



HAL
open science

Ytterbium doped single crystals and bonded materials for high power lasers

Johan Petit

► **To cite this version:**

Johan Petit. Ytterbium doped single crystals and bonded materials for high power lasers. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2006. English. NNT: . pastel-00001720

HAL Id: pastel-00001720

<https://pastel.hal.science/pastel-00001720>

Submitted on 11 May 2006

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

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

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité
Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Johan PETIT

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

Monocristaux dopés ytterbium
et
matériaux assemblés
pour
lasers de fortes puissances

Soutenue le 13 janvier 2006 devant le jury composé de :

Michel QUARTON (président)
Georges BOULON (rapporteur)
Richard MONCORGÉ (rapporteur)
Jean-Paul POCHOLLE
Daniel RYTZ
Bruno DESRUELLE
Jean MONTAGNE
Philippe GOLDNER
Bruno VIANA

Les vrais hommes de progrès sont ceux qui ont pour point de départ un respect profond du passé.

Ernest Renan

Je dédie ce travail à la science et au progrès.

Remerciements

Le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Ma thèse a été effectuée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et je voudrais remercier d'abord les professeurs Daniel Vivien et Didier Gourier pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour m'avoir fait confiance en proposant ma candidature pour la bourse de la Délégation Générale pour l'Armement (DGA).

Je n'oublie pas de remercier Philippe Goldner et Bruno Viana, mes encadrants mais je leur ai réservé un petit paragraphe à la fin.

La DGA et le CNRS

Pour qu'une thèse puisse se dérouler, il faut que des gens croient en le potentiel du sujet, du laboratoire et du candidat. C'est en cela, que je voulais dire un grand merci à la DGA et au CNRS pour leur soutien financier sans lequel, il n'y aurait pas eu de thèse.

Particulièrement, je remercie les membres de la DGA qui ont suivi mon travail de près ou de loin : Bruno Desruelle, Julie Poupard, Morade Cherfi, Laurent Barraco, Christine Couesnon et Etienne Paris.

Ainsi que Maud Cordray de la délégation de Normandie du CNRS pour m'avoir accompagné dans les formalités administratives.

L'Institut d'Optique d'Orsay

Tout d'abord, je remercie Mathieu Jacquemet qui a commencé sa thèse en même temps que moi et qui m'a donné de bons conseils pour mes tests laser.

Merci à Julien Didierjean et François Balembois qui m'ont aussi conseillé et ont réalisé des mesures de température de cristaux.

Sans oublier, Yoann Zaouter, Frédéric Druon et Patrick Georges que je félicite pour avoir décroché le record du monde de l'impulsion femtoseconde dans le CALGO :Yb.

Jussieu

Un grand merci à Cédric Boissière, David Grosso et Clément Sanchez pour leur participation dans la partie du travail sur les assemblages sol-gel. Cédric m'a transmis des connaissances et des conseils nécessaires à la réalisation de très beaux matériaux laser composites qui ont abouti à la rédaction d'un brevet avec la CILAS.

Merci à Jean Paul Souron pour avoir effectué les mesures de diffraction de RX en températures pour la détermination des coefficients d'expansion.

Je suis reconnaissant à Michèle Jacquet et Mélanie qui m'ont fourni de précieux conseils pour le polissage et l'orientation de cristaux.

L'ESPCI

Je tiens à remercier Jean Paul Roger et Danièle Fournier du LOP pour nous avoir permis d'utiliser leur équipement et pour le temps qu'ils m'ont consacré en formation.

La Compagnie Industrielle des LASERS

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement Jean Montagne pour avoir appuyé ma candidature auprès de la DGA.

Jean Montagne et Marc Le Nevé, que je remercie également, m'ont transmis des échantillons cristallins de très bonne qualité de polissage pour que je puisse facilement et rapidement entreprendre des tests d'assemblage.

Mais aussi ...

Une grande partie des cristaux sur lesquels j'ai réalisé des mesures de conductivité thermique m'a été fournie par d'autres laboratoires. Merci donc à Georges Boulon, Richard Moncorgé, Gilbert Bourdet et Bernard Ferrand.

Je voulais remercier également Philippe Vermaut du Laboratoire de Métallurgie de l'ENSCP pour nous avoir permis d'utiliser l'équipement de son laboratoire pour les mesures de chaleurs spécifiques.

Revenons au

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Petite réflexion sur mes encadrants

Si je suis devenu ce que je suis au bout de trois ans de recherche scientifique, c'est essentiellement grâce à mes encadrants Bruno Viana et Philippe Goldner qui ont su m'encadrer tout en me laissant maître de mon travail. Je pense que ce dernier point est très important car en sortant de l'école, on est peu autonome. C'était en tout cas mon cas. Permettre à son étudiant en thèse d'orienter son travail selon ses convictions et préférences (en restant dans le cadre du sujet bien sûr) tout en lui apportant de précieux conseils et lui transmettant son savoir scientifique et technique lui permet d'aborder la vie active avec un bagage original et essentiel que ce soit dans le monde académique, que je connaît bien ou industriel, que je connais moins, à mon avis. Un thésard n'a pas pour vocation d'exécuter un travail de technicien comme j'ai pu le constater en discutant avec d'autres étudiants (je ne parle pas forcément dans mon laboratoire d'accueil).

Je voulais donc remercier tout particulièrement Bruno et Philippe car, au bout de trois ans, grâce à leurs encouragements et leur bonne humeur, je ne suis pas las de la recherche et je suis prêt à prendre la charge d'un nouveau projet dès demain.

Merci à Romain Gaumé pour avoir amorcé ce travail lors de sa thèse sur laquelle je me suis pleinement appuyé.

Au début de ma thèse, beaucoup de problèmes au niveau des appareillages de cristallogenèse sont survenus car la personne qui en était en charge jusqu'alors a dû arrêter son activité pour des raisons de santé. Je me suis donc retrouvé face à face avec ces équipements assez capricieux. Heureusement, Pascal Loiseau a intégré le laboratoire en tant que maître de conférence peu de temps après le début de ma thèse et grâce à lui ainsi que Jean François Engrand, nous avons réussi à relancer l'activité de cristallogenèse dont il est le responsable actuel. Je remercie Pascal aussi pour la synthèse des cristaux de $GdAlO_3$ et $GdVO_4$ qu'il a effectuée lors d'un stage post doctoral pendant la thèse de Romain Gaumé.

Je voulais remercier également Jean François, notre MacGyver du laboratoire, pour ses conseils en mécanique et « bricolage » au niveau de la cristallogenèse mais aussi sur d'autres équipements du laboratoire : j'aimais bien le système D avant la thèse, j'ai été servi.

D'autre part, je dois une partie du travail exposé dans la suite à quelques étudiants que j'ai co-encadrés et qui ont effectué un très beau travail : Arnaud Quintas lors de son stage de DEA sur les défauts des pérovskites et qui fait maintenant une thèse au laboratoire ; Claire Mathieu et Johannes Van Agthoven lors de travaux encadrés sur la décoloration des pérovskites. Claire revient d'ailleurs au laboratoire cette année pour effectuer un stage de master.

Je n'oublie pas Gérard Aka qui m'a initié à la recherche sur les matériaux laser lors de mon stage de DEA. C'est peut-être aussi grâce à lui qu'un étudiant venant d'une formation initiale en biologie s'est orienté vers la physique et la chimie du solide.

Enfin, je remercie ceux qui ont contribué à la bonne ambiance générale et donc à la réussite de cette thèse. Les permanents : Andrée Kahn-Harari pour ses conseils précieux en cristallographie et ses petits mots collés partout dans le labo ; Patrick pour son aide en informatique et lors des manipulations de spectroscopie ; Laure Beaury pour avoir été une collègue de bureau agréable ; Hélène Gervais et Isabelle Santacroce pour m'avoir bien aidé dans les papiers administratifs ; et Olivier Guillot-Noël

pour m'avoir démontré que la Capoeira était bien de la danse comparée au Ju Jitsu ; ainsi que tous les autres que je n'ai pas cités. Et bien sûr les doctorants sans qui la thèse ne serait pas pareille : Cyrille Varona qui préfère son pyjama à de jolies russes, Virginie Pierrette Aubin (très sexy), Arnaud Quintas qui chante aussi bien que JJG, Pauline Higel, Géraldine Dantelle qui aimait bien que je mette la musique le soir tard quand il n'y avait plus personne, Audrey Skrzypczak, Isabelle Bardez, Ludivine Pidot, Lionel Beluze, Ke Xu (je n'ai pas tout compris à tes histoires avec AQ...), Olivier Sellès, Hélène Réto, Philippe Aubry, Amina Bensalah (en post-doc en fait), Olivier Delpoux compagnon travesti, Arnaud Mantoux, Lucian Gheorghe, Elizabeth Reino, Cécile Jousseau et Romain Gaumé.

Sans oublier les autres personnes qui m'ont accompagné au cours de ces trois années

Nicolas Gallois avec qui j'ai bien rigolé aux soirées de l'association des thésards de l'ENSCP et aux séances de Ju Jitsu.

Lauriane Jugé et Dorothée Sauze qui nous ont supporté Cyrille et moi pendant les repas au ministère.

Et bien sûr, ma p'tite Laure...

Sommaire

<u>Introduction</u> -----	1
<u>Partie 1 : Nouveaux matériaux possédant un paramètre de résistance à la fracture sous flux laser élevé</u> -----	5
1. Introduction -----	6
2. Résistance des matériaux laser sous forte puissance de pompage -----	7
2.1. Propriétés intrinsèques de la matrice -----	7
2.1.1. Détermination d'un paramètre de résistance aux chocs thermiques-----	7
2.1.2. Prédiction de la conductivité thermique des isolants -----	10
2.1.3. Mesures de la conductivité thermique-----	13
2.1.4. Mesures des coefficients de dilatation thermique et de la chaleur spécifiques des composés -----	18
2.2. Paramètres laser de l'ion ytterbium -----	18
2.2.1. Les lasers quasi-trois niveaux-----	18
2.2.2. Le défaut quantique ou « quantum defect » -----	27
2.2.3. Les sections efficaces : absorption, émission et gain-----	30
2.2.4. Emission coopérative de l'ytterbium -----	31
2.3. Un nouveau facteur de mérite prenant en compte la résistance thermique du matériau et la production de chaleur. -----	34
2.4. Choix des matériaux et influence de leur morphologie -----	35
2.4.1. Orientation du choix de nouvelles matrices -----	35
2.4.2. Sources laser existantes -----	37
3. Croissance et étude de nouveaux matériaux dopés ytterbium -----	41
3.1. Le CaGdAlO₄ ou CALGO -----	41
3.1.1. Croissance cristalline -----	41
3.1.2. Etudes thermiques-----	44
3.1.3. Etudes spectroscopiques -----	45
3.1.4. Propriétés laser en régime continu -----	53
3.1.5. Génération de pulses ultra-brefs-----	60
3.1.6. Mesure de la température interne du CALGO :Yb en régime laser par une méthode spectroscopique -----	62
3.1.7. Conclusion sur le matériau CaGdAlO ₄ :Yb -----	69
3.2. Le vanadate de gadolinium, GdVO₄ -----	70
3.2.1. Croissance cristalline -----	70

3.2.2. Etudes thermiques-----	72
3.2.3. Etudes spectroscopiques -----	74
3.2.4. Propriétés laser en pompage continu (saphir :Ti)-----	77
3.2.5. Conclusion sur le vanadate de gadolinium dopé ytterbium -----	78
3.3. Les orthoaluminates de terres rares : GdAlO₃ et YAlO₃ -----	78
3.3.1. Croissance cristalline et structure -----	78
3.3.2. Etudes thermiques-----	81
3.3.3. Caractérisation des défauts colorés -----	82
3.4. Matériaux à dilatation faible voire négative : cas de Lu₂(WO₄)₃-----	86
3.4.1. Principe de la dilatation faible voire négative -----	86
3.4.2. Croissance cristalline et structure -----	89
3.4.3. Etude de la dilatation-----	91
3.4.4. Propriétés spectroscopiques-----	92
3.4.5. Conclusions sur Lu ₂ (WO ₄) ₃ -----	94
4. Discussion sur les matériaux en rapport avec les applications laser hautes puissances -----	95
4.1. Conductivités thermiques de différents matériaux -----	95
4.1.1. Les grenats -----	95
4.1.2. Le CaF ₂ -----	98
4.1.3. Les orthosilicates-----	100
4.1.4. Les mélilites-----	101
4.1.5. Conclusion sur les mesures de conductivité thermiques -----	101
4.2. Comparaison des différents matériaux en terme de résistance à la puissance laser-----	102
5. Conclusion sur les matériaux -----	107
6. Références -----	109

<u>Partie 2 : Réduction de l'échauffement dans les matériaux laser par assemblage</u>	115
1. Introduction	116
2. Intérêt des assemblages	117
2.1. Une dissipation axiale de la chaleur	117
2.1.1. Principe	117
2.1.2. Simulations de profils thermiques	118
2.2. Rappels sur l'assemblage par diffusion	126
2.2.1. Principe de la méthode	126
2.2.2. Quelques exemples d'assemblages par diffusion	129
3. Méthode d'assemblage par couche d'interface	130
3.1. Rappels sur la formation d'un réseau de silice : procédé dit sol-gel	130
3.1.1. Une polymérisation minérale	131
3.1.2. Post traitement et applications	135
3.1.3. Cahier des charges de l'interface pour l'assemblage de matériaux laser	136
3.2. Méthodes de caractérisation des assemblages	137
4. Assemblages réalisés et caractérisations	139
4.1. Résistance thermique	139
4.2. Les tests sous pompage laser	140
4.2.1. Pompage sans effet laser	140
4.2.2. Pompage avec effet laser	151
5. Conclusion sur les assemblages	154
6. Références	156
<u>Conclusion</u>	157

Annexes

Introduction

Depuis leur apparition dans les années 70, les lasers de puissance n'ont cessé de se développer en vue de diverses applications.

La défense militaire, depuis plusieurs décennies, a pour objectif de créer des armes de destruction laser de plus en plus efficaces. Par exemple, un des volets de la « guerre des étoiles » américaine est le projet ABL (AirBorne Laser). Un **laser chimique** est introduit dans un avion de ligne, car ces systèmes laser sont très encombrants, pour pouvoir détruire des missiles ennemis en vol. Pour de telles opérations la puissance utilisée est de 2 mégawatts.

Dans l'industrie, les lasers puissants permettent le découpage précis de tôles métalliques. Les **lasers à gaz** (CO₂) ont été les premiers choisis pour cette application et, par exemple, une puissance de 4 kilowatts est utilisée pour découper des blocs d'acier de 22 mm d'épaisseur.

Un des plus puissants lasers au monde est en construction dans la région bordelaise : le projet « Laser Méga Joules » (LMJ). Cet outil permettra d'engager des réactions de fusion nucléaire. En effet, des impulsions laser de quelques nanosecondes et plusieurs mégajoules vont permettre des échauffements jusqu'à 10⁸ K et des densifications jusqu'à 100 g.cm⁻³. Les sources qui seront utilisées dans ce système sont des lasers solides (plaques de **verre** dopé aux ions **néodyme**, Nd³⁺) pompées par lampes flash. Cependant, la puissance est telle que la section du faisceau laser doit être augmentée jusqu'à atteindre 40 × 40 cm² pour ne pas endommager les plaques de verre. De plus, la chaleur libérée lors du processus contraint d'espacer les « tirs » laser de plusieurs heures pour qu'un refroidissement efficace puisse s'exercer.

Le programme LUCIA du LULI (Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses) consiste, de façon similaire au LMJ, en la création d'un laser produisant des impulsions de 100 Joules (de quelques nanosecondes de largeur temporelle) à une cadence de 10 Hz. La source amplificatrice est également un laser solide mais il s'agit ici de **cristaux** de YAG (Y₃Al₅O₁₂) dopés aux ions **ytterbium** (Yb³⁺).

De ces exemples très variés ressortent plusieurs problèmes actuels des sources laser de forte puissance. Le laser chimique peut produire des puissances colossales mais son encombrement est tel qu'un Boeing 747 est nécessaire à sa mobilité. Les lasers à gaz ne délivrent pas autant de puissance et, le gaz étant un milieu dilué, des tubes de plusieurs mètres sont nécessaires pour la génération d'émissions laser de quelques dizaines de watts. Les sources solides du LMJ sont fragiles et la puissance thermique dans les plaques de verres résultant de l'absorption des émissions des lampes flash est difficilement dissipée.

La résolution des problèmes dus à la charge thermique dans le laser solide dopé se trouve au centre de ce travail de thèse. La production de chaleur est localisée au niveau de la zone excitée par le pompage optique (au cœur du matériau lors d'un pompage longitudinal) alors que les bords sont plus

froids. Ces gradients de température importants induisent des effets de lentille thermique qui dégradent la qualité du faisceau et qui, au-delà d'un certain seuil, peuvent détériorer le solide. Le contrôle de la charge thermique est donc un point clé pour l'amélioration des performances des sources lasers solides.

Au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (équipe ENSCP), la thématique des lasers de puissance a fait l'objet de plusieurs thèses dont l'objectif est de rechercher de nouvelles sources compactes et stables qui résistent aux fortes puissances de pompage. Le système de pompage doit lui aussi être le plus compact possible. Les laser solides dopés terres rares pompés par diodes se sont donc imposés naturellement.

Le choix de la terre rare est aussi très important. Depuis le début des années 90, l'arrivée des diodes lasers émettant de manière efficace autour de 980 nm a permis le développement des lasers dopés aux ions ytterbium dont le pic d'absorption correspond à cette longueur d'onde. Les avantages de ces ions luminescents par rapport aux ions néodyme sont, premièrement, que les effets de relaxation croisée ou d'absorption de l'état excité n'existent pas car le schéma des niveaux d'énergie de Yb^{3+} ne comporte que deux états. Le rendement quantique est donc supérieur à celui des lasers néodyme. Deuxièmement, les longueurs d'onde d'émission et d'absorption sont très proches. Ainsi, le défaut quantique, défini par la fraction d'énergie perdue, de façon non radiative, entre l'énergie du photon absorbé et celle du photon émis, est inférieur à 10 % (6.1 % dans le YAG :Yb par exemple) alors qu'il atteint les 23-25 % avec des ions Nd^{3+} : la production de chaleur est plus faible dans ces matériaux.

De nouvelles matrices laser dopées Yb^{3+} ont été étudiées dans le cadre de la thèse de Paul-Henri Haumesser (2000). Citons le BOYS :Yb ($\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) et le SYS :Yb ($\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$), par exemple. Cependant, la conductivité thermique de ces composés ne dépasse pas $3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors que celle du YAG :5 % Yb est proche de $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Si ces matériaux possèdent des propriétés laser intéressantes pour la génération d'impulsions courtes, lors de la montée en puissance des problèmes thermiques apparaissent. Des modèles reliant la structure du matériau aux propriétés thermomécaniques ont été élaborés dans le cadre de la thèse de Romain Gaumé (2002) permettant ainsi d'initier la recherche de nouveaux matériaux à forte conductivité thermique.

Dans le cadre de mon doctorat, de nouvelles matrices d'oxydes mixtes pouvant être élaborées par la méthode Czochralski avec une température de fusion inférieure à 2000°C ont été étudiées. Ce critère est particulièrement important car certains matériaux comme les sesquioxydes (Y_2O_3 , Lu_2O_3) ont une conductivité thermique très élevée ($11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour Lu_2O_3 :2.7 % Yb) mais leur croissance cristalline est rendue difficile par leur haute température de fusion ($\sim 2400^\circ\text{C}$). Une méthode de synthèse alternative est la réalisation de céramiques transparentes faisant l'objet actuellement d'études importantes mais nous n'avons pas considéré ici cette voie de recherche.

Un nouveau facteur de mérite, appelé paramètre de résistance à la puissance (noté R_p), a été proposé. D'après celui-ci, pour qu'un matériau ait une limite de résistance à la puissance laser élevée, il doit posséder une forte conductivité thermique κ , un faible coefficient d'expansion thermique α et un faible défaut quantique η . Ce facteur complète donc le modèle de prédiction de la conductivité thermique présenté précédemment. Les valeurs réelles de conductivité thermique ont, quant à elles, pu être mesurées en utilisant une méthode de photothermie basée sur le changement des propriétés de réflectivité de la surface d'un matériau soumis à un chauffage local. Les coefficients de dilatation des matériaux laser ont été mesurés par la détermination des paramètres de maille en fonction de la température par diffraction des rayons X. Enfin, le défaut quantique a été estimé par la spectroscopie optique du matériau, puis a été mesuré dans certains cas lors de tests laser.

Parmi les matériaux nouveaux qui ressortent de cette étude, le $\text{CaGdAlO}_4:\text{Yb}$ (dit CALGO) est le composé qui possède le plus fort potentiel. En effet, en plus d'une conductivité thermique κ assez élevée ($6.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le CALGO :2 % Yb alors que $\kappa = 5.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le YAG :5 % Yb), le CALGO :Yb a produit un effet laser avec un défaut quantique inférieur au pourcent, le plus faible jamais obtenu à notre connaissance dans les lasers solides. Ce résultat provient d'une bande d'émission plate et très large dont l'origine a été analysée dans ce travail par différentes méthodes de spectroscopies optiques. Le $\text{GdVO}_4:\text{Yb}$ est aussi un matériau très intéressant pour les applications laser de fortes puissances car sa conductivité est encore plus élevée ($8.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour GdVO_4 :2 % Yb) et son défaut quantique est aussi très faible (2.9 %). Une oscillation laser a été obtenue pour la première fois dans ce matériau lors de ce travail.

Pour compléter l'étude, nous avons réalisé des mesures de conductivité thermiques sur différentes familles de composés (aluminates, silicates, borates et fluorures) afin d'évaluer le paramètre de résistance à la puissance de pompage dans des matrices cristallines dont les études laser et spectroscopique reportées ailleurs ne sont pas présentées dans ce mémoire.

Par ailleurs, pour améliorer la résistance à la puissance de pompage de ces matériaux, nous nous sommes aussi intéressés dans ce travail à la dissipation de la chaleur produite au sein du barreau laser. En effet, lors d'une utilisation en régime laser, l'échantillon est refroidi sur les quatre faces parallèles au faisceau par un contact avec un bloc de cuivre. Les deux faces d'entrée et de sortie ne sont soumises qu'à la convection naturelle de l'air. Pour augmenter la dissipation de la chaleur, des échantillons non dopés sont assemblés sur ces faces. Leur rôle est d'absorber passivement une fraction de la chaleur produite au sein du cristal laser. La solution technique pour assembler des matériaux entre eux est généralement l'assemblage par diffusion qui résulte en une interdiffusion thermiquement activée des ions des deux matériaux de part et d'autre de l'interface. Cette méthode n'est applicable que pour des matériaux de même nature chimique sauf de rares exceptions. Or, il serait intéressant de « coller » des matériaux de conductivité thermique très élevée sur des composés laser pour augmenter l'efficacité de la dissipation de la chaleur produite.

C'est dans cet objectif qu'une nouvelle méthode d'assemblage par l'intermédiaire d'une colle inorganique obtenue par un procédé sol-gel a été étudiée. Dans ce cadre, différentes compositions ont été testées pour obtenir une forte résistance mécanique (les deux matériaux doivent rester solidaires) lors d'échauffements.

Les homo-assemblages, qui sont des assemblages de composés de même nature chimique au dopant près (assemblages de cristaux de YVO_4 , de CALGO, de saphir mais aussi de verres), obtenus par ce procédé s'avèrent comparables à ceux réalisés par la méthode de diffusion en terme de résistance thermomécanique. Des hétéro-assemblages, qui sont des assemblages de composés chimiquement différents (par exemple YVO_4 :Nd sur saphir), obtenus par ce procédé ont aussi résisté à des températures voisines de 200°C et à des tests laser avec 15 W de pompe. Des simulations et des mesures ont permis de quantifier la baisse de température obtenue. D'autre part, les tests laser ont démontrés que les pertes à l'interface étaient très faibles, de l'ordre du quart de pourcent.

Enfin, bien que ce volet ne soit pas traité dans ce rapport, le CALGO :Yb développé pendant mon travail de thèse a permis aux chercheurs du groupe ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay d'obtenir des impulsions de 47 femtosecondes. Ce sont les plus courtes jamais obtenues dans les lasers solide ytterbium à notre connaissance.

Ce mémoire est donc divisé en deux parties principales. La première partie présente les nouvelles matrices cristallines dopé ytterbium, leur cristallogénèse, leurs propriétés thermomécaniques, spectroscopiques et laser avec une discussion sur la problématique des lasers de fortes puissances. La deuxième partie est consacrée à la réalisation des matériaux composites par assemblage grâce au procédé sol-gel. Des mesures de températures sous pompage par diode et des tests laser ont permis de caractériser la qualité optique et la résistance thermomécanique de l'interface.

Première partie :

**Nouveaux matériaux possédant un paramètre de
résistance à la fracture sous flux laser élevé**

*Pour que la matière ait tant de pouvoir,
il faut qu'elle contienne un esprit.*

Gustave Flaubert

1. Introduction

Un des problèmes majeurs des matériaux laser dopés est leur échauffement inhérent à l'absorption lors de la montée en puissance. Une certaine fraction de la puissance d'excitation est dissipée sous forme de chaleur au sein du cristal, ou plus généralement au sein du matériau laser. Ainsi, plus la puissance excitatrice augmente, plus la puissance thermique est élevée.

Les problèmes issus de cet échauffement sont de deux types principalement. D'abord, le gradient de température va induire un gradient d'indice de réfraction dans le matériau : c'est le problème de la **lentille thermique** qui va dégrader la qualité du faisceau laser produit. Ensuite, le gradient thermique va introduire des contraintes dans le cristal. Au-delà d'une certaine accumulation de contraintes du fait de l'augmentation de la puissance thermique, l'échantillon atteint sa **limite de résistance à la fracture** et se détériore.

Dans cette partie du manuscrit, nous proposons un outil, exprimé sous la forme d'un facteur de mérite relatif à trois propriétés essentielles qui interviennent dans la résistance à la fracture d'un matériau sous excitation. Il s'agit de la conductivité thermique, du coefficient de dilatation thermique et du défaut quantique (qui correspond à la fraction de puissance d'excitation perdue sous forme de chaleur). Ainsi, ce facteur de mérite va nous permettre de faire une comparaison des différentes matrices cristallines pour déceler celles qui ont un potentiel intéressant pour les applications de fortes puissances.

L'ion lanthanide considéré dans cette première partie du travail est l'ion ytterbium trivalent (Yb^{3+}) présentant de nombreux avantages par rapport à l'ion néodyme pour la génération d'un effet laser autour de 1000 nm.

Les recherches ont été menées sur les trois fronts : (i) trouver des matériaux très bons conducteurs de chaleur (CaGdAlO_4 ; GdVO_4 ; YAlO_3 , GdAlO_3) ; (ii) des matériaux avec des coefficients de dilatation faibles voire négatifs ($\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$) ; (iii) et des matériaux aux propriétés spectroscopiques limitant la production de chaleur (CaGdAlO_4 ; GdVO_4).

Les résultats des croissances cristallines des différents matériaux, des mesures thermomécaniques, spectroscopiques et laser seront présentés puis discutés.

La conductivité thermique et le défaut quantique sont reliés aux gradients thermiques dans le cristal et interviennent dans le phénomène de lentille thermique. Cependant, le paramètre thermo-optique (dn/dT) de variation de l'indice de réfraction en fonction de la température ne sera pas étudié dans le cadre de ce travail.

2. Résistance des matériaux laser sous forte puissance de pompage

2.1. Propriétés intrinsèques de la matrice

2.1.1. Détermination d'un paramètre de résistance aux chocs thermiques

Pour comparer les différents matériaux du point de vue de la résistance aux chocs thermiques, plusieurs propriétés du matériau sont à prendre en compte. Un paramètre de résistance à la fracture nommé R_T [1,2] a été proposé. Sa détermination va être rappelée dans ses grandes lignes.

Sous l'effet d'une élévation de température ΔT , les dimensions du cristal varient d'une quantité ε telle que :

$$\text{Eq. I. 2-1 : } \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T$$

Δl est la variation de longueur par rapport à la longueur initiale l_0 et α est le coefficient de dilatation thermique. Or, un cristal laser voit une élévation de température au niveau de l'axe de pompage mais reste « froid » sur ses bords créant ainsi un gradient thermique sans possibilité pour le cristal de se dilater. La contrainte qui en résulte, $\sigma_{\Delta T}$, s'exprime d'après la loi de Hooke généralisée, par :

$$\text{Eq. I. 2-2 : } \sigma_{\Delta T} = \frac{E \varepsilon}{1 - \nu}$$

où E et ν représentent le module d'Young et le coefficient de Poisson respectivement. Par combinaison des Eq. I. 2-1 et Eq. I. 2-2, la contrainte devient :

$$\text{Eq. I. 2-3 : } \sigma_{\Delta T} = \frac{E \alpha}{1 - \nu} \Delta T$$

Cette relation est valable pour un élément solide au cœur du matériau contraint. Pour des cristaux minces, $1-\nu$ peut être remplacé par une fonction du coefficient de Poisson $f(\nu)$ qui dépend de la géométrie du cristal. D'autre part, cette relation suppose que les variations de températures sont assez brutales, ce qui dans le cas qui nous intéresse, ne semble pas très réaliste car les matériaux laser possèdent une conductivité thermique suffisamment faible pour que la variation de température soit atténuée. En conséquence, le nombre de Biot B adimensionnel caractérisant le transfert de chaleur du solide est introduit dans l'Eq. I. 2-3. Ce nombre s'écrit [3,4] :

$$\text{Eq. I. 2-4 : } B = \frac{h d}{\kappa}$$

où κ est la conductivité thermique, h est le coefficient de transfert de chaleur à l'interface cristal-support et d est la dimension moyenne du cristal. A l'aide des équations Eq. I. 2-3 et Eq. I. 2-4, on obtient :

$$\text{Eq. I. 2-5 : } \sigma_{\Delta T} = cB \frac{E \alpha}{f(\nu)} \Delta T$$

c est une constante de proportionnalité qui dépend de la géométrie de l'échantillon.

En augmentant la différence de températures ΔT dans le cristal jusqu'à la fracture, c'est-à-dire lorsque la contrainte maximale σ_f supportée par l'échantillon est atteinte, on obtient ΔT_{\max} :

$$\text{Eq. I. 2-6 : } \Delta T_{\max} = \frac{1}{chd} \frac{\sigma_f \kappa f(v)}{E \alpha}$$

Le premier facteur correspond à des données géométriques ou de transfert de chaleur et le second facteur est le paramètre de résistance aux contraintes thermiques R_T :

$$\text{Eq. I. 2-7 : } R_T = \frac{\sigma_f \kappa f(v)}{E \alpha}$$

Ce paramètre R_T dépend uniquement des caractéristiques propres au matériau : plus R_T sera grand et moins le matériau sera sensible aux chocs thermiques, c'est-à-dire au gradient thermique imposé par le pompage localisé.

D'autre part, en accord avec la théorie de Griffith [5], la contrainte à la limite de fracture est reliée à la profondeur des fractures a par :

$$\text{Eq. I. 2-8 : } \sigma_f = \frac{Y K_c}{\sqrt{a}}$$

avec K_c , la ténacité et Y un facteur géométrique proche de l'unité. A partir des Eq. I. 2-7 et Eq. I. 2-8, un nouveau paramètre de résistance à la fracture est défini :

$$\text{Eq. I. 2-9 : } R_T' = \frac{K_c \kappa f(v)}{E \alpha}$$

Tableau I. 2-1 : paramètres thermomécaniques de quelques oxydes cristallins.

	κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	α (10^{-6}K^{-1})	E (GPa)	K_c ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	ν	R_T' ($\text{W.m}^{1/2}$)	κ/α (10^6W.m^{-1})
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	25	5.7	400	3.0	0.23	25	4.4
Y_2O_3	15	8.5	173	0.7	0.30	5.4	1.7
YAG	10.7	6.7	280	1.4	0.24	6.0	1.60
GSGG	5.8	7.5	210	1.2	-	3.3	0.77
YSO	4.4	6	180	0.4	-	1.2	0.73
YLF	5.0	14	80	0.3	-	1.0	0.36
CaF_2	9.7	19	110	0.5	0.29	1.7	0.52
SrF_2	8.0	20	85	0.5	0.29	1.6	0.45

Le facteur géométrique Y est contrôlable ainsi que la profondeur des fractures a (par polissage par exemple). Ils peuvent ainsi être supprimés du facteur du mérite pour conduire à R_T' . Le Tableau I. 2-1 reporte les valeurs des paramètres thermomécaniques de certains oxydes cristallins ainsi que le paramètre de résistance aux chocs thermiques défini en Eq. I. 2-9. Le coefficient de Poisson est quasiment identique pour les oxydes utilisés dans ce travail : il est de l'ordre de 0.25. Le facteur $f(v) \sim (1-\nu)$ est alors choisi constant et égal à 0.75.

Pour simplifier encore cette expression, R. Gaumé [6] a tracé K_c en fonction de E (Figure I. 2-1). Il apparaît une relation de proportionnalité entre ces deux termes. Cette corrélation est validée dans les monocristaux tandis que dans les céramiques laser, la valeur de K_c est exaltée (facteur 3 à 5), les joints de grains limitant la propagation des fractures.

En supposant que $f(v)$ est à peu près identique dans ces matériaux, on arrive à :

Eq. I. 2-10 :
$$R_T \propto R_T' \propto \frac{\kappa}{\alpha}$$

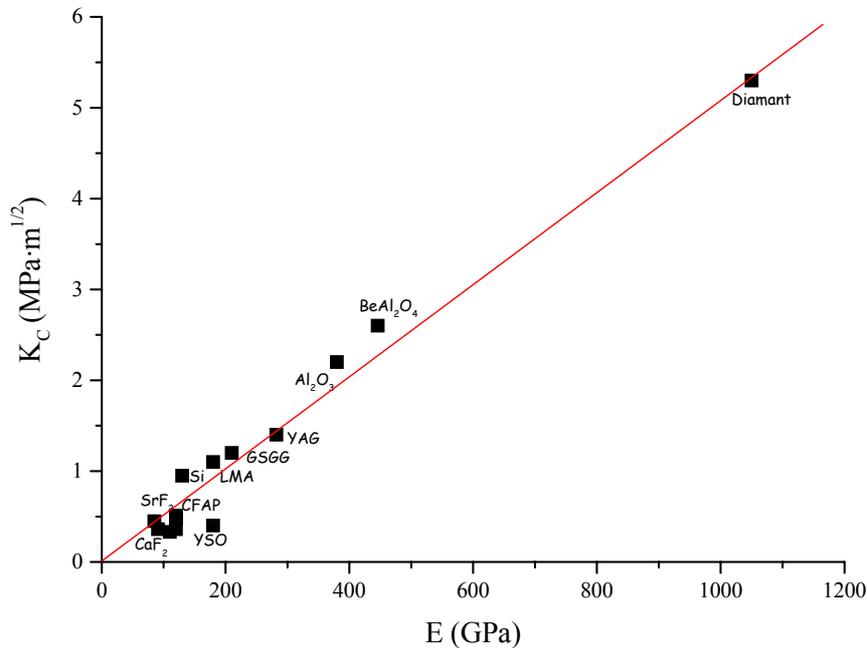


Figure I. 2-1 : évolution du coefficient de résistance à la fracture K_c avec le module d'Young E pour quelques matériaux.

Les facteurs de mérite des équations Eq. I. 2-9 et Eq. I. 2-10 peuvent être comparés pour les quelques matériaux du Tableau I. 2-1. La pertinence de la simplification via la Figure I. 2-1 peut ainsi être jugée. L'ordre des matériaux dans leur résistance aux chocs thermiques est bien conservé dans l'échantillonnage présenté et le facteur de proportionnalité entre R_T' et κ/α est grossièrement constant. Le cas du YSO est sensiblement différent car ayant un facteur R_T' inférieur au GSGG, il voit pourtant son rapport κ/α identique. En effet, sur la Figure I. 2-1, le point correspondant à YSO est assez écarté de la droite, ce qui modifie le coefficient de proportionnalité de l'Eq. I. 2-10. Ceci peut s'expliquer par la forte anisotropie du comportement mécanique du cristal de YSO. Par exemple, les coefficients de dilation thermique de ce composé ($\alpha_a = 1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7]) sont très différents selon la direction considérée.

Cette remarque fait ressortir le problème non négligeable de l'anisotropie. Les différentes matrices étudiées lors de ce travail sont pour la plupart anisotropes. Comment alors comparer ces différents paramètres R_T dans les matériaux ? Le raisonnement permettant d'aboutir au résultat de l'Eq. I. 2-10 est relatif à une direction donnée (car issue de l'Eq. I. 2-1). L'ensemble du calcul doit être considéré comme la détermination d'une résistance aux chocs thermiques dans une direction donnée. Pour les cristaux anisotropes, le raisonnement doit être effectué pour chaque direction cristallographique. Il est donc plus juste de comparer les matériaux selon leur direction la plus défavorable (la direction donnant le plus faible rapport κ/α).

Le facteur de mérite donné en Eq. I. 2-10 est certes une approximation mais permet une comparaison intéressante des matrices. Son avantage principal réside dans sa simplicité. Alors que pour calculer R_T' (Eq. I. 2-9), il faut connaître la conductivité thermique, le coefficient d'expansion thermique, le coefficient de Poisson, le module d'Young et la ténacité, la relation simplifiée (Eq. I. 2-10) ne demande la connaissance que de la conductivité thermique et du coefficient d'expansion thermique. Ce sont donc deux propriétés importantes des matrices que nous allons étudier et qu'il faudra mesurer.

2.1.2. Prédiction de la conductivité thermique des isolants

La conductivité thermique étant une propriété importante des matériaux vis à vis de leur résistance aux chocs thermiques, nous allons présenter les modèles proposés par Romain Gaumé, lors de sa thèse soutenue en 2002 [6], qui prédisent la conductivité thermique des matériaux avec ou sans ytterbium.

Le premier modèle permet de lier la conductivité thermique (notée κ) des matériaux isolants (d'un point de vue électrique) à des propriétés simples et facilement accessibles du matériau en question. Pour ce faire, R. Gaumé a supposé que dans les cristaux isolants, seuls les modes acoustiques de dispersion de phonons étaient responsables de la conduction de la chaleur. Ce qui suit reprend les principaux résultats de ce travail [8].

Posons d'abord l'équation de la conductivité thermique κ [9] dans le modèle de la dispersion de phonons acoustiques :

Eq. I. 2-11 :
$$\kappa = \frac{1}{T} \frac{\rho v^4}{\gamma^2 \omega_D}$$

où T représente la température de l'échantillon, ρ sa densité, v la vitesse de propagation du son dans le matériau, γ le paramètre d'anharmonicité de Gruneisen et ω_D la fréquence de Debye.

Ensuite, trois hypothèses sont faites : premièrement, le matériau est considéré comme isotrope ; deuxièmement, à la température de fusion, la distance interatomique a augmente d'un facteur ε telle que :

Eq. I. 2-12 :
$$a = \varepsilon a_0$$

Cette hypothèse est celle de Lindemann qui permet d'exprimer ω_D en fonction de T_f (température de fusion du matériau). Et troisièmement, la fréquence de Debye est la fréquence de coupure pour une vibration se propageant le long d'une chaîne atomique.

Ainsi, ω_D est approximativement donnée par :

Eq. I. 2-13 :
$$\omega_D = \sqrt{\frac{6 N k_B T_f}{\mu a_0^2 \varepsilon^2}}$$

et la vitesse du son est donnée par :

Eq. I. 2-14 :
$$v = \frac{a_0 \omega_D}{\pi}$$

Ici, a_0 est considérée comme une distance interatomique moyenne :

Eq. I. 2-15 :

$$a_0 = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{M}{N n \rho}}$$

N et k_B sont respectivement le nombre d'Avogadro et la constante de Boltzmann ; M est la masse molaire de l'unité formulaire et n est le nombre d'atomes par unité formulaire. μ est la masse réduite moyenne des couples d'ions de part et d'autre de chaque liaison (ionique ou covalente) de la maille cristalline. En conséquence, l'expression de la conductivité thermique est :

Eq. I. 2-16 :

$$\kappa = \frac{1}{T} \frac{A}{\gamma^2 \varepsilon^3} T_f^{3/2} \rho^{2/3} M^{1/3} n^{-1/3} \mu^{-3/2}$$

où A est une constante indépendante des propriétés physiques du cristal. Ainsi, en considérant que les grandeurs ε et γ sont constantes dans ce type de matériaux, le facteur $A/(T\gamma^2\varepsilon^3)$ est supposé constant pour les matériaux ioniques d'une part et covalents d'autre part. La conductivité thermique d'un matériau isolant est une fonction simple de sa température de fusion, sa densité, la distance interatomique moyenne, à travers sa masse molaire et son nombre d'atomes par unité formulaire, et enfin la masse réduite moyenne des couples d'ions de part et d'autre de chaque liaison (Figure I. 2-2).

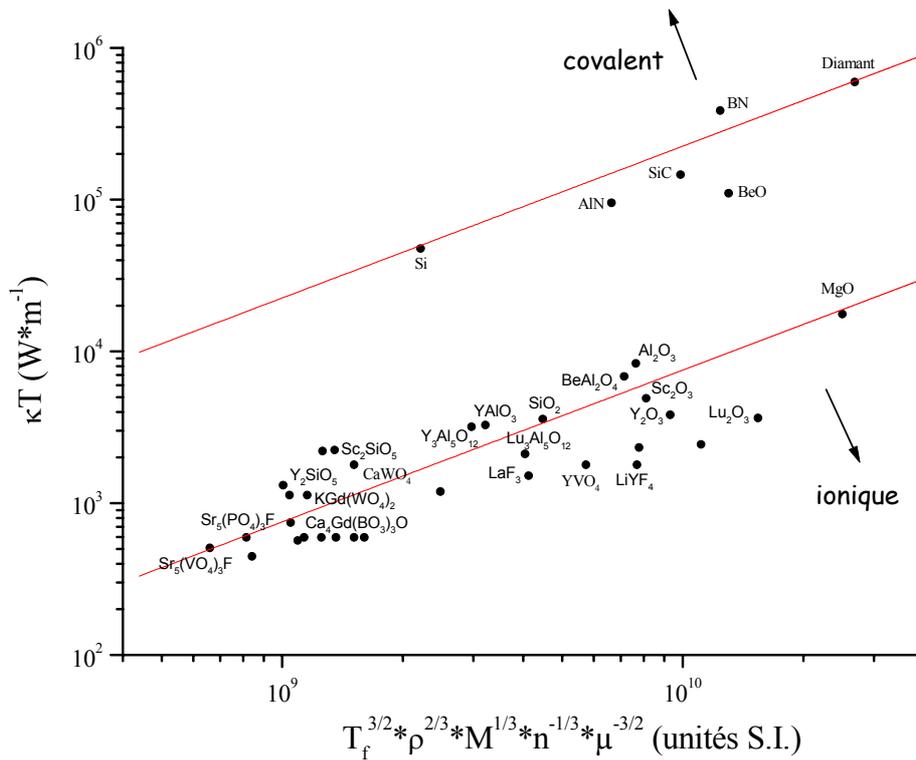


Figure I. 2-2 : conductivité thermique des matériaux en fonction de paramètres simples : température de fusion (T_f), masse volumique (ρ), masse molaire (M), nombre d'atome par unité formulaire (n) et masse réduite moyenne de l'ensemble des couples d'ions pour chaque liaison (μ).
 (•) : valeurs réelles ; droites : courbes de tendance utilisés par la suite pour prévoir κ .

La Figure I. 2-2 montre effectivement une certaine corrélation entre les valeurs expérimentales pour quelques cristaux : c'est la régression linéaire qui servira dans la suite pour déterminer κ dans les matériaux avant d'en effectuer la mesure. Il est possible de remonter ainsi à la constante de proportionnalité présentée dans l'Eq. I. 2-16 qui est différente suivant le type de liaisons, ioniques ou

covalentes, considérées. Cependant, l'échelle utilisée est logarithmique ce qui signifie que la dispersion des valeurs expérimentales autour du modèle théorique est importante : les barres d'erreur sont comprises entre 50 % et 100 %. Par conséquent, le modèle est à utiliser de manière qualitative. **Il donne les axes de recherches intéressants pour de nouveaux matériaux dont la conductivité thermique est inconnue.**

☞ Influence du dopage

Par ailleurs, les mesures de conductivité thermique données dans la littérature, comme nous le verront aux chapitres 3 et 4, peuvent être différentes pour une même matrice cristalline selon son dopage. R. Gaumé *et al.* [6,8] ont proposé un modèle qui permet d'expliquer théoriquement ce comportement. Il est basé sur la méthode de Klemens [10] en simplifiant la fréquence de coupure de Debye selon :

$$\text{Eq. I. 2-17 :} \quad \omega_D \approx \frac{\pi v}{a_0}$$

Ce qui donne :

$$\text{Eq. I. 2-18 :} \quad \kappa = \frac{1}{\pi a_0} \sqrt{\frac{2k_B v \kappa_0}{\delta}} \arctan \left(\pi a_0 \sqrt{\frac{\kappa_0 \delta}{2k_B v}} \right)$$

avec :

$$\text{Eq. I. 2-19 :} \quad \delta = \sum_i c_i \left(\frac{M_i - M}{M} \right)^2$$

$$\text{Eq. I. 2-20 :} \quad M = \sum_i c_i M_i$$

$$\text{Eq. I. 2-21 :} \quad a_0 = 2 \cdot \left[\frac{3}{4\pi} \frac{V_m}{Z \cdot N} \right]^{1/3}$$

δ représente la variance de masse des ions i de masse M_i et de probabilité d'occupation du site de substitution c_i . κ_0 est la conductivité thermique du matériau non dopé.

La Figure I. 2-3 représente la variation théorique (Eq. I. 2-18) de la conductivité thermique en fonction de la concentration en ions ytterbium dans la matrice. L'unité de concentration en ion.cm^{-3} a été préférée ici au pourcentage atomique car elle permet de comparer les cristaux entre eux quelle que soit leur structure cristalline. Il apparaît clairement que la différence de masse entre l'ion dopant et l'ion substitué joue un rôle très important. La variation issue du calcul de conductivité thermique par rapport à la valeur du cristal non dopé est plus importante dans le cas du YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), où la différence de masse entre Yb^{3+} ($M = 173.0 \text{ g.mol}^{-1}$) et Y^{3+} ($M = 88.9 \text{ g.mol}^{-1}$) est de 95 %, que dans le cas du GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), où la différence de masse entre Yb^{3+} et Gd^{3+} ($M = 157.3 \text{ g.mol}^{-1}$) n'est que de 10 %.

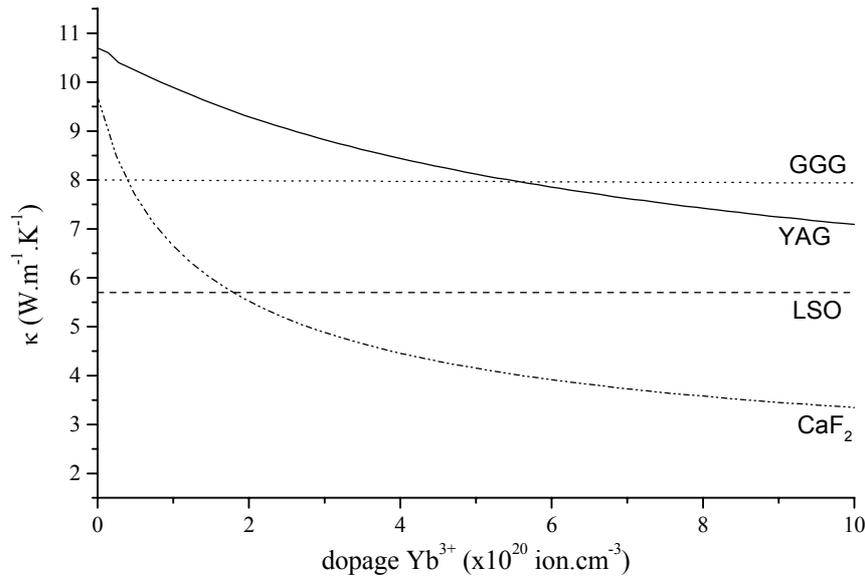


Figure I. 2-3 : évolution théorique de la conductivité thermique en fonction de la densité d'ions dopants dans différentes matrices cristallines dont les κ_0 sont issues de la littérature ou des mesures effectuées lors de ce travail.

Cette décroissance de κ en fonction de la teneur en ions dopants est importante car, comme le montre la Figure I. 2-3, un matériau qui possède une conductivité thermique plus faible que le YAG, par exemple, lorsqu'il est non dopé peut devenir meilleur que lui à partir d'un certain taux de dopage. Ainsi, dans le cas théorique présenté, le GGG deviendrait meilleur conducteur thermique que le YAG à partir de 6×10^{20} ion.cm⁻³ et le LSO (Lu₂SiO₅) deviendrait meilleur que le CaF₂ à partir de 1.8×10^{20} ion.cm⁻³.

2.1.3. Mesures de la conductivité thermique

Dans la littérature, il n'est pas rare de trouver différentes valeurs de conductivité thermique pour un même matériau. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences. Tout d'abord, la détermination de la conductivité thermique est une mesure délicate et la technique expérimentale employée peut être source de différences. Ensuite, il a été présenté précédemment (§ 2.1.2) que cette propriété est fortement dépendante du taux de dopage. Dans les articles datant de plus de quelques années, les auteurs ne se souciaient pas de ce détail et les mesures pouvaient être effectuées sur une matrice dopée ou non dopée indifféremment. Le phénomène est maintenant bien connu et le taux de dopage est pris en compte. Enfin, pour les cristaux anisotropes, la propagation des phonons, et donc la conductivité thermique, dépend de la direction de mesure.

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures sur un certain nombre de cristaux avec des orientations et des taux de dopage définis. La même technique a été utilisée par le même opérateur (moi-même en l'occurrence) pour avoir des mesures les plus homogènes possibles et ainsi avoir une comparaison fiable des différents matériaux laser en terme de conductivité thermique.

2.1.3.1. Principe de la méthode

La technique utilisée est basée sur la variation de la réflectance du matériau induite par les changements de température. Dans le montage expérimental, des ondes thermiques sont générées par absorption d'un faisceau laser argon modulé en fréquence et focalisé sur la surface de l'échantillon. Cependant, les matériaux à base d'oxydes mixtes n'absorbent pas les photons à cette longueur d'onde ($\lambda_p = 514.5 \text{ nm}$) et un revêtement d'or (environ 150 nm d'épaisseur) est utilisé dans ce but. Une couche de chrome (environ 50 nm d'épaisseur) est déposée avant la couche d'or pour avoir une bonne adhésion de cette dernière sur le substrat. Dans ce travail, tous les composés ont subi ce traitement de revêtement ensemble pour être sûr d'avoir exactement les mêmes épaisseurs de couche.

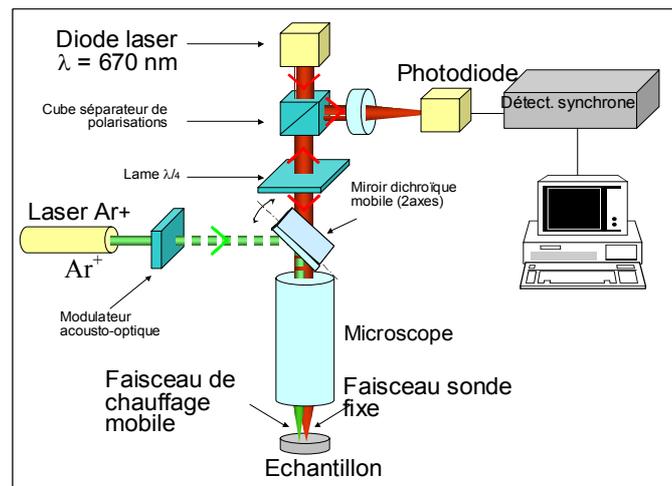


Figure I. 2-4 : montage expérimental pour la mesure de la diffusivité et la conductivité thermiques, la détection est synchronisée par rapport au modulateur acousto-optique.

Un faisceau sonde issu d'une diode laser ($\lambda_{ld} = 670 \text{ nm}$) permet de balayer la surface de l'échantillon sur une plage d'environ $30 \mu\text{m}$ autour du faisceau de pompe. Les ondes thermiques qui se propagent dans le milieu depuis le point d'impact du faisceau de pompe induisent des changements des coefficients thermo-optiques de manière périodique (en accord avec l'onde thermique). L'enregistrement de cette variation, à la fréquence ω , par le faisceau sonde va permettre de tracer une carte qui donne le déphasage par rapport au point de pompage et l'amplitude de l'onde thermique en fonction de la distance par rapport au point d'impact du faisceau de pompe. Le montage expérimental est présenté sur la Figure I. 2-4.

A partir du décalage de phase et de l'amplitude de l'onde réfléchie, la longueur de diffusion thermique μ est déduite connaissant la fréquence de modulation du faisceau de pompe ω .

Le profil de température en fonction de la distance r entre le point de chauffage et le point sondé est :

Eq. I. 2-22 :

$$T(r) = \frac{T_0}{r} e^{-r/\mu} \cos(\omega t - r/\mu)$$

avec T , la température à la distance r du point d'absorption du faisceau de pompe et T_0 , la température ambiante. La longueur de diffusion thermique μ s'exprime par :

Eq. I. 2-23 :

$$\mu = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$$

où D est la diffusivité thermique.

En conséquence, pour une fréquence de modulation du faisceau de pompe élevée, la longueur de diffusion thermique est faible. L'amplitude du signal décroît très vite avec la distance par rapport à la zone de chauffe et les mesures sont moins précises.

