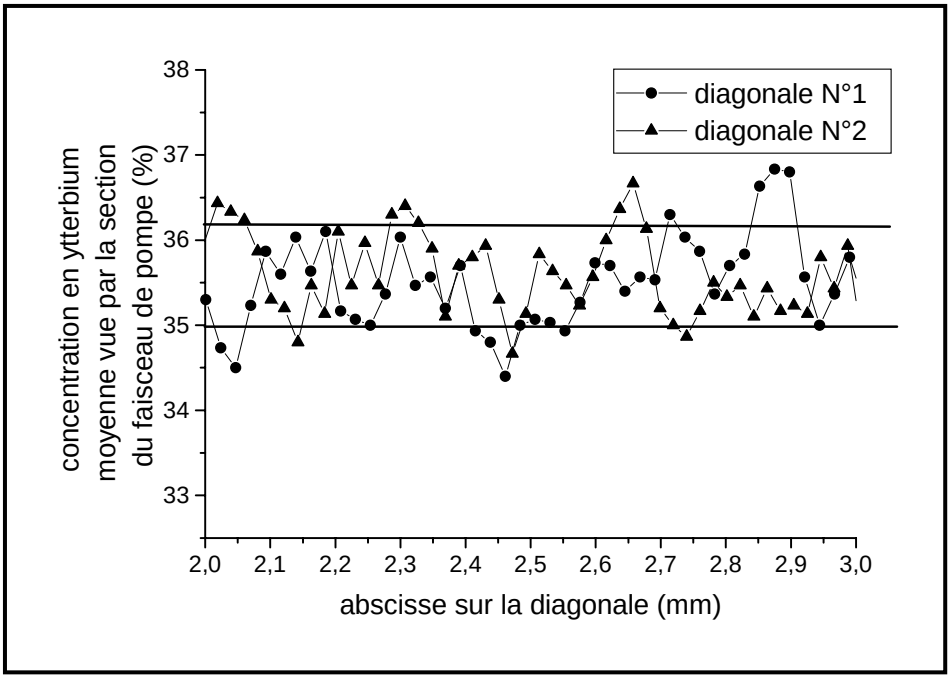


Figure II- 10 : moyenne sur une longueur de 50µm de la concentration en ytterbium le long des deux diagonales de l'échantillon carré de YCOB : Yb (35%)

Il y a effectivement encore des oscillations de concentrations supérieures à l'erreur de mesure. Cependant ces oscillations n'excèdent pas 2% de part et d'autre de la valeur moyenne 35%. Ceci ne devrait pas perturber notablement le fonctionnement laser du cristal suivant la position du spot, sauf peut-être lorsque la puissance de pompe est proche de la puissance seuil.

D. – Elaboration de cristaux de LaCOB : Yb et de LaCOB : Sr

1. – Elaboration de LaCOB : Yb

Comme les essais de tirage de cristaux de LaCOB pur sont restés infructueux, nous avons décidé de substituer une partie du lanthane par de l'ytterbium. Au chapitre I, nous avons retenu 50% comme valeur limite. Pour avoir un effet notable sur la cristallogénèse, la substitution se doit d'être importante, et nous souhaitons par ailleurs former une phase majoritaire en lanthane. Nous avons donc retenu 30% comme valeur théorique de la teneur en ytterbium du cristal à élaborer.

a –Conditions de tirage et cristal obtenu

Choix du germe cristallin

Nous ne possédons pas de germe de LaCOB. Or, il est préférable d'initier la croissance cristalline sur un morceau de cristal qui possède la structure désirée. Nous pouvons utiliser à ce titre un germe de YCOB ou de GdCOB. Les températures de fusion de ces deux composés (respectivement de 1490°C et de 1480°C) sont supérieures à celle du LaCOB (1410°C). Le germe ne risque donc pas de fondre et de rompre le contact avec le bain liquide. Le GdCOB a une température de fusion plus proche de celle du LaCOB, il est donc plus adapté que le YCOB. Par ailleurs ses paramètres de maille sont intermédiaires entre ceux du YCOB et du LaCOB. C'est donc un germe de GdCOB orienté suivant l'axe Y qui est choisi pour le tirage Czochralski.

Conditions de tirage

La densité de la phase solide est évaluée à 3,66 et celle de la phase liquide à 3,5. Les conditions de tirage sont choisies identiques à celles du YCOB : Yb. En particulier la vitesse de cristallisation est maintenue à 2 mm/h.

Résultat

A cause de la différence entre les points de fusion du germe et de la phase à élaborer, l'étape d'affinage est délicate. Le premier essai a été réalisé avec une température de bain initiale trop basse. La cristallisation a démarré brutalement sur un diamètre plus élevé que celui du germe. On dit que la tête est plate. Le cristal résultant est extrêmement fracturé, polycristallin, opaque et noir. Cette couleur a souvent été constatée lors de la croissance de cristaux à base de lanthane. L'analyse aux rayons X, montre que la phase formée est bien du LaCOB. Aucune phase parasite n'est par ailleurs détectée. Au cours du deuxième essai, un soin particulier est apporté à fixer judicieusement la température du bain. Elle est réglée de telle sorte que le diamètre d'affinage soit le même que celui

du germe. Puis seuls la tête et ensuite le pied sont formés. Nous n'avons pas tenté de faire croître de corps cristallin, de façon à réduire la durée des opérations. Le cristal obtenu est monocristallin sur toute la durée de l'affinage et présente le même aspect que le cristal précédent (voir Figure II- 11). La diffraction des rayons X révèle qu'il s'agit bien du premier cristal de LaCOB : Yb.

Figure II- 11 : photo du cristal de LaCOB : Yb obtenu lors du deuxième essai

b –Coefficient de ségrégation

Des prélèvement sont effectués en début milieu et fin de tirage sur le premier cristal et près de l'affinage sur le deuxième. Les concentrations résultantes en ytterbium sont données dans le Tableau II- 4.

Tableau II- 4 : résultats des analyses ICP sur les cristaux de LaCOB : Yb

Source du prélèvement	Concentration en ytterbium (%)	Erreur
Cristal 1 : début	41,8	1,7
Cristal 1 : milieu	40,6	1,6
Cristal 1 : fin	34,0	1,4
Cristal 2 : début	45,9	1,8

Il est étonnant de constater la différence de concentration entre le cristal N°1 et le cristal n°2. La concentration initiale du bain N°2 n'est pas connue avec précision puisque le bain N°1 a été réutilisé avec un complément de charge pour former le bain N°2. Cependant, le bain N°1 s'est appauvri en ytterbium au cours du premier tirage, il devrait donc conduire à un cristal N°2 moins riche en ytterbium que le premier. Or, c'est le contraire qui s'est produit. Nous n'avons pas d'explication de ce phénomène. Peut-être une erreur de pesée a-t-elle conduit à une concentration de départ différente

dans les deux cas. Il aurait fallu effectuer la même analyse sur les deux bains. Malheureusement, ceux-ci avaient été dissous quand le résultat des analyses a été connu. Les calculs fournissent bien entendu des coefficients de ségrégation différents pour les deux cristaux : 1,4 pour le cristal N°1 et 1,5 pour le cristal N°2. Comme l'éventualité d'une erreur de pesée n'est pas à écarter, ces coefficients ne sont pas très fiables. Si l'on fait l'hypothèse qu'une telle erreur ne s'est produite qu'une seule fois, il apparaît que le coefficient de ségrégation est nettement supérieur à l'unité. **L'ytterbium a une affinité supérieure au lanthane pour la phase RCOB, et il facilite sa croissance.**

Parallèlement à ce travail une autre équipe de chercheurs [8] a fait croître des cristaux de LaCOB pur par tirage Czochralski. Ils confirment que ce matériau possède une fusion congruente. Ils insistent sur les précautions à prendre pour précisément orienter le germe. La direction du germe, axe de croissance du LaCOB, est comme dans notre cas l'axe Y. Par ailleurs les conditions de tirage employées sont légèrement différentes, la vitesse de rotation est de 20 tours par minute et surtout la vitesse de tirage, 1 mm/h, est plus faible que celle que nous avons employée.

c –Orientation du cristal

Une tranche monocristalline est extraite du cristal. Le cylindre obtenu est placé sous analyseur et polariseur croisés. Deux parties se distinguent alors nettement. Elles possèdent des orientations différentes et s'éteignent chacune à son tour lorsque l'on tourne le cristal comme le montre la Figure II- 12. L'échantillon est donc maclé.

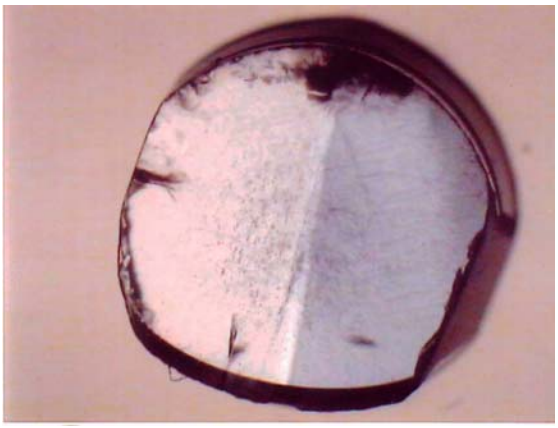


Figure II- 12: photo de la tranche monocristalline de LaCOB normale à l'axe de croissance

Pour déterminer l'orientation du plan de macle, le cylindre est scindé en deux suivant ce plan, comme le montre le schéma de la Figure II- 13. La zone proche du plan de macle est fortement perturbée. Elle est éliminée lors de la découpe.

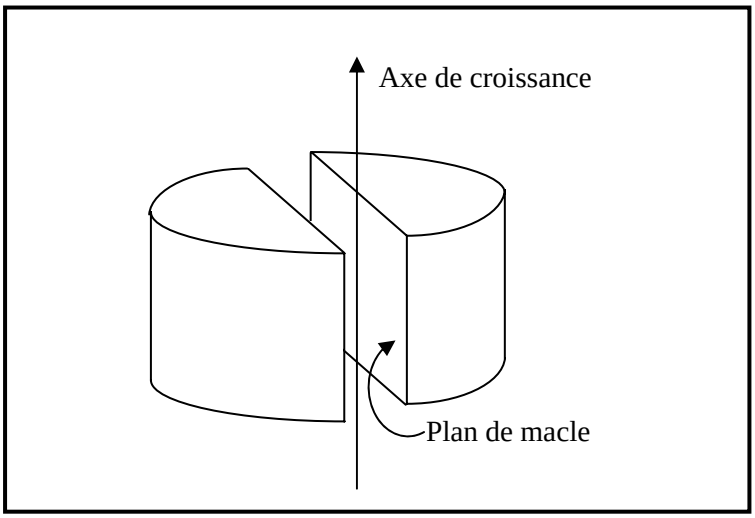


Figure II- 13 : schéma de découpe de la tranche monocristalline issue de la zone d'affinage du LaCOB: Yb

Deux échantillons cristallins de LaCOB : Yb sont donc disponibles sous la forme de demi - cylindres. Un diagramme de rayon X, réalisé en réflexion sur le plan de macle du premier échantillon, semble indiquer qu'il s'agit du plan normal à l'axe Y, c'est-à-dire normal à l'axe cristallographique b qui est le plan miroir de la structure cristallographique. Un tel plan de macle a déjà été constaté dans un cristal de GdCOB [9]. La direction de croissance est donc dans ce cas perpendiculaire à la direction de croissance habituelle b. L'orientation du cristal formé est perpendiculaire à l'orientation du germe. Par ailleurs une lame est découpée dans le deuxième échantillon, perpendiculairement à Y. Un cliché de Lauë sur cette lame révèle alors que l'axe de croissance forme avec l'axe Z un angle de 52° 30'[1].
Nous avons tenté de déterminer si cette direction de croissance, choisie par le cristal de LaCOB : Yb, malgré la direction imposée a priori par le germe, correspond à un axe simple du réseau direct ou bien à la normale à un plan dense d'indices simples dans le réseau réciproque. Dans le réseau direct, la direction de l'axe de croissance correspond à la direction [105], direction non simple. Dans le réseau réciproque cette direction correspond à la normale à la famille de plans (203). L'axe de croissance spontané du LaCOB n'a donc pas d'indice simple. Cette étude ne permet pas de fournir de conclusion claire sur un axe de croissance à favoriser pour la cristallogénèse du LaCOB : Yb.

d –Qualité cristalline

La lame monocristalline extraite du tirage Czochralski est transparente à l'œil nu. Au microscope optique en revanche, apparaissent des inclusions de couleur sombre (voir Figure II- 14).

[1] Toutes les découpes, les clichés et les photos des cristaux en lumière polarisée ont été réalisés par Madame Lenain du laboratoire d'optique cristalline de Paris VI . Nous tenons vivement à la remercier ici pour sa compétence et son application.

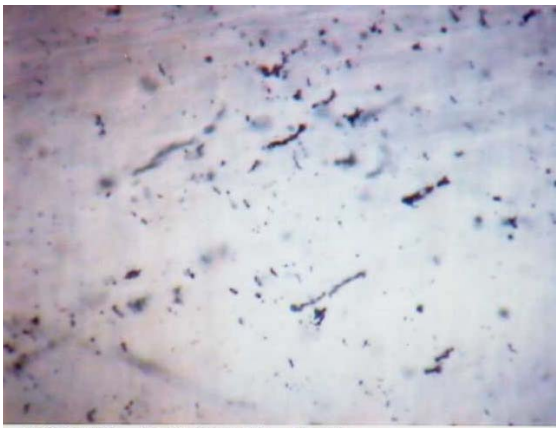


Figure II- 14 : photo au microscope de la lame cristalline de LaCOB normale à Y (grossissement ×50)

Sous lumière parallèle multiraies, produite par une lampe à mercure, entre analyseurs et polariseurs croisés, de nombreuses irisations sont observées (voir Figure II-15). Elles traduisent des variations d'indice brusques et irrégulières liées à la présence de fortes contraintes au cours de la croissance.

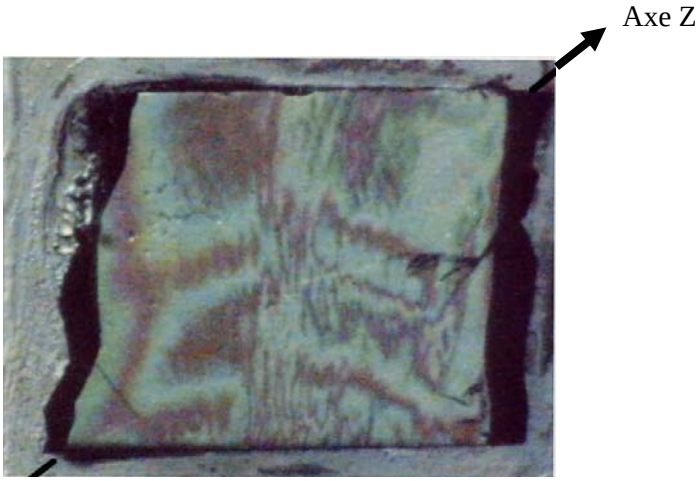


Figure II- 15 : photo des interférences obtenues sur la lame de LaCOB : Yb normale à Y

De façon générale la qualité cristalline est médiocre. Les conditions de croissance ne semblent pas adaptées, en particulier une modification de la direction de croissance permettrait sans doute une croissance plus régulière et moins perturbée. Il faut également étudier de plus près la nature des inclusions et les mesures à prendre afin de les éliminer.

e –Affinement structural

Pour préciser le type d'environnement de l'ytterbium, nous cherchons à déterminer les positions des atomes dans la maille. En particulier, il est intéressant de savoir si les ions ytterbium se substituent au lanthane seulement ou bien également au calcium et, dans ce cas, quel est le site du calcium qui est le plus favorable à la substitution.

L'affinement structural a été conduit sur un échantillon d'environ 0,5 mm^3, extrait du monocristal obtenu par tirage Czochralski, les intensités diffractées ont été mesurées au moyen d'un

diffractomètre Nonius CAD 4, à température ambiante. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau II- 5.

Tableau II- 5 : Conditions et résultats de l'affinement structural du LnCOB

Paramètres cristallins	
composition **$Ca_4LnO(BO_3)_3$**	avec Ln = 0.6 La + 0.4 Yb
groupe d'espace	Cm Z = 2 unités formulaires
paramètres cristallins	**a**(Å) = 8.097 (1) **b**(Å) = 16.017 (2) **c**(Å) = 3.569 (1) β(°) = 101.33 (1)
Acquisition	sur diffractomètre 4 cercles Nonius CAD4
longueur d'onde	λ = 0,71069 (K_α Mo)
température	ambiante
taille du cristal	1 x 0.5 x 0.7 mm
balayage	ω/2θ
limite des indices h, k, l	-14<h<14, 0<k<28, -6<l<6
domaine de sin θ/λ exploré	0.13<sinθ/λ<0.95
facteurs de température	anisotropes pour les cations lourds Ln et Ca
pas de correction de d'absorption	
Résultats	
nombre de réflexions significatives	1445
	1368 conservées (F(hkl)> Fmax/10
facteur d'accord R	**0,033**
R pondéré	**0.039**
Extinction secondaire	0,8 10^{-5}

Les mesures ont été faites sur un demi - espace réciproque, en raison du caractère acentrique de la structure (groupe d'espace Cm). Les paramètres de la maille monoclinique ont été affinés à partir de 20 réflexions. En partant des paramètres atomiques du GdCOB [10], nous avons affiné les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique (facteurs anisotropes pour les cations Ln^{3+} et Ca^{2+}), puis les taux d'occupation des sites théoriquement occupés par l'ion lanthanide Ln (position de wyckoff 2a) et par les ions calcium Ca1 et Ca2 (positions de type 4b).

Les paramètres atomiques, au terme de l'affinement, sont donnés dans le Tableau II- 6 et les distances interatomiques qui en découlent, dans le Tableau II- 7.

L'affinement des taux d'occupation pour ce cristal, de composition théorique $La_{0.6}Yb_{0.4}Ca_4B_3O_{10}$, est fondé sur la seule hypothèse que tout le lanthane (0.6) est sur le site 2a. Il conduit à la répartition suivante :

Sur le site Ln (2a) : 0,6 La +0,14 Ca +0,26 Yb - (multiplicité 2)

Sur le site Ca1 (4b) : 0,0La+0,93 Ca +0,07 Yb - (multiplicité 4)

Soit au total : 1,2La+(0,274+3,726)Ca +(0,526+0,274) Yb - dans une maille élémentaire

Tableau II- 6 : positions et facteurs d'agitation thermiques (groupe d'espace Cm)

	X		Y		Z		B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ln	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0,6	25	6	128	0	14	0
Ca1	0,1442	(1)	0,3865	(1)	0,3283	(2)	0,5	21	5	111	-1	8	0
Ca2	0,2643	(1)	0,1803	(1)	0,6531	(3)	0,8	28	11	121	-1	18	-4
O1	0,8229	(10)	0	(0)	0,4109	(22)	1,19	(0,09)					
O2	0,4652	(5)	-0,0747	(3)	0,7457	(12)	0,88	(0,05)					
O3	0,7956	(6)	0,1717	(3)	-0,1175	(14)	1,20	(0,06)					
O4	0,0885	(6)	0,1452	(3)	0,0748	(13)	0,98	(0,05)					
O5	0,9680	(6)	0,2701	(3)	0,2689	(14)	1,15	(0,06)					
O6	0,2088	(10)	0	(0)	0,6002	(23)	1,37	(0,10)					
B1	0,3807	(10)	0	(0)	0,6963	(22)	0,88	(0,08)					
B2	0,9517	(7)	0,1948	(4)	0,0758	(16)	1,02	(0,06)					

Le principal commentaire qu'appellent ces résultats est le caractère multisites de l'ytterbium qui se répartit sur le site du lanthane et sur le site Ca1. On peut corréler cela au désordre relatif des oxygènes liés à l'ion Ln^{3+} : selon que ces ions « voient » un Yb^{3+} ou un La^{3+}, de rayons ioniques bien différents, leur position sera légèrement différente, car les distances entre les ions sont les suivantes : La-O = 2,412 Å, Yb–O = 2,248 Å [11]. On peut aussi imaginer que l'ion Ln^{3+} n'occupe pas exactement la même position, selon que c'est un ion La^{3+} ou Yb^{3+}. D'où la relative erreur sur les positions et sur les distances qui en découlent.

Ces résultats sont à confirmer par des études de spectroscopie optique.

Tableau II- 7 : distances interatomiques, obtenues avec les paramètres de maille a=8,0970, b=16,0170, c=3.5690 et β=-0.19651100

atomes	Distance (Å)
Ln O1	2,2435 (0,0129)
Ln O1	2,3005 (0,0105)
Ln O6	2,4171 (0,0131)
Ln O4	2,4333 (0,0064)
Ln O4	2,4333 (0,0064)
Ln O6	2,4541 (0,0107)
Ln O3	3,1953 (0,0066)
Ln O3	3,1953 (0,0066)
CA1 O1	2,3059 (0,0075)
CA1 O3	2,3092 (0,0066)
CA1 O5	2,3326 (0,0069)
CA1 O2	2,3566 (0,0072)
CA1 O2	2,3719 (0,0060)
CA1 O3	2,3814 (0,0078)
CA2 O2	2,3256 (0,0066)
CA2 O4	2,3340 (0,0063)
CA2 O4	2,3349 (0,0074)
CA2 O5	2,4737 (0,0080)
CA2 O3	2,5035 (0,0066)
CA2 O5	2,5997 (0,0067)
CA2 O5	2,8999 (0,0068)
CA2 O6	2,9234 (0,0024)
B1 O6	1,3663 (0,0161)
B1 O2	1,3722 (0,0083)
B1 O2	1,3722 (0,0083)
B2 O4	1,3629 (0,0109)
B2 O3	1,3669 (0,0104)
B2 O5	1,3817 (0,0102)

f –Fenêtre de transparence

Pour d'éventuelles applications comme cristal non linéaire, il faut déterminer la fenêtre de transparence du LaCOB : Yb (voir Figure II- 16). Hormis la zone d'absorption de l'ytterbium autour

de 1µm, la plage de transparence s'étend de 268 nm à 2400 nm. La longueur d'onde du front d'absorption dans l'ultra-violet est supérieure à celle de YCOB et de GdCOB (aux alentours de 220 nm). Mais l'absorption du gadolinium restreint, pour le GdCOB, la zone utile qui commence à 320 nm seulement. La limite inférieure de la fenêtre de transparence du LaCOB : Yb est donc comprise entre celle du YCOB et celle du GdCOB.

La fenêtre de transparence du LaCOB pur est sans doute différente de celle du LaCOB : Yb. En effet, W. K. Jang et al. [12] ont mis en évidence dans le YCOB un déplacement du front d'onde vers le rouge lorsque l'on augmente le taux de substitution de l'yttrium par l'ytterbium. Ils expliquent ce phénomène par l'augmentation du caractère covalent de la liaison R-O-B (où R=Y ou Yb) par passage de l'yttrium à l'ytterbium, et par la délocalisation des électrons π des groupements BO_3 qui en résulte. L'ion Yb^{3+}, ainsi que tout autre ion lanthanide à degré d'oxydation multiple, (comme les ions Ce^{3+} et Pr^{3+}) serait, d'après les auteurs, susceptible de produire cet effet lorsqu'il se substitue à un ion lanthanide de degré d'oxydation fixe égal à III. Dans ce cas, le front d'onde du composé substitué LaCOB : Yb serait déplacé vers le rouge par rapport au front d'onde du composé pur LaCOB.

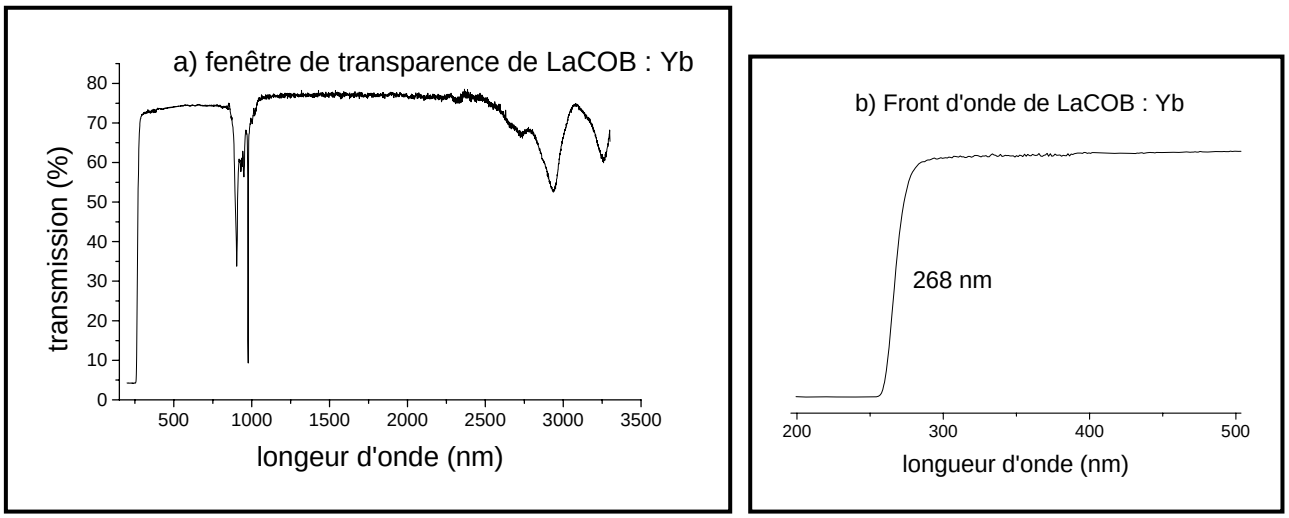


Figure II- 16: spectre de transmission du LaCOB : Yb

2. – Elaboration de LaCOB : Sr

La fusion du composé LaCOB : Sr demeure congruente jusqu'à une teneur de 40% en Sr d'après l'étude décrite au chapitre I. Nous choisissons d'élaborer des cristaux de LaCOB : Sr (température de fusion voisine de 1430°C) par la méthode Czochralski avec un taux de substitution de 30%. La composition du matériau fritté introduit dans le creuset, est donc : $Ca_{2,8}Sr_{1,2}La(BO_3)_3O$. Comme pour la croissance de LaCOB : Yb, un germe de GdCOB est utilisé. Les densités des phases solide et liquide sont évaluées respectivement à 3,77 et 3,5.

A la fin du remplissage à chaud du creuset, une peau sombre est visible à la surface du bain. En chauffant, cette peau se réduit et disparaît, mais la température est alors telle que le germe immergé fond. Or le matériau, supposé à fusion congruente, était censé fondre à une température inférieure à celle du GdCOB. La peau formée doit donc être constituée d'une phase parasite à haut point de fusion. Le composé LaCOB : Sr ne fond pas de façon de congruente quand le taux de substitution est supérieur ou égal à 30%.

Parallèlement à notre travail, la croissance cristalline du GdCOB, partiellement substitué par du strontium, a été étudiée par J. Liu et al. [13]. Ce dernier a alors établi que pour un taux de strontium de plus de 5%, de nombreuses inclusions de d'oxyde de strontium SrO sont présentes dans le cristal et en détériorent fortement la qualité. Il est très probable que de telles inclusions apparaissent également dans le LaCOB et empêchent la croissance du cristal. La teneur en strontium que nous avons utilisée semble beaucoup trop élevée pour espérer obtenir des cristaux de bonne qualité par la méthode Czochralski.

E. – Génération de second harmonique dans la famille YCOB-YbCOB

Nous cherchons ici à comparer l'aptitude au doublage de fréquence des cristaux de YCOB dopés à l'ytterbium par rapport aux échantillons de référence YCOB et GdCOB purs.

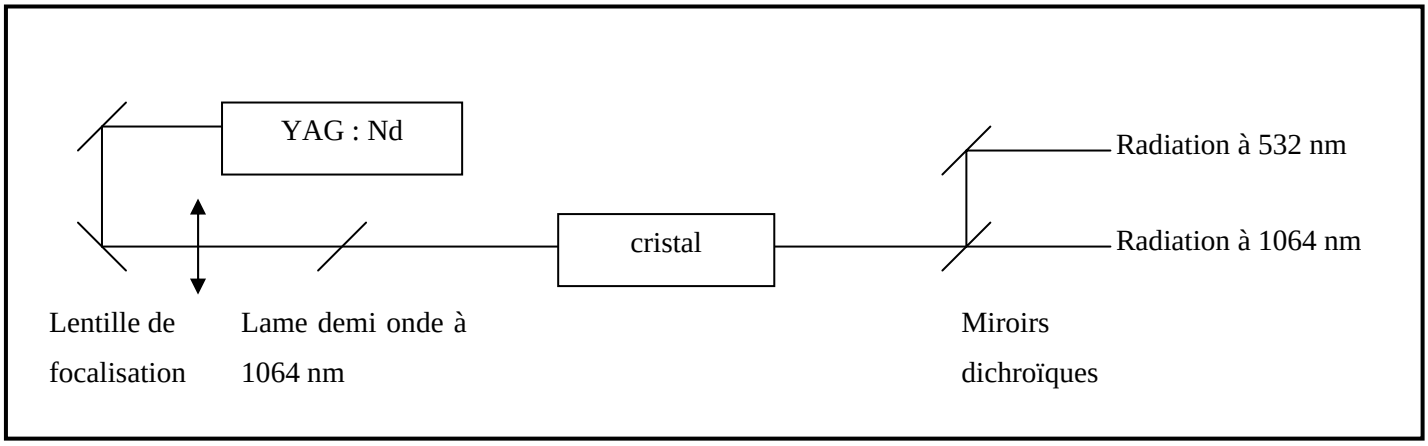
1. – Principe de l'évaluation

Dans les monocristaux issus des tirages Czochralski, ont été taillés des parallélépipèdes monocristallins de 15mm de longueur environ et orientés suivant une direction d'accord de phase. La direction choisie est celle de l'accord de phase en type I dans le plan XZ. Pour le GdCOB et pour le YCOB, cette direction donne de meilleurs résultats que celle contenue dans le plan YZ.

Le principe de la mesure consiste à envoyer une radiation laser polarisée de longueur d'onde 1064 nm et à recueillir derrière le cristal la radiation fondamentale à 1064 nm et la radiation de fréquence doublée à 532 nm.

Chaque cristal est placé dans un faisceau de profil gaussien émis par un laser YAG : Nd impulsionnel de chez BMI, focalisé grâce à une lentille de grande focale (2m). La durée des impulsions est de 7 ns, la cadence de 10 Hz et l'énergie maximale est de 470 mJ à 1064 nm. Le montage est schématisé sur la Figure II- 17.

Figure II- 17: schéma du montage pour mesure du rendement de conversion



Une lame demi-onde adaptée à la longueur d'onde 1064 nm, permet d'assurer la polarisation rectiligne du rayonnement. Le cristal est fixé sur une tourelle goniométrique graduée qui donne lecture des graduations sur un cercle de 360° avec une précision de l'ordre de la minute. La tourelle est également réglable en hauteur et en inclinaison de façon à aligner exactement le faisceau selon la direction d'accord de phase maximal. Le jeu de miroirs dichroïques permet de séparer, avec des pertes négligeables, la radiation à 1064 nm de celle à 532 nm. Un détecteur IR et visible Coherent LMP5, adapté à la gamme 0,19 – 20 µm, mesure alors l'énergie émise.

Chaque cristal est d'abord positionné de façon à recevoir le faisceau perpendiculairement à sa face d'entrée par autocollimation. Puis l'accord de phase maximal est cherché en tournant le cristal sur la tourelle goniométrique. L'angle dont il a fallu le tourner est alors mesuré. Cet angle interne d'écart à la normale du cristal est généralement petit, puisque le cristal est taillé normalement à l'angle d'accord de phase.

Pour les cristaux traités anti-reflets, les seules pertes par réflexion sont en sortie sur la face interne du cristal à 532 nm. L'onde incidente fondamentale à 1064 nm est polarisée suivant Y, et l'onde harmonique à 532 nm est polarisée perpendiculairement à Y avec la même direction de propagation dans le plan XZ. La direction de polarisation de l'onde harmonique est notée AP dans la suite du paragraphe. Les pertes à l'interface cristal/air s'écrivent :

$$R=\left(\frac{n_1\cos\theta_1-n_2\cos\theta_2}{n_1\cos\theta_1+n_2\cos\theta_2}\right)^2 \qquad \textbf{Eq. 3}$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les indices du cristal et de l'air à 532 nm suivant la polarisation AP, θ_1 et θ_2 sont respectivement les angles que forment le faisceau incident et le faisceau émergeant avec la face de sortie du cristal.
En position d'accord de phase de type I dans le plan XZ par définition :

$$n_Y(1064nm)=n_{AP}(532nm) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

où n_Y est l'indice suivant la polarisation Y et n_{AP} est l'indice suivant la polarisation AP. Donc n_1 est égal à l'indice suivant la polarisation Y à 1064 nm à savoir 1,705 pour le GdCOB et 1,698 pour le YCOB. Les pertes par réflexion aux petits angles sont donc de 6,8% pour le GdCOB et de 6,7% pour le YCOB.

Si les cristaux n'ont pas subi de traitement anti-reflets, il faut également tenir compte des pertes par réflexion sur la face d'entrée du cristal de la radiation à 1064 nm. En remarquant que l'équation 3 est invariante par permutation d'indice et grâce à l'équation 4, il est facile de voir que les pertes par réflexion sur la face d'entrée à 1064nm sont égales à celles sur la face de sortie à 532 nm, à savoir 6,7% pour le YCOB.

En première approximation, nous avons pris comme indices des cristaux de YCOB : Yb, les indices de YCOB pur.

Epuisement de la pompe

L'efficacité de conversion dépend fortement des conditions expérimentales, notamment des paramètres spatiaux du faisceau. Les échantillons, testés ici dans les mêmes conditions, peuvent être comparés seulement entre eux.

L'efficacité de conversion dépend également de la longueur du cristal doubleur [14]. Pour les longueurs faibles, la dépendance est monotone croissante : plus le faisceau traverse de matière, plus l'efficacité est grande. Au delà d'une longueur critique, se produit un phénomène appelé *épuisement de la pompe* (pump depletion en anglais). Suivant les caractéristiques du faisceau et l'orientation du cristal, le rendement de conversion peut atteindre une valeur maximale et saturer ou bien osciller, et atteindre périodiquement des valeurs nulles (voir Figure II- 18). Le cristal est positionné de telle sorte que le désaccord de phase soit le plus petit possible. Dans ce cas l'efficacité de conversion est une tangente hyperbolique (courbe a de la Figure II- 18). Lorsque la longueur du cristal atteint 1,5 fois la longueur critique, la valeur de l'efficacité de conversion est maximale et reste constante pour toute longueur de cristal supérieure.

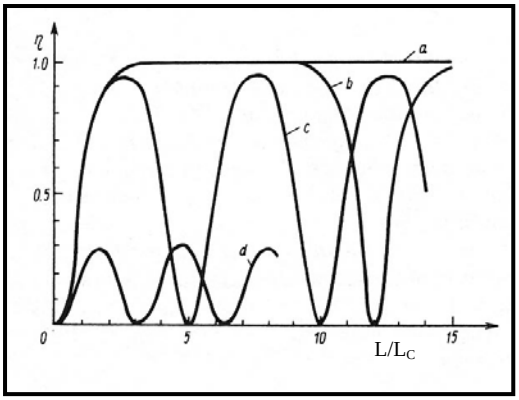


Figure II- 18 : efficacité de conversion en fonction de la longueur du cristal

Calculons de façon approchée la longueur critique. Celle-ci est donnée par la relation suivante [14] :

$$L_C = \frac{n\lambda}{8\pi^2 d_{eff}} \cdot \left(\frac{\pi w_0^2 n \tau}{752E} \right)^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

où E est l'énergie maximale de la radiation fondamentale (200mJ), τ est la durée du pulse (7ns), w_0 est le diamètre du faisceau (5 mm), d_{eff} est évalué à 1 pm/V, n est l'indice de réfraction (1,7) et λ est la longueur d'onde fondamentale (1064 nm).

La longueur critique est dans ce cas de 0,6 mm. Au-delà de 1,0 mm, l'efficacité de conversion ne dépend plus de la longueur du cristal.

Tous les échantillons utilisés ici ont des longueurs allant de 14,47 mm à 18,87 mm. Dans ce domaine de longueur et pour un désaccord de phase nul, l'efficacité de conversion est maximale et reste constante lorsque la longueur de cristal varie de quelques millimètres autour de la valeur moyenne.

2. – Résultats

Les cristaux utilisés et leurs caractéristiques sont donnés dans le Tableau II- 7.

Tableau II- 7 : cristaux utilisés pour la comparaison des efficacités de conversion (cristaux taillés et orientés dans le plan ZX en type I)

Numéro de l'échantillon	Composition	Longueur (mm)	Traitement anti-reflets	Angle interne de désorientation
1	GdCOB	17,50	Oui	2'56''
2	GdCOB	16,93	Oui	2'56'''
3	GdCOB	18,87	Oui	1° 8'
4	YCOB	15,36	Non	Non mesurée
5	YCOB : Yb (15%)	14,45	Non	57'38''
6	YCOB : Yb (35%)	14,48	Oui	1°34'

Sur la Figure II- 19 et la Figure II- 20 respectivement sont reportées les mesures d'énergie de l'onde harmonique et de rendement de conversion en fonction de l'énergie fondamentale à 1064 nm pour les différents échantillons analysés.

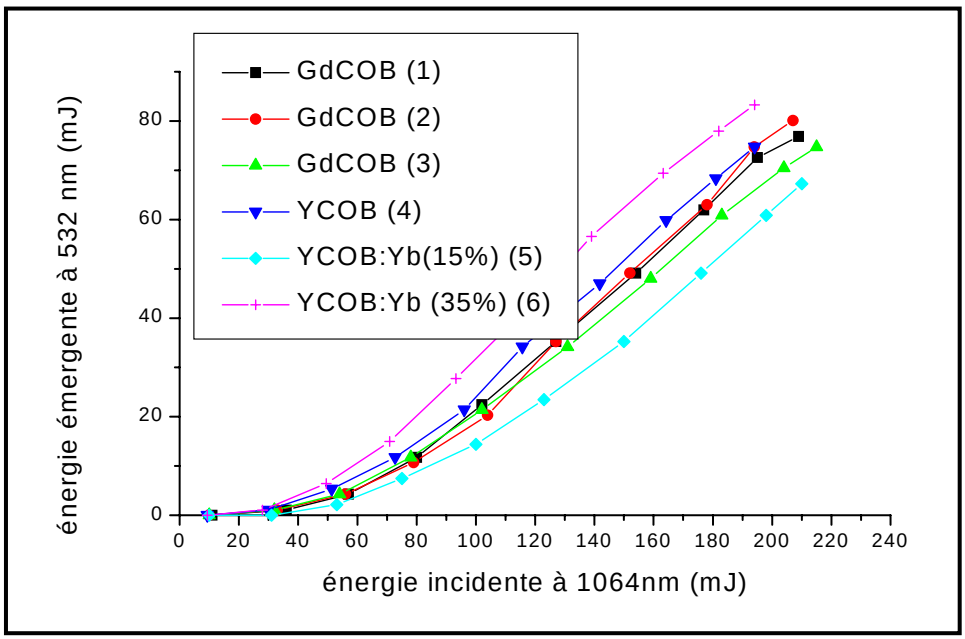


Figure II- 19 : énergie émergente à 532 nm, en fonction de l'énergie incidente de l'onde fondamentale à 1064 nm, pour différents cristaux en position d'accord de phase de type I dans le plan XZ

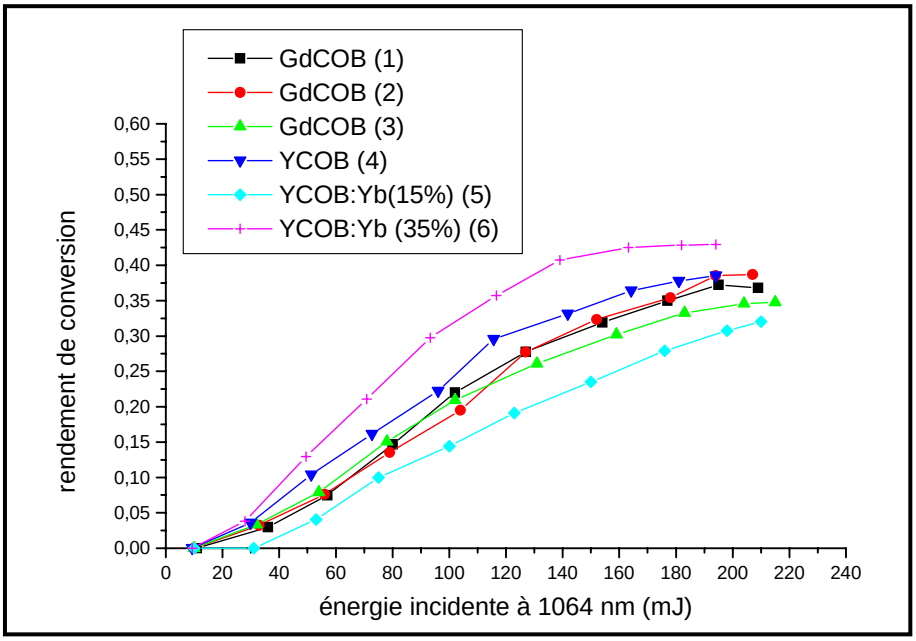


Figure II- 20 : rendement de conversion en fonction de l'énergie incidente de l'onde fondamentale à 1064 nm pour différents cristaux en position d'accord de phase de type I dans le plan XZ

Les trois cristaux de GdCOB donnent des résultats très proches. Le cristal N°3 est légèrement moins performant, sans doute à cause de la désorientation du cristal en position d'accord de phase par rapport à l'incidence normale. Ce résultat montre la fiabilité de la mesure.

La comparaison des cristaux de YCOB blanc et dopés, réserve en revanche une surprise. Le YCOB blanc est, comme attendu, plus efficace que le GdCOB. Le YCOB substitué à 35% en ytterbium donne de meilleurs résultats encore. Mais le cristal de concentration 15%, qui devrait en toute logique avoir des performances intermédiaires, est beaucoup moins bon que les cristaux de GdCOB. Nous n'expliquons pas ce phénomène, d'autant que la désorientation de ce cristal est faible et sa longueur très proche de celles des autres. Parallèlement à ce travail, W. K. Jang et al. [12] ont également étudié l'influence de la substitution de l'yttrium par l'ytterbium sur l'efficacité de conversion. En accord de phase de type I dans le plan XY, ils ont constaté une augmentation de l'efficacité de conversion de 10 à 15% en passant d'un cristal de YCOB non dopé à un cristal de YCOB : Yb (20%). Pour des concentrations en ytterbium plus grandes, l'efficacité reste constante. Dans la configuration d'accord de phase de type I dans le plan XZ - configuration que nous avons également utilisée dans ce travail – l'augmentation d'efficacité de conversion est notable entre 0 et 10% de concentration en ytterbium, puis reste modérée en passant à 20% et 44%. Les valeurs obtenues pour notre échantillon de concentration (15%) semblent donc erronées pour une raison non déterminée et sans doute liée à la qualité cristalline de cet échantillon en particulier. Les auteurs [12] attribuent l'augmentation d'efficacité de conversion à l'augmentation de la covalence de la liaison R-

O-B si l'on remplace l'yttrium par l'ytterbium. Cet accroissement de covalence serait à l'origine d'une plus grande délocalisation des électrons π conjugués des groupements BO_3. Une telle approche est bien connue dans le cas des matériaux organiques non linéaires, mais n'avaient jamais été appliquée auparavant aux matériaux inorganiques.

La substitution de l'ion yttrium par l'ion ytterbium apparaît comme un moyen d'augmenter les performances non linéaires des cristaux de YCOB. Néanmoins il faut avoir à l'esprit que pour de fortes teneurs en ytterbium dans ces matériaux, l'absorption résiduelle liée aux bandes d'absorption de l'ion Yb^{3+} pourrait être néfaste à leur utilisation pour la conversion de fréquence de laser de très forte énergie.

F. – Conclusion

La croissance cristalline de deux matériaux, le YCOB : Yb et le LaCOB : Yb a été étudiée dans ce chapitre. L'efficacité du doublage des cristaux non linéaire de YCOB : Yb a ensuite été évaluée.

Le remplacement de l'ion Y^{3+} par l'ion Yb^{3+} dans la matrice YCOB ne gêne pas la synthèse cristalline par la méthode de tirage Czochralski, au moins jusqu'à une substitution de 35%. Par ailleurs, la concentration en ytterbium est constante le long des cristaux ainsi élaborés et égale à la concentration initiale dans le bain fondu. Cette propriété est attribuée à la proximité des rayons ioniques des deux ions Y^{3+} et Yb^{3+}, ainsi qu'à la similitude de leurs propriétés chimiques en tant que terres rares. L'absence de ségrégation entre les ions Y^{3+} et Yb^{3+} dans le YbCOB est un atout, puisqu'elle facilite la croissance industrielle par tirage Czochralski. La qualité cristalline des cristaux ainsi élaborés a ensuite été évaluée par image en lumière polarisée et par distorsion du front d'onde. Il en ressort que des effets de cœur ainsi que les fluctuations thermiques lors de la croissance peuvent perturber l'homogénéité optique respectivement au centre et le long de la boule Czochralski. En découpant le cristal brut judicieusement, il est possible d'obtenir des cristaux homogènes optiquement. On s'aperçoit, dès lors, que la stabilité thermique au cours de la croissance cristalline est un paramètre très important si l'on souhaite disposer d'un volume utile important dans la boule Czochralski. Par ailleurs des fluctuations locales de concentrations en ions Yb^{3+} ont été mises en évidence par analyse microsonde sur le cristal possédant 35% d'ions Yb^{3+}. Lors des tests laser, seule compte la concentration moyenne en ions Yb^{3+} dans le volume de cristal interagissant avec le faisceau de pompe. Or cette concentration moyenne, vue par le faisceau de pompe, varie de 33,2 à 37,0% pour l'échantillon de concentration globale 35%. Il faut dons s'attendre à de petites variations de performances laser suivant la position de l'impact du faisceau de pompe sur le cristal.

Les cristaux de YCOB : Yb^{3+} ont ensuite été taillés, polis et orientés suivant la direction d'accord de phase de type I dans le plan XZ à 1064 nm. Le maximum du rendement de conversion, dans nos conditions expérimentales, passe alors de 38% à 43% en incorporant 35% d'ytterbium dans le YCOB. Le même résultat a été obtenu parallèlement par une autre équipe [8], qui a également mis en évidence un phénomène de saturation. A mesure que la concentration en ytterbium augmente, l'effet est de moins en moins important. L'ytterbium a donc pour effet d'augmenter les performances non linéaires du YCOB.

Des cristaux de LaCOB : Yb ont été obtenus pour la première fois, par tirage Czochralski. La concentration en ions ytterbium (environ 40%) dans le cristal est très supérieure à celle du bain de départ (30%). L'ytterbium a donc une affinité supérieure au lanthane pour la phase RCOB. De plus il semble faciliter sa croissance, puisqu'aucun cristal de LaCOB pur n'avait pu être élaboré au

laboratoire lors des essais antérieurs. Le cristal obtenu est divisé en deux parties maclées et leur axe de croissance, sans être une direction cristallographique simple, fait un angle de 90° avec l'axe b. Cet axe est à la fois l'axe de croissance usuel des cristaux de type RCOB et la direction du germe utilisé ici. Le cristal de LaCOB : Yb possède des inclusions de couleur sombre. L'indice de réfraction varie de façon brusque et irrégulière, traduisant la présence de fortes contraintes lors de la croissance. L'affinement structural mené à partir d'un petit éclat monocristallin montre que l'ion Yb^{3+} occupe à la fois le site du lanthane et l'un des sites du calcium, peut-être même les deux. Il en résulte également que les positions atomiques dans le LaCOB : Yb sont fortement perturbées par rapport à celles des cristaux de GdCOB et de YCOB, car les deux terres rares, La^{3+} et Yb^{3+}, coexistant dans la matrice ont des rayons ioniques très différents. Enfin, le front d'absorption du LaCOB : Yb dans l'ultra-violet est déplacé vers le rouge par rapport aux autres matrices connues GdCOB et YCOB. Mais il n'est pas possible d'évaluer la position du front d'onde de la matrice LaCOB non substituée, car l'ion ytterbium est susceptible de déplacer le front d'onde vers les grandes longueurs d'onde. Cependant, il est raisonnable de supposer que la fenêtre de transparence du LaCOB est plus grande que celle du GdCOB (à cause de l'absorption des ions Gd^{3+}dans l'ultraviolet) et inférieure à celle du YCOB.