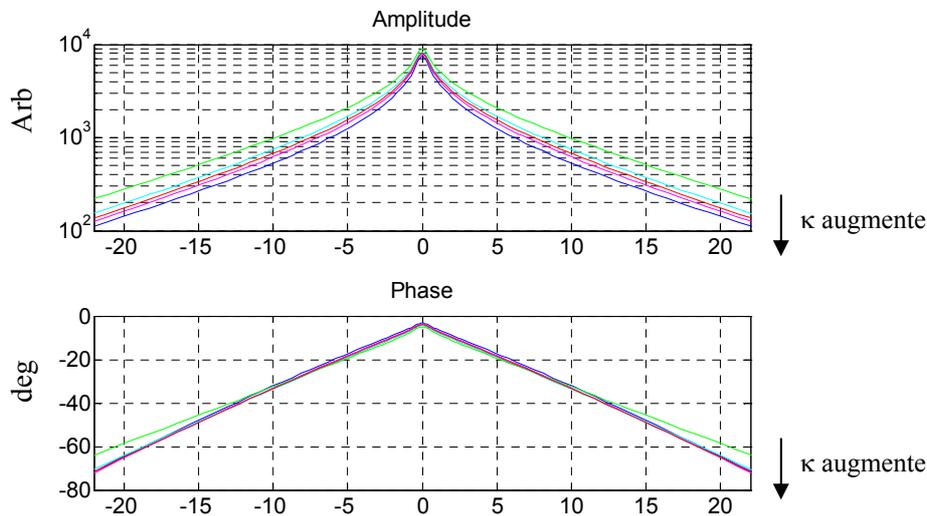


Figure I. 2-5 : courbes d'amplitudes et de phases simulées pour différentes valeurs de conductivités thermiques (3 ;6 ;7.5 ;9 ;12 $W.m^{-1}.K^{-1}$) avec un rapport constant $\kappa/D = 3 \times 10^6$ (USI). La fréquence du faisceau modulé est de 10 kHz

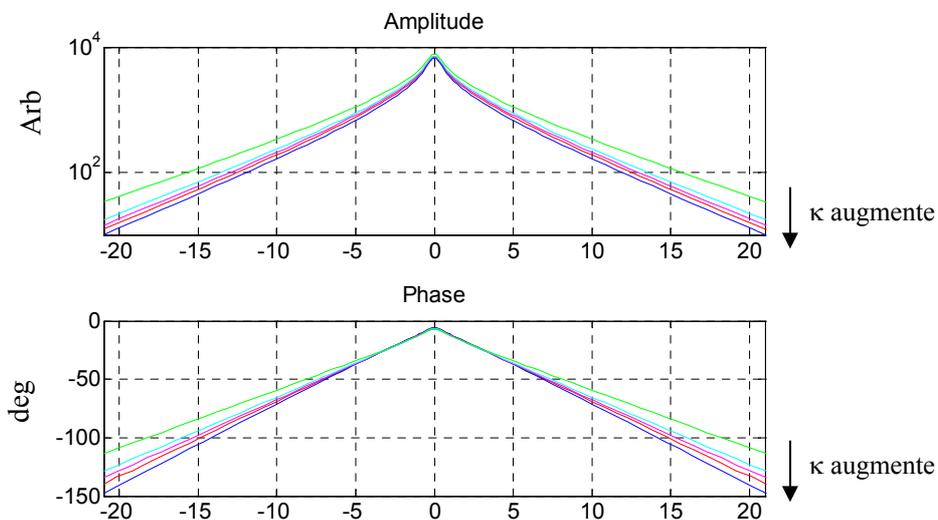


Figure I. 2-6 : courbes d'amplitudes et de phases simulées pour différentes valeurs de conductivités thermiques (3 ;6 ;7.5 ;9 ;12 $W.m^{-1}.K^{-1}$) avec un rapport constant $\kappa/D = 3 \times 10^6$ (USI). La fréquence du faisceau modulé est de 100 kHz.

Les Figure I. 2-5 et Figure I. 2-6 présentent les courbes de phase et d'amplitude simulées pour différentes valeurs de conductivités thermiques à 10 kHz et 100 kHz respectivement. Pour 1 MHz, la longueur de diffusion thermique est trop courte : au-delà de quelques microns autour du faisceau de pompe, le rapport signal sur bruit est trop faible et les mesures qui en découlent sont trop peu précises.

Le programme de simulation, qui sera utilisé pour l'analyse des courbes expérimentales, trace les courbes de phase et d'amplitude à partir de la diffusivité thermique et la conductivité thermique du substrat et de la couche de revêtement. Le calcul prend en compte les diffusivités et le rapport des effusivités thermiques entre revêtement et substrat.

L'effusivité thermique d'un matériau est définie par :

Eq. I. 2-24 :
$$ef = \sqrt{\rho \kappa C_p} = \frac{\kappa}{\sqrt{D}}$$

car

Eq. I. 2-25 :
$$\kappa = D \rho C_p$$

avec ρ , la masse volumique du matériau ; κ , la conductivité thermique ; C_p la chaleur spécifique et D la diffusivité thermique. En ce qui concerne les simulations des Figure I. 2-5 et Figure I. 2-6, pour plus de simplicité le produit ρC_p est pris constant et égal à $3 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$: c'est une valeur qui est de l'ordre de grandeur de celles mesurées sur les matériaux étudiés au cours de ce travail.

A 10 kHz (Figure I. 2-5), la distinction entre les différentes courbes de phases est assez difficile dans la gamme des conductivités thermiques qui nous intéresse (entre 3 et $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La courbe correspondant à $\kappa = 3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la seule que l'on arrive à discerner facilement. A partir de $\kappa = 6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les distinctions sont moins évidentes. Par contre, les courbes d'amplitudes sont assez distinctes à cette fréquence.

En revanche, à 100 kHz (Figure I. 2-6), que ce soit sur les courbes de phase ou d'amplitude, la distinction est nette jusqu'à $\kappa = 12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au moins. Cette plage de conductivités thermiques est assez représentative des différentes valeurs correspondant aux oxydes mixtes pour applications laser.

Pour gagner en précision sur les valeurs, les mesures seront donc effectuées à 100 kHz qui est une fréquence assez élevée pour avoir une précision raisonnable et assez petite pour que le signal soit perceptible dans un rayon de 25 à 30 μm autour du point de chauffe.

2.1.3.2. Analyse

Une fois les mesures réalisées, un programme détermine par ajustement la diffusivité thermique et le rapport des effusivités (revêtement/substrat) du composé.

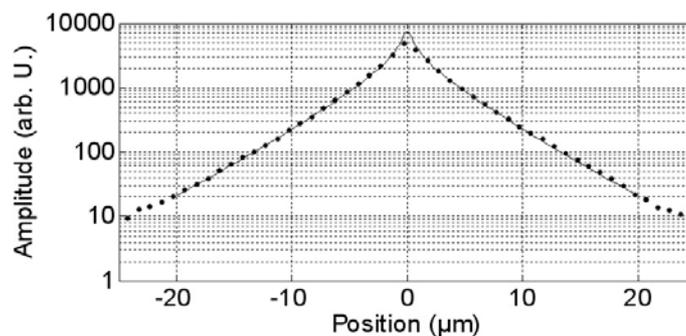
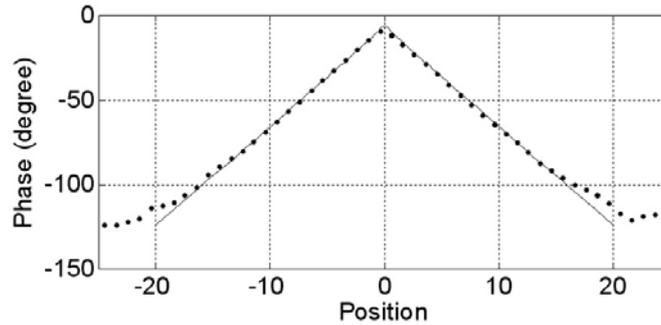


Figure I. 2-7 : données expérimentales de photothermie pour $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{30 \% Yb}$. Points : amplitude expérimentale de l'onde réfléchie en unités arbitraires ; ligne : simulation ajustée par le programme. La position 0 correspond au point où faisceau de sonde et faisceau de pompe sont confondus.



**Figure I. 2-8 : données expérimentales de photothermie pour $Gd_3Ga_5O_{12}:30\% Yb$.
Points : phase expérimentale en degrés ; ligne : simulation ajustée par le programme.
La position 0 correspond au point où faisceau de sonde et faisceau de pompe sont confondus.**

En exemple, les Figure I. 2-7 et Figure I. 2-8 représentent les résultats expérimentaux des mesures d'amplitude et de phase respectivement avec les simulations ajustées du GGG :30 % Yb ($Gd_3Ga_5O_{12}$). La conductivité et la diffusivité de ce matériau sont extraits des résultats de la simulation : $D = 2.0 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ et $\kappa = 6.2 W.m^{-1}.K^{-1}$.

Pour augmenter la précision des résultats, un cristal a été choisi comme étalon : le YAG non dopé. Dans la littérature, les valeurs de κ varient entre 10.5 [11] et 13 [12] $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour ce composé. La valeur de 10.7 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [6] a été choisie comme référence dans ce travail car elle a été déterminée avec cette méthode en utilisant les valeurs précises des épaisseurs mesurées des couches d'or et de chrome et de leurs coefficients thermiques. Pour nos mesures, un échantillon poli de YAG non dopé a donc été revêtu d'une couche de chrome/or en prenant garde que les épaisseurs de ces couches soient les mêmes que pour les autres échantillons (les revêtements ont tous été réalisés dans les mêmes conditions par une entreprise extérieure).

D'autre part, le programme de simulation permet d'obtenir la diffusivité thermique et, en principe, la conductivité thermique du substrat à partir du rapport des effusivités (revêtement/substrat). Or, un grand nombre de paramètres ajustables entraîne une forte incertitude sur les valeurs déterminées. Pour réduire le nombre d'inconnues, nous avons décidé de lier les valeurs de κ et D : pour cela, il faut connaître ρ , la masse volumique et C_p , la chaleur spécifique (Eq. I. 2-25). La masse volumique est souvent donnée dans la littérature. Elle est facilement calculable à partir des paramètres de mailles déterminés par diffraction des rayons X par :

Eq. I. 2-26 :
$$\rho = \frac{MZ}{VN_A}$$

où M est la masse molaire de l'unité formulaire du composé ; Z est le nombre d'unités formulaires par maille ; V est le volume de la maille et N_A est le nombre d'Avogadro.

En revanche, la chaleur spécifique est très peu souvent mesurée et donnée dans la littérature. Des mesures de C_p ont donc été nécessaires avant d'entreprendre les simulations des courbes de photothermie.

2.1.4. Mesures des coefficients de dilatation thermique et de la chaleur spécifiques des composés

Les méthodes de mesure des coefficients de dilatation et de chaleurs spécifiques sont reportées en annexes 1 et 2.

2.2. Paramètres laser de l'ion ytterbium

Les aspects spectroscopiques généraux des terres rares sont rappelés en annexe 3. Des notions de luminescence coopérative de l'ytterbium seront toutefois mentionnées ici, après quelques rappels sur les lasers à quasi-trois niveaux, pour la compréhension de certaines études présentées ultérieurement.

2.2.1. Les lasers quasi-trois niveaux

2.2.1.1. Pourquoi l'ion ytterbium ? Avantages et inconvénients.

Les ions néodyme (Nd^{3+}) et ytterbium (Yb^{3+}) sont les deux ions dopants optiquement actifs les plus utilisés dans les lasers infrarouges. Les systèmes laser commerciaux, qui sont des sources stables autour de 1 μm , sont aujourd'hui principalement des matériaux dopés au néodyme. Cette émission peut ensuite subir des conversions de fréquence pour obtenir des longueurs d'onde dans le visible par exemple à l'aide d'un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) ou d'un doubleur de fréquence.

Depuis le début des années 1990, avec l'arrivée de diodes laser émettant efficacement autour de 980 nm, l'ion ytterbium (qui possède une forte absorption à 980 nm) est de plus en plus étudié comme dopant dans les cristaux, les verres, les fibres ou les céramiques. Certains arguments plaident en sa faveur en comparaison avec l'ion néodyme. D'abord, le schéma des niveaux d'énergie simple de l'ion Yb^{3+} avec seulement deux états spectroscopiques permet un dopage important. Les phénomènes d'up-conversion ou de relaxations croisées ne sont pas possibles ce qui permet d'éviter des pertes lors de l'effet laser contrairement au néodyme où ces effets voient leur intensité augmenter avec le taux de dopage. Deuxièmement, le défaut quantique (voir §2.2.2) qui est la différence d'énergie entre le photon absorbé et le photon émis est faible (< 10 %) alors qu'avec le néodyme, le défaut quantique est de 25 % : les pertes sous forme de chaleur au sein du matériau sont beaucoup plus conséquentes. Cet argument est important dans le cas des sources de puissance où la production de chaleur est un des problèmes majeurs limitant les puissances de sortie. En revanche, un des handicaps de l'ytterbium est la forte réabsorption qu'il entraîne (système quasi-trois niveaux) à cause du peuplement thermique du niveau terminal de l'émission (Figure I. 2-9).

La fraction de population excitée β s'exprime par :

Eq. I. 2-27 :
$$\beta = \frac{N_2}{N}$$

avec N_2 la population de l'état excité et N la population totale d'ion Yb^{3+} . La fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité pour assurer la transparence à la longueur d'onde λ est :

Eq. I. 2-28 :

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda)}{\sigma_{\text{abs}}(\lambda) + \sigma_{\text{ém}}(\lambda)}$$

avec $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{ém}}(\lambda)$ les sections efficaces d'absorption et d'émission à la longueur d'onde λ .

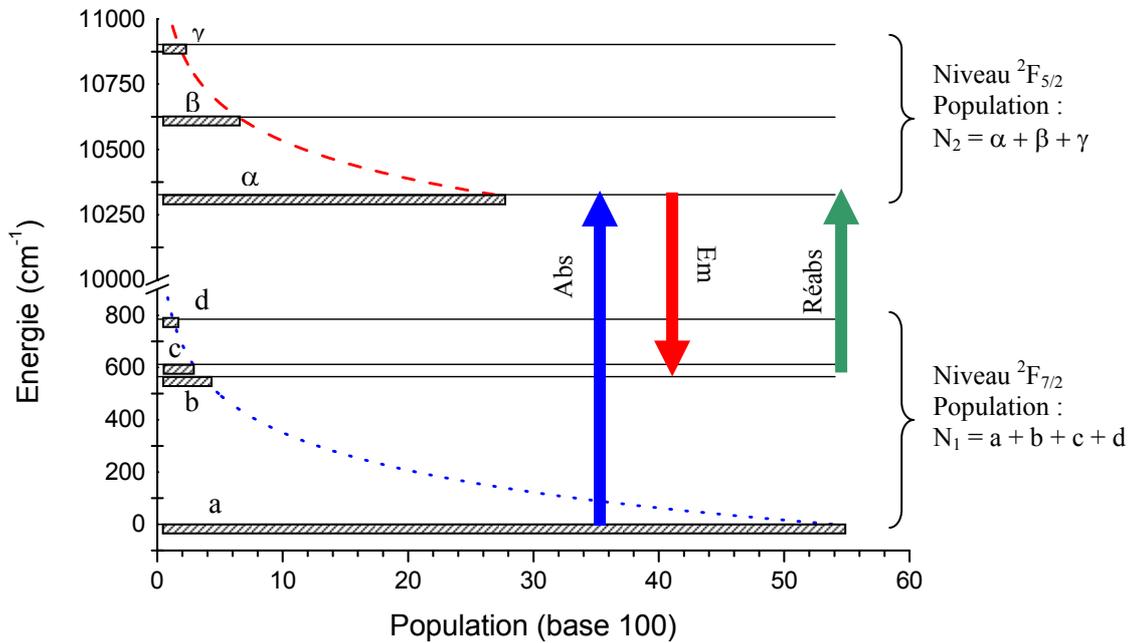


Figure I. 2-9 : schéma des niveaux d'énergie de Yb^{3+} dans le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). La répartition des populations dans les niveaux est présentée à température ambiante à travers la loi de Boltzmann. Le niveau excité n'est pas peuplé en l'absence de pompage.

2.2.1.2. Equations du système laser quasi-trois niveaux

Tableau I. 2-2 : notations et unités utilisées dans les calculs

Notations	Significations	Unités
N_1	Population du niveau ${}^2F_{7/2}$	ions.cm ⁻³
N_2	Population du niveau ${}^2F_{5/2}$	ions.cm ⁻³
N	Population totale	ions.cm ⁻³
$\sigma_{\text{ém}}^L$	Section efficace d'émission stimulée à la longueur d'onde laser	cm ²
$\sigma_{\text{ém}}^P$	Section efficace d'émission stimulée à la longueur d'onde de pompe	cm ²
σ_{abs}^L	Section efficace d'absorption à la longueur d'onde laser	cm ²
σ_{abs}^P	Section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe	cm ²
τ	Temps de vie de l'état excité	s
I	Intensité laser intracavité	photons.cm ⁻² .s ⁻¹
I_p	Intensité de pompe	photons.cm ⁻² .s ⁻¹
g	Gain linéique	cm ⁻¹
A	Section droite du faisceau laser	cm ²
T	Transmission du miroir de sortie	-
L	Pertes diverses	-
λ_L	Longueur d'onde laser	nm
λ_P	Longueur d'onde de pompe	nm
h	Constante de Planck	6.63×10^{-34} J.s
c	Célérité de la lumière dans le vide	3×10^8 m.s ⁻¹
l	Longueur du cristal	cm
π_s	Pente laser	-
P_{in}	Puissance de pompe qui arrive sur l'échantillon	W
P_{th}	Puissance au seuil	W

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer théoriquement et de façon simple le seuil laser et la pente des droites correspondant à la puissance laser en fonction de la puissance de pompage. La problématique de ce travail de thèse est la gestion des problèmes thermiques dans un matériau laser. En conséquence, les calculs qui suivent auront pour but de mettre en relation les puissances laser et les puissances thermiques mises en jeu. La méthode suivante est dérivée de celle utilisée par W. Koechner [13] pour les lasers à trois niveaux. Des approches comparables ont été présentées par différents groupes de physique des lasers (équipes ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay et du LCR Thomson-CSF).

Tout d'abord, la variation de population dans une fraction de volume, pendant un effet laser, des deux niveaux ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ s'écrit :

$$\text{Eq. I. 2-29 :} \quad -\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = \frac{N_2}{\tau} + \sigma_{em}^L I N_2 + \sigma_{em}^P I_p N_2 - \sigma_{abs}^L I N_1 - \sigma_{abs}^P I_p N_1$$

d'où est déduit le taux d'inversion de population β (Eq. I. 2-27) :

$$\text{Eq. I. 2-30 :} \quad \beta = \frac{\sigma_{abs}^P I_p + \sigma_{abs}^L I}{(\sigma_{abs}^P + \sigma_{em}^P) I_p + (\sigma_{abs}^L + \sigma_{em}^L) I + \frac{1}{\tau}}$$

car en régime stationnaire, $dN_1/dt = 0$ et $N = N_1 + N_2$.

D'autre part, rappelons que le gain laser est défini par :

$$\text{Eq. I. 2-31 :} \quad \frac{dI}{dz} = gI$$

z étant la coordonnée longitudinale du milieu à gain (ici le cristal). Dans l'Eq. I. 2-29, les termes qui correspondent à la production de photons laser, et donc dI/dz , permettent de formuler le gain linéique selon :

$$\text{Eq. I. 2-32 :} \quad g = \sigma_{em}^L N_2 - \sigma_{abs}^L N_1$$

d'où :

$$\text{Eq. I. 2-33 :} \quad g = N[\beta\sigma_{em}^L - (1-\beta)\sigma_{abs}^L]$$

En combinant les Eq. I. 2-30 et Eq. I. 2-33, il est possible d'écrire aussi le gain comme :

$$\text{Eq. I. 2-34 :} \quad g = \alpha_{NS}^L \frac{\frac{I_p}{I_{min}} - 1}{\frac{I_p}{I_{Psat}} + \frac{I}{I_{Lsat}} + 1}$$

avec :

$$\text{Eq. I. 2-35 :} \quad \alpha_{NS}^L = N\sigma_{abs}^L$$

représentant le coefficient d'absorption non saturé à la longueur d'onde laser ;

$$\text{Eq. I. 2-36 :} \quad I_{min} = \frac{1}{\tau \left(\sigma_{abs}^P \frac{\sigma_{em}^L}{\sigma_{abs}^L} - \sigma_{em}^P \right)}$$

appelée l'intensité de seuil sans perte ;

Eq. I. 2-37 :
$$I_{\text{Psat}} = \frac{1}{\tau(\sigma_{\text{abs}}^{\text{P}} + \sigma_{\text{em}}^{\text{P}})} \text{ et } I_{\text{Lsat}} = \frac{1}{\tau(\sigma_{\text{abs}}^{\text{L}} + \sigma_{\text{em}}^{\text{L}})}$$

qui sont les intensités de saturation de pompe et laser respectivement.

Attention, ici il est important de préciser que nous allons considérer que le **gain linéique g est constant sur toute la longueur du cristal**. Normalement, ce gain varie le long du cristal. En effet, dans l'Eq. I. 2-34, l'intensité de pompe I_p décroît au fur et à mesure qu'elle est absorbée par le cristal et l'intensité I est la somme des intensités aller et retour (intensité issue de la fraction réfléchiée par le coupleur) dans la cavité. Dans la suite, le gain g va être considéré comme une valeur moyenne et constante sur toute la longueur du cristal.

La puissance laser de sortie P_{out} est reliée à l'intensité laser de sortie I_{out} par :

Eq. I. 2-38 :
$$P_{\text{out}} = Ah\nu_L I_{\text{out}}$$

L'intensité laser de sortie dépend de l'intensité laser qui arrive sur le miroir de sortie appelée intensité aller. L'intensité laser réfléchiée est appelée intensité retour. L'intensité totale intracavité I est la somme des intensités aller et retour. Elle peut donc être reliée à l'intensité de sortie par :

Eq. I. 2-39 :
$$I_{\text{out}} = \frac{T}{2 - T} I$$

Ainsi :

Eq. I. 2-40 :
$$P_{\text{out}} = A \frac{T}{2 - T} I h\nu_L \text{ avec } \nu_L = \frac{c}{\lambda_L}$$

Pour de faibles transmissions, il est possible de faire l'approximation dans l'Eq. I. 2-39 que $I_{\text{out}} = T \times I/2$.

La condition de seuil laser, qui est que le gain aller-retour doit être égal aux pertes, s'écrit :

Eq. I. 2-41 :
$$2gl = -\ln[(1 - T)(1 - L')] + 2\alpha l$$

α est la perte par absorption de la matrice (autres que l'absorption de l'ion ytterbium) et L' correspond aux pertes dues aux absorptions et diffusions des miroirs ainsi que la transmission du miroir d'entrée à la longueur d'onde laser. Le logarithme népérien permet l'homogénéisation entre les coefficients linéiques (g et α) et les pertes ponctuelles (T et L'). Pour simplifier, les « pertes inutilisables » seront regroupées dans un terme noté L en opposition avec les « pertes utilisables » (émission laser de sortie) qui dépendent de T :

Eq. I. 2-42 :
$$2gl = L - \ln(1 - T)$$

D'autre part, la puissance de sortie est reliée au seuil laser P_{th} et à la pente π_s par :

Eq. I. 2-43 :
$$P_{\text{out}} = \pi_s (P_{\text{in}} - P_{\text{th}})$$

Il faut donc trouver les expressions des termes π_s et P_{th} pour calculer la puissance de sortie en fonction de la puissance incidente. Pour cela, l'intensité de pompage dans la cavité est considérée comme une fonction linéaire de la puissance incidente P_{in} :

Eq. I. 2-44 :
$$K P_{\text{in}} = h\nu_p I_p A \text{ ou } P_{\text{in}} = \frac{1}{K} h\nu_p I_p A \text{ avec } \nu_p = \frac{c}{\lambda_p}$$

avec K , une constante de proportionnalité. En combinant Eq. I. 2-34, Eq. I. 2-40, Eq. I. 2-42 et Eq. I. 2-43, il est possible d'exprimer la pente et le seuil en fonction de K par :

$$Eq. I. 2-45 : \begin{cases} \pi_s = \frac{T}{2-T} \frac{v_L}{v_p} I_{Lsat} \left(\frac{1}{L_N I_{min}} - \frac{1}{I_{Psat}} \right) K \\ P_{th} = Ahv_p \left(\frac{1}{L_N} + 1 \right) \left[\left(\frac{1}{L_N I_{min}} - \frac{1}{I_{Psat}} \right) K \right]^{-1} \end{cases}$$

avec :

$$Eq. I. 2-46 : L_N = \frac{L - \ln(1-T)}{2l\alpha_{NS}^L}$$

Pour déterminer la constante K, plaçons nous à un moment particulier où il sera possible d'identifier l'énergie totale dissipée par le cristal. Par exemple, plaçons nous où la puissance absorbée par le cristal pourra s'exprimer comme la puissance restituée sous forme de fluorescence, c'est-à-dire avant le seuil. Prenons, pour simplifier, une valeur d'intensité de pompe particulière qui permet au milieu de n'être plus absorbant à λ_L mais qui n'y émet pas encore. C'est-à-dire lorsque $g = 0$. A ce moment là :

$$Eq. I. 2-47 : g = 0 \Leftrightarrow I_p = I_{min} \Leftrightarrow \beta = \beta_{min}$$

Comme il n'y a pas d'effet laser, toute la puissance absorbée est dissipée sous forme de fluorescence ou de chaleur. Le nombre d'ions qui se désexcitent par seconde et par unité de volume (P_F') est :

$$Eq. I. 2-48 : P_F' = \frac{N_2}{\tau} = \frac{N}{\tau} \beta_{min} = \alpha_{NS}^L I_{Lsat}$$

Le nombre total de photons de fluorescence émit dans le cristal P_F est :

$$Eq. I. 2-49 : P_F = P_F' l A$$

La puissance incidente à ce moment là dépend de ce nombre de photons de fluorescence. En effet, chaque photon émis correspond à un photon absorbé et les autres photons de pompe qui ne sont pas transformés en photons de fluorescence sont rassemblés dans un facteur de pertes η tel que :

$$Eq. I. 2-50 : P_{in} = \frac{P_F h\nu_p}{\eta} \text{ avec } \eta = \prod_i \eta_i$$

η est le rendement total de la conversion en photons laser (après le seuil) ou de fluorescence (avant le seuil) des photons de pompe qui arrivent sur l'échantillon. C'est le produit de plusieurs facteurs η_i dont voici les définitions spécifiques :

- η_T : correspond à la fraction de photons de pompe incident qui pénètrent dans le cristal. $1-\eta_T$ correspond aux pertes dues aux réflexions sur la face d'entrée ;
- η_a : correspond à la fraction de photons traversant le cristal qui sont absorbés. Il dépend de différents facteurs qui influencent l'absorption tels que la concentration en ytterbium, la longueur du cristal et même la transmission du coupleur de sortie (voir Figure I. 2-12) ;
- η_B : correspond à la fraction de photons absorbés qui se trouvent dans la zone de recouvrement avec le mode résonnant. Ce paramètre peut être modélisé de façon assez précise comme l'ont montré F. Augé *et al.* [14]

- η_u : correspond à la fraction de photons absorbés dans cette zone convertis en photons de fluorescence (avant le seuil) ou photons laser (après le seuil).

Par conséquent, à $g = 0$, la puissance incidente est, d'une part, donnée par l'Eq. I. 2-44, avec $I_p = I_{min}$, et d'autre part, elle est aussi reliée à la puissance restituée comme le présente l'Eq. I. 2-50. En combinant ces deux équations, la constante K devient alors :

Eq. I. 2-51 :
$$K = \frac{A\eta I_{min}}{P_F}$$

En injectant l'Eq. I. 2-51 dans l'Eq. I. 2-45 et en développant les termes I_{psat} , I_{min} , P_F , L_N , α_{NS}^L , les expressions du seuil et de la pente laser deviennent :

Eq. I. 2-52 :
$$\begin{cases} \pi_s = \frac{T}{(2-T)l} \frac{v_L}{v_P} \eta \left(\frac{2l}{L - \ln(1-T)} - \frac{\sigma_{em}^P + \sigma_{abs}^P}{N(\sigma_{abs}^P \sigma_{em}^L - \sigma_{em}^P \sigma_{abs}^L)} \right) \\ P_{th} = \frac{Alhv_p I_{Lsat}}{\eta} \left(\frac{2lN\sigma_{abs}^L}{L - \ln(1-T)} + 1 \right) \left[\frac{2l}{L - \ln(1-T)} - \frac{\sigma_{em}^P + \sigma_{abs}^P}{N(\sigma_{abs}^P \sigma_{em}^L - \sigma_{em}^P \sigma_{abs}^L)} \right]^{-1} \end{cases}$$

Ces expressions vont permettre, en ne connaissant que les propriétés spectroscopiques du matériau, de comprendre l'influence des différents paramètres sur le seuil et l'efficacité de l'émission laser par rapport à la puissance incidente. Ces formules n'ont pas pour but de donner des résultats précis mais de savoir par exemple si un dopage plus important ou un cristal plus épais permettrait d'obtenir de meilleurs résultats en fonction de la longueur d'onde d'émission ou si la transmission du miroir est bien adaptée compte tenu des différentes pertes dans la cavité, etc.

☞ **Exemple du CaGdAlO₄:2 % Yb (dit CALGO)**

La Figure I. 2-10 présente une comparaison entre les mesures laser obtenues avec un matériau décrit dans le paragraphe 3.1 (le CALGO dopé ytterbium) et les valeurs calculées par l'Eq. I. 2-52 (les valeurs utilisées pour le calcul sont présentées dans le tableau qui accompagne la figure).

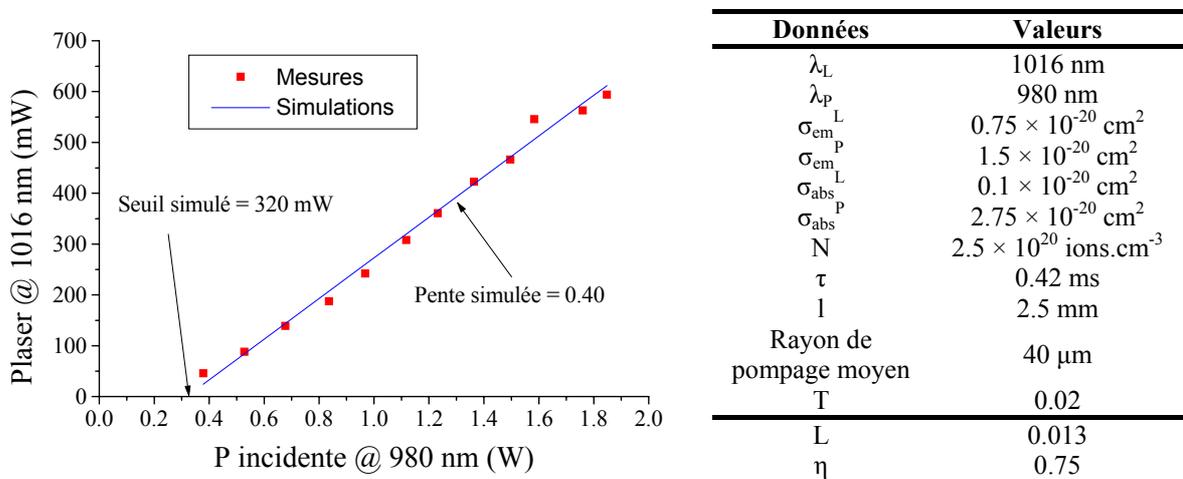


Figure I. 2-10 : comparaison des mesures laser effectuées sur le CALGO :2%Yb avec les simulations effectuées à partir des valeurs du tableau ci-contre.

Le cristal dont il est question ici est le $\text{CaGdAlO}_4 : 2\% \text{ Yb}$. Toutes les valeurs du tableau sont des données fixes. Seules les coefficients de pertes L et η ont été ajustés pour obtenir la courbe présentée. Néanmoins, ces deux valeurs sont tout à fait raisonnables. En effet, L correspond aux pertes par diffusion sur les miroirs et par la transmission du miroir d'entrée. Lors des mesures, le miroir utilisé était un miroir dichroïque : à 1015 nm, il commence à laisser passer une fraction de l'émission laser. Elle a été mesurée à environ 1 % à 1016 nm. Les pertes par diffusion sont plus faibles et, en supposant que la qualité cristalline est correcte, le coefficient d'absorption des défauts noté α précédemment est lui aussi faible. La valeur trouvée de 0.013 est donc compatible avec les conditions expérimentales.

Le coefficient η , quant à lui, a été ajusté à 0.75. Il est correct de choisir $\eta_T \sim 1$ grâce au traitement anti-reflet du cristal ; $\eta_B \sim 1$ car le pompage utilisé est axial et les modes de pompe et laser sont supposé pratiquement confondus ; $\eta_u = 1$ car en régime laser les autres modes de désexcitation des ions sont négligeables. Enfin, la valeur de η_a n'a pas été mesurée car il est difficile de séparer la puissance de pompage résiduelle après le passage dans le cristal de la puissance laser : elles sont assez proches en longueur d'onde. Cependant, la puissance absorbée en régime laser est comprise entre la puissance absorbée sans effet laser en régime saturé (avec la focalisation) et la puissance absorbée sans effet laser en régime non saturé (sans focalisation). Ces valeurs ont été mesurées et sont de 50 % et 70 % respectivement. Or, dans notre montage, le miroir de sortie est réfléchissant à la longueur d'onde de pompe et une partie de cette puissance non absorbée au premier passage est absorbée au second. La valeur de 0.75 pour η dans les calculs est donc tout à fait acceptable.

En conclusion, les équations déterminées précédemment pour un laser quasi-trois niveaux donnent des résultats tout à fait compatibles avec les valeurs expérimentales en ne connaissant que des données spectroscopiques simples du matériau. La très bonne corrélation entre mesures et calculs de la Figure I. 2-10, même s'il reste une certaine incertitude sur les valeurs de pertes ajustées, montre que l'Eq. I. 2-52 décrit bien ce type de laser. Nous pourrions nous en servir par la suite lors des tests laser sur les différents matériaux (§ 3) mais d'abord, nous allons brièvement présenter l'influence de certains paramètres.

Voici quelques graphes qui rendent compte du seuil et de la pente des droites $P_{\text{out}} = f(P_{\text{in}})$ calculés (comme celle présentée en Figure I. 2-10). Le matériau laser dont sont extraites les données spectroscopiques est toujours le CALGO :Yb. Les effets du recyclage de la pompe ne seront pas pris en compte (un seul passage dans le cristal).

☞ Influence de la longueur d'onde laser

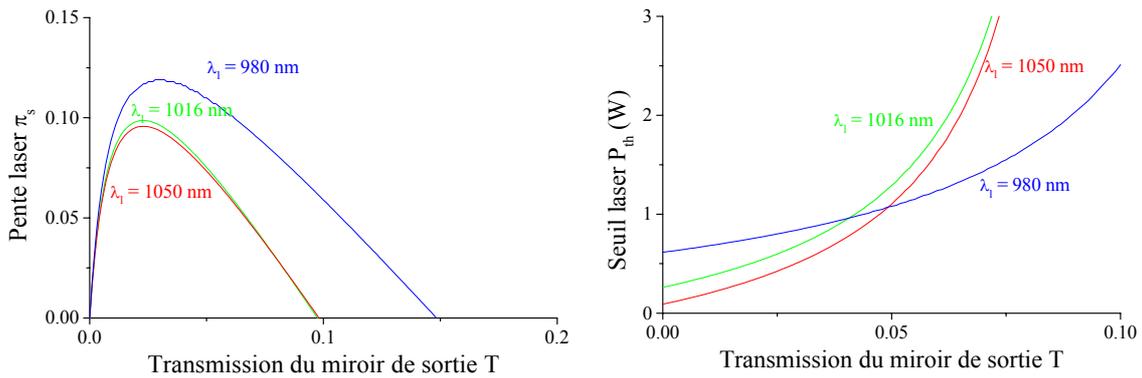


Figure I. 2-11 : calculs de l'influence de la longueur d'onde laser λ_l sur la pente et le seuil laser en fonction de la transmission du coupleur T. Rayon du mode résonant = $40 \mu\text{m}$; $l = 0.5 \text{ mm}$; $L = 0.01$; $N = 2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $\tau = 0.42 \text{ ms}$; $\lambda_p = 980 \text{ nm}$; $\sigma_{abs}^P = 2.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{em}^P = 1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Les valeurs de σ_{abs}^L et σ_{em}^L dépendent de la longueur d'onde laser (voir Figure I. 3-7). La valeur de η_a est de 0.21.

La Figure I. 2-11 présente les calculs des pentes π_s et seuils P_{th} en fonction de la transmission du miroir de sortie pour trois longueurs d'onde laser différentes. La longueur du cristal est choisie arbitrairement à 0.5 mm tandis que L est prise à 1 % correspondant ainsi à peu près à ce qui a été observé expérimentalement (Figure I. 2-10). Les sections efficaces d'absorption et d'émission à λ_l varient et sont déterminées d'après les spectres présentés en Figure I. 3-7. Expérimentalement, la fraction de pompe absorbée η_a est de 0.7 en régime non saturé pour un cristal de 2.5 mm. Pour un cristal cinq fois moins long, l'absorption est cinq fois plus faible. Or, d'après la loi de Beer Lambert :

Eq. I. 2-53 :
$$\text{Abs} = \log\left(\frac{1}{1 - \eta_a}\right)$$

La fraction absorbée par le cristal de 0.5 mm (η'_a) est reliée à la fraction absorbée par le cristal de 2.5 mm par :

Eq. I. 2-54 :
$$\log\left(\frac{1}{1 - \eta'_a}\right) = \frac{1}{5} \log\left(\frac{1}{1 - \eta_a}\right)$$

D'où :

Eq. I. 2-55 :
$$\eta'_a = 1 - \sqrt[5]{1 - \eta_a}$$

La valeur de la fraction absorbée est par conséquent à peu près de 0.21 pour le CALGO :2 % Yb de 0.5 mm d'épaisseur. Sur la Figure I. 2-11, deux courbes sont représentées pour chaque λ_l .

Pour les pentes π_s , il apparaît un optimum de transmission du coupleur selon la longueur d'onde (pente laser maximale), et elles augmentent lorsque la longueur d'onde diminue.

Le seuil, quant à lui, augmente avec la transmission. D'autre part, quand la longueur d'onde laser diminue, la valeur du seuil est plus élevée aux faibles transmissions du miroir de sortie. Pour tenter d'expliquer brièvement l'allure de ces courbes d'autres simulations sont présentées.

☞ Influence des paramètres L (pertes sur les miroirs) et T (transmission du coupleur)

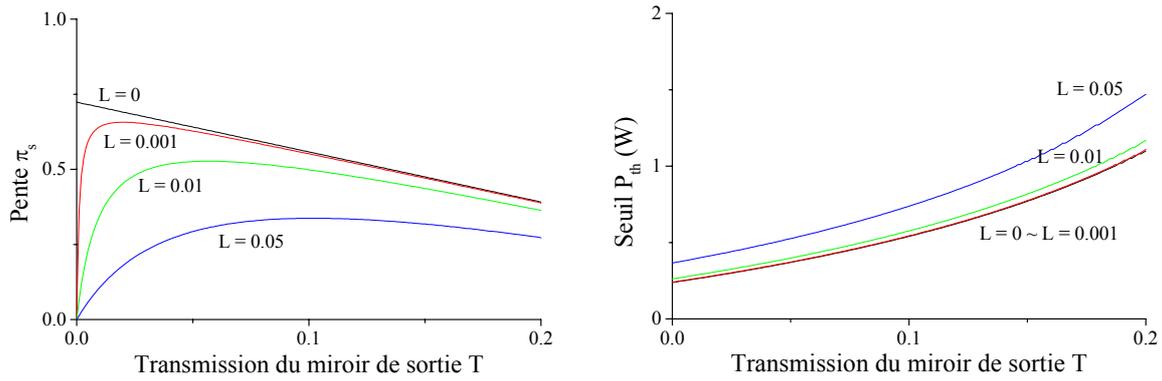


Figure I. 2-12 : calculs de l'influence des pertes L et de la transmission du miroir de sortie T sur le seuil P_{th} et la pente π_s de l'émission laser. Rayon du mode résonant = $40 \mu\text{m}$; $l = 2.5 \text{ mm}$; $\eta_a = 0.70$; $N = 2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $\tau = 0.42 \text{ ms}$; $\lambda_P = 980 \text{ nm}$; $\lambda_L = 1016 \text{ nm}$; $\sigma_{abs}^P = 2.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{abs}^L = 0.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{em}^P = 1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{em}^L = 0.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

La Figure I. 2-12 représente la variation des pentes et seuils laser en fonction de T pour différentes valeurs de pertes L. La longueur d'onde laser est de 1016 nm et la fraction absorbée pour un cristal de 2.5 mm, est de 0.7. Ce qu'il est intéressant de noter est la décroissance de la pente laser lorsque T augmente. Si $L = 0$ cette décroissance est monotone ; si $L \neq 0$ cette décroissance s'amorce au-delà d'une certaine valeur de transmission.

En fait, lorsque les pertes sont non nulles, une fraction de la puissance laser est diffusée sur les miroirs ou perdue à travers le miroir d'entrée. Lorsque T est très faible seule L contribue aux pertes. Lorsque T augmente, les pertes L deviennent négligeables et le comportement tend vers le cas $L = 0$.

☞ Influence de la longueur du cristal ; effet de réabsorption

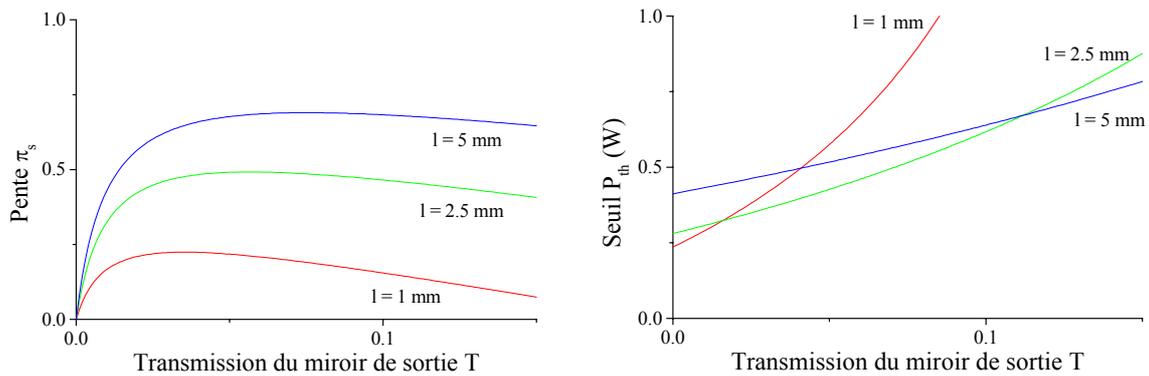


Figure I. 2-13 : calculs de l'influence de la longueur l du cristal sur la pente et le seuil laser en fonction de la transmission du coupleur de sortie. Rayon du mode résonant = $40 \mu\text{m}$; $L = 0.01$; $\eta_a = 0.75$; $N = 2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $\tau = 0.42 \text{ ms}$; $\lambda_P = 980 \text{ nm}$; $\lambda_L = 1016 \text{ nm}$; $\sigma_{abs}^P = 2.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{abs}^L = 0.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{em}^P = 1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\sigma_{em}^L = 0.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

La longueur du cristal a un effet important sur la pente et le seuil laser comme l'illustre la Figure I. 2-13. Les asymptotes vers lesquelles tendent les courbes de pentes laser quand T augmente sont différentes : en fait, quand l augmente, le produit $2gl$ (Eq. I. 2-42) augmente aussi et l'oscillation laser sera possible pour de plus grandes transmissions.

En ce qui concerne la figure présentant le seuil laser, les effets sont différents à faibles et à grandes transmissions. Il en résulte un optimum de longueur de cristal en fonction de la transmission du miroir de sortie utilisé. Pour de grandes transmissions, plus le cristal est long et plus le seuil est faible. A courte transmission, en revanche, c'est l'inverse qui se produit : plus l est grand et plus le seuil est élevé. C'est l'effet de réabsorption qui prédomine ici. Dans l'Eq. I. 2-32, nous remarquons que plus la section efficace d'absorption à la longueur d'onde laser (i. e. effet de réabsorption) est grande et plus le gain linéique g est faible et donc plus le seuil est grand.

Pour obtenir des émissions laser les plus proches possibles de la longueur d'onde d'absorption (l'intérêt sera présenté dans le §2.3), il faut lutter contre les effets de réabsorption qui sont de plus en plus importants à mesure que l'on se rapproche de la bande d'absorption à 980 nm. Trouver la transmission et la longueur de cristal optimale sera impératif.

Théoriquement le laser à deux niveaux n'existe pas car les probabilités d'absorption et d'émission sont égales entre ces deux niveaux (les coefficients d'Einstein sont égaux : lorsque l'intensité de pompage augmente, en s'approchant de l'équirépartition entre les deux niveaux, les probabilités d'absorption et d'émission multipliées par les populations sont égales et l'inversion de population n'est pas possible). Un effet laser se produit lorsque $g > 0$ (en négligeant les pertes). Ceci correspond à $I_p > I_{min}$ (Eq. I. 2-34). Or, dans l'Eq. I. 2-36 quand λ_l tend vers λ_p , σ_{em}^L tend vers σ_{em}^P et σ_{abs}^L tend vers σ_{abs}^P . Donc, I_{min} devient infinie et l'effet laser est impossible.

L'astuce pour obtenir un effet laser de longueur d'onde la plus proche possible de la longueur d'onde d'absorption est de trouver des matériaux avec des schémas de niveaux particuliers qui permettent d'avoir des sections efficaces différentes en absorption et en émission autour de la raie 0-0.

En conclusion, ces calculs théoriques n'ont pas la prétention de simuler de façon exacte les courbes laser expérimentales. Certains paramètres sont difficiles à déterminer : L dépend de la qualité des miroirs utilisés et η_a dépend de plusieurs facteurs. Néanmoins, ces équations permettent de donner des pistes d'optimisation. D'autre part, signalons que les expressions de l'Eq. I. 2-52 vont aussi servir à relier la puissance laser à la puissance thermique.

2.2.2. Le défaut quantique ou « quantum defect »

2.2.2.1. Définitions du terme « défaut quantique »

Plusieurs notions peuvent être liées à ce terme.

i. En physique nucléaire, l'énergie des électrons de valence d'un atome de Rydberg est déterminée par le nombre quantique principal n . Dans un tel atome, les électrons de cœur écrantent le

noyau vis à vis de l'électron de valence qui voit, en fait, un noyau avec « un seul proton » et se comporte comme l'électron de l'atome d'hydrogène dont l'équation des niveaux d'énergie est :

Eq. I. 2-56 :
$$E_n = T - \frac{R}{n^2}$$

où $R = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ est la constante de Rydberg, E_n est l'énergie des niveaux excités et T est l'énergie d'ionisation.

Les atomes de Rydberg se rapprochent de cette équation du fait de l'écrantage mais une différence persiste car leurs orbites ne sont pas circulaires. Même pour des n grands les orbites croisent les orbites des électrons de coeur. Pour faire correspondre la relation de Rydberg à ce cas à plusieurs électrons, il faut introduire un terme de correction appelé « défaut quantique » δ tel que :

Eq. I. 2-57 :
$$E_n = T - \frac{R}{(n - \delta)^2}$$

Ce défaut quantique dépend du moment angulaire. Pour des états S, possédant un moment angulaire nul, δ est relativement grand, de l'ordre de 5 à 7. Un électron avec un moment angulaire nul passe essentiellement à travers le bouclier d'électrons. Pour des états de moments angulaires faibles, le bouclier s'oppose peu. En revanche, pour les états D, par exemple, possédant un moment angulaire plus fort, le défaut quantique est assez faible : les électrons ne passent pas à travers le bouclier de façon très profonde.

ii. Le décalage de Stokes [15] est présenté sur la Figure I. 2-14.

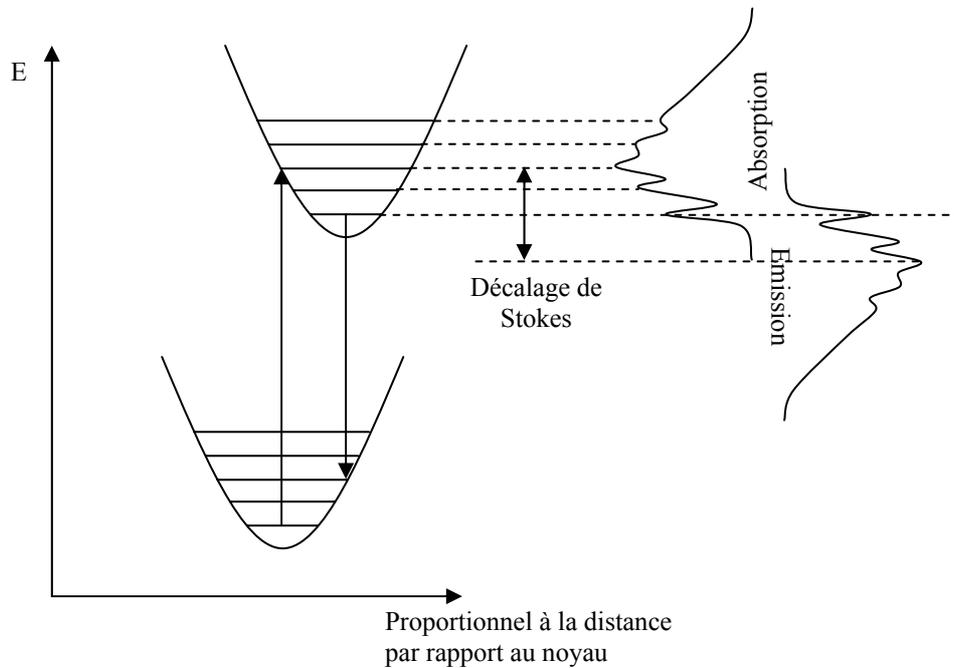


Figure I. 2-14 : comparaison des spectres d'émission et d'absorption en coordonnée de configuration. Les pics les plus intenses apparaissent aux transitions matérialisées par les flèches.

La Figure I. 2-14 compare les transitions en absorption et émission dans le modèle des coordonnées de configuration. Les bandes d'émissions se trouvent à plus faibles énergies que les bandes d'absorption. La différence d'énergie entre les deux maxima s'appelle le décalage de Stokes. C'est effectivement une analogie de la définition présentée en (iii.) mais les paraboles de l'état fondamental et de l'état excité sont très peu décalées dans le cas des terres rares et de l'ytterbium en particulier contrairement aux cas des ions de transition. En conséquence, les transitions d'intensités maximales en émission et absorption sont de même énergie : le décalage de Stokes est nul.

iii. En physique des lasers [16], pour la quasi-totalité des systèmes lasers, la longueur d'onde d'émission est plus grande que celle de pompage. Ceci signifie que l'énergie des photons laser est plus faible que celle des photons de pompe. En conséquence, même en supprimant toutes les pertes, l'efficacité du laser en terme de puissance ne peut pas atteindre 100 %. Le « défaut quantique » est défini comme la fraction de l'énergie du photon de pompe qui n'est pas convertie en photon laser. Ceci introduit une limite dans la conversion de puissance de pompe en puissance laser.

Le terme « défaut » est relatif à une perte : celle de l'énergie. Le terme « quantique » est relatif au fait que cette perte d'énergie est en unité photonique. Cette définition est utilisée par une majorité des auteurs dans le domaine des lasers, c'est pourquoi dans la suite de ce mémoire, la définition du défaut quantique η_Q sera :

Eq. I. 2-58 :
$$\eta_Q = \frac{E_p - E_L}{E_p} = 1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_L}$$

E_p (λ_p) et E_L (λ_L) sont les énergies (longueurs d'onde) du photon de pompe et du photon laser.

2.2.2.2. Production de chaleur au sein du cristal

Lorsqu'un cristal laser est soumis à un pompage optique, une certaine fraction de la puissance se retrouve dans l'émission laser, qui est la puissance utile de notre système.

En régime permanent, l'énergie apportée doit être égale à l'énergie restituée. La fraction qui ne se retrouve pas dans l'émission laser est perdue. Ceci correspond aux termes η et L de l'Eq. I. 2-52 du paragraphe §2.2.1.2.

Parmi ces pertes, une partie se retrouve libérée sous forme de chaleur dans le matériau : plus la puissance de pompage est grande et plus la puissance thermique produite dans le matériau est importante. Elle constitue la limitation principale des sources pour lasers de puissance : elle est responsable des fractures des matériaux et des phénomènes de lentille thermique qui dégradent la qualité du faisceau de sortie.

Les pertes sous forme de chaleur se trouvent dans les composantes non radiatives de différents paramètres de l'Eq. I. 2-52 :

- une partie du terme L qui correspond à une absorption du matériau laser par des défauts (autre que les ions ytterbium) ;

- $1 - \eta_u$ qui correspond à la fraction des photons absorbés et non convertis en photon laser à λ_L ;
- $1 - \eta_B$ qui correspond à la fraction de pompe absorbée, ne participant pas à l'effet laser, dans la zone de non recouvrement entre le mode laser et la zone de pompage ;
- le défaut quantique exprimé par le rapport ν_l/ν_p de Eq. I. 2-52.

Les composantes radiatives de ces termes ne participent pas à l'échauffement du matériau.

Pour limiter la charge thermique, il faut jouer sur ces facteurs. Cependant, des approximations peuvent être faites. D'abord, lorsque le seuil est dépassé, l'émission stimulée « court-circuite » les autres voies de désexcitation des ions ytterbium : ces pertes peuvent être négligées ($\eta_u \sim 1$, en fonctionnement laser). D'autre part, à cause de la saturation de l'absorption, la zone du cristal superposée au mode laser absorbe beaucoup plus que la zone de non recouvrement. De plus, cette dernière peut être optimisée en jouant sur les paramètres de la cavité. On peut donc négliger les pertes associées dans la plupart des cas ($\eta_B \sim 1$). Pour certains cristaux dont la croissance est maîtrisée, les pertes associées aux défauts peuvent être également négligées. En conclusion, la production de chaleur dans le cristal est principalement due au défaut quantique.

2.2.3. Les sections efficaces : absorption, émission et gain

Les sections efficaces sont très importantes pour les études et les comparaisons spectroscopiques des matériaux laser car elles sont proportionnelles aux probabilités d'absorption ou d'émission de photon par ion ytterbium. L'unité utilisée est le cm^2 .

Les formules permettant de déterminer les sections efficaces d'absorption et d'émission à partir des spectres expérimentaux sont rappelées en annexe 4. Rappelons que si la section efficace d'absorption peut être déterminée de façon très précise en connaissant la concentration en ions actifs, la section efficace d'émission est quant à elle plus délicate à estimer : pour l'ytterbium, les spectres d'émission sont souvent entachés d'erreurs à cause de la réabsorption importante. De plus, la méthode de Füchtbauer-Ladenburg fait intervenir le temps de vie de l'état excité qui est affectée par les relaxations non radiatives et à nouveau par la réabsorption. Enfin, la méthode de réciprocity demande une bonne attribution des niveaux d'énergie qui est délicate dans le cas de l'ytterbium.

Pour des cristaux anisotropes, il est impératif de dissocier les sections efficaces selon les axes principaux car les oscillations lasers qui y seront produites seront elles-mêmes polarisées. Les sources de pompes le sont aussi et il faudra donc en tenir compte dans le placement de l'échantillon.

La section efficace de gain σ_g est liée au gain g et à la population totale d'ions ytterbium N par :

Eq. I. 2-59 :
$$g = \sigma_g N$$

En combinant, les Eq. I. 2-33 et Eq. I. 2-59, l'expression de la section efficace de gain est aussi :

Eq. I. 2-60 :
$$\sigma_g = \beta \sigma_{em} - (1 - \beta) \sigma_{abs}$$

Avec β , le taux d'inversion de population défini par l'Eq. I. 2-27.

Les graphiques de sections efficaces de gain des matériaux (§ 3) présentent les courbes de σ_g dans les différentes polarisations pour quelques valeurs de β ($0 < \beta < 1$). C'est un outil important car ces représentations vont permettre de prévoir assez facilement certaines propriétés laser du matériau. En particulier, l'émission laser « naturelle » se produit à la longueur d'onde de gain positif maximal. Les informations qui découlent de l'analyse de ces courbes sont :

- La polarisation de l'émission laser ;
- La longueur d'onde laser pour une inversion donnée ;
- Une estimation de la valeur du seuil : cela dépend de la valeur de β qu'il faut considérer pour que le gain soit positif (plus β est grand et plus le seuil est élevé) ;
- L'accordabilité de la longueur d'onde laser : plus le gain sera plat sur une large plage de longueurs d'onde et plus grande et plus facile sera l'accordabilité.

2.2.4. Emission coopérative de l'ytterbium

2.2.4.1. Le processus d'émission coopérative

Les transitions coopératives observées sont principalement l'absorption coopérative [17], l'émission coopérative [18] et la sensibilisation coopérative [19]. Dans ces processus, plusieurs excitations ou désexcitations se produisent de manière simultanée contrairement à l'Addition de Photons par Transfert d'Energie (APTE, [20,21]). Ces effets ne peuvent être expliqués qu'en considérant l'interaction des ions les uns avec les autres et le mélange de leurs fonctions d'onde par ces perturbations inter-ioniques.

Ces effets sont très peu efficaces : le rendement de la luminescence coopérative dans YbPO_4 , par exemple, vaut $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$. En émission, ces processus sont beaucoup moins probables que l'APTE et expérimentalement, les transitions ne peuvent être observées que dans des systèmes où aucun niveau d'énergie n'existe dans le domaine d'émission coopérative.

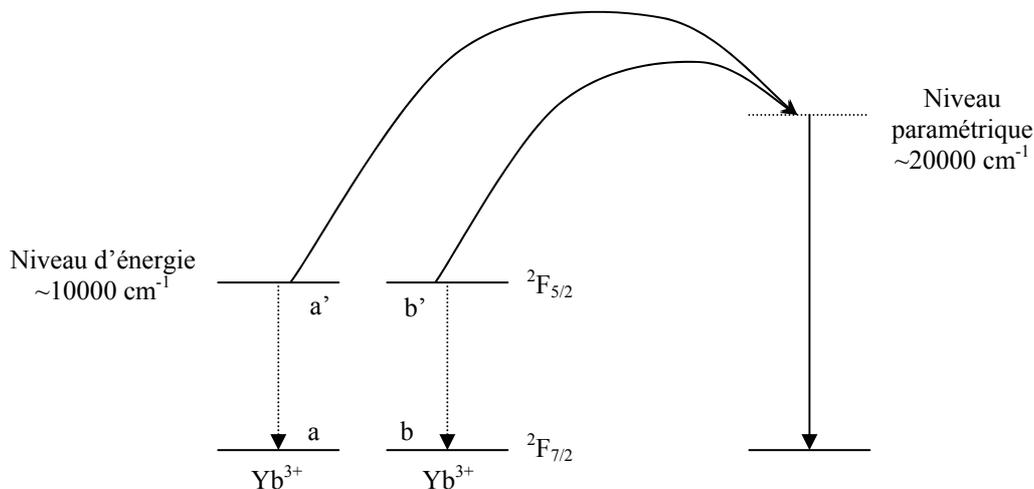


Figure I. 2-15 : luminescence coopérative de l'ytterbium

La luminescence coopérative de l'ytterbium correspond à la désexcitation simultanée de deux ions Yb^{3+} qui conduit à l'émission d'un photon unique (à la longueur d'onde de 500 nm). L'énergie de ce photon émis est la somme des énergies correspondant aux transitions infrarouges ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (voir Figure I. 2-15).

2.2.4.2. Probabilité de l'émission coopérative

La probabilité de la transition coopérative K entre deux ions est donnée par :

$$\text{Eq. I. 2-61 : } K = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \frac{1}{(2J + 1)^2} \sum_{a,b,a',b'} \sum_m |M_m|^2$$

où e est la charge de l'électron, h est la constante de Planck, n est l'indice de réfraction, J est le nombre quantique angulaire total du niveau émetteur (ici $J = 5/2$). M_m est l'élément de matrice de la transition coopérative que l'on somme sur les trois polarisations m et l'ensemble des niveaux Stark des niveaux ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ des deux ions.

On peut démontrer que K se réduit à la somme des contributions des interactions dipôle-dipôle et quadripôle-dipôle :

$$\text{Eq. I. 2-62 : } K_{n',n} = K_{dd} \left(\frac{a}{R} \right)^6 + K_{qd} \left(\frac{a}{R} \right)^8$$

Avec K_{dd} et K_{qd} , les probabilités de luminescence coopérative par interactions dipôle-dipôle et quadripôle-dipôle respectivement. a est une distance de référence et R est la distance entre les ions n et n' interagissant.

En pratique, il est plus aisé d'utiliser le coefficient d'interaction coopérative moyen, noté X , qui est la moyenne des interactions de l'ion n avec tous ses voisins n' :

$$\text{Eq. I. 2-63 : } X = \overline{\sum_{n'} K(n, n')}$$

Il est intéressant de noter la forte dépendance de luminescence coopérative avec la distance entre les ions. En effet, l'Eq. I. 2-62 montre que cette distance intervient avec des exposants -6 et -8 suivant le type d'interaction considérée. L'influence de la concentration est donc très importante.

2.2.4.3. Equations de population

Les équations de population sont utiles pour lier les paramètres spectroscopiques aux données expérimentales. L'évolution de la probabilité P_n qu'un ion Yb^{3+} dans d'un site n se trouve dans l'état excité comprend un terme relatif à la désexcitation monoionique (dans l'infrarouge) et d'un autre relatif à la désexcitation coopérative (dans le visible). Ce dernier prend en compte les interactions avec tous les ions n' environnants :

$$\text{Eq. I. 2-64 : } \frac{dP_n}{dt} = -\frac{P_n}{\tau} - \sum_{n' \neq n} K_{n',n} P_{n'} P_n$$

où τ est le temps de vie radiatif de la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. En considérant une diffusion rapide de l'excitation (typique des systèmes fortement dopés), P_n peut être remplacée par sa moyenne β

(Eq. I. 2-27). La concentration en ions dans l'état excité N_e peut alors se traduire par $N_e = \beta N_0$ (N_0 est la concentration totale d'ions Yb^{3+}).

D'après les équations Eq. I. 2-63 et Eq. I. 2-64 :

$$\text{Eq. I. 2-65 : } \frac{dN_e}{dt} = -\frac{N_e}{\tau} - \frac{XN_e^2}{N_0}$$

On retrouve une partie de l'équation de population Eq. I. 2-29 (ici, l'effet laser n'est pas pris en compte : $I = 0$; et on se place juste après l'excitation : $I_p = 0$).

Trois principaux modèles ont été proposés par E. Montoya *et al.* [22] pour expliquer la variation de X en fonction du taux de dopage en ions ytterbium notée ρ .

☞ Le modèle de distribution aléatoire

Il consiste en un arrangement aléatoire des ions Yb^{3+} dans la matrice. Dans ce cas, X croît linéairement avec ρ jusqu'à sa valeur maximale $X(100)$ à $\rho = 100\%$:

$$\text{Eq. I. 2-66 : } X(\rho) = \rho X(100)$$

☞ Le modèle de paires

Ce modèle consiste en la formation de paires Yb - Yb dans la matrice. Dans ce cas, le comportement de $X(\rho)$ est aussi linéaire mais avec un décalage à l'origine X_0 qui correspond à l'interaction avec le voisinage formant la paire.

$$\text{Eq. I. 2-67 : } X(\rho) = X_0 + \rho(X(100) - X_0)$$

☞ Le modèle d'agrégats

Enfin, ce modèle consiste en la formation de clusters ou d'agrégats de terres rares dans la matrice. Cependant, ce mode de substitution doit entraîner des déformations cristallines et un changement des propriétés optiques. En considérant ce modèle, $X(\rho)$ pour un ion donné est le résultat du remplissage de la matrice cristalline par les ions ytterbium aux positions de substitutions permises.

2.2.4.4. Paramètres expérimentaux

Nous allons expliquer la démarche pour obtenir le coefficient d'interaction coopérative moyenne X expérimentalement, en fonction de l'intensité infrarouge, I_{IR} , et de l'intensité de luminescence coopérative, I_{coop} , mesurées.

L'intensité infrarouge est :

$$\text{Eq. I. 2-68 : } I_{IR} = G_{IR} \frac{N_e}{\tau}$$

D'autre part, l'intensité coopérative est :

$$\text{Eq. I. 2-69 : } I_{coop} = G_{coop} \frac{X(\rho)N_e^2}{2N_0}$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait qu'un photon coopératif est issu de deux ions. Les intensités sont en photons.s⁻¹.cm⁻³ et les facteurs G_{IR} et G_{coop} sont les facteurs géométriques qui rendent compte des fractions spatiales de photons collectés par le système expérimental. ρ est la concentration en ytterbium. Si pour chaque échantillon, les acquisitions se font dans exactement les mêmes conditions, on peut dire que $G_{IR} = G_{coop}$ et en faisant le rapport des équations Eq. I. 2-68 et Eq. I. 2-69, le coefficient d'interaction devient :

Eq. I. 2-70 :

$$X(\rho) = \frac{I_{coop}}{I_{IR}} \frac{2N_0}{N_e \tau}$$

Le rapport $\beta = N_e/N_0$ ne dépend que de l'intensité de pompage, des sections efficaces et du temps de vie de fluorescence du matériau (voir Eq. I. 2-30). Le deuxième facteur de l'Eq. I. 2-70 est donc indépendant de la concentration en Yb³⁺. Soit :

Eq. I. 2-71 :

$$X(\rho) \propto \frac{I_{coop}}{I_{IR}}$$

Cette conclusion nous sera utile dans le §3.1.3.2.

2.3. Un nouveau facteur de mérite prenant en compte la résistance thermique du matériau et la production de chaleur.

La comparaison directe par l'expérience de la résistance de matériaux laser sous forte puissance de pompe est difficile du fait du coût élevé des diodes laser nécessaires. Même en possession de ces diodes, il ne serait pas envisageable de tester systématiquement tous les cristaux connus dopés ytterbium. Il est donc primordial de définir un facteur de mérite de résistance des matériaux.

Dans le paragraphe 2.1.1, nous avons rappelé comment relier la résistance aux chocs thermiques d'un matériau monocristallin aux données simples que sont la conductivité thermique κ et le coefficient d'expansion thermique α . Rappelons l'Eq. I. 2-10 :

$$R_T \propto \frac{\kappa}{\alpha}$$

Cet outil est intéressant du fait de sa simplicité mais nous paraissait incomplet. En effet, ce paramètre rend compte de la résistance d'un matériau pour une certaine production de chaleur mais ne prend pas en compte la production de chaleur elle-même : si deux matériaux ont un coefficient R_T identique celui qui produira le moins de chaleur, c'est-à-dire celui qui aura donc le plus faible défaut quantique, résistera mieux lors de la montée en puissance. La prise en compte de ce paramètre, noté η_Q dans la suite, dans un facteur de mérite en plus des paramètres thermomécaniques est l'objet du calcul suivant inspiré de la méthode de calcul de R_T .

Si ΔT_{max} est la différence de température maximale admise par le cristal, on a d'après l'Eq. I. 2-6 :

Eq. I. 2-72 :

$$\Delta T_{max} \propto R_T \propto \frac{\kappa}{\alpha}$$

Connaissant la première loi de Fourier reliant le flux thermique ϕ au gradient de température :

Eq. I. 2-73 :
$$\phi = -\kappa \nabla T,$$

il est possible de relier ΔT_{\max} au flux de chaleur maximal dans le cristal ϕ_{\max} :

Eq. I. 2-74 :
$$\Delta T_{\max} \propto \frac{\phi_{\max}}{\kappa}$$

D'autre part, en faisant l'approximation que l'ensemble de la charge, ou puissance, thermique produite lors de l'effet laser provient du défaut quantique η_Q , alors ϕ_{\max} est relié à la puissance maximale de pompage admissible par le matériau P_{\max} par :

Eq. I. 2-75 :
$$\phi_{\max} \propto \eta_Q P_{\max}$$

A partir des équations Eq. I. 2-72, Eq. I. 2-74 et Eq. I. 2-75, la puissance maximale de pompage admissible par le matériau est :

Eq. I. 2-76 :
$$P_{\max} \propto R_T \frac{\kappa}{\eta_Q}$$

Par analogie avec R_T , il est possible de définir un paramètre de résistance à la puissance de pompage R_p tel que :

Eq. I. 2-77 :
$$R_p = R_T \frac{\kappa}{\eta_Q} \propto P_{\max}$$

Or, connaissant l'expression de R_T (Eq. I. 2-72), on en déduit l'expression de R_p en fonction de paramètres simples du cristal :

Eq. I. 2-78 :
$$R_p \propto \frac{\kappa^2}{\alpha \eta_Q}$$

Ce paramètre de résistance à la puissance de pompage montre qu'un bon matériau laser pour des applications à hautes puissances doit présenter une très forte conductivité thermique, un faible défaut quantique et une faible expansion thermique. On note cependant que le rôle de la conductivité thermique intervient au carré dans R_p .

2.4. Choix des matériaux et influence de leur morphologie

2.4.1. Orientation du choix de nouvelles matrices

Les paragraphes précédents, §2.1, §2.2 et §2.3, ont posé les bases de notre choix des matrices cristallines. Cependant, plusieurs autres points doivent être pris en compte avant de s'intéresser aux propriétés thermomécaniques et optiques des matériaux.

Tout d'abord, le matériau doit pouvoir accueillir les ions ytterbium Yb^{3+} . Il doit donc posséder des sites cationiques d'une taille sensiblement égale à cet ion : le rayon de Yb^{3+} varie entre 0.9 et 1.0 Å [23] suivant la coordinance. La compatibilité de la charge (3+) doit aussi être vérifiée. Les ions susceptibles d'être remplacés par ce dopant sont donc essentiellement les lanthanides, l'yttrium et, dans une moindre mesure, le scandium. D'autres ions peuvent être substitués comme certains ions alcalins ou alcalino-terreux mais le défaut de charge doit être compensé par des lacunes ou des ions

interstitiels. De plus, comme cela a été rappelé et démontré par l'équation Eq. I. 2-18, la différence de masse entre l'ion substitué et l'ion ytterbium doit être la plus faible possible pour obtenir une bonne conductivité thermique.

Deuxièmement, la matrice doit être transparente dans la gamme de longueurs d'onde qui entourent les bandes d'absorption et d'émission de l'ytterbium (autour de 1000 nm). Ainsi, les ions optiquement actifs dans le visible-proche infrarouge sont à proscrire. En général, les ions de métaux de transition autre que Nd^0 voire Nd^{10} ne peuvent être utilisés. Les lanthanides possibles sont le lutétium, le lanthane et le gadolinium. Les anions doivent aussi permettre cette transparence. Dans la suite, seuls les composés d'oxydes mixtes ont retenu notre attention.

La durabilité chimique des cristaux est à prendre en compte pour une éventuelle application industrielle. Les formes hydratées et hydratables ne seront pas retenues : pas d'ions OH^- , nitrates, sulfates.

Les éléments radioactifs ne seront pas pris en compte pour des questions de sécurité.

Par ailleurs, il est impératif de choisir des matériaux pouvant être élaborés sous forme de monocristaux de bonne qualité optique pour les applications laser. Nous n'avons pas considéré dans ce travail la possibilité de synthétiser des céramiques transparentes.

Pour réaliser des monocristaux, le laboratoire est équipé de différents appareillages :

- Un dispositif de croissance par la méthode Czochralski qui permet de synthétiser des boules cristallines de 2 cm de diamètre et d'une dizaine de centimètres de long. Leur qualité est suffisante pour les applications laser. Il faut cependant que le matériau soit congruent et il est possible d'atteindre des températures de fusion jusqu'à 2000°C. La durée d'une synthèse par cette méthode est de 1 à 2 semaines ;
- Le four à fusion de zone optique qui permet de faire croître des cristaux de petite taille et de qualité cristalline assez pauvre. Cette technique est cependant idéale pour faire des essais de croissance en vue d'applications sur le four Czochralski. La durée de synthèse par cette méthode est de quelques heures ;
- Un système permettant la croissance cristalline à partir d'un flux. Il permet de synthétiser des cristaux non congruents ou ayant une transition de phase entre la température de cristallisation et la température ambiante. La phase basse température ainsi produite est longue et délicate à obtenir et la durée de la croissance est d'environ 1 à 2 mois.

Les mécanismes de fonctionnement de ces différents appareillages sont explicités en annexe 5.

L'ensemble des éléments chimiques pouvant entrer dans la composition de matériaux répondant à l'ensemble de ces contraintes est présenté en Figure I. 2-16.

IA										VIII																															
H	1	IIA										IIIB				IVB	VB	VIB	He	2																					
Li	3	Be	4											B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10																
Na	11	Mg	12	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIIA				IB	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18																	
K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36						
Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54						
Cs	55	Ba	56	La _z	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86						
Fr	87	Ra	88	Ac _{zz}	89	Unq	104	Unp	105	Unh	106	Uns	107	Uno	108	Une																									
																		* Ce										Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
																												58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
																		** Th										Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
																												90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

	Anions utilisables		Cations substituables par Y ³⁺		Cations utilisables
	Cation luminescent utilisé ici		Ions non utilisables		Cations utilisables sous certaines valences

Figure I. 2-16 : classification périodique résumant le choix possible des éléments pour la synthèse de matériaux laser dopés ytterbium.

Une fois ces conditions remplies, les propriétés thermiques et optiques du matériau sont à prendre en compte. Le YAG étant un cristal de référence pour les applications laser hautes puissance, nous l'utiliserons souvent comme matériau de comparaison. Comme l'indique l'Eq. I. 2-78, la conductivité thermique, l'expansion thermique et le défaut quantique sont trois propriétés importantes qui vont rendre compte de la résistance de notre matériau au flux laser.

Les matériaux intéressants doivent être frittés puis élaborés sous forme de petits cristaux par le four à fusion de zone. Ceci permet d'entreprendre les premières mesures directes de conductivité et d'expansion thermiques. Une étude simple des propriétés d'émission et d'absorption de l'ytterbium peut être aussi engagée. Si ces premiers résultats s'avèrent satisfaisants, une croissance à plus grosse échelle et de meilleure qualité par la méthode Czochralski est alors envisagée.

2.4.2. Sources laser existantes

2.4.2.1. Les matériaux commercialisés ou étudiés pour les lasers hautes puissances

Nous allons présenter ici les principaux matériaux destinés aux applications laser de fortes puissances. Le but n'est pas de donner une liste exhaustive mais de présenter des références pour les comparaisons ultérieures.

☞ Le YAG

Comme cela a été mentionné plus haut, le cristal de référence pour des applications sous fort flux laser est le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Il apparaît dans beaucoup de systèmes commerciaux en régime continu ou pulsé. Sa conductivité thermique est l'une des meilleures lorsqu'il est non dopé ($\kappa = 10.7 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [6]) et son coefficient d'expansion thermique linéaire, $\alpha = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2], est assez faible. Pourtant, les capacités thermiques de ce matériau sont surestimées : dopé à 5 % d'ytterbium, sa conductivité thermique chute jusqu'à $5.7 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [§3]. De plus, la bande d'absorption la plus intense se trouve à 942 nm pour une émission laser à 1031 nm. Le défaut quantique associé est de près de 9%. Cela correspond à une charge thermique conséquente.

☞ Les sesquioxydes

Une autre famille a émergé depuis quelques années pour les applications hautes puissances : les sesquioxydes dopés ytterbium (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Lu_2O_3). Ils sont meilleurs conducteurs de chaleur que le YAG (composés non dopés : $\kappa_{Y_2O_3} = 13.6 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\kappa_{Sc_2O_3} = 16.5 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\kappa_{Lu_2O_3} = 12.5 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [24] ; composés dopés : $\kappa_{2.7\%Yb:Y_2O_3} = 7.7 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\kappa_{2.8\%Yb:Sc_2O_3} = 6.6 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\kappa_{2.7\%Yb:Lu_2O_3} = 11 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [25]) mais leur température de fusion très élevée (2400°C) les rend difficiles à synthétiser. Une équipe [26,27] a réussi à obtenir des monocristaux par la méthode Czochralski (avec un creuset de rhénium). Cette synthèse reste difficile et particulièrement coûteuse à cause du creuset utilisé.

Une voie plus prometteuse mais encore à l'étude est la synthèse de céramiques transparentes. Ce procédé consiste en la densification maximale d'une céramique polycristalline jusqu'à ce qu'elle devienne transparente. A l'heure actuelle, la transparence n'est envisageable qu'avec des matrices de système cristallin cubique car il faut une isotropie d'indice de réfraction. Ainsi, la lumière qui passe d'un grain à l'autre de la céramique se propage en ligne droite et n'est pas diffusée. Cette technique est bien maîtrisée sur le YAG [24]. Dans le cas des sesquioxydes, l'obtention de céramiques de très bonne qualité optique est plus difficile mais certains échantillons ont été obtenus et leurs propriétés optiques testées [28,29]. Les résultats sont encourageants, mais des progrès sur la qualité sont nécessaires pour augmenter l'efficacité laser.

Un autre avantage des céramiques transparentes est une propagation des fractures dans la céramique plus difficile que dans les cristaux. Les joints de grain en bloquent, en effet, la propagation. En conséquence, la relation de proportionnalité empirique montrée en Figure I. 2-1 n'est plus valable. Le coefficient de ténacité K_c est exalté et les paramètres de résistance à la fracture R_T et R_P aussi.

2.4.2.2. Influence de la morphologie sur la résistance au flux des lasers solides

Dans les facteurs de mérite concernant la résistance aux contraintes thermiques R_T et laser R_P des paragraphes 2.1.1 et 2.3, les critères morphologiques n'apparaissent pas. Ces facteurs de mérite permettent des comparaisons entre matériaux mais à morphologie identique pour se concentrer

uniquement sur leurs propriétés intrinsèques. Cependant, il est possible de jouer sur la forme des matériaux pour gagner en résistance : un échantillon volumineux par rapport à la zone pompée évacuera difficilement la puissance thermique. La différence de température entre le cœur et le bord du cristal est alors importante et la contrainte interne forte. Voici quelques exemples de géométries permettant de diminuer cette contrainte.

☞ Les disques fins ou « thin discs »

Une première manière de limiter les problèmes thermiques est de diminuer l'épaisseur du cristal laser pour favoriser son refroidissement. Ceci est d'autant plus réalisable que le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} est très simple. La concentration en ion ytterbium peut alors être très importante sans pour autant avoir des phénomènes parasites de relaxation croisée, par exemple, comme dans le cas du néodyme. L'absorption du cristal est alors augmentée et de fines couches cristallines peuvent absorber une quantité non négligeable de la puissance de pompage. Cependant, un *thin disc* a pour épaisseur une fraction de mm (environ 300 μm) et la pompe doit quand même passer plusieurs fois à travers le cristal pour optimiser l'absorption. Par exemple, seize passages sont nécessaires pour avoir une efficacité optique raisonnable dans la configuration décrite en référence [30]. Ces fines couches sont découpées à partir d'un cristal massif puis polies, ou bien elles peuvent être directement fabriquées par épitaxie sur un cristal substrat. En fonctionnement laser, le support sur lequel ces disques sont fixés est thermostaté et absorbe la chaleur produite. Le transfert est favorisé par la faible épaisseur des disques et la température au cœur du cristal est peu élevée. Néanmoins, ces systèmes sont sensibles aux manipulations à cause de leur faible épaisseur. En outre, les cavités sont complexes pour augmenter les passages de la pompe à travers le cristal. Cela représente le principal handicap de ces systèmes qui sont cependant déjà commercialisés.

☞ Les fibres

Une deuxième manière de faciliter le transfert de chaleur est non pas de jouer sur l'épaisseur dans le sens du trajet optique mais de la diminuer dans le sens transversal pour obtenir des fibres laser. Les fibres sont en général faites de matériaux vitreux qui sont facilement malléables pour étirer des fibres de quelques dizaines ou centaines de microns de diamètre sur de grandes longueurs. Ces fibres sont en général faiblement dopées et la production de chaleur par unité de longueur est diminuée d'autant. Les fibres sont donc de bons candidats pour les lasers de puissance : des systèmes de plusieurs kilowatts ont été démontrés [31].

Enfin, citons des travaux récents sur des fibres cristallines (YAG, LiNbO_3 , Al_2O_3) de forme de sections variées et de diamètre de 100 μm à plusieurs mm.

☞ Les assemblages de cristaux

Pour augmenter la dissipation de la charge thermique, le cristal laser est souvent entouré d'un bloc de cuivre thermostaté : la température au sein du cristal est ainsi réduite. Pour la diminuer davantage, un matériau conducteur de chaleur peut être collé sur les faces d'entrée et de sortie du cristal. Il faut naturellement qu'il soit transparent aux longueurs d'ondes de pompage et laser. Cette technique d'assemblage est l'objet de la deuxième partie de ce travail et y sera plus précisément traitée.

Comparés aux systèmes précédents, les lasers solides « massifs » dissipent plus difficilement la chaleur. Cependant, plusieurs avantages sont à prendre en compte : une synthèse plus aisée, la simplicité de la cavité laser et surtout la qualité de faisceau. Par ailleurs, des matériaux massifs performants pourraient être également synthétisés sous forme de disques fins ou de fibres cristallines pour augmenter encore leur tenue au flux.

3. Croissance et étude de nouveaux matériaux dopés ytterbium

Le chapitre 1 a posé les bases concernant les axes de recherche de nouveaux matériaux dopés ytterbium pour en faire des sources laser de fortes puissances. Plusieurs composés ont été synthétisés et testés lors de cette thèse. Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus pour les composés étudiés qui présentent le plus d'intérêt. La croissance sera décrite puis les mesures des propriétés thermiques et spectroscopiques. Enfin, dans les cas où la qualité cristalline le permet, les résultats lasers seront présentés.

3.1. Le CaGdAlO₄ ou CALGO [32]

Ce matériau appartient à une famille dont la formule est de type ABCO₄ avec A = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ ; B = ions de terre rare ; et C = Al³⁺, Ga³⁺. Peu de données sur les propriétés thermiques de ces matériaux sont présentes dans la littérature. Dans [33], A. Pajaczkowska *et al.* ont proposé une valeur mesurée de la conductivité thermique de 7.1 W.m⁻¹.K⁻¹ pour un cristal de SrLaAlO₄. Cependant, il est assez difficile de mettre une quantité supérieure à quelques pourcents d'ions Yb³⁺ à la place des ions La³⁺ à cause de la différence importante entre leurs rayons ioniques ($r[\text{La}^{3+}] = 1.22 \text{ \AA}$ et $r[\text{Yb}^{3+}] = 1.04 \text{ \AA}$ en coordinance 9 [23]). Donc, nous avons préféré étudier un matériau à base de gadolinium. En utilisant du gadolinium à la place du lanthane, il fallait remplacer le strontium par le calcium pour avoir la bonne phase et pour que le matériau soit congruent. Le matériau que nous avons étudié est donc le CaGdAlO₄ appelé CALGO. A notre connaissance, ce matériau n'a encore jamais été dopé avec de l'ytterbium. Les dopages existants sont : à l'erbium [34,35], au néodyme [36], au titane [37]. Un composé voisin, le CaYAlO₄ a été dopé au thulium [38,39] et co-dopé ytterbium – erbium – cérium [40]. Ce dernier composé apparaissait pourtant moins intéressant que le CALGO car d'après l'Eq. I. 2-18, la conductivité thermique y est plus sensible au taux de dopage du fait de la différence de masse plus importante entre Y et Yb qu'entre Gd et Yb.

3.1.1. Croissance cristalline

La fusion de ce composé est congruente et son point de fusion est d'environ 1700°C. Il est donc possible de l'élaborer par fusion de zone ou par la méthode Czochralski (voir annexe 5). Après des essais de croissance par la méthode de fusion de zone, la synthèse est apparue assez simple. Des cristaux de qualité laser ont pu être envisagés.

Pour cela, les poudres des différents oxydes simples (Yb₂O₃, CaCO₃, Gd₂O₃, Al₂O₃) sont mélangées en quantités stoechiométriques selon l'Eq. I. 3-1, en supposant que l'ytterbium substitue uniquement le gadolinium, puis pressées avant d'être frittées selon le programme de la Figure I. 3-1 pour que se produise la réaction à l'état solide. Le dopage utilisé est de 2 % en ions Yb³⁺ par rapport aux ions Gadolinium du composé non dopé. Ce taux de substitution correspond à une quantité volumique de 2.50×10^{20} ions.cm⁻³.

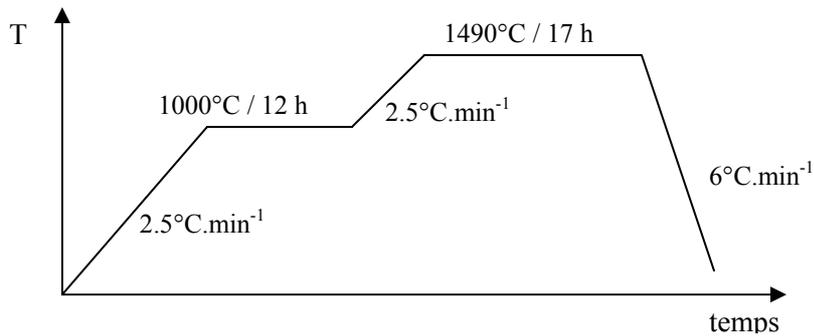
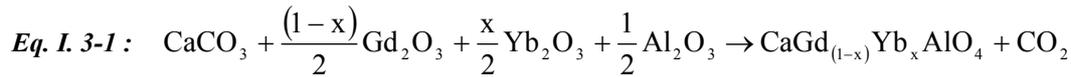


Figure I. 3-1 : programme de réaction à l'état solide de la céramique de CaGdAlO₄ : 2 % Yb.

Le palier à 1000°C permet la réaction des carbonates et la libération de CO₂ progressive pour ne pas détruire la céramique. A la sortie du four, cette céramique possède une couleur brun-clair en surface. Ensuite, elle est placée dans le four Czochralski (annexe 5) pour obtenir un monocristal. Les conditions de tirages sont présentées dans le Tableau I. 3-1.

Tableau I. 3-1 : conditions de tirage Czochralski du CaGdAlO₄ : 2 % Yb.

Température de fusion	~1700°C
Atmosphère	Azote
Vitesse de tirage	1 mm.h ⁻¹
Vitesse de rotation	30 tours.min ⁻¹
Amorçage	Tige en iridium

Un seul essai sans germe a permis d'obtenir un magnifique monocristal. Cependant, la couleur brun-clair obtenue n'est pas celle attendue pour une matrice d'oxydes dopée à l'ytterbium qui doit être normalement incolore. Ce phénomène avait déjà été observé dans d'autres matrices (par exemple dans YAlO₃ [41,42]) et un recuit réducteur permet de faire disparaître cette coloration attribuée à des défauts. Après un recuit de 40 h à 1000°C sous flux dynamique d'argon/10 % d'H₂, le cristal retrouve un aspect incolore dont la photographie est présentée en Figure I. 3-2.

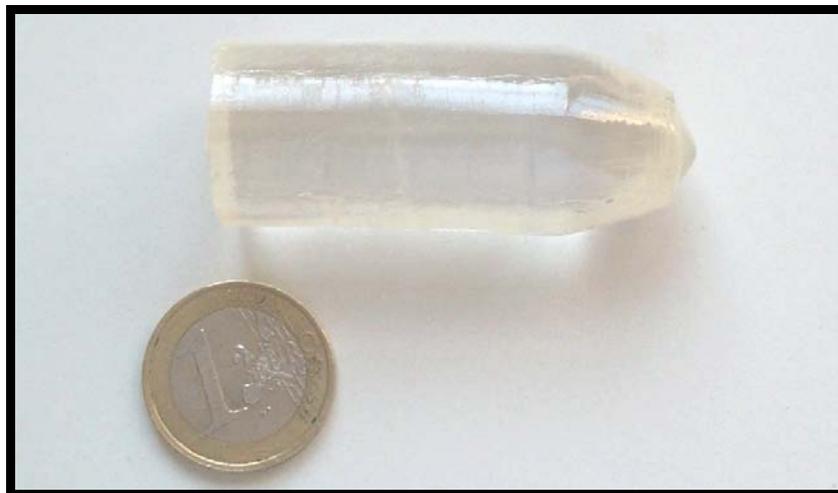


Figure I. 3-2 : monocristal de CALGO : 2 % Yb obtenu par la méthode Czochralski suivie d'un recuit réducteur. La « tête » du cristal a été coupée et n'apparaît pas sur cette image.

Hormis les défauts colorés, le cristal ne comporte aucune fracture, inclusion ou autre centre diffusant. Le diagramme de diffraction de ce cristal présenté en Figure I. 3-4 ne présente aucune phase parasite. A partir de cette boule, plusieurs échantillons ont été extraits, orientés et polis pour les différentes mesures envisagées par la suite (Figure I. 3-3).

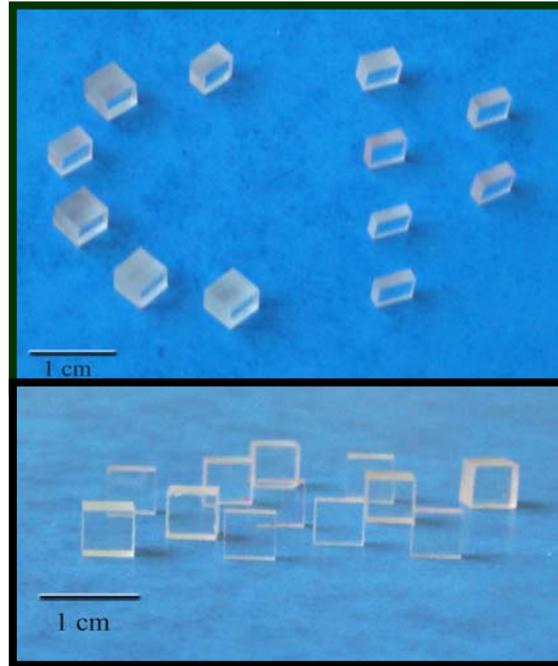


Figure I. 3-3 : échantillons orientés et polis pour les mesures thermiques, optiques et laser.

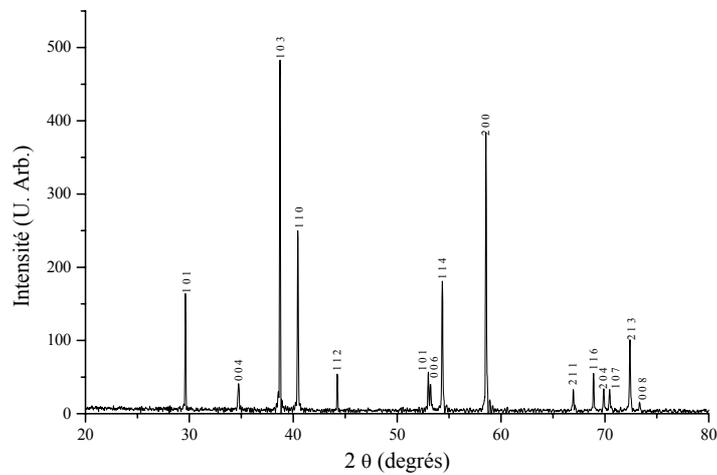
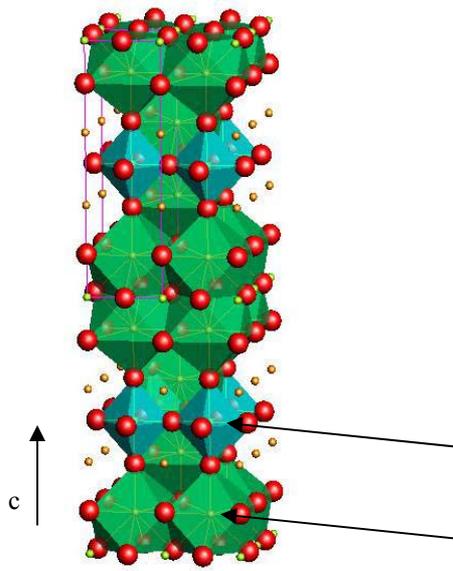


Figure I. 3-4 : diagramme de diffraction des RX du cristal de $\text{CaGdAlO}_4 : 2\% \text{ Yb}$ obtenu par Czochralski. ($\lambda[\text{K}\alpha \text{ Co}] = 1.78897 \text{ \AA}$)

Les caractéristiques structurales sont regroupées dans le Tableau I. 3-2 et la Figure I. 3-5. Il apparaît que l'ytterbium n'a qu'un seul site d'accueil de symétrie C_{4v} mais que ce site est le même pour les ions calcium et gadolinium. Compte tenu de l'assez faible différence de taille entre Ca^{2+} et Gd^{3+} en coordinence 9 (1.18 et 1.11 Å respectivement [23]), une distribution désordonnée entre ces ions est envisageable, comme le prétendent A. A. Lagatskii *et al.* [36]. Par conséquent, des environnements différents du site de l'ytterbium sont à prévoir.

Tableau I. 3-2 : résumé des données structurales du CALGO



CaGdAlO ₄	
Groupe d'espace	I4/mmm
Système cristallin	Quadratique
	Uniaxe
a	3.66 Å
c	12.01 Å
Volume de maille	161.15 Å ³
Z	2
Masse molaire	288.31 g.mol ⁻¹
Masse volumique	5.94 g.cm ⁻³
Site d'insertion de Yb ³⁺	Gd ³⁺ /Ca ²⁺
	Sym. C _{4v}

Site de Al^{III}
(Octaédrique)

Site de Gd^{III}/Ca^{II}
(Coord. 9)

Figure I. 3-5 : représentation schématique de 8 mailles de CALGO.

3.1.2. Etudes thermiques

Dans l'article [33], A. Pajaczkowska *et al.* ont proposé une valeur de conductivité thermique de 7.1 W.m⁻¹.K⁻¹ dans un cristal de SrLaAlO₄. Cette valeur est intéressante comparée à celle du YAG :5 % Yb (Tableau I. 4-1) qui n'est que de 5.7 W.m⁻¹.K⁻¹. Cependant, SrLaAlO₄ n'était pas très favorable car il est assez difficile de substituer du lanthane par de l'ytterbium à cause de l'importante différence entre leur rayons ioniques (1.22 Å et 1.04 Å respectivement en coordinance 9 [23]). La substitution du gadolinium (1.11 Å [23]) par l'ytterbium est plus facile et de forts taux de dopage peuvent être envisagés.

Comme le Tableau I. 3-2 l'indique, le composé CaGdAlO₄ est quadratique. C'est-à-dire qu'il comporte deux directions inéquivalentes pour ses propriétés physiques.

Avant d'exploiter les mesures de photothermie, nous avons mesuré la chaleur spécifique. Une valeur de 420 J.Kg⁻¹.K⁻¹ a été obtenue par la méthode de mesure DSC présentée en annexe 2.

A partir de cette valeur, la conductivité thermique dans les deux directions principales a été déterminée sur le composé dopé à 2 at.% (par rapport à Gd³⁺) : 6.9 W.m⁻¹.K⁻¹ et 6.3 W.m⁻¹.K⁻¹ selon l'axe a et l'axe c (= axe optique) respectivement. Ces valeurs sont assez élevées comparées à celle du YAG :5 % Yb. Néanmoins, elles sont très différentes de la valeur prédite par l'Eq. I. 2-16 qui est de 11.4 W.m⁻¹.K⁻¹. La présence d'ions Yb³⁺ dans la structure n'explique pas à elle seule cette différence car, en supposant une valeur de 11.4 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le CALGO non dopé, l'Eq. I. 2-18 prédit une valeur quasiment inchangée pour un taux de dopage de 2 %. Nous avons cependant indiqué au début de ce manuscrit que la valeur prédite par l'Eq. I. 2-16 était assez approximative et ne donne qu'une tendance pour les nouveaux matériaux.

Les mesures des paramètres de maille du $\text{CaGdAlO}_4 : 2\% \text{ Yb}$ ont été effectuées par diffraction des rayons X à différentes températures entre 20°C et 1100°C . La Figure I. 3-6 reporte ces valeurs. A partir des droites obtenues, les coefficients de dilatation sont de 10.1×10^{-6} et $16.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ suivant les axes a et c respectivement (voir annexe 1).

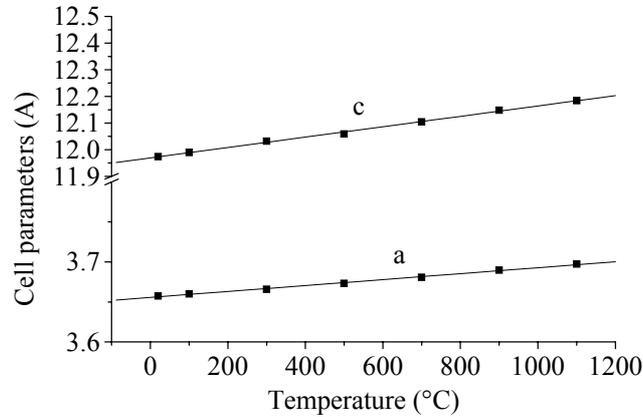


Figure I. 3-6 : évolution des paramètres de maille du CaGdAlO_4 en fonction de la température obtenus par diffraction des rayons X ; $\alpha_a = 10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_c = 16.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3.1.3. Etudes spectroscopiques

3.1.3.1. Etude à température ambiante

Le CALGO possède une symétrie cylindrique (uniaxe) qui régit ses propriétés spectroscopiques. On parlera d'orientation π lorsque le champ électrique de la lumière est parallèle à l'axe optique (axe c) et d'orientation σ lorsque ce champ électrique lui est perpendiculaire.

En ce qui concerne le temps de vie de l'état excité de Yb^{3+} , des valeurs dispersées peuvent être obtenues à cause du phénomène de réabsorption bien connu pour l'ion ytterbium si aucune précaution n'est prise. Dans ce travail, la mesure a été réalisée sur une partie de monocristal réduite en poudre collée en film très mince sur une lame de verre pour diminuer au maximum le trajet des photons émis dans la matrice et ainsi diminuer la probabilité qu'ils soient réabsorbés par un autre ion. La valeur mesurée de cette façon est 0.42 ms.

L'indice de réfraction n'a pas été mesuré lors de ce travail mais A. A. Lagatskii *et al.* [36] ont mentionnés une valeur pour cet indice de 1.85. La biréfringence n'est toutefois pas précisée.

La Figure I. 3-7 présente les sections efficaces de gain de $\text{CaGdAlO}_4 : \text{Yb}$ dans les configurations σ et π . La section efficace d'absorption de ce matériau est maximale pour $\lambda = 979 \text{ nm}$ en polarisation π ($\sigma_{\text{abs}} = 2.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) : ce sera la configuration de pompage pour les tests laser. Cette valeur est l'une des plus fortes pour les composés dopés ytterbium mises à part certaines apatites et oxyapatites. C'est un avantage car le taux de dopage n'a pas besoin d'être conséquent pour absorber une forte proportion de la puissance de pompage. En conséquence, la valeur de la conductivité thermique en est moins altérée (Eq. I. 2-18).

L'émission est quant à elle très large en configuration σ . La section efficace de gain qui en découle est aussi très large et plate quelque soit la valeur de l'inversion β . C'est dans cette configuration qu'elle est la plus forte. Donc, l'émission laser aura lieu préférentiellement en polarisation σ . L'absorption, et la réabsorption, est très faible au delà de 1000 nm, ce qui doit se traduire par de faibles seuils laser. Le gain maximal est à environ 1050 nm. L'émission laser est donc attendue à cette longueur d'onde. Cependant, le gain étant très plat sur une plage de 1075 nm à 990 nm, des oscillations laser peuvent être envisagées à de très basses longueurs d'ondes permettant de réduire d'autant le défaut quantique.

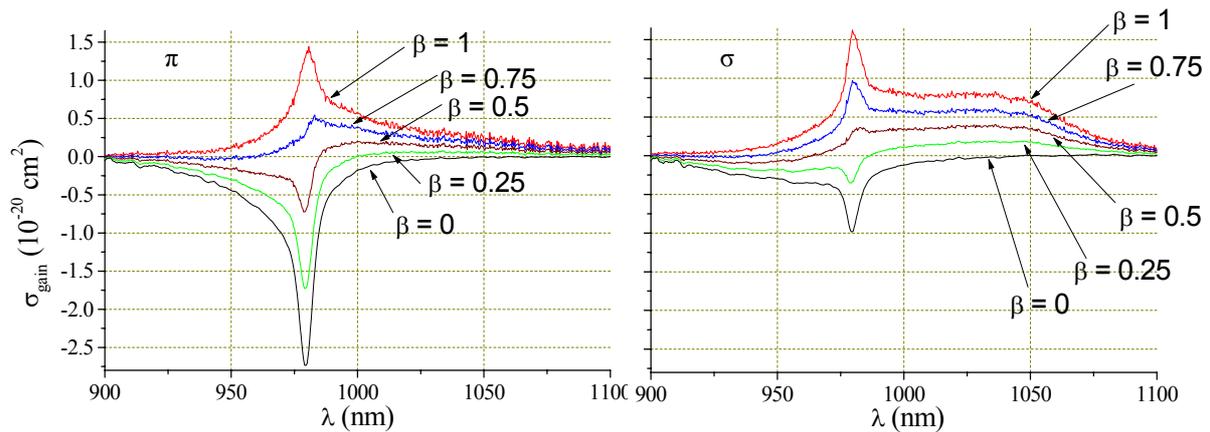


Figure I. 3-7 : sections efficaces de gain en configuration π et σ du $\text{CaGdAlO}_4:2\% \text{ Yb}$. β est le taux d'inversion de population ($\sigma_g = \beta\sigma_{em} - (1-\beta)\sigma_{abs}$). Pour $\beta = 1$ et $\beta = 0$, on a respectivement la section efficace d'émission et (l'opposée de) la section efficace d'absorption.

3.1.3.2. Etude de l'origine du plateau dans le spectre d'émission

La Figure I. 3-7 montre un « plateau » sur le spectre d'émission de 990 nm à 1050 nm en polarisation σ qui conduit à un gain très plat dans cette gamme de longueurs d'onde. Cette propriété du $\text{Yb}:\text{CaGdAlO}_4$ est très importante car elle va permettre les excellentes performances explicitées dans les paragraphes suivants (§3.1.4 et §3.1.5). Ce caractère inhabituel a suscité notre curiosité. Dans ce qui suit, nous présenterons différents résultats de spectroscopie pour essayer de comprendre l'origine de ce plateau.

☞ Emission par excitation sélective à 10 K

Les spectres d'émission de la Figure I. 3-8 sont effectués en scannant la raie 0-0' d'absorption avec le laser d'excitation variant entre 978 nm et 983 nm sur un $\text{CaGdAlO}_4:0.1\% \text{ Yb}$. Avec un pas de 0.5 nm pour l'excitation, un décalage progressif des bandes d'émission est observé. Cependant, il est possible de reconnaître deux formes de spectres distinctes. La première est observable pour des excitations en dessous de 980 nm avec une bande très large autour de 1020 – 1030 nm. Pour une excitation au-delà de 980 nm, une autre forme se dessine avec une large bande à 1040 – 1050 nm et une plus fine à 995 nm.

Ces résultats montrent l'existence de deux familles d'environnements pour l'ytterbium avec, dans chaque famille, un élargissement important. Pour quantifier celui-ci, des spectres d'excitation sélective doivent être entrepris.

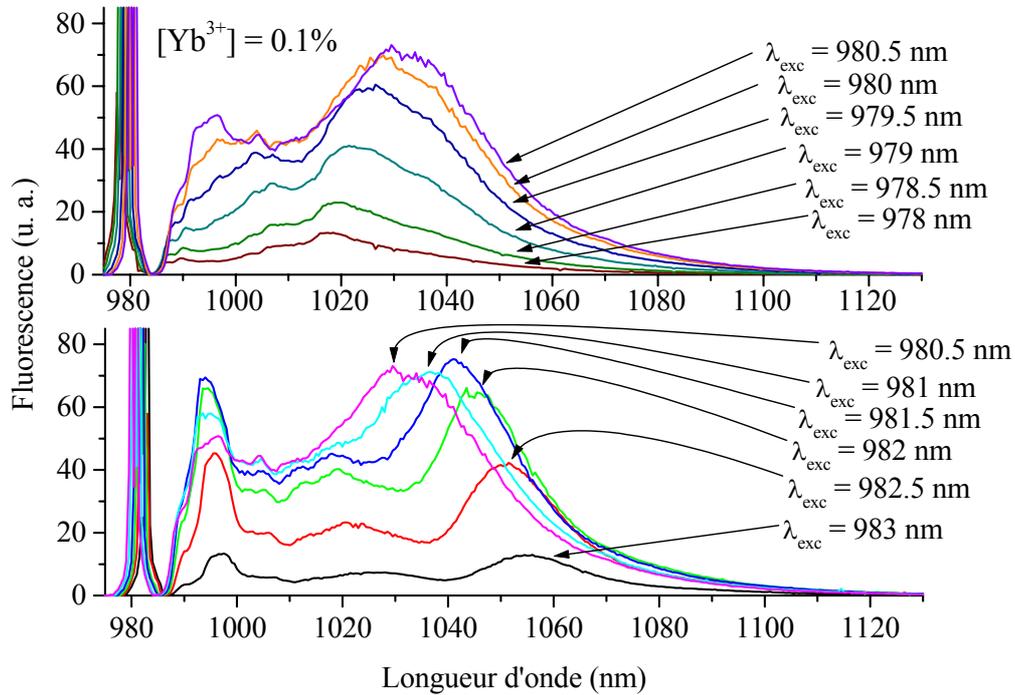


Figure I. 3-8 : spectres d'émission par excitation sélective dans la raie 0-0' pour un CALGO :0.1 % Yb. Les longueurs d'onde d'excitation (saphir :Ti) sont indiquées pour chaque spectre. Le spectre avec l'excitation à 980.5 nm est reporté sur les deux graphiques.

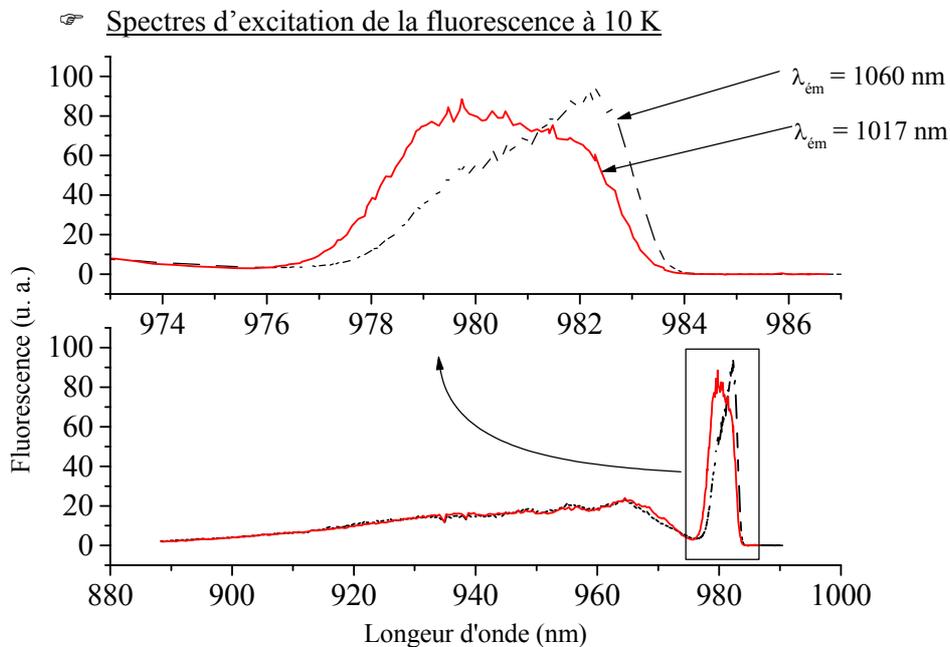


Figure I. 3-9 : spectres d'excitation de la fluorescence dans un CALGO :2 % Yb en observant l'émission à 1017 nm et 1060 nm.