Dans la suite de ce travail, les cristaux caractérisés dans ce chapitre sont utilisés afin d'évaluer leurs propriétés laser.

Bibliographie du chapitre II

[1] D. J. T. Hurle
Crystal pulling from the melt
Springer Verlag (1993)

[2] P. H. Haumesser
Elaboration par croissance Czochralski caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2000)

[3] D. R. Lide
Handbook of chemistry and physics 78th edition 1997-1998
CRC press (1998)

[4] S. Brown, A. Marshall, P. Hirst
The growth of single crystals of lead molybdate by the Czochralski technique
Materials Science and Engineering A173 (1993) 23

[5] S. Miyazawa
Fluid-flow effect on gas-bubble entrapement in Czochralski-grown oxyde crystals
Journal of crystal growth 49 (1980) 515

[6] L. Shah, Q. Ye, J. M. Eichenholz, D.A. Hammons, M. Richardson, B. H. T. Chai, R. E. Peale
Laser tunability in Yb^{3+} : $YCa_4O(BO_3)_3$ {Yb:YCOB}
Optics communications 167 (1999) 149-153

[7] J. L. Pouchou, F. Pichoir
A new model for quantitative X-Ray microanalysis Part I and II
Rech. Aerosp. 3 (1984) 13 and Rech. Aerosp. 5 (1984) 349

[8] J. J. Adams, C. A. Ebbers, K. I. Scaffers, S. A. Payne
Non linear optical properties of $LaCa_4O(BO_3)_3$
Optics Letters 26-4 (2001) 217-219

[9] Z. Shujun, Z. Jiguo, C. Zhenxiang, Z. Guangyong, H. Jianru, C. Huanchu
Studies on the growth and defects of $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystals
Journal of crystal growth 203 (1999) 168-172

[10] A. B. Ilyukhin, B. F. Dzhurinskii
Crystal structures of binary oxoborates $LnCa_4O(BO_3)_3$ (Ln=Gd, Tb, and Lu) and $Eu_2CaO(BO_3)_2$
Russian Journal of Inorganic Chemistry 38 – 6 (1993) 847-850

[11] R. D. Shannon, C. T. Prewitt
Acta. Cryst. B25 (1969) 925 and (1970) 1046

[12] W. K. Jang, Q. Ye, D. Hammons, J. Eichenholz, J. Lim, M. Richardson, B. H. T. Chai, E. W. Van Strylan
Improved second harmonic generation by selective Yb ion doping in a new nonlinear optical crystal $YCa_4O(BO_3)_3$
IEEE Journal of Quantum Electronics 35-12 (1999) 1826-1833

[13] J. Liu, Z. Wang, S. Zhang, J. Wang, H. Chen, Z. Shao, M. Jiang

Second-harmonic generation of 1.06 µm Sr doped $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystal
Optics Communications 195 (2001) 267-271

[14] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan
Handbook of nonlinear optical crystals
Springer series in optical sciences Vol. 64, 2nd edition

Chapitre III :
Propriétés spectroscopiques de l'ytterbium dans les matrices YCOB et LaCOB

A. – Introduction 101

B. – Généralités 102

1. – Structure électronique des ions lanthanides 102

2. – Dispositifs expérimentaux utilisés 105

a – Spectroscopie d'absorption 105

b – Spectroscopie de fluorescence 105

c – Spectroscopie optique à basse température 106

d – Déclin de la fluorescence 106

C. – Schémas des niveaux d'énergie de l'ytterbium dans les matrices YCOB et LaCOB 107

1. – Généralités sur l'ytterbium, les transitions vibroniques et les couplages électron-phonon 107

2. – Spectres d'absorption et d'émission à basse température et spectroscopie Raman 108

a – Effets de concentration 108

b – Eclatement du multiplet $^2F_{5/2}$: superposition des spectres d'absorption et Raman 109

c – Eclatement du multiplet $^2F_{7/2}$: spectres de fluorescence 112

3. – Conclusion 116

4. – Etude à basse température de la raie fondamentale multisites 117

5. – Conclusion 120

D. – Sections efficaces d'absorption et temps de vie de l'état excité 121

1. – Section efficace d'absorption 121

2. – Temps de vie radiatif calculé 123

3. – Temps de vie expérimental 124

E. – Emission stimulée 128

F. – Paramètres laser 132

1. – Principe de fonctionnement d'un laser et paramètres pertinents 132

a – Fonctionnement d'un laser quasi trois niveaux 132

b – Fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité 135

c – Section efficace de gain 136

d – Intensité de saturation de pompage 137

e – Intensité minimale d'obtention de l'effet laser 138

f – Efficacité quantique 138

2. – Paramètres laser du YCOB : Yb et comparaison avec les matrices usuelles _____ 139

3. – Conclusion _____ 143

G. – Propriétés laser de l'Ytterbium 144

1. – Tests laser pour l'émission à 1µm _____ 144

a – Dispositif utilisé _____ 144

b – Absorption réelle des cristaux _____ 146

c – Résultats des tests laser du YCOB : Yb _____ 147

d – Résultats des tests laser du LaCOB : Yb _____ 151

2. – Autodoublage de fréquence dans le YCOB : Yb _____ 153

H. – Conclusion 155

Bibliographie du chapitre III _____ 157

A. – Introduction

L'ion Yb^{3+} est au centre de ce chapitre. Précédemment, nous avons décrit la synthèse de cristaux de YCOB élaborés avec différentes concentrations en ions Yb^{3+} et d'un cristal de LaCOB fortement dopé par ce même ion. Les échantillons, taillés et polis, permettent d'évaluer les propriétés optiques de l'ytterbium lorsqu'il est inséré dans ces deux matrices. Dans un premier temps, l'ytterbium est étudié du point de vue de ses propriétés spectroscopiques. Nous tentons de déterminer la position des niveaux d'énergie et d'évaluer les capacités d'absorption et d'émission stimulée de cet ion. Les potentialités laser de ces deux types de cristaux dopés à l'ytterbium sont évaluées ensuite par calcul à partir de ces premiers résultats. Enfin, les échantillons cristallins sont disposés dans une cavité optique de façon à obtenir une émission laser autour de 1µm et autour de 500 nm par autodoublage de fréquence. Ces tests permettent de formuler les espoirs que l'on peut mettre dans YCOB et LaCOB en tant que lasers solides à l'ytterbium pour le pompage par diode ou bien la génération d'impulsions ultra-brèves.

B. – Généralités

1. – Structure électronique des ions lanthanides

Les lanthanides regroupent les atomes de la classification périodique allant du lanthane (de numéro atomique 57) au lutécium (de numéro atomique 71). Les ions lanthanides sont majoritairement trivalents et possèdent alors la configuration électronique suivante : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 4f^N$ soit [Xe] $4f^N$, où N varie de 0 à 14 en passant de l'ion La^{3+} à l'ion Lu^{3+}.

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

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

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

- le couplage spin-orbite ($\sim 10^3 cm^{-1}$) qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron dans le potentiel attracteur des protons. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre en états $\mathbf{^{2S+1}L_J}$

- le champ cristallin ($\sim 10^2 cm^{-1}$) qui induit, en fonction de sa symétrie, une levée de dégénérescence partielle ou totale des états $\mathbf{^{2S+1}L_J}$ en sous-niveaux appelés **sous-niveaux Stark**. Si J est entier le nombre maximum de sous-niveaux est (2J+1), si J est demi entier il y aura au plus (J+1/2) doublets de Kramer.

Les niveaux électroniques des ions lanthanides sont donnés sur la Figure III- 1.

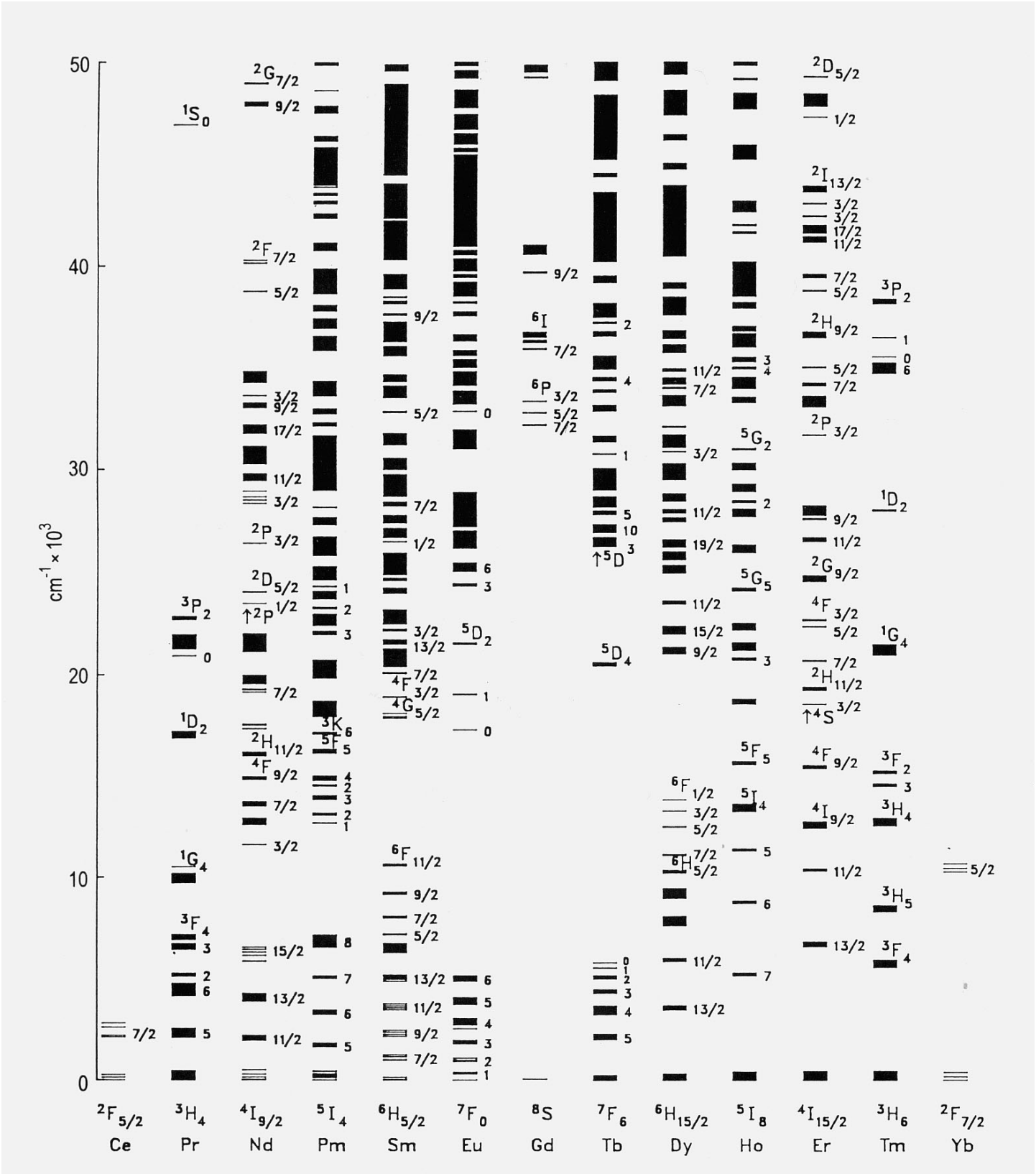


Figure III- 1: diagramme des niveaux d'énergie des ions lanthanides

Pour un ion à plusieurs électrons, nous définissons le moment orbital total $\mathbf{L}=\Sigma\mathbf{l_i}$ et le moment de spin total $\mathbf{S}=\Sigma\mathbf{s_i}$ où l_i est le nombre quantique orbital et s_i le spin de l'électron i. Les niveaux d'énergie de l'ion libre sont désignés par la valeur de leur moment orbital L et par leur multiplicité de spin 2S+1.

Les spectres optiques résultent de l'action de radiations électromagnétiques qui font passer les ions d'un état électronique à un autre. Les transitions entre états sont de deux types : dipolaires électriques et dipolaires magnétiques, ces dernières étant généralement très faibles par rapports aux premières.

Les règles de Laporte stipulent que seules sont permises :

- les transitions dipolaires électriques entre configurations de parités opposées, par exemple $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ ou $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}6s$

- les transitions dipolaires magnétiques entre configurations de même parité, donc les transitions intraconfigurationnelles $4f^N \rightarrow 4f^N$.

Les transitions interconfigurationnelles sont observées uniquement au delà de 50 000 cm^{-1} dans la majorité des ions lanthanides (sauf pour les ions Eu^{3+}, Ce^{3+}, et Pr^{3+}). Les spectres optiques qui nous occupent mettent en jeu des transitions d'énergies très inférieures à 50 000 cm^{-1}. A priori aucune transition dipolaire électrique n'est donc permise et ne devrait être observée sur les spectres. En réalité ceci est valable pour l'ion libre, mais sous l'action du champ cristallin ces règles se trouvent affaiblies. Lorsque le site occupé par l'ion lanthanide ne possède pas de centre d'inversion, les configurations $4f^N$ sont mélangées avec d'autres configurations de parité différentes, si bien que l'interdiction est partiellement levée et qu'il est possible de rencontrer des raies dipolaires électriques pour les transitions $4f^N \rightarrow 4f^N$. Ceci explique aussi pourquoi, les spectres optiques des ions lanthanides comportent des transitions dipolaires électriques et magnétiques d'intensités comparables.

Les règles de sélection sont alors les suivantes :

- pour les transitions dipolaires électriques

$\Delta l=\pm 1$ $|\Delta L|\leq 2l$ $\Delta S=0$ $|\Delta J|\leq 2l$

- pour les transitions dipolaires magnétiques

$\Delta l=0$ $\Delta L=0$ $\Delta S=0$ $|\Delta J|=0, \pm 1$(la transition $0 \longleftrightarrow 0$ étant interdite)

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 et facilement identifiables, et ce, quels que soient la matrice ou l'ion lanthanide considérés.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux ions Yb^{3+} et Er^{3+} (ce dernier est étudié au chapitre IV). Pour ces deux ions, une transition dipolaire magnétique est permise à partir du niveau fondamental vers le premier état excité ($\Delta L=0$, $\Delta J=1$, $\Delta S=0$). Il s'agit pour l'ytterbium de la transition $^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$ et pour l'erbium de la transition $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$. Dans le cas de l'erbium, une autre transition dipolaire magnétique est observée ($^4I_{15/2}\rightarrow{}^2K_{15/2}$), même si toutes les règles de sélection ne sont pas vérifiées, c'est pourquoi son intensité est faible.

2. – Dispositifs expérimentaux utilisés

L'étude spectroscopique des ions lanthanides Yb^{3+}, et Er^{3+} (dans le chapitre suivant), nécessite l'emploi de diverses sources d'excitation lumineuse et d'appareillages de détection de la réponse des échantillons. Ces dispositifs sont décrits brièvement ici.

a –Spectroscopie d'absorption

Il s'agit ici de mesurer comment les échantillons absorbent la lumière en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres d'absorption sont réalisés par transmission au travers de lames à faces parallèles taillées dans les monocristaux précédemment décrits. L'appareillage est un spectrophotomètre Cary 5 (Varian) UV-visible-IR à double faisceau qui permet d'explorer la gamme spectrale allant de 180 à 3300 nm grâce à des lampes deutérium et quartz-iode. En diminuant la taille des fentes utilisées la résolution peut atteindre 0,04 nm dans le proche IR et jusqu'à 0,01 nm dans le visible. Le système en double faisceau permet de mesurer, à chaque longueur d'onde, l'intensité incidente et l'intensité transmise.

Comme nos cristaux sont biréfringents, les spectres doivent être enregistrés dans les trois directions cristallophysiques X, Y et Z. 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 chemin optique du signal afin de s'affranchir des variations de la réponse du détecteur suivant la polarisation.

b –Spectroscopie de fluorescence

Les ions optiquement actifs d'un 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 appelée fluorescence.

La source lumineuse utilisée pour irradier les échantillons est un laser saphir (Al_2O_3), dopé au titane, continu (Coherent 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 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-spectraPro-750. Parmi les réseaux qui équipent cet appareil, deux nous seront utiles dans la suite de ce travail :

Les spectres aux alentours de 1μm sont réalisés avec le réseau de 1200 traits/mm blasé à 750 nm. Les spectres autour de 1,5μm (voir le chapitre IV) sont réalisés avec le réseau de 600 traits/mm blasé à 1600nm.

Le signal est ensuite recueilli par une cellule PbS sensible dans le domaine 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 cellule PbS. Un balayage automatique des longueurs d'onde permet de parcourir le spectre d'émission I(λ).

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 une lampe calibrée, de façon à s'affranchir de *la fonction d'appareillage* due à l'ensemble de la chaîne de mesure.

c –Spectroscopie optique à basse température

Les échantillons peuvent être portés à des températures très basses pendant l'enregistrement des spectres de fluorescence et d'absorption, afin d'augmenter la résolution des raies optiques. Pour ce faire, ils sont placés dans une enceinte sous vide secondaire (environ 10^{-3} mbar) et refroidis à l'aide d'un cryogénérateur Oxford Instrument à circulation d'hélium. Ce dispositif permet d'atteindre, dans l'enceinte, des températures de 9K. Néanmoins la température de l'échantillon est généralement plus élevée, notamment pendant l'enregistrement des spectres de fluorescence pendant lesquels l'irradiation échauffe localement le cristal. Des mesures ont montré que la température atteinte dans ce cas est de l'ordre de 40K. Ceci explique que les spectres d'absorption soient mieux résolus que les spectres de fluorescence.

d –Déclin de la fluorescence

Quand des ions optiquement actifs sont portés dans un état excité, ils mettent un certain temps à regagner le niveau fondamental. Une partie de la désexcitation correspond à une émission de lumière. La variation de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps est appelée courbe de déclin.

Les courbes de déclin de la fluorescence sont obtenues en excitant l'ion optiquement actif dans un niveau choisi, grâce à un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La source de pompage de cet OPO est le troisième harmonique d'un laser YAG : Nd impulsionnel (durée de l'impulsion 8 ns, λ=355 nm, cadence 10 Hz). Le signal de fluorescence est ensuite focalisé sur les fentes d'entrée d'un monochromateur Jobin Yvon HR250, détecté par une photodiode d'InGaAs de temps de réponse inférieur à la microseconde, puis visualisé au moyen d'un oscilloscope Tektronix TDS 420, et enfin stocké sur un micro-ordinateur.

C. – Schémas des niveaux d'énergie de l'ytterbium dans les matrices YCOB et LaCOB

Les potentialités en tant que laser solide sont intimement liées au diagramme des niveaux d'énergie de l'ion luminescent, ici l'ytterbium, dans le cristal. En effet, les longueurs d'onde d'absorption et d'émission correspondent à l'écart entre les niveaux d'énergie mis en jeu. De plus, la valeur de l'éclatement du niveau $^2F_{7/2}$ est un facteur très important : comme le niveau terminal de l'émission laser se situe sur le multiplet fondamental, ce niveau peut être peuplé thermiquement. Il y a alors possibilité, pour les ions peuplant ce niveau de réabsorber partiellement l'émission laser. Cependant, plus l'éclatement du multiplet $^2F_{7/2}$ est grand, et moins ce phénomène sera important. Dans ce cas le système de fonctionnement du laser est de type quasi-3-niveaux. Au paragraphe III.E.I sont rappelés les différents modes de fonctionnement des lasers solides.

Afin de déterminer le diagramme des niveaux d'énergie, il faut enregistrer les spectres d'absorption et d'émission, et attribuer les signaux. Or, la température est un facteur d'élargissement des pics et rend l'attribution délicate. C'est pourquoi les mesures sont effectuées à basse température.

Il y a généralement beaucoup plus de pics sur les spectres optiques que le diagramme théorique ne le laissait supposer. Ceci s'explique par plusieurs phénomènes : les transitions vibroniques, les couplages électron-phonon et les phénomènes de réabsorption. Ces derniers seront limités pour les faibles teneurs en ion dopant.

1. – Généralités sur l'ytterbium, les transitions vibroniques et les couplages électron-phonon

L'ion Yb^{3+} possède le diagramme théorique des niveaux d'énergie suivant :

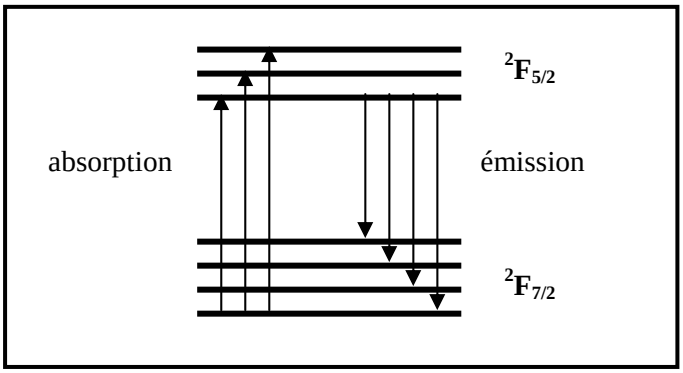


Figure III- 2: diagramme théorique des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+}

Trois et quatre raies sont donc attendues respectivement sur les spectres d'absorption et d'émission. Ceci est valable pour chaque ion ytterbium dans un environnement donné. Or, les ions ytterbium peuvent a

priori occuper trois types de site cationique dans le cristal de type RCOB : le site de la terre rare et les deux sites du calcium. Il est donc raisonnable d'attendre, au plus, trois jeux de trois et quatre raies dans les spectres d'absorption et d'émission respectivement.

D'autres phénomènes viennent compliquer les spectres optiques de l'ion Yb^{3+}.

En premier lieu, des répliques vibroniques sont susceptibles de figurer sur les spectres. Or, celles-ci sont généralement très petites devant la transition électronique à laquelle elles sont associées. Seules sont d'intensité décelable les répliques de la transition la plus intense : **la raie fondamentale**. Cette raie se situe aux alentours de 980 nm, et correspond à la transition entre le sous - niveau Stark fondamental du groupement $^2F_{7/5}$ et le sous – niveau fondamental du groupement $^2F_{5/2}$. Les répliques sont régulièrement espacées de la raie fondamentale sur le spectre, avec un écart en énergie correspondant à un nombre entier de fois l'énergie du mode de vibration activé. Elles sont d'intensité décroissante, si bien que fréquemment seule la première est décelable. Elles apparaissent sur les spectres d'absorption et d'émission.

En second lieu, des couplages résonnants peuvent avoir lieu entre les modes de vibration de la matrice et les niveaux électroniques de l'ion Yb^{3+}, et ce, malgré l'effet d'écran qui protège partiellement les électrons de la couche 4f [1,2,3]. Ces couplages ont lieu lorsque l'énergie entre deux sous-niveaux Stark est en proche résonance avec l'énergie d'un phonon de la matrice hôte. Ce couplage électron – phonon n'est pas également intense pour les différents ions [4]. Dans la série des lanthanides ce phénomène est tout d'abord d'intensité décroissante en passant du cérium au gadolinium, puis d'intensité croissante du gadolinium à l'ytterbium, qui présente le plus fort couplage. Les conséquences de ce couplage résonnant sont un élargissement, l'apparition d'asymétries, de dédoublement ou de décalage, sur les spectres, des raies électroniques concernées.

Ces phénomènes, auxquels s'ajoutent les phénomènes de réabsorption et la présence de plusieurs sites pour la terre rare, compliquent l'interprétation des spectres optiques.

2. – Spectres d'absorption et d'émission à basse température et spectroscopie Raman

a –Effets de concentration

Les premiers spectres d'absorption et d'émission enregistrés à basse température ont été réalisés sur des cristaux fortement dopés en ions ytterbium (15%). Or, malgré une résolution très fine des appareillages, de nombreuses raies se chevauchent, formant des « amas » non résolus. Nous émettons tout d'abord l'hypothèse que la concentration élevée d'ytterbium contribue à élargir les raies. En effet, à de telles concentrations l'ytterbium devient un constituant et non plus un dopant, la maille cristalline $Ca_4Y(BO_3)_3O$ s'en trouve perturbée, il y a augmentation du désordre cristallographique. Fréquemment des ions ytterbium se retrouvent dans l'environnement immédiat d'autres ions ytterbium, et subissent donc des champs cristallins différents. Tout ceci concourt à élargir les raies des spectres optiques. Nous avons donc

élaboré des échantillons de YCOB cristallins faiblement dopés en ytterbium (0,5%) de façon à éliminer les problèmes liés à la concentration. En réalité nous n'avons pas constaté par la suite une meilleure résolution des spectres optiques en utilisant des échantillons faiblement dopés. Au contraire, la concentration en ytterbium étant plus faible, l'intensité des raies d'émission et d'absorption est plus faible, et le rapport signal sur bruit est donc moins élevé. Travailler avec des échantillons faiblement dopés ne facilite donc pas l'interprétation des spectres optiques.

b –Eclatement du multiplet $^2F_{5/2}$: superposition des spectres d'absorption et Raman

La matrice YCOB

Afin d'attribuer chaque pic observé sur les spectres d'absorption et d'émission, une méthode a été utilisée avec succès dans le cas de l'ion Yb^{3+} dans la matrice GdCOB [5]. Les auteurs ont superposé les spectres d'absorption et le spectre Raman de la matrice hôte. Ils ont fait coïncider la raie fondamentale du spectre d'absorption avec l'origine en énergie du spectre Raman. Ainsi, si une raie du spectre d'absorption correspond à une réplique vibronique de la raie fondamentale, le mode vibrationnel associé est susceptible de figurer sur le spectre Raman à la même abscisse.

Le spectre Raman du YCOB a été réalisé par A. Lorriaux-Rubbens au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman [6]. L'interprétation des bandes du spectre Raman a été effectuée en détail pour le GdCOB. Les auteurs ont par ailleurs souligné la grande similitude entre les spectres du GdCOB et du YCOB. Nous avons donc supposé que l'attribution des bandes restait valable dans le cas du YCOB (les modes de vibrations des groupements Gd_xO_y étant remplacés par ceux des groupements Y_xO_y). Trois domaines sont à distinguer sur le spectre Raman :

- de 0 à 400 cm^{-1} apparaissent les modes externes relatifs à $(BO_3)^{3-}$, Y_xO_y et $Ca_\alpha O_\beta$
- de 375 à 500 cm^{-1} apparaissent les vibrations internes correspondant aux groupements Y_xO_y et $Ca_\alpha O_\beta$
- de 600 à 1350 cm-1 apparaissent les modes internes de vibration des groupements $(BO_3)^{3-}$

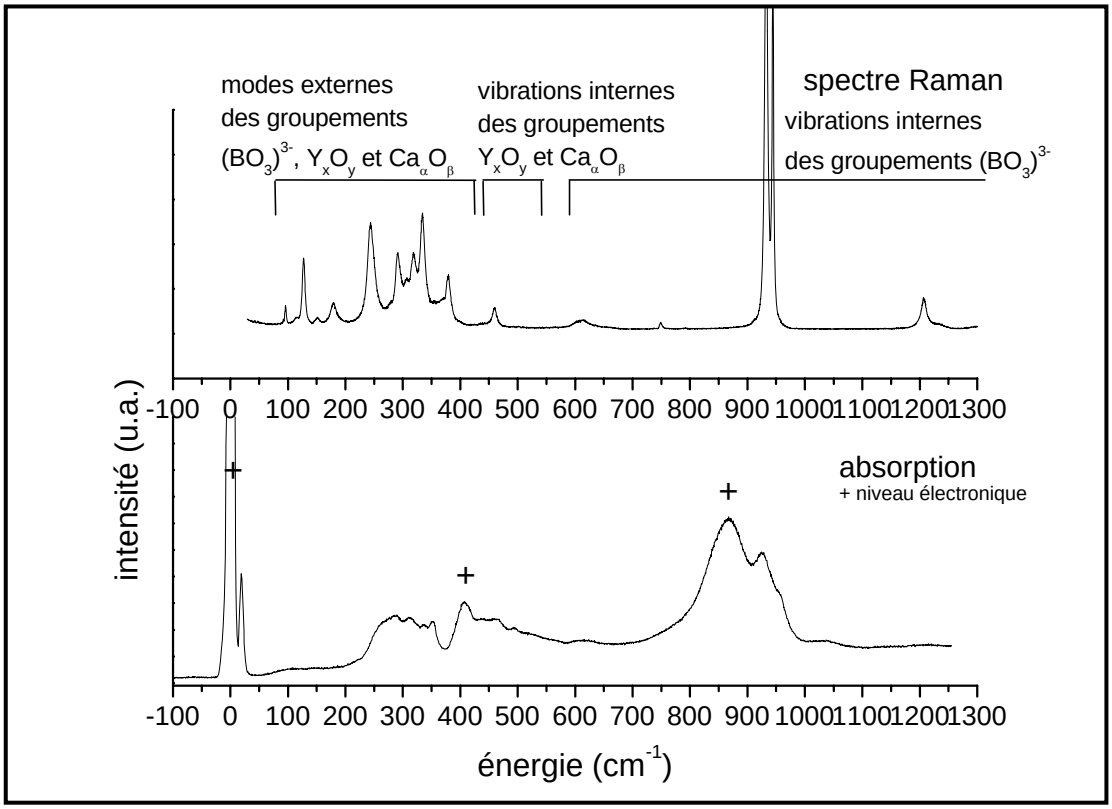


Figure III- 3: spectres d'absorption à basse température d'un cristal de YCOB : Yb (15%) et spectre Raman d'un cristal de YCOB

L'attribution du plus haut niveau Stark se fait sans hésitation. Le *massif* correspondant sur le spectre d'absorption est constitué :

- aux faibles énergies par le ou les pic(s) de transition électronique
- aux fortes énergies par des bandes vibroniques correspondant aux modes internes des groupements $(BO_3)^{3-}$.

La raie correspondant à la transition électronique vers le niveau Stark intermédiaire se situe dans un *massif* autrement plus complexe. L'absence de mode de vibration aux alentours de l'énergie 407 cm^{-1}, ainsi que la forte intensité de la raie d'absorption à cette énergie nous ont conduis à penser qu'il s'agissait d'une transition électronique. La dégénérescence du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} est partiellement levée comme suit dans le YCOB ces résultats sont également reportés dans le tableau III-1:

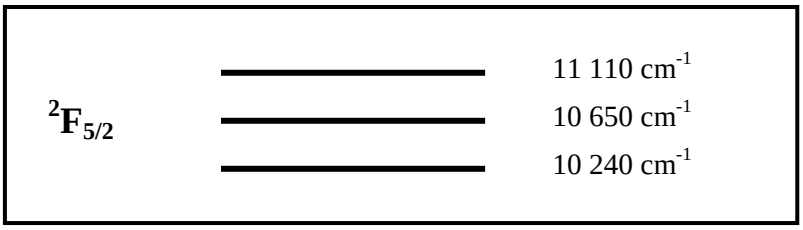


Figure III- 4 : niveaux Stark $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans le YCOB

La matrice LaCOB

Nous ne possédons pas le spectre Raman de la matrice LaCOB. Néanmoins, les spectres d'absorption à basse température de YCOB : Yb et LaCOB : Yb se superposent de telle sorte que chaque groupement identifié sur le spectre du YCOB est aisément identifiable sur le spectre du LaCOB (voir Figure III- 5). En particulier la raie fondamentale et le groupement de plus haute énergie émergent à des énergies respectives de 10 236 cm^{-1} et 11 054 cm^{-1}.

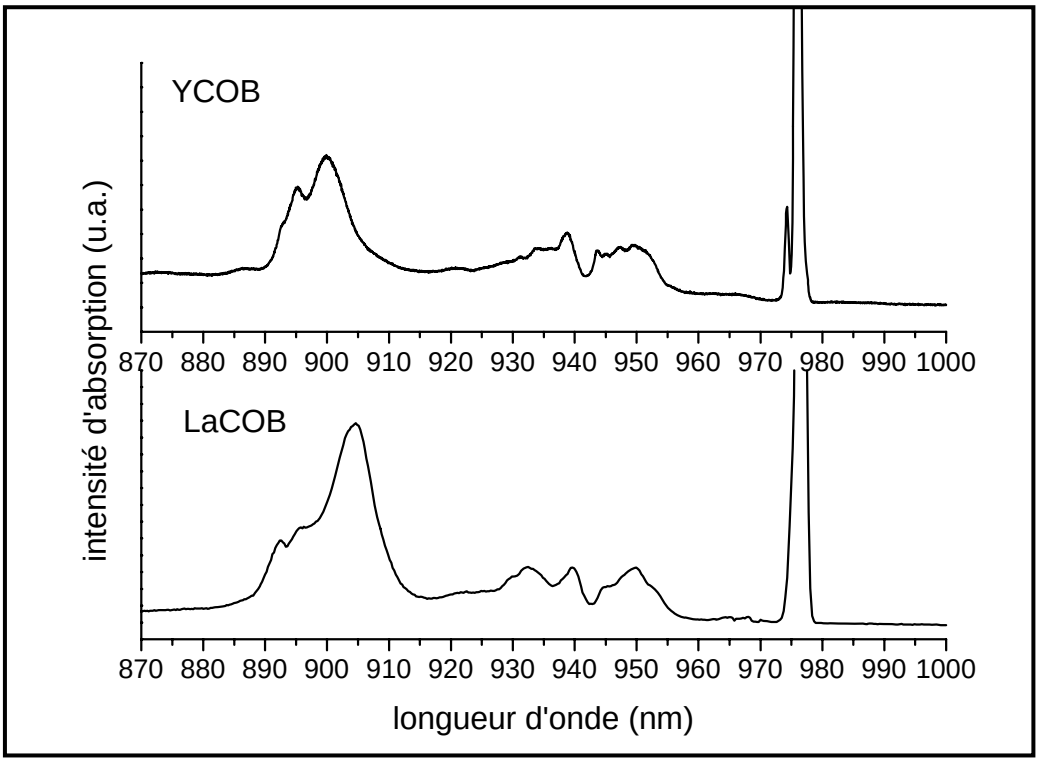


Figure III- 5 : spectres d'absorption à basse température de LaCOB : Yb et de YCOb : Yb

Comme dans le cas du YCOB, l'identification du niveau intermédiaire est plus délicate. Par analogie avec le YCOB, ce niveau est évalué à 10 642 cm^{-1}.

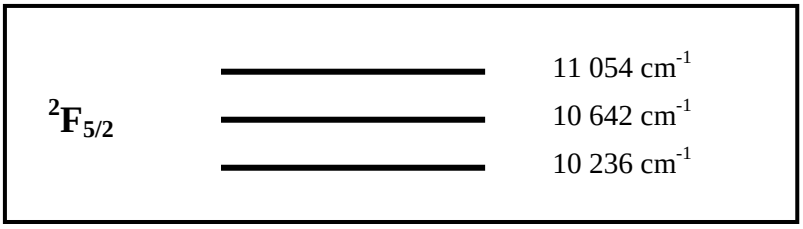


Figure III- 6 : niveaux Stark $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans le LaCOB

c –Eclatement du multiplet $^2F_{7/2}$: spectres de fluorescence

La matrice YCOB

L'attribution des deux niveaux Stark extrêmes se fait facilement, car les raies sont bien isolées, elles apparaissent aux énergies 10 235 cm^{-1} et 9 225 cm^{-1}. Au contraire, les deux niveaux Stark intermédiaires sont à débusquer parmi deux *massifs* larges, s'étendant de 9 425 à 9 830 cm^{-1} et de 9 890 à 9 980 cm^{-1}. Dans le premier massif émergent trois pics à 9 828 cm^{-1}, 9 752 cm^{-1} et 9 695 cm^{-1}, notés respectivement 1, 2 et 3 sur le spectre.

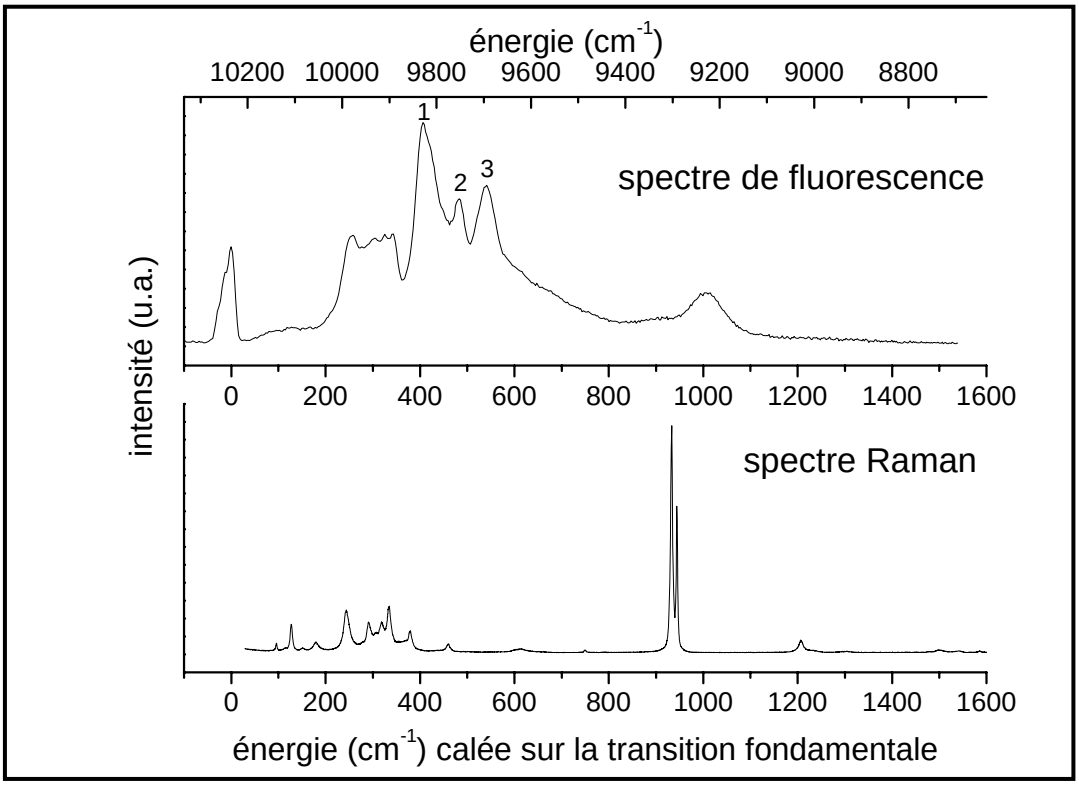


Figure III- 7 : spectre de fluorescence d'un cristal de YCOB : Yb (15%) à basse température et spectre Raman d'un cristal de YCOB

En superposant spectre Raman et spectre de fluorescence - comme précédemment avec le spectre d'absorption – on constate que le second *massif* peut être la résultante de vibrations externes des groupements du réseau cristallin (voir Figure III- 7 et Figure III- 8). Ceci laisse à penser que les deux niveaux Stark intermédiaires pourraient appartenir tous deux au premier *massif*, et correspondraient à deux des trois pics émergents. Un second argument va dans ce sens :

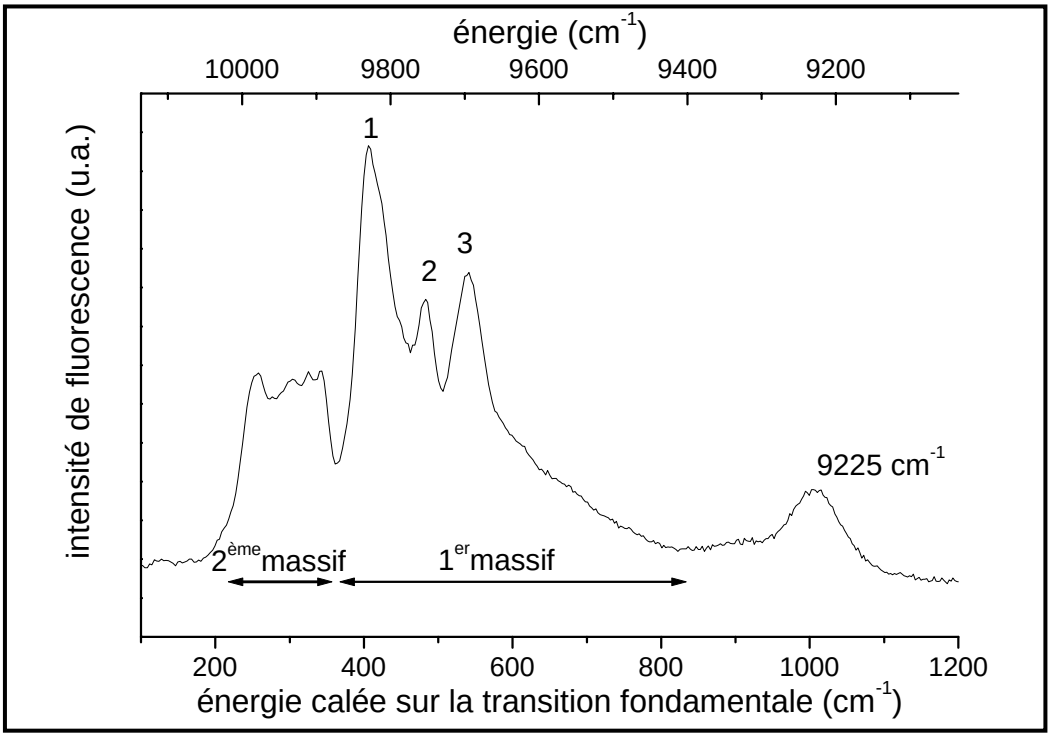


Figure III- 8 : spectre de fluorescence d'un cristal de YCOB : Yb (15%) à basse température

Une approche entreprise par E. Antic [7] a permis de valider une loi sur l'écartement des termes de l'ion libre. En effet il ressort que l'écart entre les barycentres de certains termes demeure constant d'une matrice à l'autre. Ceci a été ensuite appliqué au cas de l'ion Yb^{3+} et des termes $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$. Une bonne visualisation de ce phénomène consiste à porter en abscisse le barycentre du niveau $^2F_{7/2}$ et en ordonnée celui du niveau $^2F_{5/2}$, en prenant le niveau fondamental du terme $^2F_{7/2}$ comme origine des énergies. Chaque matrice dopée par l'ion ytterbium donne lieu à un point sur le graphe, que l'on nomme *graphe des barycentres* . Ce graphe a permis de regrouper les données de la littérature concernant les niveaux d'énergie de l'ion ytterbium dans un grand nombre de matrices (voir Figure III- 9) [8-9].

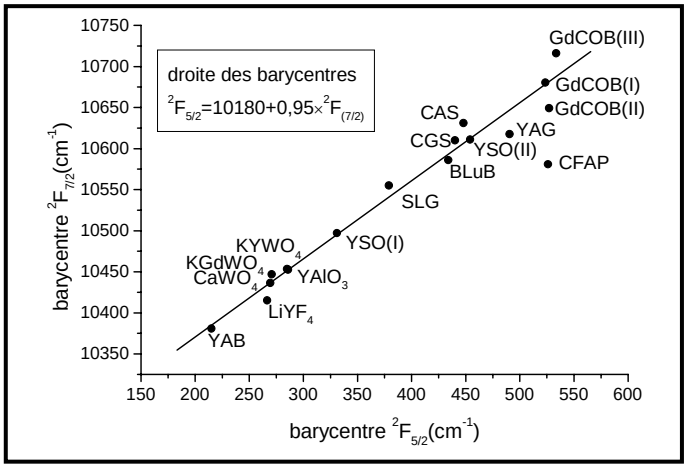


Figure III- 9 : graphe des barycentres de l'ion ytterbium dans différentes matrices cristallines

Les points s'alignent, comme attendus sur une droite, hormis une exception : la fluoroapatite C-FAP ($Ca_5(PO_4)_3F$). Il est donc raisonnable de penser que le YCOB ne devrait pas faire exception à la règle. Le barycentre du terme $^2F_{5/2}$ s'élève à 10 670 cm^{-1}. Grâce au graphe des barycentres le terme $^2F_{7/2}$ est attendu à 515 cm^{-1}. Or, si le deuxième massif contient au moins un niveau électronique, et que le second est l'un des trois pics émergeant du premier massif, la valeur du barycentre est au maximum de 474 cm^{-1}. La latitude de variation possible pour la valeur du barycentre du terme $^2F_{7/2}$ est reportée sur la Figure III- 10 sous la forme d'un segment. Au contraire, si les deux niveaux électroniques appartiennent au premier massif le barycentre du terme $^2F_{7/2}$ peut varier de 475 à 657 cm^{-1}. En particulier, il est probable que deux des trois pics, notés 1, 2 et 3, émergeant du premier massif, soient dus à des transitions entre niveaux Stark. Ces trois solutions résultantes sont portées également sur la Figure III- 10. Les niveaux Stark les plus probables, au regard du graphe des barycentres, sont alors situés à 483 cm^{-1} et à 540 cm^{-1}. Ces résultats sont également reportés sur le tableau III-1

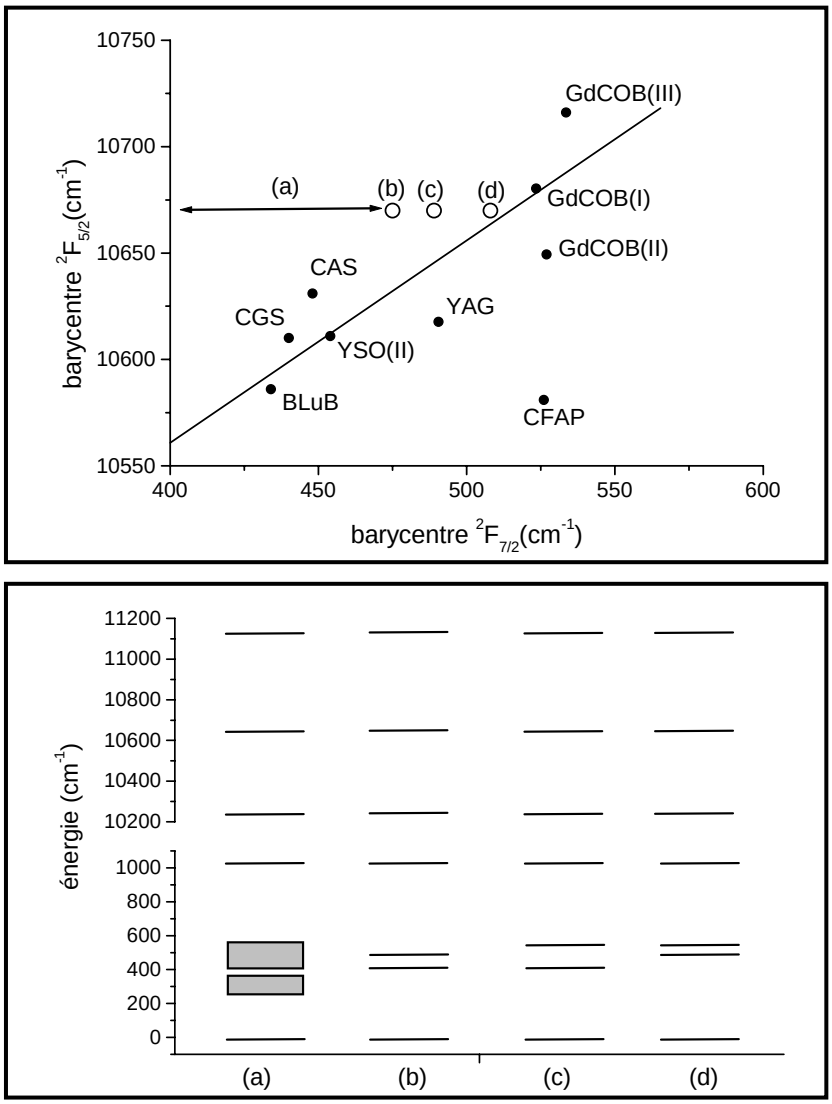


Figure III- 10 : diagrammes des niveaux Stark possibles et représentations correspondantes dans le graphe des barycentres

La matrice LaCOB

Le spectre de fluorescence de LaCOB : Yb à basse température est présenté sur la Figure III- 11. Les raies sont peu séparées et forment des massifs. La mauvaise résolution de ce spectre est sans doute liée à la concentration élevée en ytterbium, ainsi qu'à la mauvaise qualité de l'échantillon utilisé. Le spectre de LaCOB est superposé avec celui de YCOB. L'allure générale des deux spectres est la même. Deux massifs se distinguent, le premier entre 350 et 800 cm^{-1}, et le second entre 190 et 350 cm^{-1}. Un pic apparaît ensuite à 950 cm^{-1}. Par analogie avec le YCOB, ce dernier pic est facilement attribué au dernier niveau Stark $^2F_{7/2}$. L'éclatement total du niveau $^2F_{7/2}$ est donc plus faible dans le cas du LaCOB que dans les cas du YCOB et du GdCOB. Comme nous le verrons par la suite au paragraphe F, un éclatement faible occasionne une puissance de pompage élevée au seuil de l'effet laser.