La Figure I. 3-9 représente les spectres d'excitation de la fluorescence du composé CALGO :2 % Yb. Que les spectres soient enregistrés sur l'émission à 1017 nm (bande principale de

l'une des familles d'environnements) ou à 1060 nm (bande principale d'émission de l'autre famille) les parties des spectres à haute énergie ($\lambda < 975$ nm) sont confondues. En revanche, dans la bande située à 980 nm, on retrouve deux types d'absorptions légèrement différentes, ce qui était déjà observé dans les spectres de la Figure I. 3-8 et qui contribuent à la largeur inhomogène.

Cependant, pour ce matériau, cette approche n'est pas assez sélective. En effet, les émissions à 1017 ou 1060 nm correspondent à une superposition des émissions des deux familles. Pour gagner en sélectivité, nous avons donc effectué des mesures sur la luminescence coopérative de l'ytterbium. De plus, dans la luminescence coopérative, les phénomènes parasites de réabsorption sont inexistantes.

L'intensité des phénomènes coopératifs varie comme la concentration en ions Yb^{3+} au carré. Pour augmenter la qualité des spectres – augmenter le rapport signal sur bruit – l'utilisation des composés les plus dopés est préférable. Or, il faut vérifier que l'augmentation de cette concentration ne modifie pas l'allure des spectres.

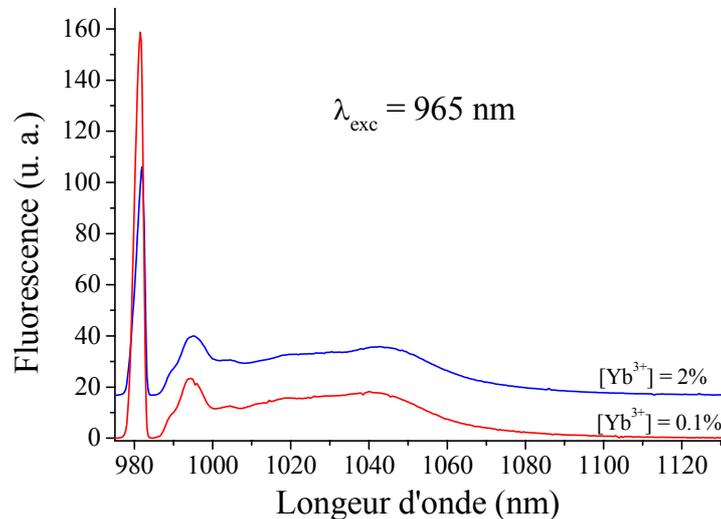


Figure I. 3-10 : spectres d'émission du CALGO dopé à 0.1 % Yb et à 2 % Yb en excitant plus haut en énergie ($\lambda_{exc} = 965$ nm)

Les spectres d'émission de la Figure I. 3-10, correspondant à une excitation à 965 nm pour des cristaux de différentes concentrations, montrent que, jusqu'à deux pourcents, la concentration en ions ytterbium n'a pas ou peu d'influence sur l'allure de ces spectres. Les résultats sont donc transposables de CALGO :2 % Yb à CALGO :0.1 % Yb pour réaliser les analyses de luminescence coopérative. Rappelons qu'une plus forte concentration permet une plus forte émission dans le cadre du processus à deux photons.

☞ Luminescence coopérative à 10K

Les spectres d'émission de la Figure I. 3-11a correspondent à l'émission coopérative dans le bleu-vert, sous excitation infrarouge des ions Yb^{3+} . En excitant à 965 nm, la forme globale du spectre de l'ytterbium correspondant à la convolution du spectre infrarouge apparaît. Des transitions optiques liées à des impuretés d'erbium (540-550 nm) et de thulium (480 nm) sont aussi présentes sur les

spectres. D'autre part, en excitant des sites différents, à 977 nm puis à 982 nm, on note peu de différence dans la Figure I. 3-11a sauf au niveau de la raie 00-0'0' où deux pics d'émission distincts apparaissent à 489.7 nm et à 491 nm en excitant à 977 nm et 982 nm respectivement.

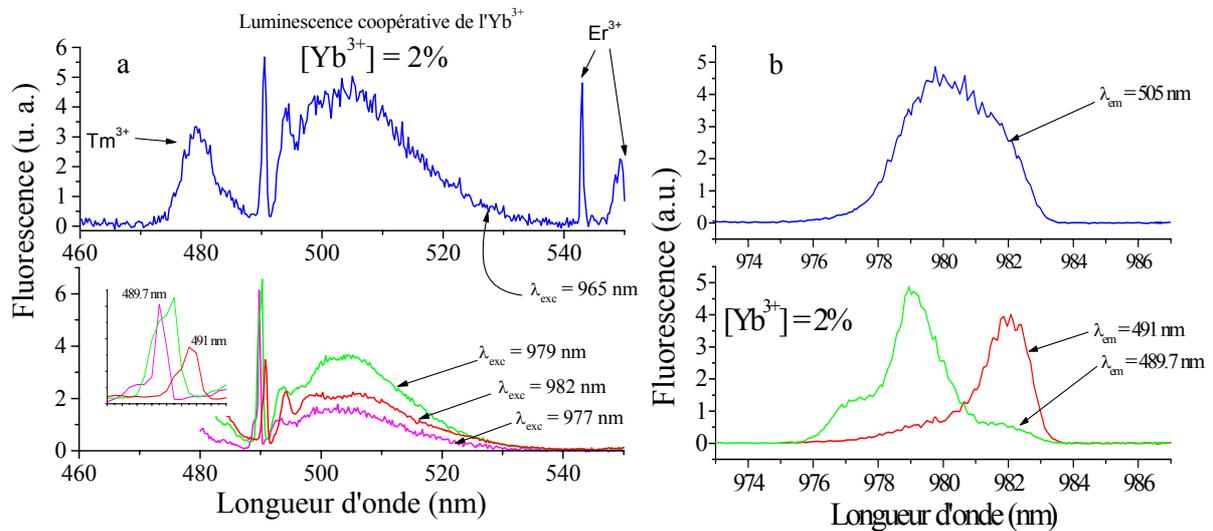


Figure I. 3-11 : a) spectres de luminescence coopérative de l'ytterbium dans un CALGO :2 % Yb pour différentes longueurs d'onde d'excitation. b) spectres d'excitation de la fluorescence dans un CALGO :2 % Yb. Les longueurs d'onde d'émission observées sont indiquées.

Sur la Figure I. 3-11b qui présente les spectres d'excitation de la fluorescence coopérative, il est possible de déterminer les largeurs de bandes à 980 nm car la raie du laser ne vient pas perturber le spectre à la différence de ceux de la Figure I. 3-8.

En caractérisant l'émission à 505 nm, une absorption globale autour de 980 nm apparaît de largeur 8 nm. Ensuite, pour identifier l'inhomogénéité dans chacune des deux familles, les spectres d'excitation sont réalisés en enregistrant l'émission à 491 nm d'une part et 489.7 d'autre part (voir Figure I. 3-11a en bas). Les largeurs sont d'environ 3 nm alors que pour un cristal monosite, KYW (KY(WO₄)₂) de bonne pureté, la largeur a été estimée à 0.5 nm

☞ Etude du temps de vie en fonction de la température et de la concentration

Les mesures du temps de vie de l'état excité de l'ytterbium dans le CALGO en fonction de la température et de la concentration sont reportées dans le Tableau I. 3-3. Quelle que que soit la température, la hausse de la concentration contribue à l'augmentation du temps de vie. En effet, les expériences ont été réalisées sur un monocristal. Même en prenant la précaution d'exciter les ions à l'extrême bord du cristal, les effet de réabsorption ne sont pas totalement éliminés. Ce qui explique l'allongement du temps de vie.

Tableau I. 3-3 : temps de vie de l'état excité de l'ytterbium dans le CALGO mesurés en fonction de la température et de la concentration.

Taux d'Yb ³⁺	Temps de vie mesuré de l'état excité de l'ion Yb ³⁺ en ms			
	10 K	100 K	200 K	300 K
0.1 %	0.61	0.57	0.50	0.45
0.5 %	0.63	0.60	0.54	0.51
1 %	0.66	0.63	0.57	0.55
2 %	0.73	0.70	0.68	0.67

Par contre, plus la température augmente et plus ce temps de vie diminue. Cet effet est dû principalement à l'activation thermique des transferts ytterbium-ytterbium et ytterbium-défaut.

D'autre part, le temps de vie de 0.45 ms obtenu à 300 K sur un échantillon à 0.1 %, où la réabsorption est donc supposée négligeable, est similaire à celle obtenue précédemment sur poudre sur un échantillon à 2 %. Cette valeur obtenue sur poudre est donc validée.

☞ Etude de la répartition des ions ytterbium dans la matrice

Pour évaluer la répartition des ions ytterbium dans la matrice cristalline, le coefficient d'interaction coopérative moyenne a été étudié. Pour cela, sachant que ce coefficient noté X dans l'Eq. I. 2-71 est proportionnel au rapport entre l'intensité de lumière coopérative et l'intensité infrarouge, ce rapport a été mesuré pour différentes concentrations en ions ytterbium : 0.1 % ; 0.5 % ; 1 % et 2 %. Les résultats sont présentés sur la Figure I. 3-12.

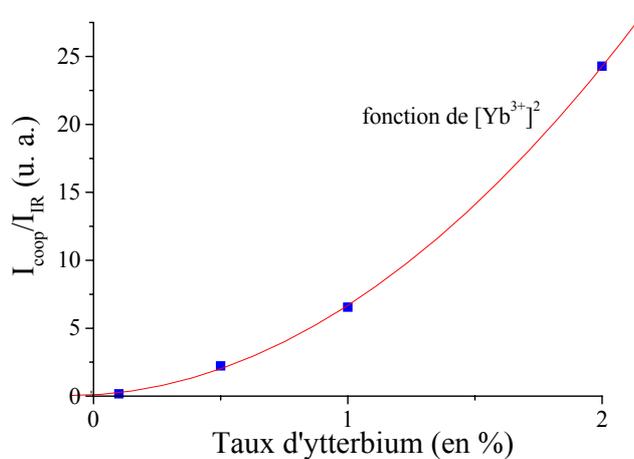


Figure I. 3-12 : évolution du rapport entre l'intensité de luminescence coopérative et l'intensité de luminescence IR en fonction du taux d'ytterbium.

L'allure du rapport $I_{\text{coop}}/I_{\text{IR}}$, c'est-à-dire l'allure du coefficient d'interaction coopérative moyenne X, en fonction de la concentration en Yb³⁺ est quadratique. La distribution de ces ions n'est donc ni aléatoire (droite qui passe par l'origine, Eq. I. 2-66) ni selon un modèle de paires (droite ne passant pas par l'origine, Eq. I. 2-67). Par contre un modèle d'agrégats peut conduire à ce résultat. Etudions cette hypothèse.

Si, pour une concentration moyenne N_0 en ions ytterbium dans la matrice, N_c représente le nombre moyen d'ions d'un agrégat et f représente la fraction des ions Yb^{3+} contenus dans les agrégats, alors :

$$Eq. I. 3-2 : \quad X(N_0) = \frac{\{(1-f)N_0K\}_{(ions\ libres)} + \left\{f N_0 \left(\sum_{N_c} K \right)\right\}_{(ions\ des\ agrégats)}}{N_0}$$

Le premier terme correspond aux interactions entre les ions libres (en dehors des agrégats). Le deuxième terme correspond aux interactions entre les ions dans un agrégat. Les paires n'ont pas été prises en compte dans l'Eq. I. 3-2 car sur la Figure I. 3-12, la courbe de tendance passe par zéro (contrairement à ce qui est attendu d'après l'Eq. I. 2-67). Le tout est divisé par N_0 car X est un coefficient moyen.

L'Eq. I. 3-2 peut être simplifiée en :

$$Eq. I. 3-3 : \quad X(N_0) = \{(1-f)K\}_{(ions\ libres)} + \left\{f \left(\sum_{N_c} K \right)\right\}_{(ions\ des\ agrégats)}$$

Pour de faibles concentrations (N_0 petit), on peut supposer que :

$$Eq. I. 3-4 : \quad \{N_0 \ll \text{nb de sites}\} \Rightarrow \begin{cases} \{f \propto N_0\} \\ \{N_c \propto N_0\} \\ \left\{ \sum_{N_c} K \propto N_c \right\} \end{cases}$$

En effet, pour de très faibles concentrations, c'est-à-dire de petits agrégats, il est vraisemblable de penser que les coefficients K d'interaction d'un ion au sein d'un cluster avec les ions de son entourage sont quasiment tous égaux, les distances étant toutes à peu près égales (troisième condition de l'Eq. I. 3-4). Les conditions de l'Eq. I. 3-4 signifient que le deuxième terme de l'Eq. I. 3-3 peut s'écrire :

$$Eq. I. 3-5 : \quad f \left(\sum_{N_c} K \right) \propto N_0^2$$

Dans l'Eq. I. 3-3, le coefficient K d'interaction des ions libres avec leurs voisins est très faible car, à faible concentration, les distances moyennes interioniques sont très grandes. Par conséquent :

$$Eq. I. 3-6 : \quad \boxed{X(N_0) \propto N_0^2}$$

La Figure I. 3-12 présentant une dépendance quadratique de $X([Yb^{3+}])$ est donc expliquée par une distribution partielle des ions ytterbium sous forme d'agrégats dans la matrice cristalline de $CaGdAlO_4$. Ce sont les agrégats qui participent majoritairement à l'émission coopérative mais bien entendu, à ces faibles concentrations, une partie non négligeable des ions activateurs reste distribuée aléatoirement au sein de la matrice cristalline. Dans la mesure où X ne peut pas être déterminé de façon absolue, nous ne pouvons pas évaluer f .

☞ Conclusion sur les études spectroscopiques

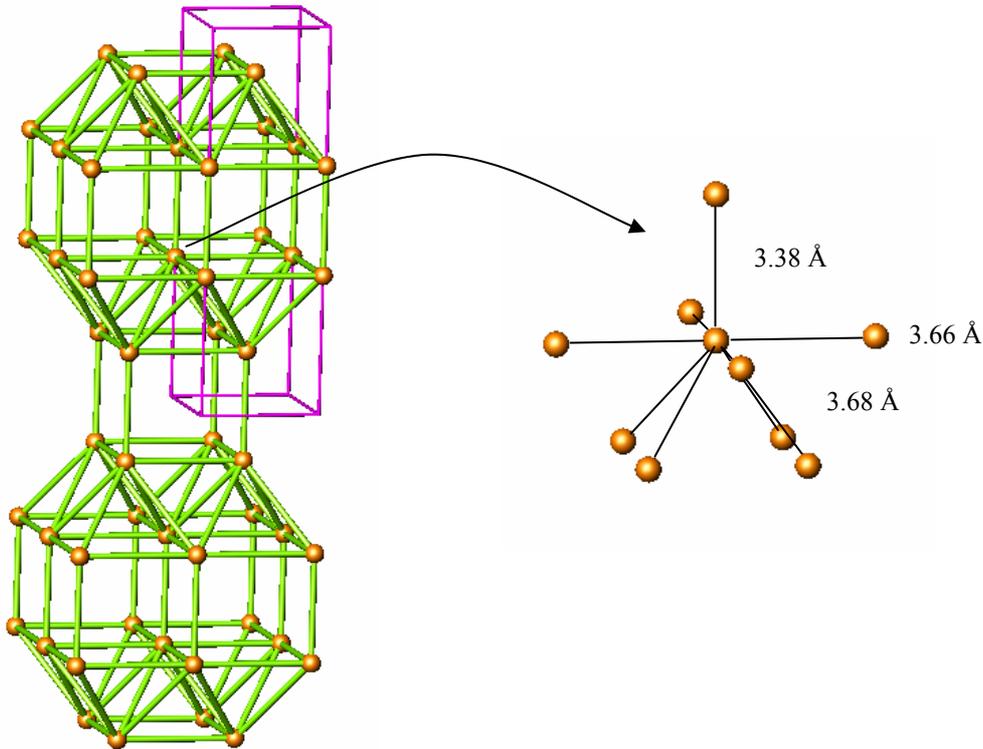


Figure I. 3-13 : réseau des sites de gros cations Ca^{2+} et Gd^{3+} au sein de la structure cristalline et isolement d'un de ces sites avec les distances entre les cations

A partir des résultats précédents, l'origine de l'émission large et plate peut être avancée. En effet, deux familles d'environnement sont ressorties. Dans chaque famille, une forte inhomogénéité est aussi à prendre en compte.

La Figure I. 3-13 montre le réseau de gros cations Ca^{2+} et Gd^{3+} dans la matrice cristalline de CALGO. Ces ions se partagent ce même site. Un ion Yb^{3+} situé dans l'un de ces sites voit un environnement de neuf gros cations premiers voisins comme présenté sur la Figure I. 3-13. Ces neuf cations se partagent en trois groupes : quatre ions distants de 3.68 Å ; quatre ions à 3.66 Å et un ion à 3.38 Å. Ce dernier est beaucoup plus près que les huit autres qui sont sensiblement à la même distance de l'ion central. C'est donc lui qui a le plus d'influence sur le champ cristallin de l'ytterbium et, par conséquent, sur ses propriétés spectroscopiques. Quand ce site est occupé par un ion calcium ou par un ion gadolinium, leurs électronégativités et leurs charges étant différentes, la liaison chimique métal-oxygène est aussi différente. Chacune des deux familles mises en évidence par spectroscopie optique correspond à la présence de Ca^{2+} ou Gd^{3+} ($\sim Yb^{3+}$) dans le site le plus proche de l'ion Yb^{3+} central. La largeur inhomogène de chaque famille s'interprète par les différentes combinaisons d'occupation des huit autres sites par Ca^{2+} ou Gd^{3+} ou Yb^{3+} . Une contribution supplémentaire à l'inhomogénéité de l'environnement des sites provient de la présence d'ions Yb^{3+} sous forme d'agrégats.

3.1.4. Propriétés laser en régime continu

L'orientation des cristaux que nous avons utilisés pour les tests laser est présentée en Figure I. 3-14. Seulement une des quatre faces parallèles à l'axe de la cavité est en contact avec un bloc de cuivre pour le refroidissement.

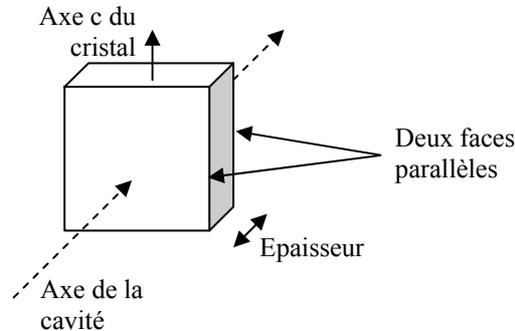


Figure I. 3-14 : schéma des échantillons laser.

L'axe optique du cristal (axe c) est perpendiculaire à l'axe de la cavité. De cette façon, le pompage et l'émission laser sont possibles suivant les orientations π et σ . L'épaisseur des cristaux peut être variable. Sur la Figure I. 2-11, les calculs montrent que la longueur d'onde a une influence sur la pente et surtout sur le seuil laser. A 1050 nm, la réabsorption est nulle (Figure I. 3-7) : l'épaisseur du cristal peut être très grande pour absorber le maximum de puissance de pompe.

En revanche, lors d'une émission laser dans ce cristal vers 1000 nm, par exemple, la réabsorption est beaucoup plus forte avec une section efficace d'absorption de $1.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, c'est-à-dire environ 15 % de la section efficace d'émission à cette longueur d'onde (Figure I. 3-7). Par conséquent, le seuil doit être plus élevé. Les simulations de la Figure I. 2-13 montrent que, pour une réabsorption non nulle, une plus faible épaisseur permet d'avoir un seuil plus bas, à faible transmission du miroir de sortie. En revanche, la pente laser est plus faible.

Les faces sont polies et traitées anti-reflet autour de 1000 nm.

3.1.4.1. Pompage classique

Tout d'abord, un pompage classique longitudinal (à 980 nm selon π) est effectué dans une cavité plan-concave ($R = 100 \text{ mm}$) avec un miroir de transmission de 2 %, constante de 990 nm à 1100 nm. Une émission laser se produit selon la polarisation σ à 1050 nm avec un seuil de 250 mW (en puissance incidente) et une pente de 34 % (voir Figure I. 3-15a). Ce résultat est en accord avec le gain maximal observé sur la Figure I. 3-7. Cependant, cette longueur d'onde d'émission donne un assez grand défaut quantique de 6.7 %. Le YAG :Yb possède un défaut quantique de 9 % pour un pompage dans la bande d'absorption à 942 nm mais cette valeur peut néanmoins être abaissée à 6.1 % pour un pompage dans la bande à 968 nm.

Comme la spectroscopie l'indique, le CALGO :Yb peut potentiellement produire une émission laser à beaucoup plus courte longueur d'onde que 1050 nm. Dans la suite, seront présentés les moyens utilisés pour diminuer le défaut quantique au maximum et les résultats obtenus.

Dans la même cavité laser, le miroir de sortie a été changé pour être transparent à 1050 nm et totalement réfléchissant à 990 nm. Dans ce cas, l'émission laser a lieu à 1016 nm (la transmission du coupleur de sortie est de 2 % à cette longueur d'onde, Figure I. 3-17) avec un seuil de 300 mW et une pente de 40 % (en fonction de la puissance incidente, Figure I. 3-15). Par conséquent, le défaut quantique est devenu très faible (3.5 %) et la charge thermique est divisée par deux par rapport au premier résultat à 1050 nm.

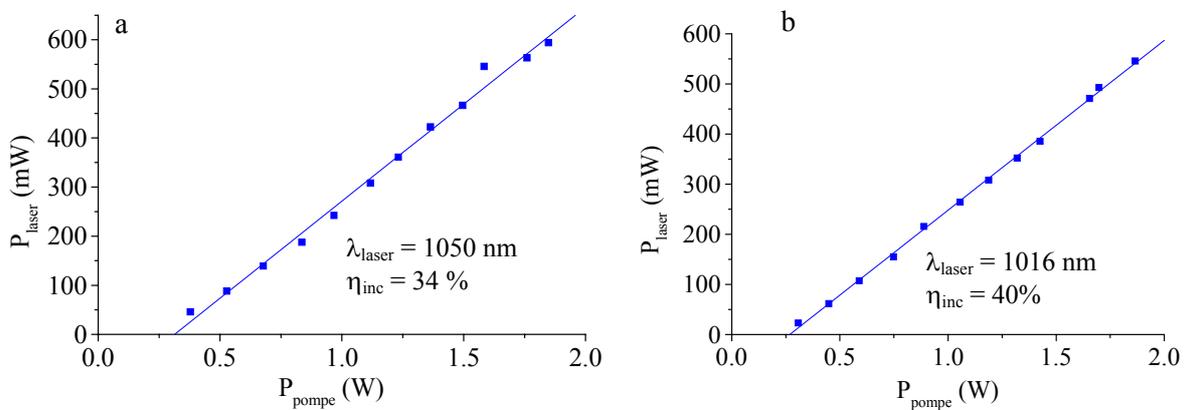


Figure I. 3-15 : courbes de puissance laser obtenues en pompage longitudinal dans une cavité plan-concave avec un cristal d'épaisseur 2 mm. Les puissances laser sont données en fonction des puissances incidentes.
(a) le miroir de sortie a une transmission constante de 2 % de 990 à 1100 nm.
(b) le miroir de sortie est HT à 1050 nm et T = 2 % à 1016 nm.

Un cristal de 2 mm d'épaisseur a été utilisé pour l'effet laser à 1016 nm car la puissance de sortie était plus importante qu'avec le cristal de 1 mm (qui était aussi à notre disposition). En effet, la réabsorption existe à 1016 nm mais est assez faible. Les pertes dues à cet effet sont compensées par une absorption deux fois plus grande dans le cristal de 2 mm.

3.1.4.2. Pompage hors axe

En dessous de 1016 nm, dans cette même cavité laser, il est difficile d'obtenir un effet laser car le miroir d'entrée commence à devenir transparent à ces longueurs d'onde (il faut qu'il soit en effet totalement transparent à la longueur d'onde de pompe, 980 nm). Pour pallier à ce problème, un schéma de pompage hors axe a été choisi (Figure I. 3-16). Le principe est d'utiliser un miroir d'entrée très petit et hautement réfléchissant sur une large gamme de longueurs d'onde (comprenant les longueurs d'onde laser et de pompe). La pompe doit alors être légèrement désaxée pour ne pas passer au travers de ce miroir, le faisceau de pompe doit se situer juste au dessus du miroir d'entrée. Le mode laser est quant à lui réglé pour être dans l'axe de la cavité : le recouvrement entre zone pompée et zone de gain

est plus faible que précédemment entraînant des pertes supplémentaires (matérialisées par η_B dans l'Eq. I. 2-50) et donc un seuil plus élevé et une pente un peu plus faible sont attendus (Eq. I. 2-52).

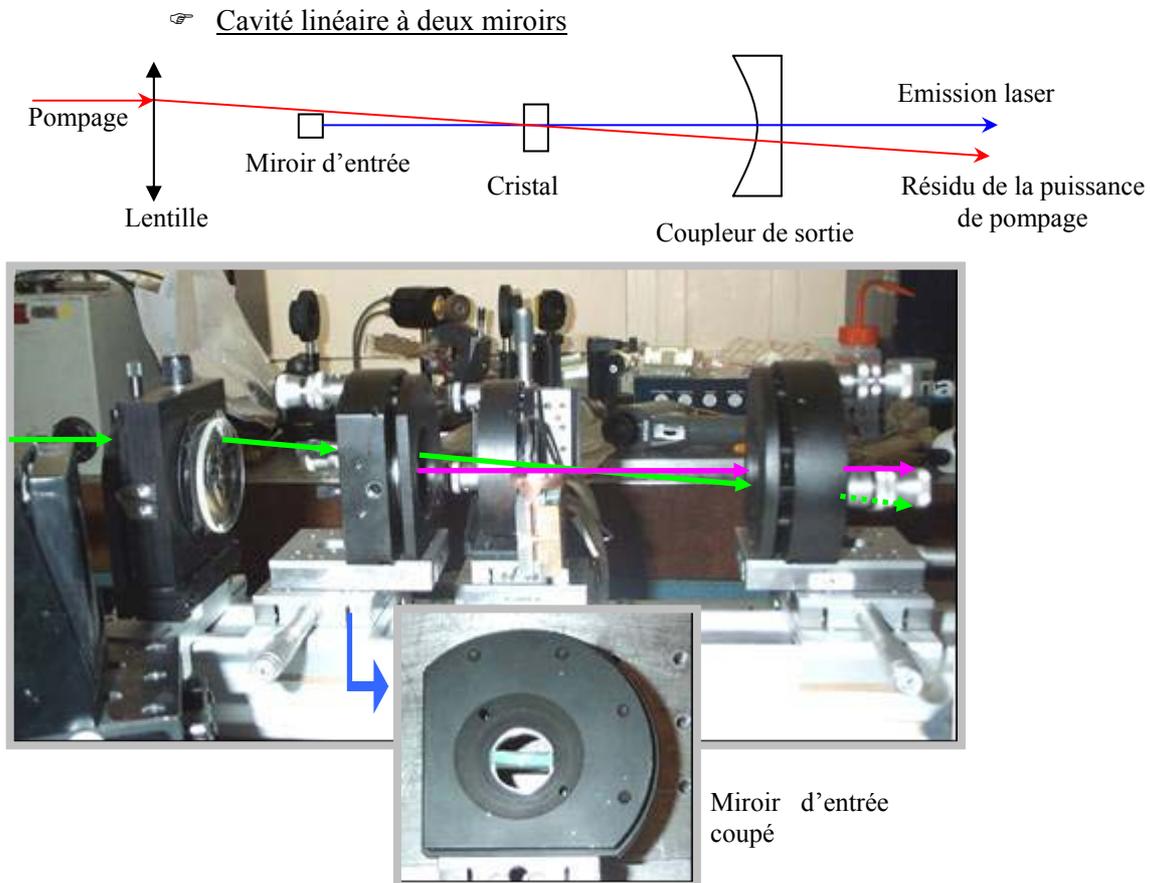


Figure I. 3-16 : schéma et photo du montage hors axe utilisé.

Avec un tel montage et avec le miroir de sortie dont la transmission est présentée dans la Figure I. 3-17 (HT @ 1050 nm ; HR @ 990 nm), l'émission laser reste à 1016 nm. Ceci est attribué au miroir de sortie qui possède une transmission trop faible en dessous de 1015 nm pour permettre de descendre en longueur d'onde.

Cavité dépliée à trois miroirs

Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé la propriété de variation de transmission en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser intracavité sur ce miroir par rapport à sa normale. La Figure I. 3-17 montre que la transmission augmente lorsque cet angle augmente.

Une cavité hors axe dépliée est utilisée pour tenter de diminuer d'avantage le défaut quantique. La Figure I. 3-18 présente ce montage. En faisant varier l'angle α , l'angle d'incidence des photons laser dans la cavité va aussi varier. En accord avec la Figure I. 3-17, il faut augmenter cet angle pour déplacer la transmission vers les plus faibles longueurs d'onde. Dans ce schéma de cavité, le pompage et l'oscillation laser ne sont pas coaxiaux : le pompage se fait hors axe.

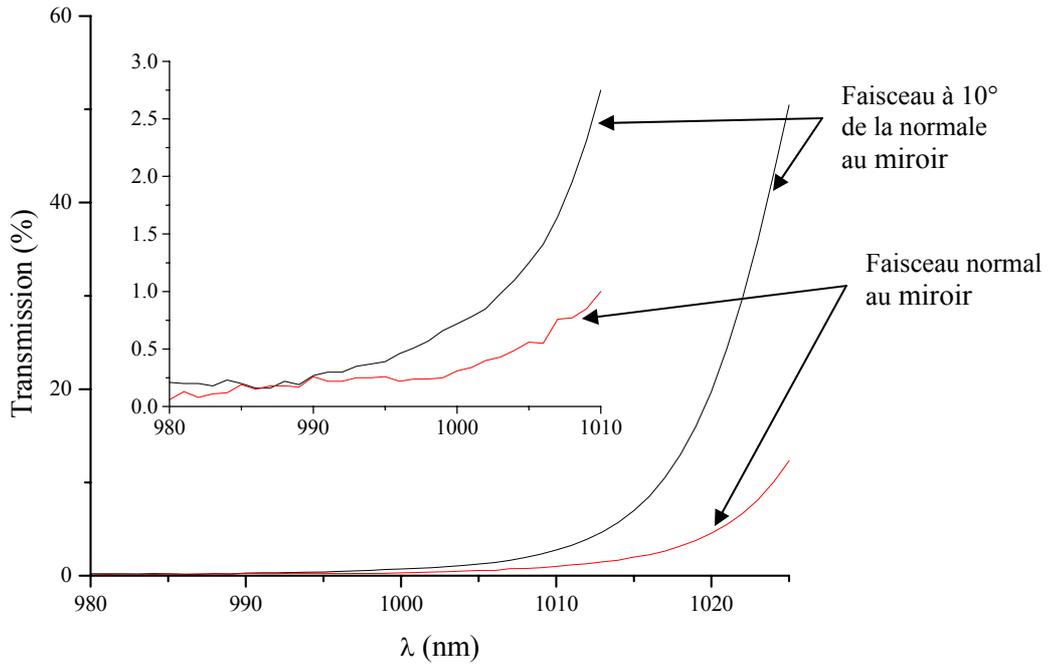


Figure I. 3-17 : variation de la transmission du miroir de sortie en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser

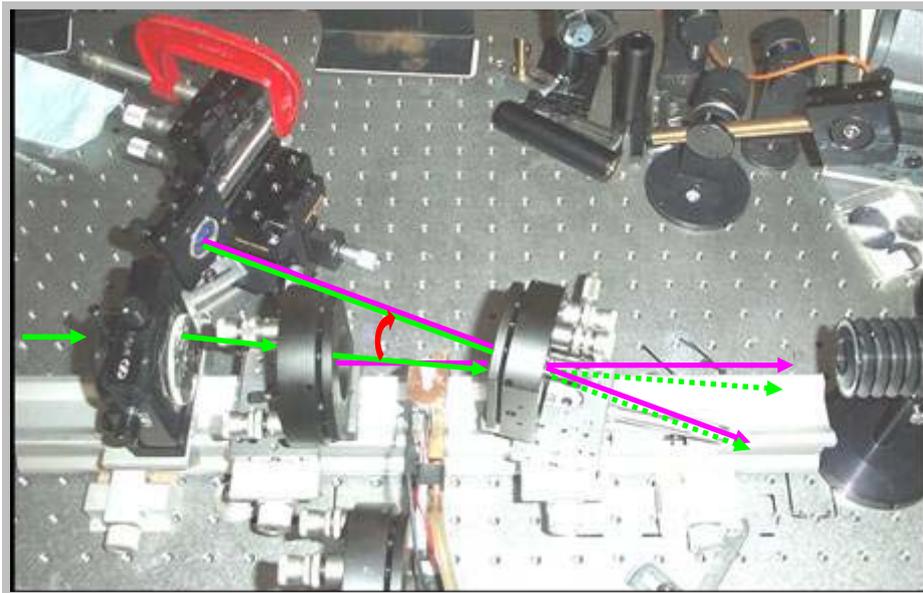
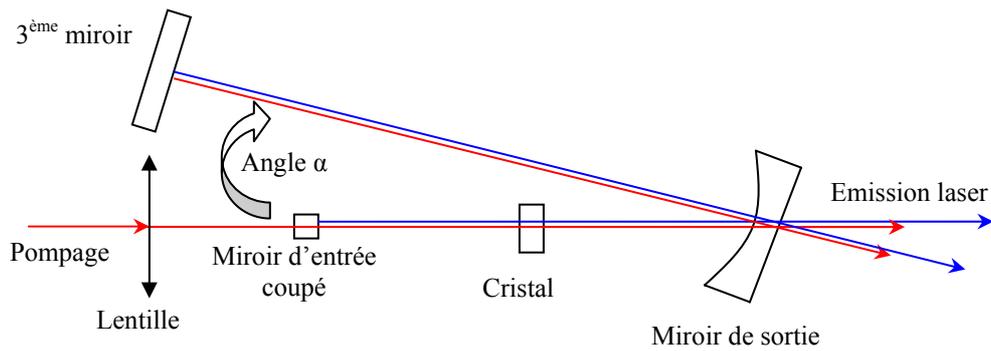


Figure I. 3-18 : schéma et photo du montage de la cavité hors axe dépliée (vue du dessus)

La Figure I. 3-19 rend compte de l'émission laser obtenue à 1002 nm dans le CALGO :2 % Yb de 2 mm d'épaisseur. Le défaut quantique atteint ici la valeur de 2.2 %. Par rapport aux autres résultats, la puissance laser est donnée dans cette figure en fonction de la puissance de pompage absorbée par le cristal. En effet, les deux faisceaux n'étant pas confondus, il est plus aisé de mesurer, pendant l'effet laser, à la fois la puissance laser et la puissance résiduelle de pompage. Cette dernière valeur permet de remonter à la puissance absorbée en tenant compte de la puissance incidente et de la transmission du miroir de sortie à la longueur d'onde laser. Cependant, l'incertitude sur la transmission est assez grande vu la très faible transmission du miroir de sortie autour de 980 nm (Figure I. 3-17).

La pente est assez faible comparée aux pentes des Figure I. 3-15a et Figure I. 3-15b alors que le défaut quantique y est beaucoup plus petit (deux fois plus faible que pour une émission à 1016 nm). Ceci est dû à l'augmentation des pertes dans la cavité : le recouvrement entre zone pompée et zone de gain est réduite par rapport au pompage axial ; le troisième miroir provoque des pertes supplémentaires par transmission et diffusion ; l'augmentation de l'angle α joue sur la qualité du mode laser.

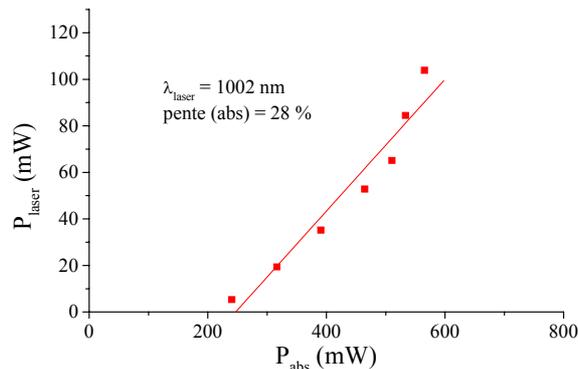


Figure I. 3-19 : émission laser à 1002 nm du CALGO :2 % Yb obtenue avec la cavité hors axe dépliée.

3.1.4.3. Mesure de l'accordabilité

Dans le paragraphe précédent, CALGO :Yb a été présenté comme un matériau qui peut produire un effet laser à très faible longueur d'onde. Le défaut quantique s'en trouve abaissé de manière importante avec un seuil relativement faible. Nous avons voulu, avec l'équipe ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay, mesurer la courbe de puissance maximale obtenue en fonction de la longueur d'onde laser, en maintenant le laser de pompe à 980 nm (saphir :Ti).

Des longueurs d'onde laser submicroniques ont déjà été obtenues dans d'autres cristaux : par exemple le YSO :Yb (Y_2SiO_5) a produit une émission laser jusqu'à 998 nm [43]. Les auteurs de cet article ont aussi prévu que KYW :Yb ($KY(WO_4)_2$) pouvait descendre encore plus bas que 998 nm. Nous avons donc choisi d'effectuer les mesures d'accordabilité en comparant le CALGO :2 % Yb avec un échantillon de KYW :10 % Yb. Les spectres des sections efficaces d'absorption et d'émission de ce matériau, extraits de la littérature, sont reportés en Figure I. 3-20.

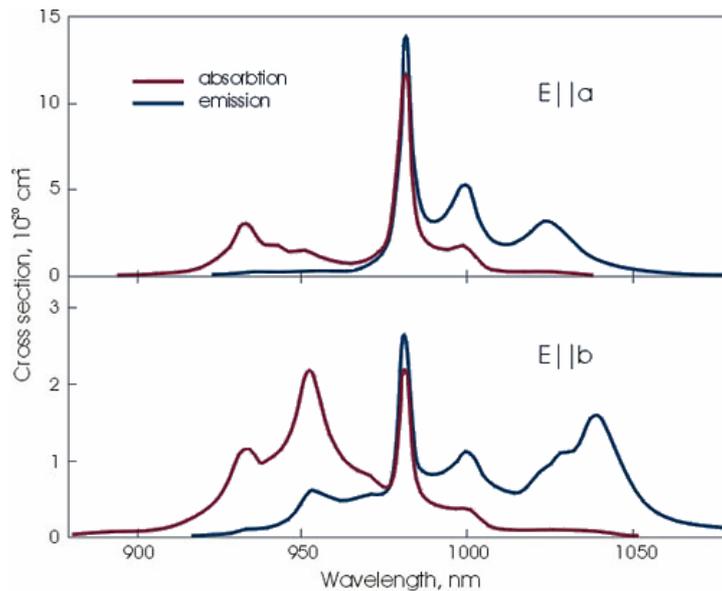


Figure I. 3-20 : sections efficaces d'absorption et d'émission du KYW :Yb suivant deux polarisations a et b.

Le montage utilisé est dérivé du montage de la Figure I. 3-18. Il est présenté en Figure I. 3-21. Un quatrième miroir est ajouté : l'ouverture du troisième miroir avec un angle β permet de diminuer l'angle α utilisé dans le §3.1.4.2 et d'éviter les problèmes de pertes dues à la mauvaise qualité de mode laser. Le 3^{ème} miroir possède une transmission qui varie avec l'angle β de la même manière que le deuxième miroir présenté en Figure I. 3-17. Entre les 3^{ème} et 4^{ème} miroirs le faisceau est collimaté. Un étalon Fabry-Perot y est introduit. La variation des angles α et β permet le réglage grossier pour descendre la longueur d'onde. L'étalon est introduit dans un second temps pour un réglage plus fin et pour gagner quelques nanomètres supplémentaires sur la longueur d'onde laser.

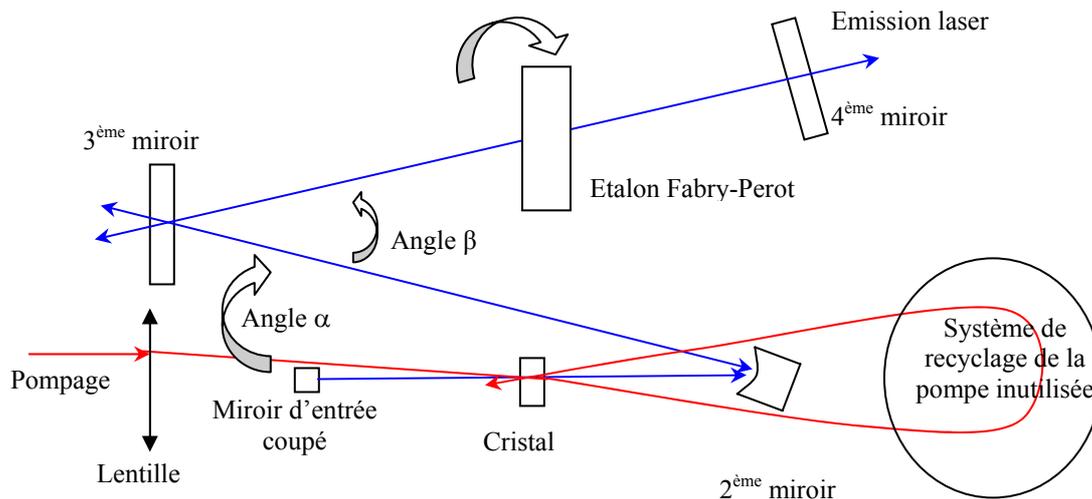


Figure I. 3-21 : schéma du montage à quatre miroirs utilisé pour mesurer l'accordabilité de CALGO :Yb et de KYW :Yb.

La Figure I. 3-22 présente les résultats obtenus avec ces deux cristaux.

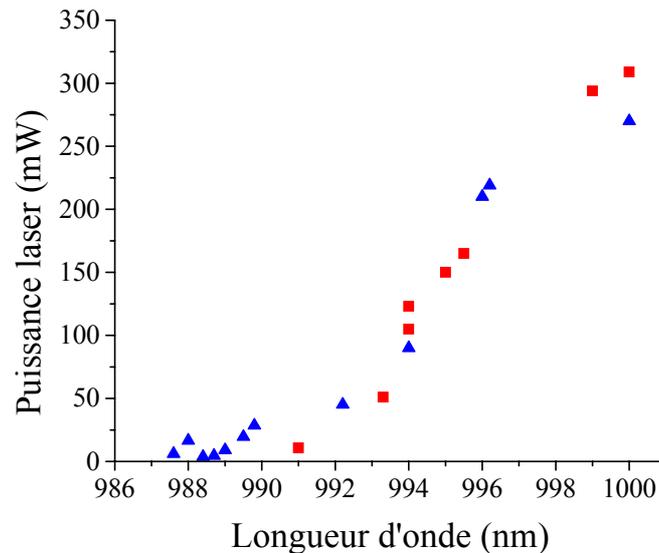


Figure I. 3-22 : courbes d'accordabilité jusqu'à 1000 nm de KYW :10 % Yb (■) en pompant à 980.5 nm et de CALGO :2 % Yb (▲) en pompant à 979.5 nm. La puissance laser est la somme des trois contributions au travers des 3^{ème} et 4^{ème} miroirs (Figure I. 3-21). La puissance de pompage du laser saphir :Ti est de 2.0 W.

Avec KYW :10 % Yb, l'effet laser a été obtenu jusqu'à 991 nm conduisant à un défaut quantique de 1.1 %. Avec le CALGO :2 % Yb, nous avons obtenu une émission laser à 987.6 nm. Le défaut quantique est ainsi descendu jusqu'à 0.8 %. Cependant, compte tenu des sections efficaces du KYW :Yb, il est assez remarquable d'avoir mesuré une si faible longueur d'onde laser dans ce matériau. En effet, dans le Tableau I. 3-4 sont reportés les taux d'inversion de population minimaux (β_{\min} de l'Eq. I. 2-28) pour obtenir les effets laser dans ces deux composés en fonction de la longueur d'onde. Que ce soit pour 1000 nm ou 990 nm, la valeur de β_{\min} est toujours inférieure dans le cas du CALGO :Yb d'un facteur deux environ. Ce qui signifie qu'il est en théorie plus facile d'obtenir une émission laser dans le CALGO :Yb à ces basses longueurs d'onde que dans le KYW :Yb. Pourtant, sur la Figure I. 3-22, on remarque que même si le CALGO :Yb présente une émission laser à plus courte longueur d'onde, les puissances de sortie sont quasiment identiques dans la gamme 990-1000 nm entre les deux matériaux.

Tableau I. 3-4 : taux d'inversion de population minimum β_{\min} (Eq. I. 2-28) en fonction de la longueur d'onde laser pour chaque cristal.

Longueurs d'onde	β_{\min}	
	CALGO :Yb	KYW :Yb
1000 nm	0.13	0.25
990 nm	0.21	0.38

Deux explications sont avancées pour expliquer que les résultats sont sensiblement identiques entre ces deux matériaux malgré des valeurs de β_{\min} très différentes. D'abord, le produit $\sigma_{\text{abs}}N$ (section efficace d'absorption \times concentration en ions Yb^{3+}), c'est-à-dire le coefficient d'absorption, est beaucoup plus grand pour le KYW :10 % Yb ($14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \times 6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} = 89 \text{ cm}^{-1}$) que pour le CALGO :2 % Yb ($2.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \times 2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} = 6.8 \text{ cm}^{-1}$). Il conviendrait donc de refaire ces tests avec des cristaux de CALGO plus dopés en ytterbium afin de comparer effectivement ces deux

matrices. Deuxièmement, en déplaçant le cristal de CALGO :Yb dans la cavité laser, des inhomogénéités ont été observées traduisant sans doute une qualité cristalline non optimisée : il conviendrait donc de refaire des monocristaux de meilleure qualité en utilisant un germe par exemple.

3.1.5. Génération de pulses ultra-brefs

Les lasers ultra-brefs interviennent dans différents domaines d'applications. La brièveté des impulsions (quelques femtosecondes) permet d'étudier des phénomènes très rapides comme les réactions chimiques ou biochimiques. Ensuite, pour une certaine énergie de pulse, plus l'impulsion laser est courte et plus la puissance crête est élevée. Par conséquent, à partir d'une certaine puissance, il est possible de dépasser le seuil d'ablation de certains matériaux. Il est possible de réaliser du micro-usinage avec une très grande précision ($< 1 \mu\text{m}$) car au-delà du seuil d'ablation, le phénomène est athermique et la zone thermiquement affectée est donc très petite.

La demande de nouveaux lasers à impulsions ultra-brèves à la fois plus compacts, plus efficaces et délivrant des impulsions très énergétiques et/ou possédant une forte puissance moyenne ne cesse de croître. Parmi les dernières avancées, l'émergence de nouveaux cristaux a permis des progrès cruciaux. Ils sont en effet la clef de voûte du design de la dernière génération de lasers : les lasers solide à impulsions ultra-brèves directement pompés par diode. Parmi ces nouveaux cristaux, ceux dopés à l'ytterbium dans les oxydes mixtes ont montré des propriétés particulièrement intéressantes. Ainsi, 69 fs ont été générées à partir d'un oscillateur fonctionnant autour d'un borate : le BOYS :Yb ($\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) [44]. En parallèle, des recherches ont été menées sur une autre famille dopée à l'ytterbium dont l'intérêt réside dans une plus grande efficacité. Ainsi, des cristaux comme le SYS :Yb ($\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$) [45] ont permis l'obtention d'impulsion de 70 fs pour des puissances moyennes de 143 mW.

Les expériences pour l'obtention d'impulsions ultra-brèves ont été réalisées sur des cristaux de CALGO :2 % Yb par l'équipe ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay et les résultats sont ici brièvement résumés.

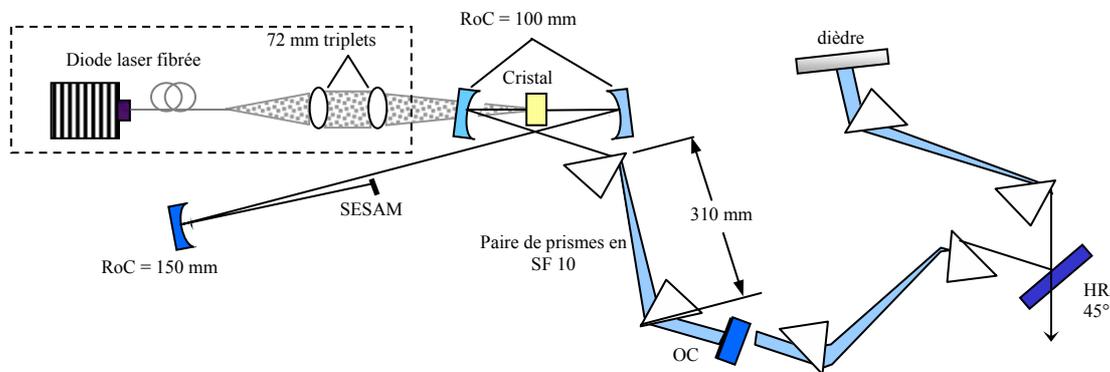


Figure I. 3-23 : schéma expérimental de l'expérience menée avec un cristal de $\text{CaGdAlO}_4 : 2 \% \text{Yb}$ de 2,5 mm. RoC : rayon de courbure, OC : coupleur de sortie, SESAM : miroir absorbant saturable à semi-conducteur (ELSA-Institut d'Optique d'Orsay)

Le schéma de l'expérience est proposé en Figure I. 3-23. Cette configuration a été utilisée pour obtenir des impulsions ultra-brèves à partir d'un cristal de 2.5 mm de CALGO, dopé à 2 % d'ions Yb^{3+} directement pompé par une diode laser fibrée de forte brillance (5 W avec un diamètre de fibre de 50 μm , ouverte à 0.2). Cette diode laser, qui émet jusqu'à 4.6 W à 979 nm, est mise en forme par deux triplets de focale 72 mm afin d'obtenir un diamètre de 50 μm au point de focalisation dans le cristal. Le cristal est mis en contact avec un radiateur refroidi par eau à l'aide d'une feuille d'indium de 100 μm d'épaisseur et d'une fine couche de graisse thermique. Le mode laser est focalisé au milieu du cristal grâce à deux miroirs concaves de rayon de courbure 100 mm ; dichroïques de surcroît afin de transmettre la longueur d'onde de pompe. Le mode laser est, de plus, focalisé sur un miroir absorbant saturable à semi-conducteur (SESAM) de faible profondeur de modulation ($\Delta R < 1\%$) grâce à un miroir concave de rayon de courbure 150 mm afin d'atteindre dix fois la fluence de saturation ($F_{\text{sat}} \sim 100 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$) et ainsi d'obtenir un verrouillage de mode efficace. La dispersion positive du cristal est compensée à l'aide d'une paire de prismes en SF 10 séparée d'une distance de 31 cm. Afin de compenser la dispersion spatiale existante en sortie de l'oscillateur, une deuxième paire de prismes extra-cavité également espacés de 31 cm est introduite. Pour compenser la dispersion positive résiduelle, un compresseur à prisme double-passage est aussi utilisé.

Avec un tel dispositif, les chercheurs du groupe ELSA ont pu obtenir jusqu'à 250 mW en continu avec un coupleur de sortie de 2 %, en mettant un miroir HR à la place du SESAM. En insérant le SESAM, les modes en phase de l'oscillateur ont pu être verrouillés ce qui, à notre connaissance, n'avait encore jamais été réalisé avec un cristal de $\text{CaGdAlO}_4:\text{Yb}$. Les spectres d'émission de 24.7 nm de largeur à mi-hauteur centrés à 1050 nm ont ainsi été obtenus. Après les étages de compression de la dispersion spatiale et de la dispersion positive résiduelle, une auto-corrélation en intensité a été effectuée et une durée minimale de 47 fs a été obtenue. Cette durée, est à notre connaissance, la plus courte jamais obtenue avec des matériaux massifs dopés ytterbium. Ces impulsions ont par ailleurs été obtenues à la fréquence de répétition de 109 MHz, avec une puissance moyenne de 48 mW en sortie de l'oscillateur.

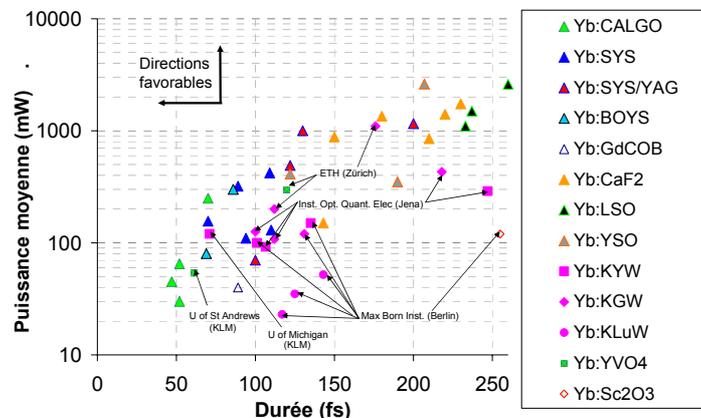


Figure I. 3-24 : puissance moyenne en fonction de la durée de l'impulsion pour les différents matériaux dopés ytterbium (F. Druon de l'institut d'Optique d'Orsay).