L'effet laser devrait donc être plus difficile à obtenir dans LaCOB : Yb que dans YCOB : Yb et GdCOB : Yb.

L'attribution des deux niveaux Stark intermédiaires est encore plus délicate que dans le cas du YCOB : Yb. Par analogie avec ce dernier nous pouvons seulement émettre l'hypothèse que les deux niveaux se situent dans le premier massif entre 350 et 800 cm^{-1}.

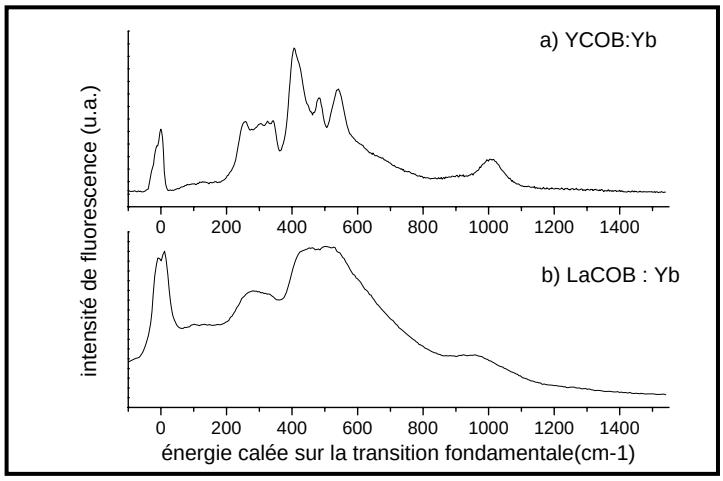


Figure III- 11 : spectre de fluorescence à basse température de a) YCOB et de b) LaCOB : Yb

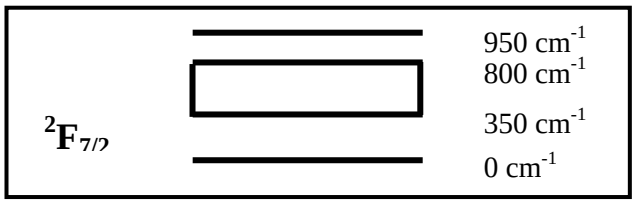


Figure III- 12 : niveaux Stark $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium dans le LaCOB

3. – Conclusion

Le diagramme des niveaux d'énergie du terme $^2F_{7/2}$ n'est donc pas exactement connu, puisqu'une incertitude demeure sur la position relative des deux niveaux Stark intermédiaires.

Ce travail a été poursuivi au laboratoire par Aurelia Lupei dans le cadre d'un poste invité par le CNRS [10]. Ses études ont porté sur l'attribution des niveaux d'énergie du YCOB et aussi de GdCOB, lorsqu'ils sont dopés par l'ion Yb^{3+}.

A. Lupei a réalisé des spectres d'excitation sélective sur les échantillons. Ces spectres sont obtenus en faisant varier continûment la longueur d'onde d'excitation portée en abscisse et à recueillir l'intensité émise portée en ordonnée. Les spectres ont révélé la présence de deux sites pour l'ytterbium dans le cas du GdCOB et de trois sites dans le cas du YCOB. Trois sites sont susceptibles d'être occupés par l'ion Yb^{3+} : le site de la terre rare et les deux sites du calcium. Comme ces sites sont tous très distordus, la probabilité de transition entre deux niveaux électroniques peut être considérée comme égale quel que soit le site occupé par l'ion Yb^{3+}. Pour obtenir la répartition des ions Yb^{3+} dans les trois types de site, il suffit alors de mesurer le rapport des intensités absorbées par chacun des sites à la longueur d'onde fondamentale correspondante (aux alentours de 976 nm). Un site est majoritairement occupé par l'ion Yb^{3+}, il s'agit sans doute du site de la terre rare. Dans le cas du GdCOB, le deuxième site représente 10% de la concentration totale. Dans le cas du YCOB, la présence d'un troisième site rend cette mesure plus complexe.

Un transfert d'énergie a été mis en évidence entre les ions Yb^{3+} d'un des sites minoritaires et les ions du site majoritaire, en étudiant les spectres d'émission sélective et la dynamique de fluorescence. L'émission sélective consiste à exciter sélectivement les ions Yb^{3+} d'un seul type de site et à recueillir la fluorescence émise. La longueur d'onde d'excitation de chaque site est connue grâce aux spectres d'excitation sélective.

Pour déterminer la position des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} dans chacun des sites, A. Lupei a alors croisé des informations de différentes origines. Elle a tenu compte des spectres d'absorption, des spectres d'excitation, et des spectres d'émission sélective. Elle a également utilisé les spectres Raman et IR des matrices YCOB et GdCOB, afin d'identifier les éventuelles répliques vibroniques de la raie fondamentale et les couplages électron-phonon. Enfin, elle a vérifié ses hypothèses en utilisant la droite des barycentres et la relation [11] liant l'éclatement du niveau $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium à l'éclatement du niveau $^4I_{9/2}$ du néodyme dans la même matrice :

$$\Delta E(^2F_{7/2}) = 1{,}466 \cdot \Delta E(^4I_{9/2}) \qquad \textbf{Eq. 1}$$

La valeur $\Delta E(^4I_{9/2})$ de l'ion Nd^{3+} est issue de récents travaux au laboratoire, menés sur l'ion Nd^{3+} dans les matrices YCOB et GdCOB [12].

En combinant tous ces résultats, A. Lupei fournit une attribution des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans le YCOB pour le site majoritaire et un des sites minoritaires (voir Tableau III- 1).

Tableau III- 1: attribution des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans le YCOB donnée par A. Lupei [10] et comparaison avec nos résultats

	Niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+}en site majoritaire (cm^{-1})	Niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+}en site minoritaire (cm^{-1})	Niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} déterminés de ce travail (cm^{-1})
Niveau $^2F_{7/2}$	0	0	0
	432	262	483
	550	639	540
	1022	1017	1010
Niveau $^2F_{5/2}$	10245	10261	10240
	10700	10632	10650
	11110	11122	10110

Le schéma des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} en site 1 correspond approximativement à celui que nous avions dressé et compte tenu de la résolution de nos spectres, hormis en ce qui concerne le deuxième niveau Stark du terme $^2F_{5/2}$. Dans notre étude, son énergie est de 10650 cm^{-1} et se rapproche donc plus de la valeur attribuée par A. Lupei au niveau d'énergie de l'ytterbium en site minoritaire.

4. – Etude à basse température de la raie fondamentale multisites

La raie fondamentale correspond à la transition entre les niveaux de plus basse énergie des deux multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$. C'est la raie la plus fine de tout le spectre en absorption comme en émission. Si l'ytterbium occupe différents types de site dans le cristal et subit donc plusieurs champs cristallins différents, toutes les raies correspondant à des transitions électroniques apparaissent autant de fois sur le spectre qu'il y a de sites, et ce, avec un décalage généralement très faible. La séparation des raies est donc généralement très difficile, sauf pour la transition électronique fondamentale.

Nous avons donc enregistré des spectres d'absorption de la raie fondamentale à basse température avec une résolution optimisée. Nous aurions pu effectuer ce travail avec les spectres d'émission, mais des phénomènes quantitatifs de réabsorption viennent altérer la forme de la raie qui nous occupe. La raie fondamentale est simulée avec un bon accord par la somme d'un minimum de trois raies de type pseudo-voigt, c'est-à-dire de type intermédiaire entre une raie lorentzienne et une raie gaussienne**. Il semble donc que l'ion Yb^{3+} occupe majoritairement trois types de site dans le cristal YCOB**.

Les intensités relatives des trois raies varient suivant la polarisation du signal recueilli (voir Figure III-13). Pour une même transition, la polarisation du signal influence donc la probabilité de la transition en fonction du site occupé par l'ion Yb^3. Ces différences proviennent sans doute de la symétrie des sites.

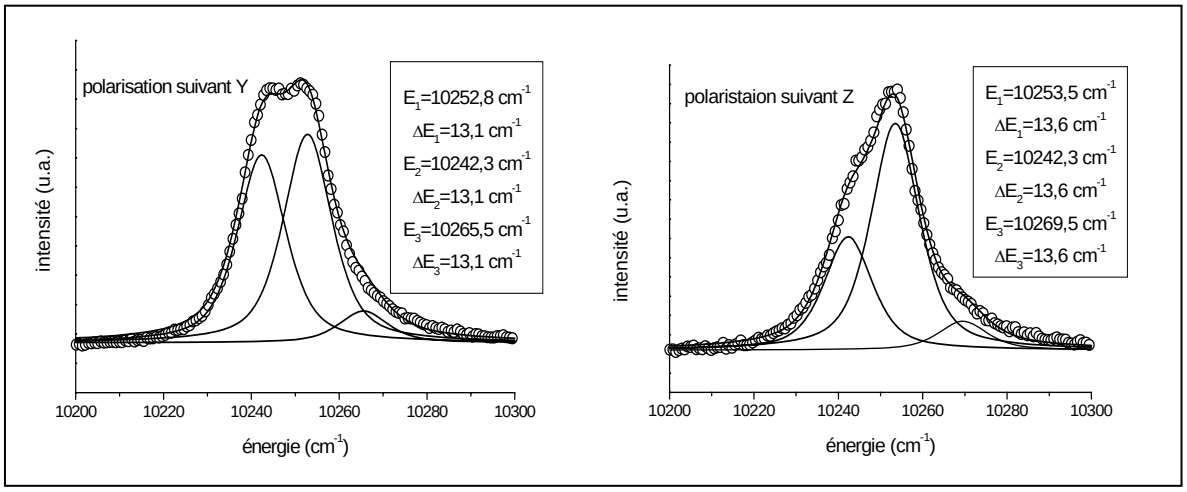


Figure III- 13 : raie fondamentale d'absorption de YCOB : Yb (0,5%) à température ambiante

Les intensités relatives de ces trois raies varient également avec la température (voir Figure III-14) pour un échantillon de concentration fixée. Ce phénomène peut avoir deux origines. Premièrement, des transferts d'énergies entre ions Yb^{3+} de sites différents peuvent être activés thermiquement. Deuxièmement, la probabilité d'émission radiative est peut être modifiée par un changement de température en fonction du type de site et ce, en raison de couplages des modes de vibrations qui dépendent du site considéré.

A basse température, nous pouvons affirmer que les intensités relatives des trois raies sont grossièrement les mêmes pour les concentrations 0,5% et 35%. Le changement des intensités relatives dans le cas de du cristal de concentration 15%, tient peut –être à la nature de cet échantillon (conditions de croissance). Cependant compte tenu des variations des intensités relatives avec la température et compte tenu de l'imprécision avec laquelle la température de travail est fixée in situ, nous ne pouvons considérer ces modifications d'intensités relatives comme significatives (voir Figure III- 15). La répartition des ions Yb^{3+} sur les trois sites ne dépend donc grossièrement pas du nombre d'ions ytterbium insérés. Il n'y a pas de phénomène de saturation de site, au moins jusqu'à 35% de substitution de l'ion Y^{3+} par l'ion Yb^{3+}.

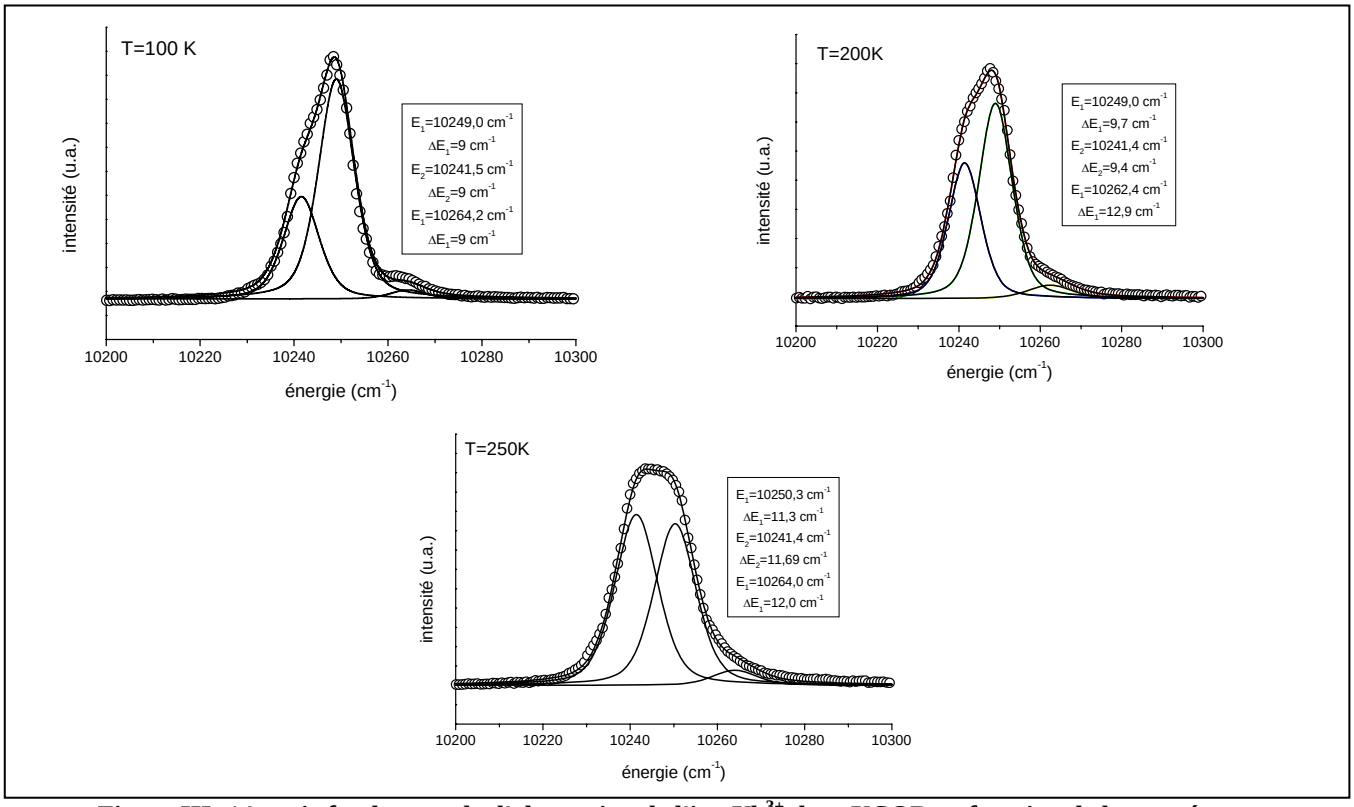


Figure III- 14 : raie fondamentale d'absorption de l'ion Yb^{3+} dans YCOB en fonction de la température

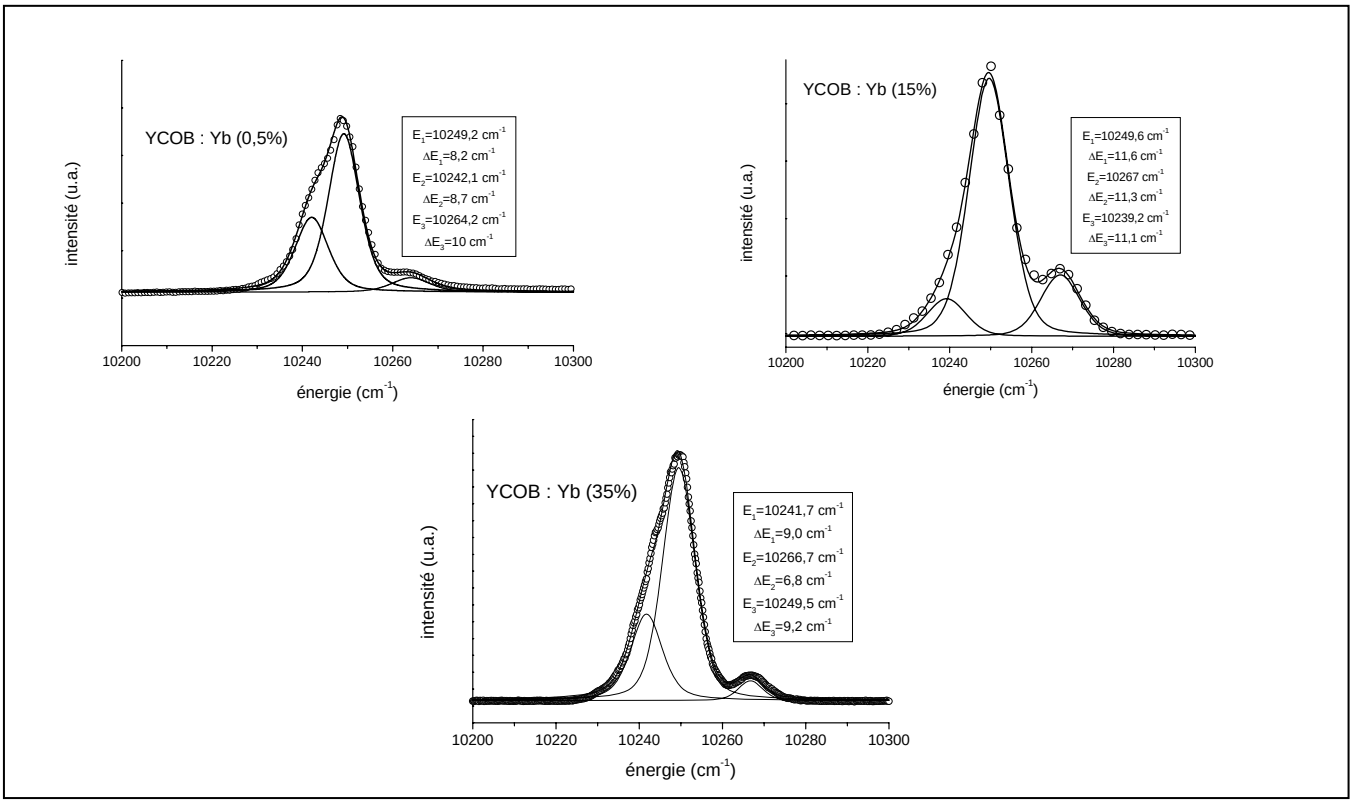


Figure III- 15 : raie fondamentale d'absorption de l'ion Yb^{3+} dans le YCOB en fonction de la concentration en ytterbium

5. – Conclusion

Dans le YCOB, l'éclatement des termes $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ en sous-niveaux Stark est parmi les plus forts répertoriés dans les solides cristallins à ce jour. En particulier, les trois sous-niveaux Stark supérieurs du terme $^2F_{7/2}$ sont situés à plus de 410 cm^{-1} du niveau fondamental. La probabilité est donc faible qu'ils soient peuplés thermiquement (seulement à partir d'une température supérieure à 600K). Sauf échauffement local important, le fonctionnement d'un tel laser sera donc de type quasi-3-niveaux.

D. – Sections efficaces d'absorption et temps de vie de l'état excité

Nous nous intéressons maintenant aux paramètres spectroscopiques susceptibles d'influencer les performances de fonctionnement du laser. Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation, toutes les études sont dorénavant réalisées à température ambiante. Bien entendu, un échauffement local lors de l'oscillation laser est observé, mais l'étude à température ambiante a l'avantage d'être simple et de permettre des comparaisons avec les paramètres spectroscopiques d'autres matériaux fournis par la littérature.

1. – Section efficace d'absorption

Les performances d'un laser solide sont liées, en partie, à la façon dont le cristal absorbe l'énergie lumineuse de la source de pompage. A quelle longueur d'onde cette absorption est-elle maximale ? Le recouvrement avec la bande d'émission de la source est-il grand ? L'absorption est-elle alors importante ? Autant de questions auxquelles nous nous efforçons de répondre ici.

Les échantillons utilisés sont des lames cristallines orientées à faces parallèles d'épaisseurs et de concentrations variables. La grandeur accessible est la densité optique, notée DO, liée aux intensités incidente I_0 et émergente I par la relation suivante :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \qquad \text{Eq. 2}$$

Or la densité optique dépend de l'épaisseur d'échantillon traversée ainsi que de la concentration en ions absorbants suivant la loi de Beer-Lambert :

$$\ln \frac{I_0}{I} = N \cdot l \cdot \sigma_{abs} \qquad \text{Eq. 3}$$

où σ_{abs} est la section efficace d'absorption, exprimée en cm², qui ne dépend pas de la concentration ni de la longueur et permet de comparer les matériaux entre eux, N est le nombre d'ions absorbants par cm^3 et l est l'épaisseur de la lame en cm. Il vient que la section efficace d'absorption peut être déduite de la densité optique par la relation :

$$\sigma_{abs} = \frac{\ln 10 \cdot DO}{N \cdot l} \qquad \text{Eq. 4}$$

La matrice YCOB

Sur la Figure III- 16 sont représentées les sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans les trois polarisations X, Y et Z.

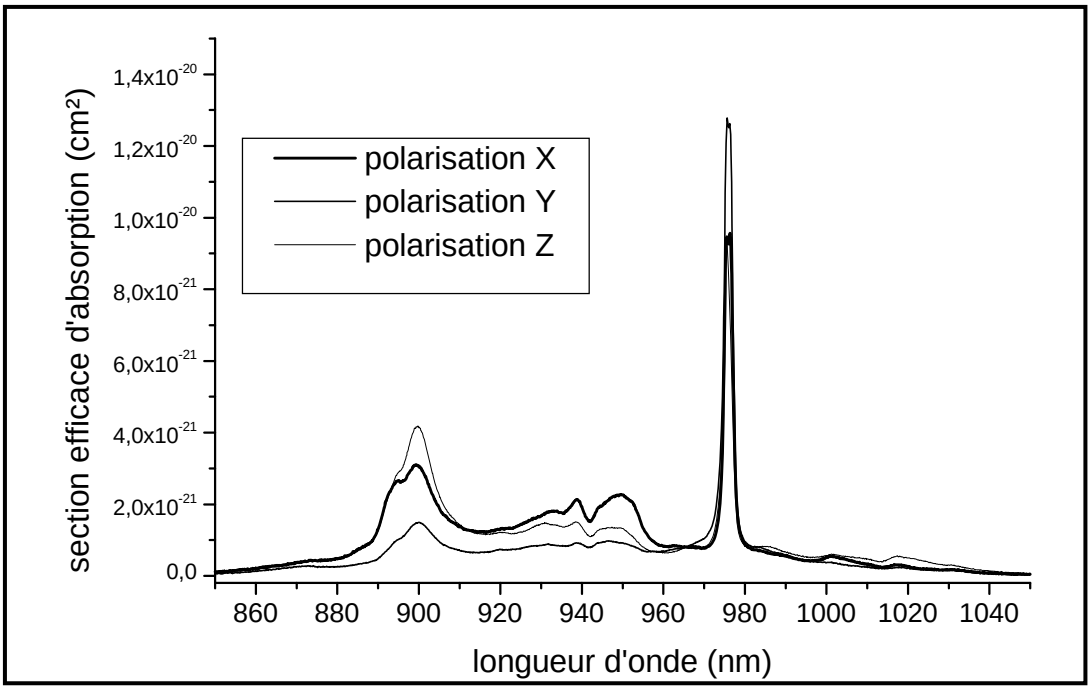


Figure III- 16 : section efficace d'absorption du YCOB : Yb

Les deux maxima locaux de ces spectres se situent à 900 nm et à 976 nm. Les principales caractéristiques de ces maxima sont mentionnées dans le Tableau III- 2 :

Tableau III- 2: caractéristiques des maxima des spectres d'absorption du YCOB : Yb

	Maximum local à 900 nm	**Maximum à 976 nm**
Polarisation X	σ_{abs}= 3,1. 10^{-21} cm²	σ_{abs}=9,3 . 10^{-21} cm²
	FWHM=16,9 nm	FWHM=2,4 nm
Polarisation Y	σ_{abs}=1,5. 10^{-21} cm²	σ_{abs}=**12,6 . 10^{-21} cm²**
	FWHM=15,3 nm	FWHM=2,4 nm
Polarisation Z	σ_{abs}=**4,2. 10^{-21} cm²**	σ_{abs}=9,4 . 10^{-21} cm²
	FWHM=13,6 nm	FWHM=2,1 nm

Les valeurs des sections efficaces d'absorption sont légèrement inférieures à celles obtenues dans la plupart des matériaux usuels (voir tableau III-5). La raie fondamentale est fine et intense. A cette longueur d'onde (976 nm), l'absorption est donc très importante. Les nouvelles diodes de pompage émettant à cette longueur d'onde ont une largeur spectrale d'environ 5 à 10 nm. Le recouvrement entre l'émission de la diode et l'absorption du cristal est donc petit et les pertes d'énergie lumineuse sont grandes avec ce mode

de pompage. De plus la longueur d'onde moyenne des diodes laser est extrêmement sensible aux variations de température, ce qui peut encore abaisser le recouvrement entre les bandes d'émission de la diode et d'absorption du cristal. A 900 nm la bande d'absorption est beaucoup plus large, mais le pompage par diode est moins adapté. De plus la différence d'énergie entre la fréquence d'absorption et d'émission, aussi appelée défaut quantique, est sensiblement plus importante à 900 nm qu'à 976 nm, ce qui est à l'origine d'échauffements importants.

Au laboratoire, nous disposons d'un laser saphir-titane, comme source de pompage, qui possède une bande d'émission fine. Nous ne sommes donc pas gênés par la finesse de la raie fondamentale. Par contre à 976 nm, la puissance du laser de pompe est beaucoup plus faible qu'à 900 nm (500 mW contre 800 mW). Nous effectuons donc généralement nos tests laser en pompant optiquement à 900nm. Dans certains cas, notamment quand le seuil de l'effet laser est bas, nous utilisons le laser saphir : titane également à 976 nm.

La matrice LaCOB

Une seule lame cristalline de LaCOB : Yb a pu être extraite et taillée. Les spectres d'absorption n'ont donc été enregistrés que parallèlement aux deux polarisations contenues dans le plan de cette lame, à savoir X et Z. Les résultats sont reportés dans le Tableau III- 3.

Tableau III- 3 : caractéristiques des maximas des spectres d'absorption du LaCOB : Yb

	Maximum local à 900 nm	**Maximum à 976 nm**
Polarisation X	σ_{abs}= 4,21 . 10^{-21} cm²	σ_{abs}=10,5 . 10^{-21} cm²
	FWHM=19 nm	FWHM=2 nm
Polarisation Z	σ_{abs}=**4,60 . 10^{-21} cm²**	σ_{abs}=10,5 . 10^{-21} cm²
	FWHM=14 nm	FWHM=2 nm

Les sections efficaces d'absorption sont plus élevées que celles du YCOB. Les largeurs à mi-hauteur sont également plus grandes, mais cet élargissement est à mettre partiellement sur le compte de la concentration élevée en ytterbium dans notre échantillon (46%).

2. – Temps de vie radiatif calculé

Le temps de vie radiatif est défini en annexe II. Rappelons simplement qu'il est donné par l'inverse de la probabilité de transition entre deux niveaux. Quand une transition est peu probable, l'ion qui aura été préalablement porté à l'état excité, mettra un temps long à revenir à l'état fondamental. Lorsque l'on

souhaite réaliser des dispositifs laser de type quasi-trois niveaux, ce paramètre est crucial. En effet, pour obtenir un effet laser il faut réaliser l'inversion de population, c'est-à-dire que la population du niveau excité doit être supérieure à la population du niveau terminal de l'émission laser. Avec un temps de vie radiatif long, les ions Yb^{3+} peuplent longtemps le niveau excité, l'inversion de population est alors aisée.

Cependant, dans un laser de type quasi-trois niveaux, l'absorption et l'émission laser se font entre les deux mêmes termes, $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$. Or, un temps de vie radiatif long est toujours associé à une probabilité de transition faible. Si bien que la probabilité de transition pour l'ion ytterbium entre l'état fondamental et l'état excité, et réciproquement, risque d'être trop faible dans le cas où le temps de vie radiatif prendrait des valeurs trop élevées. C'est donc un compromis qu'il est souhaitable de trouver, dans le cas d'un dispositif laser quasi-trois niveaux, entre un temps de vie radiatif long et des probabilités de transition relativement élevées.

La matrice YCOB

Le temps de vie radiatif obtenu à partir des spectres d'absorption du YCOB est de 2,2 ms. C'est un temps de vie long pour l'ion Yb^{3+}. Il résulte des valeurs modérées des sections efficaces d'absorption.

La matrice LaCOB

Le temps de vie radiatif du LaCOB est de 1,7 ms. C'est le temps de vie radiatif le plus court pour l'ion ytterbium dans une matrice de type RCOB (R=Gd, Y ou La).

3. – Temps de vie expérimental

L'étude de la dynamique de la fluorescence donne accès à une grandeur appelée temps de vie expérimental τ_{exp}. Le temps de vie expérimental est comparable au temps de vie radiatif à condition que la concentration en ions luminescents soit peu élevée et que la part de désexcitation non radiative soit négligeable. La deuxième condition est remplie d'office pour l'ion ytterbium car le niveau d'énergie situé directement en dessous du niveau émetteur est suffisamment loin de celui-là pour que la désexcitation multiphonons soit minoritaire.

L'émission radiative suit une loi de décroissance exponentielle :

$$N(t)=N(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\exp}}\right) \qquad \text{Eq. 5}$$

où N(t) est le nombre d'ion Yb^{3+} se désexcitant radiativement au temps t

Le temps de vie expérimental est donc directement la pente de décroissance de l'intensité de fluorescence en fonction du temps en échelle logarithmique. Les courbes de déclins sont obtenues en

excitant l'ion Yb^{3+} dans le niveau $^2F_{5/2}$ par pompage optique à 900 nm. La détection du signal se fait à 1040 nm. A titre d'exemple un déclin de fluorescence est montré sur la figure III-17.

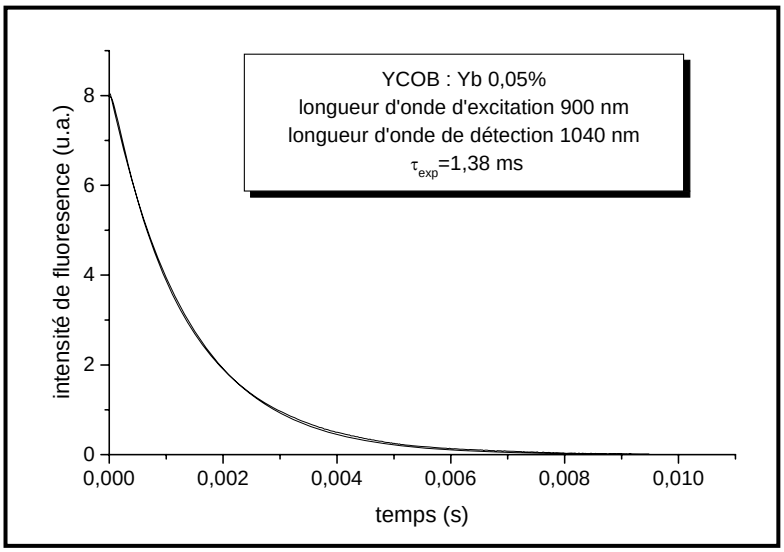


Figure III- 17 : déclin de fluorescence du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} dans le YCOB dopé à 0,05%

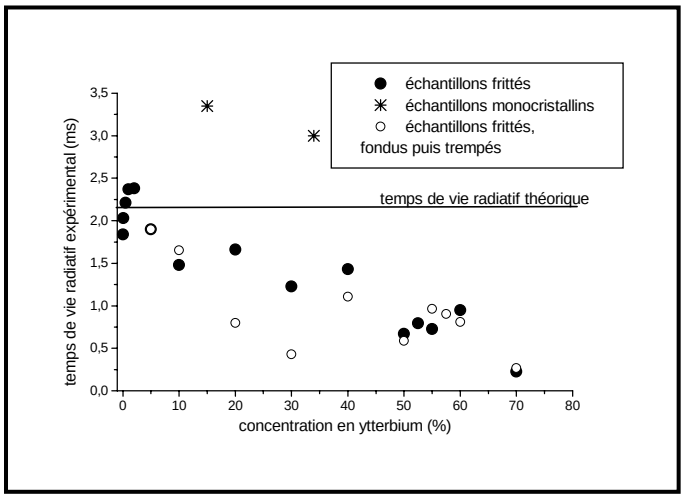
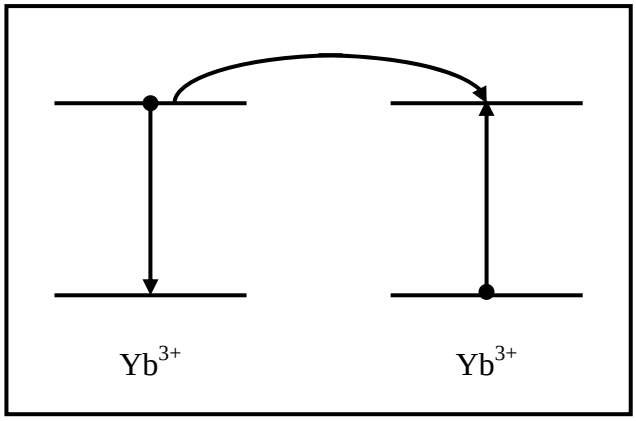


Figure III- 18: temps de vie expérimentaux du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans l'YCOB en fonction de la concentration

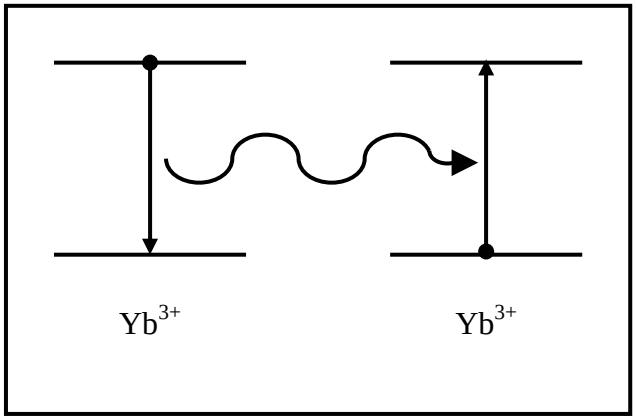
Sur la sont portés les temps de vie expérimentaux mesurés sur des échantillons de concentration et de nature variable. Lorsque les mesures sont effectuées sur des monocristaux, les temps de vie sont nettement plus longs que s'il s'agit de poudre polycristalline. Par ailleurs au sein de ces deux familles, les temps de vie dépendent également de la concentration en ytterbium insérés dans la matrice. Plusieurs phénomènes entrent en compétition ici et expliquent ces variations :

- Le **transfert d'énergie** non radiatif entre les ions ytterbium. Un ion ytterbium porté dans son état excité, peut transférer directement son énergie à un ion ytterbium voisin qui passe à l'état excité. Ceci a pour effet d'allonger artificiellement le temps de vie puisque, tant que l'énergie est transférée entre les ions, elle n'est pas ré-émise sous forme de lumière. Ce

phénomène est d'autant plus marqué que la concentration en ytterbium est importante dans la matrice.



- Il y a transfert d'énergie radiatif sous forme **d'émission - réabsorption**. Un ion ytterbium se désexcite radiativement, mais sur le trajet la lumière émise est réabsorbée par un autre ion ytterbium, si bien que le temps de vie est, comme précédemment, surestimé. Ce phénomène augmente lorsque la concentration en ytterbium augmente et lorsque l'épaisseur d'échantillon traversée par le signal augmente.



- les défauts cristallins induisent une **extinction de la fluorescence**. Ces défauts forment des pièges qui absorbent l'énergie des ions ytterbium et la transforment en énergie thermique. Ce phénomène est plus rapide que la désexcitation radiative, donc il abaisse le temps de vie mesuré. L'extinction est d'autant plus forte que la concentration de défauts est grande.

- Il y a **agrégation des ions ytterbium**. Les niveaux d'énergie des ions agrégés sont différents des niveaux d'énergie des ions isolés. Les possibilités de désexcitation non radiatives sont donc augmentées et le temps de vie expérimental diminue. Le phénomène d'agrégation augmente avec la concentration en ions ytterbium.

L'extinction de la fluorescence induite par les défauts est la cause de la baisse du temps de vie expérimental quand on passe d'un échantillon monocristallin à un échantillon fritté. De même, le temps de

vie baisse quand on passe d'un échantillon seulement fritté à un échantillon fritté puis fondu et trempé, car ce traitement thermique supplémentaire augmente la quantité de défauts dans la matrice.

De façon générale pour les trois types d'échantillons, les courbes de temps de vie expérimental en fonction de la concentration en ions Yb^{3+} sont croissantes puis décroissantes quand la concentration en ytterbium augmente.

Aux fortes concentrations le phénomène majoritaire est l'agrégation des ions ytterbium. Il provoque la baisse du temps de vie expérimental. Ceci explique la partie décroissante de la courbe.

Aux faibles concentrations, l'agrégation est minoritaire. Ce sont les transferts entre ions ytterbium (radiatifs et non radiatifs) qui prédominent et expliquent l'allure croissante des courbes.

Le changement d'allure des courbes a lieu à des concentrations différentes suivant que les échantillons sont monocristallins ou pulvérulents. Dans le cas des monocristaux l'effet du transfert radiatif entre ytterbium est important puisque l'épaisseur d'échantillon traversée par le signal est élevée. Ceci a pour effet d'élever le temps de vie expérimental. Au contraire dans le cas des poudres, le nombre d'agrégats est sans doute plus élevé que dans les monocristaux à concentration en ytterbium égale. Ces deux phénomènes expliquent pourquoi les courbes de temps de vie expérimental atteignent leur maximum pour des concentrations en ytterbium plus faibles dans le cas de poudres par rapport aux monocristaux.

Il faut noter que les deux premiers phénomènes (transfert d'énergie non radiatif et émission-réabsorption) ne changent en rien le fonctionnement laser du matériau. Il en résulte que les temps de vie mesurés expérimentalement par dynamique de fluorescence ne sont pas fiables pour évaluer les potentialités laser de nos cristaux, ils sont artificiellement surestimés. Nous choisissons en conséquence d'utiliser la valeur du temps de vie radiatif théorique, et non pas expérimental, dans toute la suite de ce travail.

E. – Emission stimulée

Les performances laser sont intimement liées à l'intensité de l'émission stimulée produite par le milieu actif. Comme dans le cas de l'absorption, la notion de section efficace permet de comparer les matériaux entre eux, indépendamment de leur taille ou de la concentration en ions luminescents. Il existe deux méthodes permettant de déterminer les sections efficaces d'émission stimulée pour un matériau donné.

Méthode de réciprocité

Cette méthode dérive de la relation qui existe entre absorption et émission stimulée par l'intermédiaire des coefficients d'Einstein. La section efficace d'émission stimulée se déduit alors directement du spectre d'absorption et du diagramme des niveaux d'énergie par la relation [13-15]:

$$\sigma_e(\lambda)=\sigma_a(\lambda)\cdot\frac{Z_f}{Z_e}\cdot\exp\left[-\frac{E_{ZL}-\frac{1}{\lambda}}{kT}\right] \qquad \text{Eq. 6}$$

où k est la constante de Boltzmann (0,6955 $cm^{-1}K^{-1}$), T est la température (en K), E_{ZL} est l'énergie qui sépare le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental et le premier sous-niveau Stark de l'état excité (en cm^{-1}), Z_f et Z_e désignent respectivement les fonctions de partition de l'état fondamental et de l'état excité et sont calculées comme suit :

$$Zf=\sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \qquad \text{Eq. 7}$$

$$Ze=\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i-E_{ZL}}{kT}\right) \qquad \text{Eq. 8}$$

où g_i et g_j représentent les dégénérescences respectives de chaque sous-niveau Stark i et j , en l'occurrence $g_i=g_j=2$, et E_i et E_j correspondent à l'énergie des sous-niveaux i et j (en cm^{-1}).

Un spectre de la section efficace d'émission stimulée peut donc être obtenu pour chacune des polarisations X, Y et Z. Remarquons que si l'absorption est grande suivant une polarisation, l'émission suivant cette polarisation le sera également d'après l'équation 6.

Cette méthode est fiable aux courtes longueurs d'onde. Aux plus grandes longueurs d'onde, l'absorption devient faible puisque les transitions mises alors en jeu sont issues des niveaux Stark supérieurs à l'état fondamental et peu peuplés thermiquement. Le rapport signal sur bruit devient

faible et les valeurs de section efficace d'émission stimulées calculées par réciprocité deviennent incertaines.

La présence de niveaux vibroniques n'est pas prise en compte dans le calcul des fonctions de partition. L'allure générale du spectre obtenu est donc fiable, mais à un coefficient multiplicatif près. Nous faisons l'hypothèse que ce coefficient est proche de l'unité, car les interférences entre les niveaux vibroniques et les sous-niveaux Stark issus du terme $^2F_{7/2}$ et ceux issus du terme $^2F_{5/2}$ semblent d'importance égale.

L'incertitude sur le diagramme des niveaux d'énergie conduit également à une incertitude sur les fonctions de partitions. Suivant les cas de figures proposés au paragraphe III.B.2, le rapport des fonctions de partition Z_f/Z_e varie de 1,02 à 1,08. La valeur choisie pour effectuer les calculs est celle du diagramme (d) de la Figure III- 10, c'est à dire 1,02.

Ces deux dernières remarques incitent à rester prudent quant à la valeur absolue des sections efficaces d'émission stimulée calculées.

Méthode de Füchtbauer-Landenburg

Cette méthode relie la section efficace d'émission stimulée au spectre de fluorescence, c'est-à-dire à l'intensité de l'émission spontanée [16]. La relation liant les deux grandeurs s'écrit :

$$\sigma_{em}^{q}(\lambda)=\frac{3\lambda^5}{8\pi C n_q^2 \tau_{rad}}\cdot\frac{I_q(\lambda)}{\int\lambda(I_X(\lambda)+I_Y(\lambda)+I_Z(\lambda))d\lambda} \qquad \text{Eq. 9}$$

où τ_{rad} est le temps de vie radiatif et n_q est l'indice dans la direction de polarisation q, et I_q est l'intensité de fluorescence dans la direction de polarisation q.

Contrairement à la méthode de réciprocité, cette relation permet l'obtention d'un spectre fiable même à longueur d'onde élevée. Cependant la méthode de Füchtbauer-Landenburg est sensible aux phénomènes de réabsorption. Une partie de la fluorescence est réabsorbée avant même de sortir de l'échantillon et l'intensité collectée à la sortie est donc inférieure à l'intensité réellement émise par l'échantillon. Ce phénomène a lieu, alors même que le faisceau de lumière excitatrice est focalisé sur une partie superficielle de l'échantillon et que le signal traverse une épaisseur faible de matière. Ce phénomène est important dans les zones où l'absorption est grande. En particulier la raie fondamentale est nettement sous-estimée avec cette méthode. Globalement, l'intégrale située au dénominateur de l'équation 9 est sous-estimée, ce qui conduit à une surestimation générale de la section efficace d'émission stimulée sur tout le spectre. Là encore, le spectre est connu à un facteur multiplicatif près.

Comparaison des spectres de YCOB obtenus avec les deux méthodes

Nous faisons l'hypothèse que la méthode la plus fiable pour évaluer la valeur absolue de la section efficace d'émission stimulée est la méthode de réciprocité dans le domaine des faibles longueurs d'onde. Sur la Figure III- 19 sont représentés les spectres obtenus dans les trois polarisations avec les deux méthodes.

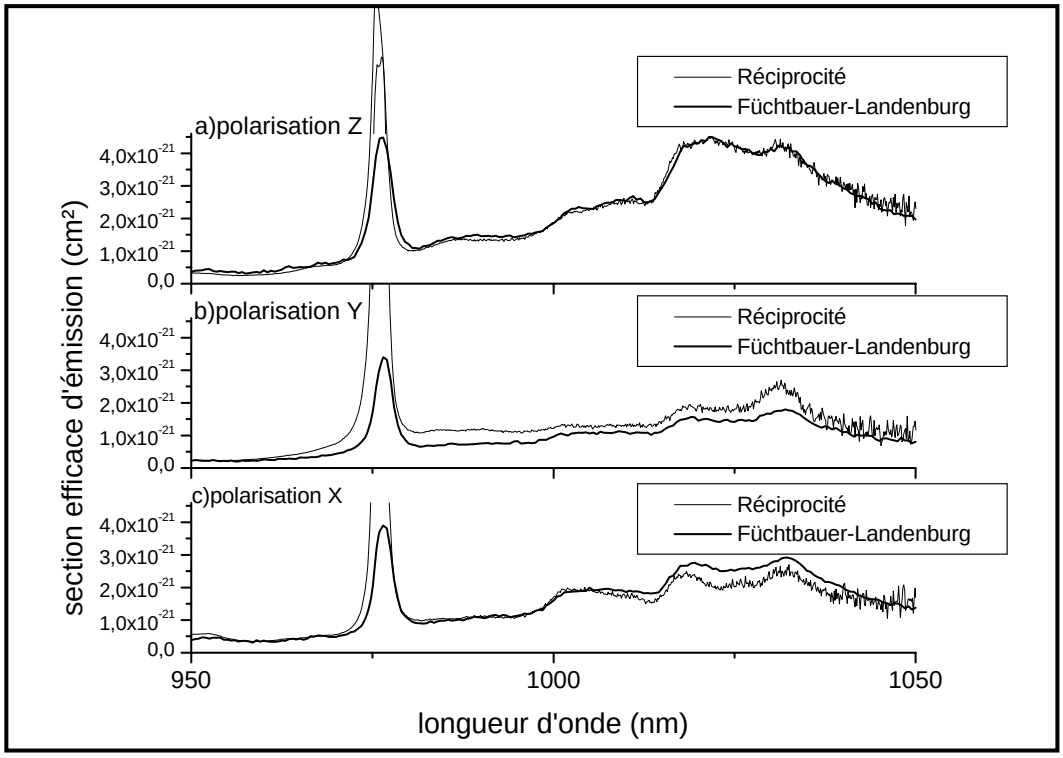


Figure III- 19: section efficace d'émission stimulée du YCOB : Yb obtenue par réciprocité et par la méthode de Füchtbauer-Landenburg pour les polarisations X, Y et Z

L'allure générale des spectres est la même quelle que soit la méthode choisie. Dans la direction de polarisation Z, celle pour laquelle l'émission est la plus intense, les deux spectres se confondent (voir Figure III- 19-a). La méthode de Füchtbauer-Landenburg conduit à un spectre plus intense suivant la polarisation X (voir Figure III- 19-c), et plus faible suivant la polarisation Y (voir Figure III- 19-b). Or, s'il y a un facteur correctif à appliquer pour obtenir la section efficace d'émission réelle, celui-ci est le même quelle que soit la polarisation. Nous n'avons pas d'explication pour ce phénomène, sinon que lorsque les intensités de fluorescence et d'absorption sont petites, comme dans le cas de la polarisation Y, l'erreur commise est plus grande. C'est pourquoi nous utilisons par la suite les spectres de section efficace d'émission stimulée obtenus sans facteur correctif et qui permettent une superposition totale des spectres suivant la polarisation Z pour les deux méthodes (voir Figure III-20).

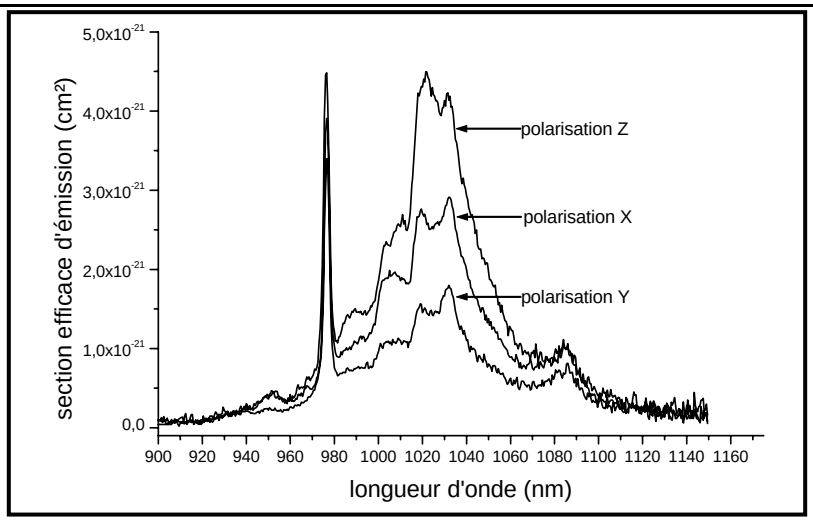


Figure III- 20 : section efficace d'émission stimulée du YCOB : Yb suivant les polarisations a) X b) Y et c) Z.

Section efficace d'émission de l'ytterbium dans le LaCOB

Ne connaissant pas précisément le diagramme des niveaux d'énergie du LaCOB, les sections efficaces d'émission ont été calculées par la méthode de Füchtbauer-Landenburg. Le spectre de fluorescence qui a servi pour ce calcul a été enregistré en lumière non polarisée (voir Figure III- 21).

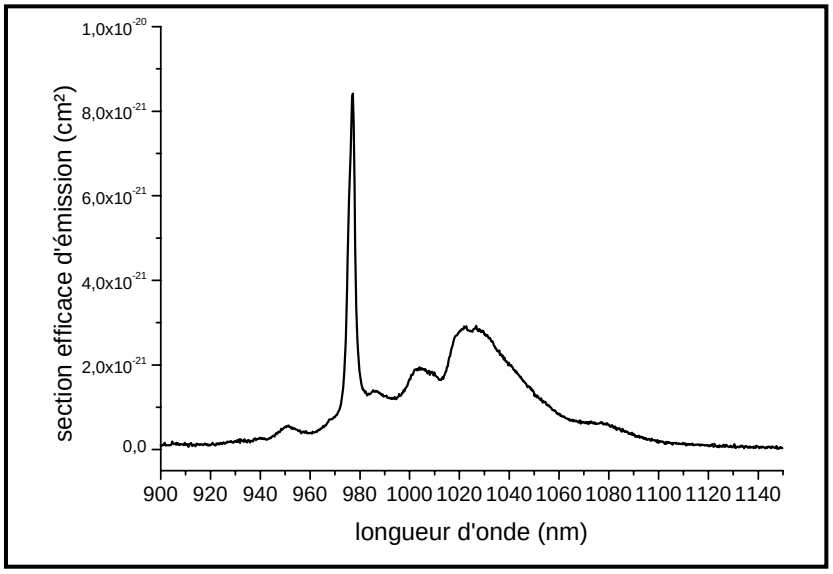


Figure III- 21 :section efficace d'émission stimulée de LaCOB : Yb

Les sections efficaces d'émission obtenues ne sont donc qu'indicatives. Elles sont susceptibles de varier, autour de la valeur trouvée, suivant la polarisation. Les maxima locaux du spectre des sections efficaces atteignent $2{,}9.10^{-21}$ cm² et $0{,}6.10^{-21}$ cm² aux longueurs d'onde 1027 et 1076 nm respectivement. Ces valeurs sont intermédiaires entre celles obtenues pour le YCOB parallèlement à la polarisation X et à la polarisation Z.

F. – Paramètres laser

Les mesures spectroscopiques effectuées sur nos cristaux permettent d'évaluer, par des calculs très simples, les potentialités laser du matériau YCOB dopé à l'ytterbium, avant même de chercher à obtenir l'oscillation laser. Pour bien comprendre les paramètres d'évaluation, il est nécessaire de rappeler le principe de fonctionnement des lasers à ytterbium.

1. – Principe de fonctionnement d'un laser et paramètres pertinents

a –Fonctionnement d'un laser quasi trois niveaux

Un LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est un milieu amplificateur, dont les éléments actifs sont portés dans un état excité par une source de pompage (optique ou électrique) et qui est placé dans une cavité résonante (Figure III- 22).

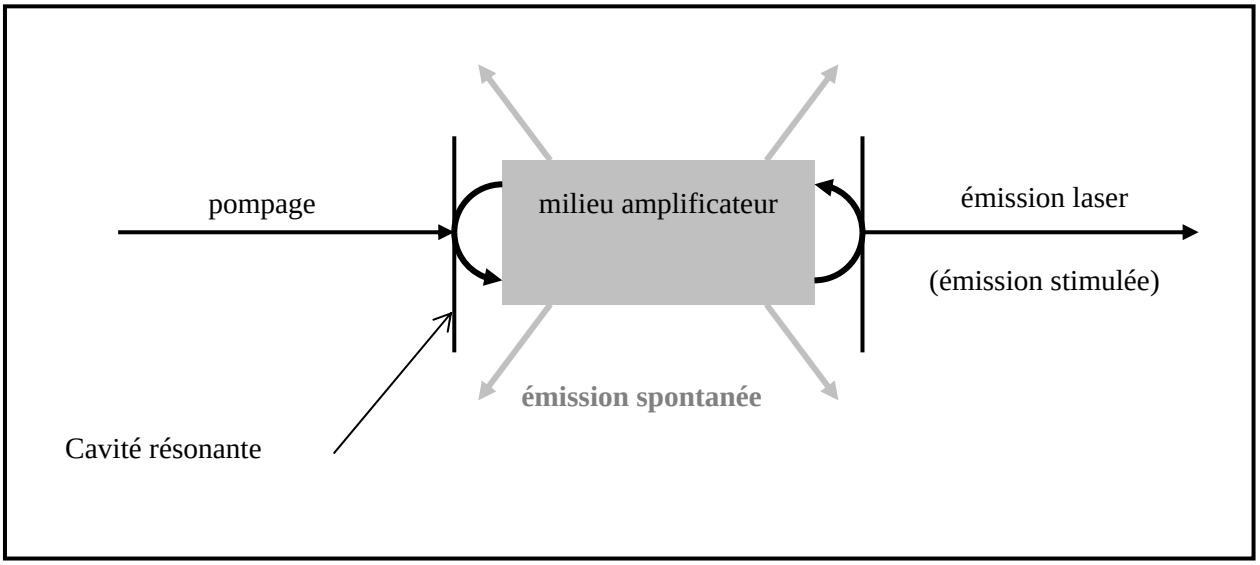


Figure III- 22 : schéma de principe de fonctionnement d'un laser

Dans le cas présent le milieu amplificateur est un cristal, les éléments optiquement actifs sont les ions ytterbium. Le pompage est de type optique et longitudinal. La cavité est constituée de deux miroirs. Le miroir d'entrée est transparent à la longueur d'onde de pompe afin de laisser passer le faisceau de pompe, et réfléchissant à la longueur d'onde laser. Le miroir de sortie est partiellement réfléchissant à la longueur d'onde laser afin d'extraire une partie de l'émission laser du dispositif, et généralement réfléchissant à la longueur d'onde de pompe, afin de recycler une partie du faisceau de pompe qui n'avait pas été absorbée lors du premier passage dans le cristal.

Le principe d'obtention de l'oscillation laser est le suivant :

Les ions optiquement actifs sont portés dans un état excité par la source de pompage. Ils peuvent alors se désexciter spontanément (émission spontanée) ou bien interagir avec un photon d'énergie hν et se désexciter en émettant un photon en tous points semblable au premier (même direction, même phase, même énergie, même polarisation). Il s'agit dans le dernier cas d'émission stimulée, émission que l'on souhaite amplifier quand on réalise un laser. Les photons issus de l'émission stimulée vont induire de nouvelles émissions stimulées et ainsi de suite, c'est l'avalanche photonique. Pour ce faire, il faut que la population d'ions luminescents dans le niveau excité soit plus élevée que celle du niveau terminal de l'émission stimulée. C'est-à-dire qu'il faut réaliser **l'inversion de population**.

Les schémas de fonctionnement des lasers peuvent se diviser en deux types :

Système à quatre niveaux

Dans ce type de laser, les ions luminescents du niveau fondamental (1) sont portés par une excitation optique appropriée dans le niveau (4) (voir Figure III- 23). Ils cèdent une partie de leur énergie sous forme de vibration au réseau et gagnent ainsi rapidement le niveau (3), très proche, c'est la relaxation multiphonons. Ce phénomène est très rapide par rapport à une émission radiative. Puis l'ion se désexcite radiativement vers le niveau (2), c'est la transition laser attendue. Enfin, la relaxation multiphonons permet aux ions actifs de regagner rapidement le niveau fondamental. Dans un tel système, le niveau (2) est peu peuplé, car il est suffisamment éloigné du niveau fondamental pour n'être pas peuplé thermiquement, et cependant il est suffisamment proche pour être dépeuplé rapidement par relaxation multiphonons. C'est pourquoi l'inversion de population est facilement réalisée entre les niveaux (3) et (2). L'oscillation laser est facile à obtenir, c'est le cas de l'ion Nd^{3+}.

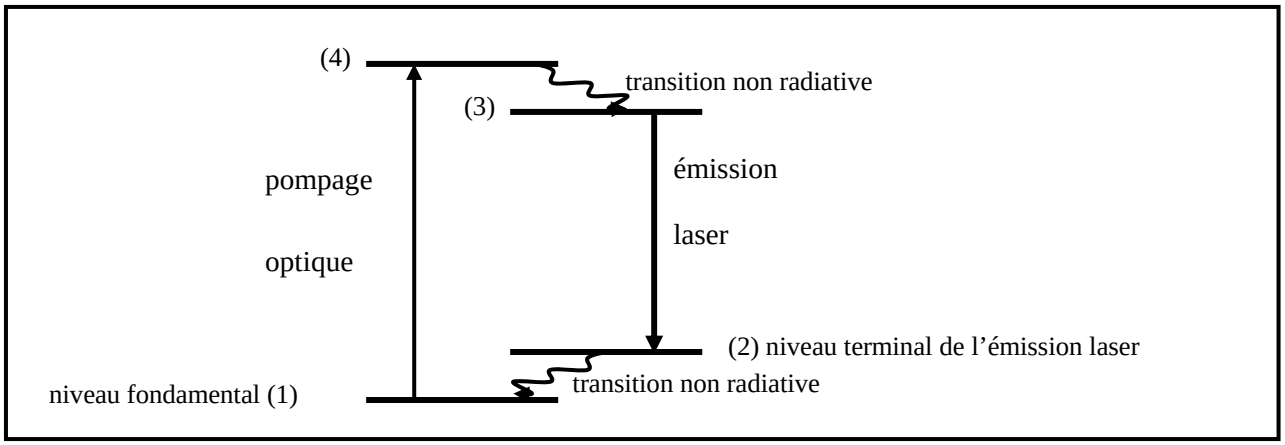


Figure III- 23 : schéma de fonctionnement d'un laser 4 niveaux

Système à trois niveaux

Dans ce cas, le niveau terminal de l'émission laser est aussi le niveau fondamental (voir Figure III-24). Comme celui-ci est fortement peuplé à l'équilibre thermodynamique, il faut apporter beaucoup d'énergie par pompage optique pour réaliser l'inversion de population entre les niveaux (2) et (1), car plus de la moitié des ions actifs devra être portée à l'état excité (le niveau (3) étant seulement peu peuplé). C'est pourquoi le temps de vie du niveau (2) joue un rôle important. Plus il est élevé, et plus l'inversion de population sera facile à obtenir.

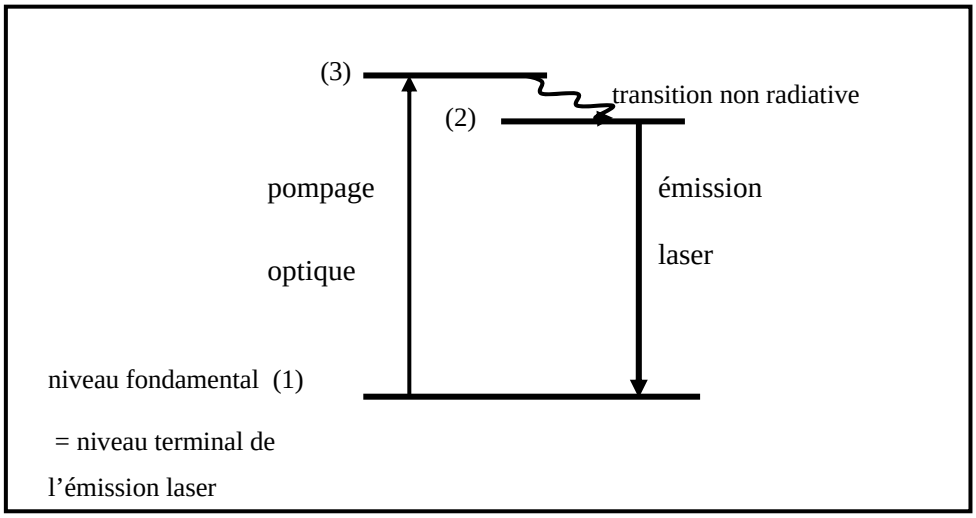


Figure III- 24 : schéma de fonctionnement d'un laser 3 niveaux

Cas intermédiaire : l'ion ytterbium

On qualifie un laser de quasi-trois-niveaux lorsque le niveau fondamental et le niveau terminal de l'émission laser ne sont pas confondus mais sont les sous-niveaux Stark du même terme fondamental. Suivant l'éclatement de ce terme avec le champ cristallin, le niveau terminal de l'émission laser est plus ou moins haut, donc plus ou moins thermiquement peuplé. S'il est haut, l'inversion de population est alors aisée. S'il est bas, l'inversion de population est alors difficile.

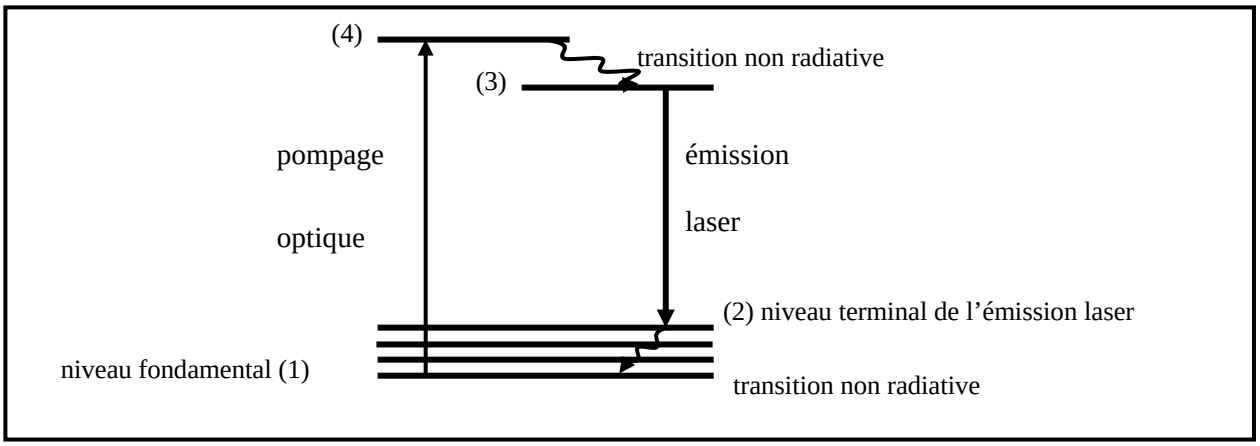


Figure III- 25 : schéma de fonctionnement d'un laser quasi-3- ou quasi-4-niveaux

b –Fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité

Les considérations précédentes conduisent à introduire la notion de fraction minimale d'ions à porter à l'état excité afin de réaliser l'inversion de population [15]. Pour ce faire, considérons un diagramme simplifié des niveaux d'énergie d'un laser de type quasi-3- quasi-4-niveaux (voir Figure III- 26).

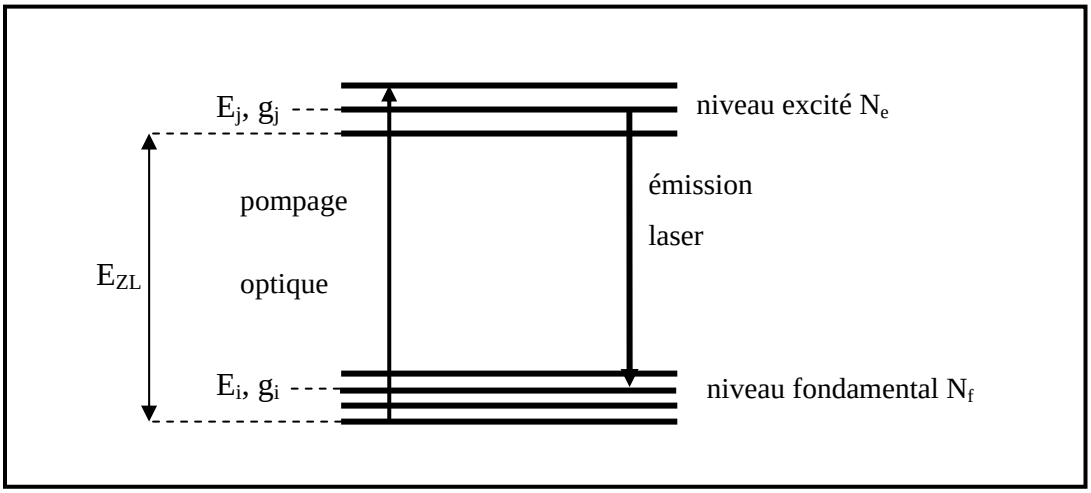


Figure III- 26 : diagramme d'énergie simplifié d'un laser quasi-3- ou quasi-4-niveaux

N_e et N_f sont respectivement les populations totales du niveau excité et du niveau fondamental. Les populations des niveaux i et j entre lesquels se produit l'émission stimulée s'écrivent d'après les équations de Boltzmann :

$$n_i = N_f g_i \cdot \frac{\exp(-\frac{E_i}{kT})}{Z_f} \qquad \text{Eq. 10}$$

$$n_j = N_e g_j \cdot \frac{\exp(-\frac{E_j - E_{ZL})}{kT})}{Z_e} \qquad \text{Eq. 11}$$

où Z_f et Z_e sont respectivement les fonctions de partition des niveaux fondamental et excité définies par les équations 5 et 6, et g_i et g_j sont les dégénérescences des sous-niveaux Stark i et j (g_i=g_j=2 dans le cas de l'ytterbium soumis à champ cristallin suffisamment important, comme c'est le cas dans le YCOB) . Pour effectuer l'inversion de population entre les niveaux E_j et E_i, la fraction de population à porter dans l'état excité s'écrit :

$$\beta_{\min} = \left(\frac{N_e}{N_e + N_f}\right)_{ni=nj} \qquad \text{Eq. 12}$$

soit encore :

$$\beta_{\min}=\frac{1}{1+\frac{Z_f}{Z_e}\cdot\exp\left(\frac{E_{ZL}-(E_j-E_i)}{kT}\right)} \qquad \text{Eq. 13}$$

ce facteur dépend donc essentiellement du terme E_{ZL}-(E_j-E_i). Or, généralement le niveau E_j dans le cas de l'ion ytterbium est le plus bas niveau Stark de l'état excité, si bien que la seule variable est l'énergie du niveau terminal de l'émission laser E_i la fraction minimale de population s'écrit :

$$\beta_{\min}=\frac{1}{1+\frac{Z_f}{Z_e}\cdot\exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)} \qquad \text{Eq. 14}$$

Plus E_i est faible, et plus le niveau est susceptible d'être peuplé thermiquement, le paramètre β_{min} tend dans ce cas vers la valeur 0,5 et le fonctionnement du laser se rapproche d'un 3-niveaux. Au contraire quand le niveau E_i est élevé le paramètre β_{min} devient petit, le laser se rapproche d'un 4-niveaux. Avec un niveau E_i de l'ordre de 1 000 cm^{-1}, correspondant à l'éclatement total approché du terme $^2F_{7/2}$, la fraction minimale d'ions à porter à l'état excité est de l'ordre de 0,007. Cela montre l'importance de la valeur de l'énergie E_i du niveau terminal de l'émission laser.

c –Section efficace de gain

Dans un laser quasi-3- ou quasi-4-niveaux, l'émission laser est susceptible d'être réabsorbée, ce qui constitue une perte. En tenant compte des pertes par réabsorption, mais en négligeant celles de la cavité, il est possible de définir le gain comme suit :

$$G(\lambda)=Ne\,\sigma_{em}(\lambda)-N_f\,\sigma_{abs}(\lambda) \qquad \text{Eq. 15}$$

Pour obtenir l'oscillation laser, il faut qu'il y ait amplification, donc le gain doit être positif.

En considérant la fraction de population dans l'état excité β telle que :

$$\beta=\frac{N_e}{N_e+N_f} \qquad \text{Eq. 16}$$

la section efficace de gain est définie par l'expression :

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

La fraction minimale d'ions à porter à l'état excité pour obtenir l'oscillation laser, est telle que σ_g soit positive, c'est à dire à la longueur d'onde laser λ_l :

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_l)}{\sigma_{abs}(\lambda_l) + \sigma_{em}(\lambda_l)} \qquad \text{Eq. 18}$$

Grâce à la relation de réciprocité (équation 5), on retrouve l'expression de β_{min} donnée au paragraphe précédent (équation 13).

Les courbes de section efficace de gain permettent d'évaluer quelles sont les longueurs d'onde ou les domaines de longueur d'onde les plus probables pour obtenir une oscillation laser.

En réalité pour obtenir l'oscillation laser il faut que le gain soit au moins égal à la somme des pertes de la cavité : pertes passives et pertes dues à la transmission du coupleur de sortie. La valeur de β_{min} n'est donc qu'indicative, mais elle a le mérite de permettre de comparer les matériaux entre eux.

d –Intensité de saturation de pompage

La facilité avec laquelle on dépeuple le niveau fondamental au profit du niveau excité est donné par l'intensité de saturation de la pompe [15]:

$$I_p = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p)\, \tau_{rad}} \qquad \text{Eq. 19}$$

où h est la constante de Planck ($6{,}626.10^{-34}$ J.s), c est la célérité de la lumière ($2{,}997.10^{10}$ cm.s^{-1}), λ_p est la longueur d'onde de pompe, $\sigma_{abs}(\lambda_p)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe et τ_{rad} est le temps de vie radiatif du niveau excité (en s).

Cette expression traduit un phénomène qui peut se comprendre très simplement : plus l'absorption et le temps de vie du niveau excité sont grands, et plus les ions seront nombreux à être dans l'état excité.

A faible puissance de pompe, lorsque la population du niveau fondamental est grande, la majorité des photons de pompe va trouver des ions susceptibles de les absorber. Quand la puissance de pompe augmente, il arrive un moment où le niveau fondamental n'est plus assez peuplé. La probabilité pour les photons d'être absorbés diminue, le coefficient d'absorption du cristal diminue : il y a **saturation de l'absorption**. La grandeur I_p rend compte de cette facilité à saturer l'absorption. En général, l'effet laser intervient avant qu'il y ait saturation de l'absorption, et celui-ci dépeuple rapidement le niveau excité, si bien que la saturation d'absorption intervient pour des puissances de pompe nettement supérieures à la valeur de I_p. Il est néanmoins intéressant de remarquer que, sans effet

laser, le rapport du nombre d'ions portés à l'état excité sur le nombre d'ions à l'état fondamental N_e/N_f est donné directement par le rapport entre intensité absorbée et intensité de saturation. En effet, l'équation de population de l'état excité s'écrit en négligeant la réabsorption :

$$\frac{dN_e}{dt} = -\frac{N_e}{\tau_{rad}} + N_f \sigma_{abs}(\lambda_p)\varphi \qquad \text{Eq. 20}$$

où φ est le flux de photons du faisceau de pompage à la longueur d'onde λ_p. Il est relié à l'intensité absorbée par la relation :

$$I = \frac{hc}{\lambda_p} \cdot \varphi \qquad \text{Eq. 21}$$

A l'équilibre thermodynamique N_e/N_f à l'état excité est donnée par :

$$\frac{N_e}{N_f} = \frac{I\lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p)\tau_{rad}}{hc} = \frac{I}{I_{sat}} \qquad \text{Eq. 22}$$

e –Intensité minimale d'obtention de l'effet laser

L'oscillation laser a lieu lorsque la fraction d'ions portés à l'état excité atteint la valeur β_{min}. Sous réserve que le laser soit de type quasi-3-niveaux, le nombre d'ions portés à l'état excité, au seuil laser, reste petit devant le nombre d'ions total $N_f+N_e \sim N_f$, d'où $\beta_{min} \sim N_e/N_f$. L'expression de l'intensité minimale absorbée pour obtenir l'effet laser se déduit directement de l'équation 20, en remplaçant N_e/N_f par β_{min} :

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat} \qquad \text{Eq. 23}$$

La valeur de I_{min} dépend donc à la fois des longueurs d'onde de pompe et d'émission, alors que l'intensité de saturation ne dépendait que de la longueur d'onde de pompe.

f –Efficacité quantique

La puissance laser extraite dépend non seulement du nombre de photons qui vont être ainsi produits, mais également de l'énergie de ces photons. Pour un même flux photonique, le rendement du dispositif sera meilleur si l'énergie des photons laser émis est seulement de peu inférieure à l'énergie des photons incidents. Le terme d'efficacité quantique rend compte de cela. Il évalue le rendement énergétique pour un ion participant à l'émission laser :

$$\eta_Q = \frac{\frac{hc}{\lambda_l}}{\frac{hc}{\lambda_p}} = \frac{\lambda_p}{\lambda_l} \qquad \text{Eq. 24}$$

La différence d'énergie entre photons incidents et émergents est dissipée sous forme de chaleur. Cette dissipation a ici lieu lorsque les ions se désexcitent entre niveaux Stark d'un même multiplet.

L'intérêt de maximiser l'efficacité quantique est double puisque cela permet de limiter les échauffements locaux et d'améliorer le rendement énergétique du dispositif laser.

2. – Paramètres laser du YCOB : Yb et comparaison avec les matrices usuelles

Section efficace de gain

Les sections efficaces de gain pour les trois polarisations X, Y et Z sont données pour différentes valeurs de β sur la Figure III-27.

L'oscillation laser, à β donné, ne peut avoir lieu que si le gain est positif. Les valeurs de section efficace de gain positives délimitent le domaine de longueurs d'onde dans lequel l'émission laser est possible. L'amplification est alors d'autant plus grande que la valeur du gain est élevée.

Pour une fraction d'ions portés à l'état excité de 0,25, le gain est positif sur une large plage de longueurs d'onde quelle que soit la polarisation (à partir de 999 nm, 1002 nm et 998 nm pour les polarisations X, Y et Z respectivement). Par contre la valeur du gain varie notablement d'une polarisation à l'autre. En posant toujours β égal à 0,25, le gain demeure inférieur à $0{,}5.10^{-21}$ cm² suivant la polarisation Y. Il est supérieur à cette valeur sur une plage plus étendue suivant la polarisation Z (de 1016 nm à 1045 nm) que suivant la polarisation X (1026 à 1036 nm). La valeur maximale du gain est alors $0{,}83.10^{-21}$ cm² contre $0{,}60.10^{-21}$cm² pour les polarisations Z et X respectivement. **Le gain est plus élevé suivant la polarisation Z. C'est donc la polarisation la plus favorable à l'émission laser.**

De plus, les courbes de section efficace de gain sont relativement plates. **L'émission laser devrait donc être réalisable sur une plage étendue de longueurs d'onde. Cette caractéristique est également favorable pour générer ou amplifier des impulsions en régime femtoseconde.**

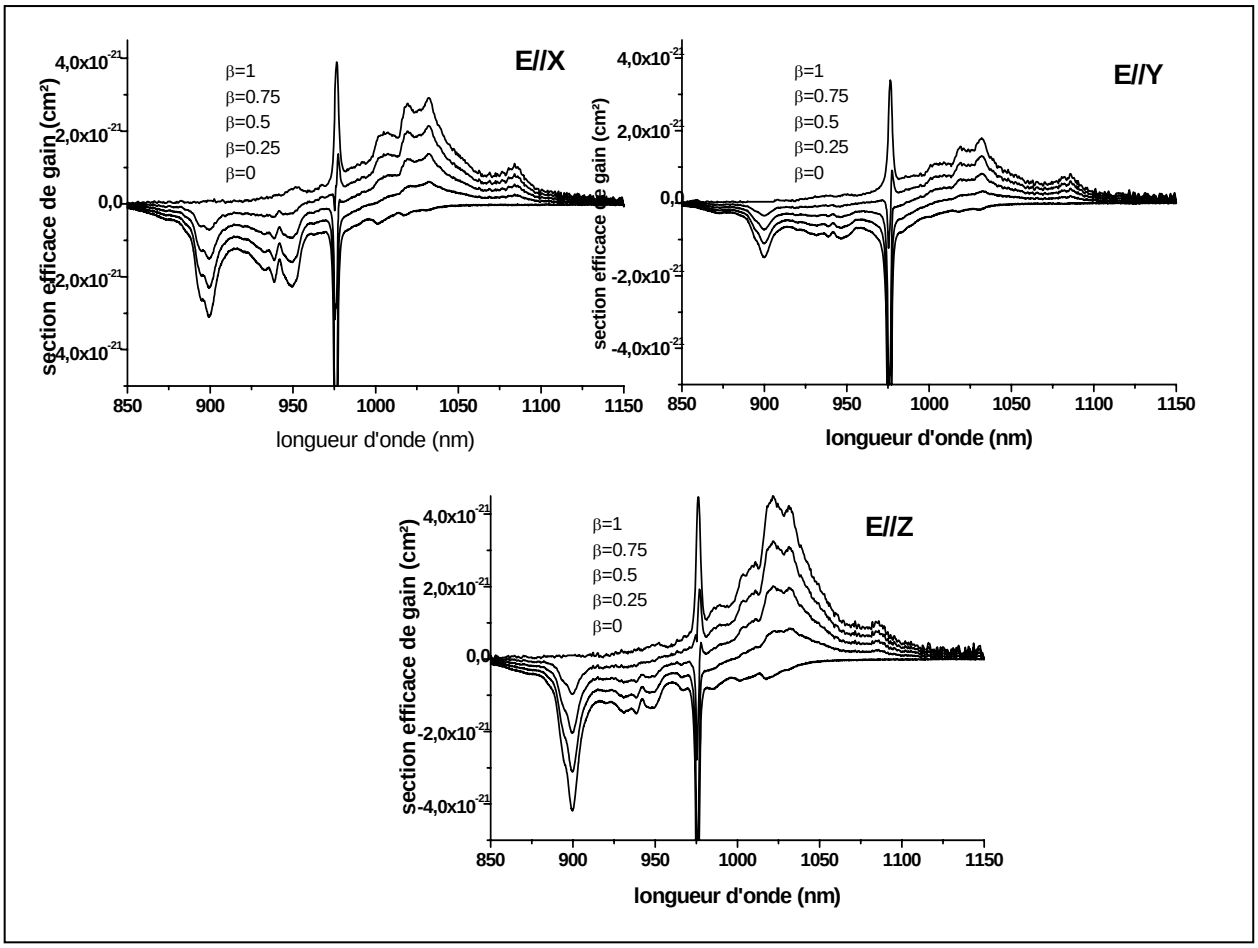


Figure III- 27 : section efficaces de gain suivant les trois polarisation X, Y et Z

Autres paramètres spectroscopiques

Les paramètres laser du YCOB : Yb sont reportés dans le Tableau III- 4. Les valeurs de β_{min} et de η_Q ne figurent qu'une fois dans le tableau pour plus de clarté.

Il ressort que si la longueur d'onde de pompe est 900 nm, la polarisation d'absorption la plus favorable est Z, mais l'on peut aussi utiliser la polarisation X. Si la source d'excitation émet à 976 nm, la polarisation d'absorption la plus favorable est Y. Les polarisation X et Z conduisent à des absorptions comparables mais faibles.

L'émission est nettement plus intense suivant la polarisation Z. C'est donc la polarisation laser qui sera la plus fréquemment observée. L'effet laser devrait être plus facile à obtenir vers 1084 nm, car le seuil y est bas. Mais pour des puissances de pompe plus élevées, un effet laser doit être obtenu à des longueurs d'onde plus faibles (1032 nm par exemple), ce qui a le double avantage d'élever l'efficacité quantique et d'augmenter la section efficace d'émission.

Il apparaît que la longueur d'onde de pompe la plus intéressante est 976 nm (meilleure absorption, meilleure efficacité quantique). Malheureusement la source de pompage dont nous disposons au

laboratoire, un laser saphir dopé titane, fournit une puissance beaucoup plus faible à 976 nm qu'à 900 nm (500 mW contre 800 mW). **Nous avons donc choisi d'effectuer nos tests laser à 900 nm, et nous avons, en conséquence, taillé nos échantillons de façon à ce que la polarisation incidente soit parallèle à l'axe optique Z ou X.**

Tableau III- 4 : principaux paramètres laser du YCOB : Yb

Polarisation	λ_{pompe} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma_{abs}(\lambda_{pompe})$ ($\times 10^{-20}$ cm²)	τ_{rad} (ms)	I_{sat} (kW.cm-2)	λ_{laser} (nm)	$\sigma_{em}(\lambda_{laser})$ ($\times 10^{-20}$ cm²)	β_{min}	I_{min} (kW.cm-2)	η_Q (%)
X	900	16,9	**0,31**	2,2	**32,15**	1021	0,16	0,10	**3,19**	88,1
						1032	0,29	0,06	**1,99**	87,2
						1050	0,14	0,03	**0,91**	85,7
						1084	0,11	0,01	**0,22**	83,0
Y		15,3	0,15		66,42	1021	0,28		6,59	
						1032	0,18		4,11	
						1050	0,08		1,89	
						1084	0,08		0,45	
Z		13,6	**0,42**		**24,17**	1021	**0,45**		**2,40**	
						1032	**0,42**		**1,50**	
						1050	**0,2**		**0,69**	
						1084	**0,10**		**0,16**	
X	976	2,4	0,93		9,90	1021	0,16		0,98	95,6
						1032	0,29		0,61	94,6
						1050	0,14		0,28	93,0
						1084	0,11		0,07	90,0
Y		2,4	**1,26**		**7,36**	1021	0,28		**0,73**	
						1032	0,18		**0,46**	
						1050	0,08		**0,21**	
						1084	0,08		**0,05**	
Z		2,1	0,94		9,84	1021	**0,45**		0,98	
						1032	**0,42**		0,61	
						1050	**0,20**		0,28	
						1084	**0,10**		0,07	

Comparaison du YCOB avec les autres matrices cristallines

Comparons maintenant les paramètres laser les plus pertinents du YCOB, avec ceux d'autres matériaux laser à l'ytterbium. Nous avons choisi de faire figurer dans le Tableau III- 5 des matériaux peu connus, comme le SrYBO ($Sr_3Y(BO_3)_3$) et le CYB ($Ca_3Y_2(BO_3)_4$), car ce sont des borates comme le YCOB.

Les apatites CFAP et SFAP ont sans conteste les meilleures caractéristiques : un seuil très bas malgré un temps de vie radiatif plus court, une section efficace d'émission très élevée. Les paramètres du GdCOB sont très proches de ceux du YCOB. Un seuil un peu plus bas, mais une section efficace d'émission un peu plus faible, et bien entendu, des efficacités quantiques équivalentes. GdCOB et YCOB ont des seuils plus bas que le YAG, le YSO, le SrYBO et le CYB. Or les valeurs des sections efficaces d'absorption ne sont pas particulièrement grandes. En fait, les faibles intensités de seuil du GdCOB et du YCOB sont liées aux valeurs élevées du temps de vie radiatif, qui permet un bon stockage de l'énergie de pompe. La largeur de la raie fondamentale des composés YCOB et GdCOB est moins grande que dans le YSO, le SrYBO et le CYB, ce qui les rend moins adaptés que ces derniers au pompage par diode.

Tableau III- 5 : paramètres laser de différents cristaux laser dopés à l'ytterbium

Cristal	Formule chimique	Polarisation absorption	λ_{pompe} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma_{abs}(\lambda_{pompe})$ ($\times10^{-20}$ cm²)	τ_{rad} (ms)	I_{sat} (kW.cm-2)	λ_{laser} (nm)	$\sigma_{em}(\lambda_{laser})$ ($\times10^{-20}$ cm²)	β_{min}	I_{min} (kW.cm-2)	η_Q (%)
YCOB	$Ca_4Y(BO_3)_3O$	Z	900	13,6	0,42	2,2	24,17	1021	0,45 (Z)	0,10	2,40	88,1
								1032	0,42 (Z)	0,06	1,50	87,2
								1050	0,20 (Z)	0,03	0,69	85,7
								1084	0,10 (Z)	0,01	0,16	83,0
		Y	976	2,4	1,26		7,36	1021	0,45 (Z)	0,10	0,73	95,6
								1032	0,42 (Z)	0,06	0,46	94,6
								1050	0,20 (Z)	0,03	0,21	93,0
								1084	0,10 (Z)	0,01	0,05	90,0
GdCOB[5]	$Ca_4Gd(BO_3)_3O$	Z	900	9,6	0,4	2,7	20,4	1032	0,36	0,06	1,22	87,3
								1052	0,14	0,025	0,52	85,7
								1082	0,07	0,007	0,15	83,3
		Z	976	2,6	0,87		8,7	1032	0,36	0,06	0,52	94,6
								1052	0,14	0,025	0,22	92,8
								1082	0,07	0,007	0,06	90,2
YAG[11]	$Y_3Al_5O_{12}$	isotrope	942	18	0,8	1,01	27,9	1031	2,03	0,055	1,53	91,4
CFAP[11]	$Ca_5(PO_4)_3F$		905	2,4	10	1,2	2,9	1043	5,9	0,046	0,132	86,8
SFAP[11]	$Sr_5(PO_4)_3F$		900	3,7	8,6	1,26	2,1		7,3	0,043	0,09	
BCBF[17]	$BaCaBO_3F$	⊥c	912	19	1,1	1,17	17	1034	1,3	0,097	1,64	88,2
CAS[8]	$Ca_2Al_2SiO_7$	σ	978	4,6	1,92	0,8	13,1	1088		0,004	0,06	89,9
YSO[8]	Y_2SiO_5	X	978	3,5	2,3	0,7	13,2	1041,5		0,003	0,04	93,9
								1082		0,01	0,08	90,4
		Z	902	3,2	0,54		60,9	1041,5		0,03	1,82	86,6
								1082		0,01	0,34	83,4
SrYBO[8]	$Sr_3Y(BO_3)_3$	π	975	5,8	0,94	1,2	17,9	1030		0,05	0,83	94,7
								1076		0,007	0,12	90,6
CYB[8]	$Ca_3Y_2(BO_3)_4$	Non pol	976	7	1,62	0,7	18,8	1029		0,05	0,87	94,8
								1070		0,02	0,40	91,2

3. – Conclusion

Les potentialités laser du YCOB sont très proches de celles du GdCOB. Ces matériaux ont une absorption faible et doivent avoir un seuil laser bas. Ils devraient être plus performants sous pompage à 976 nm qu'à 900 nm. Malgré une raie fondamentale un peu étroite, le YCOB semble donc être adapté au pompage par diode. Par ailleurs, les zones spectrales dans lesquelles le gain est important sont étendues, ce qui fait du YCOB : Yb un matériau prometteur pour la génération d'impulsions ultra-brèves.

L'évaluation du LaCOB :Yb est incomplète, car notre échantillon est très concentré et possède une orientation particulière. Il devrait absorber efficacement l'énergie de la pompe et ses performances laser devraient s'approcher de celles du GdCOB.

G. – Propriétés laser de l'Ytterbium

Après avoir caractérisé leur comportement optique, nous avons tenté de mettre en évidence l'effet laser à partir des cristaux.

1. – Tests laser pour l'émission à 1μm

Dans ce paragraphe sont décrits les tests d'émission laser des cristaux de YCOB : Yb et de LaCOB : Yb, aux alentours de 1μm, soumis à une excitation à 900 nm. Les cristaux utilisés sont orientés perpendiculairement aux axes X, Y ou Z. Chaque cristal a subi un traitement antireflet sur les deux faces parallèles de façon à minimiser les pertes par réflexion.

a –Dispositif utilisé

Les cristaux sont disposés dans un montage optique représenté schématiquement sur la Figure III- 28.

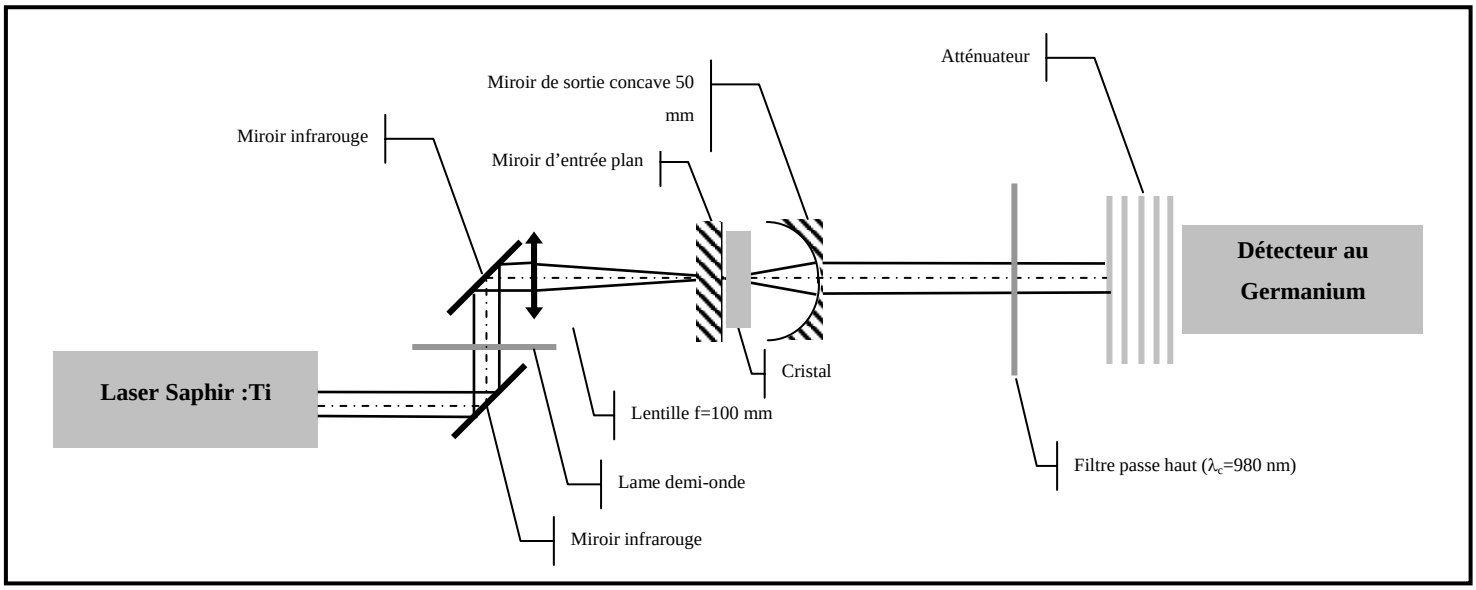


Figure III- 28: schéma du montage utilisé pour les tests laser

La source de pompage est le laser saphir : titane accordable utilisé pour l'enregistrement des spectres de fluorescence. A 900 nm, la puissance maximale est de 800 mW environ. La polarisation du faisceau peut être modifiée à loisir grâce à une lame demi-onde spécifiquement conçue pour la longueur d'onde 900 nm. Un jeu de deux miroirs infrarouge permet d'aligner le faisceau incident avec le banc optique. Le faisceau est focalisé sur la face d'entrée du cristal au moyen d'une lentille convergente de focale 100 mm. Le cristal est placé entre deux miroirs qui forment la cavité laser, et repose sur un dispositif de refroidissement par effet Peltier. Cependant, seules deux faces du cristal sont ainsi refroidies. La chaleur due à l'irradiation du cristal n'est donc pas très efficacement évacuée

par ce système. Au sortir de la cavité un filtre arrête la pompe résiduelle, pour que seule la lumière laser produite dans la cavité soit collectée par le détecteur. Les caractéristiques du miroir d'entrée, des miroirs de sortie et du filtre sont données dans le Tableau III- 6 :

Tableau III- 6: transmission des miroirs et du filtre

	Nom	Rayon de courbure	Transmission à 900 nm (%)	Transmission à 1060 nm (%)
Miroir d'entrée	Casix HR@1060 nm HT@800 nm	∞	93,6	0,01
Miroirs de sortie	Casix Rmax	50 mm	0,8	0,1
	Casix 2%	50 mm	54,5	2,0
	Casix 6%	50 mm	51,3	5,4
	Casix 10%	50 mm	66,6	10,0
Filtre	DJ980	∞	1,8	81,9

Ces valeurs ont été obtenues par mesure directe sur le banc optique décrit ci-dessus. Elles diffèrent quelque peu des valeurs théoriques données par les spectres d'absorption, en raison des rayons de courbure et des altérations de surface qui modifient localement la transmission. Le miroir d'entrée laisse passer la majorité du faisceau de pompe à 900 nm, et réfléchit quasiment la totalité de l'émission laser à 1060 nm. Les miroirs de sortie recyclent le faisceau de pompe de façon variable. Les calculs de puissance absorbée par le cristal et présentés ici en tiennent compte. Les transmissions à la longueur d'onde de pompe pour ces miroirs sont proches de celles qui étaient annoncées dans les spécifications, sauf en ce qui concerne le miroir 6% qui transmet en réalité 5,4%.

Le détecteur est une cellule à base de germanium, munie d'un atténuateur de façon à supporter des puissances incidentes supérieures à 50 mW. Une caméra CCD permet de visualiser le faisceau au cours de l'alignement des optiques de la cavité par autocollimation. Elle permet aussi faire l'image de la tache laser sur le miroir de sortie.

Pour enregistrer les spectres de l'émission laser, le détecteur est remplacé par un miroir peu réfléchissant, qui envoie une toute petite fraction du faisceau laser sur le dispositif d'enregistrement des spectres de fluorescence de façon à ne pas saturer le monochromateur.