La Figure I. 3-24 reporte les résultats obtenus pour différents matériaux testés jusqu'à aujourd'hui. La puissance moyenne est reportée en fonction de la durée d'impulsion. La tendance générale est que plus l'impulsion est courte et plus la puissance moyenne est faible. Le CALGO :Yb s'insère dans cette tendance avec une puissance moyenne assez faible mais une durée d'impulsion très courte.

3.1.6. Mesure de la température interne du CALGO :Yb en régime laser par une méthode spectroscopique

Comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce manuscrit, il est possible de mesurer directement la température sur les surfaces des cristaux oxydes lors d'un pompage laser. La caméra utilisée observe le spectre d'émission de chaque point de la face et la température en est ainsi déduite. Or, aux températures atteintes lors des pompages laser réalisés dans nos laboratoires (de l'ordre de la centaine de degrés), la température conduit à une émission localisée dans l'infrarouge (vers 8 μm). A ces longueurs d'onde, la matrice cristalline est opaque et la caméra ne voit donc que l'extrême bord du matériau. Nous allons présenter ici une méthode de mesure fondée sur les propriétés spectroscopiques à l'intérieur même du cristal.

En effet, en regardant les spectres du CALGO :Yb dans la zone visible, il est apparu des impuretés d'erbium (Figure I. 3-11). Cet ion peut être utilisé comme sonde de température dans le matériau [46,47].

3.1.6.1. Utilisation de la sonde erbium

L'absorption de l'erbium à 980 nm est négligeable par rapport à celle de l'ytterbium ($\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$ et $2.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ respectivement). En fait, il existe un transfert d'énergie de l'ytterbium qui est l'ion absorbant vers l'erbium qui est l'ion émetteur. Ce phénomène est bien connu puisqu'il est utilisé dans la génération d'émissions laser autour de 1.5 μm , zone de sécurité oculaire. Cette émission correspond à la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion erbium (voir Figure I. 3-25).

Dans le cas présent, il y a un phénomène dit d'Addition de Photon par Transfert d'Energie (APTE) [20] : les ions ytterbium absorbent les photons de pompe à 980 nm puis un ion Yb^{3+} transfère ensuite son énergie à un ion Er^{3+} qui se trouve ainsi dans l'état $^4\text{I}_{11/2}$. Un autre ion ytterbium peut transférer son énergie vers ce même ion erbium qui se trouve alors dans le niveau $^4\text{F}_{7/2}$. Une désexcitation non radiative a lieu vers les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ puis $^4\text{S}_{3/2}$. A partir de ces deux niveaux, l'ion peut se désexciter vers son état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ de manière radiative pour émettre à 550 nm et 520 nm (Figure I. 3-25).

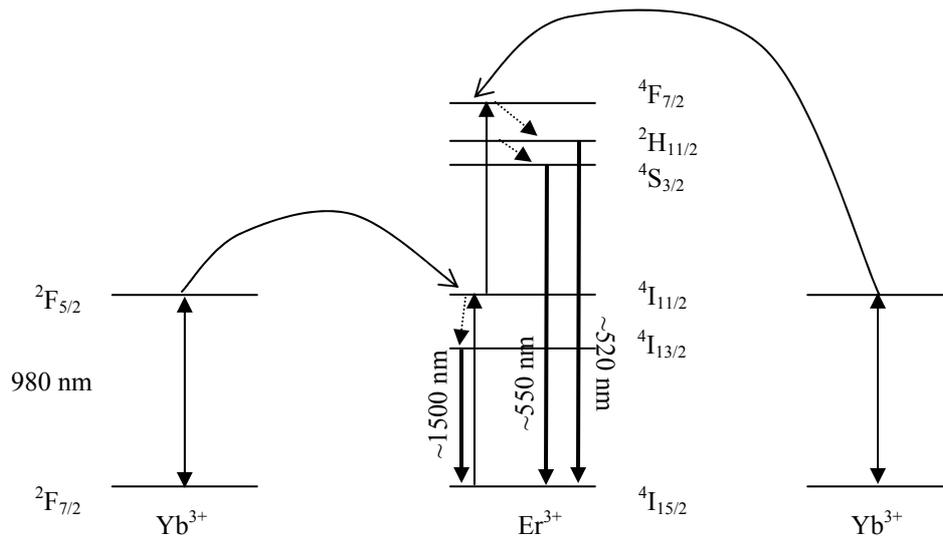


Figure I. 3-25 : schémas des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} et Er^{3+} et leurs transferts d'énergie.

Les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ sont en équilibre de Boltzmann et les populations dépendent de la température selon l'expression :

Eq. I. 3-7 :

$$\frac{n_e}{n_f} = \frac{g_e}{g_f} \exp\left(-\frac{E_{ef}}{kT}\right)$$

avec n_e et n_f les populations des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, g_e et g_f les dégénérescences, E_{ef} la différence d'énergie entre ces niveaux, k la constante Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ou $0.694 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température du milieu en K. L'intensité relative des bandes correspondantes sera donc proportionnelle au rapport des populations. Ici la différence d'énergie entre les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ est de 1000 cm^{-1} . Il sera donc aisé de distinguer une variation des intensités relatives de ces bandes de la température ambiante ($kT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à au moins 1000°C ($kT \sim 883 \text{ cm}^{-1}$). L'ion Er^{3+} semble être une sonde parfaite pour mesurer la température dans la gamme qui nous intéresse.

La zone de pompage du cristal est peu étendue (un cylindre de quelques dizaines de microns de diamètre) et l'émission visible de l'erbium provient de ce volume. Les spectres recueillis donneront donc une indication de la température au cœur du cristal.

Les avantages de cette méthode sont :

- Une mesure de la température au centre du cristal ;
- Une mesure possible lors de l'effet laser car la collection du spectre se fait perpendiculairement à l'axe de pompage ;
- Un profil de température accessible le long du cristal ;
- Une technique appropriée à une échelle de température de 25 à 1000°C .

Les inconvénients sont :

- Une superposition possible des bandes de l'erbium et de l'émission coopérative de l'ytterbium ;
- L'étalonnage au préalable qu'il convient de réaliser pour chaque matériau donnant le rapport des intensités des bandes en fonction de la température.

3.1.6.2. Dispositif expérimental

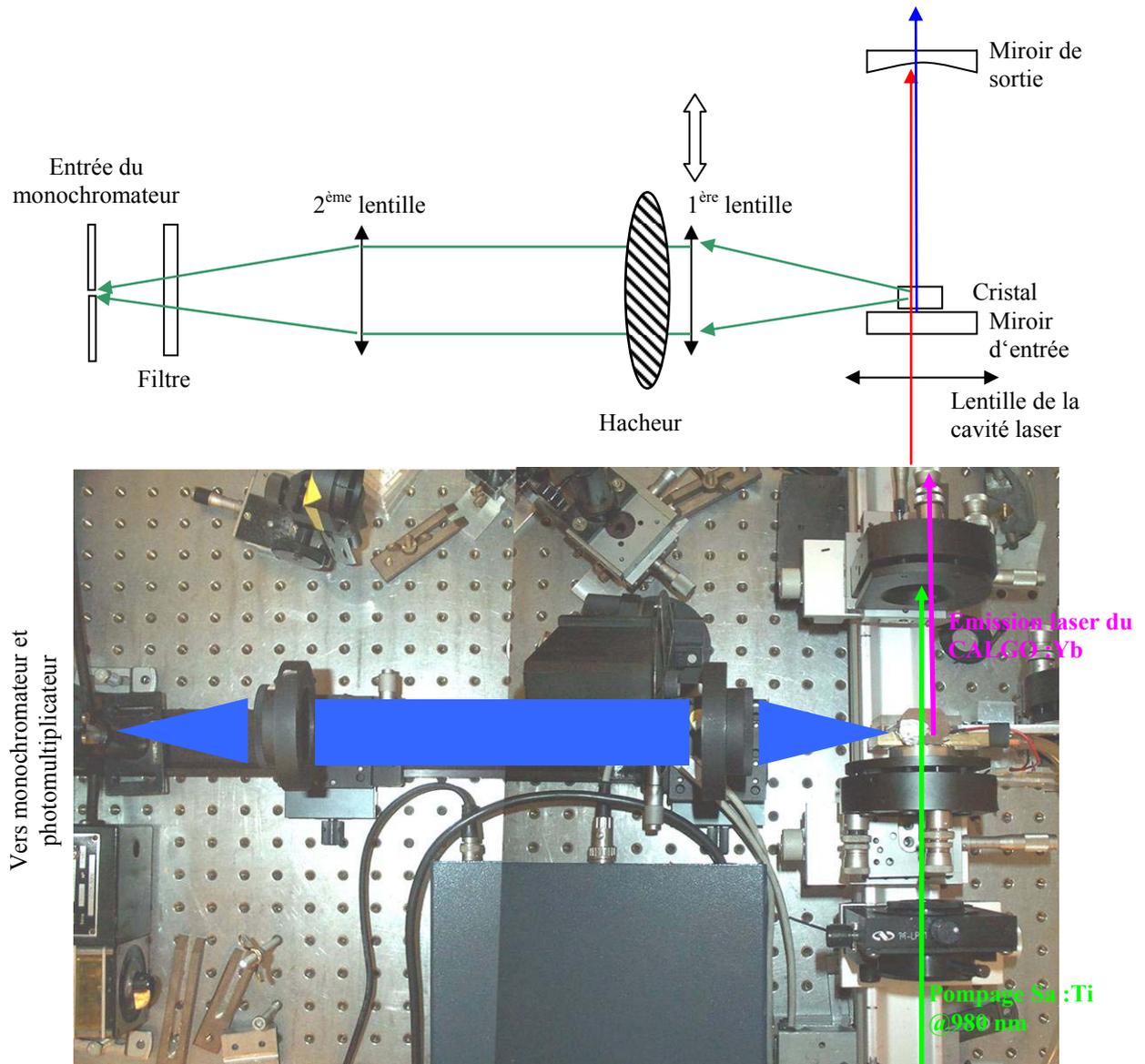


Figure I. 3-26 : schéma et photo du dispositif expérimental de mesure de température via l'erbium au cours de l'émission laser de l'ytterbium.

Le dispositif expérimental est présenté en Figure I. 3-26. Perpendiculairement à une cavité laser classique dans laquelle est disposé un cristal de CALGO :2 % Yb se trouvent deux lentilles permettant de concentrer la luminescence verte émise par le cristal vers un monochromateur auquel est ajouté un photomultiplicateur. Ce jeu de lentilles permet d'obtenir sur la fente du monochromateur une image du cristal grossie 1.5 fois. Ainsi, en translatant la 1^{ère} lentille parallèlement à la cavité laser, il est possible de sélectionner la zone du cristal analysée. Par conséquent, un profil thermique le long du cristal est possible.

Pour l'étalonnage, le même dispositif est utilisé. Mais la cavité laser est remplacée par une plaque régulée en température pour chauffer un cristal de CALGO :Yb dont l'émission verte (sans effet laser) est récoltée de la même manière que précédemment.

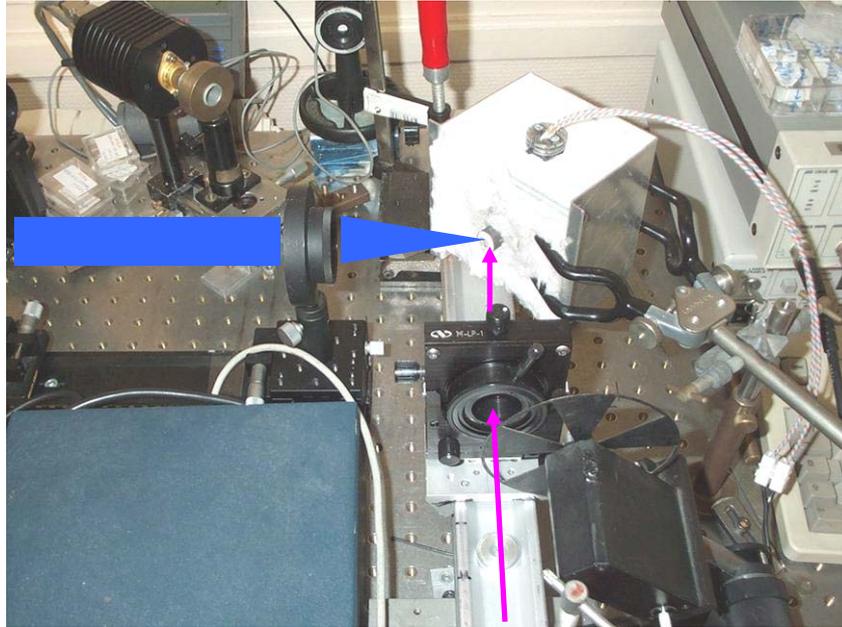


Figure I. 3-27 : photo du dispositif permettant d'obtenir un étalonnage de la luminescence en fonction de la température. Un faisceau laser de saphir :Ti vient exciter un cristal disposé sur une plaque régulée en température.

Le cristal est très fin (< 1 mm d'épaisseur) afin de faciliter sa thermalisation grâce à une grande surface en contact avec la plaque régulée en température (utilisation d'une laque argentée comme colle). D'autre part, la puissance de la pompe est assez faible : 1 W @ 980 nm et une hacheur de faisceau est utilisé.

3.1.6.3. Résultats de l'étalonnage

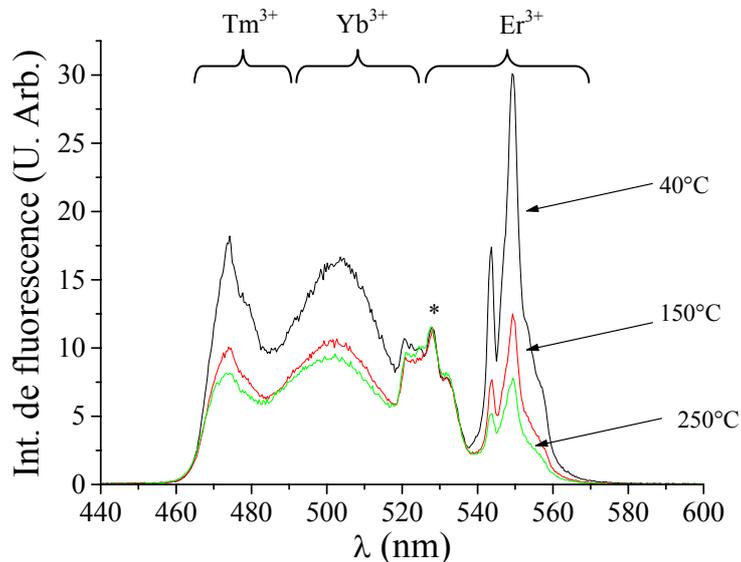


Figure I. 3-28 : spectres obtenus à trois températures différentes. Les trois spectres ont été normalisés par rapport à la bande notée *.

La Figure I. 3-28 montre trois spectres obtenues à trois températures différentes normalisés par rapport au plus haut pic de la bande ²H_{11/2} pour faciliter l'aperçu de l'évolution des intensités des différentes bandes en fonction de la température.

Pour l'étalonnage, il faut retrancher l'intensité correspondant à l'émission coopérative de l'ytterbium. A cet effet, un ajustement de profil gaussien est entrepris sur le spectre et le rapport des intensités $I(^2H_{11/2})/I(^4S_{3/2})$ est calculé uniquement sur un pic de chaque massif comme le montre la Figure I. 3-29.

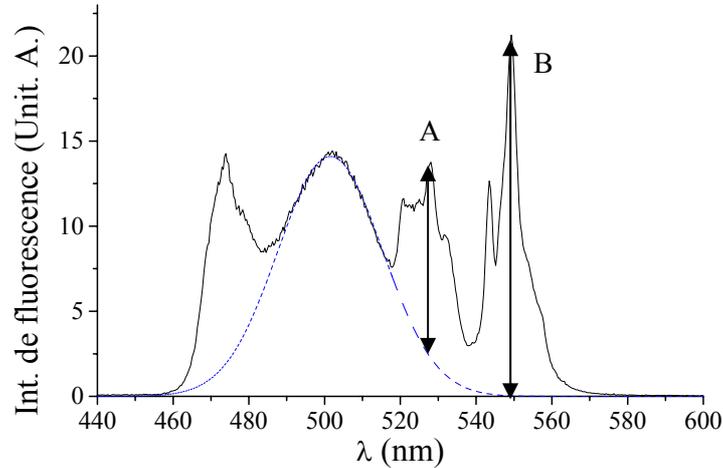


Figure I. 3-29 : spectre de fluorescence du CALGO :Yb à 100°C pour l'étalonnage. La courbe en pointillés correspond à un ajustement de l'émission coopérative de l'ytterbium. Le rapport utilisé est celui entre les longueurs B et A.

Pour l'étalonnage, ces mesures ont été effectuées de 40°C à 250°C et le rapport des intensités en fonction de la température est présenté en Figure I. 3-30. Comme l'influence de la température sur les intensités intervient via la relation de Boltzmann sur la population des niveaux d'énergie de l'erbium, une courbe de tendance correspondant à une décroissance exponentielle est ajoutée. On s'aperçoit que les points expérimentaux ne s'écartent que très peu de la courbe de tendance. L'erreur expérimentale peut ainsi être estimée à environ 4 ou 5°C.

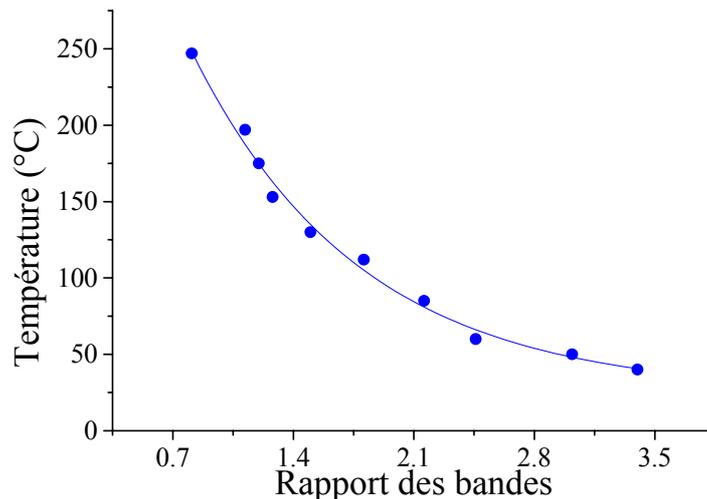


Figure I. 3-30 : courbe d'étalonnage de la température en fonction du rapport des intensités des bandes $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'erbium dans le CALGO. En trait plein, décroissance exponentielle.

3.1.6.4. Mesures sur un échantillon lors de l'effet laser

Des mesures en fonctionnement laser ont été effectuées sur un échantillon de CALGO :2 % Yb placé dans une cavité plan-concave. Un système de collection et détection de la fluorescence visible est ajouté conformément au schéma de la Figure I. 3-26.

Plusieurs paramètres ont été testés pour comparer leur influence sur la température interne du cristal : la puissance de pompage, la longueur d'onde d'émission et donc le défaut quantique, le mode de refroidissement et la présence ou l'absence d'effet laser. Les rapports d'intensités obtenus sont reportés sur notre abaque de la Figure I. 3-30 pour en déduire la température au niveau de la zone de pompage.

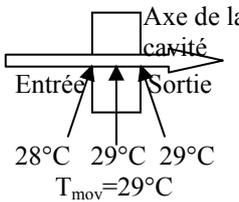
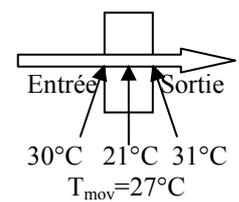
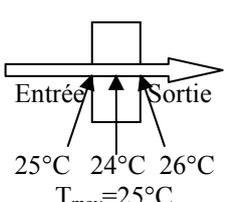
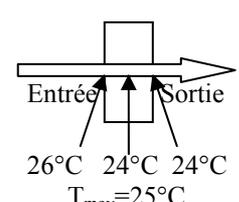
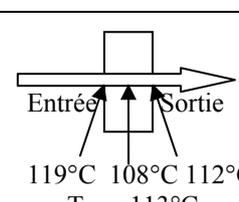
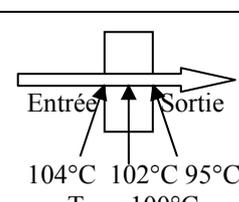
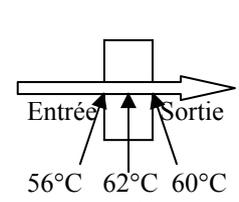
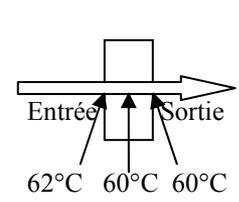
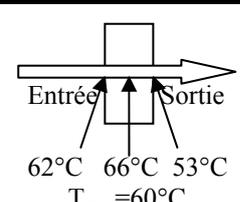
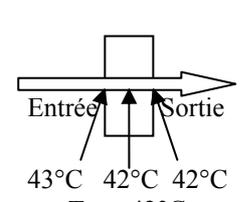
Pour les températures inférieures à 40°C, une extrapolation de la courbe de tendance de l'étalonnage était nécessaire. Les spectres ont été collectés en trois points du cristal : en entrée, au milieu et en sortie pour voir la progression de la température le long du cristal et une moyenne de la température a permis de comparer les différentes mesures. Les résultats sont regroupés dans le Tableau I. 3-5.

Un premier constat est que la température peut varier sensiblement le long du cristal. Pour expliquer ce phénomène, il faut se rappeler que les lasers ytterbium sont des lasers quasi-trois niveaux. C'est-à-dire qu'il peut y avoir saturation importante d'absorption ou d'émission selon la densité de puissance. Ce qui entraîne des différences d'absorption selon que l'on se place au niveau du waist (maximum de focalisation) ou pas.

Le second constat intéressant est la très faible température des échantillons lorsqu'ils sont disposés sur un bloc de cuivre régulé en température : les lasers ytterbium chauffent peu à cause de leur faible défaut quantique. En effet, la température moyenne de l'échantillon sur un support de cuivre ne dépasse pas les 30°C pour 2 W de pompe. Pour observer des variations, nous avons décidé d'isoler l'échantillon de tout contact avec le support par un matériau non conducteur thermique (carton). Avec ce dispositif, les températures sont effectivement bien supérieures. D'autre part, l'influence de la puissance de pompage est très importante : la température passe de 60°C, pour 0.5 W de pompe, à plus de 100°C pour 2 W de pompe.

Un autre point important est la vérification expérimentale qu'un plus faible défaut quantique engendre une plus faible production de chaleur. Cependant, pour le vérifier de manière rigoureuse, il faudrait comparer ces valeurs à puissances de pompe absorbée équivalentes et dans une cavité laser avec les mêmes caractéristiques à 1015 nm et 1050 nm. En effet, dans notre cas, le miroir d'entrée n'est pas aussi réfléchissant à 1015 nm qu'il ne l'est à 1050 nm.

Tableau I. 3-5 : températures d'un échantillon de CALGO :2 % Yb soumis à un pompage à 980 nm.

Mode de refroidissement	Puissance @ 980 nm (W)	$\lambda_{em} = 1050 \text{ nm}$ $\eta = 6.6\%$	$\lambda_{em} = 1015 \text{ nm}$ $\eta = 3.4\%$	
Une face du cristal sur un support de cuivre à 20°C	2			
				
	Echantillon thermiquement isolé	2		
		0.5		
Mode de refroidissement	Puissance @ 980 nm (W)	Sans effet laser		
Echantillon thermiquement isolé	2			
	0.5			

La dernière expérience consistait en la mesure de température dans les mêmes conditions que précédemment mais sans effet laser (le recyclage de la pompe par le miroir de sortie est supposé nul). La température mesurée est sensiblement plus faible qu'avec effet laser et décroît avec la puissance de pompage. Cette augmentation de température en présence d'effet laser est due à un déplacement de l'équilibre de saturation : l'effet laser permet le retour plus rapide des ions dans l'état fondamental et permet une plus forte absorption et donc une production de chaleur bien supérieure.

3.1.6.5. Conclusions sur la méthode de mesure de température

Cette méthode que nous appellerons « mesure de température par sonde erbium », nous a permis d'effectuer une mesure de la température grâce à la spectroscopie de l'erbium. Cette température mesurée correspond à la zone de pompage et donne une indication au centre de l'échantillon alors que les mesures directes par émissivité des surfaces ne donnent une indication que sur les bords de l'échantillon et il est de plus très facile de faire les mesures avec effet laser. L'influence sur la température de plusieurs facteurs a été testée sur un échantillon de CALGO :2 % Yb : la longueur d'onde d'émission, le mode de refroidissement et la puissance de pompage, la saturation de l'absorption.

3.1.7. Conclusion sur le matériau CaGdAlO_4 :Yb

Le CALGO :Yb est un matériau très prometteur à fort potentiel pour les applications laser.

Tout d'abord, le défaut quantique obtenu dans ce matériau est le plus faible jamais obtenu dans un matériau laser avec 0.8 %. Comme cette valeur correspond à la quasi-totalité de la chaleur produite, la réalisation d'un laser quasi-athermique a été démontrée dans ce travail. Néanmoins, cette valeur peut encore être réduite en accord avec les données spectroscopiques. Dans les conditions de pompage du laboratoire, cette émission laser à 987.6 nm obtenue était de faible intensité. Or, lors d'un pompage à forte puissance, le rendement laser avec un faible défaut quantique devrait permettre la production d'émissions laser à très forte puissance.

Deuxièmement, des impulsions laser très brèves dans un système laser solide dopé ytterbium pompé par diode laser (pour avoir des systèmes très compacts), ont été obtenues lors de ce travail. Un record a même été obtenu avec des impulsions de 47 fs.

Ces deux bons résultats relèvent d'une même propriété : une émission très large avec un plateau et très peu de réabsorption au-delà de 980 nm. Ces propriétés spectroscopiques résultent d'une très forte largeur inhomogène.

D'autre part, la relativement forte conductivité thermique et la facilité de croissance sont des atouts supplémentaires pour que le CALGO :Yb puisse être développé industriellement.

3.2. Le vanadate de gadolinium, GdVO₄ [48]

GdVO₄ est une matrice de type zircon dont des membres ont comme formule générale ABO₄ où A est un ion trivalent de terre rare et B est un ion pentavalent tel que V^V, P^V, Nb^V ou Ta^V. De récentes mesures de conductivités thermiques ont été réalisées par A. I. Zagumennyi *et al.* [49]. Cet auteur a obtenu des valeurs de 12.3 W.m⁻¹.K⁻¹ et 9.9 W.m⁻¹.K⁻¹ selon l'axe c et l'axe a respectivement dans GdVO₄ non dopé. D'autres auteurs ont reporté des valeurs de 11.4 et 10.1 W.m⁻¹.K⁻¹ selon les axes c et a respectivement pour un composé GdVO₄:0.5 % Nd [50]. Outre ces propriétés thermiques très intéressantes pour les applications laser hautes puissances, les vanadates, GdVO₄ et YVO₄, sont de très bons matériaux laser lorsqu'ils sont dopés au néodyme [51,52]. Le dopage à l'ytterbium [53,54] de ces deux matrices n'a que très récemment conduit à la production d'émission laser [48,55]. A notre connaissance, une oscillation laser dans GdVO₄:Yb a été obtenue pour la première fois lors de ce travail de thèse.

3.2.1. Croissance cristalline

GdVO₄ est un composé à fusion congruente autour de 1850°C. Ce matériau est donc réalisable par la méthode Czochralski.

La préparation et la croissance ont été réalisées par Pascal Loiseau (LCAES) au LETI de Grenoble dans le cadre d'un stage post-doctoral. Les poudres de départ (Gd₂O₃, pureté 99.999% ; Yb₂O₃, pureté 99.99% ; NH₄VO₃, pureté 99.99%) sont mélangées dans les proportions déterminées par l'Eq. I. 3-8 avec un excès de 0.4 % de gadolinium et un défaut de 0.4 % de vanadium par rapport à la stoechiométrie. Cet excès et ce défaut correspondent aux compositions qui ont abouti aux meilleurs résultats de croissance d'après l'équipe de B. Ferrand au LETI. Le taux de dopage en ytterbium choisi est de 2 % par rapport au gadolinium. Ceci correspond à une concentration de 2.44×10^{20} ions.cm⁻³.



Après avoir été pressé, le mélange est mis au four : un palier de 8 heures à 1200°C puis un palier de 16 heures à 1450°C avec un broyage intermédiaire permettant d'obtenir la phase recherchée. La céramique est ensuite placée dans le four Czochralski (annexe 5) pour obtenir un monocristal. Les conditions de tirage sont présentées dans le Tableau I. 3-6.

Tableau I. 3-6 : conditions de tirage Czochralski pour le composé GdVO₄ dopé 2 % ytterbium.

Température de fusion	~1850°C
Atmosphère	Azote/0.5%O ₂
Vitesse de tirage	0.74 mm.h ⁻¹
Vitesse de rotation	5 tour.min ⁻¹
Amorçage	Tige en iridium

Le cristal obtenu est reproduit sur la Figure I. 3-31. Son aspect est torsadé et facetté traduisant de fortes contraintes internes lors de la croissance. Cette morphologie est caractéristique des cristaux

vanadates YVO_4 et $GdVO_4$: l'obtention de cristaux de très bonne qualité est difficile. D'après K. Chow *et al.* [56], ceci peut avoir comme origine une certaine opacité du cristal pendant la croissance qui se traduit par une plus faible conductivité thermique radiative de la matrice cristalline et donc un contrôle du diamètre altéré. Il en ressort une croissance en spirale. L'apparition de facettes en surface [56] est due au fait que la direction préférée du cristal pour sa croissance n'est pas l'axe c mais correspond à une certaine déviation de $7^\circ (\pm 3^\circ)$ par rapport à cet axe.



Figure I. 3-31 : boule de $GdVO_4 : 2\% Yb$ obtenue par la méthode Czochralski.

La diffraction des rayons X présentée en Figure I. 3-32 ne montre pas d'autre phase que celle attendue. Des échantillons ont donc pu être extraits dans les zones les moins contraintes du cristal de la Figure I. 3-31 puis polis pour effectuer les mesures thermiques, optiques et laser. La Figure I. 3-33 montre que les échantillons de $GdVO_4 : 2\% Yb$ ainsi obtenus sont très transparents, et apparemment de bonne qualité.

Cependant, la qualité cristalline doit pouvoir être sensiblement améliorée en utilisant un germe de $GdVO_4$ bien orienté suivant la direction de croissance privilégiée [56,57].

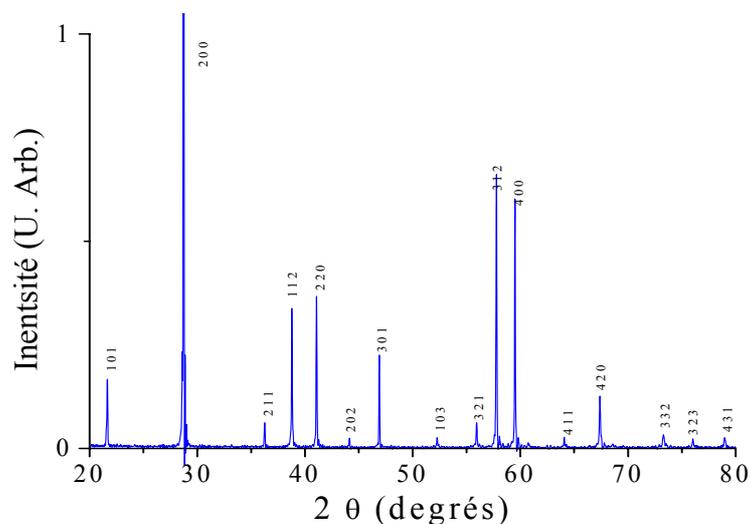


Figure I. 3-32 : diagramme de diffraction des rayons X du $GdVO_4 : 2\% Yb$ obtenu au LETI par la méthode Czochralski. ($\lambda K\alpha Co = 1.78897 \text{ \AA}$)

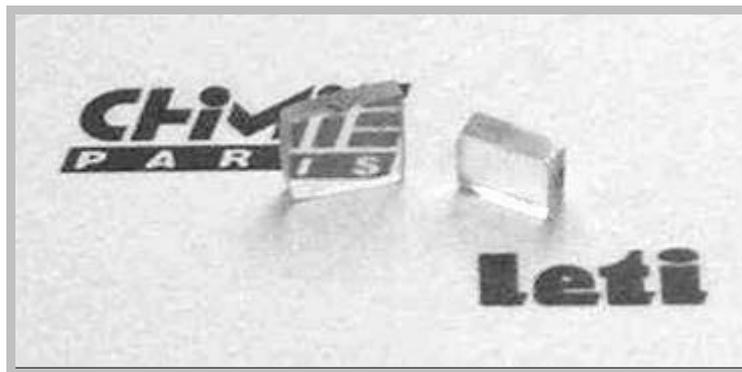


Figure I. 3-33 : échantillons de $GdVO_4 : 2\% Yb$ polis extraits du monocristal Czochralski.

Les données structurales du $GdVO_4$ sont résumées dans le Tableau I. 3-7. La Figure I. 3-34 montre un schéma des polyèdres de coordination au sein de la maille cristalline. Il n'y a qu'un seul site du gadolinium de symétrie D_{2d} . Il n'y a donc qu'un seul site pour l'ytterbium dans la matrice.

Tableau I. 3-7 : Résumé des données structurales du $GdVO_4$.

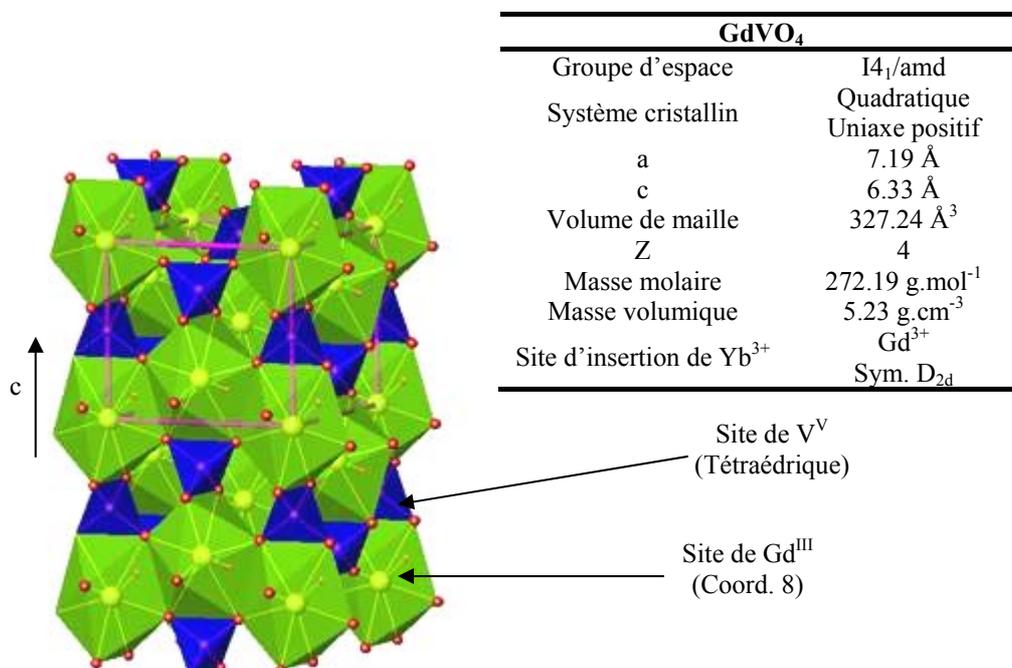


Figure I. 3-34 : représentation schématique de la structure de $GdVO_4$.

3.2.2. Etudes thermiques

Les valeurs de conductivités thermiques de $GdVO_4$ publiées récemment sont très élevées : $12.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $9.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon les axes c et a d'après [49] et $11.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $10.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon c et a d'après [50]. Dans ce travail, nous avons souhaité effectuer la mesure de la conductivité thermique sur $GdVO_4$ dopé car, d'une part, comme nous l'avons expliqué en introduction, la mesure de conductivité thermique est assez délicate vu la distribution de valeurs qu'il est possible de rencontrer pour un même composé ; et d'autre part, la valeur pouvant varier avec le dopage, il nous est apparu indispensable de connaître la valeur de κ pour l'échantillon qui allait être testé en cavité laser.

Comme le CaGdAlO_4 , le vanadate de gadolinium est quadratique. Il possède donc deux directions non équivalentes en ce qui concerne la conductivité thermique.

Dans un premier temps, la chaleur spécifique a été mesurée. Une valeur de $420 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a ainsi été obtenue.

Ensuite, à partir de cette donnée et de la masse volumique, les conductivités thermiques extraites du dépouillement des mesures de photothermie sont de 8.1 et $7.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon les axes c et a respectivement. Ces valeurs attribuées au composé dopé à 2% en ions ytterbium par rapport au gadolinium sont élevées. En effet, pour notre référence, la conductivité thermique du $\text{YAG} :5\% \text{ Yb}$, n'est que de $5.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et même celle du $\text{CALGO} :2\% \text{ Yb}$ ne dépasse pas les $6.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Dans GdVO_4 non dopé, le modèle exprimé par l'Eq. I. 2-16, donne une valeur calculée ($8.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) assez proche de la valeur expérimentale. Les valeurs de κ proposées dans le cadre de ce travail sont pourtant assez différentes des valeurs exposées dans [49,50]. Cette différence n'est sûrement pas due à la substitution de 2% de Gd^{3+} par Yb^{3+} . En effet, l'Eq. I. 2-18 prévoit une différence inférieure à $0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre les composés de GdVO_4 dopés et non dopés. La différence enregistrée ici ne peut être causée que : soit par la différence entre les méthodes de mesure ; soit par la qualité cristalline des échantillons. Néanmoins, dans ce travail, la zone étudiée par photothermie est très petite ($\sim 50 \mu\text{m}$) et les mesures ont été effectuées en plusieurs points distincts : les valeurs obtenues étaient constantes. Si c'est la qualité cristalline qui est responsable de la différence observée, la taille des défauts est alors inférieure à la résolution du montage (quelques μm) et ils sont répartis de façon très homogène dans le solide. Les échantillons ne sont d'ailleurs pas diffusants lorsqu'ils sont traversés par un faisceau lumineux.

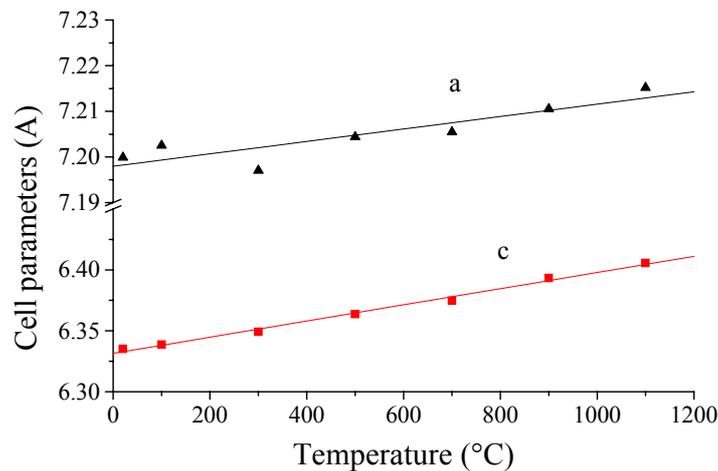


Figure I. 3-35 : évolution des paramètres de maille du $\text{GdVO}_4 :2\% \text{ Yb}$ en fonction de la température. Les valeurs des coefficients d'expansion thermique déduits de ces droites sont : $\alpha_c = 10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_a = 1.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Les coefficients de dilatation thermique ont également été obtenus sur ce matériau à partir des mesures de la variation des paramètres de maille en fonction de la température comme le montre la Figure I. 3-35.

Une grande anisotropie dans les valeurs de dilatation est observée avec $\alpha_a = 1.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (obtenues grâce aux résultats de la Figure I. 3-35 et à l'annexe 1).

3.2.3. Etudes spectroscopiques

3.2.3.1. Etudes à basse température

Par des mesures spectroscopiques à basse température, nous avons tenté de déterminer les niveaux d'énergie de chacun des deux états spectroscopiques de l'ion ytterbium dans la matrice de vanadate de gadolinium.

La Figure I. 3-36 présente les spectres d'émission et d'absorption à 25 K d'un échantillon de $\text{GdVO}_4 : 2 \% \text{ Yb}$. Pour faciliter la détermination des niveaux d'énergie, les spectres sont calés sur l'énergie de la raie 0-0 et les énergies sont tracées en valeurs absolues. A cause de la position extrême de l'ytterbium dans le bloc des lanthanides, son numéro atomique étant très élevé, l'écrantage des électrons 4f par les orbitales 5s et 5p est faible. Le couplage électron-phonon pour l'ion ytterbium est donc très fort (voir annexe 3). Ceci signifie que, en plus des transitions électroniques, les spectres comportent les satellites vibroniques de chacune de ces transitions. Les raies sont aussi très larges en s'éloignant de la raie 0-0 ce qui ne favorise pas la lecture des spectres. Une disposition des courbes telle que celle présentée sur la Figure I. 3-36 peut aider à identifier certaines des raies correspondant aux transitions vibroniques associées à la raie 0-0. Les énergies de phonons déterminées par spectroscopie Raman par G. Lu *et al.* [58] sont ajoutées sur la Figure I. 3-36 pour identifier certaines de ces transitions.

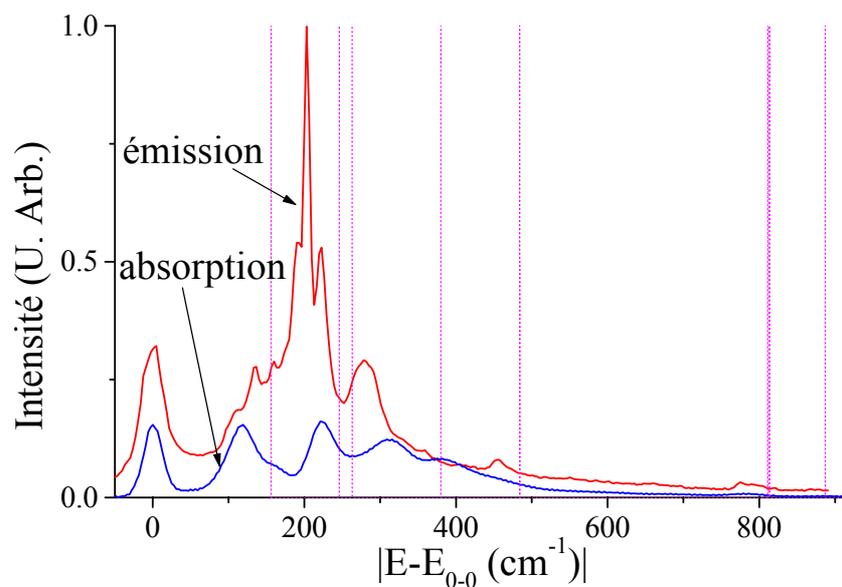


Figure I. 3-36 : spectres d'émission et d'absorption à 25 K. Les traits verticaux correspondent aux énergies de phonons. Les courbes ont été superposées en prenant comme origine l'énergie de la raie 0-0.

La détermination des niveaux d'énergie est donc assez périlleuse. Pour nous aider, il faut utiliser les outils présentés en annexe 3. Tout d'abord, la méthode développée par F. Auzel [59,60] donne une

relation entre l'éclatement maximal du niveau $^4I_{9/2}$ du néodyme et celui du niveau $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium. L'éclatement des multiplets du néodyme est plus simple à identifier grâce au plus faible couplage électron-phonon. Cet éclatement est de 409 cm^{-1} pour l'état $^4I_{9/2}$ dans GdVO_4 [49]. D'après le modèle de F. Auzel, l'éclatement du niveau $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium dans cette matrice devrait être compris entre 450 et 600 cm^{-1} . Sur le spectre d'émission de la Figure I. 3-36, il n'y a qu'une seule bande dans cette gamme à 455 cm^{-1} : c'est l'éclatement du niveau fondamental. Pour déterminer les autres niveaux, il faut éliminer toutes les transitions confondues avec les énergies de phonon et qui peuvent être identifiées comme raies vibroniques.

En émission, cinq raies peuvent être prises en compte alors qu'il n'existe que quatre doublets pour l'état $^2F_{7/2}$: 0 cm^{-1} , 136 cm^{-1} , 202 cm^{-1} , 279 cm^{-1} et 454 cm^{-1} . Les trois combinaisons possibles sont présentées en Figure I. 3-37b.

En absorption, quatre raies peuvent être identifiées pour trois doublets de l'état $^2F_{5/2}$: 0 cm^{-1} , 119 cm^{-1} , 313 cm^{-1} et 393 cm^{-1} . Les trois combinaisons possibles sont présentées en Figure I. 3-37a. Il convient d'ajouter à ces énergies du niveau $^2F_{5/2}$, l'énergie correspondant à la transition 0-0 : 10162 cm^{-1} .

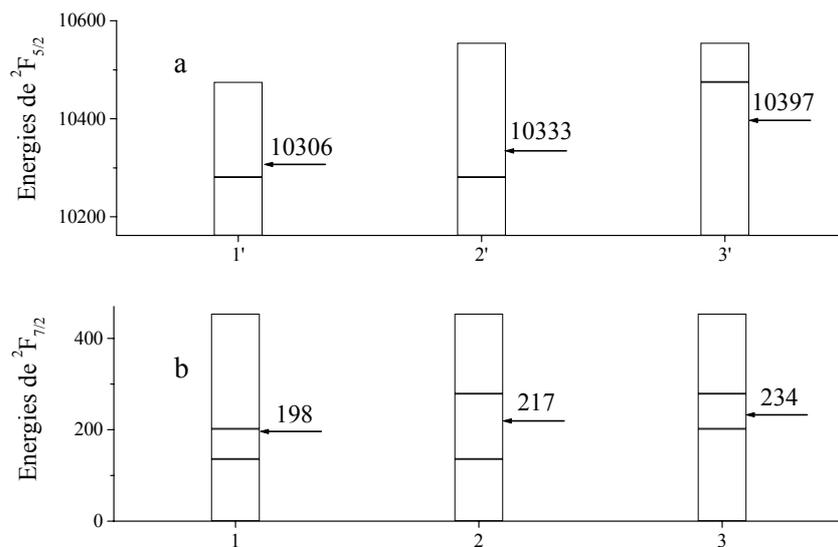


Figure I. 3-37 : différentes propositions des schémas de niveaux d'énergie de $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans GdVO_4 . Les flèches indiquent les barycentres des multiplets.

On a ainsi trois propositions pour chaque multiplet qui donnent neuf couples possibles (1 et 1' ; 1 et 2' ; 1 et 3' ; 2 et 1' ; etc.). Pour tenter d'affiner l'attribution, il faut s'aider de la règle des barycentres (annexe 3) qui indique que les barycentres des deux multiplets sont corrélés. Ces barycentres sont indiqués sur la Figure I. 3-37. Le problème rencontré ici est la faible différence entre les barycentres des trois propositions de chaque état. De 10306 à 10397 cm^{-1} , la différence est inférieure au pourcent. La précision de la règle des barycentres est trop faible pour pouvoir départager significativement ces neuf couples de niveaux d'énergie comme le présente la Figure I. 3-38.

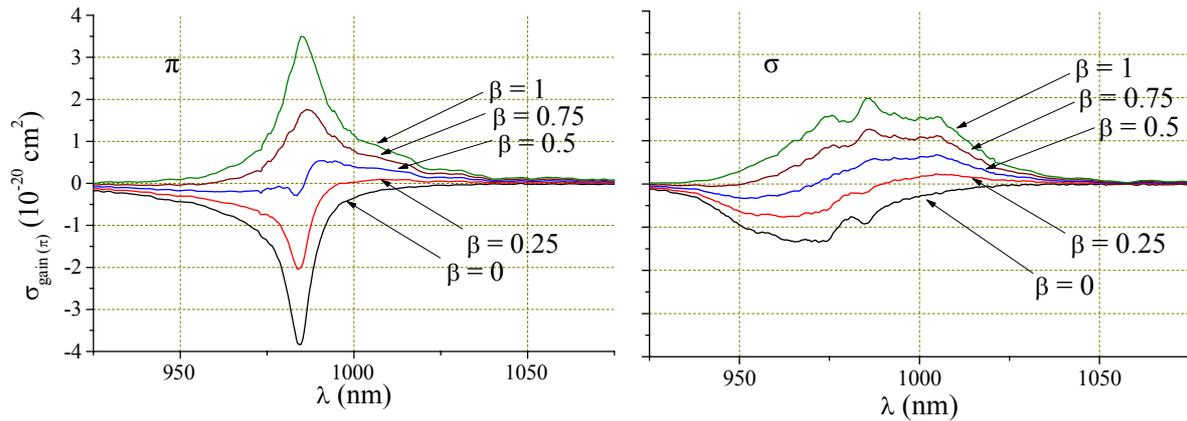


Figure I. 3-39 : sections efficaces de gain en configuration π et σ de $GdVO_4 : 2\% Yb$. β est le taux d'inversion de population ($\sigma_g = \beta\sigma_{em} - (1-\beta)\sigma_{abs}$). Pour $\beta = 1$ et $\beta = 0$, on a respectivement la section efficace d'émission et (l'opposée de) la section efficace d'absorption.

En ce qui concerne l'émission, le gain le plus important apparaît en polarisation σ où les courbes d'absorption et d'émission sont plus décalées qu'en polarisation π entraînant un effet de réabsorption plus faible. L'émission laser est prévue autour de 1020 nm.

3.2.4. Propriétés laser en pompage continu (saphir :Ti)

Un pompage longitudinal (à 985 nm selon π) obtenu grâce à un laser saphir :Ti est effectué dans une cavité plan-concave ($R = 100$ mm) avec un miroir de sortie de transmission 2 % constante de 990 nm à 1100 nm. Deux épaisseurs de cristaux ont été testées.

D'abord, dans un cristal de 1.9 mm d'épaisseur (absorption de 83 %), une émission laser s'est produite pour la première fois à notre connaissance dans ce vanadate de gadolinium dopé ytterbium (Figure I. 3-40). Une puissance de 430 mW à 1029 nm a été obtenue avec une puissance de pompage de 1.55 W. Le seuil est assez élevé (700 mW en puissance incidente) et la pente laser est de 50 %.

Un autre cristal de 1.4 mm d'épaisseur (absorption de 70 %) a été utilisé. Ceci permet de diminuer les effets de réabsorption. Avec un tel échantillon, une émission laser de près de 300 mW a été obtenue à 1015 nm pour une puissance incidente de 1.75 W (Figure I. 3-40). Le seuil est dans ce cas un peu plus élevé et la pente plus faible (32 %) à cause de la plus faible absorption. En revanche, la longueur d'onde d'émission laser est beaucoup plus courte. Comme l'épaisseur du cristal est plus faible, la réabsorption l'est aussi ce qui entraîne un déplacement de l'émission laser de 1030 nm vers 1015 nm (Figure I. 3-39).

Le défaut quantique associé à cette dernière longueur d'onde laser n'est que de 3 %. C'est une valeur très faible comparée à celle du YAG :Yb (6.1 %). Cependant, à cause de son seuil très élevé, pour un pompage longitudinal et des moyens de pompage disponibles au laboratoire, les essais en pompage hors axe pour obtenir des longueurs d'onde plus faibles n'ont pas été entrepris avec ce cristal. Ce choix se justifie d'autant plus que les sections efficaces de gain sont beaucoup moins plates que dans le cas du CALGO :Yb.

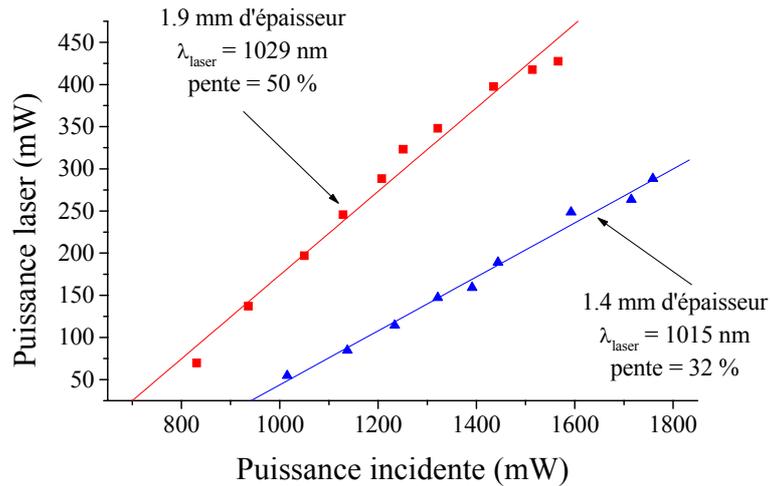


Figure I. 3-40 : puissance laser obtenue en fonction de la puissance incidente pour deux cristaux d'épaisseurs différentes.

3.2.5. Conclusion sur le vanadate de gadolinium dopé ytterbium

Ce matériau laser possède de très bonnes propriétés thermomécaniques avec une grande conductivité thermique et une faible expansion thermique. Lors de ce travail, une émission laser a été obtenue pour la première fois à notre connaissance. Le seuil est certes élevé mais le défaut quantique de $\text{GdVO}_4:\text{Yb}$ de 3 % est parmi les plus petits obtenus dans les matériaux laser.