Une fluorescence verte apparaît toujours lorsque le cristal, placé dans la cavité, absorbe la lumière laser excitatrice. Elle provient d'une addition de photons entre ions ytterbium voisins [18]. Cette fluorescence est un outil précieux : plus elle est intense et mieux le cristal absorbe. Ceci permet de régler finement la longueur d'onde de pompe et la position de la lentille de focalisation par rapport à la cavité. Ensuite, dès que l'effet laser est obtenu, l'intensité de la fluorescence verte baisse notablement.

b –Absorption réelle des cristaux

Les cristaux sont des lames à faces parallèles, normales à un des axes X, Y ou Z, les deux autres axes étant repérés dans le plan de la lame. L'épaisseur optimale devrait être choisie de façon à minimiser l'intensité de seuil. Or, cette dernière dépend des caractéristiques spectroscopiques, mais aussi de facteurs géométriques et du choix du type de la cavité. Il faut donc tenir compte :

- des pertes par transmission du miroir de sortie, qui varient dans notre cas de 0,1 à 10 %
- des pertes proportionnelles à la longueur du cristal, comme l'absorption d'impuretés ou la diffusion dans le cristal
- des pertes extrinsèques, comme la réflexion sur les faces du cristal
- de la distribution de l'intensité de pompe dans le milieu amplificateur
- de la distribution des modes de la cavité.

Il faudrait évaluer les pertes intrinsèques et extrinsèques, s'assurer a posteriori que les modes de pompe et les modes de la cavité sont bien de type TEM_{00} et tailler des lames d'épaisseur différente pour chaque miroir de sortie. Dans la pratique, il est convenu qu'une fraction de pompe absorbée raisonnable est obtenue lorsque l'épaisseur est égale à l'inverse du coefficient d'absorption, soit $l=1/\sigma(\lambda_p)N$, où N est le nombre d'ion luminescent par unité de volume (en cm^{-3}) [19]. Si l'épaisseur devient trop importante la largeur du faisceau laser augmente dans le cristal ainsi que l'absorption à la longueur d'onde de pompe. Ces deux facteurs concourent à élever la puissance de seuil. Au passage, cette remarque souligne l'intérêt de travailler avec des cristaux fortement concentrés en ions Yb^{3+}.

Les épaisseurs et les absorptions des cristaux utilisés lors de nos tests sont données dans le Tableau III- 7. Dans tous les cas, la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe optique Z.

Tableau III- 7: épaisseurs et absorption des cristaux de YCOB dopés testés en cavité laser

Numéro de l'échantillon	Orientation de la lame	Epaisseur (cm)	Concentration en ions Yb^{3+} (%)	Absorption à 900 nm (%)	Section efficace d'absorption réelle ($\times 10^{-20}$ cm²)	Section efficace d'absorption théorique ($\times 10^{-20}$ cm²)	$l.\sigma(\lambda_p).N$ (opt=1)
1	⊥ Y	0,31	15	56,9	0,406	0,460	0,84
2	⊥ X	0,40	15	71,2	0,464	0,460	1,24
3	⊥ Y	0,29	34	86,2	0,451	0,460	1,98
4	⊥ Y	0,10	34	47,6	0,434	0,460	0,64

Les sections efficaces d'absorption expérimentales sont proches des sections efficaces calculées d'après les spectres d'absorption. Les écarts observés peuvent être liés à la propreté des faces, à des défauts cristallins ou des impuretés variant d'un échantillon à l'autre ou bien encore à la présence d'agrégats d'ions ytterbium qui abaissent la section efficace d'absorption.

c –Résultats des tests laser du YCOB : Yb

Les courbes de la puissance laser émise en fonction de la puissance absorbée à 900 nm sont données sur la Figure III-29 pour chaque cristal avec les différents miroirs de sortie. La puissance absorbée est calculée à partir de la mesure du taux de transmission du cristal à la longueur d'onde de pompe en l'absence d'effet laser. Dans toute la gamme de puissances incidentes utilisées ici, le taux de transmission du cristal reste constant. La puissance absorbée calculée est donc valable pour un taux d'inversion de population proche de celui de l'effet laser.

Chaque fois la polarisation du faisceau laser obtenu est parallèle à l'axe optique Z. Aucune oscillation laser n'a pu être observée avec l'échantillon 4. Celui-ci a, en effet, une épaisseur faible qui élève le seuil laser.

Les longueurs d'onde de l'émission laser sont données pour différentes transmissions du miroir de sortie (voir Figure III- 30). Elles s'étalent sur de larges plages. La longueur d'onde moyenne diminue quand la transmission du coupleur de sortie augmente.

Grâce à la lame demi-onde, nous avons pu constater que l'oscillation laser peut être obtenue même lorsque le faisceau de pompe est polarisé parallèlement aux axes X et Y. L'oscillation laser a cependant lieu parallèlement à Z dans tous les cas. Parallèlement à l'axe X, le rendement laser doit être abaissé par

rapport à la polarisation Z. Nous avons vu que les sections efficaces théoriques d'absorption sont très proches suivant ces deux polarisations à 900 nm. Par contre, polariser le faisceau de pompe parallèlement à l'axe Y baisse très notablement le rendement laser. L'absorption à 900 nm parallèlement à l'axe Y est beaucoup plus faible que suivant l'axe Z.

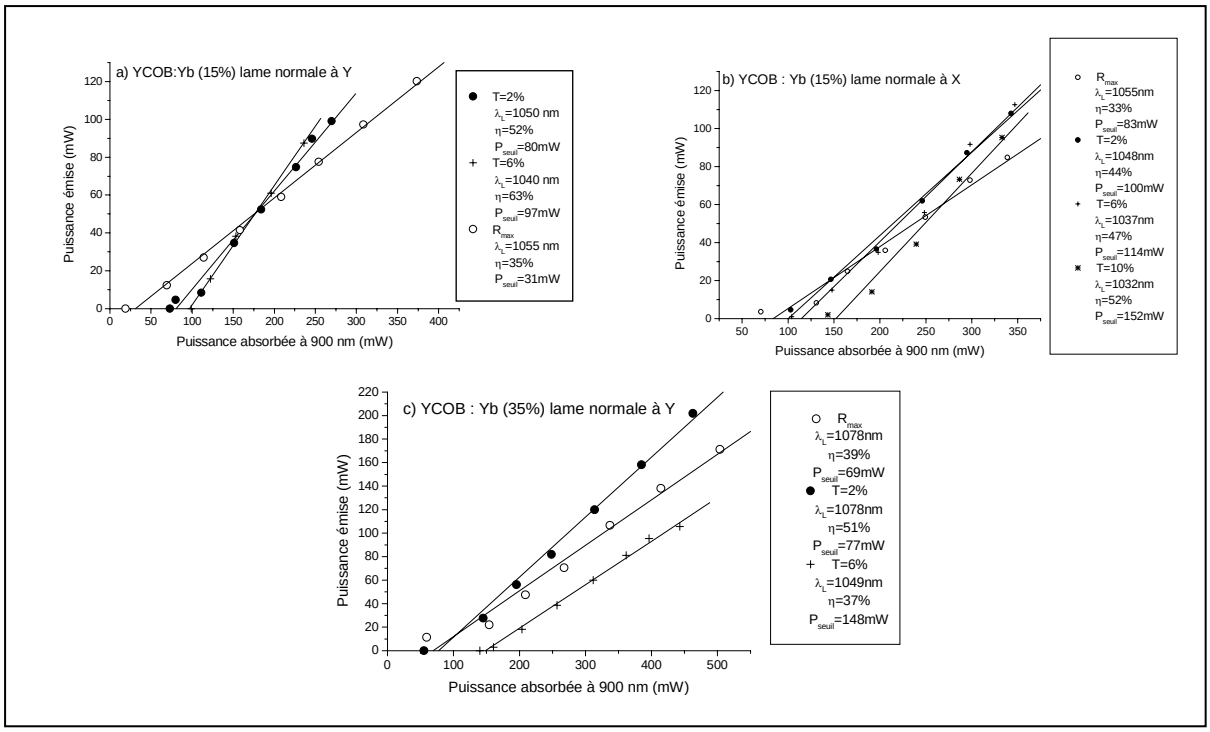


Figure III- 29 : tests laser du YCOB : Yb a) échantillon 1 b) échantillon 2 c) échantillon 3

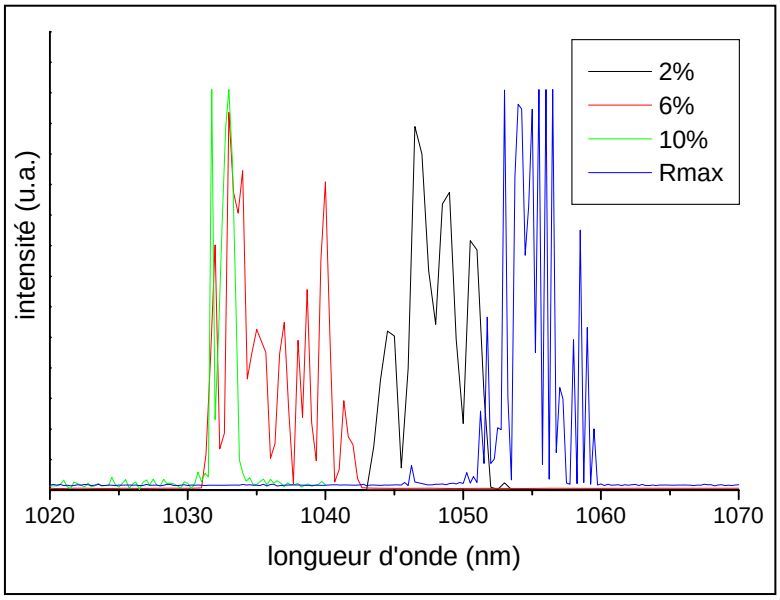


Figure III- 30 : spectre de l'effet laser de YCOB : Yb (15%) échantillon 2

Discussion

Quand la transmission du miroir de sortie augmente, les pertes sont plus grandes. C'est pourquoi le seuil de l'oscillation laser augmente également. Mais cette hausse des pertes représente en réalité une puissance laser plus grande extraite de la cavité, c'est la raison pour laquelle le rendement différentiel croît quand la transmission du coupleur de sortie augmente. Ceci est généralement vérifié, sauf avec l'échantillon 3 et le miroir de sortie de 6%.

Quand la transmission du miroir de sortie augmente, la longueur d'onde d'émission laser diminue. En effet, il n'existe, dans notre montage, aucun dispositif qui permette de sélectionner la longueur d'onde laser, comme un filtre de Lyot par exemple. Pour compenser les pertes occasionnées par une transmission plus élevée en sortie, le mode de la cavité adopte une longueur d'onde pour laquelle le gain est plus élevé. Or, le profil des courbes de gain dans le YCOB : Yb est relativement plat. Il permet donc l'oscillation laser sur une large bande spectrale. Le gain est légèrement décroissant avec la longueur d'onde. Plus la transmission est élevée en sortie et plus le système aura alors tendance à émettre une longueur d'onde courte. Ce phénomène est caractéristique des matériaux à large bande d'émission et laisse présager une très grande accordabilité. C'est en effet le cas, puisqu'une accordabilité de 1018 nm à 1087 nm a été mise en évidence par L. Shah et al. [20]. Cette accordabilité est très proche de celle du GdCOB : Yb [21].

A concentration égale, et ce, malgré une absorption plus faible, la lame taillée perpendiculairement à l'axe Y a de meilleures performances que celle qui est normale à l'axe X.

A orientation identique, les performances laser ne varient pas lorsque l'on passe de 15% à 35% d'ytterbium. Pourtant les fortes concentrations en ytterbium tolérées par le YCOB constituent son principal atout. En effet, augmenter la concentration permet de travailler avec des cristaux plus fins pour la même absorption. Ceci a plusieurs avantages :

- il y a moins de pertes par diffusion et par absorption d'impuretés. Visiblement ici l'amélioration n'est pas flagrante.
- le mode du faisceau de pompe reste de bonne qualité sur toute la longueur du cristal. Cette remarque s'applique surtout au pompage par diode. Dans ce cas, les cristaux fortement concentrés devraient aboutir à de meilleures performances laser.
- Il y a augmentation de la compacité si l'on souhaite réaliser des lasers miniatures.

De façon générale, YCOB et GdCOB ont des performances laser similaires en pompage par saphir : titane. L'intérêt du YCOB est qu'il tolère de plus grandes concentrations en ytterbium que le GdCOB.

Les seuils d'oscillation laser sont bas, comme le laissaient prévoir les données spectroscopiques du YCOB : Yb.

Les rendements différentiels sont élevés puisqu'ils dépassent les 50% quand la transmission du miroir de sortie est judicieusement choisie. Le meilleur est de 63% à 1040 nm avec l'échantillon N°1 et le miroir 6%. Or, la longueur d'onde excitatrice 900 nm est moins adaptée à nos échantillons que 976 nm. En effet, d'une part l'absorption est moins grande à 900 nm, et d'autre part, l'efficacité quantique est plus faible. La différence d'énergie entre un photon à 900 nm et un photon laser émis est perdue pour le système, et se retrouve sous forme de chaleur. Le rendement différentiel devrait donc s'améliorer en choisissant une longueur excitatrice de 976 nm. Effectivement les tests laser effectués par Druon et al. [21] sur l'échantillon 3 mettent en évidence un rendement différentiel de 66% pour un miroir de sortie de 4% et de 75 % pour un miroir de sortie de 10% avec un pompage par diode à 976 nm.

Les rendements différentiels positionnent le YCOB parmi les cristaux laser à l'ytterbium les plus performants. Pour fixer les idées, le Tableau III- 8 présente les meilleurs résultats obtenus pour différents cristaux usuels en pompage par laser saphir : titane.

Tableau III- 8 : meilleurs rendements différentiels obtenus en pompage par laser saphir : titane pour différents matériaux usuels dopés ytterbium

Matrice	Longueur d'onde de pompe (nm)	Transmission du miroir de sortie (%)	Longueur d'onde de l'émission (nm)	Rendement différentiel (%)	Puissance au seuil (mW)	Référence
YCOB	900	6	1040	63	97	Ce travail
GdCOB	902	1	1056	58,8	40	[5]
C-FAP	905	14,4	1043	60,5	25	[22]
S-FAP	899	19,8	1047	71	140,3	[23]
BCBF	912	3	1034	38	100	[17]
YAG	913	5	1030	75	21,1	[24]

Le meilleur rendement différentiel obtenu pour le YCOB : Yb est de 63%. Il est donc un peu meilleur que ceux du GdCOB : Yb et du C-SFAP : Yb. Le seuil de l'oscillation laser, en revanche, est un peu plus élevé que dans ces matériaux et beaucoup plus élevé que celui du YAG : Yb.

YCOB : Yb est un matériau prometteur pour la génération d'impulsions brèves. En effet, les courbes de section efficace de gain sont très larges : critère déterminant pour cette application. En effet, grâce à une collaboration avec le laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique Appliqué à Orsay et avec l'Institut Photonics de l'Université de Strathclyde en Ecosse, un cristal de YCOB : Yb (15%) de 4mm a permis de générer des impulsions courtes de 210 fs [25]. Ces valeurs d'impulsion sont plus élevées que celle

obtenues avec un cristal de GdCOB : Yb, à savoir 90fs [26]. Cet écart n'est pas lié à une différence de performance intrinsèque entre les deux matériaux mais plutôt à une différence entre les absorbants saturables utilisés dans les deux expériences.

d –Résultats des tests laser du LaCOB : Yb

Le seul échantillon cristallin dont nous disposons est une lame à faces parallèles, orientée perpendiculairement à l'axe Y, d'épaisseur 1,02 mm et traitée anti-reflet.

L'absorption du cristal à 900 nm et 976 nm est donnée dans le Tableau III- 9.

Tableau III- 9 : absorption du cristal de LaCOB : Yb

Orientation	Epaisseur (cm)	Concentration (%)	Longueur d'onde de pompe (nm)	Absorption à la longueur d'onde de pompe (%)	Section efficace d'absorption réelle ($\times 10^{-20}$ cm²)	Section efficace d'absorption théorique ($\times 10^{-20}$ cm²)	$l.\sigma(\lambda_p).N$ (opt=1)
⊥ Y	0,102	0,46	900	60,5	0,453	0,421 suivant X 0,460 suivant Z	0,93
⊥ Y	0,102	0,46	976	90,0	1,123	1,048	2,30

L'échantillon a une épaisseur adaptée au pompage à 900 nm. A 976 nm la section efficace d'absorption calculée à partir du spectre d'absorption est sous-estimée par rapport à l'absorption réelle.

L'oscillation laser a pu être obtenue avec en sortie les miroirs de sortie Rmax et 2%. Seuls 500 µW de puissance laser ont été recueillis derrière le miroir Rmax, tandis que 16 et 22 mW sont émis derrière le miroir 2% (avec une longueur d'onde de pompe de 900 nm et 976 nm respectivement). En effet notre miroir Rmax ne recycle pas le faisceau de pompe, si bien que la puissance absorbée maximale avec ce miroir est plus faible qu'avec le miroir 2%, et ne dépasse sans doute pas le seuil de l'oscillation laser.

Les résultats sont présentés sur les Figure 31 et Figure III- 32.

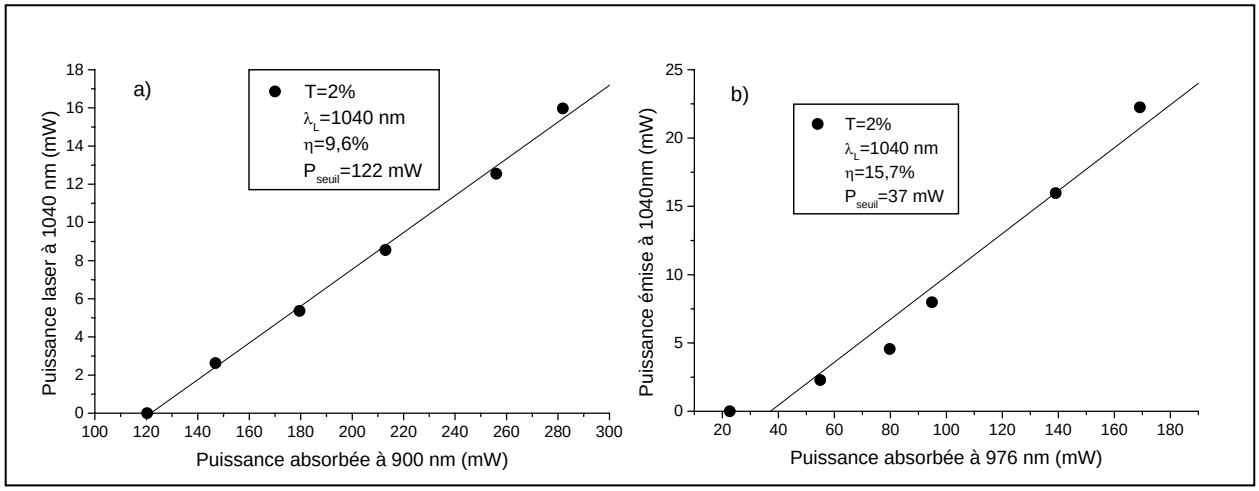


Figure III- 31 : puissance laser obtenue avec le cristal de LaCOB : Yb a) en pompant à 900 nm b) en pompant à 976 nm

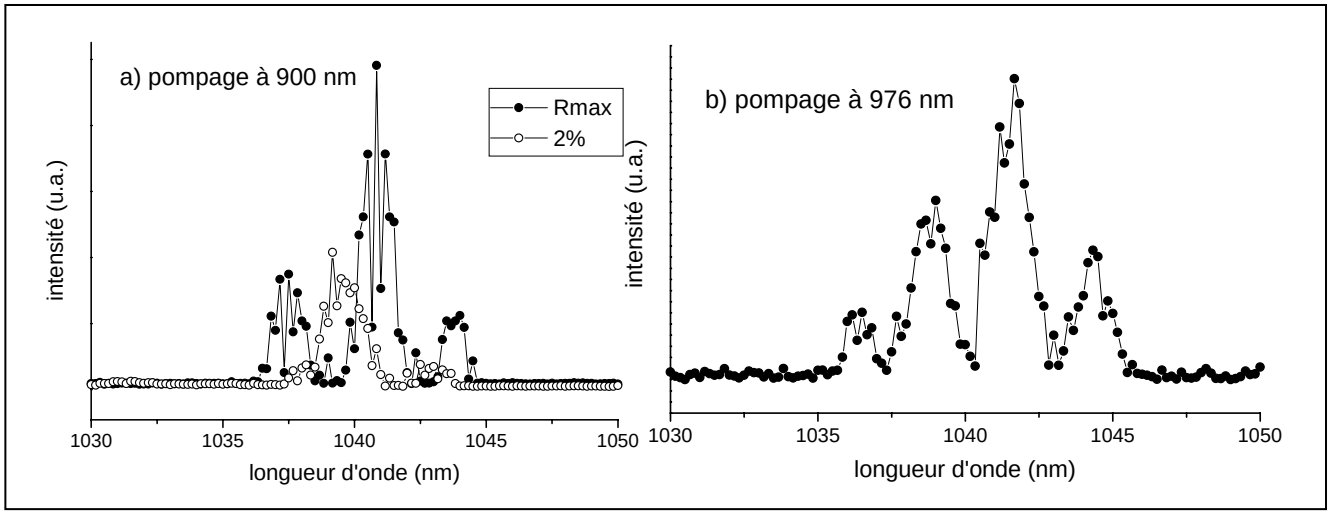


Figure III- 32 : spectre de l'effet laser du LaCOB : Yb a) par pompage à 900 nm b) par pompage à 976 nm

Les rendements différentiels sont très faibles et les seuils très élevés par comparaison avec le YCOB. Ceci est sans doute dû à la très mauvaise qualité cristalline de l'échantillon. Néanmoins, l'obtention d'un effet laser dans ces conditions permet de conserver des espoirs sur les potentialités laser du LaCOB. Il faut auparavant concentrer les efforts sur l'élaboration des cristaux.

L'émission laser a lieu entre 1036 nm et 1045 nm avec le pompage à 900 nm et le miroir Rmax et avec le pompage à 976 nm et le miroir 2%. Avec le pompage à 900 nm et le miroir 2% la zone d'émission s'étend de 1037 nm à 1043 nm. La longueur d'onde moyenne d'émission diminue avec la transmission du miroir de sortie comme dans le YCOB : Yb, mais le décalage est plus petit. L'étendue des zones d'émission est analogue à celles obtenues avec YCOB : Yb. A transmissions de

miroir de sortie égales, la longueur d'onde moyenne d'émission est plus courte pour le LaCOB : Yb que pour le YCOB : Yb. La qualité médiocre du cristal occasionne des pertes qui obligent peut-être le système à produire l'émission stimulée à une longueur d'onde où le gain est plus fort.

2. – Autodoublage de fréquence dans le YCOB : Yb

Pour réaliser un laser autodoubleur, il faut que la cavité possède les caractéristiques d'obtention de l'effet laser à 1 μm, et que la fréquence double générée in situ soit réfléchie par le miroir d'entrée et transmise par le miroir de sortie. Une cavité semblable à la précédente est donc installée : en entrée est disposé un miroir plan réfléchissant à 1060 nm et 502 nm, en sortie est placé un miroir concave de 50 mm de rayon de courbure, réfléchissant à 900 nm et 1030 nm et transparent à 515 nm. Au sortir de la cavité est placé un filtre passe-bande autour de 513 nm.

L'échantillon est une lame à faces parallèles de YCOB : Yb orientée pour réaliser le doublage **en type I dans le plan XZ** (la normale à la lame est perpendiculaire à l'axe Y et forme un angle de 31,7° avec l'axe Z). L'efficacité de doublage est meilleure quand l'accord de phase est réalisé dans le plan XZ plutôt que dans le plan XY en type I. L'orientation (plan XZ) du cristal a donc été choisie au chapitre II pour tester l'efficacité de doublage dans les meilleures conditions. Cependant, ce n'est pas la configuration la plus adaptée à l'autodoublage dans les conditions de notre expérience. En effet, notre source de pompage est un laser saphir : titane qui n'est pas suffisamment efficace à 976 nm, si bien que la longueur d'onde de pompe choisie est 900nm. Pour réaliser l'autodoublage, il faut que l'émission laser ait lieu suivant Y. Or, en excitant avec la longueur d'onde 900 nm, nous avons vu que l'émission laser se fait toujours suivant la polarisation Z, qui est la polarisation donnant l'absorption maximale. Dans ce cas, la configuration d'accord de phase dans le plan XY aurait été mieux adaptée. Malgré ces observations, nous avons utilisé l'échantillon disponible pour réaliser l'autodoublage. Les faces du cristal ont subi un traitement anti-reflets. L'épaisseur est de 2,2 mm, ce qui correspond à un facteur $\sigma(\lambda_p)Nl$ de 0,51.

Ce dispositif permet l'observation d'une émission laser verte entre 531 et 545 nm, dont des exemples de spectre sont donnés sur la Figure III- 33. Quelques dizaines de microwatt sont ainsi obtenus sans qu'il soit possible d'améliorer le rendement. Comme aucun dispositif n'est installé dans la cavité pour sélectionner la longueur d'onde, le système adopte toujours la configuration qui lui permet de minimiser ses pertes, ce qui contribue à la faible intensité de l'émission. En l'occurrence, la largeur spectrale de la bande de gain permet au cristal d'émettre à une longueur d'onde où l'accord de phase n'est pas ou mal réalisé. Il faudrait reprendre cette expérience avec un filtre de Lyot, afin d'imposer la longueur d'onde fondamentale d'émission, et utiliser une source de pompage émettant à 976 nm.

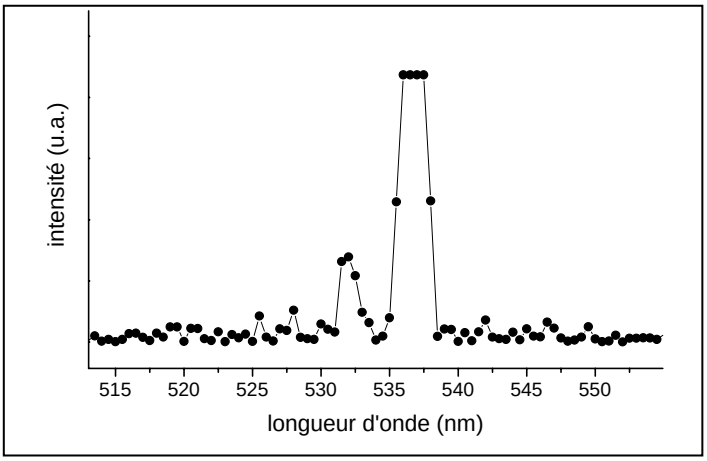


Figure III- 33 : spectre de l'émission laser verte obtenue par autodoublage du YCOB : Yb en type I dans le plan XZ

H. – Conclusion

Les principales caractéristiques spectroscopiques des cristaux de YCOB : Yb et de LaCOB : Yb ont été déterminées, ainsi que leur premières performances en tant qu'émetteur laser à 1µm.

L'ion Yb^{3+} occupe, dans le YCOB, trois sites cationiques : le site de la terre rare, sur lequel il se place majoritairement et à un degré moindre les deux sites cristallographiques du calcium. Le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} dans le YCOB , établi en recoupant les informations issues de différents spectres optiques, met en évidence un fort éclatement du niveau $^2F_{7/2}$. De plus, le deuxième niveau Stark du niveau $^2F_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} en site majoritaire est situé à 480 cm^{-1} environ au-dessus du niveau fondamental pour le YCOB et 350 cm^{-1} pour le LaCOB. Cette valeur élevée montre que le peuplement thermique est faible au-dessus du niveau fondamental. En fonctionnement de type laser 3 niveaux, l'inversion de population doit donc être aisée et le seuil laser bas.

Les sections efficaces d'absorption et d'émission de l'ytterbium dans le YCOB et dans le LaCOB sont voisines de celles obtenues dans le GdCOB et inférieures à celles des matériaux laser usuels dopés à l'ytterbium. Dans le YCOB, l'absorption est maximale lorsque la polarisation de la lumière incidente est parallèle à l'axe Z du cristal à 900 nm et parallèle à l'axe Y à 976 nm. La polarisation Z conduit à l'émission et au gain les plus intenses, c'est donc la polarisation la plus favorable à l'émission laser. L'allure des courbes de sections efficaces de gain étant relativement plate, le YCOB : Yb doit posséder une grande accordabilité et semble prometteur pour la génération d'impulsions ultra-brèves. Le temps de vie du niveau $^2F_{5/2}$ est supérieur dans les matériaux de type RCOB à celui des autres matériaux usuels. Il est croissant en passant du LaCOB, au YCOB puis au GdCOB. La largeur de la raie d'absorption à 976 nm est faible dans les matériaux de type RCOB (de 2 à 2,6nm), ce qui les rend moins adaptés que le YSO, le CYB ou le SrYBO pour le pompage par diode. Cependant l'efficacité quantique est meilleure à cette longueur d'onde et le seuil laser est plus bas, le pompage par diode à 976 nm devrait donc donner lieu à des performances laser intéressantes.

Les cristaux ont ensuite été testés en cavité laser et pompés par un laser saphir : titane à 900 nm. Dans le YCOB : Yb, l'émission laser est toujours polarisée suivant la direction Z. A 1040 nm un rendement différentiel de 63% a été obtenu dans le YCOB : Yb (15%), ce qui dépasse la meilleure valeur obtenue pour le GdCOB : Yb qui est de 58,8% dans les mêmes conditions. Il reste maintenant à caractériser le comportement laser du YCOB : Yb sous pompage par diode à 976 nm et à optimiser la concentration en ytterbium suivant l'application envisagée. La grande capacité d'accueil de la matrice YCOB envers les ions Yb^{3+} devrait permettre d'augmenter les performances laser sous ce mode de pompage par rapport au GdCOB : Yb.

Nos tests laser ont permis de mettre en évidence pour la première fois l'autodoublage de fréquence dans un cristal de YCOB : Yb taillé dans le plan ZX. Cette expérience est à poursuivre, dans la même

configuration d'accord de phase, en modifiant la longueur d'onde de pompe (976nm), et en introduisant un dispositif de sélection de la longueur d'onde d'émission. Il faut également tailler de nouveaux cristaux pour tester l'autodoublage en type I dans le plan XY.

Enfin, la première oscillation laser a pu être mise en évidence dans un cristal de LaCOB : Yb par pompage à 900 nm et à 976 nm. Les faibles rendements différentiels et la valeur élevée du seuil sont à mettre sur le compte de la mauvaise qualité cristalline de l'échantillon. Avant de poursuivre les investigations optiques, il faut concentrer désormais les efforts sur la cristallogénèse de ce matériau, qui devrait présenter des performances comparables à celles du YCOB.

Bibliographie du chapitre III

[1] P. C. Becker, G. M. William, N. M. Edelstein, J. A. Koenigstein , L. A. Boatner, M. M. Abraham
Observation of strong electron-phonon coupling effects in YbPO4 Physical Review B, Vol. 45, No 9 (1992), pp 5027-5030

[2] Lupei, V. Enaki, V. Lupei, C. Presura, A. Petraru
Resonnant electron-phonon coupling of Yb^{3+} in YAG
Journal of Alloys and Compounds 275-277 (1998) 196-199

[3] L. D. DeLoach, S. A. Payne, W. L. Kway, J. B. Tassano, S. N. Dixit ; W. F. Kuruple
Vibrational structure in the emission spectra of Yb^{3+}-doped apatite crystals
Journal of Luminescence 62 (1994) 85-94

[4] A.Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse
Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series.
I.Line broadening as a probe of the electron-phonon coupling strength
Physical Review B 55 (1997) 173-186

[5] F. Mougel, K. Dardenne, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien
Ytterbium – doped $Ca_4GdO(BO_3)_3$: an efficient infrared laser and self – frequency doubling crystal
J. Opt. Soc. Am. B 16 (1), (1999) 164

[6] A. Lorriaux-Rubbens, G. Aka, E. Antic-Fidancev, D. A Keszler, F. Wallart
Polarised Raman spectra of the nonlinear and laser crystal $Ca_4GdO(BO_3)_3$-GdCOB
J. Raman Spectrosc. 31 (2000) 535-538

[7] E. Antic-Fidancev
Simple way to test validity of $^{2S+1}L_J$ barycenters of rare earth ions (e. g. $4f^2$, $4f^3$ and $4f^6$ configurations)
Journal of Alloys and Compounds 300-301(2000) 2-10

[8] P. H. Haumesser
Elaboration par croissance Czochralski caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium
Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2000)

[9] P. H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev, D. Vivien
Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials
Phys. Condens. Matter 13 (2001) 5427-5447

[10] A. Lupei , G. Aka, E. Antic-Fidancev, B. Viana, D. Vivien, P. Aschehoug
Selective excitation study of Yb^{3+} in GdCOB and YCOB
A paraître dans J. Phys. Cond. Matter. (2002)

[11] F. Auzel
On the maximum splitting of the $^2F_{7/2}$ state in Yb^{3+} doped solid state laser materials
Journal of luminescence 93 (2000) 129

[12] A. Lupei, E. Antic-Fidancev, G. Aka, B. Viana, D. Vivien, P. Aschehoug, Ph. Goldner, F. Pellé, L. Gheorghe
Spectroscopic and crystal field studies of Nd^{3+} in GdCOB and YCOB
A paraître dans Phys. Rev. B (2001)

[13] D. E. Mccumber
Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra
Phys. Rev. 136 (4A) A954-A957 (1964)

[14] S. A. Payne, L ; L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke
Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+}, Tm^{3+} and Ho^{3+}
IEEE J Quantum Electronics 28 (1992) 2619-2630

[15] L. D. DeLoach, S. A. payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L; Kway, W. F. Krupke
Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications
IEEE J Quantum Electronics 29 (1993) 1179-1191

[16] W. F. Krupke, M. D. Shinn, J. E. Marion, J. A. Caird, S. E. Stokowski
Spectroscopic, optical and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet
J. Opt. Soc. Am. B 3 (1986) 102-113

[17] K. I. Schaffers, L. D. DeLoach, S. A. Payne
Crystal growth, frequency doubling, and infrared laser performance of Yb^{3+} : $BaCaBO_3F$
IEEE J. Quantum Electronics 32 (1996) 741-748

[18] R. Gaumé
Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, à paraître en 2002

[19] T. Y. Fan, R. L. Byer
Diode laser-pumped solid-state Lasers
IEEE J. Quantum Electronics 24-6 (1988) 895-912

[20] L. Shah, Q. Ye, J. M. Eichenholtz, D. A. Hammons, M. Richardson, B. H. T. Chai, R. E. Peale
Laser tunability in Yb^{3+}:$YCaO(BO_3)_3$ {Yb:YCOB}
Optics communications 167 (1999) 149-15

[21] F. Druon, F. Augé, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, A. Aron, F. Mougel, G. Aka, D. Vivien
Efficient tunable, zero-line diode-pumped continuous-wave Yb^{3+} $Ca_4LnO(BO_3)_3$ (Ln=Gd, Y) lasers at room temperature and application to miniature lasers
J. Opt. Soc. Am. B 17-1 (2000) 1-5

[22] R. Scheps, J. F. Myers, S. A. Payne
End-pumped Yb-doped fluorapatite laser
IEEE Photonics Technology Letters 5 –11 (1993) 1285-1288

[23] L. D. Deloach, S. A. payne, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke
Laser and spectroscopic properties of $Sr_5(PO_4)_3F$:Yb
J. Opt. Soc. Am. B 11-2 (1994) 269-276

[24] T. Taira, W. M. Tulloch, R. L. Byer
Modeling of quasi-three-level lasers and operation of cw Yb : YAG lasers
Applied Optics 36-9 (1997) 1867-1874

[25] G. J. Valentine, A. J. Kemp, D. Burns, F. Balembois, P. Georges, H. Bernas, A. Aron, G. Aka, W. Sibett, A. Brun
Application of an ion implanted semiconductor saturable-absorber mirror to initiate the modelocking of a femtosecond, low threshold Yb:YCOB laser

Conference on laser and electro-optic (CLEO/Europe) September 10-15 Nice (France) postdeadline paper

[26] F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, A. Courjaud, C. Hönninger, F. Salin, A. Aron, G. Aka, D. Vivien
Generation of 90-fs pulses from a mode-locked diode pumped Yb^{3+}:$Ca_4GdO(BO_3)_3$ laser
Optics Letters 25 (2000) 423-425

Chapitre IV :
Emission de l'erbium à 1,5 µm dans le GdCOB

A. - Introduction 161
B. - Synthèse cristalline de GdCOB : Yb^{3+}-Er^{3+} 167
C. - Etude des processus radiatifs dans le GdCOB dopé à l'erbium 170
1. - Détermination des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB 170
2. - Calcul des sections efficaces d'absorption 172
3. - Analyse de Judd-Ofelt 174
4. - Calcul des sections efficaces d'émission 178
5. - Dynamique de fluorescence des échantillons monodopés 179
D. - Etude du transfert Yb^{3+} - Er^{3+} dans le GdCOB 181
1. - Etude du recouvrement spectral 181
2. - Equations de population du système Yb^{3+} - Er^{3+} 182
3. - Dynamique de fluorescence 184
a - Mise en évidence du transfert 184
b - Evaluation du coefficient de transfert par les mesures de temps de vie 188
4. - Etude de l'intensité de fluorescence 189
a - Mise en évidence du transfert 189
b - Evaluation des coefficients de transfert 190
5. - Etude du mécanisme d'addition de photons par transfert d'énergie 194
6. - Conclusion 195
E. - Etude des processus non radiatifs 196
1. - Expression théorique des probabilités de relaxation multiphonons 196
2. - Caractérisation des phonons actifs dans le processus de désexcitation des niveaux $^4I_{13/2}$ de l'Er^{3+} ... 199
3. - Rôle de la matrice : Loi du gap 200
F. - Tests laser 204
1. - Tests laser sur le GdCOB : Yb^{3+}-Er^{3+} 204
2. - Discussion 204
G. - Conclusion 206
Bibliographie du Chapitre IV 208

A. - Introduction

Ce chapitre a pour objet de discuter la faisabilité d'un laser à partir de cristaux de GdCOB dopés à l'erbium et émettant à 1,5µm, longueur d'onde inoffensive pour l'œil humain même dans des gammes de puissances élevées.

Un télémètre laser est un capteur qui permet de déterminer la distance qui le sépare d'un objet, éventuellement sa vitesse et ce, sans contact avec lui. La grande directivité des faisceaux laser permet de sélectionner avec précision les objets à mesurer. Développé dans un premier temps pour des applications militaires, le télémètre laser intéresse aujourd'hui également l'industrie civile et plus particulièrement le secteur automobile. Le télémètre embarqué à bord d'un véhicule permet la détection d'obstacles et rend réalisable une automatisation du pilotage. La compacité est donc un des critères essentiels de ce type d'outil.

La mesure de distance peut être effectuée de deux façons [1]. Dans les télémètres à temps de vol, un laser impulsionnel effectue une modulation en amplitude. Le signal se réfléchit sur l'obstacle et le temps mis pour revenir jusqu'au capteur permet d'évaluer la distance séparant les deux objets. Dans ce cas, le laser doit pouvoir supporter des puissances crêtes importantes (jusqu'à 10 kW). Dans les télémètres à détection cohérente (ou télémètres FMCW) c'est la modulation de la fréquence qui permet d'évaluer la distance et la vitesse de l'objet, par effet Doppler. Il est alors très important de disposer d'un émetteur laser monomode de très grande pureté spectrale.

Pour ce type d'applications, le faisceau lumineux se propage librement dans l'atmosphère. Il se doit donc d'être inoffensif pour l'homme, susceptible de se trouver sur le trajet du faisceau. Or, la lumière laser concentre localement des puissances élevées qui peuvent causer de graves lésions, en particulier à l'égard de l'œil, l'organe le plus sensible à la lumière (voir Figure IV- 1). L'œil fonctionne comme un système optique d'autofocalisation. L'iris joue le rôle de diaphragme, le cristallin agit comme une lentille et concentre la lumière passée au travers du diaphragme sur la rétine, surface sensible de l'œil. Les dommages causés à cette partie de l'œil sont irréversibles et peuvent conduire à la cécité. Le cristallin est également susceptible de subir des lésions (cataracte).

Les différentes parties de l'œil absorbent différemment la lumière (voir Figure IV- 2), de telle sorte qu'il existe une bande spectrale dans laquelle le seuil de dommage est très élevé. Dans cette zone, située autour de 1,55 µm et appelée ***zone de sécurité oculaire***, les densités admissibles pour l'œil sont 10^6 fois supérieures à celles obtenues à 1,06 µm, qui est la longueur d'onde laser la plus couramment utilisée [2]. En effet, à1,55µm, les absorptions de la cornée et de l'humeur aqueuse sont suffisamment élevées pour que la fraction lumineuse transmise à la rétine soit minime, et suffisamment faibles pour que l'énergie lumineuse soit absorbée en volume et ne crée pas de lésion. Par ailleurs, l'absorption du cristallin est nulle dans cette zone.

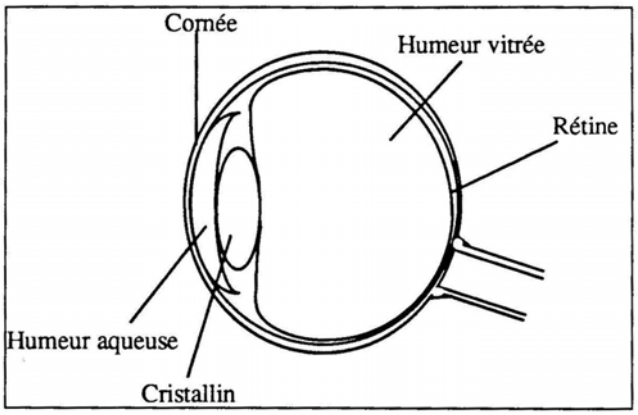


Figure IV- 1: schéma anatomique de l'œil en coupe

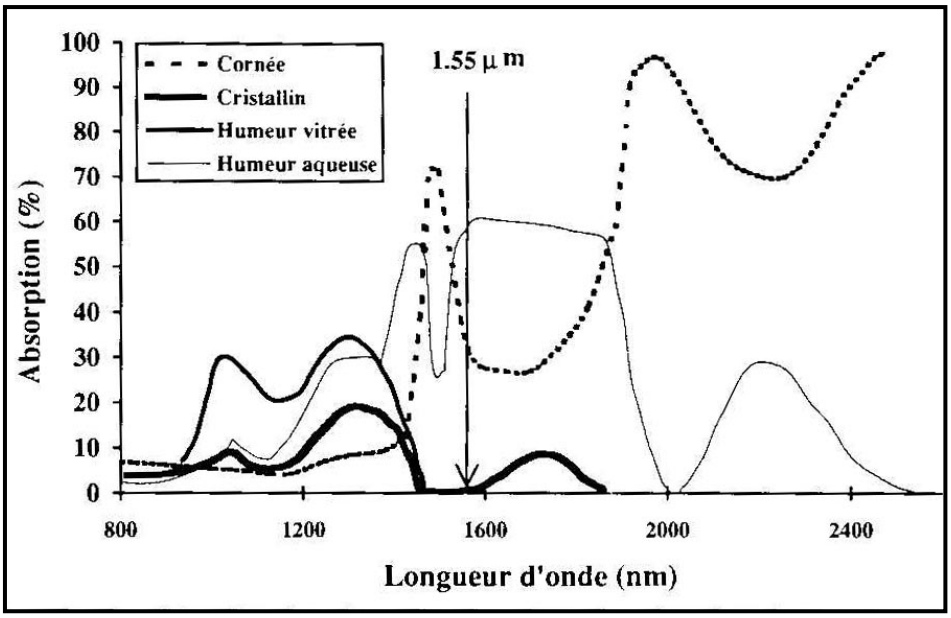


Figure IV- 2 : spectres d'absorption des différentes parties de l'œil humain

Les télécommunications utilisent également cette longueur d'onde de 1,55 µm, car elle correspond au minimum d'absorption de la silice et se situe dans une fenêtre de transmission de l'atmosphère.

Différents systèmes permettent de générer une émission laser à 1,55 µm. Les premiers systèmes ont été réalisés à partir de l'effet Raman, mais sont d'utilisation délicate à cause de la présence de méthane sous pression. Les verres phosphates dopés à l'erbium ne résistent pas suffisamment aux contraintes thermomécaniques et ne permettent donc pas de travailler à de hautes cadences de répétition. Au contraire, les matrices monocristallines sont plus résistantes que les verres. Elles peuvent également être découpées industriellement pour former des lasers puces, très compacts. Plusieurs ions dopants possèdent des niveaux d'énergies adaptés à l'émission à 1,5 µm : les ions Cr^{4+}, Mn^{5+} et Er^{3+}. L'ion lanthanide Er^{3+} est le plus facile à utiliser pour cette application, car il est peu sensible au champ cristallin (voir chapitre III). C'est donc l'ion Er^{3+} que nous avons choisi dans ce travail.

L'ion erbium pour l'émission à 1,5µm

Le diagramme des niveaux électroniques de l'ion erbium est donné sur la figure III-1 au chapitre précédent. L'émission à 1,5 µm est obtenue par désexcitation d'un ion Er^{3+} du niveau $^4I_{13/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (voir Figure IV- 3). Le pompage directement sur le niveau émetteur laser est envisageable, mais il faudrait pour cela disposer d'une source laser efficace aux alentours de 1,5 µm et dans ce cas de figure, les fortes concentrations en ions Er^{3+}requises pour absorber la pompe entraîneraient des phénomènes néfastes (absorption dans l'état excité, addition de photons par transferts d'énergie). L'excitation doit donc porter les ions Er^{3+} dans un niveau supérieur au niveau émetteur. Pour limiter l'échauffement du matériau et augmenter le rendement quantique, ces deux niveaux se doivent d'être très proches. Le niveau supérieur le plus proche du niveau $^4I_{13/2}$ est le niveau $^4I_{11/2}$, situé environ 3500 cm^{-1} au-dessus. L'excitation des ions Er^{3+} du niveau fondamental vers le niveau $^4I_{11/2}$ se fait aux alentours de 1µm, longueur d'onde adaptée au pompage par diode.

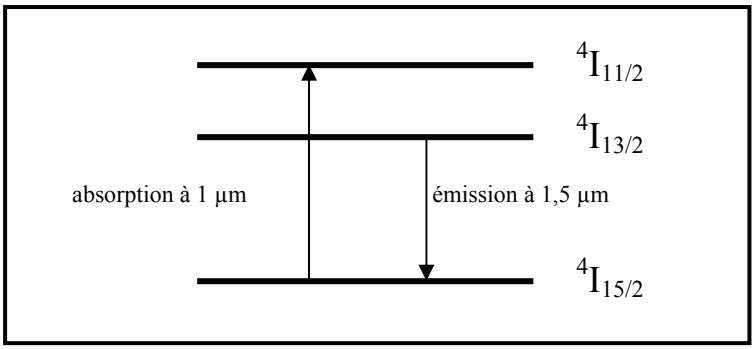


Figure IV- 3 : diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} mis en jeu dans l'émission à 1,5µm

Cependant, la section efficace d'absorption maximale de l'ion Er^{3+} est peu élevée aux alentours de 1µm. Elle est de 4.10^{-22} cm² dans le GdCOB et dépasse rarement 10^{-21} cm² dans les autres matériaux. Pour que l'absorption soit suffisante afin de réaliser l'inversion de population, il faudrait pouvoir augmenter la concentration en ions Er^{3+}. Mais dans ce cas les phénomènes de réabsorption et d'absorption à partir des niveaux excités risquent de rendre plus difficile l'inversion de population.

Une autre solution consiste à utiliser un ion sensibilisateur qui absorbe l'énergie de la pompe et la transfère à l'ion Er^{3+}. Classiquement l'ion sensibilisateur employé avec l'erbium est l'ytterbium [3]. Comme nous l'avons vu au chapitre III, l'ion ytterbium dans les matrices GdCOB et YCOB possède de grandes sections efficaces d'absorption à 900 nm, mais surtout à 980 nm qui correspond à la zone d'émission des diodes InGaAs. Par ailleurs, le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} est proche en énergie du niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+}. De plus, légèrement supérieur, il devrait donc favoriser le transfert d'énergie dans le sens de l'ytterbium vers l'erbium au détriment du transfert retour de l'erbium vers l'ytterbium. Le schéma de pompage du système formé par le couple ytterbium – erbium est représenté sur la Figure IV- 4. Il consiste à faire en sorte que l'ion Yb^{3+} absorbe l'énergie de pompe,

la transfère à l'ion Er^{3+}, ce qui permet de peupler le niveau émetteur $^4I_{13/2}$ à partir duquel se produit l'émission laser à 1,5µm.

La relaxation multiphonons, symbolisée sur la figure par une flèche ondulée, est un mode de désexcitation non radiative qui s'accompagne de l'émission de phonons. La somme des énergies de tous les phonons mis en jeu, lors de la relaxation entre deux niveaux électroniques, est égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. Il existe dans chaque matériau une énergie maximale de phonon appelée fréquence de coupure. Or, la probabilité de désexcitation multiphonons est d'autant plus grande que le nombre de phonons mis en jeu est faible. Donc la relaxation multiphonons est très probable entre niveaux d'énergie proches. Au contraire, dans le cas de niveaux d'énergie séparés par un grand gap, comme c'est le cas pour les niveaux électroniques de l'ion Yb^{3+}, la relaxation multiphonons est improbable et sera négligée dans la suite de ce travail. L'étude de la relaxation multiphonons des ions Er^{3+} fait l'objet de la partie E.

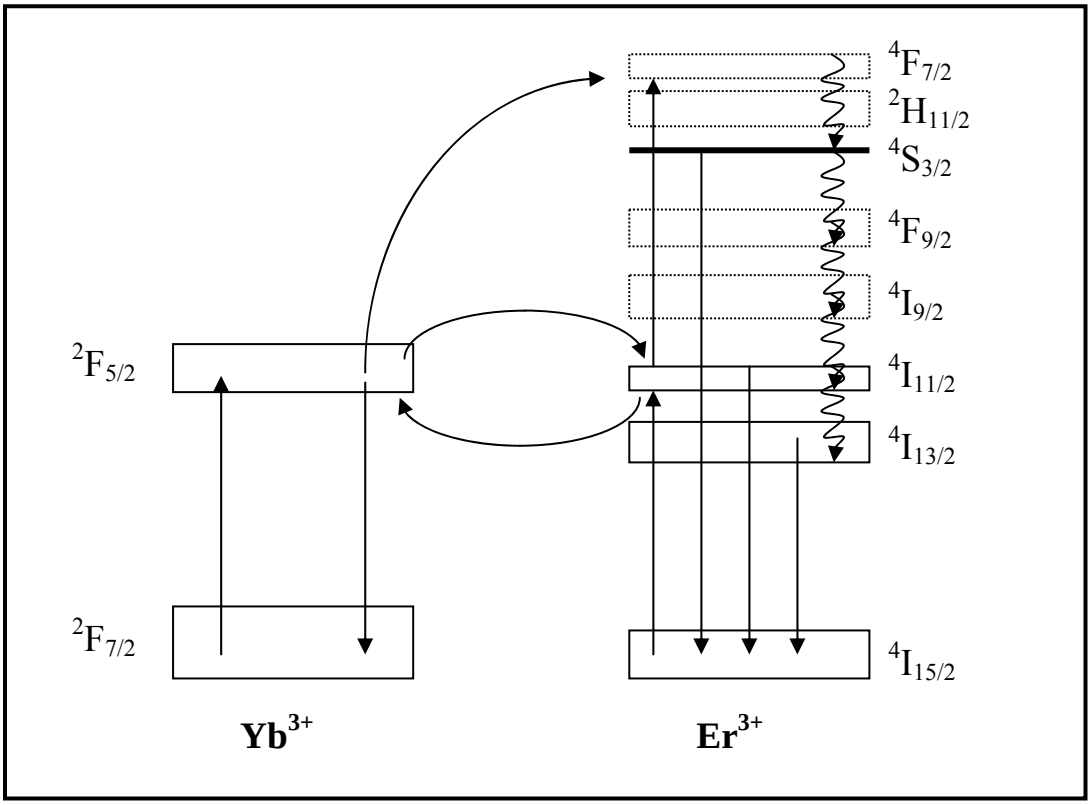


Figure IV- 4 : schéma des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} et Er^{3+} impliqués dans les processus de transferts d'énergie

Le pompage optique permet de porter l'ion Yb^{3+} dans l'état excité $^2F_{5/2}$. Cet ion peut se désexciter radiativement ou transférer son énergie à l'ion Er^{3+} qui passe de l'état fondamental à l'état excité $^4I_{11/2}$. Dans le cas favorable à l'émission laser, l'ion Er^{3+} se désexcite rapidement par relaxation multiphonons vers le niveau émetteur $^4I_{13/2}$. Si le niveau $^4I_{13/2}$ est suffisamment peuplé, l'oscillation

laser à 1,5 µm peut avoir lieu. Cependant de nombreux phénomènes sont susceptibles de se produire en parallèle de ce processus, parmi lesquels se trouve le transfert retour de l'erbium vers l'ytterbium, déjà cité plus haut. L'ion Er^{3+}, promu au niveau $^4I_{11/2}$, peut également se désexciter radiativement vers le niveau fondamental. Il peut aussi, s'il existe une bonne résonance, subir un deuxième apport d'énergie de la part d'un autre ion Yb^{3+} ou du même, réexcité entre temps, qui le porte vers les niveaux supérieurs $^4F_{7/2}$ et $^2H_{11/2}$. Leurs relaxations multiphonons, très rapides, s'effectuent vers le niveau $^4S_{3/2}$ qui conduit à une émission verte. Ce phénomène est appelé Addition de Photons par transfert d'énergie (ou APTE)[3,4]. Il empêche le peuplement du niveau $^4I_{13/2}$ et peut provoquer des échauffements, c'est donc un phénomène qu'il faut étudier attentivement.

La concentration en ions Er^{3+} doit être choisie suffisamment faible pour limiter les éventuels mécanismes de relaxations croisées entre ions Er^{3+} à partir des niveaux $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$, ainsi que l'absorption à partir des niveaux excités $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$. Au contraire la concentration en ions Yb^{3+} doit être élevée afin que les ions Er^{3+} soient toujours à proximité d'ions Yb^{3+} pour obtenir un transfert efficace.

Le codopage ytterbium – erbium a ainsi permis la réalisation de plusieurs lasers solides émettant entre 1,5 µm et 1,6 µm. Les principaux résultats sont donnés dans le Tableau IV- 1:

Tableau IV- 1 : performances des principaux lasers solides dopés à l'erbium et à l'ytterbium et émettant entre 1,5 et 1,6 µm

Matrice hôte		Taux de dopage (%)		Longueur d'onde d'émission laser (nm)	Puissance absorbée au seuil (mW)	Rendement différentiel	Puissance maximale obtenue dans ces conditions (mW)	Mode de pompage	Réf.
Nom	Composition	En erbium (at/cm^3)	En ytterbium (at/cm^3)						
YSO	Y_2SiO_5	$0{,}69.10^{20}$	$6{,}9.10^{20}$	1617	61	5,6	21	diode	[5]
YVO_4	YVO_4	$1{,}26.10^{20}$	$6{,}28.10^{20}$	1604	750	2	25	diode	[6]
YAG	$Y_3Al_5O_{12}$	$0{,}69.10^{20}$	$6{,}9.10^{20}$	1646	46	7	31	diode	[5]
CAS	$Ca_2Al_2SiO_7$	$1\ .10^{20}$	1.10^{21}	1550	90	2,7	7,5	Saphir -titane	[7]
SYS	$SrY_4(SiO_4)_3O$	$0{,}138.10^{20}$	$1{,}30.10^{21}$	1554	274	0,4	1,6	diode	[8]
YCOB	$Ca_4YO(BO_3)_3$	$8{,}93.10^{19}$	$8{,}93.10^{20}$	1550-1555	1000		2	diode	[9]
Verre Kigre Inc.	Verre phosphate	8.10^{19}	2.10^{21}	1530-1550	20	35	100	Saphir -titane	[7]
Verre Kigre Inc. QX/Er	Verre phosphate	2.10^{20}	23.10^{20}	1535	97	21	80	diode	[10]

Le pompage par diode est bien plus adapté aux systèmes codopés, car le recouvrement entre le spectre d'émission de la diode et le spectre d'absorption de l'ytterbium est très bon. Les lasers de type YAG et Y_2SiO_5 ont des performances prometteuses mais émettent à une longueur d'onde trop élevée pour les applications recherchées. Les matrices cristallines émettant vers 1,55µm ont des rendements faibles et des puissances de pompe élevées. Seuls les verres atteignent des puissances

importantes, mais leurs faibles résistances thermique et mécanique freinent leurs possibilités d'utilisation.

La matrice GdCOB

La distance entre les ions ytterbium et erbium dans la matrice de GdCOB influence l'efficacité du transfert d'énergie entre ces deux ions. Dans les cristaux de GdCOB, les ions lanthanides, introduits en tant que dopants, sont susceptibles d'occuper les trois sites des cations de taille voisine : le site du gadolinium et les deux sites du calcium. L'ion Yb^{3+} occupe majoritairement le site du gadolinium [11]. Nous verrons par la suite que l'ion Er^{3+} occupe deux types de sites, parmi lesquels il est raisonnable de supposer que le site de l'ion gadolinium est majoritaire. La distance caractéristique entre deux ions terre rare voisins est égale au paramètre c et vaut 3,5 Å. Cette valeur est très faible et devrait favoriser les échanges d'énergie entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}, mais également entre deux ions Yb^{3+} et deux ions Er^{3+}. La matrice GdCOB est donc, a priori, adaptée au codopage.

La conductivité thermique du GdCOB est de 2,0 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [11]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles des autres matériaux borates, mais elle est inférieure à celles de cristaux cubiques comme le YAG et YVO_4. Cependant elle est 2 à 3 fois supérieure à celle d'un verre. Le GdCOB possède un seuil de dommage élevé (supérieur à 1GW.cm²). La résistance thermomécanique du GdCOB est supérieure à celles de verres et lui permet donc de supporter de plus grandes puissances crêtes.

B. - Synthèse cristalline de GdCOB : Yb^{3+}-Er^{3+}

La croissance cristalline du GdCOB par tirage Czochralski est maîtrisée et permet l'obtention de monocristaux de grandes tailles et de bonnes qualités optiques. La société Saint-Gobain a ainsi mis au point un procédé permettant d'élaborer des cristaux de 50 mm de diamètre pour 100 à 120 mm de longueur, sans fracture.

Les concentrations en ions erbium et ytterbium, introduites dans le GdCOB, ont tout d'abord été choisies de façon à avoir une variation importante des teneurs en ions dopants. Les premières études optiques, que nous explicitons au paragraphe C, ont permis ensuite de réduire le champ des concentrations pour se focaliser sur celles qui favorisent le transfert entre ytterbium et erbium.

La synthèse cristalline ayant été effectuée au tout début de notre travail, la machine de tirage Czochralski disponible à ce stade n'était pas régulée en puissance, si bien que les cristaux obtenus sont tous fracturés. Les parties monocristallines sont néanmoins suffisamment grandes pour être exploitables. Les difficultés de cristallogénèse sont entièrement à mettre sur le compte de l'appareillage. Le matériau lui-même ne devrait présenter aucune difficulté particulière à être élaboré sous forme monocristalline avec les teneurs en erbium et en ytterbium que nous avons utilisées. La photo d'une boule Czochralski est donnée sur la Figure IV- 5.

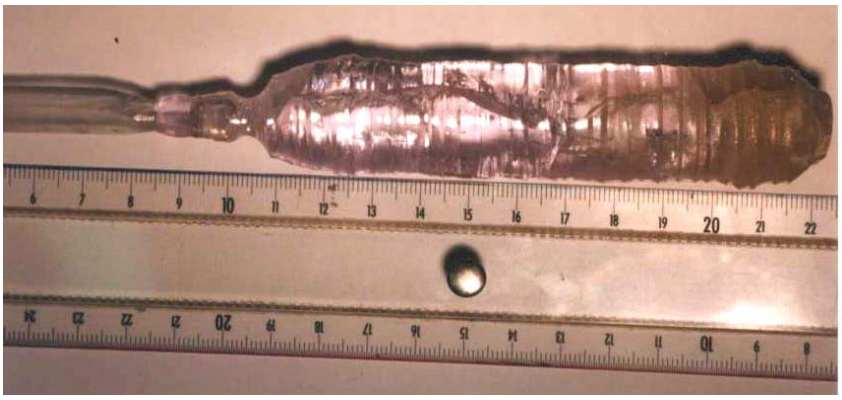


Figure IV- 5 : photo d'une boule Czochralski de composition 16 % en ytterbium et 3% en erbium

La liste des monocristaux élaborés est donnée dans le Tableau IV- 2. Les compositions ont été déterminées grâce à la méthode ICP décrite au chapitre I, sur des prélèvements effectués à différents endroits de la *boule* Czochralski.

Les concentrations réelles obtenues tout le long des tirages sont proches des concentrations initiales théoriques dans le bain. La légère décroissance des concentrations le long de la boule traduit un coefficient de ségrégation légèrement supérieur à 1(voir figure 5 du chapitre II). La ségrégation est donc à prendre en compte pour des tirages successifs à partir d'un même bain.

Pour les études optiques, il était utile de disposer d'échantillons de GdCOB dopés à l'erbium en l'absence d'ytterbium. Ces échantillons de référence n'ont pas été obtenus par la méthode de tirage Czochralski qui est coûteuse, mais par une méthode plus rapide et plus facile à réaliser : la cristallogénèse dans un four à concentration de rayonnement. Quelques heures suffisent pour obtenir des cristaux de taille conséquente. De plus, la quantité de matériau engagé est faible. Le schéma de principe est donné sur la Figure IV- 6.

Tableau IV- 2 : concentrations en erbium et en ytterbium des cristaux de GdCOB codopés

Concentrations théoriques initiales du bain Czochralski (%)		Concentrations réelles obtenues par analyse ICP sur les cristaux (%)		Position du prélèvement dans la *boule* de tirage Czochralski ou dans le bain
Ytterbium	Erbium	Ytterbium	Erbium	
4	10	4,0 ± 0,1	10,0 ± 0,4	
12	3	8,7 ± 0,3 [(1)]	5,5 ± 0,2 [(1)]	
15	3	16,2 ± 0,6	3,3 ± 0,1	Début - extérieur
		16,3 ± 0,6	3,3 ± 0,1	Début - intérieur
		15,8 ± 0,6	3,2 ± 0,1	Milieu
		15,4 ± 0,6	3,1 ± 0,1	Fin - extérieur
		15,6 ± 0,6	3,2 ± 0,1	Fin - intérieur
12	3	11,9 ± 0,5	2,9 ± 0,1	Début
		11,9 ± 0,5	3,0 ± 0,1	Milieu
		11,8 ± 0,5	2,9 ± 0,1	Fin
12	1,5	13,4 ± 0,5	1,5 ± 0,06	Début
		13,2 ± 0,5	1,5 ± 0,06	Fin
		13,2 ± 0,5	1,5 ± 0,06	Bain

Le principe de cette méthode est de créer une zone fondue entre deux barreaux verticaux puis de déplacer cette zone le long d'un de ces barreaux. Le four à concentration de rayonnement comporte deux miroirs elliptiques ayant en commun leur foyer lointain. Une source de chaleur (lampe à arc court dans une atmosphère de Xénon, d'une puissance maximale de 5,5 kW) est située au foyer proche du miroir M1. Elle a donc son image au foyer proche du miroir M2. Dans cette région, deux barreaux frittés sont placés dans un dispositif mécanique de translation et de rotation suivant un

[(1)] Le grand décalage entre la deuxième composition théorique et la composition réelle provient d'une erreur de pesée lors de la préparation de la charge Czochralski.

même axe vertical de part et d'autre de la zone chaude. Leurs extrémités sont fondues puis rapprochées de façon à constituer une zone liquide unique. La rotation en sens inverse des deux barreaux permet d'homogénéiser la composition de la zone fondue ainsi que la température. L'ensemble est translaté verticalement à vitesse constante (de l'ordre de 2 mm/h). Ainsi le barreau supérieur alimente la zone fondue fixe, qui à son tour cristallise au niveau du barreau inférieur. La composition exacte des éclats cristallins est déterminée par dosage ICP.

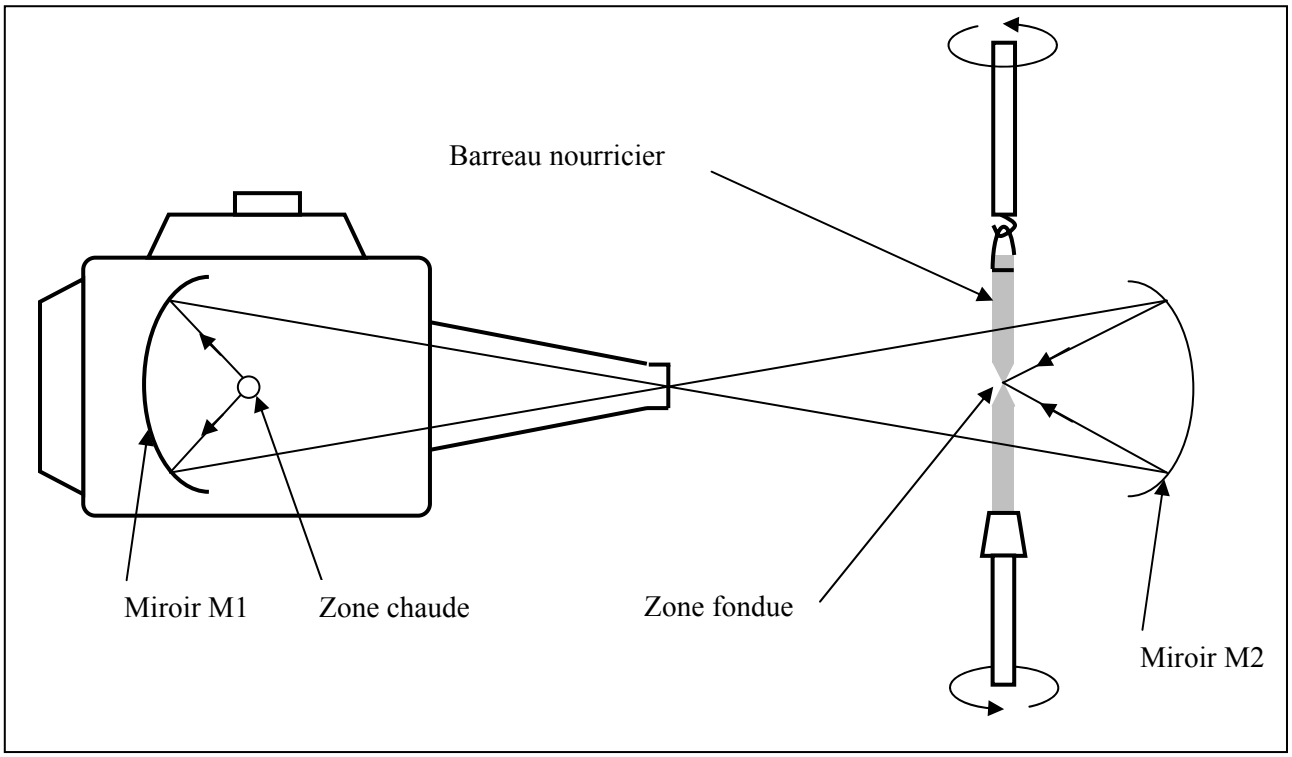


Figure IV- 6 : schéma de principe de la méthode de croissance dans un four à concentration de rayonnement

Enfin certains échantillons ont été élaborés par réaction à l'état solide au cours d'un traitement thermique simple comprenant un frittage à environ 150 °C en dessous de la température de fusion. L'avantage de cette méthode est qu'il est facile d'élaborer les échantillons en grand nombre, rapidement et de façon peu coûteuse, ce qui permet ensuite de disposer de matériaux de concentrations variées.

C. - Etude des processus radiatifs dans le GdCOB dopé à l'erbium

Cette partie traite du comportement optique des ions Er^{3+} dans le GdCOB en l'absence d'autres ions dopants. Le travail de thèse de Frédéric Mougel fournit, par ailleurs, les données dont nous avons besoin concernant les propriétés du GdCOB : Yb^{3+} [11].

1. - Détermination des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB

Comme au chapitre III, la détermination des niveaux d'énergie se fait grâce aux spectres d'absorption à basse température, sauf en ce qui concerne le niveau fondamental qui est étudié grâce au spectre de fluorescence, à basse température également. L'abaissement de température permet à la fois de réduire la largeur des pics, donc d'augmenter la résolution des spectres, et d'assurer que seul le sous-niveau de base du niveau fondamental est, initialement, peuplé. Les transitions vers les niveaux supérieurs se font donc uniquement à partir de ce niveau. Dans le cas de l'ion Yb^{3+}, comme nous l'avons vu au chapitre III, un fort couplage électron-phonon vient perturber l'interprétation des spectres optiques. Ce couplage est théoriquement beaucoup moins fort dans le cas de l'ion Er^{3+} [12]. Nous considérons ici que tous les pics apparaissant sur les spectres optiques correspondent à une transition entre niveaux électroniques non couplés à des transitions vibroniques. Comme dans le cas de l'ion ytterbium décrit au chapitre III, chaque sous-niveau Stark apparaît autant de fois sur le spectre qu'il y a de sites occupés par l'ion Er^{3+}. Cependant, le nombre de pics mis en évidence sur ces spectres à basse température (voir Figure IV- 7) est parfois inférieur au nombre de sous-niveaux Stark attendus, car la résolution ne permet pas de séparer tous les pics. Dans ce cas, le résultat important est l'éclatement total du niveau Stark.

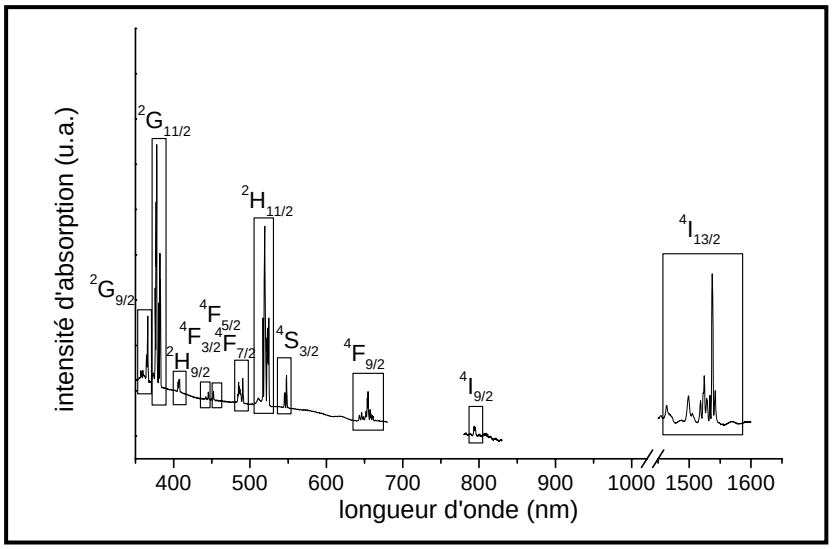


Figure IV- 7 : spectre d'absorption de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB à basse température

Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB sont données dans le Tableau IV- 3. La faible intensité de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ne permet pas de distinguer les différents pics correspondants

sur le spectre. Le nombre de pics résolus est supérieur au nombre de pics attendus dans plusieurs cas. L'ion Er^{3+} occupe sans doute plusieurs sites dans la matrice GdCOB. Le niveau $^4S_{3/2}$ devrait donner lieu à deux pics, or, quatre pics figurent sur le spectre. On peut raisonnablement en déduire que l'ion Er^{3+} occupe majoritairement deux types de site.

Tableau IV- 3 : positions des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB déduites des spectres d'absorption (12K) et d'émission (50K)

Niveaux	Positions des niveaux d'énergie (cm^{-1})	Nombre de niveaux attendus	Nombre de niveaux observés	Eclatement total du niveau (cm^{-1})
$^4I_{15/2}$	0-83-164-451	8	4	451
$^4I_{13/2}$	6485-6489-6504-6519-6540-6570-6588-6645-6671-6803-6833	7	11	528
$^4I_{11/2}$	10140-10350 *	6	1	210
$^4I_{9/2}$	12325-12580-12595-12605	5	4	280
$^4F_{9/2}$	15120-15140-15175-15190-15215-15280-15300-15335-15360-15415-15455-15475-15550	5	13	430
$^4S_{3/2}$	18235-18255-18320-18340	2	4	105
$^2H_{11/2}$	19050-19085-19120-19160-19270-19345-19380-19570	6	8	520
$^4F_{7/2}$	20370-20410-20490-20575-20620-20660	4	6	290
$^4F_{5/2}$	22025-22125-22220	3	3	195
$^4F_{3/2}$	22470-22625	2	2	155
$^2H_{9/2}$	24520-24560-24640	5	3	20
$^2G_{11/2}$	26130-26180-26270-26470-26530-26600	6	6	470
$^2G_{9/2}$	27320-27435-27780-27930-28010-28090-28170	5	7	850

* la résolution du spectre ne permettant pas de séparer les pics, les valeurs données correspondent aux énergies extrêmes mesurées à mi-hauteur de l'intensité maximale de la bande d'absorption (ou d'émission) non résolue

2. - Calcul des sections efficaces d'absorption

Les zones spectrales intéressantes pour l'obtention d'un laser autour de 1,5µm sont respectivement la zone d'absorption de l'excitation vers 1µm et la zone d'émission vers 1,5µm.

La section efficace d'absorption, définie au chapitre III, indique la capacité d'absorption d'un matériau, indépendamment de l'épaisseur traversée et de la concentration en ions dopants. Le spectre d'absorption est donné sur la Figure IV- 8. Les transitions vers les niveaux excités $^2H_{11/2}$ et $^2G_{11/2}$ sont particulièrement intenses. Ce sont les transitions dites hypersensibles, car leurs intensités varient notablement en fonction de l'environnement et plus particulièrement en fonction de la covalence [13]. La section efficace d'absorption de l'ion Er^{3+} est très faible aux alentours de 1µm dans la plupart des matériaux, et le GdCOB ne déroge pas à la règle puisque le maximum local dans cette région spectrale est obtenu à 982 nm et atteint $9{,}4.10^{-22}$ cm² (voir Figure IV- 9).

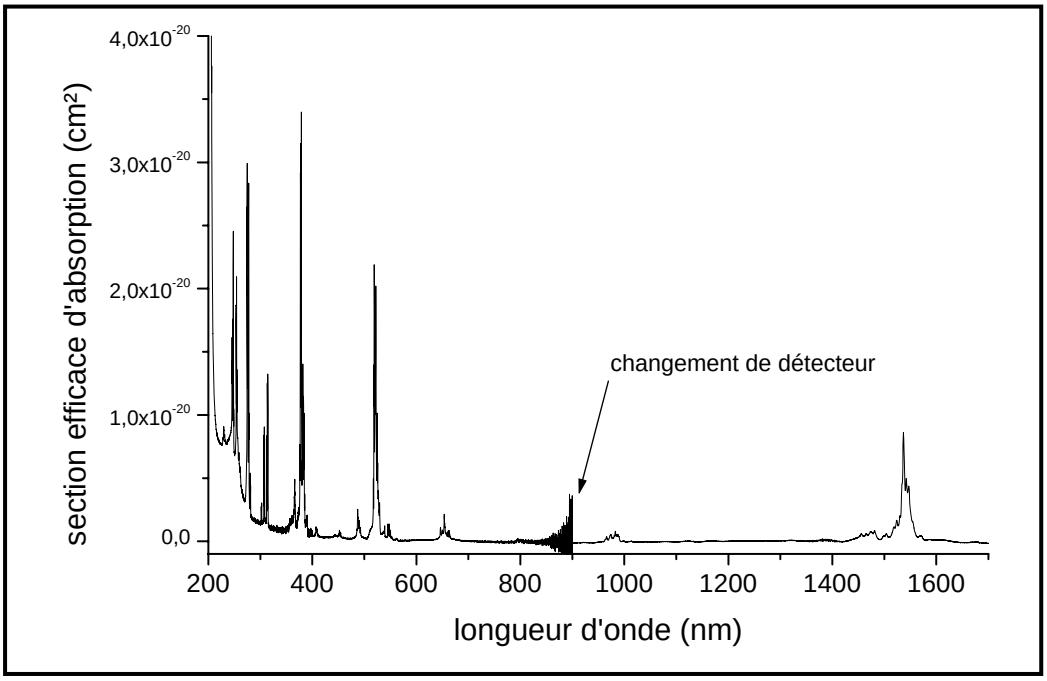


Figure IV- 8 : spectre d'absorption de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB en lumière non polarisée à température ambiante

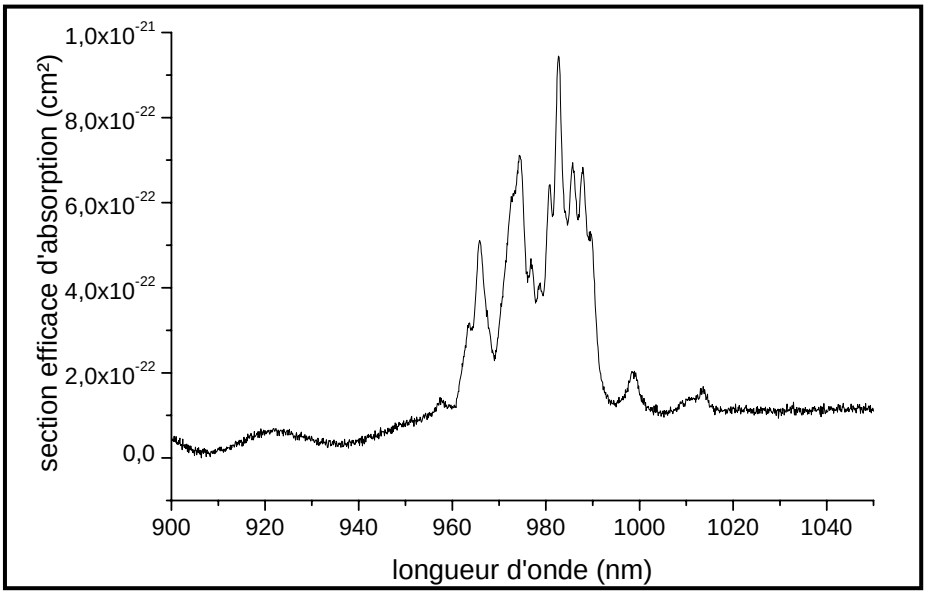


Figure IV- 9 : spectre d'absorption de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB en lumière non polarisée autour de 1µm (transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) à température ambiante

Le spectre d'absorption de la Figure IV- 10 correspond à la transition entre l'état fondamental $^4I_{15/2}$ et le premier état excité $^4I_{13/2}$. Le nombre important de sous-niveaux Stark mis en jeu au cours de cette transition rend compliquée l'attribution de chaque pic, d'autant que plusieurs sites ont été mis en évidence pour l'ion Er^{3+} dans le GdCOB.

Il apparaît clairement que l'ion Er^{3+}, lorsqu'il est seul dans le GdCOB, absorbe trop faiblement l'énergie de pompe autour de 1μm pour espérer réaliser l'inversion de population.

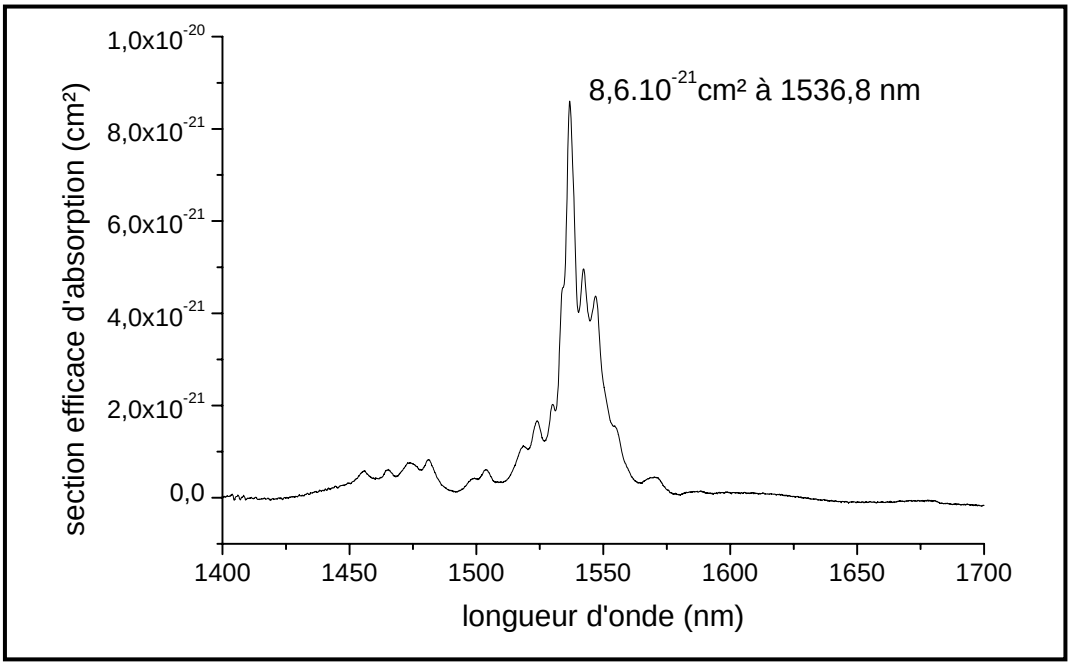


Figure IV- 10 : section efficace d'absorption de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB en lumière non polarisée autour de 1,5m (transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$)

3. - Analyse de Judd-Ofelt

A partir des spectres d'absorption il est possible d'extraire des informations sur les probabilités de transition. En particulier, la théorie de Judd-Ofelt permet d'évaluer la probabilité d'émission radiative spontanée à partir d'un niveau vers un autre niveau, et de la comparer aux autres probabilités d'émission radiatives issues du même niveau initial. Les détails du calcul sont explicités dans la littérature [14-16], une brève description du principe de la méthode et de sa mise en œuvre est donnée en annexe 2.

Sur le spectre d'absorption à température ambiante du GdCOB : Er^{3+} (7%), chaque transition entre le niveau fondamental et un niveau excité est identifiée. Puis l'aire sous la courbe et la longueur d'onde moyenne de la transition sont mesurées entre des bornes d'intégration judicieusement choisies. Ainsi sont obtenues simplement les forces d'oscillateur expérimentales. Puis par affinement des moindres carrés les trois paramètres Ω_2, Ω_4 et Ω_6 sont ajustés. Il en résulte un jeu de valeurs de forces d'oscillateurs théoriques.

Dans un deuxième temps ces valeurs sont introduites dans un programme (réalisé par J. X. Caird) qui calcule les probabilités d'émission radiative à partir d'un niveau vers tous les niveaux inférieurs. Les résultats sont donnés dans les tableaux Tableau IV- 4, Tableau IV- 5 et Tableau IV- 6.

Les forces d'oscillateur données ici incluent les deux composantes dipolaires électrique et magnétique. Aux transitions dites hypersensibles ($^4I_{15/2}\rightarrow{}^2H_{11/2}$, $^2G_{11/2}$) correspondent bien les valeurs les plus élevées des forces d'oscillateur. L'erreur sur certaines forces d'oscillateur est importante, car l'échantillon monodopé erbium que nous possédons n'est pas de très bonne qualité cristalline. Les valeurs des paramètres résultants sont données dans le Tableau IV- 5 et comparées à celles trouvées pour d'autres matériaux usuels dopés à l'erbium. Dans la littérature il n'est pas rare de trouver des valeurs de paramètres variant beaucoup d'un composé à l'autre. Par exemple, Ω_2 varie pour le YAG de $0{,}19.10^{-20}$ cm² à $1{,}43.10^{-20}$ cm² dans le recueil des valeurs reportées par C. Görller-Walrand [17].

Tableau IV- 4 : valeurs des forces d'oscillateur expérimentales et théoriques de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB calculées à partir d'un spectre d'absorption enregistré sur un échantillon de concentration 7% et de 1mm d'épaisseur (écart quadratique moyen=$6{,}1.10^{-7}$)

Transition $^4I_{15/2}\rightarrow$	Longueur d'onde moyenne (nm)	Bornes d'intégration (nm)	Forces d'oscillateur expérimentales (10^{-7})	Forces d'oscillateur théorique (10^{-7})
$^4I_{13/2}$	1530	1400-1640	7,92	6,86
$^4I_{11/2}$	979	932-1028	1,63	3,69
$^4I_{9/2}$	805	779-831	1,02	0,347
$^4F_{9/2}$	655	625-693	4,71	5,78
$^4S_{3/2}$	561	541-568	2,16	2,67
$^2H_{11/2}$	522	506-542	42,79	47,16
$^4F_{7/2}$	489	475-503	5,09	9,05
$^4F_{5/2}$-$^4F_{3/2}$	450	429-467	2,82	5,28
$^2H_{9/2}$	407	398-423	2,30	3,81
$^2G_{11/2}$	379	370-392	88,14	83,64
$^2G_{9/2}$-$^2K_{15/2}$-$^2G_{7/2}$	364	353-370	12,87	8,74

Tableau IV- 5 : valeurs des paramètres de Judd-Ofelt Ω_2, Ω_4 et Ω_6 de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB et d'autres matrices

Matrices	Ω_2 (10^{-20} cm²)	Ω_4 (10^{-20} cm²)	Ω_6 (10^{-20} cm²)
GdCOB	3,11	0,12	0,64
YAG [18]	0,45	0,98	0,62
Y_2SiO_5 [19]	2,84	1,42	0,82
$YLiF_4$ [20]	1,70	1,06	1,24
CAS [21]	3,85	1,85	1,00
Verre phosphate KBaP [22]	6,22	1,52	1,02
Verre phosphate CaZnBaP [22]	5,85	1,41	0,84

La force de la transition $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ est fortement conditionnée par le paramètre Ω_6 (voir annexe 1), or, celui-ci est faible dans le GdCOB par rapport aux autres matériaux, donc la section efficace d'émission est faible dans la matrice à partir du niveau $^4I_{13/2}$. De ce point de vue, le GdCOB n'est pas favorable à l'oscillation laser à 1,5µm.

Le paramètre Ω_2, au contraire, est élevé et provient en grande partie des forces d'oscillateur élevées des deux transitions hypersensibles ($^4I_{15/2}\rightarrow{}^2H_{11/2}$ et $^2G_{11/2}$). Ce paramètre est utilisé notamment pour sonder l'environnement de la terre rare [22], car il reflète à la fois la covalence des liaisons entre terre rare et voisins, et la symétrie du site de la terre rare. L'oxygène étant plus polarisable que le fluor, la covalence est plus grande dans les oxydes que dans le composé fluoré $YLiF_4$, ce qui explique sans doute la valeur faible du paramètre Ω_2 dans ce dernier cas. Par ailleurs le YAG est le composé dans lequel la symétrie du site de la terre rare est la plus grande, c'est pourquoi cet oxyde a un paramètre Ω_2 si petit. Les verres, dans lesquels le désordre est grand possèdent à l'inverse un paramètre Ω_2 élevé. Dans les cristaux de GdCOB : Yb, un caractère multisites a été mis en évidence pour l'ion Yb^{3+} [11]. L'ion Er^{3+} ayant un rayon ionique voisin de celui l'ion Yb^{3+}, possède sans doute la même caractéristique, ce qui provoque du désordre et contribue à augmenter le paramètre Ω_2 .

Tableau IV- 6 : valeurs calculées des probabilités d'émission spontanée, des temps de vie radiatifs et des rapports de branchement pour les niveaux émetteurs $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ et $^4S_{3/2}$ dans le GdCOB : Er^{3+}

Transition $\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$	Longueur d'onde moyenne (nm)	Probabilité d'émission spontanée $A_{JJ'}(s^{-1})$	Temps de vie radiatif du niveau τ_R (ms)	Rapport de branchement $\beta_{JJ'}$
$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1538	110	9,1	1
$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	990	97	8,5	0,82
$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	2779	21		0,18
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	805	16	20,9	0,33
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1689	1,9		0,04
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	4307	30		0,63
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660	420	2,0	0,833
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1141	21		0,04
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1936	56		0,111
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	3515	7,1		0,014
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	545	690	0,96	0,664
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	883	300		0,289
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1295	20		0,019
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1851	29		0,028
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	3909	0,36		0,0003

Les temps de vie radiatifs des niveaux $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ sont élevés. L'effet laser à partir du niveau $^4I_{13/2}$ est favorisé par une telle valeur de temps de vie. Cependant des processus de désexcitation non radiatifs sont susceptibles de donner lieu à un temps de vie expérimental plus faible que 9,1 ms. La valeur du temps de vie radiatif du niveau $^4I_{11/2}$ est trop élevée pour assurer un peuplement rapide du niveau $^4I_{13/2}$ dans le but de produire l'effet laser. Cependant, dans ce cas, les processus non radiatifs accélèrent le dépeuplement du niveau $^4I_{11/2}$ au profit du niveau $^4I_{13/2}$ et agissent donc dans le bon sens. L'ion Er^{3+} excité dans les niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4S_{3/2}$ se désexcite radiativement majoritairement vers le niveau fondamental. Ce processus ne favorise pas le peuplement du niveau émetteur. Là encore, l'étude des processus non radiatifs s'avère indispensable pour savoir vers quels niveaux la désexcitation a lieu. Notons toutefois que la transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ possède un rapport de branchement élevé. Dans l'éventualité où des ions Er^{3+} seraient excités vers le niveau $^4S_{3/2}$ et se désexciteraient radiativement, une fraction non négligeable irait peupler le niveau $^4I_{13/2}$.

4. - Calcul des sections efficaces d'émission

La section efficace d'émission stimulée peut être obtenue par deux méthodes différentes dont les avantages respectifs sont discutés au chapitre III. Comme le diagramme des niveaux d'énergie n'est pas exactement connu, les fonctions de partition Z_e et Z_f sont calculées à l'aide des niveaux Stark observés puis moyennées en fonction du nombre de sous-niveaux attendus par l'expression suivante :

$$Z = Zcalculé \times \frac{nombre\ de\ sous\ niveaux\ attendus}{nombre\ de\ sous\ niveaux\ observés} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Les spectres résultants, présentés sur la Figure IV- 11, concordent en répartition spectrale, mais diffèrent quelque peu en intensité.

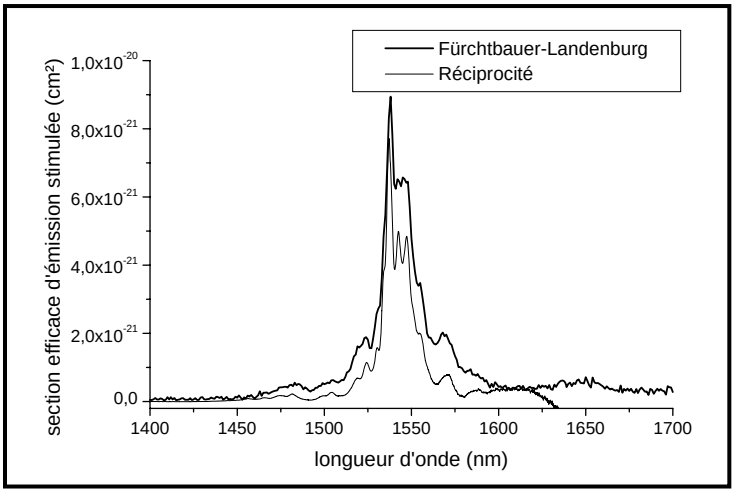


Figure IV- 11 : section efficace d'émission stimulée calculée par la méthode de Fürchbauer-Landenburg (FL) et par la méthode de réciprocité (RE)

La section efficace d'émission stimulée maximale est obtenue à 1538 nm et atteint une valeur élevée dans le GdCOB, $8{,}9.10^{-21}$ cm², comparable à celles des matériaux usuels (voir Figure IV- 7).

Tableau IV- 7 : section efficace d'émission stimulée à la longueur d'onde d'émission laser de l'ion Er^{3+} pour la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dans les matériaux usuels

Matériau	GdCOB	YAG	YSO	CAS	SYS	LSB	YLF	Verre phosphate
Formule	$Ca_4Gd(BO_3)_3O$	$Y_3Al_5O_{12}$	Y_2SiO_5	$Ca_2Al_2SiO_7$	$SrY_4(SiO_4)_3O$	$LaSc_3(BO_3)_4$	$LiYF_4$	
Section efficace d'émission ($\times 10^{-21}$)	8,9	4,5	8,0	4,5	8,0	11,0	4,2	8,0
Longueur d'onde (nm)	1538	1644	1550	1550	1554	1529	1615	1550
Référence	Ce travail	[23]	[24]	[21]	[8]	[25]	[23]	[26]

5. - Dynamique de fluorescence des échantillons monodopés

Le temps de vie expérimental dépend de la probabilité d'émission radiative, de la probabilité de relaxation multiphonons, de la probabilité de relaxation croisée et de réabsorption. Ces deux derniers phénomènes dépendent essentiellement de la concentration et sont négligeables quand l'ion dopant est très dilué dans la matrice. Or, les seuls échantillons monodopés erbium, dont nous disposons, ont des teneurs de 5 et 7% en erbium, teneurs qui ne permettent pas a priori d'effectuer les approximations susdites. Dans ces conditions, le temps de vie expérimental du niveau $^4I_{13/2}$ est alors de 1,2 ms. Pour s'affranchir des phénomènes de concentrations le temps de vie expérimental du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium a été mesuré sur des échantillons codopés et dilués en erbium (1% soit $4{,}4.10^{-19}$ at./cm^3 et 3% soit $13{,}3.10^{-19}$ at./cm^3). Comme ces échantillons contiennent également de l'ytterbium, les mesures ont été effectuées en excitant directement l'erbium à la longueur d'onde 1480 nm dans le niveau $^4I_{13/2}$, et en recueillant la fluorescence à 1560 nm. Dans ces conditions, aucun phénomène de transfert entre l'erbium et l'ytterbium ne vient perturber la mesure. Le temps de vie expérimental du niveau $^4I_{13/2}$ est alors de 1,15 ms. Il augmente donc très légèrement avec la teneur en ions Er^{3+}, il y a donc peu d'extinction de fluorescence en dessous de 7% de dopage en erbium. Le temps de vie est, par ailleurs, très inférieur au temps de vie radiatif dérivé du calcul de Judd-Ofelt et suggère la forte présence de processus non radiatifs dans la désexcitation issue du niveau $^4I_{13/2}$.

Le temps de vie expérimental du niveau $^4I_{11/2}$ d'un échantillon monodopé à l'erbium (5%) est de 0,024 ms. Il est considérablement plus faible que le temps de vie radiatif calculé. Une relaxation non radiative est donc prépondérante et permet sans doute un peuplement rapide du niveau situé juste en dessous, c'est-à-dire du niveau $^4I_{13/2}$. Ce processus est donc favorable à l'émission laser à 1,5 μm.

Le temps de vie expérimental du GdCOB : Yb a été mesuré par Frédéric Mougel est égal à 2,63 ms [11]. Il est très proche du temps de vie radiatif calculé s'élevant à 2,74 ms. L'écart énergétique entre les deux niveaux de l'ion Yb^{3+} est suffisamment grand pour que la désexcitation soit essentiellement radiative.