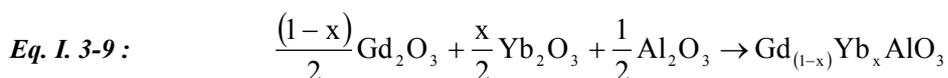
3.3. Les orthoaluminates de terres rares : GdAlO_3 et YAlO_3

GdAlO_3 et YAlO_3 sont des composés de structure pérovskite (distordue) et leur acronyme est donc GAP et YAP respectivement. D'autres matrices de cette structure sont bien connues : le gadolinium et l'yttrium peuvent être remplacés par n'importe quel ion de la série des terres rares et l'aluminium par le gallium, le fer, le chrome... Nous nous sommes intéressés à ces matrices du fait de leurs très bonnes conductivités thermiques reportées dans la littérature : $6.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour GdAlO_3 à 675 K [61] ; $11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour YAlO_3 (YAP) [62]. Le YAP est par ailleurs un bon matériau laser lorsqu'il est dopé au néodyme [63,64]. Les autres dopages rencontrés sont essentiellement le YAP :Tm [65] ; LuAP :Ce [66] ; GAP :Cr [67] ; YAP :Yb et YAP :Nd-Yb [68] ; GAP :Er [69]. A notre connaissance, aucun effet laser n'a été obtenu dans le GAP et le YAP dopés ytterbium.

3.3.1. Croissance cristalline et structure

Dans ce travail, seul GdAlO_3 a été synthétisé au laboratoire. Cet aluminate de gadolinium est un composé à fusion congruente et donc synthétisable par les méthodes de fusion de zone et Czochralski.

Les poudres de départ sont mélangées en proportions stoechiométriques suivant l'Eq. I. 3-9.



Après avoir été pressé, le mélange est mis au four : un frittage à 1500°C pendant une vingtaine d'heures suffit pour obtenir la phase recherchée. La céramique obtenue va permettre la croissance d'un

monocristal par la méthode Czochralski (annexe 5). Les conditions de tirage sont présentées dans le Tableau I. 3-8. Le taux de substitution d'ions gadolinium par des ions ytterbium est de 2 % ce qui correspond à une concentration de 3.86×10^{20} ions.cm⁻³.

Tableau I. 3-8 : conditions de tirage Czochralski pour le GdAlO₃ :2 % Yb.

Température de fusion	~ 1950°C
Atmosphère	Azote
Vitesse de tirage	0.8 mm.h ⁻¹
Vitesse de rotation	15 tour.min ⁻¹
Amorçage	Tige en iridium

Le cristal obtenu est photographié et présenté en Figure I. 3-41. La couleur orange-foncé de ce matériau est accompagnée d'autres défauts nuisant à la qualité du cristal tels qu'un important effet de cœur et un phénomène de maclage. L'étude de ces défauts sera plus précisément développée dans la suite.



Figure I. 3-41 : boule Czochralski de GdAlO₃ dopé 2 % ytterbium.

Le diagramme de diffraction de ce GdAlO₃ :2 % Yb est présenté en Figure I. 3-42. Aucune phase autre que celle attendue n'est détectée. Si le matériau est transparent, des microfractures et des macles apparaissant cependant au cœur de la boule ne permettent pas d'extraire facilement des échantillons exempts de ces défauts pour les applications laser.

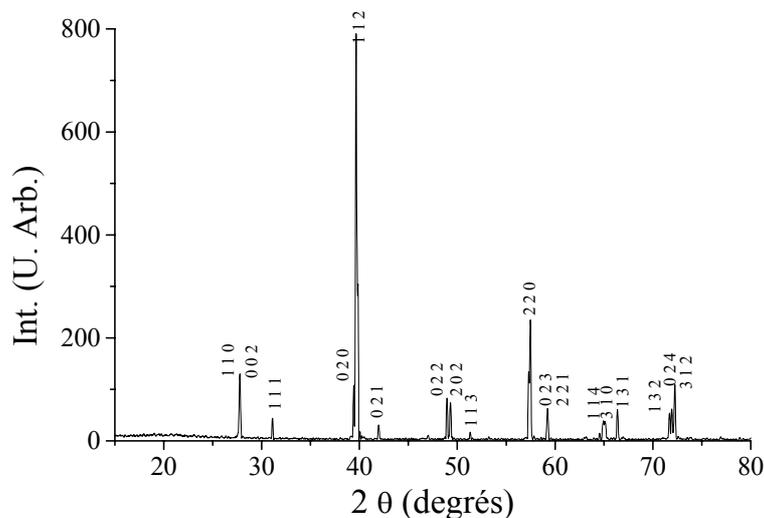


Figure I. 3-42 : diagramme de diffraction des rayons X de GdAlO₃ :2 % Yb obtenu par la méthode Czochralski. (λ [K α Co] = 1.78897 Å)

Le Tableau I. 3-10 regroupe les données structurales de $GdAlO_3$ et $YAlO_3$. Les pérovskites sont normalement cubiques et les chaînes d'octaèdres bien en lignes. Cependant, la taille des ions a une influence importante sur la structure. En effet, un cristal ionique est d'autant plus stable que la condition de tangence des ions est respectée (minimisation des forces de répulsions électrostatiques donc maximisation de l'énergie réticulaire). La substitution par des ions de tailles différentes induit des distorsions au sein de la structure ainsi qu'une baisse de la stabilité thermodynamique du cristal. Dans la structure pérovskite ABO_3 , où le gros cation A occupe un site en coordinence 12 et le petit cation B un site en coordinence 6, on peut définir un facteur de tolérance t qui traduit l'écart à la tangence anions/cations (condition de Goldschmidt sur la stabilité des pérovskites):

Eq. I. 3-10 :
$$\frac{r_A + r_O}{r_B + r_O} = t\sqrt{2}$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons du "gros" cation, du "petit" cation et de l'oxygène. Théoriquement, la valeur de t indique le type de distorsion attendue :

- $t > 1 \rightarrow$ distorsion hexagonale ;
- $0.95 < t < 1 \rightarrow$ cubique ;
- $0.9 < t < 0.95 \rightarrow$ distorsion quadratique ;
- $0.8 < t < 0.9 \rightarrow$ distorsion orthorhombique.

Bien sûr, les limites entre les distorsions sont assez floues.

Les rayons ioniques des ions Y^{3+} et Gd^{3+} en coordinence 12 n'ont pas été trouvés dans la littérature. En fait, dans ces matrices, la distorsion conduit à l'allongement de quatre des douze liaisons et, en fin de compte, la coordinance effective n'est que de 8. Les rayons ioniques de ces ions en coordinence 8 ont donc été utilisés.

Tableau I. 3-9 : rayons des ions des GAP et YAP d'après [23].

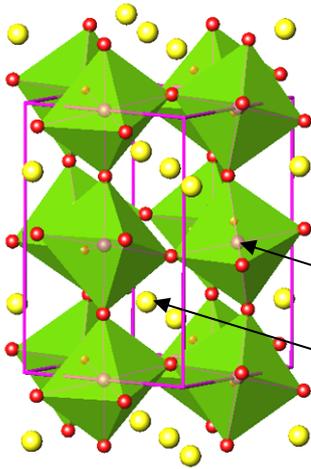
Ion	Coordinance	Rayon ionique
O^{2-}	6	1.40
Al^{3+}	6	0.54
Y^{3+}	8	1.02
Gd^{3+}	8	1.11

Les valeurs des facteurs t calculés à partir des rayons ioniques du Tableau I. 3-9 et de l'Eq. I. 3-10 sont de 0.88 pour $YAlO_3$ et de 0.91 pour $GdAlO_3$. Ces valeurs correspondent bien à une distorsion orthorhombique et les chaînes d'octaèdres sont en « zigzags » comme le montre la Figure I. 3-43.

D'autre part, il n'y a qu'un seul site d'accueil de l'ytterbium qui est de symétrie assez basse (C_{1h}).

Tableau I. 3-10 : résumé des données structurales de GdAlO₃

	GdAlO₃	YAlO₃
Groupe d'espace	Pbmn (ou Pnma)	
Système cristallin	Orthorhombique Biaxe	
a	5.25 Å	5.18 Å
b	5.30 Å	5.31 Å
c	7.45 Å	7.35 Å
Volume de maille	207.27 Å ³	202.03 Å ³
Z	4	
Masse molaire	232.23 g.mol ⁻¹	163.89 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7.44 g.cm ⁻³	5.35 g.cm ⁻³
Site d'insertion de Yb ³⁺	Gd ³⁺ Sym. C _{1h}	Y ³⁺ Sym. C _{1h}



Site de Al³⁺
octaédrique

Site de Gd³⁺ ou Y³⁺ (Yb³⁺)
Coord. 8

Figure I. 3-43 : représentation schématique de la structure cristalline de Gd(Y)AlO₃

3.3.2. Etudes thermiques

Comme ces matériaux sont biaxes, ils possèdent trois directions inéquivalentes en termes de propriétés thermiques. Ces trois directions sont notées X, Y et Z (de l'indice de réfraction le plus petit vers l'indice le plus grand) qui sont parallèles aux directions a, b et c dans un composé orthorhombique mais pas forcément dans cet ordre.

Comme on l'a précédemment noté, la conductivité thermique du YAlO₃ non dopé est reportée égale à 11 W.m⁻¹.K⁻¹ [62] alors qu'à partir de l'Eq. I. 2-16, une valeur de 8.2 W.m⁻¹.K⁻¹ peut être prédite.

Une mesure de κ sur le YAP dopé a été effectuée après avoir déterminé expérimentalement la capacité calorifique du YAP non dopé par une mesure DSC : elle est de 580 J. kg⁻¹.K⁻¹ (Tableau I. 4-1). Or, les cristaux de YAP que nous avons en notre possession étaient dopés à 10 % et 30 % en ions ytterbium. Les valeurs de chaleurs spécifiques pour de tels dopages ont donc été déduites par additivité (voir annexe 2 et Eq. I. 3-11) à partir de la valeur mesurée de 580 J. kg⁻¹.K⁻¹ pour le composé non dopé et des valeurs de Y₂O₃ et Yb₂O₃ reportées dans [70] (102.5 et 115.4 J.mol⁻¹.K⁻¹ respectivement).

Eq. I. 3-11 :
$$Cp[Y_{(1-x)}Yb_xAlO_3] = Cp[YAlO_3] - \frac{x}{2}Cp[Y_2O_3] + \frac{x}{2}Cp[Yb_2O_3]$$

D'autre part, la variation de la densité entre la phase pure YAlO₃ (5350 kg.m⁻³) et la phase pure YbAlO₃ (8240 kg.m⁻³) a été supposée linéaire.

Compte tenu de l'orientation des cristaux en notre possession, uniquement deux directions sur trois ont pu être analysées. Pour le YAP :10 % Yb, les valeurs mesurées sont de 7.2 et 6.9 W.m⁻¹.K⁻¹

selon les directions b et a respectivement. Pour le YAP : 30 % Yb, les valeurs de conductivités thermiques mesurées restent encore très élevées avec des valeurs de 6.3 et 5.9 W.m⁻¹.K⁻¹ selon a et c respectivement (Tableau I. 4-1). Ces valeurs sont en assez bon accord avec l'Eq. I. 2-18 qui prévoit des valeurs moyennes de 6.8 et 5.8 W.m⁻¹.K⁻¹ pour 10 % et 30 % de dopage respectivement dans YAlO₃ en prenant 11 W.m⁻¹.K⁻¹ [62] comme valeur de référence de la conductivité thermique du composé non dopé.

La conductivité thermique de GdAlO₃ n'a pas encore été mesurée.

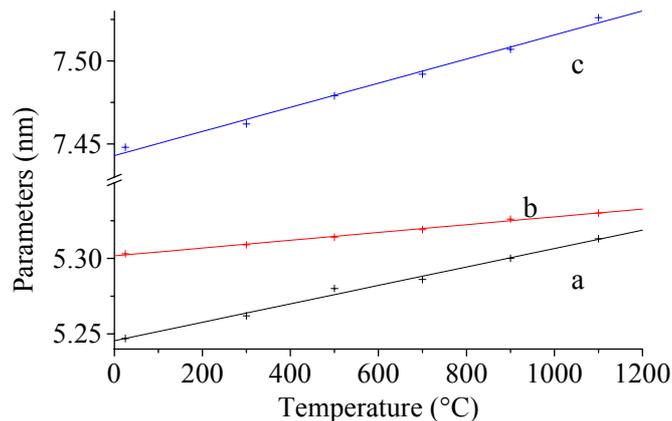


Figure I. 3-44 : variations des paramètres de maille de GdAlO₃ : 2 % Yb en fonction de la température. $\alpha_a = 11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_b = 4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_c = 9.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

La Figure I. 3-44 représente les valeurs des paramètres de maille a, b et c de GdAlO₃ : 2 % Yb en fonction de la température. Ces valeurs sont déduites des diagrammes de diffraction des rayons X en température. Les valeurs des coefficients de dilatation obtenues à partir de ces variations (voir annexe 1) sont de $\alpha_a = 11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 9.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3.3.3. Caractérisation des défauts colorés

Les deux pérovskites, GdAlO₃ et YAlO₃, sont de couleur brune après leur croissance (Figure I. 3-41). En fait, cette couleur résulte d'absorptions parasites qui sont nuisibles à l'effet laser autour de 1 μm. Les études plus poussées des sections efficaces et des propriétés laser n'ont donc pas été entreprises sur l'échantillon de la Figure I. 3-41. Nous souhaitons d'abord résoudre le problème de la couleur résultant de la présence de défauts. Ce travail a été réalisé avec l'aide d'Arnaud Quintas [71], de Claire Mathieu et de Johannes Van Agthoven, étudiants du laboratoire.

3.3.3.1. Caractérisation des défauts

Mise en évidence optique

Différents phénomènes de coloration et décoloration en fonction des traitements appliqués ont été observés. La Figure I. 3-45 montre les spectres d'absorption d'un même échantillon de GdAlO₃ : 2 % Yb d'abord sans traitement particulier, brut de synthèse, puis ayant subi différents traitements successifs. D'abord, un recuit réducteur de 15 heures à 1000°C sous flux de Ar/10%H₂. La principale bande d'absorption entre 400 et 600 nm responsable de la coloration disparaît. Ensuite, une

irradiation sous lampe UV (254 nm) quelques minutes est effectuée et une luminescence orange est alors observée. Le cristal redevient brun : la bande 400-600 nm réapparaît avec une allure sensiblement différente que dans les cristaux bruts d'élaboration. Enfin, pour tester l'effet d'une excitation dans cette bande, un dernier traitement de quelques secondes sous un faisceau laser argon (~ 500 nm) de quelques watts redécouleur le cristal : la bande d'absorption disparaît de nouveau.

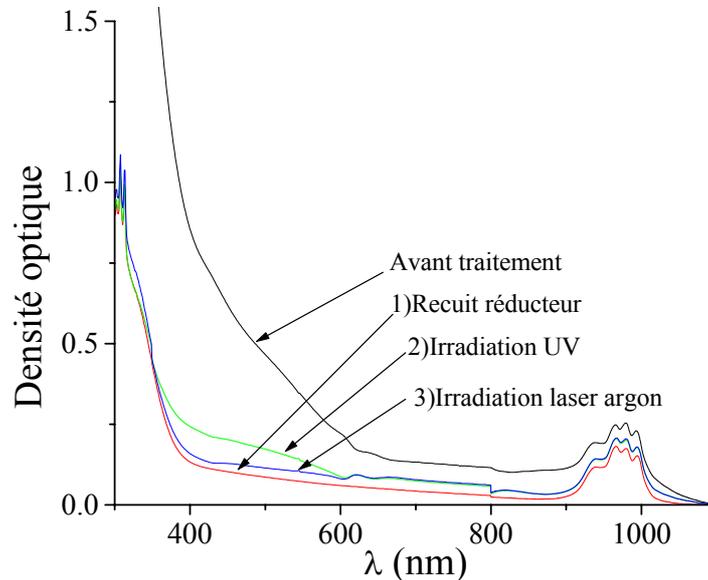
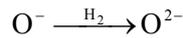


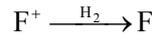
Figure I. 3-45 : spectres d'absorption de $GdAlO_3 : 2 \% Yb$ après différents traitements successifs dont l'ordre est indiqué comparés au spectre du même cristal (même orientation) sans traitement.

L'hypothèse de départ est, d'après la référence [72], que cette absorption parasite provient de centres F^+ et/ou de polarons O^- . Un traitement réducteur aurait donc pour conséquence de transformer les centres colorés en d'autres espèces modifiant ainsi l'absorption du matériau selon un schéma analogue aux exemples proposés en Eq. I. 3-12 et Eq. I. 3-13.

Eq. I. 3-12 :



Eq. I. 3-13 :



Pour essayer de confirmer ou d'infirmer la présence de ces centres colorés, des études RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) ont été réalisées sur différents cristaux de YAP avec différents écarts à la stoechiométrie puis avec ou sans dopage ytterbium.

☞ Analyses RPE [71]

La présence de gadolinium en grande quantité dans le $GdAlO_3$, dont le signal RPE est très intense et large, n'a permis aucune analyse. En revanche, elles ont été réalisées avec succès dans le YAP.

L'analyse RPE de monocristaux $YAIO_3$ purs ou dopés Yb^{3+} a montré que ceux-ci contiennent de nombreux ions en impuretés. Des ions Fe^{3+} ont ainsi été identifiés dans tous les cristaux étudiés par RPE. Des traces de Er^{3+} et Nd^{3+} existent aussi dans le cristal non dopé. Dans les cristaux dopés 2 % Yb, la RPE révèle la présence d'ytterbium trivalent présentant un signal très anisotrope. Il pourrait être associé à une seconde phase très minoritaire, telle que la phase grenat, le YAG, par exemple, qui aurait absorbée une partie des ions Yb^{3+} . **Cependant, bien que tous les cristaux étudiés soient**

colorés, aucun signal pouvant correspondre à des traces de centres F^+ ou polarons O^- n'a été détecté !

Mis à part les ions de transitions qui sont en infime quantité et qui ne peuvent donc participer que très partiellement à la coloration, les défauts colorés non identifiés sont soit diamagnétiques (centre F par exemple) et donc invisible en RPE, soit ces défauts sont bien paramagnétiques mais indétectables dans les conditions utilisées : signal très aplati ou saturé (mauvaises conditions de température ou de puissance radiofréquence pour pouvoir les détecter).

3.3.3.2. Synthèse de cristaux dépourvus de coloration

Pour les applications en scintillation, les matériaux de la famille des perovskites sont intéressants grâce à leur forte densité. Le dopage au cérium de ces composés, lors de travaux précédents (travaux dirigés par B. Viana) en vue de telles applications, a donné des cristaux incolores.

Dans ce travail de thèse, nous avons voulu vérifier l'action du cérium sur la coloration dans le cas du co-dopage avec l'ytterbium et quantifier l'impact de l'introduction d'ions cérium pour les applications laser à 1 micron.

La Figure I. 3-46 présente les spectres d'absorption de différents cristaux co-dopés ytterbium-cérium. Le dopage en ytterbium est constant et choisi à 5 %. Les taux de cérium vont de 0 % à 2 %. Même à très faible taux de dopage (0.05 % Ce), la bande 400-600 nm disparaît. En revanche, une nouvelle bande intense apparaît correspondant à l'absorption du cérium : seule une partie de cette bande est visible sur la Figure I. 3-46 à partir d'environ 400 nm. De même, la luminescence orange sous irradiation UV mentionnée plus haut dans le GAP a ici disparu en présence de cérium. Le mécanisme proposé, par analogie avec l'effet du recuit réducteur, est que l'ion Ce^{3+} libère un électron qui permet la réduction des défauts comme dans les Eq. I. 3-12 et Eq. I. 3-13. L'ion Ce^{4+} ainsi formé est un état de valence stable. Cependant, la bande d'absorption de Ce^{3+} est visible sur la Figure I. 3-46 quelle que soit la concentration. Une partie seulement de Ce^{3+} serait donc convertie en Ce^{4+} .

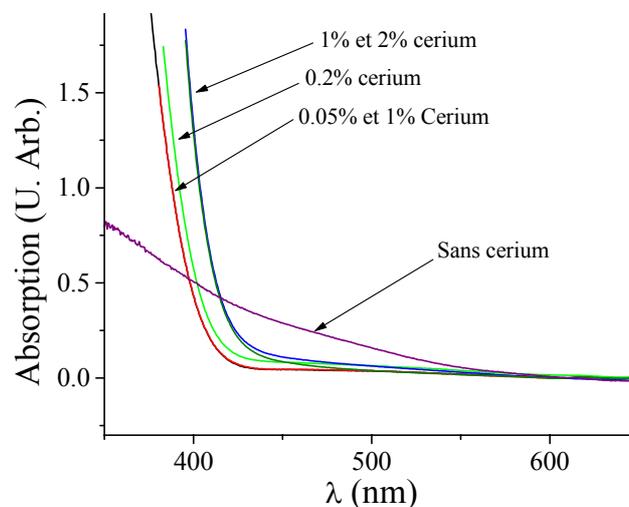


Figure I. 3-46 : spectres d'absorption de $GdAlO_3$: 5 % Yb avec différents co-dopages au cérium.

L'effet du cérium est donc positif sur la décoloration de ces pérovskites mais interfère-t-il avec les propriétés spectroscopiques et laser de l'ytterbium ? Pour le vérifier, des mesures de temps de vie de l'ion ytterbium ont été effectuées.

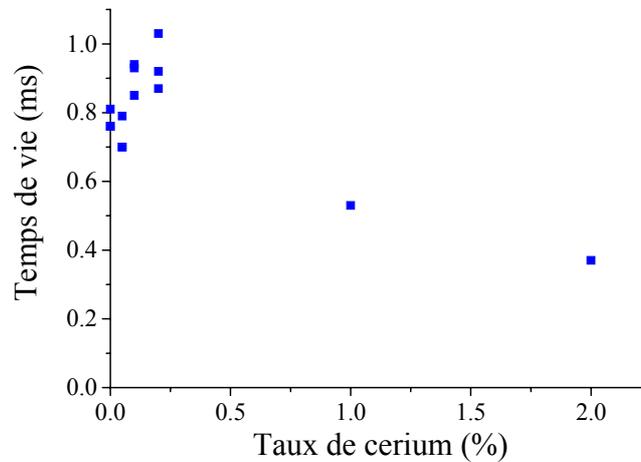


Figure I. 3-47 : évolution du temps de vie de l'état excité de l'ytterbium dans GAP :5 % Yb, Ce en fonction du taux de cérium ajouté.

L'influence du cérium sur le temps de vie de l'ytterbium dans cette matrice est présentée par la Figure I. 3-47. Pour minimiser l'effet de la réabsorption de l'ytterbium, ces mesures ont été réalisées tout au bord de chaque échantillon pour raccourcir le trajet des photons émis dans le cristal avant d'arriver sur le détecteur. Il apparaît un maximum (~ 0.9 ms) pour la valeur du temps de vie de l'ytterbium autour de 0.2 % de cérium. Ce point doit correspondre à un minimum de la concentration en défauts, et au-delà, le temps de vie de l'ytterbium est affecté par la teneur en cérium. Cet effet de « quenching » est très important puisque le temps de vie est divisé par deux entre 0.2 et 2 % de cérium. L'origine, proposée ici, de cet abaissement est la création d'ions Yb^{2+} par réduction d'ions Yb^{3+} conjointement à l'oxydation des ions Ce^{3+} . Ces ions ytterbium divalents sont réputés pour être des pièges de la luminescence des ions Yb^{3+} entraînant un abaissement du temps de vie mesuré [73].

3.3.3.3. Conclusions sur les pérovskites

Les composés tels que GdAlO_3 et YAlO_3 possèdent des défauts colorés intrinsèques. Leur nature a tenté d'être identifiée par la méthode RPE sans résultats probants : soit les défauts sont diamagnétiques, soit ils sont indétectables dans les conditions de température et de puissance utilisées. Un apport de 0.05 % de cérium suffit à décolorer le cristal et le temps de vie le plus élevé de l'ytterbium est obtenu pour 0.2 % de cérium. Les tests laser doivent cependant compléter l'étude.

3.4. Matériaux à dilatation faible voire négative : cas de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$

Dans la recherche de matériaux à limite de fracture élevée, l'Eq. I. 2-78 donne trois paramètres importants : une forte conductivité thermique (cas de : CALGO, GdVO_4 , GAP et YAP) ; un faible défaut quantique (cas de GdVO_4 et surtout du CALGO) ; mais aussi un faible coefficient de dilatation thermique. Le vanadate de gadolinium possède déjà des coefficients de dilatation relativement petits mais nous avons voulu dans ce travail élaborer un matériau laser avec de très faibles coefficients de dilatation.

Certains matériaux possèdent une propriété particulière. Lorsque leur structure cristalline l'y autorise, l'agitation thermique sous l'effet de l'augmentation de la température conduit à un arrangement particulier des polyèdres de coordination qui fait que la maille cristalline se dilate peu voire rétrécit. C'est le cas des composés de formule générale $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ avec A un ion de terre rare de faible rayon ionique (rayon inférieur à celui de l'ion Er^{3+}) ou l'ion aluminium et M l'ion tungstène ou molybdène.

3.4.1. Principe de la dilatation faible voire négative [74]

3.4.1.1. Origine de la dilatation thermique

L'explication usuelle de l'expansion thermique se base sur le potentiel d'équilibre d'une liaison d'une molécule diatomique (Figure I. 3-48). Lorsque l'énergie ou la température augmente, les vibrations augmentent. Pour des liaisons très fortes, le puits de potentiel est profond et peut être considéré comme symétrique : la distance moyenne ne change pas et il n'y a donc pas de dilatation, au moins jusqu'à une certaine température. En revanche, lorsque la liaison est plus faible, l'asymétrie du puits provoque une augmentation de la distance interatomique moyenne quand la température augmente : il y a dilatation.

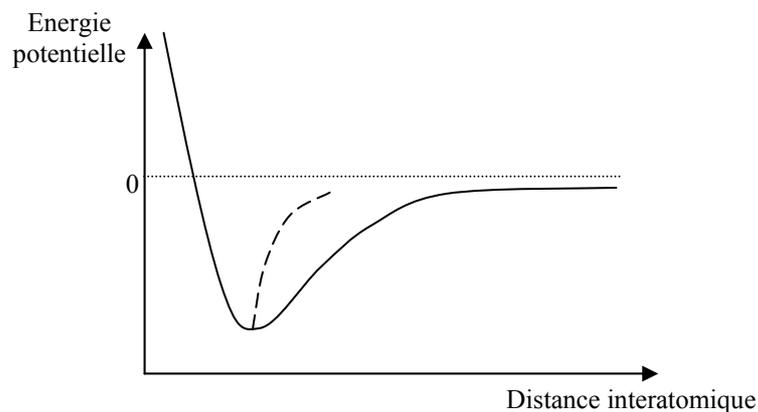


Figure I. 3-48 : énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour une molécule diatomique. La courbe en pointillés représente la distance moyenne.

Sur ce principe là, pour avoir une dilatation négative, c'est-à-dire une contraction, il faudrait trouver des atomes formant des liaisons dont l'allure du puits de potentiel engendrerait une distance

moyenne qui tend vers les plus faibles distances en remontant le puits. C'est-à-dire de façon opposée à celle de la Figure I. 3-48. Mais de telles liaisons n'ont pas encore été identifiées.

La dilatation faible voire négative observée chez certains composés ne provient pas d'une contraction des liaisons mais plutôt d'un arrangement différent des polyèdres au sein de la maille cristalline. Ce réarrangement peut être doux ou brutal suivant les composés. Plusieurs mécanismes sont aujourd'hui proposés pour expliquer la contraction des matériaux lors de la montée en température. Ici, nous allons nous intéresser à celui qui existe au sein du tungstate de lutécium. Les autres mécanismes sont rassemblés dans l'article d'A. Sleight [74].

3.4.1.2. Le modèle des polyèdres agités

Le mécanisme le plus répandu pour la dilatation négative apparaît dans les oxydes de structure assez ouverte et avec des ions oxygène liés uniquement à deux cations métalliques. Si l'angle de la liaison M-O-M est de 180° , un mouvement transverse des oxygènes dû à la chaleur rapprochera les cations, en supposant que les liaisons M-O sont assez fortes pour que leur longueur moyenne n'augmente pas. Nous savons maintenant que ce mécanisme peut donner une forte contraction thermique sur une large plage de température comprenant ou pas la température ambiante. Le raccourcissement des distances M-M peut être vu de deux manières. Soit le mouvement de l'oxygène est transversal, soit il est torique et le diamètre augmente avec la température (Figure I. 3-49). Le tore est probablement plus approprié pour les liaisons Si-O-Si ou P-O-P dont l'angle est proche de 180° . En revanche, des liaisons π stabilisent l'angle de 180° pour des liaisons telles que W-O-W avec le tungstène hexavalent. Ainsi, le mouvement transverse modélisé par un ellipsoïde thermique est préférable dans ce cas (Figure I. 3-49). Dans beaucoup d'autres cas, on trouve une situation intermédiaire.

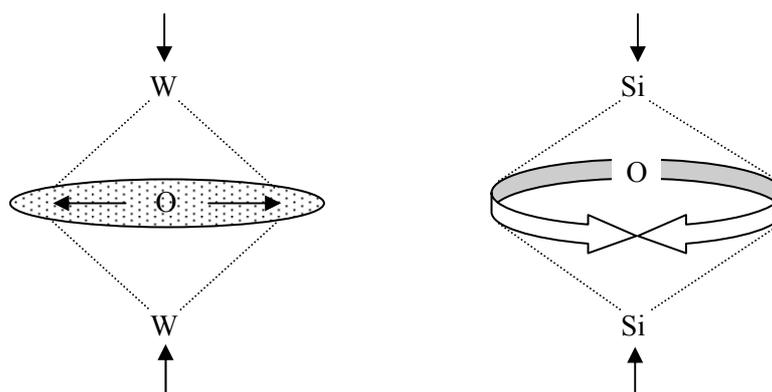


Figure I. 3-49 : rapprochement des cations par mouvements transversaux (gauche) et par mouvements toriques (droite)

Chaque polyèdre MO_x peut être considéré comme un polyèdre rigide ou semi-rigide. L'agitation de ces polyèdres entraîne des déplacements corrélés des ions oxygène [75]. Le réseau doit cependant être flexible pour autoriser de tels mouvements.

Quels sont les types de composés qui peuvent donner lieu à ce phénomène ?

Pour les réseaux dont les oxygènes ne sont liés qu'à deux cations, il existe des contraintes sur les formules brutes. Pour un réseau oxyde basé sur des octaèdres liés par leurs sommets seulement, la formule doit être AO_3 . Pour un réseau oxyde basé sur des tétraèdres liés par leurs sommets, la formule doit être MO_2 . Pour un réseau avec uniquement des polyèdres liés par leurs sommets mais qui sont des octaèdres et des tétraèdres, il y a plusieurs possibilités. Les exemples simples sont AM_2O_7 , $A_2M_3O_{12}$ et AMO_5 où A et M sont des cations en sites octaédriques et tétraédriques respectivement. Pour les composés $A_2M_3O_{12}$, il y a des liaisons de type A-O-M et M-O-M tandis que pour les composés AMO_5 , il y a des liaisons A-O-M et A-O-A. Toutes ces familles sont susceptibles de présenter une dilatation très faible voire négative.

3.4.1.3. Choix de la matrice

Parmi les familles qui ont été présentées précédemment, les composés de type $A_2M_3O_{12}$ nous intéressent particulièrement. D'abord, parce que certains d'entre eux ont déjà été synthétisés sous forme de monocristaux par des méthodes de passage par la fusion. D'autre part, ils possèdent un site d'accueil pour la terre rare ytterbium. L'ion A peut être Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} et certains ions lanthanides. Le problème énoncé dans la littérature est l'hygroscopie de ces composés lorsque le rayon de l'ion A augmente [76,77]. Pour diminuer au maximum cette sensibilité à l'altération chimique, il faut donc un ion dont le rayon est le plus petit possible mais en même temps cet ion doit être assez gros pour pouvoir être substitué efficacement par l'ytterbium. Au-delà d'une certaine taille de l'ion A (supérieure à celle de Er^{3+}) la structure cristalline change et ne se contracte plus sous la chaleur.

Les mailles cristallines de cette famille sont si lâches que E. Gallucci *et al.* [78] ont réussi à insérer de l'ytterbium à la place des ions aluminium dans $Al_2(WO_4)_3$ qui n'est pas hygroscopique et à en étudier les propriétés optiques. Cependant, le taux effectif d'ytterbium inséré dans la matrice est très faible (quelques fractions de pourcent dans le cas présenté en [78]) à cause d'une très forte ségrégation.

Le composé au scandium n'est pas hygroscopique non plus et le site d'accueil est plus grand qu'avec de l'aluminium mais $Sc_2(WO_4)_3$ n'a jamais été dopé à l'ytterbium à notre connaissance et aucune information n'est donnée sur la ségrégation de l'ytterbium dans un tel composé. Cependant, pour synthétiser le tungstate de scandium, un des constituants de base est l'oxyde de scandium. Ce composé est très coûteux : environ 600 euros HT pour 25 g de Sc_2O_3 pur à 99.99 % [79]. Par conséquent, nous avons préféré étudier un autre composé de la famille pour des raisons économiques.

La terre rare la plus petite après le scandium est le lutétium dont le prix de l'oxyde associé est certes élevé mais plus abordable que dans le cas précédent. En revanche, ce matériau présente une certaine hygroscopie.

Enfin, la dernière terre rare qu'il est possible d'utiliser dans cette famille de composés sans changer de phase (on rappelle qu'au delà d'une certaine taille de l'ion la structure cristalline change et

ne possède plus de propriétés de très faible dilatation) et en accord avec la Figure I. 2-16 est l'yttrium mais l'hygroscopicité du composé attendu sera élevée.

En conclusion, nous avons choisi d'étudier le composé au lutétium, $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$, moins sensible à l'altération chimique que $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ et dont la taille de site correspond parfaitement à Yb^{3+} . D'autre part, la dilatation négative de ce matériau est confirmée dans [80]. A notre connaissance aucun dopage à l'ytterbium de ce composé n'a été réalisé ni aucune croissance monocristalline.

3.4.2. Croissance cristalline et structure

Ces tungstates ont un comportement congruent. Le diagramme de phase du tungstate de lutétium n'étant pas reporté dans la littérature à notre connaissance, nous nous sommes basés sur celui de $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$, présenté en Figure I. 3-50, composé de même structure, avec en plus un rayon ionique de l'yttrium proche de celui du lutétium. Nous avons supposé que les deux composés avaient des diagrammes de phase équivalents. Seule l'échelle de température ne doit pas être comparable.

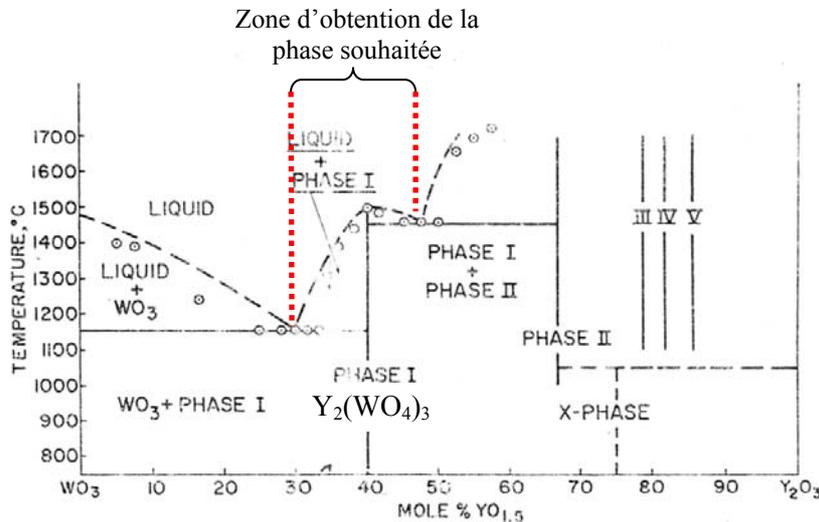
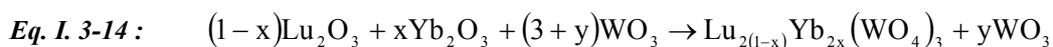


Figure I. 3-50 : diagramme de phase du système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [81].

Sur ce diagramme (Figure I. 3-50), la zone des compositions qui donne la phase désirée est limitée (30 à 48 mol.% de $\text{YO}_{1.5}$). Pourtant, l'oxyde de tungstène a tendance à se volatiliser au-delà de 900-1000°C et il faut augmenter la proportion de WO_3 dans le fritté de départ pour compenser les pertes durant la croissance sans pour autant passer de l'autre côté du point eutectique à 30 mol.% de $\text{YO}_{1.5}$. Cela engendrerait la cristallisation d'oxyde de tungstène dans un premier temps puis de WO_3 mélangé au $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ en dessous d'une certaine température (1150°C dans le cas du tungstate d'yttrium).

Le composé est formé à partir des poudres d'oxydes simples selon l'Eq. I. 3-14.



A. Dabkowski *et al.* [82] concluent que la meilleure composition est de mélanger 20 mol.% de Al_2O_3 et 80 mol.% de WO_3 pour faire croître un tungstate d'aluminium. Nous avons repris cette composition pour notre tungstate de lutétium, c'est-à-dire que $y = 1$ dans l'Eq. I. 3-14. Un taux de

20 mol.% de Lu_2O_3 correspond à un taux de 33 mol.% de $\text{LuO}_{1.5}$. Sur le diagramme de la Figure I. 3-50, cette concentration se trouve bien dans la zone d'obtention de la phase souhaitée.

Le taux d'ytterbium introduit est $x = 10 \%$ ce qui correspond à une concentration de 2.95×10^{20} ions. cm^{-3} . Une charge de 240 g (au total) est pressée et mise à fritter selon le programme de la Figure I. 3-51. Le palier à 900°C puis le ralentissement sont nécessaires pour donner le temps à un maximum d'oxyde de tungstène de réagir avec les oxydes de terres rares. Sinon, le WO_3 n'ayant pas réagi devient un flux en entraînant la fusion complète de la charge à basse température.

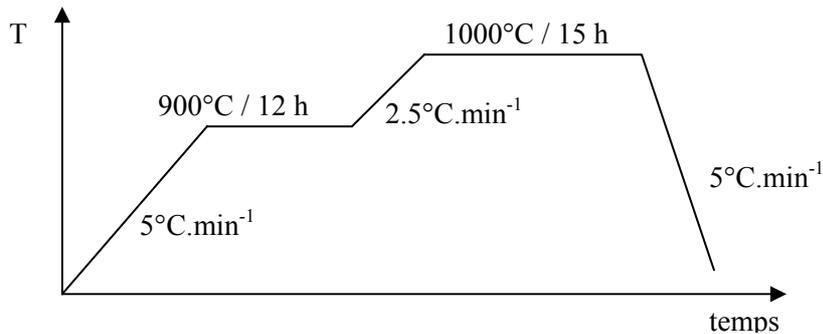


Figure I. 3-51 : programme de réaction à l'état solide de la céramique de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$: 10 % Yb.

Cette céramique est ensuite placée dans le four Czochralski (annexe 5) pour la croissance en utilisant un creuset de 30 mm de diamètre. Le tungstène ayant plusieurs états de valence stables, le processus de croissance a été effectué dans l'air pour favoriser l'oxydation des ions tungstène en W^{VI} qui est le degré d'oxydation qui nous intéresse pour obtenir la phase recherchée. Pour une croissance sous atmosphère oxydante, un creuset de platine est préférable à condition que la température de croissance ne dépasse pas les $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$. La température de fusion du matériau est assez faible ($\sim 1400^\circ\text{C}$).

Tableau I. 3-11 : paramètres de croissance Czochralski de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$: 10 % Yb.

Température de fusion	$\sim 1400^\circ\text{C}$
Atmosphère	Air (creuset Pt)
Vitesse de tirage	0.4 mm.h^{-1}
Vitesse de rotation	17 tour.min^{-1}
Amorçage	Tige en platine

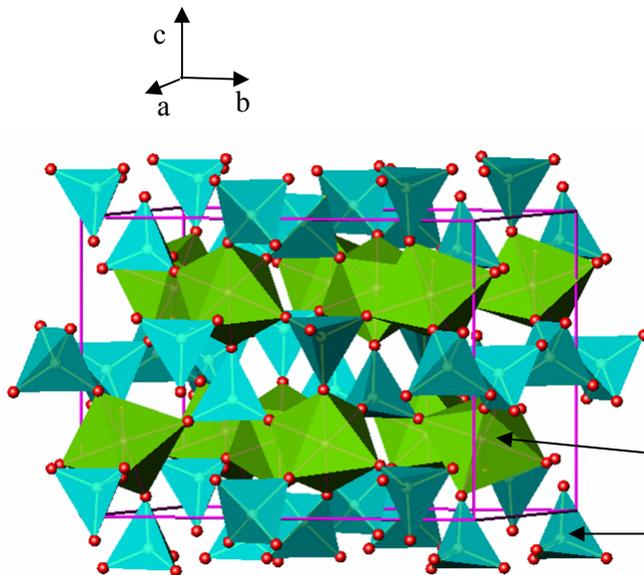
Le cristal obtenu est fracturé (Figure I. 3-52). La partie du cristal correspondant au début de la croissance présente de gros morceaux monocristallins incolores et plus on s'approche de la queue du tirage, plus les blocs exploitables sont petits et la couleur tend vers le vert. Cette couleur est due à la présence d'ions tungstène à des valences inférieures à 6. Dans les parties exploitables, la qualité semble correcte malgré certaines bulles très fines venant affecter un peu la transparence.



Figure I. 3-52 : cristaux de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ obtenus par la méthode Czochralski

Le gros problème rencontré est l'hygroscopicité assez forte de ce matériau : pour le conserver, il faut le laisser dans l'huile de vaseline. Au laboratoire, un cristal de $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ dopé au praséodyme a aussi été synthétisé dans les mêmes conditions pour des applications en *quantum computing*. Le cristal obtenu était de qualité comparable à celui-ci.

Tableau I. 3-12 : données structurales de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$



$\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$	
Groupe d'espace	Pbcn
Système cristallin	Orthorhombique
	Biaxe
a	13.78 Å
b	9.87 Å
c	9.95 Å
Volume de maille	1354.8 Å ³
Z	4
Masse molaire	1093.5 g.mol ⁻¹
Masse volumique	5.36 g.cm ⁻³
Site d'insertion de Yb ³⁺	Lu ³⁺

Figure I. 3-53 : schéma de maille de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$

Ce matériau se clive très aisément. Le schéma de la Figure I. 3-53 montre une structure lamellaire du matériau. On peut donc dire que le plan de clivage est parallèle à ces plans lamellaires qui sont eux-mêmes perpendiculaire à l'axe c.

3.4.3. Etude de la dilatation

Les coefficients de dilatation ont été obtenus par la mesure des paramètres de mailles pour différentes températures grâce à la diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés en Figure I. 3-54.

Ce tungstate de lutétium est effectivement un matériau qui se contracte lorsque sa température augmente. La Figure I. 3-54 montre, en plus, que cette dilatation est négative suivant toutes les directions. Le point important dans ces résultats n'est pas le fait que le matériau se contracte (en tout

cas pour les applications en laser de puissance) mais qu'il se contracte peu. En effet, les coefficients de dilatation, en valeur absolue, sont relativement faibles : $\alpha_a = -1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_b = -7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_c = -2.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

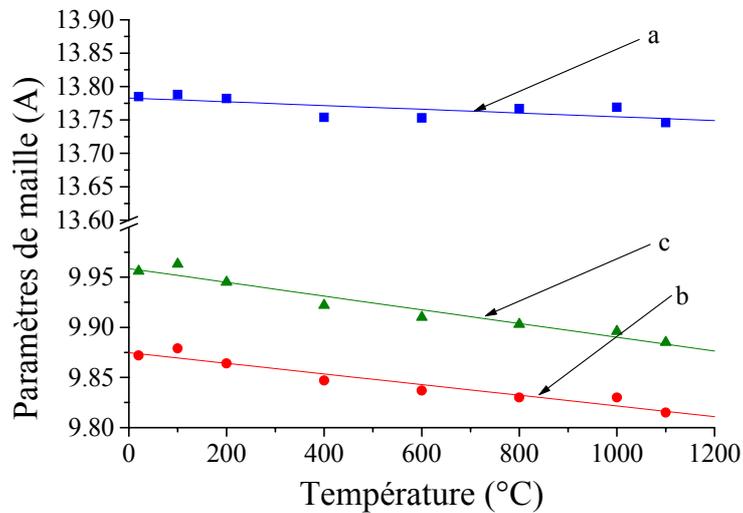


Figure I. 3-54 : paramètres cristallins de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3 : 10\% \text{ Yb}$ en fonction de la température obtenus par diffraction des rayons X. $\alpha_a = -1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_b = -7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_c = -2.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

La conductivité thermique de ce matériau n'a pas été mesurée lors de ce travail. Néanmoins, le modèle exposé en début de partie (matérialisé par la formule de l'Eq. I. 2-16) prévoit une valeur de conductivité thermique de $4.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. C'est une valeur assez faible comparée à celles des autres matériaux déjà présentés dans cette thèse. Cette faible valeur est due à la faible compacité de la matrice : c'est, en revanche, une des conditions essentielles pour la contraction observée lors de l'élévation en température. Toutefois, la valeur de conductivité thermique doit être vérifiée expérimentalement.

3.4.4. Propriétés spectroscopiques

Le tungstate de lutétium est un composé orthorhombique. En conséquence, il possède trois directions non équivalentes pour ses propriétés spectroscopiques. La Figure I. 3-55 reporte les sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain pour différents taux d'inversion de population. Les orientations X, Y et Z correspondant aux axes diélectriques n'ont pu être attribuées précisément à cause de la difficulté à manier ces cristaux hygroscopiques. Par contre, le matériau clivant nettement, il était facile de reconnaître l'axe c perpendiculairement à ce plan de clivage (voir structure cristalline §3.4.2). Dans un composé orthorhombique, les axes cristallographiques et diélectriques étant confondus, le trièdre cristallographique a été déterminé (axes notés A, B et C sur la Figure I. 3-55) mais sans pouvoir y attribuer un ordre d'indices de réfraction.

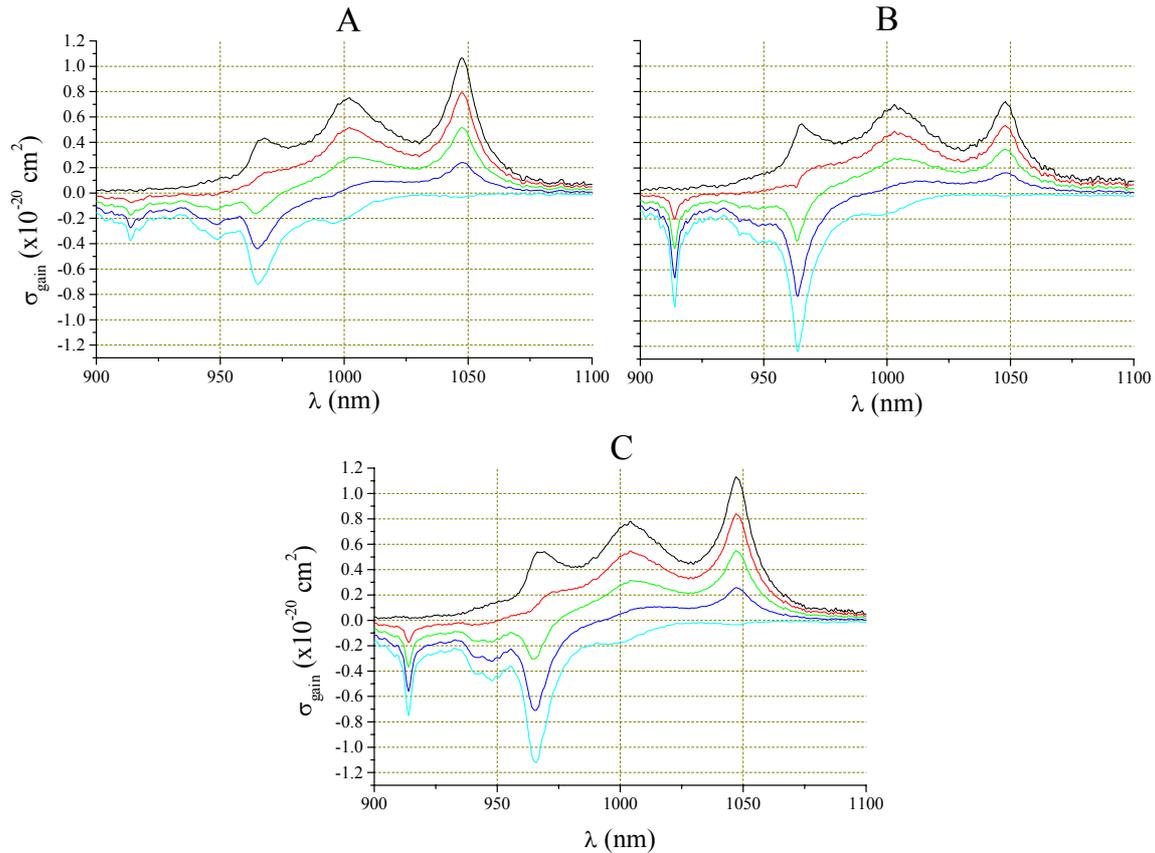


Figure I. 3-55 : sections efficaces de gain de $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3:10\% \text{ Yb}$. Chaque polarisation est notée A, B et C car on n'a pu déterminer que ces directions étaient bien suivant les axes cristallographiques mais nous n'avons pas réussi à les attribuer. A est perpendiculaire au plan de clivage : A est donc parallèle à l'axe c. β est le taux d'inversion de population ($\sigma_g = \beta\sigma_{em} - (1-\beta)\sigma_{abs}$). Pour $\beta=1$ et $\beta=0$, on a respectivement la section efficace d'émission et (l'opposée de) la section efficace d'absorption.

Les sections efficaces ne présentent pas une inhomogénéité très importante suivant les directions. Cependant, quelques points importants peuvent être extraits de ces courbes. Pour l'obtention d'oscillations laser, le pompage doit s'effectuer selon la direction B à 964 nm qui correspond au maximum d'absorption avec une section efficace de $1.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Le gain maximum est, quant à lui, observé en polarisation C à 1047 nm où la section efficace d'émission est de $1.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Le cristal doit être taillé de façon à avoir les polarisations B et C perpendiculaires à l'axe de la cavité laser : les faces clivées doivent être perpendiculaires au faisceau.

Des tests laser ont été entrepris dans cette configuration. Un flux d'azote modéré a été utilisé pour créer une atmosphère sèche autour du cristal. Mais, à ce jour, nous n'avons pas obtenu d'oscillation laser dans ce cristal. Les raisons possibles de cet échec sont, d'une part, la présence de fines bulles dans le solide et, d'autre part, les faces clivées n'ont pas pu être polies à cause de la faible résistance chimique à la solution de silice colloïdale basique utilisée normalement au laboratoire pour le polissage de cristaux.

3.4.5. Conclusions sur $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$

Des monocristaux de tungstate de lutétium dopés ytterbium ont été obtenus pour la première fois à notre connaissance lors de ce travail. Des échantillons d'assez bonne qualité malgré la présence de quelques très fines bulles ont été extraits mais aucune oscillation laser n'a encore été produite à cause de l'effet conjoint des bulles diffusantes et de l'hygroscopicité altérant les surfaces.

Cependant, une dilatation négative et très faible en valeur absolue a été mesurée. C'est un résultat encourageant pour des applications en tant que source laser de puissance. Pour pallier au gros problème de l'hygroscopicité, il faut maintenant envisager la croissance du composé $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Yb}$ qui est, selon la littérature, peu, voire non hygroscopique.

Enfin, la valeur du coefficient d'expansion thermique de cette famille ($\text{A}_2(\text{WO}_4)_3$) varie de positive à négative [76] suivant l'ion A utilisé et les solutions solides sont totales. Il est donc tout à fait envisageable de trouver une composition permettant une annulation parfaite de la dilatation.

4. Discussion sur les matériaux en rapport avec les applications laser hautes puissances

Dans ce chapitre, nous allons rassembler les résultats intéressants du chapitre 3 pour proposer une comparaison des matériaux présentés dans ce travail avec d'autres matériaux déjà existant en s'appuyant sur les aspects théoriques présentés dans le chapitre 1 et plus précisément sur le facteur de mérite proposé dans ce travail (explicité dans le paragraphe 2.3). Le laboratoire ne possédant pas les moyens techniques pour tester les cristaux laser au-delà de quelques watts, ce facteur de mérite permet d'évaluer le potentiel de résistance au flux laser de ces matériaux à partir de trois paramètres simples qui sont la conductivité thermique, les coefficients de dilatation thermique et le défaut quantique qui est le point original de ce facteur de mérite. Cependant, dans la littérature, il n'est pas rare de trouver différentes valeurs de mesures de conductivité thermique pour un même matériau. Par exemple, pour le YAG des valeurs de 10.5 [11] à 13 [12] $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sont reportées. Ceci pose un problème pour comparer des matrices entre elles comme nous l'avons déjà expliqué au début du paragraphe §2.1.3. Pour avoir des valeurs homogènes de conductivité thermiques, nous avons réalisé des mesures sur différents matériaux déjà connus en plus des mesures présentées dans le paragraphe 3. Après avoir discuté ces mesures, nous rassemblerons les données de dilatation thermique et laser pour proposer une comparaison en terme de résistance à la puissance laser.

Une grande partie des cristaux sur lesquels j'ai réalisé des mesures de conductivité thermique m'ont été fournis par différents laboratoires. Le LPCML-Lyon (Georges Boulon) m'a fourni les cristaux de GGG, de CaF_2 , de YAP et de YAG dopé; le CIRIL-Caen (Richard Moncorgé) m'a fourni une partie des cristaux de CaF_2 ; le LULI-Palaiseau (Gilbert Bourdet) m'a fourni l'échantillon de LuAG; le LETI-Grenoble (Bernard Ferrand) m'a fourni les échantillons de LSO et SLGM.