D. - Etude du transfert Yb^{3+} - Er^{3+} dans le GdCOB

L'ion ytterbium est introduit dans les composés en tant que sensibilisateur de l'ion erbium. Pour que le transfert s'effectue efficacement entre l'ytterbium et l'erbium, il faut que la distance entre ceux-ci soit faible. Dans la maille cristalline du GdCOB, les ions Er^{3+} et Yb^{3+} sont principalement localisés sur le site du gadolinium. Or, la plus courte distance entre deux ions gadolinium correspond au paramètre c de la maille, soit 3,56Å, ce qui est très faible. La matrice GdCOB est donc a priori adaptée au transfert d'énergie entre ions terre rare. Nous tentons dans ce paragraphe d'évaluer qualitativement et quantitativement ce transfert.

1. - Etude du recouvrement spectral

Le transfert entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} ne peut avoir lieu que s'il y a recouvrement entre les spectres d'émission du donneur et d'absorption du receveur. La Figure IV- 12 permet de constater que la zone d'absorption de l'erbium dans le GdCOB correspond à une émission intense et très fine de l'ytterbium puisqu'elle est centrée sur la raie zero-line ou raie fondamentale (voir chapitre III, il s'agit de la transition entre les sous-niveaux Stark les plus bas en énergie de deux niveaux électroniques) la plus intense de tout le spectre. Il faut noter que sur le spectre considéré, l'intensité de la raie fondamentale est sous-estimée en raison de la réabsorption d'une partie de la fluorescence par l'échantillon. Cependant la finesse de la raie limite le recouvrement entre les deux spectres. Les conditions semblent néanmoins très favorables au transfert d'énergie ytterbium vers erbium.

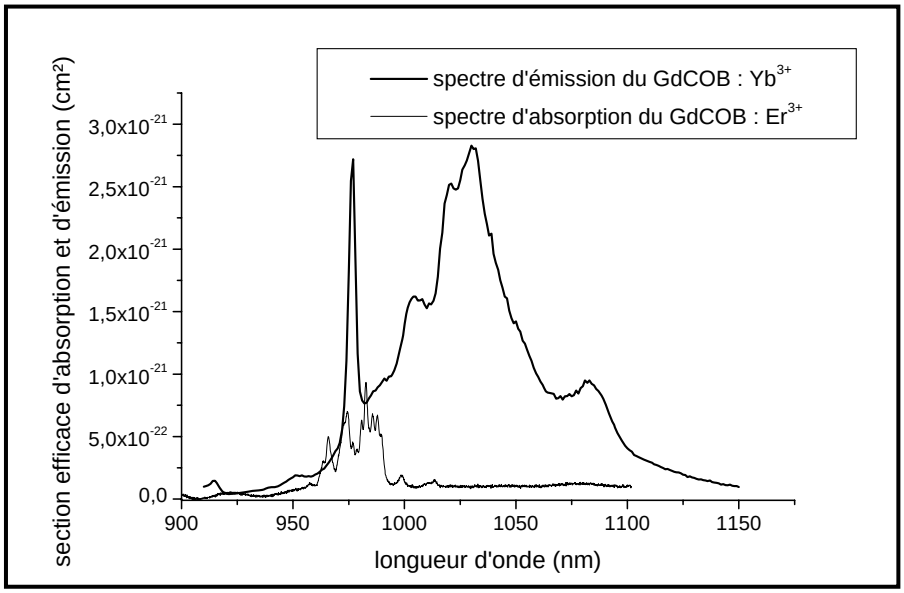


Figure IV- 12 : spectres d'émission du GdCOB : Yb^{3+} et d'absorption du GdCOB : Er^{3+} aux alentours de 1µm

Examinons maintenant les modalités du ***transfert retour*** de l'erbium vers l'ytterbium (voir Figure IV- 13). Le recouvrement est plus faible que précédemment. En effet, la plus grande partie de la zone d'émission du GdCOB : Er^{3+} correspond à une absorption quasi nulle du GdCOB : Yb^{3+}. Le reste est exclusivement constitué par la raie fondamentale dont la finesse a déjà été mentionnée comme un obstacle au recouvrement. Enfin, l'émission du GdCOB : Er^{3+} se fait à des énergies plus faibles que l'absorption du GdCOB : Yb^{3+}, ce qui rend le transfert retour encore moins probable.

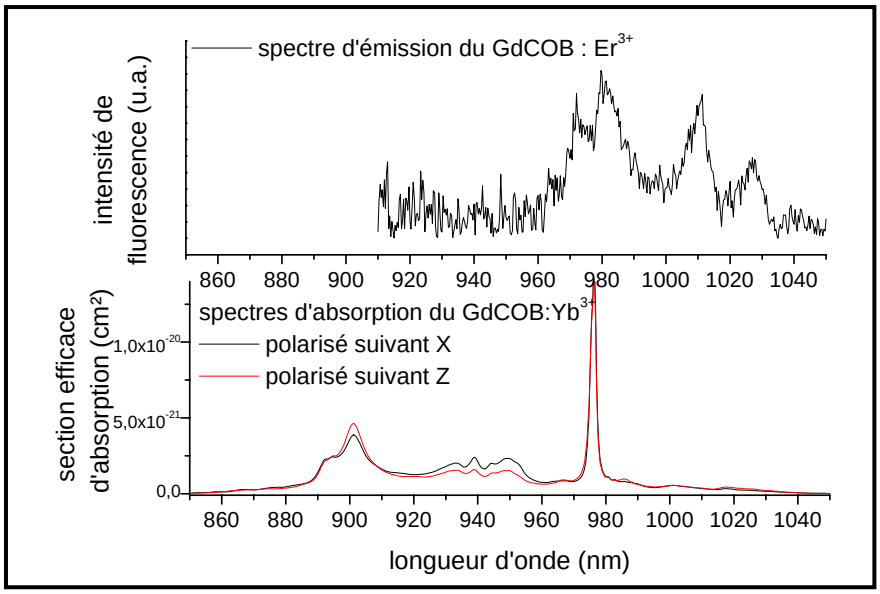


Figure IV- 13 : spectres d'émission du GdCOB : Er^{3+} et d'absorption du GdCOB : Yb^{3+}

Cette étude préliminaire est encourageante, car elle dessine les lignes d'un transfert d'énergie efficace de l'ytterbium vers l'erbium sans grande possibilité de retour.

2. - Equations de population du système Yb^{3+} - Er^{3+}

Pour caractériser le transfert et plus généralement pour comprendre les mécanismes d'excitation et de relaxation, les équations de population sont un outil très utile. Chacune de ces équations décrit l'évolution de la population sur un niveau d'énergie donné de l'ion Er^{3+} et de l'ion Yb^{3+}. Sur la Figure IV-14 chaque niveau électronique important est repéré par l'indice i, n_i est la population de ce niveau à un instant t, A_{ij} est la probabilité d'émission radiative du niveau i vers le niveau j et C_{ij} est le coefficient de transfert d'un premier ion occupant le niveau i vers un deuxième ion se plaçant alors dans le niveau j .

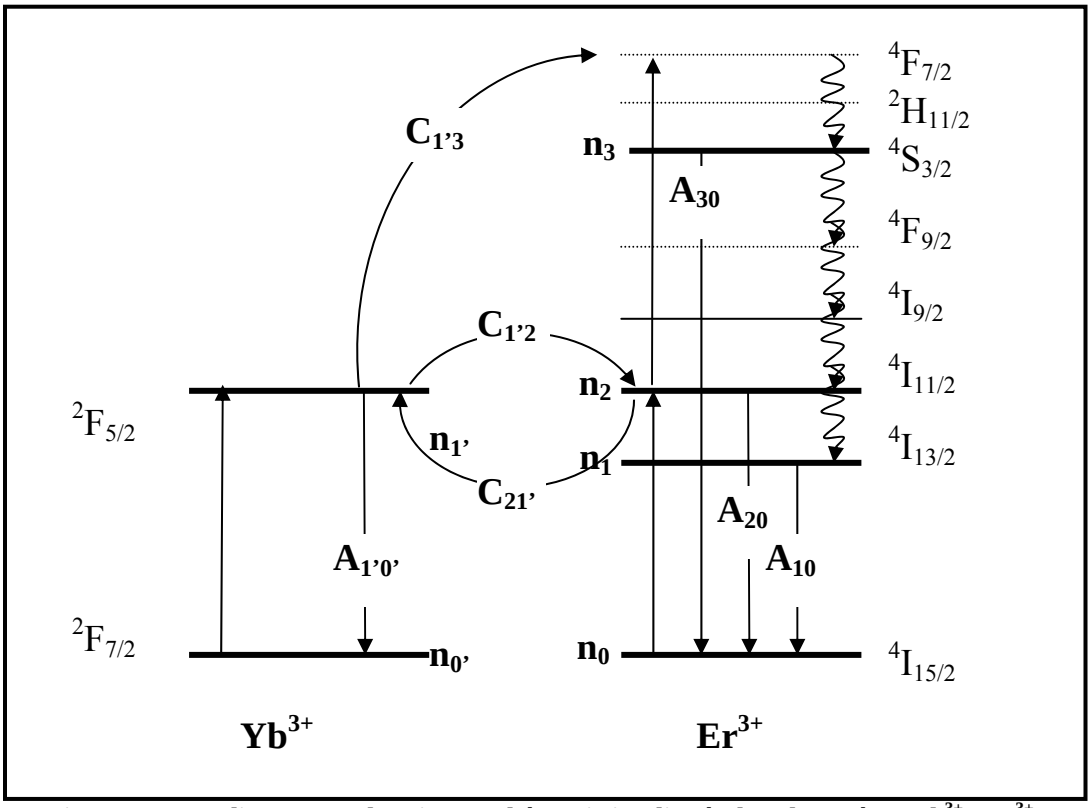


Figure IV- 14 : diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans le système Yb^{3+} - Er^{3+}

Les équations qui régissent l'évolution de la population sont les suivantes :

$$\frac{dn_0(t)}{dt}=A_{1m}n_1(t)+A_{20}n_2(t)+A_{30}n_3(t)-C_{1'2}n_{1'}(t)n_0(t)+C_{21'}n_2(t)(N_{Yb}-n_{1'}(t))$$ **Eq. 2**

$$\frac{dn_1(t)}{dt}=A_{31}n_3(t)+A_{21}n_2(t)+W_{2RM}n_2(t)-A_{1m}n_1(t)$$ **Eq. 3**

$$\frac{dn_2(t)}{dt}=A_{32}n_3(t)+W_{3RM}n_3(t)+C_{1'2}n_{1'}(t)n_0(t)-C_{21'}n_2(t)(N_{Yb}-n_{1'}(t))-C_{1'3}n_2(t)n_{1'}(t)-A_{2m}n_2(t)$$

Eq. 4

$$\frac{dn_3}{dt}=C_{1'3}n_2(t)n_{1'}(t)-A_{3m}n_3(t)$$ **Eq. 5**

$$\frac{dn_{1'}(t)}{dt}=\sigma_{abs}\phi(N_{Yb}-n_{1'}(t))-A_{1'm}n_{1'}(t)-C_{1'2}n_{1'}(t)n_0(t)+C_{21'}n_2(t)(N_{Yb}-n_{1'}(t))-C_{1'3}n_2(t)n_{1'}(t)$$

Eq. 6

Où σ_{abs} est la section efficace d'absorption de l'ion Yb^{3+} à la longueur d'onde de pompe, ϕ est le flux de pompage, A_{im} est la probabilité totale de désexcitation à partir de l'état i (radiative et non

radiative), W_{iRM} est la probabilité de relaxation multiphonons de l'état i, N_{Er} et N_{Yb} sont respectivement les concentrations en ions Er^{3+} et Yb^{3+}.

Ces équations seront utilisées pour évaluer les coefficients de transfert suivant deux approches distinctes. La première utilise la dynamique de fluorescence et le seconde les intensités de la fluorescence à 1µm et à 1,5µm. Chacune permet de mettre en évidence le transfert d'énergie et de l'évaluer.

3. - Dynamique de fluorescence

La démarche consiste ici à observer les modifications des temps de vie expérimentaux apportés par le codopage.

a -Mise en évidence du transfert

Etude du déclin de la fluorescence à 1µm

En l'absence d'ions Er^{3+}, le temps de vie expérimental de l'ion Yb^{3+} dans le niveau $^2F_{5/2}$ est connu et vaut 2,63 ms. En présence d'ions Er^{3+}, le déclin de la fluorescence dans la zone spectrale voisine de 1µm est susceptible d'être perturbé. Cependant, comme l'ion Er^{3+} absorbe très faiblement à la longueur d'onde d'excitation (en l'occurrence 900nm), si l'interaction entre les deux ions est nulle, le déclin de fluorescence reste alors identique à celui de l'ion Yb^{3+} seul. Dans le cas contraire, s'il y a interaction efficace entre les deux ions, le temps caractéristique du déclin de la fluorescence doit être inférieur à 2,63 ms. En réalité, la modélisation du déclin à l'aide d'une seule exponentielle donne souvent un facteur d'accord médiocre. Si l'on reprend les équations de population précédemment décrites, pour un faible taux de pompage, deux approximations sont légitimes :

- les deux coefficients de transfert $C_{1'2}$ et $C_{1'3}$ ont la même valeur puisque les écarts en énergie entre les niveaux mis en jeu pour les deux processus sont pratiquement identiques
- pour de faibles puissances d'excitation $N_{Yb}-n_{1'} \approx N_{Yb}$ et $n_0 + n_2 \approx N_{Er}$

Donc l'équation 6 devient :

$$\frac{dn_{1'}(t)}{dt} = -A_{1'm} n_{1'}(t) - C_{1'2} N_{Er} n_{1'}(t) + C_{21'} n_2(t) N_{Yb} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

Or, la désexcitation multiphonons est le mode ultra – majoritaire de relaxation des ions Er^{3+} situés sur le niveau $^4S_{3/2}$, comme nous le verrons au paragraphe E. On peut donc négliger toutes les probabilités de désexcitation radiatives à partir de ce niveau.

Dans ce cas, les équations 5 et 4 deviennent respectivement :

$$\frac{dn_3}{dt} = C_{1'3} n_2(t) n_{1'}(t) - W_{3RM} n_3(t) \qquad \textbf{Eq. 8}$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = C_{1'2} N_{Er} n_{1'}(t) - C_{21'} n_2(t) N_{Yb} - A_{2m} n_2(t) \qquad \textbf{Eq. 9}$$

Le système linéaire d'équations différentielles 7 et 9 se résout sous la forme d'une combinaison linéaire de deux exponentielles. Notons que si le transfert retour est négligeable devant le transfert aller, l'équation 7 prend alors la forme d'une seule exponentielle décroissante.

Dans la pratique la fluorescence est recueillie à 1020 nm et provient majoritairement de la désexcitation de l'ion Yb^{3+}, car la fluorescence de l'erbium est très faible à cette longueur d'onde.

Les résultats des temps de vie ainsi mesurés sont portés dans le Tableau IV- 8.

Tableau IV- 8 : temps de vie du niveau thermalisé $^2F_{5/2}$-$^4I_{11/2}$ mesurés sur des échantillons contenant des concentrations différentes d'ytterbium et d'erbium

Taux d'Yb^{3+} (%)	Taux d'Er^{3+} (%)	Modélisation à une exponentielle	Modélisation à deux exponentielles	
		Temps de vie (ms)	Temps de vie court (ms)	Temps de vie long (ms)
0	1	0,02		
7	0	2,63		
16	3	0,08*	0,03	0,11
12	3	0,20*	0,04	0,17
15	0,5	0,61	0,42	1,54
15	0,2	1,02	0,50	1,30
2	1	1,48		
4	1	1,20		
4,2	1	0,89		
6,2	1	0,67		
4	10	0,09*	0,04	0,15
8,7	5,5	0,13*	0,06	0,20
4	4	0,34*	0,11	0,53
4	7	0,30*	0,11	0,50

* le facteur d'accord de la modélisation ne dépasse pas 99,5 %

Dans certains cas, la modélisation à l'aide d'une seule exponentielle suffit pour obtenir un bon accord. Les échantillons concernés contiennent un faible taux d'ytterbium. Le transfert retour devient

alors peut-être négligeable devant le transfert direct, et l'équation de population 7 donne lieu à un déclin sous la forme d'une seule exponentielle. Cette remarque implique que dans les autres cas, le transfert retour n'est pas négligeable. Il faudra donc en tenir compte dans la suite des calculs.

Les temps de vie mesurés sont tous inférieurs au temps de vie expérimental du GdCOB : Yb^{3+} (2,63 ms). Il y a donc une interaction entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} qui modifie le déclin de fluorescence à 1µm.

A taux d'ytterbium constant il y a une baisse progressive du temps de vie long quand le taux d'erbium augmente. Plus il y a d'ions erbium, plus grande est la probabilité du transfert. Quand le taux d'erbium diminue, le temps de vie mesuré tend vers celui de l'ytterbium seul.

A taux d'erbium constant il y a une baisse progressive du temps de vie quand le taux d'ytterbium augmente. Ce phénomène est du à un processus de **migration de l'énergie d'excitation**. Un ion Yb^{3+} excité retourne à l'état fondamental en cédant son énergie de manière non radiative à un autre ion Yb^{3+} dans l'état fondamental. L'ion Er^{3+} agit alors comme un piège pour la migration de l'excitation et provoque une baisse du temps de vie expérimental. A mesure que la concentration en ions Yb^{3+} augmente, ce phénomène prend de l'importance et le temps de vie expérimental diminue.

Etude du déclin de la fluorescence à 1,5 µm

Dans le cas d'un transfert d'énergie entre les deux ions dopants, l'allure de la fluorescence à 1,5µm en fonction du temps est d'abord croissante, puisque le niveau $^4I_{13/2}$ n'est pas directement peuplé. Il y a donc un temps de montée de la fluorescence comprenant le temps du transfert entre ytterbium et erbium et le temps de relaxation du niveau $^4I_{11/2}$ vers le niveau $^4I_{13/2}$. La modélisation du déclin est alors effectuée en faisant la somme de deux exponentielles :

$$I = A + B\exp\left(-\frac{t}{T_0}\right) - C\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \qquad \textbf{Eq. 10}$$

soit encore $$I = A + B\exp\left(-\frac{t}{T_0}\right)\times\left[1 - \frac{C}{B}\cdot\exp\left[-\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\cdot t\right]\right] \qquad \textbf{Eq. 11}$$

La deuxième formule fait apparaître le temps de vie caractéristique du déclin de fluorescence T_0 et le temps de vie T_2 caractéristique de la montée de fluorescence tel que :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

Le Tableau IV- 9 regroupe les résultats des temps de vie ainsi mesurés.

Tableau IV- 9 : temps de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} mesurés sur des échantillons contenant des concentrations différentes d'ytterbium et d'erbium

Taux d'Yb^{3+} (%)	Taux d'Er^{3+}(%)	T_0 (ms)	T_2 (ms)
16	3	1,22	0,08
12	3	1,22	0,08
15	0,5	1,48	0,48
15	0,2	1,61	0,84
4	1	1,91	0,45
4,2	1	1,68	0,48
6,2	1	1,49	0,52
4	10	1,22	0,09
9	5,5	1,15	0,27
4	4	1,28	0,34
4	7	1,23	0,27

Quand le temps de montée de la fluorescence T_2 est court (inférieur à 300µs), le temps caractéristique du déclin T_0 est proche du temps de vie du niveau $^4I_{13/2}$ dans les échantillons monodopés à l'erbium. Quand le temps de montée T_2 devient comparable à T_0, il n'est plus possible de les séparer et les valeurs résultantes ne sont pas fiables. Ces temps de montée longs sont le fait d'échantillons peu dopés en ions Er^{3+}, pour lesquels il a déjà été constaté plus haut que le temps de déclin de la fluorescence à 1µm est proche de celui de l'ion Yb^{3+} seul. En réalité dans ce cas, le long temps de vie de l'ion Yb^{3+} régit la cinétique de la fluorescence de l'ion Er^{3+} à 1,5 µm. Enfin, dans chaque échantillon, le temps de montée T_2 est du même ordre de grandeur que le temps court caractéristique du déclin de la fluorescence à 1µm. Ce résultat confirme que le temps de montée est le reflet du temps que met l'énergie à être transférée de l'ytterbium vers l'erbium.

Un bon sensibilisateur de la fluorescence doit avoir un temps de vie court par principe. Ce n'est pas le cas ici, même si le temps de vie des niveaux couplés $^2F_{7/2}$, $^4I_{11/2}$ est en général plus court que celui du niveau $^4I_{13/2}$.

b -Evaluation du coefficient de transfert par les mesures de temps de vie

Lors des mesures de dynamique de fluorescence, sous excitation à 900 nm, l'équation 7 régit l'évolution du niveau $^2F_{5/2}$ de l'Yb^{3+}.

Si τ_{Yb} est la durée de vie moyenne des niveaux $^2F_{5/2}$ et $^4I_{11/2}$ en équilibre mesurée à 1020 nm, l'équation 7 devient :

$$-\frac{n_{1'}(t)}{\tau_{Yb}} = -A_{1'm} n_{1'}(t) - C_{1'2} n_{1'}(t) N_{Er} + C_{21'} n_2(t) N_{Yb} \qquad \textbf{Eq. 13}$$

Or, $A_{1'm}$ est par définition égal à $1/\tau_{Yb}^0$, où τ_{Yb}^0 est la durée de vie de l'ion Yb^{3+} en l'absence d'ions Er^{3+}. Il devient alors intéressant d'introduire une nouvelle grandeur appelée **taux de transfert apparent** [16] et définie comme suit:

$$P_{tr} = \frac{1}{\tau_{Yb}} - \frac{1}{\tau_{Yb}^0} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

De même le ***rendement apparent de transfert*** est alors donné par la relation :

$$\eta_{tr} = 1 - \frac{\tau_{Yb}}{\tau_{Yb}^0} = P_{tr} \cdot \tau_{Yb} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

Quand le transfert direct est efficace, la baisse significative de τ_{Yb} se traduit par une augmentation du taux de transfert apparent. Cette grandeur rend compte de l'efficacité du transfert.
D'après l'équation 13, le taux de transfert apparent devient :

$$P_{tr} = C_{1'2} N_{Er} - C_{21'} N_{Yb} \cdot \frac{n_2(t)}{n_{1'}(t)} \qquad \textbf{Eq. 16}$$

Pour les concentrations pour lesquelles le transfert retour n'est pas négligeable, il n'est pas possible de déterminer simplement les coefficients de transfert. Or, nous avons vu plus haut que dans la plupart des cas le transfert retour intervient. Dans quelques cas, le calcul conduit aux résultats suivants :

Tableau IV- 10 : coefficient de transfert calculé en négligeant le transfert retour (pour le calcul les concentrations exactes en ions erbium et ytterbium obtenues par analyse ICP ont été utilisées)

Taux d'Yb^{3+} exacte	Taux d'Er^{3+} exacte	P_{tr}	η_{tr} (%)	$C_{1'2}$ (cm^3s^{-1})
2	1	294	44	$0,69.10^{-17}$
4,0	1	452	54	$1,02.10^{-17}$
4,2	1	738	66	$2,49.10^{-17}$
6	1	1121	75	$3,62.10^{-17}$

Nous voyons que le coefficient de transfert $C_{1'2}$ varie avec la concentration en ions Yb^{3+}. En réalité ce résultat traduit l'existence des phénomènes de migration de l'énergie entre les ions Yb^{3+}, qui ne sont pas pris en compte dans les équations de population. Les valeurs de $C_{1'2}$ ainsi obtenues ne sont pas très élevées en comparaison des valeurs données dans la littérature (voir Tableau IV- 11). Ces résultats montrent que le transfert Yb^{3+}-Er^{3+} ne sera efficace que pour certaines concentrations en ions dopants qu'il convient d'optimiser. En particulier un taux élevé en ions ytterbium est favorable à ce titre.

Tableau IV- 11 : coefficient de transfert $C_{1'2}$ de différents matériaux

Matériau	YLF	CAS	YSO	$LiNbO_3$
Formule brute	$LiYF_4$	$Ca_2Al_2SiO_7$	Y_2SiO_5	$LiNbO_3$
$C_{1'2}$ (cm^3s^{-1})	$0,21.\ 10^{-17}$	60.10^{-17}	160.10^{-17}	24.10^{-17}
Référence	[27]	[7]	[7]	[28]

4. - Etude de l'intensité de fluorescence

a -Mise en évidence du transfert

La mesure de l'intensité de la fluorescence à 1µm et à 1,5µm donne également des indications sur l'efficacité du transfert de l'ytterbium vers l'erbium et sur celui du transfert retour.

Ainsi, lorsque le transfert vers l'erbium augmente, l'intensité de fluorescence de l'erbium à 1,5µm progresse au détriment de la fluorescence de l'ytterbium autour de 1µm. Bien sûr, la fluorescence de l'erbium vers 1µm augmente également dans ce cas, mais en première approximation elle peut être considérée comme petite devant la fluorescence de l'ytterbium dans la même zone spectrale. C'est pourquoi, le rapport entre les intensités de fluorescence à 1,5µm et à 1µm est une bonne indication de l'efficacité du transfert.

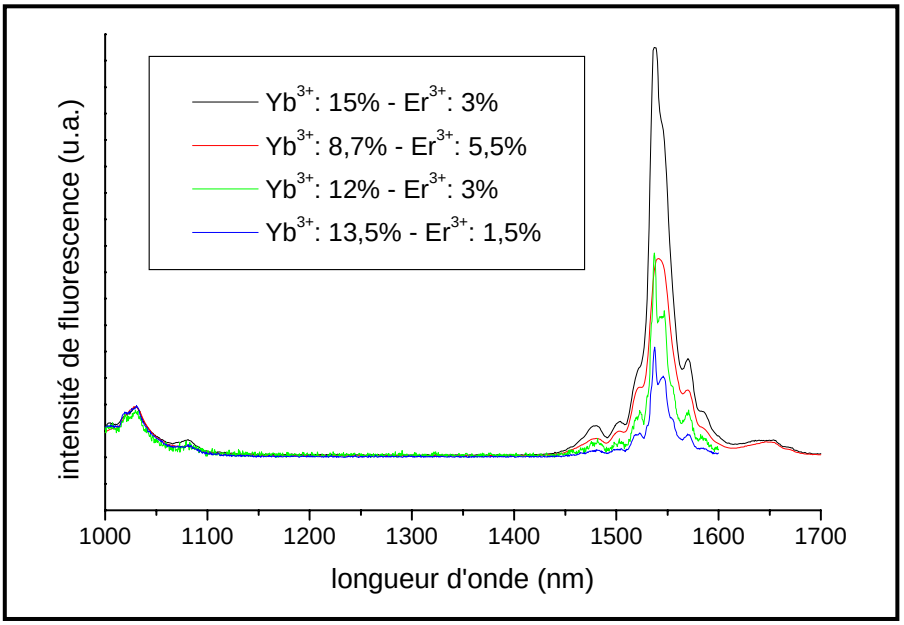


Figure IV- 15 : spectres de fluorescence de cristaux de GdCOB excités à 976 nm et contenant différentes concentrations d'ytterbium et d'erbium

La Figure IV- 15 montre clairement que l'efficacité du transfert varie avec la composition. L'échantillon présentant le rapport le plus élevé de fluorescence (à 1,5µm par rapport à celle obtenue à 1µm) est celui qui contient 16% d'ytterbium et 3% d'erbium. Ce résultat recoupe l'analyse du temps de vie qui montrait clairement que le transfert est favorisé par des concentrations élevées en ytterbium d'une part et en erbium d'autre part.

b -Evaluation des coefficients de transfert

Soit P_r le rapport entre l'émission de l'ion Er^{3+} autour de 1µm (P_{20}) et l'émission de l'ensemble Yb-Er dans ce domaine spectral (P_{20}+$P_{1'0'}$). Ce paramètre est utilisé pour évaluer l'efficacité du transfert.

Pour calculer ce coefficient, il faudrait pouvoir extraire la contribution de l'ion Er^{3+} du reste de la fluorescence. Or, celle-ci n'est pas directement accessible. Cependant il est possible de l'évaluer en faisant l'hypothèse que le rapport entre les intensités émises par l'ion Er^{3+} dans la zone de 1µm ($^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$) et dans la zone 1,5µm ($^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$) reste constant, quelle que soit la concentration en ions Yb^{3+}. Autrement dit, la probabilité de relaxation entre ions Er^{3+} n'est pas affectée par l'ion sensibilisateur Yb^{3+}, ce qui conduit à la relation suivante :

$$\frac{P_{10}}{P_{20}}=\frac{P'_{10}}{P'_{20}} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

où P_{10} et P_{20} sont les intensités émises par l'ion Er^{3+} en présence d'ions Yb^{3+} autour de 1,5μm et de 1μm respectivement, et P'_{10} et P'_{20} sont les intensités émises par l'ion Er^{3+} en l'absence d'ion Yb^{3+} respectivement autour de 1,5μm et de 1μm.

Alors le paramètre P_r s'écrit :

$$P_r = \frac{P_{20}}{P_{20}+P_{1'0'}} = \frac{P_{10}}{P_{20}+P_{1'0'}} \cdot \frac{P'_{20}}{P'_{10}} \qquad \textbf{Eq. 18}$$

Le premier terme de cette expression se mesure directement sur chaque spectre et justifie la remarque faite au paragraphe précédent sur le lien entre efficacité du transfert et rapport d'intensité entre l'émission à 1,5μm et à 1μm. Le deuxième terme se mesure une fois pour toutes sur le spectre de fluorescence d'un échantillon monodopé Er^{3+}.

Or, les intensités de fluorescence P_{20} et $P_{1'0'}$ sont liées aux populations des niveaux $^4I_{11/2}$ et $^2F_{5/2}$ par les équations suivantes :

$$P_{20}(t) = h\nu_{20} A_{20} n_2(t) \qquad \textbf{Eq. 19}$$

$$P_{1'0'}(t) = h\nu_{1'0'} A_{1'0'} n_{1'}(t) \qquad \textbf{Eq. 20}$$

où ν_{20} et $\nu_{1'0'}$ sont les fréquences moyennes de la fluorescence à 1 μm, issues de l'ion Er^{3+} et de l'ion Yb^{3+} respectivement. En considérant que ces fréquences moyennes sont équivalentes, le paramètre Pr s'écrit :

$$P_r = \frac{A_{20} n_2(t)}{A_{20} n_2(t) + A_{1'0'} n_{1'}(t)} \qquad \textbf{Eq. 21}$$

Or, les expériences sont conduites avec de faibles taux de pompage, ce qui légitime l'approximation selon laquelle le niveau fondamental de l'ytterbium et celui de l'erbium ne sont quasiment pas dépeuplés si bien que $n_{0'} \approx N_{Yb}$ et $n_0 \approx N_{Er}$. Comme la désexcitation multiphonons est le mode ultra – majoritaire de relaxation à partir du niveau $^4S_{3/2}$, l'équation 9 est valable et devient à l'équilibre :

$$n_2(t) = \frac{C_{1'2} N_{Er} n_{1'}(t)}{C_{21'} N_{Yb} + A_{2m}} \qquad \textbf{Eq. 22}$$

Ce qui conduit à

$$P_r = \frac{A_{20}C_{1'2}N_{Er}}{A_{20}C_{1'2}N_{Er}+A_{1'0'}(C_{21'}N_{Yb}+A_{2m})} \qquad \textbf{Eq. 23}$$

soit encore :

$$\frac{1-P_r}{P_r} = \frac{A_{1'0'}(C_{21'}N_{Yb}+A_{2m})}{A_{20}C_{1'2}N_{Er}} \qquad \textbf{Eq. 24}$$

avec

A_{20}=97s^{-1} calculé au paragraphe C.3

$A_{1'0'}=1/\tau^0_{Yb}$=380s^{-1}

$A_{2m}=A_{20}+A_{21}+W_{2RM}$= 41667s^{-1} à l'aide des valeurs calculées au paragraphe C.3 et, plus loin, au paragraphe E.2

Cette expression permet d'établir deux évaluations des coefficients de transfert en faisant varier la teneur de l'un des deux ions dopants, l'autre étant maintenu à concentration constante.

Calcul avec une concentration constante en erbium

Analysons les résultats des mesures obtenues avec une série d'échantillons dont le taux d'erbium est constant.

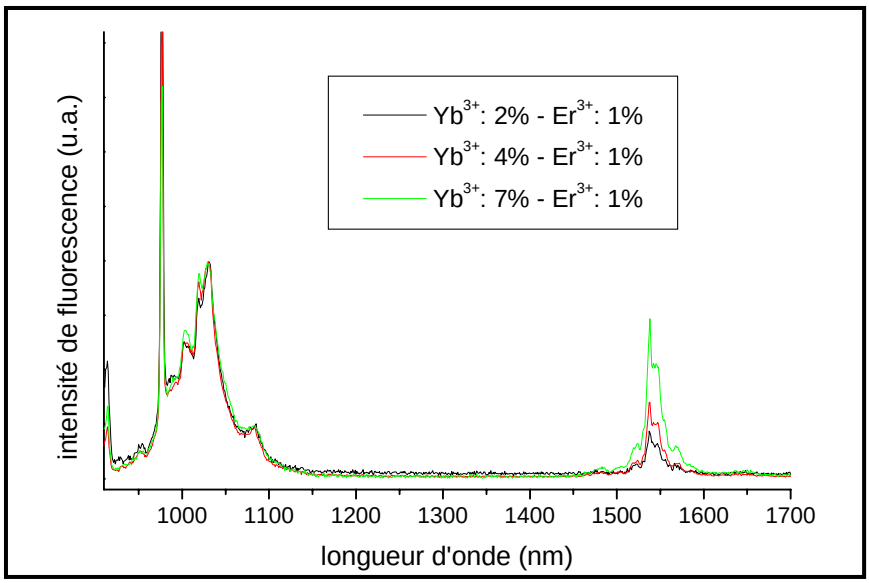


Figure IV- 16 : spectres de fluorescence d'une série d'échantillons à taux d'erbium constant et taux d'ytterbium variable

L'étude des recouvrements spectraux au paragraphe D.1 a montré que $C_{21'}$ est inférieur à $C_{1'2}$ qui est de l'ordre de 10^{-17} cm^{3}s^{-1} d'après le paragraphe 3d. Or, dans l'équation 24, le transfert retour peut être négligé si $C_{21'}N_{Yb}$ est petit devant le terme A_{2m}, c'est-à-dire si $C_{21'}$ est petit devant 2.10^{-16}cm^{3}s^{-1}. Cette approximation est donc justifiée et l'expression 24 devient :

$$\frac{1-P_r}{P_r}=\frac{A_{1'0'}A_{2m}}{A_{20}C_{1'2}N_{Er}} \qquad \textbf{Eq. 25}$$

Le coefficient $C_{1'2}$ prend alors les valeurs suivantes :

Tableau IV- 12 : valeurs calculées du coefficient $C_{1'2}$ suivant les différentes méthodes

Taux d'ytterbium (%)	$C_{1'2}$ obtenu avec l'Eq.25 (cm^3s^{-1})	$C_{1'2}$ obtenu au paragraphe 3.b (cm^3s^{-1})
1,79	$0,34.10^{-17}$	$0,69.10^{-17}$
4,0	$0,38.10^{-17}$	$1,02.10^{-17}$
4,23	$1,01.10^{-17}$	$2,49.10^{-17}$

Il y a bien une augmentation du coefficient $C_{1'2}$ avec le taux d'ytterbium, mais celle-ci est plus faible que celle obtenue d'après le calcul par temps de vie.

Calcul avec une concentration constante en ytterbium

Nous n'avons pas mis en évidence de variations des coefficients de transfert avec la concentration en erbium, toutes choses égales par ailleurs. Nous considérerons ici, pour la série d'échantillons de concentration fixée en ions Yb^{3+} que ces coefficients $C_{1'2}$ et $C_{21'}$ sont constants. L'équation 24 s'écrit également sous la forme :

$$\frac{P_r}{1-P_r}=\frac{A_{20}C_{1'2}}{A_{1'0'}(C_{21'}N_{Yb}+A_{2m})}\cdot N_{Er} \qquad \textbf{Eq. 26}$$

Les spectres de fluorescence représentés sur la Figure IV- 17 permettent effectivement de mettre en évidence une relation de proportionnalité entre le terme $P_r/1-P_r$ et le taux d'erbium. Ce résultat confirme l'hypothèse de départ sur les coefficients $C_{1'2}$ et $C_{21'}$.

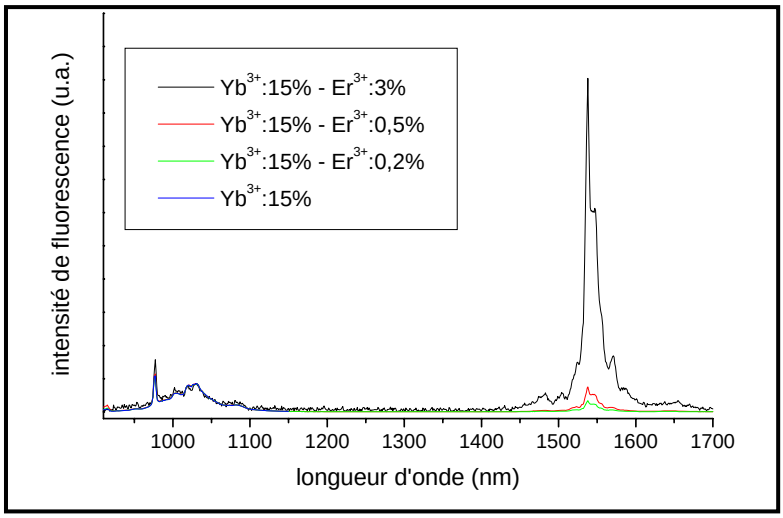


Figure IV- 17 : spectres de fluorescence d'une série d'échantillons à taux d'erbium variable et taux d'ytterbium constant

L'expression 26 ne permet pas de calculer, à elle seule, les deux inconnues $C_{1'2}$ et $C_{21'}$. Cependant elle fournit une valeur minimale de $C_{1'2}$, obtenue en négligeant le terme $C_{21'}$ N_{Yb} devant A_{2m}. Cette valeur minimale est de $2{,}7.10^{-17} cm^3 s^{-1}$. Par comparaison avec les résultats précédents, ce calcul apporte une nouvelle confirmation que le coefficient $C_{1'2}$ augmente avec la concentration en ytterbium. En effet la concentration en ions ytterbium est ici égale à 15%, la valeur obtenue pour le coefficient $C_{1'2}$ est donc plus élevée que celles qui ont été calculées précédemment avec des concentrations allant de 1 à 4% en ions ytterbium.

5. - Etude du mécanisme d'addition de photons par transfert d'énergie

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence le mécanisme de transfert d'énergie entre les niveaux $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} et $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+}. Mais d'autres transferts d'énergie peuvent se produire. En particulier, un ion Yb^{3+} excité sur le niveau $^2F_{5/2}$ peut transférer son énergie à un ion Er^{3+} excité sur le niveau $^4I_{11/2}$, lui-même alors promu aux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4F_{7/2}$. La relaxation multiphonons provoque ensuite la désexcitation non radiative vers les niveaux $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ qui conduisent à une émission verte (transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) ou rouge (transition $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). C'est le mécanisme d'Addition de Photons par Transfert d'Energie (APTE).

Pour confirmer l'existence de ce phénomène, deux spectres de fluorescence avec des énergies d'excitation différentes ont été enregistrés. La première longueur d'onde d'excitation (532 nm) permet de peupler le niveau $^4S_{3/2}$ et d'observer les bandes de fluorescence correspondant aux transitions radiatives vertes et rouges de l'ion erbium. La deuxième longueur d'onde d'excitation (980 nm) sert à porter l'ion Yb^{3+} dans l'état excité $^2F_{5/2}$, celui-ci transfère ensuite son énergie à l'ion Er^{3+}.

Les deux transitions attendues sont effectivement observées sur la Figure IV- 18. Aucune fluorescence visible n'a été par ailleurs détectée sur un échantillon dopé à l'Er^{3+} en l'absence d'ytterbium. Un phénomène d'APTE a donc lieu dans le GdCOB : Yb-Er. Il faut noter que le rapport des intensités obtenues à 550 nm et à 660 nm indique que le niveau $^4F_{9/2}$ n'est pas seulement peuplé de manière non radiative à partir du niveau $^4S_{3/2}$. En réalité, l'addition de photons peut également avoir lieu entre un ion Yb^{3+} excité et un ion Er^{3+} excité dans le niveau $^4I_{13/2}$, ce dernier est alors promu au niveau $^4F_{9/2}$. La faible intensité de la fluorescence verte montre que dans le GdCOB, les ions Er^{3+} excités dans le niveau $^4I_{11/2}$ sont peu concernés par le mécanisme d'APTE, tant la relaxation multiphonons vers le niveau $^4I_{13/2}$ est rapide. Au contraire, le niveau $^4I_{13/2}$ est concerné par ce mécanisme et son temps de vie radiatif s'en trouve diminué. Cependant, nous verrons dans la partie E que ce processus est largement minoritaire devant le processus de relaxation multiphonons.

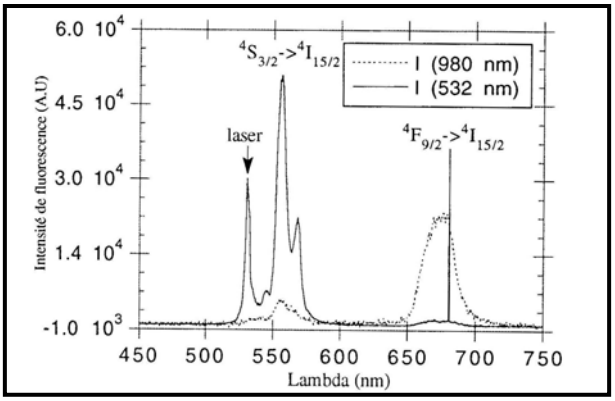


Figure IV- 18 : spectre de fluorescence visible du GdCOB : Yb-Er excité à 532 nm et à 980 nm

6. - Conclusion

Le transfert d'énergie de l'ion ytterbium vers l'ion erbium observé dans le GdCOB est peu intense comparé à d'autres matériaux (voir Tableau IV- 11). Ce transfert est d'autant plus efficace que la concentration en ions ytterbium est élevée. Plusieurs explications à ce phénomène peuvent être avancées :

- La distribution des ions dopants sur les sites varie avec le taux de dopage. Par exemple, un phénomène de saturation de l'un des sites peut amener les ions dopants restants sur un nouveau type site qui réduit la distance entre ions actifs.

- Une inhomogénéité peut intervenir dans la dispersion des dopants, causée par exemple par la forte anisotropie de la matrice cristalline.

Il est donc préférable d'utiliser des échantillons fortement dopés en ions Yb^{3+}. Parmi tous les échantillons que nous avons étudiés ici, celui qui présente le transfert d'énergie le plus efficace est de concentration 3% en erbium et 16% en ytterbium.

E. - Etude des processus non radiatifs

Les processus non radiatifs, susceptibles de rentrer en concurrence avec l'émission laser espérée à 1,5 µm, sont de deux types : la désexcitation multiphonons et les transferts d'énergie. Ainsi la probabilité de désexcitation totale d'un niveau excité se décompose-t-elle en trois termes :

$$A_{\exp} = A_R + W_{RM} + W_{TE} \qquad \textbf{Eq. 27}$$

où A_R est l'inverse du temps de vie radiatif, W_{RM} est la probabilité de désexcitation multiphonons et W_{TE} est la probabilité de transfert d'énergie.

Pour l'ion Er^{3+} excité dans le niveau $^4I_{11/2}$, nous verrons par la suite que la relaxation multiphonons est prépondérante, car le niveau $^4I_{13/2}$ immédiatement inférieur est très proche. Par contre les trois modes de désexcitation sont en concurrence pour l'ion Er^{3+} excité dans le niveau $^4I_{13/2}$. Les transferts d'énergie possibles sont alors : la relaxation croisée (suivant le mécanisme $Er^{3+}(^4I_{13/2})+Er^{3+}(^4I_{13/2})\rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2})+Er^{3+}(^4I_{9/2})$), la diffusion et la réabsorption. Les processus de transfert d'énergie s'intensifient avec la concentration en ions Er^{3+}.

Pour évaluer l'intensité des phénomènes de transfert, le déclin de la fluorescence à 1,5µm a été enregistré, sous excitation à 985 nm, sur un échantillon monodopé à l'erbium et de concentration 7 %. Le déclin est purement exponentiel et le temps de vie résultant est de 1,18 ms. Le temps de vie à cette concentration est donc très légèrement plus élevé que celui d'un échantillon dilué (1,15 ms). Ce résultat montre que si les ions Er^{3+} participent à un processus de transfert, alors celui-ci intervient beaucoup plus faiblement que les relaxations multiphonons et les processus radiatifs. Ce processus parasite provoque un allongement du temps de vie, il ne s'agit donc pas de relaxation croisée ou de diffusion de l'énergie mais plutôt de réabsorption de la fluorescence par un ion Er^{3+} voisin. Notons que ce phénomène est limité lors de l'enregistrement des déclins de fluorescence, car les échantillons utilisés sont des éclats cristallins de petite taille.

Puisque le terme W_{TE} (transfert d'énergie) est négligeable devant les autres termes de l'équation 27 en ce qui concerne les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$, la probabilité de relaxation multiphonons s'obtient simplement par différence entre la probabilité de désexcitation totale et l'inverse du temps de vie radiatif. Evaluons maintenant la relaxation multiphonons dans le GdCOB, par rapport à d'autres matériaux.

1. - Expression théorique des probabilités de relaxation multiphonons

La probabilité de relaxation multiphonons W_{RM} d'un niveau excité en fonction de la température T et de la séparation énergétique ΔE avec le niveau situé juste en dessous est modélisée de la façon suivante [29-30] :

$$W_{RM}(T,\Delta E)=B\cdot\exp[-\alpha\Delta E]\cdot(n(T)+1)^p$$ **Eq. 28**

avec $$\alpha=\frac{1}{\eta\omega}\left[\ln\frac{p}{S(n(T)+1)}-1\right]$$ **Eq. 29**

et $$n(T)=\frac{1}{\exp(\frac{\eta\omega}{kT})-1}$$ **Eq. 30**

où p est le nombre de phonons mis en jeu, ħω est l'énergie de chacun de ces phonons, B est une constante de la matrice hôte, S est le paramètre de Huang-Rhys qui caractérise le couplage électron-phonon (très faible dans le cas des terres rares, environ 0,01) et n(T) représente le nombre d'occupation des modes de vibration d'énergie ħω donné par la relation de Bose-Einstein (Eq.30).
Comme le paramètre S est faible, les variations de α avec la température et le nombre de phonons sont négligées [29], si bien que ce paramètre devient caractéristique de la matrice.

Evolution de W_{RM} avec la température

A T=0K l'équation 28 devient :

$$W_{RM}(T=0)=B\exp[-\alpha\Delta E]$$ **Eq. 31**

A une température quelconque, dans une matrice donnée et pour un niveau d'énergie donné la probabilité de relaxation multiphonons s'écrit:

$$W_{RM}(T)=W_{RM}(T=O)\cdot(n(T)+1)^p=W_{RM}(T=0)\cdot\left[\frac{1}{1-\exp(-\frac{\eta\omega}{kT})}\right]^p$$ **Eq. 32**

Dans la pratique $W_{RM}(T=0)$ est mesurée à 20K, car n(T) est faible à cette température. P est le nombre de phonons, d'énergie ħ ω, mis en jeu dans la relaxation, et tels que :

$$\Delta E = p\cdot\eta\omega$$ **Eq. 33**

Chaque valeur entière de p donne lieu à une courbe théorique suivant l'équation 32. La comparaison entre les valeurs expérimentales et les courbes théoriques permet de déterminer à la fois le nombre de phonons p mis en jeu dans la relaxation et l'énergie ħω de ces phonons.

Evolution de W_{RM} avec la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs

Pour une matrice hôte donnée, il est possible de prédire quelle est la probabilité de relaxation multiphonons entre deux niveaux consécutifs quelconques, séparés par une différence d'énergie ΔE.

Pour ce faire, on considère que tous les phonons mis en jeu dans les processus de relaxation de cette matrice ont la même énergie ħ ω. Alors la probabilité de désexcitation multiphonons s'écrit :

$$W_{RM}(\Delta E)=C\cdot\exp(-\alpha\cdot\Delta E) \qquad \textbf{Eq. 34}$$

où $C=B\cdot(n(T)+1)^p$ d'après l'équation 30. **Eq. 35**

Comme le nombre de phonons p (p=ΔE / ħω) intervenant dans les relaxations est souvent faible et que le terme (n(T)+1) est constant et proche de 1, alors C peut être considéré comme indépendant de ΔE. Les paramètres C et α sont donc des paramètres qui ne dépendent que de la matrice hôte. L'équation 34 est appelée « loi du gap » et caractérise la relaxation multiphonons dans cette matrice quel que soit le niveau d'énergie considéré.

Loi du gap modifiée

En supposant que l'énergie des phonons actifs est égale à la fréquence de coupure (ħ ω_{max}), la probabilité de relaxation multiphonons s'écrit :

$$W_{RM}(p)=C\exp(-\alpha\cdot p\cdot\eta\omega) \qquad \textbf{Eq. 36}$$

Cette équation est caractéristique d'une matrice hôte dont on a déterminé les constantes C et α et s'applique à tous les niveaux d'énergie, avec p=ΔE / ħ ω_{max}. Sur la Figure IV- 19 sont représentées ces courbes pour différentes matrices.

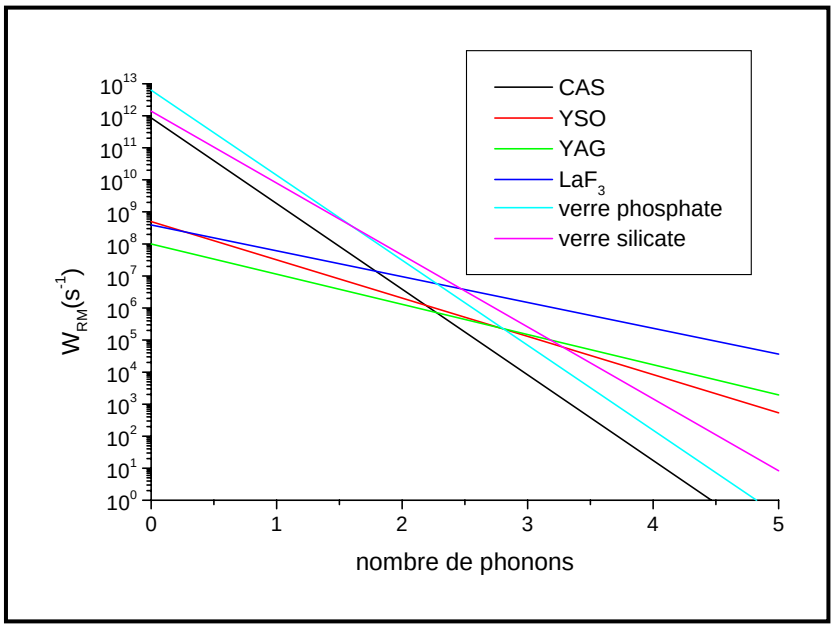


Figure IV- 19 : variations de W_{RM} avec le nombre de phonons pour différentes matrices

On remarque de très fortes variations du paramètre C d'une matrice à l'autre (dans un rapport de 1 à 10^5). Or, en théorie, C dépend essentiellement du couplage électronique, qui ne devrait pas varier

dans de telles proportions en changeant de matrice. En réalité le paramètre C dépend également du couplage vibrationnel avec la matrice hôte. En effet, remarquons que toutes les courbes de la Figure IV- 19 se croisent pour un nombre de phonons égal à 2,4. Ce comportement indique que la transition est initiée par des phonons promoteurs qui consomment chacun l'énergie ħ ω. Les modes accepteurs doivent alors combler l'énergie restante ΔE-2,4 ħω et la loi du gap devient la loi du gap modifiée :

$$W_{RM}(\Delta E)=C'\exp\left[-\alpha\cdot\left(\Delta E-2{,}4\cdot\eta\omega\right)\right] \qquad \textbf{Eq. 37}$$

où $C'=C\exp(-2{,}4\cdot\eta\omega\cdot\alpha)$ **Eq. 38**

Ce nouveau paramètre C' est le véritable facteur électronique. La valeur élevée du paramètre C obtenue pour les verres (voir Tableau IV- 14) était en fait due à la valeur élevée de la fréquence de coupure $\hbar\omega_{max.}$

2. - Caractérisation des phonons actifs dans le processus de désexcitation des niveaux $^4I_{13/2}$ de l'Er^{3+}

La probabilité de désexcitation multiphonons est mesurée sur un petit éclat de cristal de GdCOB : Er^{3+} (5%). L'échantillon est placé sur une tête dont la température est contrôlée. Les mesures sont effectuées entre 293 et 720 K et un déclin de fluorescence a été mesuré à 77K.

Sur la Figure IV- 20 sont représentées les valeurs expérimentales et les courbes théoriques obtenues grâce à l'équation 32 avec un écart d'énergie ΔE de 6034 cm^{-1} et une probabilité de relaxation multiphonons à basse température W(T=0) de 710 s^{-1}.

De façon univoque le nombre de phonons trouvé est égal à 5 et l'énergie de phonon correspondante est 1207 cm^{-1}. A cette énergie émerge, sur le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du GdCOB, une bande d'absorption intense correspondant au couplage Gd-$(BO_3)^{3-}$ et le maximum de cette bande est à 1250 cm^{-1}[31]. Ceci conforte l'hypothèse d'un mécanisme faisant intervenir cinq phonons.

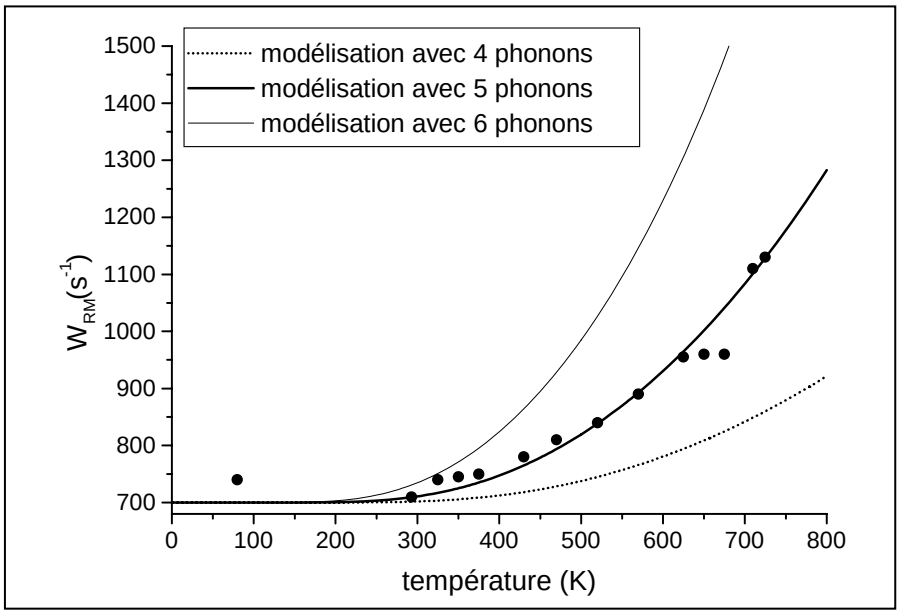


Figure IV- 20 : variation de la probabilité de relaxation multiphonons W_{RM} en fonction de la température et comparaison avec les courbes théoriques

3. - Rôle de la matrice : Loi du gap

Différents ions lanthanides ont servi à établir la loi du gap de la matrice GdCOB. Les valeurs obtenues pour l'ion Ho^{3+} ont été mesurées sur un échantillon dopé à 6% pour lequel le spectre d'absorption infrarouge de la transition $^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ et le déclin de fluorescence sont donnés en annexe 3.

Tableau IV- 13 : valeurs expérimentales de l'écart en énergie et de la probabilité de relaxation multiphonons pour différents ions lanthanides dans la matrice GdCOB

Ion (taux %) [ref]	Niveau d'énergie de départ	ΔE (cm^{-1})	Temps de vie expérimental (ms)	Temps de vie radiatif (ms)	W_{RM} (s^{-1})
Er^{3+} (5%)	$^4I_{11/2}$	3307	0,024	8,50	41 549
Er^{3+} (1%)	$^4I_{13/2}$	6034	1,15	9,09	760
Nd^{3+} (7%) [11]	$^4F_{3/2}$	5620	0,098	0,691	8 757
Yb^{3+} (7%) [11]	$^2F_{7/2}$	9237	2,63	2,74	15
Ho^{3+}(6%)	$^5I_7$	5170	0,19	8	5138

La Figure IV- 21 montre que la probabilité de relaxation multiphonons suit bien une loi de décroissance prédite par l'équation 34. La modélisation conduit à l'obtention des valeurs des constantes C

et α qui sont données dans le Tableau IV- 14 et comparées aux valeurs obtenues pour des matrices connues. Remarquons que les valeurs du coefficient C' de la loi du gap modifiée varient effectivement peu d'une matrice à l'autre.

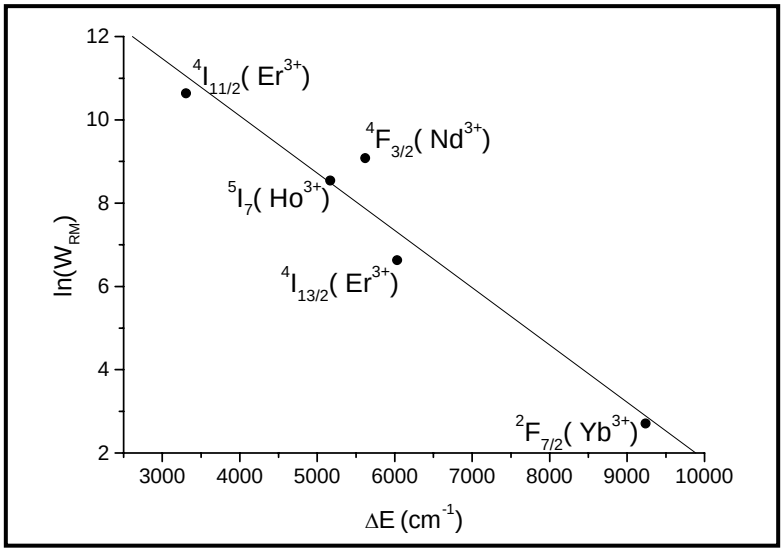


Figure IV- 21 : variation de la probabilité de relaxation multiphonons en fonction de l'écart en énergie entre deux niveaux consécutifs

Tableau IV- 14 : constantes C et α dans différentes matrices

Matrice	C (10^7 s^{-1})	α (10^{-3} cm)	ħω (cm^{-1})	C'(10^5 s^{-1})	Référence
GdCOB	0,601	1,38	1207	1,10	Ce travail
CAS	86 000	5,1	1020	32,5	[7]
YSO	49,5	2,5	1100	6,80	[19]
YAG	10	3,1	700	5,47	[30]
LaF_3	39	5,3	350	45,5	[30]
Verre phosphate	630 000	4,7	1300	27,0	[30]
Verre silicate	140 000	4,7	1100	57,2	[30]

La probabilité de relaxation multiphonons dans le GdCOB peut donc être comparée à celle des matériaux usuels (Figure IV- 22).

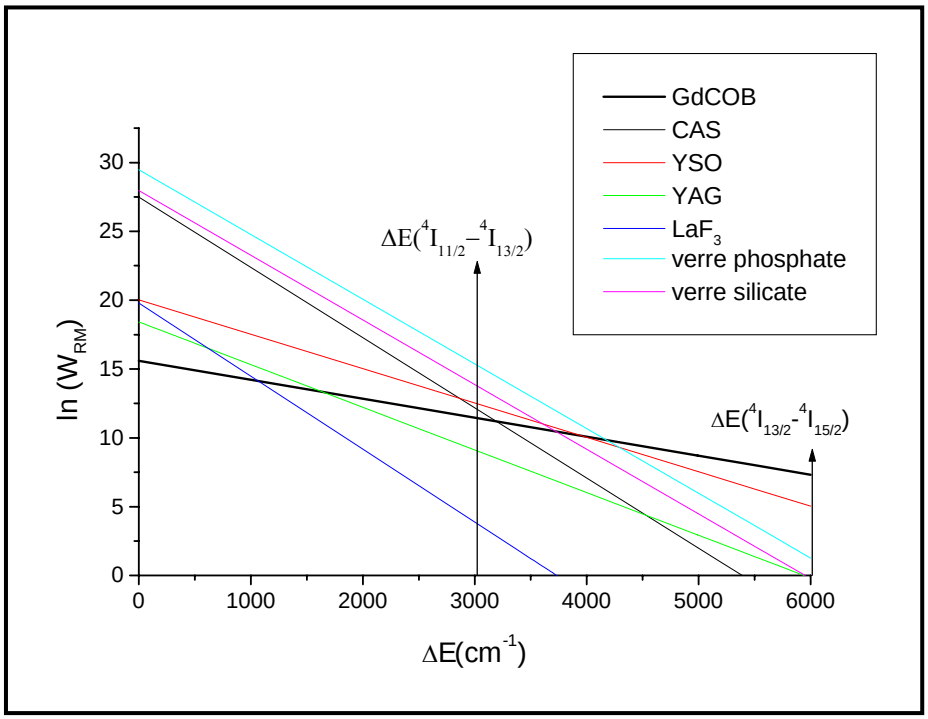


Figure IV- 22 : loi du gap de différentes matrices

Les faibles valeurs des deux coefficients C et α dans la matrice GdCOB donnent lieu à une désexcitation multiphonons moyenne pour des écarts en énergie ΔE faibles mais qui demeure élevée lorsque ΔE augmente. Pour réaliser l'oscillation laser à 1,5µm, il convient de dépeupler rapidement le niveau $^4I_{11/2}$ vers le niveau émetteur $^4I_{13/2}$. C'est effectivement le cas puisque la probabilité de relaxation multiphonons pour cette transition est très supérieure (41 549 s^{-1}) à la probabilité d'émission radiative (de l'ordre de 118 s^{-1}). Cependant l'émission laser à 1,5µm dépend également de la probabilité d'émission radiative à partir du niveau émetteur $^4I_{13/2}$. Or, celle-ci est inférieure à la probabilité de relaxation multiphonons. Pour visualiser le mécanisme de relaxation on peut considérer que pour 100 ions Er^{3+} excités sur le niveau $^4I_{13/2}$, et en l'absence d'autres phénomènes parasites, seuls 13 se désexcitent de manière radiative. Donc, la relaxation multiphonons constitue le principal mode de désexcitation à partir du niveau $^4I_{13/2}$. **L'oscillation laser pourra donc être éventuellement obtenue seulement au-delà d'un seuil de puissance absorbée extrêmement élevé**. Il est même possible de prévoir, grâce à la loi du gap obtenue pour le GdCOB, que seuls les niveaux séparés par une énergie supérieure à 8 000 cm^{-1} du niveau immédiatement inférieur pourront donner lieu à une émission radiative efficace. Dans la série des lanthanides seuls quelques niveaux sont concernés, il s'agit du niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+}et $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} et dans une moindre mesure du niveau $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+}, $^4F_{3/2}$ de l'ion Nd^{3+} et $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} (voir chapitre III Figure1). Dans tous les autres cas la désexcitation multiphonons est le mode ultra majoritaire de relaxation des ions. Ce rôle très important des phonons peut toutefois se révéler très utile dans tous les systèmes où il convient de dépeupler rapidement un niveau au profit d'un niveau inférieur.

La loi du gap permet d'évaluer la probabilité de désexcitation multiphonons à partir des niveaux $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ et $^4I_{9/2}$, connaissant les niveaux d'énergie donnés au paragraphe C.1. Ces probabilités sont à comparer avec les probabilités de désexcitation radiative calculées par la méthode de Judd-Ofelt. Les résultats figurant sur le Tableau IV- 15 montrent que la désexcitation multiphonons est le mode ultra – majoritaire de relaxation des ions Er^{3+} situés dans ces niveaux.

Tableau IV- 15 : comparaison entre les probabilités de désexcitation multiphonons et les probabilités d'émission radiatives des niveaux $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ et $^4I_{9/2}$

Niveau de départ	Ecart énergétique avec le niveau directement inférieur (cm^{-1})	Probabilité de désexcitation multiphonons à partir de ce niveau (s^{-1})	Probabilité d'émission radiative totale à partir de ce niveau (s^{-1})
$^4S_{3/2}$	2685	~148 000	1039
$^4F_{9/2}$	2515	~187 000	505
$^4I_{9/2}$	1975	~394 000	48

F. - Tests laser

1. - Tests laser sur le GdCOB : Yb^{3+}-Er^{3+}

Les concentrations en ytterbium et en erbium, qui ont conduit à la meilleure efficacité de transfert au paragraphe D, sont respectivement de 16% et 3%. Un cristal de GdCOB, de cette composition, de longueur 2,4 mm, a été taillé et poli perpendiculairement à l'axe Y. Il a ensuite été introduit dans une cavité laser de type plan – concave entre deux miroirs hautement réfléchissants à 1550 nm et peu absorbants à 976 nm. La source d'excitation était un faisceau issu du laser saphir : titane décrit au chapitre III et focalisé grâce à une lentille de 100 mm sur le miroir d'entrée de la cavité. A la longueur d'onde d'excitation 976 nm, la puissance maximale délivrée par le laser est de 300mW. Dans ces conditions, aucune oscillation laser à 1,5µm n'a pu être mise en évidence. Ce résultat, prévisible d'après l'étude de la relaxation multiphonons dans le GdCOB, signifie que le seuil de l'oscillation laser est élevé. C'est pourquoi un second mode de pompage plus puissant a été utilisé dans un deuxième temps. Il s'agit d'une diode laser de 2W émettant à 976 nm (de largeur spectrale 2,5 nm à mi-hauteur). Le faisceau issu de la diode est collimaté puis remis en forme avec un télescope cylindrique et enfin focalisé sur le cristal. La puissance maximale incidente sur le cristal après le miroir est alors de 1,13 W et 78% de la puissance excitatrice est absorbée par le cristal. Cependant, également dans ces conditions, aucune oscillation laser à 1,5µm n'émerge de la cavité.

2. - Discussion

Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus dans la matrice YCOB d'après des résultats récents de la littérature. Une oscillation laser de 2mW de puissance à 1554 nm a pu être observée dans un cristal de YCOB dopé avec 2% d'erbium et 20% d'ytterbium [9]. Le seuil de l'oscillation laser était alors de 1W environ. La puissance au seuil de l'oscillation est donc très élevée dans le YCOB, et c'est également le cas dans le GdCOB, puisque les deux matrices sont très comparables. C'est pourquoi la puissance maximale absorbée au cours de l'expérience que nous avons réalisée n'a pas suffi à réaliser l'inversion de population.

Un parallèle peut être établi entre l'émission laser à 936 nm entre les niveaux $^4F_{3/2}$ et $^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans le GdCOB [32] et l'émission de l'ion Er^{3+} à 1,5µm dans la même matrice. En effet les écarts d'énergie entre le niveau émetteur et le niveau situé directement en dessous sont très proches pour ces deux ions dans le GdCOB (6034cm^{-1} pour l'ion Er^{3+} et 5532cm^{-1} pour l'ion Nd^{3+}). Il en résulte que la perte d'énergie par relaxation multiphonons représente 86% pour l'ion Nd^{3+} et 87% pour l'ion Er^{3+} de l'énergie stockée sous forme de peuplement du niveau émetteur. Par ailleurs le défaut quantique, représentant l'énergie perdue par différence entre les longueurs d'onde d'absorption et d'émission, atteint 13% pour le Nd^{3+} et 37% pour l'Er^{3+} dans le GdCOB. Enfin le temps de vie du niveau émetteur est de 98 µs pour le Nd^{3+} et de 1,15 ms pour l'Er^{3+} dans le GdCOB. Le stockage de l'énergie est donc meilleur dans

le cas de l'ion Er^{3+} mais avec des pertes énergétiques plus élevées que pour l'ion Nd^{3+}. De plus, pour un laser en configuration quasi-3-niveaux, la différence d'énergie entre le sous-niveau Stark d'arrivée de l'émission laser et le sous-niveau Stark fondamental du même multiplet doit être la plus grande possible, de façon à limiter le peuplement thermique du niveau terminal. Or, la position du niveau d'arrivée de l'émission laser est située respectivement à 662 cm^{-1} et à 451 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental pour l'ion Nd^{3+} et pour l'ion Er^{3+}. L'inversion de population sera donc réalisée plus facilement pour l'ion Nd^{3+}que pour l'ion Er^{3+} dans la matrice GdCOB. Or, le calcul théorique effectué pour déterminer le seuil de l'oscillation laser à 936 nm du Nd^{3+} dans le GdCOB a abouti à la valeur de 3W pour des pertes dans la cavité estimées à 2%. Ce seuil extrêmement élevé à été confirmé expérimentalement et atteint 3,5 mJ absorbés, issus d'un laser saphir : titane de durée de pulse 100 ns [32]. La raison évoquée est que la relaxation multiphonons occasionne beaucoup de pertes dans ce système.

La valeur élevée de la puissance au seuil s'explique par la grande probabilité de relaxation multiphonons à partir du niveau $^4I_{13/2}$, mise en évidence au paragraphe E. La transition $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} et la transition $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} possèdent de fortes similitudes, le seuil élevé de l'oscillation laser à 1,5µm n'est donc pas surprenant.

Enfin signalons que le choix d'un fort taux de dopage pour l'ion Yb^{3+} semble approprié, car il permet d'accroître le transfert entre l'erbium et l'ytterbium. Le choix de la concentration en ions erbium est plus délicat car il faut trouver un compromis. Pour une concentration en ions Er^{3+}trop petite, le transfert entre ytterbium et erbium est inefficace. Pour une concentration en erbium trop grande des phénomènes de réabsorption et de relaxation croisée entre ions Er^{3+} gênent l'inversion de population . Ces phénomènes sont petits devant la relaxation multiphonons, mais choisir judicieusement la concentration en erbium peut permettre d'abaisser le seuil, très élevé, de l'oscillation laser.

G. - Conclusion

Le couple d'ions luminescents (ytterbium, erbium) a fait ses preuves pour produire une émission laser à 1,5µm, longueur d'onde de sécurité oculaire. Cependant les matrices actuellement commercialisées sont des verres qui supportent mal de hautes cadences de répétition. Ce défaut peut être surmonté en utilisant une matrice cristalline, comme le GdCOB. Celui-ci peut être élaboré facilement sous forme de monocristaux par la méthode de tirage Czochralski. De plus la distance caractéristique séparant deux ions dopants en position de proches voisins est très petite (3,5 Å), ce qui facilite le transfert entre les ions sensibilisateurs, les ions Yb^{3+}, et les ions accepteurs, les ions Er^{3+}. Des monocristaux de GdCOB : Yb^{3+}-Er^{3+} de diverses compositions ont été synthétisés. Une très faible ségrégation des ions dopants a été mise en évidence le long des boules Czochralski.

Le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB a été déterminé à partir des spectres optiques à basse température. Il est utilisé par la suite pour évaluer les propriétés radiatives et non radiatives du système (erbium – ytterbium) dans le GdCOB. La faible absorption du niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} dans le GdCOB à température ambiante confirme l'intérêt d'utiliser un ion sensibilisateur pour absorber efficacement l'énergie de la pompe. Le niveau émetteur de l'oscillation laser à 1,5µm possède une section efficace d'émission stimulée importante dans le GdCOB par rapport aux autres matrices usuelles, ce qui constitue un atout supplémentaire de ce cristal.

L'étude du recouvrement spectral entre l'émission de l'ion Yb^{3+} (respectivement Er^{3+}) et l'absorption de l'ion Er^{3+} (respectivement Yb^{3+}) montre que le transfert d'énergie de l'ytterbium vers l'erbium (transfert aller) est plus important que le transfert de l'erbium vers l'ytterbium (transfert retour). Pour étudier les interactions entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}, deux approches ont été entreprises, qui ont conduit à la même conclusion. Le coefficient du transfert aller $C_{1'2}$ varie en fonction de la teneur en ions ytterbium, de $0{,}3.10^{-17}\,cm^3s^{-1}$ (valeur obtenue pour un taux d'ytterbium de 2%) à $2{,}7.10^{-17}\,cm^3s^{-1}$ (minimum de la valeur calculée pour une concentration en ytterbium de 15%). La probabilité du transfert d'énergie de l'ytterbium vers l'erbium est faible et augmente avec la concentration en ions erbium d'une part et en ions ytterbium d'autre part. Or, la concentration en ions erbium doit être maintenue faible afin de limiter les phénomènes de réabsorption et de relaxation croisée qui augmentent le seuil de l'oscillation laser. La meilleure efficacité de transfert aller a ainsi pu être mise en évidence pour un taux respectif de 16% en ytterbium et de 3% en erbium. La matrice GdCOB est une bonne matrice d'accueil pour les ions dopants en concentration de l'ordre de 20%, la concentration choisie est en deçà de cette limite.

Les temps de vie expérimentaux des niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} sont très courts par rapport aux temps de vie radiatifs desdits niveaux. Ce résultat suggère la présence de fortes relaxations de type non radiatif entre les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}. En comparant les résultats obtenus à différentes concentrations, il est possible d'affirmer que le mode principal de relaxation est de type multiphonons et ne dépend donc pas de la concentration en ions erbium. Ce processus de désexcitation est effectivement

très majoritaire à partir du niveau $^4I_{11/2}$, ce qui permet de peupler efficacement le niveau émetteur de l'oscillation laser à 1,5 µm. Cependant, une étude systématique de la relaxation multiphonons dans la matrice GdCOB, montre que celle-ci représente 86% de la relaxation totale à partir du niveau $^4I_{13/2}$. Ce phénomène a pour effet d'élever le seuil de l'oscillation laser.

Un cristal de cette composition a été taillé, poli et testé dans une cavité laser de type plan – concave sous deux modes d'excitation, à l'aide d'un laser saphir : titane d'une part, et à l'aide d'une diode laser de 2W d'autre part. Cependant, aucune oscillation laser n'a pu être obtenue dans ces conditions. Une étude menée en parallèle [9] sur la matrice YCOB, a mis en évidence un seuil d'oscillation laser de 1W, ce qui est extrêmement élevé et très proche de la puissance maximale absorbée au cours de notre expérience. En optimisant les concentrations en erbium et en ytterbium il devrait être possible d'abaisser légèrement ce seuil. Cependant, la relaxation multiphonons à partir du niveau $^4I_{13/2}$ est indépendante de la concentration, la proportion d'émission radiative ne peut donc dépasser 13% de la somme de tous les modes de relaxation à partir de ce niveau. Le seuil de l'oscillation est donc élevé dans la matrice GdCOB, et le rendement de l'émission laser doit être faible pour les mêmes raisons. La matrice GdCOB ne constitue donc pas une matrice de choix pour l'émission laser de l'erbium à 1,5 µm.

Bibliographie du Chapitre IV

[1] P. Besesty, E. Movla
Télémètre à microlaser
Optique et Photonique 3 (1998) 10-16

[2] P. Louis
Laser et applications Sup-Optique Avenir (1994) 42

[3] C. Borel, B. Viana
Matériaux laser pour emission dans le domaine 1,5-2µm
Ann. Chim. Fr. 20 (1995) 227-240

[4] F. Auzel
Proc. Of the IEEE 61(6) (1973) 758

[5] T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber
Spectroscopic properties and diode pumped 1,6 µm laser performance in Yb-codoped Er:$Y_3Al_5O_{12}$ and Er:Y_2SiO_5
Optics communications 118 (1995) 557-561

[6] I. Sokolska, E. Heumann, S. Kück, Y. Lukasiewicz
Er^{3+}:YVO_4 and Er^{3+}, Yb^{3+} : YVO_4 crystals as laser materials around 1.6 µm
OSA TOPS Advanced solid state lasers 50 (2001) 378-382

[7] B. Simondi-Teisseire
Cristallogénèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infraouge de matériaux de type mélilite dopes Yb, Er, et Yb-Er
Thèse de doctorat de l'université Paris VI (1996)

[8]] J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel, C. Wyon, C. Li, R. Moncorgé
Room-temperature diode-pumped continuous-wave $SrY_4(SiO_4)_3$: Yb^{3+}, Er^{3+} crystal laser at 1554 nm
Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1189-1191

[9] P. Wang, J. M. Dawes, P. Burns, J. A. Piper, H. Zhang, L. Zhu, X. Meng
Spectral characterization and laser operation of Er^{3+} : Yb^{3+} : YCOB crystals at 1.5-1.6µm
OSA Tops Adv. Sol. State Laser 34 (2000) 207-211

[10] A.F. Obaton
Nouveaux verres de phosphates codopés Yb^{3+}-Er^{3+} pour laser à sécurité oculaire
Thèse de doctorat l'université de la Rochelle (1998)

[11] F. Mougel
Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$ – Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique
Thèse de doctorat de l'université Paris VI (1999)

[12] A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse
Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series
Line broadening as a probe of the electron-phonon coupling strengh
Physical Review B 55 (1997) 173-186

[13] R. Reisfeld, C. K. Jorgensen
Lasers and excited states of rare earths

Springer Verlag 1 (1977) 32

[14] B. R. Judd
Optical absorption intensities of rare earth ions
Phys. Rev. 127 (1962) 750-761

[15] G. S. Ofelt
Intensities of crystal spectra of rare earth ions
J. Chem Phys 37 (1962) 511-520

[16] F. Auzel
Contribution à l'étude spectroscopique des verres dopés avec Er^{3+} pour obtenir l'effet laser
Thèse de la faculté de Sciences de Paris (1968)

[17] C. Görller-Walrand, K. Binnemans
Spectral Intensities of f-f transitions
Handbook on the physics and chemistry of rare earth Vol. 25 Ed. Elsevier 1998

[18] A. A. Kaminskii, A.G. Petrosyan, G.A. Denisenko, T. I. Butaeva, V. A. Fedorov, S. E. Sarkisov,
Phys. Stat. Sol. 71 (1982) 291

[19] C. Li, C. Wyon, R. Moncorgé
Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y_2SiO_5
IEEE Journal of Qiantum Electronics 28 (1992) 1209-1221

[20] C. Li, Y. Guyot, C. Linares, R. Moncorgé, M. F. Joubert
Radiative transition probabilities of trivalent rare earth ions in $LiYF_4$
OSA Proc. On ASSL 15 (1993) 91

[21] B. Simondi-Tesseire, B. Viana, D. Vivien, A. M. Lejus
Optical investigation of Er : $Ca_2Al_2SiO_7$ and Yb : $Ca_2Al_2SiO_7$ for laser applications in the near infrared
Phys. Stat. Sol. 155 (1996) 249-262

[22] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini
Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rate of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses
Journal of Non-Crystalline Solids 240 (1998) 66-78*

[23] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke
Infrared cross section measurement for crystals doped with Er^{3+}, Tm^{3+}, and Ho^{3+}
Journal of quantum electronics 28 (1992) 2619-2630

[24] C. Borel, J. C. Souriau, C. Wyon, C. Li, R. Moncorgé
Room temperature CW laser efficiency Yb^{3+}-Er^{3+} and Tm^{3+} doped silicates in the infrared region
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 329 (1994) 253

[25] V. A. Lebedev, V. F. Pisarenko, N. V. Selina, A. A. Perfilin, M; G. Brik
Spectroscopic and luminescent properties of Yb, Er:$LaSc_3(BO_3)_4$ crystals
Optical materials 14 (2000) 121-126

[26] S. Jiang, M. Myers, N. Peyghambarian
Er^{3+} doped phosphate glasses and lasers
Journal of non-crystalline solids 239 (1998) 143-148

[27] Chr. Wyss, W. Lüthy, H. P. Weber, P. Rogin, J. Hullinger
Energy transfer in yb^{3+} : Er^{3+} : YLF
Optics communications 144 (1997) 31-35

[28] E. Cantelar, J. A. Muñoz, J. A. Sanz-Garcia, F. Cusso
J. Phys. Condens. Matter. 10 (1998) 8893

[29] L. A. Riseberg, H. W. Moos
Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals
Physical Review 174 – 2 (1968) 429-438

[30] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Shuurmans
On the non radiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions
J. Chem. Phys. 78 – 9 (1983) 5317-5323

[31] G. J. Dirksen, G. Blasse
Tetracalcium gadolinium ($Ca_4GdO(BO3)_3$) as a new host for luminescent materials
Journal of alloy and compounds 191 (1993) 121-126

[32] F. Augé, G. Lucas-Leclin, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien
Blue laser emission by self frequency-doubling of the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transition (936 nm) in Nd:GdCOB
OSA Trends in Optics and Photonics Series Vol. 34 ASSL (2000) 335-341

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de caractériser et d'élaborer sous forme de monocristaux de nouveaux composés borates de la famille des RCOB ($Ca_4R(BO_3)_3O$, R = terre rare), GdCOB et YCOB en particulier. Ces matériaux présentent en effet une double fonctionnalité : de par leur composition et leur structure, ils possèdent des propriétés non linéaires et ils peuvent servir de matrice hôte pour des ions luminescents capables de produire ainsi une émission laser.

Nous avons tout d'abord sélectionné des ions capables de remplacer les ions constitutifs de la matrice. Nous avons choisi de remplacer l'ion gadolinium ou yttrium par une autre terre rare (Yb-La) et l'ion calcium par un autre alcalino-terreux (Sr). Ainsi les propriétés chimiques du composé résultant devraient-elles ressembler à celles du GdCOB.

Nous avons ensuite évalué la faisabilité de ces nouveaux matériaux sous forme de monocristaux par la méthode de tirage Czochralski, méthode industrielle de tirage vertical à partir d'un bain fondu. Pour ce faire, nous avons retenu, parmi les composés élaborés par réaction à l'état solide, ceux possédant une fusion congruente. Compte tenu du comportement thermique de YCOB et du fait que la diffraction des rayons X ne révèle pas la présence de phases très minoritaires, nous avons étudié les matériaux suivants :

- Yb/YCOB ($Ca_4Yb_xY_{1-x}(BO_3)_3O$ avec $0<x<55\%$)
- Sr/YCOB ($Sr_{4x}Ca_{4(1-x)}Y(BO_3)_3O$ avec $0<x<30\%$)
- Y/LaCOB ($Ca_4Y_xLa_{1-x}(BO_3)_3O$ avec $0<x<100\%$)
- Yb/LaCOB ($Ca_4Yb_xLa_{1-x}(BO_3)_3O$ avec $0<x<50\%$)
- Sr/LaCOB ($Sr_{4x}Ca_{4(1-x)}La(BO_3)_3O$ avec $0<x<40\%$)

Les modifications cationiques au sein de la matrice peuvent changer le comportement non linéaire des cristaux. L'effet majoritaire est d'ordre géométrique, car l'efficacité non linéaire trouve son origine microscopique dans les groupements borates, de type $(BO_3)^{3-}$. Le remplacement d'un cation par un autre, de taille différente, agit principalement en perturbant la position des groupements borates au sein de la structure cristalline. Ces modifications peuvent influencer l'efficacité non linéaire mais aussi changer avantageusement les conditions d'accord de phase. Le remplacement du calcium par du strontium n'a aucun effet sur l'efficacité du doublage de fréquence, quel que soit le taux de substitution en strontium. Ceci peut s'expliquer par la difficulté d'insérer du strontium dans la structure. **Par contre, l'efficacité non linéaire augmente en substituant de l'yttrium au lanthane et de l'ytterbium à l'yttrium**. Ce dernier résultat est confirmé par la suite sur des monocristaux. D'autres compositions méritent également qu'on leur porte intérêt. **Depuis peu, les matrices mixtes de composition $Ca_4Gd_xY_{1-x}(BO)_3O$ ont permis de générer un second harmonique en type I à 930 nm avec un accord de phase non critique qui présente un gros avantage sur l'accord de phase**

classique [1]. Par ailleurs, l'insertion d'ions Bi^{3+} et d'ions Li^{+} dans le GdCOB a amélioré l'efficacité de conversion de 8 à 10% par rapport à celle du GdCOB non dopé [2]. La richesse des substitutions possibles dans les composés de la famille RCOB n'est pas épuisée.

Puis nous avons procédé à la synthèse cristalline de certains des matériaux précédemment sélectionnés. Nous avons porté un intérêt particulier aux composés à base d'ytterbium en raison des propriétés optiques de cet ion.

Des monocristaux de YCOB dopé à l'ytterbium, de bonne qualité cristalline, ont été élaborés avec diverses concentrations jusqu'à un taux de substitution de 35%. Cette valeur est remarquablement élevée. Elle est due à la similitude de taille et de charge des ions Y^{3+} et Yb^{3+}. Par ailleurs la concentration en ytterbium est constante le long du cristal et correspond à la concentration initiale. Il n'y a donc pas de ségrégation des ions ytterbium dans la matrice Yb/YCOB, ce qui devrait faciliter la mise en œuvre de sa cristallogénèse à grande échelle. Des images des cristaux taillés et polis ont été obtenues en lumière polarisée, ce qui a permis de mettre en évidence de fortes inhomogénéités optiques dues aux fluctuations thermiques lors de la croissance, ainsi qu'aux gradients thermiques provoquant un effet de cœur. Une attention particulière doit donc être portée à l'avenir sur la stabilité thermique des appareillages de synthèse cristalline et également sur les effets d'échelle provoqués par la croissance de plus gros cristaux.

Les propriétés non linéaires de ces mêmes cristaux Yb/YCOB ont été étudiées sur des échantillons orientés dans la direction d'accord de phase de type I dans le plan XZ à 1064 nm. Le rendement de conversion de ces composés est alors comparé à celui du YCOB pur et passe de 38% (YCOB pur) à 43% (YCOB : Yb (35%)). **L'ytterbium permet donc d'augmenter l'efficacité non linéaire des matériaux**. Il faudra également étudier l'influence de l'ion Yb^{3+} sur les indices de réfraction et les courbes d'accord de phase du YCOB.

Les premiers monocristaux de Yb/LaCOB ont pu être élaborés au Laboratoire par la méthode de tirage Czochralski. L'ytterbium est présent dans le cristal avec une concentration beaucoup plus forte que celle de départ, il facilite vraisemblablement la cristallogénèse délicate du composé LaCOB pur. Le cristal obtenu est maclé et présente de fortes inhomogénéités optiques. Son axe de croissance est perpendiculaire à l'axe de croissance habituel pour les cristaux de type RCOB, c'est-à-dire à l'axe cristallographique b. Les positions atomiques, déterminées par affinement structural, sont d'ailleurs extrêmement perturbées dans la maille de Yb/LaCOB. L'ytterbium vient se placer sur le site du lanthane et sur au moins un des sites du calcium. De tels désordres sont partiellement à mettre sur le compte de la différence de rayons ioniques entre l'ion La^{3+} et l'ion Yb^{3+}. **De gros efforts sont à prévoir pour améliorer la synthèse des cristaux de Yb/LaCOB.**

Nous avons également essayé de faire croître des cristaux de Sr/LaCOB avec 30% de strontium par rapport au lanthane, sans succès. **A l'avenir, la substitution au strontium doit être envisagée dans des proportions beaucoup plus limitées**. Ceci a également pour conséquence que les changements de

propriétés non linéaires ne seront pas très importants par rapport à celles du LaCOB, si la concentration en strontium est petite. Cette voie de recherche n'est donc éventuellement intéressante que si l'incorporation d'une faible quantité de strontium facilite la cristallogénèse de LaCOB.

Nous avons ensuite concentré notre attention sur les propriétés optiques des ions Yb^{3+} insérés dans les deux matrices YCOB et LaCOB.

L'éclatement du niveau électronique fondamental, produit par le champ cristallin, est un facteur important dans les lasers à base d'ytterbium. En effet, le niveau terminal de l'émission laser appartient au niveau électronique fondamental, il est donc susceptible d'être peuplé thermiquement si l'éclatement du niveau électronique est faible. Or, plus ce niveau est peuplé, plus l'inversion de population, et donc l'effet laser, est obtenue pour une puissance de pompe élevée**. Dans le cas du YCOB et du LaCOB, nous avons montré que cet éclatement est fort et que le deuxième niveau Stark du niveau fondamental est très peu peuplé à température ambiante**. Ce laser est alors appelé quasi 4 niveaux. Cette caractéristique constitue un point fort des deux matrices. Cependant, les sections efficaces d'absorption et d'émission dans le LaCOB et dans le YCOB sont voisines de celle du GdCOB et inférieures à la plupart des matériaux usuels. A 976 nm la bande d'absorption est relativement étroite (2 à 2,6 nm), le recouvrement entre la bande d'émission de la diode InGaAS à 976 nm et la bande d'absorption du YCOB et du LaCOB n'est pas maximum.

Le temps de vie de la fluorescence s'avère très élevé pour l'ion Yb^{3+}, ce qui entraîne un stockage efficace de l'énergie sur le niveau excité de l'ion Yb^{3+}.

Les cristaux ont été introduits dans une cavité laser et pompés à 900 nm par un laser saphir : titane. **Pour une émission laser à 1040 nm, un rendement différentiel de 63% a ainsi été obtenu avec une teneur en ions Yb^{3+} de 15%.** Ce résultat est meilleur que celui obtenu sur les cristaux de GdCOB : Yb. L'émission laser est polarisée parallèlement à l'axe Z du cristal, comme l'indiquaient les courbes de sections efficaces de gain. Par ailleurs, la matrice YCOB tolère une teneur en ions ytterbium très élevée, il est alors possible de travailler, pour une même absorption, avec des échantillons plus petits et plus concentrés, ce qui limite les pertes optiques et augmente la compacité du dispositif.

Le YCOB : Yb est donc un matériau prometteur en tant que laser solide pompé par diode pour l'émission à 1µm, en particulier il convient pour réaliser un dispositif laser miniature. **Pour ce faire, il faut maintenant caractériser ses performances sous pompage par diode à 976 nm.**

Ce matériau semble aussi particulièrement adapté pour réaliser une source femtoseconde énergétique pompée par diode pour le fonctionnement à haute cadence et forte puissance. En effet, les courbes de sections efficaces de gain sont relativement plates, ce qui est un critère important pour générer et amplifier des impulsions ultra-brèves. Le faible défaut quantique autorise un rendement énergétique élevé et limite l'échauffement thermique. Le long temps de vie de fluorescence permet un stockage efficace de l'énergie. **Effectivement un cristal de YCOB : Yb a permis de générer des impulsions**

de 210 fs avec blocage passif des modes de phase par un système de type SBR (Saturable Bragg Mirror) [3]. Nous avons toutes les raisons de penser que l'utilisation d'un dispositif de type SESAM (SEmiconductor Saturable Absorber Mirror) permettrait d'abaisser encore la durée des impulsions.

Enfin, une émission laser verte a été obtenue par autodoublage de la fréquence d'émission à 1µm de l'ion Yb^{3+} dans le YCOB, dans des conditions d'accord de phase pourtant très défavorables. **De bien meilleurs résultats sont attendus en configuration d'accord de phase de type I dans le plan XY.**

Le LaCOB : Yb a produit, pour la première fois, une émission laser à 1µm avec une source d'excitation de longueur d'onde 900 nm et 976 nm. Le faible rendement s'explique par la médiocre qualité des cristaux. **Il faut dorénavant concentrer les efforts sur la cristallogénèse de ce matériau**.

Dans la dernière partie de ce travail nous avons étudié l'émission à 1,5 µm de l'ion Er^{3+} dans la matrice GdCOB. Ce rayonnement est intéressant pour la production de faisceaux laser inoffensifs pour l'œil humain. Comme l'ion Er^{3+} absorbe peu, nous avons inséré dans la matrice des ions Yb^{3+}, agissant comme sensibilisateurs de l'excitation de l'erbium. Sur des monocristaux de GdCOB contenant divers taux d'ions Yb^{3+} et Er^{3+}, nous avons alors étudié le transfert d'énergie entre ces deux ions. La distance entre deux ions lanthanides est faible dans la matrice GdCOB, ce qui devrait conduire à un transfert aisé. Les mesures d'intensité de fluorescence et de dynamique de la fluorescence montrent qu'il existe effectivement une interaction entre les deux ions. Pourtant deux méthodes différentes nous ont permis de constater que **le transfert est relativement faible dans la matrice GdCOB et que la constante de transfert augmente avec la concentration en ions Yb^{3+}.** Il faut donc utiliser des échantillons concentrés en ions Yb^{3+} pour favoriser le transfert. Le très faible temps de vie radiatif du niveau émetteur de l'ion Er^{3+}, observé dans le GdCOB, est expliqué par **la désexcitation multiphonons, très importante dans cette matrice** (elle représente 87% de la désexcitation totale). Nous avons caractérisé l'activité des phonons dans le GdCOB en répertoriant les mesures de temps de vie de différents niveaux émetteurs effectuées sur divers ions actifs. Il en ressort que la probabilité de relaxation multiphonons est élevée dans le GdCOB, et le reste même lorsque la différence entre les niveaux d'énergie concernés reste grande.

Nous avons sélectionné le cristal dont la concentration donnait lieu au meilleur transfert parmi tous les échantillons étudiés. Nous l'avons testé dans une cavité laser avec deux sources de puissance différentes : **aucune oscillation laser n'a pu être obtenue**. Ce résultat est à relier à l'importance de la relaxation multiphonons dans la matrice GdCOB. La puissance au seuil de l'effet laser est très grande dans le GdCOB : Yb-Er. Cela est également vrai dans le YCOB : Yb-Er [4]. **Il est sans doute possible néanmoins d'abaisser la puissance au seuil en augmentant la concentration en ions ytterbium et peut-être en modifiant légèrement celle de l'ion Er^{3+}. La matrice GdCOB n'est pas une bonne matrice laser pour les ions luminescents dont les niveaux d'énergie sont peu séparés (8 000 cm^{-1}).**

En résumé, les substitutions cationiques envisagées dans la matrice RCOB ont modifié son comportement non linéaire. Or, les performances dépendent largement de la qualité des cristaux. Dans le cas de la matrice LaCOB, cette étape est pour l'instant limitante. D'autre part, l'ensemble de notre approche a permis de caractériser, sur des monocristaux de bonne qualité, le comportement de l'ion Yb^{3+} dans la matrice YCOB, où il joue à la fois le rôle d'ion constitutif de la structure cristalline et d'ion luminescent. Cela a permis d'obtenir l'émission laser à 1µm et l'autodoublage de cette fréquence.

[1] P. B. W. Burmester, T. Kellner, K. Peterman, G. Huber, R. Uecker, P. Reiche
Type-I non critically phase-matched second-harmonics generation in $Gd_{1-x}Y_xCa_4O(BO_3)_3$
Appl. Phys. B 68 (1999) 1143-1146

[2] S. Zhang, Z. Cheng, J. Liu, J. Han, Z. Shao, H. Chen
Growth and second-harmonic-generation of Bi^{3+} - or Li^{+} - doped $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystals
Journal of crystal growth 212 (2000) 476-479

[3] G.J. Valentine, A. J. Kemp, D. Burns , F. Balembois, P. Georges, H. Bernas, A. Aron,, G. Aka, W. Sibett, A. Brun
Application of an implanted semiconductor saturable absorber mirror to initiate the modelocking of a femtosecond, low threshold Yb :YCOB laser
Conference on laser and electro-optic (CLEO/Europe) September 10-15 (2000) Nice (France) postdeadline paper

[4] P. Wang, J. M. Dawes, P. Burns, J. A. Piper, H. Zhang, L. Zhu, X. Meng
Spectral characterization and laser operation of Er^{3+} : Yb^{3+} YCOB crystals at 1.5-1.6 µm
OSA Tops Adv. Sol. State Laser 34 (2000) 207-211