4.1. Conductivités thermiques de différents matériaux

L'ensemble des mesures de conductivités thermiques et de chaleurs spécifiques effectuées dans ce travail (chapitres 3 et 4) est reporté dans le Tableau I. 4-1.

4.1.1. Les grenats

La famille des grenats est l'une des plus développées pour les applications laser de forte puissance. Leur structure cristalline est cubique et la formule générale des grenats est $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ où A est un cation en coordinance 8, B est en site octaédrique et C est un cation en site tétraédrique. Le groupe d'espace des grenats étudiés ici est Ia-3d. Le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) qui appartient à cette famille possède de très bonnes propriétés thermiques et sa croissance cristalline est maîtrisée. Comme l'ajout d'ions dopants affecte la conductivité thermique, nos mesures ont été réalisées sur un YAG :5 % Yb qui correspond à la concentration souvent utilisée pour les applications laser.

Les GGG ($Gd_3Ga_5O_{12}$) et LuAG ($Lu_3Al_5O_{12}$) sont les autres grenats étudiés et présentés ici.

4.1.1.1. Le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)

Une diffusivité thermique $D = 3.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et une conductivité thermique de $\kappa = 10.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le YAG non dopé [6] ont servi d'étalon pour les mesures suivantes réalisées par la méthode de photothermie présentée au paragraphe 2.1.3.

Avant de mesurer D et κ sur un échantillon de YAG :5 % Yb, nous avons besoin de la chaleur spécifique pour pouvoir lier ces deux valeurs. Pour le YAG, C_p est bien connue : $625 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [83]. La mesure effectuée lors de ce travail par DSC (voir détail en annexe 2), avec un résultat de $620 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, a permis de confirmer la valeur de la littérature et a fourni une information sur la précision de la méthode qui s'avère être de l'ordre du pourcent. Grâce à cette valeur, une conductivité thermique de $5.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été déterminée pour le YAG dopé 5 % Yb. Elle est, par ailleurs, en accord avec la valeur proposée par X. Xu *et al.* [84] ($\sim 5.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cependant, c'est une valeur sensiblement plus faible que celle prévue par l'Eq. I. 2-18 (valeur prévue de $7.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

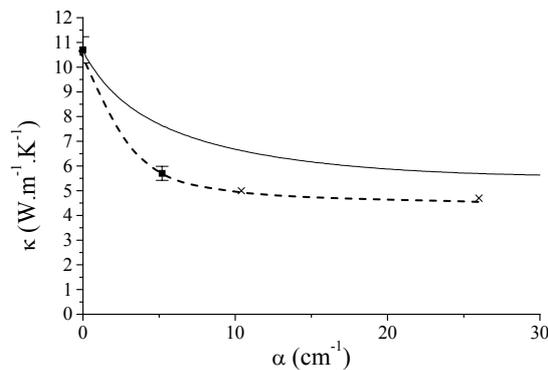


Figure I. 4-1 : Influence de la concentration en ytterbium (convertie en coefficient d'absorption) sur la conductivité thermique du YAG. (■) = ce travail ; (×) = [84] ; ligne pleine = courbe théorique à partir de l'Eq. I. 2-18 ; courbe pointillée = courbe de tendance.

Sur la Figure I. 4-1, les valeurs de conductivité thermique du YAG sont reportées en fonction du coefficient d'absorption autour de 968 nm. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs expérimentales estimées des mesures. La décroissance aux faibles concentrations (faibles absorptions) est très rapide à cause de la grande différence de masse entre ytterbium et yttrium. La courbe théorique possède une allure très proche de la courbe expérimentale même si les valeurs mesurées sont cependant inférieures.

4.1.1.2. Le LuAG ($Lu_3Al_5O_{12}$)

La conductivité thermique du LuAG non dopé n'a pas été mesurée ici mais une estimation par l'Eq. I. 2-16 donne une valeur de $14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est relativement grande par rapport à la valeur mesurée par Y. Kuwano *et al.* [85] ($9.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). D'autre part, cette équipe a mesuré la capacité thermique de ce composé : $411 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. N'ayant pu effectuer les mesures personnellement par manque de matériau non dopé, nous avons utilisé la valeur de la littérature. En outre, comme les

valeurs de C_p de Lu_2O_3 et Yb_2O_3 sont assez proches [70], l'ajout d'une quantité importante d'ytterbium à la place du lutétium ne doit pas affecter sensiblement la capacité calorifique du matériau dopé (voir la relation de Neumann-Kopp dans l'annexe 2). Une valeur de $411 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a donc été utilisée pour la détermination de la valeur de la conductivité thermique du LuAG :20 % Yb.

L'exploitation des données de photothermie a conduit à une valeur de $6.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Par l'Eq. I. 2-18 qui donne le profil de la variation de conductivité thermique en fonction de la concentration, la diminution de conductivité thermique pour un LuAG dopé à 20 % en ytterbium doit être inférieure à $0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ par rapport au composé non dopé compte tenu de la très faible différence de masse entre Lu et Yb. Par conséquent, l'Eq. I. 2-18 ne permet pas d'expliquer à elle seule la différence observée entre notre mesure et celle de Y. Kuwano *et al.*. Les raisons peuvent être la différence de qualité cristalline et la technique utilisée.

Néanmoins, une conductivité thermique de $6.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le LuAG :20 % Yb représente une valeur supérieure à celle du YAG :5 % Yb, ce qui indique le fort potentiel de cette matrice pour les applications en tant que source laser de puissance.

4.1.1.3. Le GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$)

Le dernier grenat étudié et présenté dans cette thèse est le GGG. La chaleur spécifique n'a pas été mesurée pour ce composé ici mais selon E. V. Zharikov [86], cette valeur est de $430 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un GGG non dopé. Comme nous avons utilisé des taux de dopages en ytterbium jusqu'à 100 %, C_p a été calculé pour chaque dopage en utilisant la relation de Neumann-Kopp (Eq. I. 4-1 : voir annexe 2) ($C_{p[\text{Gd}_2\text{O}_3]} = 106.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{p[\text{Yb}_2\text{O}_3]} = 115.4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; [70])

$$\text{Eq. I. 4-1 : } C_p[\text{Gd}_{3(1-x)}\text{Yb}_{3x}\text{Ga}_5\text{O}_{12}] = C_p[\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}] - \frac{3x}{2} C_p[\text{Gd}_2\text{O}_3] + \frac{3x}{2} C_p[\text{Yb}_2\text{O}_3]$$

avec C_p en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cependant, la variation de chaleur spécifique massique calculée entre 0 et 100 % d'ytterbium étant assez faible et proche de la valeur de $430 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, cette dernière est donc conservée pour chaque concentration dans le calcul de la conductivité thermique.

Connaissant la densité du GGG (7080 kg.m^{-3}) et du YbGG (7750 kg.m^{-3}), les densités des composés intermédiaires sont approximées comme étant une fonction linéaire entre ces deux extrêmes.

A partir de ces valeurs de $\rho \times C_p$ et des mesures de photothermie, les conductivités thermiques pour les GGG :10 %, 15 %, 30 %, 50 %, 75 %, 100 % Yb ont été déterminées et sont reportées dans le Tableau I. 4-1.

La Figure I. 4-2 présente la variation expérimentale et théorique de la conductivité thermique du GGG :Yb en fonction du coefficient d'absorption. Cette variation est beaucoup moins prononcée que dans le cas du YAG. En effet, la différence de masse entre Gd^{3+} et Yb^{3+} est beaucoup plus faible. On peut voir que même si la conductivité thermique du YAG non dopé est bien supérieure à celle du GGG non dopé, à partir 3 ou 4 cm^{-1} , la conductivité du GGG devient supérieure. Par ailleurs, les variations

des courbes expérimentales et théoriques sont proches même si, cette fois encore, les valeurs mesurées sont légèrement inférieures aux valeurs calculées.

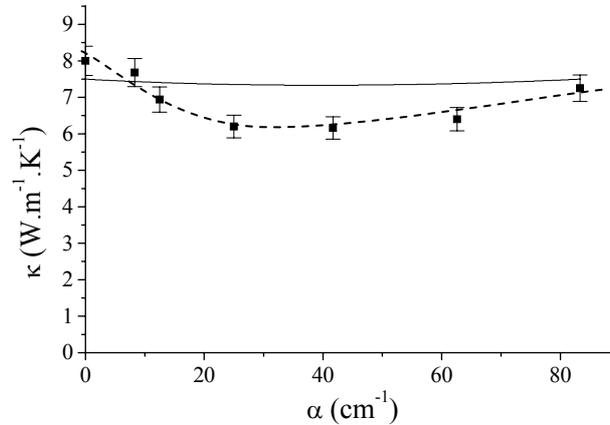


Figure I. 4-2 : évolution de la conductivité thermique du GGG :Yb en fonction de son coefficient d'absorption. La valeur pour le GGG non dopé est extraite de [6]. La ligne pleine correspond à la variation déterminée par l'Eq. I. 2-18. La courbe en pointillés est une courbe de tendance des points expérimentaux.

4.1.2. Le CaF₂

La structure fluorine de CaF₂ est cubique et possède donc des propriétés isotropes. Le groupe d'espace est Fm-3m.

Par ailleurs, ce composé est bien connu aussi pour ses propriétés thermiques intéressantes. En effet, la conductivité thermique du composé non dopé est de 9.7 W.m⁻¹.K⁻¹ [83]. Cette valeur est assez élevée comparée à la valeur théorique estimée par l'Eq. I. 2-16 (< 3 W.m⁻¹.K⁻¹). Pour pouvoir déterminer les valeurs de conductivité thermique à partir des mesures de photothermie, pour des dopages de 0.5 %, 5 % et 8.9 % en ytterbium reportées dans le Tableau I. 4-1, la chaleur spécifique de 859 J.kg⁻¹.K⁻¹ [70] a été utilisée. Nous ne l'avons pas mesurée dans ce travail et elle a été supposée constante dans la gamme de dopages étudiée.

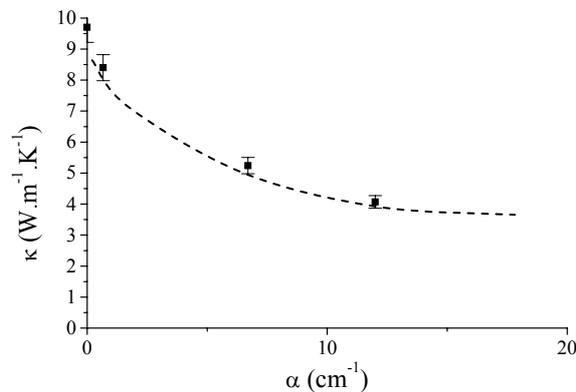


Figure I. 4-3 : évolution de la conductivité thermique du CaF₂ en fonction du coefficient d'absorption. La courbe en pointillés est la courbe de tendance.

Tableau I. 4-1 : tableau récapitulatif des différentes mesures de diffusivités et conductivités thermiques effectuées lors de cette thèse.

Matrice	Nom usuel	Taux de dopage	Conc. ($\times 10^{20}$ ion.cm ⁻³)	Orientation	D (10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹) +/- 5%	κ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) +/- 5%	Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	Commentaires
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	YAG	Non dopé	0	-	3.8	10.7	620	4560	étalon
		5 % Yb	6.9		2.0	5.7			-
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	GGG	10 % Yb	13	-	2.5	7.7	430	7149	Nous avons supposé que Cp était constant en fonction du taux d'Yb. Les valeurs de densité sont déterminées de façon linéaire entre GGG pur et YbGG (= GGG :100 % Yb)
		15 % Yb	19		2.3	6.9		7182	
		30 % Yb	38		2.0	6.2		7281	
		50 % Yb	63		2.0	6.2		7414	
		75 % Yb	95		2.0	6.4		7580	
		100 % Yb	126		2.2	7.3		7745	
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	LuAG	20 % Yb	28	-	2.4	6.6	411	6720	-
CaF ₂	Fluorite	0.5 % Yb	1.1	-	3.0	8.4	859	3180	-
		5 % Yb	12		1.9	5.2			
		8.9 % Yb	22		1.5	4.1			
Lu ₂ SiO ₅	LSO	8 % Yb	15	// Z	2.7	5.6	280	7400	-
				// X	2.9	5.9			
CaGdAlO ₄	CALGO	2 % Yb	2.5	⊥ c	2.8	6.9	420	5940	-
				// c	2.5	6.3			
GdVO ₄	-	2 % Yb	2.4	⊥ c	3.1	7.1	420	5480	-
				// c	3.5	8.1			
YAlO ₃	YAP	10 % Yb	20	// b	2.3	7.2	554	5630	Les valeurs de Cp pour les composés YAP : 10 et 30 % Yb ont été calculées par la relation de Neumann Kopp à partir de celle du composé non dopé (580 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
				// a	2.3	6.9			
				// c	1.9	5.9			
30 % Yb	60	// a	2.0	6.3	512	6210			
SrLaGa ₃ O ₇	SLGM	2 % Nd	1.1	// c	1.9	4.2	420	5240	-
				⊥ c	1.8	4.1			
CaGdAl ₃ O ₇	CGAM	5 % Yb	3.3	?	2.0	4.3	510	4290	Les deux directions sont perpendiculaires mais indéterminées
				?	2.0	4.3			
SrGdGa ₃ O ₇	SGGM	4 % Nd	2.4	// c	1.9	3.8	360	5640	-
				⊥ c	2.1	4.2			
BaLaGa ₃ O ₇	BLGM	5 % Yb	1.7	// c	1.6	3.7	370	5570	-
				⊥ c	1.8	4.1			

La Figure I. 4-3 présente la courbe expérimentale de conductivité thermique en fonction du coefficient d'absorption du CaF₂. Dans CaF₂, κ décroît aussi vite que dans le YAG (Figure I. 4-1) car l'ion substitué, ici le calcium ($M_{Ca} = 40.1 \text{ g.mol}^{-1}$), a une masse très différente de celle de l'ytterbium. La courbe théorique à partir de l'Eq. I. 2-18 n'a pas été représentée ici car la différence de valence entre Ca²⁺ et Yb³⁺ induit l'apparition de lacunes cationiques et/ou d'interstitiels de fluorures. Ces défauts supplémentaires doivent influencer la conductivité thermique. Signalons que, pour les expériences laser, le taux d'ytterbium couramment utilisé est de 5 %, ce qui correspond à un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} . A cette concentration, la conductivité thermique est de $5.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est une valeur intéressante pour les applications laser de puissance. Des travaux récents reportent l'effet laser en régime continu [87] et la génération d'impulsions ultra-brèves [88].

4.1.3. Les orthosilicates

La structure cristallographique des orthosilicates de formule générale A₂SiO₅, avec A un ion terre rare, est monoclinique et de groupe d'espace C2/c. Les composés considérés ici sont SSO (Sc₂SiO₅), YSO (Y₂SiO₅) et LSO (Lu₂SiO₅). Ils sont anisotropes et possèdent trois directions inéquivalentes correspondant aux axes cristallographiques X, Y et Z.

L'Eq. I. 2-16 prédit des valeurs de $8.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $7.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les YSO et SSO non dopés respectivement. R. Gaumé [6] a mesuré les conductivités thermiques des SSO et YSO par la même technique que celle utilisée dans ce travail et a obtenu une valeur de $5.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans un SSO :2 % Yb ; $4.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour YSO non dopé ; $3.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans un YSO :5 % Yb. Vu la différence de masse importante entre l'ytterbium, d'une part, et l'yttrium et le scandium, d'autre part, la conductivité thermique décroît rapidement dans ces composés avec le taux de dopage et ces matériaux deviennent des conducteurs thermiques assez moyens lorsqu'ils sont dopés. C'est pourquoi nous nous sommes plutôt orientés vers le LSO :Yb.

Pour le LSO non dopé, une valeur très élevée de $16.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est prédite par l'Eq. I. 2-16. Pour confronter cette valeur à des mesures expérimentales, la capacité thermique du LSO :8 % Yb a été mesurée : elle est de $280 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les échantillons que nous possédions pour les mesures de conductivités thermiques étaient déjà orientés et nous n'avons eu accès qu'à deux directions X et Z. Pour un LSO :8 % Yb, κ atteint 5.6 et $5.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon Z et X respectivement (voir Tableau I. 4-1). La différence de masse entre le lutétium et l'ytterbium ne devrait affecter la conductivité thermique que de $0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon l'Eq. I. 2-18. Ainsi, l'erreur peut être de 2 à $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre la théorie et l'expérience (Figure I. 4-1 et Figure I. 4-2). Il est peu probable que la conductivité thermique du LSO non dopé soit effectivement de l'ordre de $16.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (valeur calculée par l'Eq. I. 2-16).

Un dopage à hauteur de 8 % en ions ytterbium correspond à un coefficient d'absorption de près de 15 cm^{-1} dans le LSO, ce qui en fait, avec des conductivités thermiques voisine de $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, un matériau comparable au YAG :Yb.

4.1.4. Les mélilites

La famille des mélilites comprend des composés de formule générale ABC_3O_7 . A correspond à l'ion calcium, strontium ou baryum ; B est une terre rare ; et C est le gallium ou l'aluminium. L'ion C se trouve dans deux sites tétraédriques différents alors que A et B sont en coordinance 8 dans des sites appelés cubes de thomson. La structure est quadratique et le groupe d'espace est $P-42_1m$. Par conséquent, ces matrices possèdent deux directions inéquivalentes : l'une est parallèle à l'axe c et l'autre lui est perpendiculaire.

Cette famille de composés connus pour des applications laser ($SrLaGa_3O_7:Nd$ [89] et $SrGdGa_3O_7:Nd$ [90,91]) a attiré notre attention à cause de deux articles qui mentionnaient de fortes conductivités thermiques : I. Pracka *et al.* [89] ont reporté une valeur de $11 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ pour SLGM ($SrLaGa_3O_7$) et V. Kushawaha *et al.* [92] ont indiqué que SGGM ($SrGdGa_3O_7$) avait une valeur de κ similaire à celle du YAG non dopé (c'est-à-dire $\sim 11 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$). De plus, les valeurs prédites par l'Eq. I. 2-16 sont autour de $8 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ pour les deux composés. Nous avons souhaité, dans ce travail, confronter des mesures à ces valeurs. La croissance de ces matériaux est assez facile par la méthode Czochralski et ils peuvent accueillir l'ion ytterbium comme dopant. Pour élargir l'étude, deux autres mélilites congruentes avec un site d'accueil de Yb ont été synthétisées : CGAM ($CaGdAl_3O_7$) et BLGM ($BaLaGa_3O_7$).

La capacité thermique est tout d'abord mesurée et les valeurs sont reportées dans le Tableau I. 4-1. Ensuite, les mesures de conductivité thermique sont effectuées sur des échantillons orientés de chacune des quatre mélilites. Les valeurs obtenues sont relativement modestes (entre 3.7 et $4.3 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$) et ne reflètent aucunement les valeurs présentées dans les articles [89] et [92] qui paraissent ainsi très surestimées.

4.1.5. Conclusion sur les mesures de conductivité thermiques

Les mesures des conductivités thermiques ont été effectuées dans les mêmes conditions et une comparaison de ces différents matériaux peut être entreprise. Le point sur lequel ces mesures peuvent différer est la qualité cristalline car tous les cristaux étudiés n'ont pas été synthétisés de la même manière. Les cristaux élaborés par fusion de zone, par exemple, peuvent contenir plus de défauts que ceux élaborés par Czochralski. Néanmoins, nous avons pris soin de choisir les échantillons tels que leur aspect traduise une bonne qualité cristalline.

D'autre part, le paramètre de résistance à la puissance laser ne dépend pas que de κ comme cela a été démontré dans le chapitre 2 et il est nécessaire de combiner les valeurs du Tableau I. 4-1 avec les coefficients de dilatation et les résultats laser présentés dans le chapitre 3 pour comparer les matériaux proposés dans ce travail aux autres matériaux du chapitre 4.

A propos des modèles présentés dans le paragraphe 2.1.2, l'Eq. I. 2-16 estime la conductivité thermique du matériau non dopé avec une incertitude trop importante comme on a pu le voir en

comparant les valeurs prédites par cette relation et les valeurs mesurées. L'erreur est souvent plus grande que la différence entre les conductivités thermiques de deux matériaux du Tableau I. 4-1. Ceci peut provenir de plusieurs approximations effectuées lors de la conception de cette relation : les matériaux sont considérés comme isotropes, la fréquence de Debye est approximée, toutes les distances interatomiques sont considérées de manière homogène. Apparemment, ce modèle n'est pas adapté à l'étude des matériaux dont les conductivités thermiques sont trop faibles ($< 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ environ). En revanche, c'est un outil intéressant pour comparer ces matériaux avec des matériaux à plus fortes conductivités tels que Al_2O_3 ou MgO , par exemple, dont les valeurs sont de 30 et $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ respectivement.

Le modèle exprimé par l'Eq. I. 2-18 qui prévoit la décroissance de la conductivité thermique en fonction du dopage donne des résultats intéressants. L'allure des courbes expérimentales est assez proche de celle des courbes théoriques bien que sur la Figure I. 4-1 et la Figure I. 4-2, les valeurs expérimentales sont en dessous des valeurs théoriques. En fait, ce modèle ne prend en compte que l'influence de la différence de masses entre ion dopant et ion substitué. Or, en faisant une substitution, on modifie d'autres paramètres intervenant dans la vitesse de propagation des phonons. En effet, le dopant s'insère souvent dans un site qui n'est pas adapté parfaitement à sa taille entraînant des désordres structuraux plus ou moins importants. D'autre part, l'ion dopant possède une électronégativité et une polarisabilité différente de l'ion substitué : c'est aussi un facteur à prendre en compte.

4.2. Comparaison des différents matériaux en terme de résistance à la puissance laser

Dans le chapitre 2, nous avons rappelé la définition du facteur de résistance aux chocs thermiques qui dépend de la conductivité thermique κ et du coefficient de dilatation thermique α du matériau :

$$R_T \propto \frac{\kappa}{\alpha}$$

et nous avons proposé un nouveau facteur prenant en compte la production de chaleur en estimant que l'essentiel de la chaleur produite provenait du défaut quantique η (voir définition §2.2.2.1) :

$$R_p \propto \frac{\kappa^2}{\alpha\eta}$$

κ est le seul paramètre dans l'expression de R_p qui dépend de la concentration en Yb^{3+} . Il est donc intéressant de définir la concentration dans chaque cristal pour que ces matériaux soient comparables entre eux. Nous proposons de fixer le coefficient d'absorption, noté α_{abs} , qui correspond à la fraction d'intensité de pompe absorbée par unité de longueur. On rappelle qu'il est déterminé à partir de la section efficace d'absorption, σ_{abs} (en cm^2), et la densité d'ions Yb^{3+} , N (en ions. cm^{-3}), selon :

Eq. I. 4-2 :
$$\alpha_{\text{abs}} = N\sigma_{\text{abs}}$$

en supposant que la largeur spectrale de la source de pompage est très étroite par rapport à la bande d'absorption du matériaux.

Tableau I. 4-2 : valeurs des facteurs de mérite κ/α et $\kappa^2/\alpha\eta$ pour différents cristaux dopés ytterbium. Nous avons interpolé les valeurs expérimentales de κ pour avoir un taux d' Yb^{3+} correspondant à une valeur fixe de coefficient d'absorption $\alpha_{\text{abs}} = 10 \text{ cm}^{-1}$. La flèche indique une plage de valeurs.

Matrice	α (10^{-6} K^{-1})	σ_{abs} ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) @ λ_{abs} nm	Dopage en Yb^{3+} (%) pour un coef. d'abs. de 10 cm^{-1} (Conc. $\times 10^{20}$ ion.cm ⁻³)	κ interpolée ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\frac{\kappa}{\alpha}$ (10^6 W.m^{-1})	Défaut quantique η (%)	$\frac{\kappa^2}{\alpha\eta}$ ($\times 10^8$) $\text{W}^2.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	6.7	0.6 @ 968 nm	9.6 (13.4)	5.1	0.76	6.1	0.71
GGG $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	8	0.7 @ 971 nm	11.9 (15.1)	7.2	0.90	5	1.30
CaF_2	18.7	0.5 @ 981 nm	7.4 (17.8)	4.5	0.24	5	0.22
CALGO CaGdAlO_4	$\alpha_a = 10.1$ $\alpha_c = 16.2$	2.7 @ 980 nm	2.9 (3.6)	6.9 6.3	0.68 0.39	6.7→0.8	0.70→5.90 0.37→3.06
GdVO_4	$\alpha_a = 1.9$ $\alpha_c = 10.3$	3.8 @ 985 nm	2.1 (2.5)	7.1 8.1	3.74 0.79	2.9	9.14 2.19
YAP YAlO_3	$\alpha_a = 9.5$ $\alpha_b = 4.3$ $\alpha_c = 10.8$	1.5 @ 979 nm	3.3 (6.0)	8.5 8.5 8.5	0.89 1.98 0.79	-	-
LSO Lu_2SiO_5	$\alpha_a = 0.5$ $\alpha_b = 7.4$ $\alpha_c = 11.1$	1.9 @ 980 nm	5.5 (10.3)	5.6 5.6 5.6	11.20 0.76 0.50	6	10.45 0.71 0.47

N.B. : dans la deuxième colonne α correspond au coefficient d'expansion thermique. Ne pas confondre avec le coefficient d'absorption également noté α (voir les unités).

Pour les applications laser courantes, un coefficient d'absorption d'environ 10 cm^{-1} est souvent utilisé. Ce qui signifie que 63 % de la puissance de pompage est absorbé sur 1 mm de cristal en régime non saturé et 87 % sur 2 mm. Nous garderons donc cette valeur fixe pour chaque matériau et les valeurs de conductivités thermiques seront estimées à partir des points expérimentaux du Tableau I. 4-1.

Le Tableau I. 4-2 contient le défaut quantique, les coefficients d'expansion et les conductivités thermiques ainsi obtenues pour les matériaux proposés dans ce travail qui ont produit une oscillation laser, GdVO_4 et CALGO, et d'autre matériaux plus connus, YAG, GGG, CaF_2 et LSO. A partir de ces valeurs, les facteurs R_p et R_T sont calculés. Pour les matériaux anisotropes, plusieurs valeurs existent suivant la direction considérée. On va supposer que la direction la plus fragile est le facteur limitant de la résistance du cristal : il faut donc comparer les valeurs de R_p et R_T selon la direction la moins favorable de chaque cristal. La Figure I. 4-4 illustre ces comparaisons, en prenant pour les cristaux anisotropes la valeur la plus faible. Cette figure étend la comparaison à d'autres matériaux dopés ytterbium qui n'ont pas été mentionnés dans notre étude : Y_2O_3 , GdCOB ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$), BOYS ($\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$).

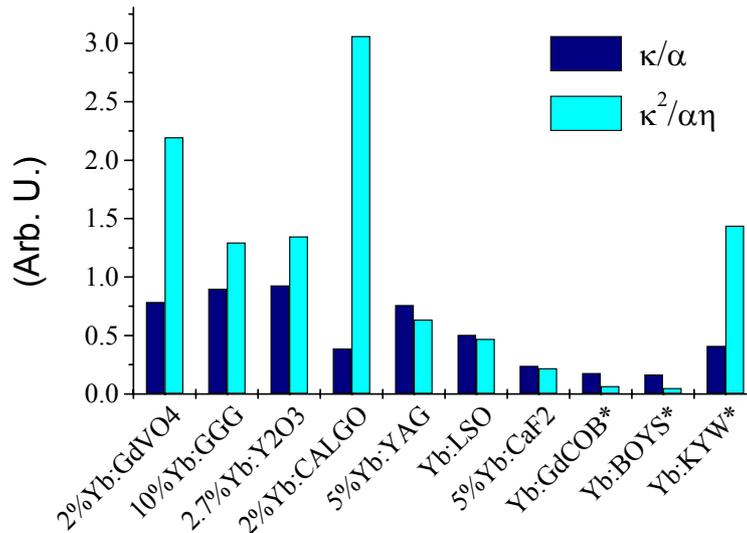


Figure I. 4-4 : diagramme comparatif des différents matériaux laser dopés ytterbium selon les deux facteurs R_T et R_p . D'autres matériaux ont été ajoutés pour étendre la comparaison. Les * indiquent que les conductivités thermiques des composés non dopés ont servi aux calculs.

Les grenats ont une assez faible expansion thermique ($6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2] et $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le YAG et le GGG respectivement). Cependant, ils ont des sections efficaces d'absorption assez faibles (Tableau I. 4-2), leur taux de dopage doit donc être assez élevé pour absorber une grande proportion de la puissance de pompage (autour de 10 % d'ytterbium pour avoir $\alpha_{\text{abs}} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$). La conductivité thermique en est affectée d'autant, surtout dans le cas du YAG plus sensible à la concentration (voir Figure I. 4-1 et Figure I. 4-2). Néanmoins, le GGG et le YAG possèdent quand même de fortes résistances aux chocs thermiques ($\kappa/\alpha = 0.90 \times 10^6$ et 0.76×10^6 USI pour GGG :11.9 % Yb et YAG :9.6 % Yb respectivement, de manière isotrope). Par ailleurs, ces grenats ont, d'une part, une large bande d'absorption à assez basse longueur d'onde (968 nm pour le YAG :Yb et 971 nm pour le GGG :Yb [93]) et leur pic d'émission est intense mais étroit (à 1031 nm pour YAG :Yb et 1025 nm pour GGG :Yb) ce qui ne permet pas une forte accordabilité. Les défauts quantiques sont donc assez élevés et le paramètre R_p de résistance à la puissance laser est faible pour le YAG :9.6 % Yb ($R_p = 0.7 \times 10^8$ USI) par rapport au GGG :11.9 % Yb qui présente un R_p de 1.3×10^8 USI.

En général, l'expansion thermique des cristaux fluorés est plus élevée que celle des oxydes mixtes. Dans le CaF_2 , $\alpha = 18.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [83]. De plus, sa section efficace d'absorption est assez faible, avec seulement $\sigma_{\text{abs}} = 0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, et elle doit être compensée par un plus fort dopage en ions ytterbium (7.4 % pour $\alpha_{\text{abs}} = 10 \text{ cm}^{-1}$). La conductivité thermique qui en résulte est sensiblement affectée car elle décroît jusqu'à $4.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est une valeur assez moyenne comparée à celle des autres cristaux présentés dans le Tableau I. 4-2. En conséquence, le rapport κ/α est très petit (0.2×10^6 USI). Son défaut quantique de 5 % ($\lambda_{\text{pompe}} = 981 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{laser}} = 1030 \text{ nm}$) ne suffit pas à augmenter significativement la résistance à la puissance laser qui est : $R_p = 0.2 \times 10^8$ USI. C'est-à-dire une valeur bien en dessous de celle obtenue dans la famille des grenats.

Dans le cas du LSO :Yb, les valeurs de κ regroupées dans le Tableau I. 4-1 sont assez homogènes dans les directions X et Z étudiées ici. En outre, on peut supposer que la conductivité thermique ne varie guère entre 8 % Yb et 5.5 % Yb (valeur pour $\alpha_{\text{abs}} = 10 \text{ cm}^{-1}$) compte tenu des masses proches de Yb et Lu. Ainsi, nous avons choisi une valeur approximée de $5.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans toutes les directions pour le calcul des paramètres de résistance. L. Pidol [94] a mesuré les coefficients d'expansion du LSO : 0.5, 7.4, et $11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon a, b et c respectivement. Le rapport κ/α atteint donc des valeurs de 11.2, 0.8 et 0.5×10^6 USI selon a, b et c respectivement. Si seule la plus petite de ces valeurs est considérée comme nous l'avons expliqué plus haut, 0.5×10^6 USI est une valeur assez faible, inférieure à celle des grenats mais supérieure à celle du CaF_2 . Il faut tout de même remarquer que selon a, ce rapport est le plus élevé de tous ceux reportés dans le Tableau I. 4-1. D'autre part, en pompant le LSO :Yb à 978 nm pour une émission laser à 1040 nm, le défaut quantique est assez important (6 %). Le rapport R_p est ainsi de 0.5×10^8 USI selon c ce qui reste inférieur aux grenats. Néanmoins, de très bons résultats ont été obtenus en pompage par diode de 15 W sur le LSO :8 % Yb par M. Jacquemet *et al.* [95].

Nous avons déjà présenté le vanadate de gadolinium comme un matériau très bon conducteur thermique. Sa section efficace d'absorption est aussi très importante ($\sigma_{\text{abs}} = 3.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) et le taux de dopage nécessaire pour atteindre un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} reste faible (2.1 % Yb). D'autre part, les coefficients d'expansion sont très anisotropes comme pour le LSO ce qui entraîne des paramètres de résistance très anisotropes aussi. Les rapports κ/α sont de 3.7 et 0.8×10^6 USI faisant de ce matériau un des meilleurs en terme de résistance aux chocs thermiques avec le GGG et le YAP. Son défaut quantique est aussi un des plus faibles pour les matériaux dopés ytterbium (2.9 %). Par conséquent, le paramètre de résistance à la puissance laser de GdVO_4 : 2.1 % Yb atteint 2.2×10^8 USI selon la direction la moins favorable.

Enfin, parmi les matériaux qui ont produit un effet laser, il reste le CALGO :Yb. Ce matériau possède une grande conductivité thermique mais à cause de ses coefficients d'expansion assez grands par rapport aux autres matériaux, sa résistance aux chocs thermiques n'est pas très élevée : elle est comparable à celle du LSO :Yb. Par contre, grâce à ses très bonnes propriétés spectroscopiques et son gain plat sur une large plage de longueurs d'onde, nous avons réussi à abaisser le défaut quantique jusqu'à une valeur inférieure au pourcent. La résistance à la puissance est donc exaltée avec un paramètre R_p qui atteint 3.1×10^8 USI selon la direction la plus défavorable.

D'autres cristaux étudiés et présentés dans le chapitre 3 n'ont pas été mentionnés dans ce chapitre 4 car l'effet laser n'a pas encore été obtenu dans ces matériaux. Cependant, il est possible de les comparer aux précédents en terme de résistance aux chocs thermiques.

Le YAP :Yb possède une section efficace d'absorption de $1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (dopage de 3.3 % en ions ytterbium pour un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1}). La conductivité thermique s'en trouve relativement peu affectée. Rappelons quand même que la conductivité thermique d'un

YAP :30 % Yb est encore élevée avec une valeur de $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs de κ du Tableau I. 4-1 sont assez similaires quelle que soit l'orientation du matériau. En effet, selon a et b, d'une part, dans le YAP :10 % Yb et selon a et c, d'autre part, dans le YAP :30 % Yb, les écarts sur les valeurs de κ sont dans les barres d'erreurs. Une valeur isotrope est donc choisie dans les trois directions et interpolée à environ $8.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un YAP :3.3 % Yb. A cette concentration, les rapports κ/α sont donc de 0.9, 2.0 et 0.8×10^6 USI qui placent le YAP dans le groupe de tête des matériaux en terme de résistance aux chocs thermiques. Reste à démontrer ses capacités laser.

Les propriétés thermomécaniques et laser du GAP n'ont pas été étudiés dans ce travail et il n'est donc pas possible de calculer les paramètres de résistance R_P et R_T .

Enfin, le $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$:Yb est un matériau prometteur si on regarde ses capacités de dilatation thermique faible (en valeur absolue). La conductivité thermique n'a pas été mesurée mais la valeur attendue n'est pas très élevée. D'autre part, une oscillation laser n'a pas été démontrée sur ce matériau dans le cadre de ce travail.

5. Conclusion sur les matériaux

Cette partie sur la recherche de nouveaux matériaux avait pour objectif, premièrement, de caractériser les propriétés de résistance aux chocs thermiques des matériaux par le rapport κ/α de la conductivité thermique sur le coefficient d'expansion. Ensuite, en énonçant les propriétés spectroscopiques et laser des matériaux dopés ytterbium, nous avons supposé qu'en régime laser dans un cristal de bonne qualité, la production de chaleur, responsable de la limite de résistance des cristaux, provenait essentiellement du défaut quantique. Il s'agit de la fraction d'énergie perdue entre le photon de pompe et le photon laser. Or, ce défaut quantique peut varier du simple au double suivant les matériaux : près de 10 % pour le YAG :Yb (en considérant le pompage le plus courant à 946 nm) ; et 5 % pour le CaF₂ avec un pompage à 980 nm. Nous avons donc proposé un facteur de mérite qui complète le facteur de résistance aux chocs thermiques (R_T , Eq. I. 2-10) en lui ajoutant le défaut quantique qui prend en compte la production de chaleur lors de l'effet laser.

Cet outil de comparaison établi, il ne restait plus qu'à mesurer les trois propriétés importantes pour la résistance à la puissance laser : une grande conductivité thermique, de faibles coefficients d'expansion et un petit défaut quantique.

Différents matériaux dopés ytterbium ont été proposés avec une, deux ou trois de ces propriétés : CaGdAlO₄, GdVO₄, GdAlO₃, YAlO₃ et Lu₂(WO₄)₃. Pour étoffer la comparaison, les mesures de conductivités thermiques ont également été effectuées sur d'autres composés laser dopés ytterbium : le YAG, le GGG, le LuAG, le LSO et le CaF₂.

En comparant l'ensemble de ces matériaux par leur paramètre de résistance à la puissance laser, il ressort que le CALGO :Yb et le GdVO₄ :Yb sont les matériaux les plus prometteurs, sans oublier le GGG :Yb, pour les applications laser fortes puissances à partir du facteur de mérite établi lors de ce travail.

Le GdVO₄ :2 % Yb présente une conductivité thermique de 7.1 et 8.1 W.m⁻¹.K⁻¹ selon a et c respectivement. L'effet laser, obtenu dans ce cristal pour la première fois à notre connaissance lors de ce travail, a été mesuré à 1015 nm engendrant un défaut quantique de moins de 3 %.

Le CALGO :2 % Yb possède une conductivité thermique de 6.3 et 6.9 W.m⁻¹.K⁻¹ selon les axes c et a respectivement. Outre sa bonne conductivité thermique, ce matériau possède des propriétés spectroscopiques exceptionnelles : un gain quasiment plat de 990 nm à 1070 nm dû à la présence de deux familles de sites dont les émissions sont complémentaires. En effet, des émissions laser ont été obtenues de 987.6 nm à 1050 nm engendrant un défaut quantique minimal de 0.8 % seulement et permettant par la même occasion au paramètre de résistance à la puissance laser d'atteindre la plus haute valeur à notre connaissance. L'autre conséquence de l'existence d'un plateau sur le spectre d'émission est la production d'impulsions ultra-courtes de 47 fs qui sont les impulsions les plus courtes jamais obtenues dans un cristal, et même un verre, dopé ytterbium.

Cependant, dans le cas d'un pompage longitudinal, par exemple, les gradients ne sont pas identiques dans toutes les directions. Généralement, ils sont plus forts perpendiculairement au faisceau laser que longitudinalement. Pour les cristaux anisotropes, comme le LSO :Yb par exemple, il est possible d'ajuster la direction de paramètre R_p le plus petit le long de la direction des gradients thermiques les plus faibles et la direction de R_p le plus grand le long de la direction des gradients thermiques les plus forts.

Par ailleurs, le LSO :Yb représente un matériau moins favorable que GdVO₄ :Yb ou CALGO :Yb en terme de paramètre de résistance à la puissance laser mais les valeurs de R_p sont tout de même comparables à celle du YAG et les résultats lasers obtenus avec ce matériau par le groupe ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay sont tout à fait intéressants. Il en est de même pour le CaF₂ : Yb qui a présenté de très bonnes propriétés laser malgré un paramètre R_p assez faible.

Il est nécessaire de pomper ces matériaux avec de plus fortes puissances.

Enfin, la qualité d'un cristal pour les applications laser haute puissance ne se limite pas à sa résistance à la charge thermique. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur le volet matériau/spectroscopie mais il y a aussi les problèmes intrinsèques aux lasers (qualités de faisceaux) à prendre en compte. Nous avons mentionné au début de cette partie que les gradients thermiques engendraient des phénomènes de lentille thermique néfastes pour le faisceau laser. Le coefficient thermo-optique dn/dt qui correspond à la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de l'échantillon responsable de ce phénomène de lentille thermique doit aussi être un élément important à prendre en compte pour des applications laser à hautes puissances.

6. Références

- 1 W. Koechner, « *Solid-state laser engineering* », (Springer Verlag, 2000)
- 2 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 garnets », *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 102-113 (1986)
- 3 J. P. Baïlon, J. M. Dorlot, *Des matériaux*, Presses internationales polytechniques, 3^{ème} édition, (2000)
- 4 S. R. Bowman, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-35**, 115 (1999)
- 5 A. A. Griffith, « The Phenomena of Rupture and Flow in Solids », *Philos. Trans. R. Soc. London sect. A*, **221**, 163 (1920)
- 6 Romain Gaumé, thèse de doctorat, Université Paris VI (2002)
- 7 H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser, « Thermal expansion of Y_2SiO_5 single crystals », *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1) C42-C43 (1988)
- 8 R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, « A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals », *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003), 1355-57
- 9 A. Akhieser, *J. Phys. (Moscow)* **1**, 277 (1939)
- 10 P. G. Klemens, « Thermal resistance due to point defects at high temperatures », *Phys. Rev.* **119**, 507-509 (1960)
- 11 A. Tünemann, H. Zellmer, W. Schöne, A. Giesen, K. Contag, « New concepts for diode-pumped solid-state laser », *Topics Appl. Phys.*, **78**, 369-408 (2001)
- 12 L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber, « New oxide crystals for solid-state lasers », *Cryst. Res. Technol.*, **34**, 255-260 (1999)
- 13 W. Koechner, « *Solid-state laser engineering* », third edition (Springer Verlag, 1992)
- 14 F. Augé, F. Druon, F. Balembois, P. Geoges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, D. Vivien, « Theoretical and experimental investigations of a diode-pumped quasi-three-level laser: the Yb^{3+} -doped $Ca_4GdO(BO_3)_3$ ($Yb :GdCOB$) laser », *IEEE J. Quantum Electron.* **36** (5), 598-606 (2000)
- 15 B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press, Oxford (1989)
- 16 R. Paschotta, « Encyclopedia of laser physics and technology », www.rp-photonics.com/encyclopedia_q.html
- 17 G. H. Dieke, E. Dorman, « Ion pair absorption », *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 17 (1963)
- 18 E. Nakazawa, S. Shionoya, « Cooperative luminescence in $YbPO_4$ », *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1710 (1970)
- 19 F. W. Ostermeyer, L. G. Van Uitert, « Cooperative energy transfer from Yb^{3+} to Tb^{3+} in YF_3 », *Phys. Rev. B*, **1**, 4208 (1970)
- 20 F. Auzel, « Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre », *C. R. Acad. Sci.* **262**, 1016 (1966)
- 21 F. Auzel, « Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate », *C. R. Acad. Sci.* **263**, 819 (1966)
- 22 E. Montoya, L. E. Bausa, B. Schaudel, P. Goldner, « Yb^{3+} distribution in $LiNbO_3:(MgO)$ studied by cooperative luminescence », *J. Chem. Phys.*, **114** (7), 3200-7 (2001)
- 23 R. D. Shannon, C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta. Cryst.* **B25**, 925 (1969)
- 24 V. Peters, A. Bolz, K. Petermann, G. Huber, «Growth of high melting sesquioxides by the heat exchanger method», *J. Crystal Growth* **237-239** (2002) 879-883
- 25 U. Griebner, V. Petrov, K. Petermann, V. Peters, « Passively mode-locked $Yb :Lu_2O_3$ laser », *Opt. Express*, **12** (14), 3125-3130 (2004)

- 26 K. Petermann, G. Huber, L. Fornasiero, S. Kuch, E. Mix, V. Peters, S. A. Basun, « Rare-earth-doped sesquioxides », *J. Lumin.* **87-89** (2000) 973-975
- 27 V. Peters, A. Bolz, K. Petermann, G. Huber, « Growth of high melting sesquioxides by the heat exchanger method », *J. Crystal Growth* **237-239** (2002) 879-883
- 28 J. Kong, D. Y. Tang, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, « Diode-end-pumped 4.2-W continuous-wave Yb:Y₂O₃ ceramic laser », *Optics Letters*, **29** (11), 1212-1214 (2004)
- 29 A. Lupei, V. Lupei, T. Taira, Y. Sato, A. Ikesue, C. Gheorghe, « Energy transfer processes of Nd³⁺ in Y₂O₃ ceramic », *J. Lumin.*, 102-103 (2003) 72-76
- 30 C. Stewen, K. Contag, M. Larionov, A. Giesen, H. Hügel ; « A 1-kW CW thin disc laser », *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, **6** (4), 651-7 (2000)
- 31 Y. Jeong et al., « Continuous-wave single-fiber laser tops 1 kW output », *Laser Focus World*, **40** (6), p 9 (2004)
- 32 J. Petit, P. Goldner, B. Viana, « Laser oscillation with low quantum defect in Yb :CaGdAlO₄ », *Opt. Lett.*, **30** (11), 1345-1347 (2005)
- 33 A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, « Synthesis, growth and characterization of tetragonal ABCO₄ crystals », *Prog. Crystal and Charact.*, **36**, 123-162 (1998)
- 34 J-P. R. Wells, T. P. J. Han, M. Yamaga, N. Kodama, H. G. Gallagher, « Disordered laser gain media : Er³⁺ doped CaGdAlO₄ and Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ », *J. Lumin.*, **87-89**, 1093-1095 (2000)
- 35 L. Vasylechko, N. Kodama, A. Matkovskii, Y. Zhydachevskii, « Crystal structure and optical spectroscopy of CaGdAlO₄:Er single crystal », *J. All. Compd.*, **300-301**, 475-478 (2000)
- 36 A. A. Lagatskii, N. V. Kuleshov, V. G. Shcherbiskii, V. F. Kleptsyn, V. P. Mikhailov, V. G. Ostroumov, G. Huber, « Lasing characteristics of a diode-pumped Nd³⁺:CaGdAlO₄ crystal », *Quantum Electronics* **27** (1) 15-17 (1997)
- 37 N. Kodama, M. Yamaga, « Crystal characterisation and optical spectroscopy of Ti³⁺-doped CaGdAlO₄ crystals », *Phys. Rev. B*, **57** (2), 811-817 (1998)
- 38 R. Moncorgé, N. Garnier, P. Kerbrat, C. Wyon, C. Borel, « Spectroscopic and fluorescence analysis and 2- μ m laser opération of Tm³⁺ :CaYAlO₄ single crystals », *OSA TOPS vol. 10 ASSP*, 479-481 (1997)
- 39 W. Wang, X. Yan, X. Wu, Z. Zhang, B. Hu, J. Zhou, « Study of single-crystal growth of Tm³⁺ :CaYAlO₄ by the floatinf-zone method », *J. Crystal Growth*, **219**, 56-60 (2000)
- 40 V. A. Lebedev, V. F. Pisarenko, Y. M. Chuev, A. A. Perfilin, A. G. Avanesov, V. V. Zhorin, A. G. Okhrimchuk, A. V. Shestakov, « Study of energy transfert from Yb³⁺ to Er³⁺ in rare earth silicates and borates », *J. Lumin.*, **72-74**, 942-944 (1997)
- 41 D. Sugak, A. Matkovskii, D. Savitskii, A. Durygin, A. Suchocki, Y. Zhydachevskii, I. Solskii, I. Stefaniuk, F. Wallrafen, « Growth and induced color centers in YAlO₃-Nd single crystals », *Phys. Stat ; Soli. (a)*, **184**, 239-250 (2001)
- 42 A. O. Matkovskii, D. I. Savytskii, D. Y. Sugak, I. M. Solskii, L. O. Vasylechko, Y. A. Zhydachevskii, M. Mond, K. Petermann, F. Wallrafen, « Growth and properties of YAlO₃ :Tm single crystals for 2- μ m operation », *J. Crystal Growth*, **241**, 455-462 (2002)
- 43 M. Jacquemet, F. Balembois, S. Chénais, F. Druon, P. Georges, R. Gaumé, B. Ferrand, « First diode pumped Yb doped solid state laser continuously tunable between 1000 and 1010 nm », *Appl. Phys ; B*, **78**, 13-18 (2004)
- 44 F. Druon, S. Chenais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, S. Mohr, D. Kopf, « Diode pumped Yb :Sr₃Y(BO₃)₃ » *Opt. Lett.* **27**, 197 (2002)
- 45 F. Druon, S. Chenais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, P. H. Hausmessenger, B. Viana, D. Vivien, S. S. Dhellemmes, V. Ortiz, C. Larat, « Apatite structure crystal Yb³⁺ :SrY₄(SiO₄)₃O for the development of diode pumped femtosecond lasers », *Opt. Lett.* **27**, 1914 (2002)
- 46 L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot, « Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe », *Appl. Phy.*, **87**, 184105 (2005)

- 47 H. Berthou, C. K. Jorgensen, « Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence » *Opt. Lett.*, **15**, 1100 (1990)
- 48 J. Petit, B. Viana, P. Goldner, D. Vivien, P. Loiseau, B. Ferrand, « Laser oscillation with low quantum defect in Yb:GdVO₄, a crystal with high thermal conductivity », *Opt. Letters*, **29**, 833-835 (2004)
- 49 A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, V. I. Vlasov, A. A. Sirotkin, V. I. Podreshetnikov, Yu. L. Kalachev, Yu. D. Zavartsev, S. A. Kutovoi, I. A. Shcherbakov, « Diode-pumped lasers based on GdVO₄ crystals », *Laser Phys.*, **13** (3), 311-318 (2003)
- 50 L. J. Qin, X. L. Meng, H. Y. Shen, L. Zhu, B. C. Xu, L. X. Huang, H. R. Xia, P. Zhao, G. Zheng, « Thermal conductivity and refractive indices of Nd :GdVO₄ crystals », *Cryst. Res. Technol.*, **38**, 793-797 (2003)
- 51 T. Ogawa, Y. Urata, S. Wada, K. Onodera, H. Machida, H. Sagae, M. Higuchi, K. Kodaira, « Efficient laser performance of Nd :GdVO₄ crystals grown by the floating zone method », *Opt. Lett.*, **28**, 2333-2335 (2003)
- 52 V. Lupei, N. Pavel, T. Taira, « Highly efficient laser emission in concentrated Nd :YVO₄ components under direct pumping into the emitting level », *Opt. Commun.*, **201**, 431-435 (2002)
- 53 H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, P. Wang, X. Liu, Z. Yang, J. Dawes, P. Dekker, « Growth, morphology and characterisation of Yb :YVO₄ crystal », *Phys. Stat. Sol. (a)*, **175**, 705 (1999)
- 54 X. Hu, J. Chen, N. Zhuang, J. Chen, J. Lan, F. Yang, « Growth and spectrum properties of Yb :GdVO₄ single crystal », *J. Crystal Growth*, **256**, 328-333 (2003)
- 55 V. E. Kisel, A. E. Troshin, N. A. Tolstik, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, « Spectroscopy and continuous-wave diode-pumped laser action of Yb³⁺:YVO₄ », *Opt. Lett.*, **29**, 2491-2493 (2004)
- 56 K. Chow, H. G. McKnight, « The growth and characterization of pure and rare-earth substituted YVO₄ », *Mater. Res. Bull.* **8**, 1343 (1973)
- 57 L. J. Qin, X. L. Meng, C.L. Du, Z. S. Shao, L. Zhu, B. C. Xu, H. J. Zhang, *Cryst. Res. Technol.*, « Growth of Nd :GdVO₄ single crystal and its laser output at 1062 nm, 1342 nm », **37** (9), 913-920 (2002)
- 58 G. Lu, C. Li, W. Wang, Z. Wang, H. Xia, P. Zhao, « Raman investigation of lattice vibration modes and thermal conductivity of Nd-doped zircon-type laser crystals », *Materials Science and Engineering B* **98** 156-160 (2003)
- 59 F. Auzel, « On the maximum splitting of the (²F_{7/2}) ground state in Yb³⁺-doped solid state laser materials », *J. Lumin.*, **93**, 129-135 (2001)
- 60 F. Auzel, « A relationship for crystal field strength along the lanthanide series ; application to the prediction of the (²F_{7/2}) Yb³⁺ maximum splitting », *Opt. Mater.*, **19**, 89-94 (2002)
- 61 G. Suresh, G. Seenivasan, M. V. Krishnaiah, P. Srirama Murti, « Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum », *J. Nucl. Mater.*, **249**, 259-261 (1997)
- 62 S. S. Ballard, J. S. Browde, Thermal properties, *Handbook of laser science and technology*, Vol. IV, Optical Materials, Part 2 (CRC Press, Boca Raton, FL, 1986) ,p 49
- 63 J. Kvapil, B. Perner, M. Koselja, J. Kvapil, « Absorption background and laser properties of YAP :Nd », *Czech. J. Phys.*, **40**, 99-108 (1990)
- 64 M. Boucher, O. Musset, J. P. Boquillon, E. Georgiou, « Multiwatt CW diode end-pumped Nd :YAP laser at 1.08 and 1.34 μm : influence of Nd doping level », *Opt. Commun.*, **212**, 139-148 (2002)
- 65 A. O. Matkovskii, D. I. Savytskii, D. Y. Sugak, I. M. Solskii, L. O. Vasylechko, Y. A. Zhydashchikov, M. Mond, K. Petermann, F. Wallrafen, « Growth and properties of YAlO₃:Tm single crystals for 2 μm laser operation », *J. Crystal Growth*, **241**, 455-462 (2002)
- 66 A. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, C. Pedrini, C. Durjardin, K. L. Ovanesyan, R. G. Manucharyan, T. I. Butaeva, M. V. Derzyan, « Bridgman growth and characterization of LuAlO₃-Ce³⁺ scintillator crystals », *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 241-248 (1998)
- 67 J. P. Andreetta, B. R. Jovanic, « Growth and optical properties of Cr³⁺ doped GdAlO₃ single crystals », *Materials Research*, **3**, 45-49 (2000)

- 68 M. J. Weber, « Optical properties of Yb³⁺ and Nd³⁺-Yb³⁺ energy transfer in YAlO₃ », *Phys. Rev. B*, **4**, 3153-3159 (1971)
- 69 A. Brenier, A. M. Jurdy, H. Verweij, M. T. Cohen-Adad, G. Boulon, « Up-conversion dynamics in GdAlO₃:Er³⁺ single crystal fibre », *Opt. Mater.*, **5**, 233-238 (1996)
- 70 D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, 78th edition, CRC Press (1997)
- 71 A. Quintas, stage de DEA, Université Paris VI (2004)
- 72 O. F. Schirmer, K. W. Blazey, W. Berlinger, « ESR and optical absorption of bound-small polarons in YAlO₃ », *Phys. Rev.*, **11**, 4201-4211 (1975)
- 73 V. Muller, V. Peters, E. Heumann, M. Henke, K. Petermann, G. Huber, *Trends in Optics and Photonics OSA*, Ed. M. E. Fermann & L. R. Marshall, **68**, 153-155 (2002)
- 74 A. W. Sleight, « Compounds that contract on heating », *Inorg. Chem.*, **37**, 2854-2860 (1998)
- 75 N. Khosrovani, A. W. Sleight, « Flexibility of network structures », *J. Solid State Chem.*, **121**, 2 (1996)
- 76 J. S. O. Evans, T. A. Mary, A. W. Sleight, « Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family », *J. Solid State Chem.*, **133**, 580-583 (1997)
- 77 Y. Kobayashi, T. Egawa, S. Tamura, N. Imanaka, G. Adachi, « Trivalent ion conduction of the Sc₂(WO₄)₃-Lu₂(WO₄)₃ system », *Solid State Ionics*, **118**, 325-330 (1999)
- 78 E. Gallucci, S. Ermeneux, C. Goutaudier, M. T. Cohen-Adad, G. Boulon, « Undoped and Yb³⁺-doped Al₂(WO₄)₃ : crystal growth and spectroscopy of new optical materials », *Opt. Mater.*, **16**, 193-197 (2001)
- 79 Catalogue produits Alfa Aesar (Johnson Matthey) p1210 (2003-2004)
- 80 P. M. Forster, A. Yokochi, A. W. Sleight, « Enhanced negative thermal expansion in Lu₂W₃O₁₂ », *J. Solid State Chem.*, **140**, 157-158 (1998)
- 81 H. J. Borchardt, « Yttrium-tungsten oxides », *Inorganic Chemistry*, **2** (1), 170-173 (1963)
- 82 A. Dbkowski, H. A. Dabkowska, J. E. Greedan, G. Adachi, Y. Kobayashi, S. Tamura, M. Hiaraiwa, N. Imanaka, « Crystal growth of aluminum tungstate Al₂(WO₄)₃ by the czochralski method from nonstoichiometric melt », *J. Crystal Growth*, **197**, 879-882 (1999)
- 83 M. J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC press (2003)
- 84 X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, P. Deng, « Thermal diffusivity, conductivity and expansion of Yb³⁺:Y_{3(1-x)}Al₅O₁₂ (x=0.05, 0.1 and 0.25) single crystals », *Solid State Communications*, **130** (2004), 529-532
- 85 Y. Kuwano, K. Suda, N. Ishizawa, T. Yamada, « Crystal growth and properties of (Lu,Y)₃Al₅O₁₂ », *J. Cryst. Growth*, **260** (2004) 159-165
- 86 E. V. Zharikov, *Tunable solid state lasersII*, Springer Verlag 1986, 64-75
- 87 V. Petit, J. L. Doualan, P. Camy, V. Ménard, R. Moncorgé, « CW and tunable laser operation of Yb³⁺ doped CaF₂ », *Appl. Phys. B* **78**, 681-684 (2004)
- 88 A. Lucca, G. Debourg, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, « High-power diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ femtosecond laser », *Opt. Lett.*, **29**, 2767-2769 (2004)
- 89 I. Pracka, W. Giersz, M. Swirkowicz, A. Pajackowska, S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, « The Czochralski growth of SrLaGa₃O₇ single crystals and their optical and lasing properties », *Mater. Sci. Eng.*, **B26** (1994) 201-206
- 90 F. Hanson, D. Dick, H. R. Verdun, M. Kokta, « Optical properties and lasing of Nd :SrGdGa₃O₇ », *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 1668-73 (1991)
- 91 V. Kushawaha, Y. Chen, « CW and quasi-CW diode-laser-pumped Nd :SGGM », *Appl. Phys. B.*, **60**, 67-69 (1995)
- 92 V. Kushawaha, L. Major, « Pulsed laser performance at 1.06 mm from Nd:SGGM », *Appl. Phys B* **57**, (1993) 447-449

93 S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brenier, G. Boulon, « Diode-pumped Yb :GGG laser : comparison with Yb :YAG », *Opt. Mater.*, **22**, 99-106 (2003)

94 L. Pidol, « Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma ; monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+} », thèse de doctorat, Université Paris VI (2004)

95 M. Jacquemet, C. Jacquemet, N. Janel, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, J. Petit, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, « Efficient laser action of Yb :LSO and Yb :YSO oxyorthosilicates crystals under high power diode-pumping », *Appl. Phys. B* (2004)

Deuxième partie :
**Réduction de l'échauffement dans les matériaux
laser par assemblage**

*Le couple heureux qui se reconnaît dans l'amour défie l'univers et le temps;
il se suffit, il réalise l'absolu.*

Simone de Beauvoir

1. Introduction

Dans la première partie, nous avons cherché des matériaux avec une forte conductivité thermique et un faible coefficient d'expansion thermique pour repousser la limite à la fracture. Nous avons aussi cherché à minimiser le flux thermique au sein du matériau laser grâce à un faible défaut quantique.

L'évacuation de cette chaleur est effectuée sur les bords du cristal vers les blocs métalliques dont la température est maintenue en général entre 10 et 20°C. Ce transfert s'effectue donc vers les quatre faces parallèles au faisceau laser.

Dans cette partie, le but est toujours de diminuer la température au sein du matériau et les gradients thermiques. Cependant, au lieu de s'intéresser aux propriétés intrinsèques du matériau laser, une nouvelle méthode d'assemblage de matériaux va être présentée. L'assemblage d'un cristal sur le matériau laser (verre ou cristal) permet de faciliter la dissipation de la chaleur en créant un flux de chaleur important à travers les faces d'entrée et/ou de sortie du composé laser. Cet aspect sera développé dans un premier chapitre grâce à des simulations de profil thermique par un programme élaboré dans le cadre de ce travail de thèse. Ensuite, la nouvelle méthode d'assemblage par un procédé sol-gel sera exposée et nous présenterons les résultats obtenus.

2. Intérêt des assemblages

2.1. Une dissipation axiale de la chaleur

2.1.1. Principe

Lors d'un pompage longitudinal classique, la zone active est réduite à un cylindre de quelques dizaines voire centaines de microns de diamètre centré dans le matériau dopé. Les bords parallèles à ce cylindre sont en contact avec un support dont la température est contrôlée.

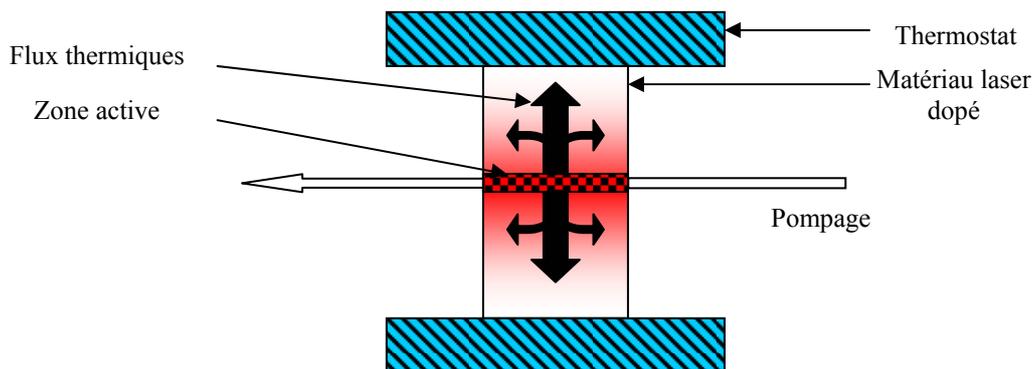


Figure II. 2-1 : schéma d'un matériau laser (cristal ou verre par exemple) pompé longitudinalement. Les flux de chaleur principaux sont indiqués. Le cristal est refroidi par un bloc thermostaté.

Sur la Figure II. 2-1, la diffusion de chaleur axiale (parallèlement au pompage) est bien moins favorisée que la diffusion transversale (vers les blocs froids) à cause d'un coefficient de transfert entre le cristal et l'air très faible, ~ 10 à $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (en convection naturelle), contre $\sim 10^4$ à $10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour un contact de très bonne qualité entre le cristal et le support. Le transfert est donc 1000 à 10000 fois plus efficace vers le bloc froid.

Pour diminuer les flux transversaux, il faut favoriser la dissipation axiale. Ceci diminue les gradients thermiques comme le montre la loi de Fourier (Eq. II. 2-1).

Eq. II. 2-1 :
$$\vec{\phi} = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Dans ce but, depuis plusieurs années, des assemblages sont réalisés entre un échantillon d'un matériau laser dopé et un échantillon du même matériau mais non dopé selon le schéma de la Figure II. 2-2.

La chaleur totale produite dans le cristal dopé est constante et notée Q . En régime permanent, la chaleur produite est égale à la chaleur totale dissipée par unité de temps sur ses six faces de surface totale S .

Eq. II. 2-2 :
$$Q = \int_S \varphi_S \, dS$$

φ_S est la valeur de la densité de flux au point de surface dS .

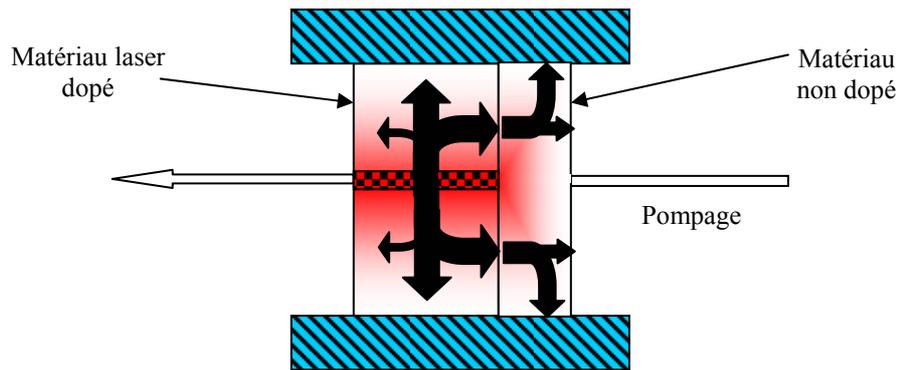


Figure II. 2-2 : schéma d'un matériau laser (cristal ou verre par exemple) pompé longitudinalement assemblé à un matériau non dopé. Les flux de chaleur principaux sont indiqués. Le cristal est refroidi par un bloc thermostaté.

Dans le cristal de la Figure II. 2-1, cette chaleur était principalement dirigée vers les blocs métalliques. Un dispositif tel que celui présenté en Figure II. 2-2 permet à une partie de la chaleur produite de passer dans l'échantillon non dopé pour ensuite se dissiper dans les blocs froids. Cela revient à augmenter la surface totale de dissipation. Ainsi, pour Q constant, les flux transversaux diminuent (voir Eq. II. 2-2) d'autant plus que cette surface supplémentaire est dotée d'un coefficient de transfert thermique élevé (bon contact avec les blocs de cuivre). Si les flux sont plus faibles, les gradients qui en découlent le sont aussi. Les contraintes mécaniques s'en trouvent donc amoindries.

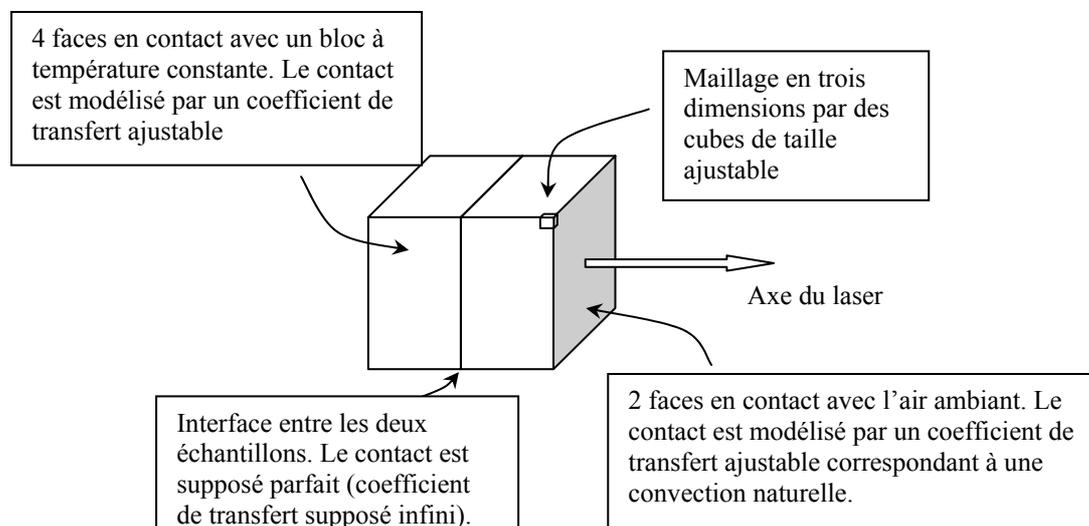
2.1.2. Simulations de profils thermiques

Pour évaluer l'efficacité d'un tel système, un programme de simulation par éléments finis a été réalisé lors de ce travail de thèse. Le programme complet sur Matlab 6 est donné en annexe 6. Le principe du calcul est présenté ci-après.

2.1.2.1. Calculs par éléments finis

L'ensemble des méthodes numériques présentées ici sont tirées de la référence [1].

☞ Maillage et limites de l'espace considéré



☞ Pompage et production de chaleur

La zone de pompage, et donc de production de chaleur, est centrée dans le cristal. Le profil transversal de puissance de la pompe est considéré comme plat (« Top-hat ») et son rayon ω_p varie le long de l'échantillon :

Eq. II. 2-3 :
$$\omega_p(z) = \omega_{p_0} \sqrt{1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{n \pi \omega_{p_0}^2} \right)^2}$$

avec z la distance à de la face d'entrée du cristal, z_0 la position du « waist » (point de diamètre minimal du faisceau), ω_{p_0} le rayon au niveau du waist, n l'indice de réfraction du milieu et M^2 le facteur de qualité du faisceau de pompe ($M^2 \sim 1$ pour un faisceau de saphir dopé titane et $M^2 \gg 1$ pour des diodes laser). Les mailles incluses dans le volume délimité par ce rayon seront celles à prendre en compte pour la production de chaleur.

La production de chaleur δQ dans une maille est déterminée par la puissance de pompage absorbée par cette maille dP^{pomp} et la fraction de cette puissance absorbée convertie en chaleur, c'est-à-dire le défaut quantique η (voir partie 1) selon l'Eq. II. 2-4.

Eq. II. 2-4 :
$$\delta Q = \eta dP^{\text{pomp}} \Big|_{\text{maille}}$$

Comment calculer la puissance absorbée en chaque point du cristal ?

Dans le cas d'un laser à quatre niveaux, comme pour le néodyme (pompage à 810 nm et émission à 1060 nm), l'absorption est supposée non saturée. La puissance absorbée sur une tranche d'épaisseur dz du cristal est donc déterminée par le coefficient d'absorption non saturé α selon l'équation :

Eq. II. 2-5 :
$$\frac{dP^{\text{pomp}}(z)}{dz} = -\alpha P^{\text{pomp}}(z)$$

Dans le cas de l'ytterbium, laser à quasi-trois niveaux, il faut prendre en compte les effets de saturation d'absorption. La puissance totale absorbée dans le cristal est inférieure à celle absorbée en régime non saturé. Il faut distinguer deux cas : avec et sans effet laser. Sans effet laser, l'absorption en chaque point du cristal ne dépend que de l'intensité de pompage I_p en chaque point. Elle est déterminée assez simplement par :

Eq. II. 2-6 :
$$\frac{dI_p}{dz} = -\alpha \frac{I_p}{1 + \frac{I_p}{I_{\text{psat}}}}$$

où α est le coefficient d'absorption non saturé et I_{psat} est l'intensité de pompe de saturation définie dans la partie 1.

Eq. II. 2-7 :
$$I_{\text{psat}} = \frac{1}{\tau(\sigma_{\text{abs}}^p + \sigma_{\text{em}}^p)}$$

Ici, l'intensité de pompe absorbée est liée à la puissance de pompe absorbée par :

Eq. II. 2-8 :
$$dP^{\text{pomp}} \Big|_{\text{maille}} = h \frac{c}{\lambda_p} dI_p \times (\text{la surface d'une face de maille})$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ_p la longueur d'onde de pompe.

En revanche, en présence d'effet laser, l'émission stimulée va dépeupler le niveau excité de l'ion Yb^{3+} et l'absorption totale sera plus grande que sans effet laser. Ce calcul est plus délicat car la puissance absorbée dépend de l'intensité de pompe mais aussi de l'intensité laser en chaque point du cristal. Cette dernière dépend des paramètres de la cavité et une résolution numérique doit être entreprise. Pour simplifier l'étude, ce dernier cas ne sera pas envisagé dans ce travail. S. Chénais [2] a démontré dans sa thèse que la puissance réellement absorbée en régime saturé avec effet laser était compris entre la puissance absorbée en régime non saturé et la puissance absorbée en régime saturé sans effet laser pour les systèmes ytterbium.

Dans la suite, les assemblages étant réalisés principalement avec des matériaux dopés néodyme, une simulation ne prenant en compte que le régime non saturé est suffisante.

Un autre point à signaler est que les propriétés spectroscopiques et thermomécaniques des matériaux sont supposées invariantes avec la température.

☞ Le bilan des flux

Le profil de température est déterminé par le bilan d'énergie dans chaque cellule de coordonnées i,j,k de l'espace (Figure II. 2-3) :

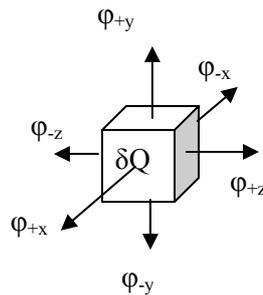


Figure II. 2-3 : schéma des flux thermiques dans une maille i,j,k

Eq. II. 2-9 :
$$(\varphi_{-x} + \varphi_{+x} + \varphi_{-y} + \varphi_{+y} + \varphi_{-z} + \varphi_{+z})dS = \delta Q$$

dS étant la surface d'une face de la maille. δQ est la quantité de chaleur produite dans la maille : elle est nulle en dehors de la zone pompée du cristal dopé. Ces six flux, sortant, à travers les faces du cube sont liés aux cellules voisines par la première loi de Fourier (Eq. II. 2-1). Pour les bords de l'échantillon, le coefficient de transfert h intervient selon :

Eq. II. 2-10 :
$$\varphi = -h\Delta T$$

ΔT étant la différence de température entre le bord du cristal et l'air ou le bloc froid.

☞ La méthode de relaxation de Jacobi [1]

Dans cette méthode de relaxation, les mailles de l'espace doivent être séparées en deux groupes à la manière des cases noires et blanches d'un échiquier mais en trois dimensions.

D'abord les températures sont initialisées. La température initiale est prise comme étant la température des blocs froids. Ensuite, les cases noires sont traitées en tenant compte de l'influence des

cases blanches limitrophes puis, à l'itération suivante, c'est l'inverse. Et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence de température dans chaque cellule.

A la n-ième itération, l'écart par rapport à la condition du régime stationnaire (Eq. II. 2-9) est appelé le résidu ξ^n . Il est défini par :

$$\text{Eq. II. 2-11 :} \quad \xi^n = \left\{ (\varphi_{-x} + \varphi_{+x} + \varphi_{-y} + \varphi_{+y} + \varphi_{-z} + \varphi_{+z}) dS - \delta Q \right\}^n$$

La température de la maille i,j,k , à l'étape $n+1$ est reliée à la température de l'étape n par :

$$\text{Eq. II. 2-12 :} \quad T_{i,j,k}^{n+1} = T_{i,j,k}^n - \frac{\xi^n}{e}$$

où e est un coefficient de normalisation. Ce coefficient s'obtient en développant l'Eq. II. 2-11 : chaque flux doit être remplacé par son expression en terme de différence de températures donnée par la loi de Fourier (Eq. II. 2-1). e est alors le coefficient du terme $T_{i,j,k}^n$.

Dans un cas à deux dimensions de J^2 mailles, il est démontré pour cette méthode que le nombre d'itérations r nécessaires pour réduire l'erreur, c'est-à-dire la différence entre la valeur asymptotique et la valeur calculée, d'un facteur 10^{-p} est proportionnel au nombre de mailles de l'espace :

$$\text{Eq. II. 2-13 :} \quad r \approx \frac{1}{2} p J^2$$

☞ La méthode de relaxation de Gauss-Seidel [1]

Dans cette méthode, les mailles ne sont pas séparées en deux groupes comme précédemment mais elles sont traitées consécutivement. Quand une maille de l'étape n est traitée pour passer à l'étape $n+1$ elle se trouve donc entourée de ses six voisines dont la moitié est à l'étape n et l'autre moitié à l'étape $n+1$ (sauf pour les mailles de bordure). Cette méthode permet une convergence plus rapide.

Dans un cas à deux dimensions de J^2 mailles, il est démontré pour cette méthode que le nombre d'itérations r nécessaires pour réduire l'erreur d'un facteur 10^{-p} est proportionnel au nombre de mailles aussi mais avec un coefficient de proportionnalité deux fois plus petit :

$$\text{Eq. II. 2-14 :} \quad r \approx \frac{1}{4} p J^2$$

Ces deux méthodes sont donc intéressantes pour comprendre le méthode de relaxation mais sont trop lentes pour obtenir la convergence et ne sont souvent utilisées que dans un but académique.

☞ La méthode SOR (Simultaneous Over-Relaxation) ou sur-relaxation simultanée [1]

Cette méthode permet d'accélérer considérablement la convergence. Si, dans les méthodes précédentes, il s'agissait de traiter consécutivement l'itération n puis $n+1$ puis $n+2$, ici il s'agit de passer de n à $n+1$ en anticipant le passage de $n+1$ à $n+2$. Pour ce faire, les mailles sont distinguées à la façon d'un échiquier et l'équation suivante est utilisée pour passer de l'étape n à $n+1$:

Eq. II. 2-15 :
$$T_{i,j,k}^{n+1} = T_{i,j,k}^n - \omega \frac{\xi^n}{e}$$

où ω est le paramètre de sur-relaxation. C'est la même expression que pour la méthode de Jacobi mais avec le paramètre ω différent de 1.

La méthode est convergente uniquement pour $0 < \omega < 2$. Si $0 < \omega < 1$, on parle de sous-relaxation. Seules des valeurs de ω comprises entre 1 et 2 aboutissent à une convergence plus rapide que la méthode de Gauss-Seidel. On démontre que le choix optimal de ω est de la forme :

Eq. II. 2-16 :
$$\omega_{opt} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - \rho_{jacob}^2}}$$

où ρ_{jacob} est appelé rayon spectral de l'itération de Jacobi qui correspond au taux de réduction de l'erreur à chaque itération de la méthode de Jacobi. Ce terme est relié au nombre total de mailles N. Dans le cas où le nombre de mailles est très grand, ce terme est approximativement :

Eq. II. 2-17 :
$$\rho_{jacob} \approx 1 - \frac{\pi^2}{2N}$$

Dans la pratique, il est préférable de modifier ω à chaque itération de façon à ce qu'il converge vers ω_{opt} . Pour cela, l'accélération de Chebyshev présentée dans l'Eq. II. 2-18 doit être utilisée.

Eq. II. 2-18 :
$$\left\{ \begin{array}{l} \omega^{(0)} = 1 \\ \omega^{(1)} = \frac{1}{1 - \frac{\rho_{jacob}^2}{2}} \\ \omega^{(n+1)} = \frac{1}{1 - \frac{\rho_{jacob}^2 \omega^{(n)}}{4}} \quad \text{pour } n = 2, 3, \dots, \infty \\ \omega^{(\infty)} \rightarrow \omega_{opt} \end{array} \right.$$

Dans un cas à deux dimensions de J^2 mailles, il est démontré pour cette méthode que le nombre d'itérations r nécessaires pour réduire l'erreur d'un facteur 10^p est proportionnel à J :

Eq. II. 2-19 :
$$r \approx \frac{1}{3} pJ$$

Il est donc clair que cette méthode permet une convergence beaucoup plus rapide que la méthode de Gauss-Seidel.

☞ Augmentation progressive du maillage

La méthode SOR précédente permet d'obtenir une convergence plus rapide que la méthode de Gauss-Seidel. Cependant, pour avoir un profil de plus en plus précis, il faut augmenter le nombre de mailles de façon assez considérable. Lorsque le programme démarre à partir d'un profil initial plat, il est très loin de la solution et le nombre d'itérations, qui dépend du maillage, peut devenir conséquent. Dans le but d'accélérer la résolution de notre système d'équations, un maillage « très lâche » (peu de mailles) avec des conditions initiales correspondant à un profil de température plat dans tout notre espace (comme pour les méthodes précédentes) est choisi pour commencer. Etant donné le faible

nombre de mailles, la convergence par SOR est rapide mais la résolution est faible. En conséquence, une fois cette convergence acquise, le maillage est resserré : chaque maille est divisée en huit. Ensuite, le programme SOR est relancé sur ce maillage. Mais les conditions initiales ne sont plus choisies comme un profil uniforme de température mais chaque cellule se voit attribuée une température initiale interpolée de la solution obtenue avec le plus gros maillage. Et ainsi de suite...

Le temps de calcul gagné ici est non négligeable car le nombre d'itérations est assez faible pour chaque maillage. Pour s'en convaincre voici un test de comparaison.

Le profil de température dans un cristal de $4 \times 4 \times 2.5 \text{ mm}^3$ (2.5 mm suivant la direction de pompage) de CALGO :2 % Yb a été simulé avec et sans l'augmentation du maillage ; toutes les autres données sont identiques dans les deux cas et ne sont pas reportées ici car cela n'a pas d'intérêt pour ce test.

La Figure II. 2-4 présente l'évolution du résidu maximum, parmi l'ensemble des mailles, calculé par le programme (via l'Eq. II. 2-11) en valeur absolue. Dans le cas d'un maillage à 0.05 mm (320×10^3 mailles) constant pendant le calcul, le résidu descend à $7 \times 10^3 \text{ W.m}^{-2}$ (dans le programme, on a préféré mettre le résidu en puissance par unité de surface) en 370 itérations pour environ 2 min de calcul. Avec le maillage progressif, pour avoir la même résolution de 0.05 mm, on part d'un maillage de 0.1 mm. Après le même temps de calcul de 2 min (410 itérations à 0.1 mm puis 310 itérations à 0.05 mm), le résidu est descendu à 10^2 W.m^{-2} . La Figure II. 2-5 présente les résultats obtenus, avec le maillage progressif, en terme de profil de température dans le cristal.

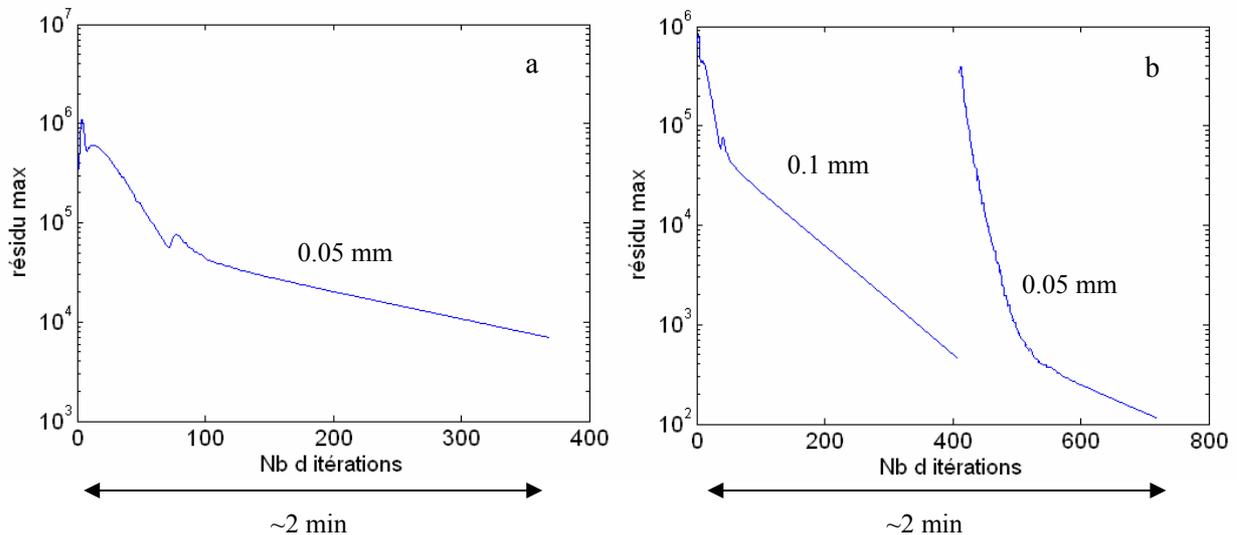


Figure II. 2-4 : évolution de la valeur maximale du résidu (Eq. II. 2-11 en valeur absolue) en fonction du nombre d'itérations. (a) maillage unique à 0.05 mm ; (b) maillage progressif de 0.1 mm à 0.05 mm. Le temps de calcul a été fixé à 2 min pour les deux.

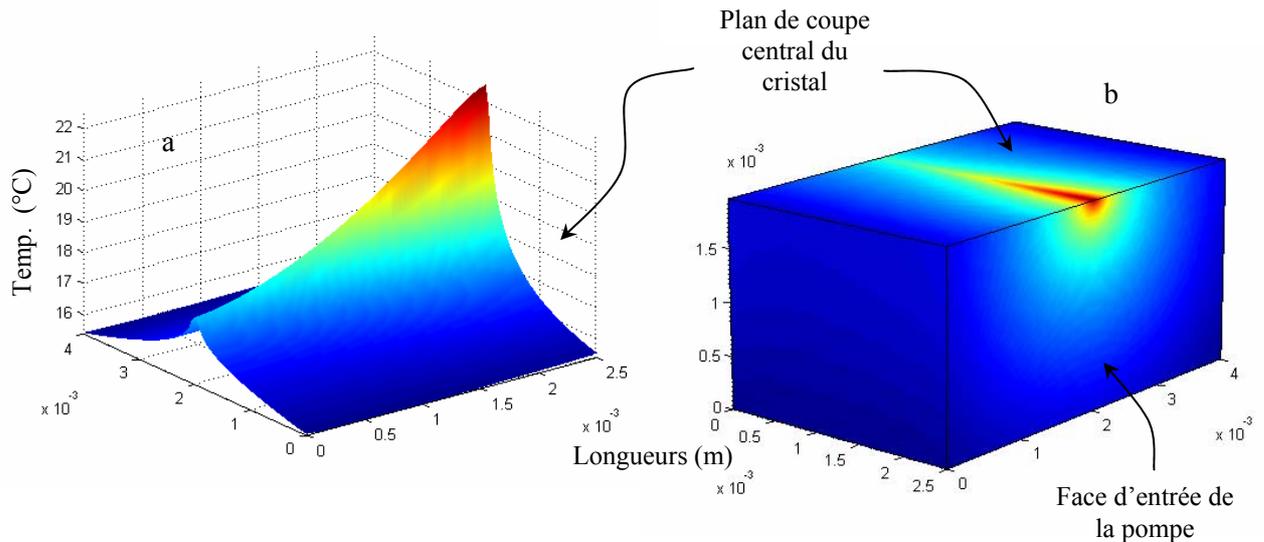


Figure II. 2-5 : résultats des calculs de profil de température. (a) température d'une coupe centrale du cristal avec l'entrée de la pompe vers le côté le plus chaud. (b) moitié de cristal dont les couleurs indiquent la température sur ses faces et son centre.

2.1.2.2. Comparaison de profils thermiques simulés avec et sans assemblage

Dans le but de montrer l'intérêt des assemblages, des simulations de profils thermiques ont été effectuées pour un cristal de CALGO :2 % Yb. La Figure II. 2-6, la Figure II. 2-7 et la Figure II. 2-8 présentent respectivement les résultats obtenus avec ce cristal : (i) sans assemblage, (ii) assemblé à un cristal de 1 mm de CALGO blanc et (iii) assemblé à un cristal de 1 mm de saphir (alumine α). Le défaut quantique est fixé à 4 % ($\lambda_{\text{pompe}} = 980 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{laser}} = 1020 \text{ nm}$). La puissance de pompe est fixée à 100 W et, sans prendre en compte les effets de saturation, la puissance résiduelle (non absorbée après avoir traversé le cristal) est de 18 W ce qui donne une puissance thermique d'environ 3.3 W.

Tableau II. 2-1 : données utilisées dans les simulations des Figure II. 2-6, Figure II. 2-7 et Figure II. 2-8.

Puissance incidente	100 W
Diamètre au waist	200 μm
M^2 de la diode laser	78
Position du waist	1/3 de la longueur du cristal laser
$\lambda_{\text{pompe}}/\lambda_{\text{laser}}$	980/1020 nm
Défaut quantique	0.04
$\sigma_{\text{abs @ 980 nm}}$	$2.73 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Indice de réfraction du CALGO	1.85
κ_a ; κ_c du CALGO dopé 2 % Yb (~ au non dopé)	6.9 ; 6.3 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Longueur \times Largeur \times Hauteur du cristal laser	$2.5 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$
κ du saphir	30 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T_{air}	25°C
T_{cuivre}	15°C
Coefficients de transferts vers l'air ; le cuivre	50 ; $10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Maillage final	$(0.05 \text{ mm})^3$

Pour faciliter la lecture, les trois simulations suivantes sont présentées avec la même échelle de couleur pour la température.

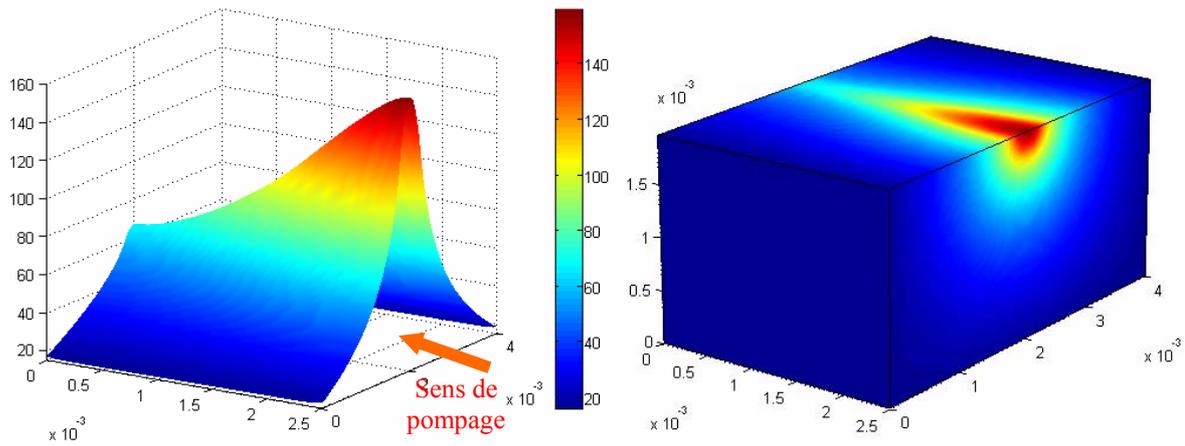


Figure II. 2-6 : $T_{max} = 158^{\circ}\text{C}$ dans le CALGO :2 % Yb sans assemblage ; $P_{in} = 100\text{W}$; $P_{restante} = 18\text{ W}$

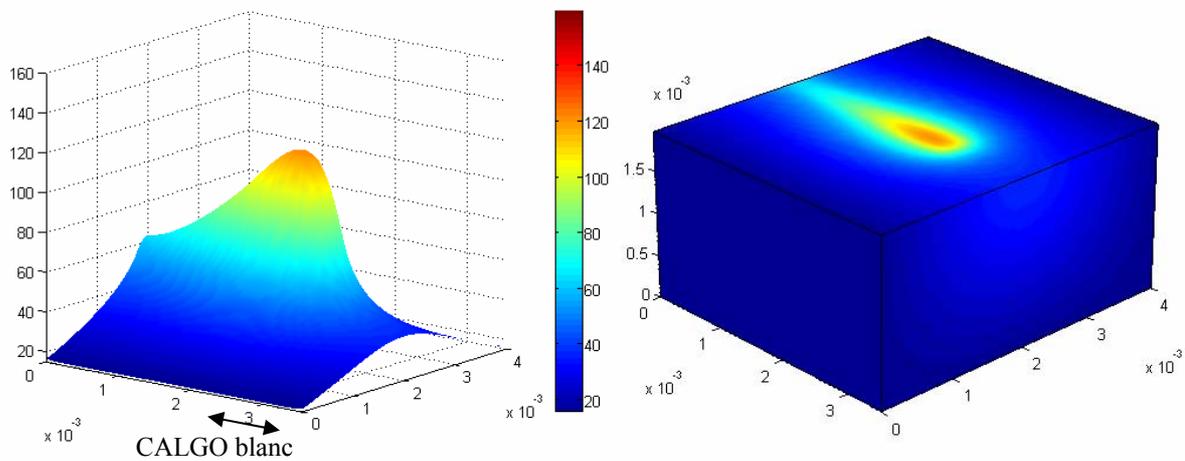


Figure II. 2-7 : $T_{max} = 120^{\circ}\text{C}$ dans le CALGO :2 % Yb assemblé avec 1 mm de CALGO.

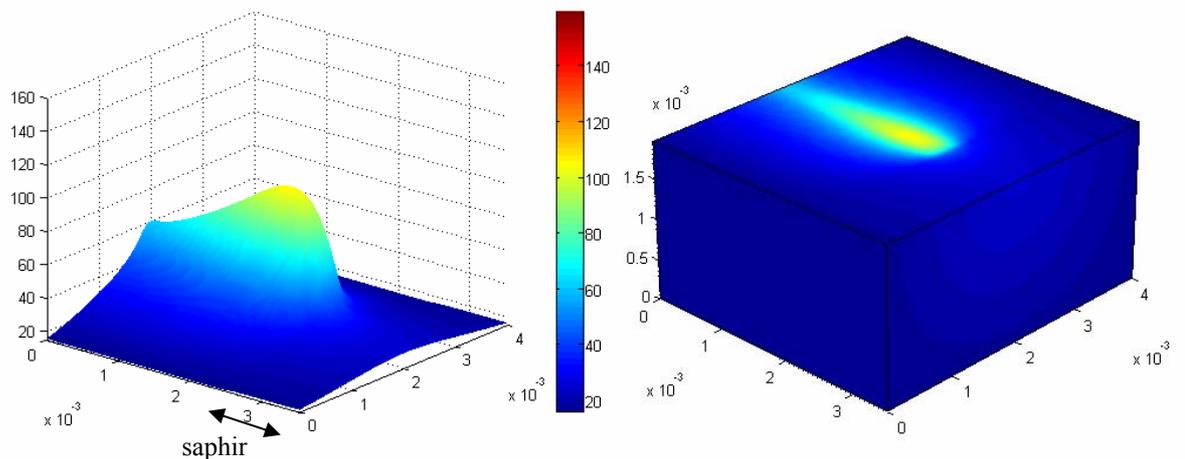


Figure II. 2-8 : $T_{max} = 105^{\circ}\text{C}$ dans le CALGO :2 % Yb assemblé avec 1 mm de saphir.

Ce qu'il est intéressant de noter à propos de ces calculs est la chute de la température maximale dans le cristal laser lorsqu'il est assemblé avec un cristal non dopé. En effet, le cristal laser seul voit sa température atteindre près de 160°C . Avec simplement un assemblage sur du CALGO blanc (dont la

conductivité thermique est supposée égale à celle du composé dopé à 2 % Yb déterminée dans la première partie), cette température maximale est 120°C soit une baisse de 28 %.

L'assemblage avec 1 mm de saphir fait chuter la température maximale à environ 100°C soit une baisse de 41 % par rapport au cristal non assemblé ou de 19 % par rapport à l'assemblage avec un échantillon de CALGO blanc.

La Figure II. 2-9 présente les résultats de simulation dans les conditions identiques à celles de la Figure II. 2-6 mais en tenant compte de la saturation de l'absorption (sans effet laser). Les données nécessaires au calcul de I_{psat} (Eq. II. 2-7) sont : $\tau = 0.42$ ms (temps de vie) et $\sigma_{em}^P = 1.5 \times 10^{-20}$ cm² (section efficace d'émission à la longueur d'onde de pompe). Dans ces conditions, seulement 30 % de la pompe est absorbée ce qui justifie la faible élévation de température par rapport au régime non saturé. Il est intéressant de voir aussi que la température est à peu près constante sur la longueur du cristal contrairement au régime non saturé : les gradients thermiques dans le sens axial sont donc quasiment nuls.

Rappelons que le résultat en régime saturé avec effet laser doit se trouver entre les profils présentés sur les Figure II. 2-6 et Figure II. 2-9

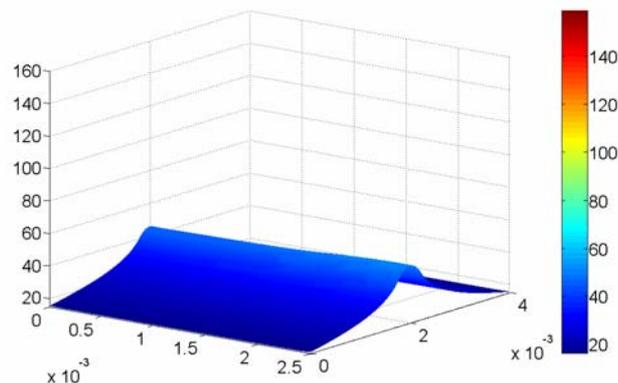


Figure II. 2-9 : résultat de simulation en régime saturé sans effet laser.
 $T_{max} = 51^\circ\text{C}$ dans le CALGO :2 % Yb sans assemblage ; $P_{in} = 100$ W ; $P_{restante} = 70$ W.

L'ensemble de ces simulations permet de comprendre l'intérêt de l'assemblage pour abaisser la température au sein du cristal et ainsi gagner en puissance et en qualité de faisceau. Ceci est particulièrement vrai pour des hétéro-assemblages avec des matériaux très conducteurs, comme ici le saphir. Nous allons maintenant nous intéresser à la réalisation pratique de ces assemblages.

2.2. Rappels sur l'assemblage par diffusion

2.2.1. Principe de la méthode

D'un point de vue historique, le soudage par diffusion n'est pas une technique particulièrement récente puisque les orfèvres l'employaient déjà il y a quelques siècles pour assembler de l'or sur des pièces en cuivre. Mais c'est seulement depuis les années 1970 qu'il a pris son essor, d'abord dans l'assemblage de métaux, puis de semi-conducteurs, de métaux et de céramiques, de verres et enfin de

cristaux diélectriques. Un certain nombre de procédés ont été décrits dans la littérature [3,4,5] qui tous montrent l'importance de cinq paramètres fondamentaux : l'état et la réactivité de surface, la durée de l'opération, la pression exercée sur les pièces et la température de soudage. Nous allons décrire les deux étapes intervenant dans le processus de soudage par diffusion : l'adhérence moléculaire puis le traitement thermique.

2.2.1.1. L'adhérence moléculaire ou contact optique

Le « contact optique » n'est pas analogue à un effet « ventouse ». La force d'adhérence obtenue est en effet beaucoup plus importante que la simple action de la pression atmosphérique (supérieure à 1000 kg.cm^{-2} contre 1 kg.cm^{-2} respectivement [6]). Ainsi, deux pièces en contact optique peuvent être mises sous vide sans craindre de voir l'assemblage se rompre.

Cette force attractive s'interprète comme une synchronisation des nuages électroniques par un effet de polarisation des matériaux en vis-à-vis. C'est la corrélation mutuelle de ces influences électrostatiques qui est donc responsable d'une force attractive.

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

Conformément à ce qui précède, la réalisation d'un contact optique entre deux cristaux ne peut être obtenue que si la planéité des surfaces à assembler est suffisante. C'est donc à ce stade qu'intervient la qualité du polissage des cristaux (la rugosité a été mesurée sur les cristaux polis au laboratoire : elle est de 5 \AA), mais aussi les éventuelles déformations des surfaces sous l'effet de gradients thermiques. Il faut donc veiller en particulier à ce que les pièces à assembler soient à l'équilibre thermique.

L'extrême propreté des surfaces à accoler est également impérative. C'est pourquoi il est souvent recommandé de réaliser ces assemblages en atmosphère dépoussiérée. La phase de nettoyage se déroule en deux temps : les surfaces sont d'abord essuyées à l'acétone afin de dissoudre d'éventuels résidus de cire de collage employée lors du polissage, puis à l'alcool absolu afin de ne laisser aucun dépôt de nature organique. Dès que les surfaces sont propres et sèches, il reste à les mettre délicatement en contact. Cette invitation à la prudence est pleinement justifiée quand on sait que la moindre poussière qui vient se glisser à l'interface, oblige quasi-systématiquement, à repolir les surfaces.

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

Au fur et à mesure de la disparition du coin d'air, les franges colorées viennent à disparaître très rapidement sans qu'il soit nécessaire d'exercer une pression sur les cristaux. L'interface devient invisible (d'où le terme « contact optique ») et il est impossible de séparer les deux pièces à la main. L'assemblage ne se défait que s'il est soumis à un gradient thermique qui le contraint à se dilater de manière anisotrope.

2.2.1.2. Le traitement thermique

Une fois que les deux surfaces cristallines sont en contact optique, on pourrait espérer que des liaisons chimiques s'instaurent rapidement entre les deux pièces. Il en résulterait directement une grande cohésion mécanique au niveau de la soudure. Or, à l'échelle atomique, les surfaces ne sont pas parfaitement planes et il persiste une certaine rugosité. Le contact optique présenté précédemment ne correspond, en fait, qu'à un contact partiel entre les surfaces comme le montre la Figure II. 2-10.

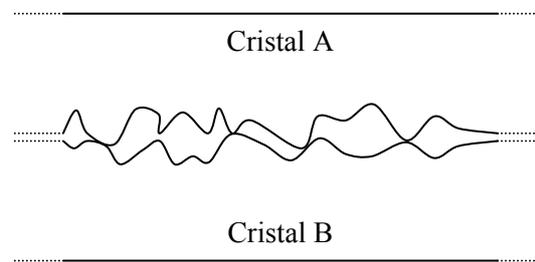


Figure II. 2-10 : interface entre deux cristaux collés optiquement à l'échelle atomique

L'interface est donc constituée, au stade du contact optique, d'une très faible porosité qu'il va s'agir d'éliminer soit par l'effondrement plastique des zones de contact (fluage) ; soit par le transport de matière par diffusion dont les développements théoriques sont décrits dans [7].

La vitesse de soudage, définie comme l'augmentation de la fraction de surface soudée par rapport au temps, et la qualité de l'assemblage dépendent :

- de la contrainte appliquée sur les deux cristaux : dans le cas du soudage de deux cristaux, il n'y a pas de contrainte externe appliquée ;
- de la température : plus la température est élevée et plus la cinétique de diffusion est importante mais il ne faut pas dépasser la température de fusion. Dans le brevet de H. E. Meissner pour la société Onyx Optics [3], une gamme de température entre 40 % et 90 % de la température de fusion des matériaux est utilisée pour l'assemblage de matériaux cristallins et une gamme entre 80 % et 130 % de la température de transition vitreuse pour les matériaux amorphes ;
- de la planéité : dans [3], il est mentionné que la planéité doit être de l'ordre de grandeur d'une longueur d'onde visible pour 5 à 10 cm de surface ;
- de la rugosité initiale des surfaces qui doit être la plus faible possible (un polissage à 5 Å de rugosité est recommandé).

2.2.2. Quelques exemples d'assemblages par diffusion

Dans ce paragraphe, quelques résultats intéressants sur différents types d'assemblages sont présentés pour différentes applications.

(i). Y. Kalisky *et al.* [8] ont étudié un assemblage YAG/Nd :YAG/Cr :YAG où le chrome joue le rôle d'absorbant saturable (Q-switch passif). La puissance maximale obtenue est de 2.2 W avec une pente de 42 %.

(ii). G. Aka *et al.* dans le cadre du projet MICROCOB ont réalisé un assemblage de GdCOB sur du YAG :Nd pour le doublage de fréquence en collaboration avec le LETI CENG ;

(iii). Pour obtenir des cristaux de taille importante de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (S-FAP) dopé ytterbium dont la croissance est difficile, A. J. Bayramian *et al.* [9] ont utilisé un barreau de cinq échantillons de S-FAP :Yb assemblés par diffusion. Avec ce barreau ainsi obtenu de section $4 \times 6 \text{ cm}^2$, cette équipe a pu effectuer un pompage de ce cristal par un faisceau d'ouverture très large issu de plusieurs diodes laser.

(iv). G. D. Goodno *et al.* [10] ont développé une source laser pour les applications à hautes puissances. Cette source est constituée de cristaux de YAG dopés Yb et non dopés assemblés par diffusion. En régime continu, la puissance obtenue est de 415 W multimode et 228 W avec une polarisation linéaire et une qualité de faisceau très bonne ($M^2 = 1.35$).

3. Méthode d'assemblage par couche d'interface

Dans le paragraphe 2.2, nous avons rappelé la mise en œuvre de l'assemblage de cristaux laser par la méthode de diffusion ainsi que quelques exemples. Cependant, à part quelques exceptions, la méthode d'assemblage par la méthode de diffusion n'est applicable que sur des cristaux de même nature et dans des orientations identiques : généralement, un cristal dopé est soudé sur le même cristal non dopé. Les incompatibilités chimiques et physiques (différences de dilatation) de cristaux de natures différentes interdisent dans la plupart des cas les « hétéro-assemblages ». Dans [3], l'auteur mentionne que la différence de dilatation pour l'assemblage de deux matériaux amorphes doit être inférieure à $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; et pour deux matériaux cristallins, elle doit être inférieure à $0.1/0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Néanmoins, un hétéro-assemblage pourrait être un atout non négligeable pour augmenter encore les performances laser. Dans l'exemple présenté par la Figure II. 2-7 et la Figure II. 2-8, il est facile de remarquer le gain, en terme de refroidissement, qu'apporte l'adjonction d'un cristal de saphir à la place d'un cristal de CaGdAlO_4 sur un cristal laser de CaGdAlO_4 :2 % Yb. D'après notre calcul, ce gain représente environ 19 % (dans ce cas précis).

C'est dans cet objectif, que nous avons préféré nous orienter vers une voie nouvelle d'assemblages qui serait susceptible d'atténuer voire d'annuler ces barrières chimiques et physiques. Un brevet récent de D. H. Gwo [11] présente une méthode d'assemblage de matériaux, pour des applications optiques, par l'intermédiaire d'une solution basique aqueuse. Si l'un des deux substrats contient de la silice, alors la solution utilisée peut être une simple solution de potasse ou de soude. Si aucun des substrats ne contient de la silice, il faut, d'après le brevet, en ajouter à la solution de potasse ou de soude. Les ions hydroxydes permettraient de catalyser la formation du réseau de silice entre les substrats.

La méthode proposée dans ce travail s'apparente à celle de D. H. Gwo avec cependant des différences notables dans la chimie de la solution d'interface, mais d'abord, rappelons les mécanismes de condensation de la silice.

3.1. Rappels sur la formation d'un réseau de silice : procédé dit sol-gel

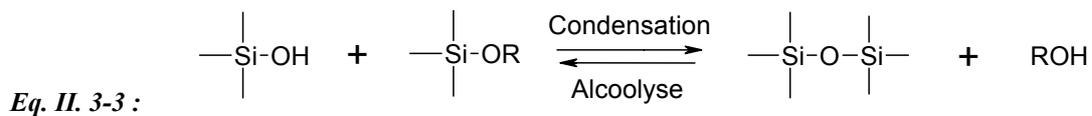
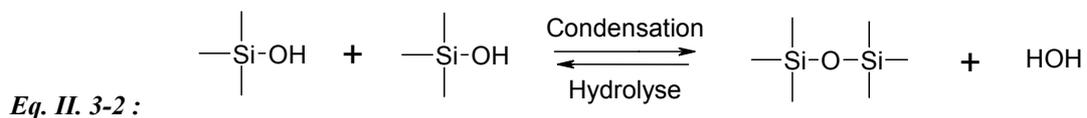
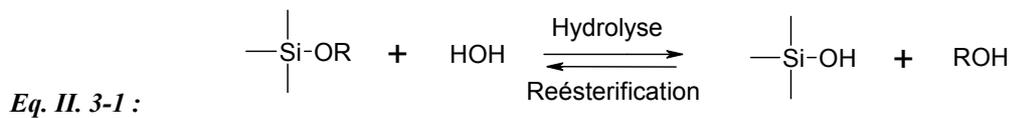
Le sol-gel est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse des matériaux d'oxyde métallique. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais

c'est sans conteste dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

3.1.1. Une polymérisation minérale

Le procédé sol-gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation analogues à celles que l'on utilise dans le domaine des polymères organiques. Ces précurseurs peuvent être soit des sels, soit des alkoxydes métalliques. Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un verre de silice de grande pureté, le précurseur utilisé est un alkoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ avec R une chaîne alkyle. Par exemple, le TEOS (tétraéthoxysilane) est l'alkoxyde $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Les réactions de polymérisation peuvent schématiquement se décomposer en trois réactions :



3.1.1.1. La formation d'un gel de silice par polymérisation en milieu acide

☞ L'hydrolyse

La Figure II. 3-1 montre comment le pH influence la vitesse d'hydrolyse.

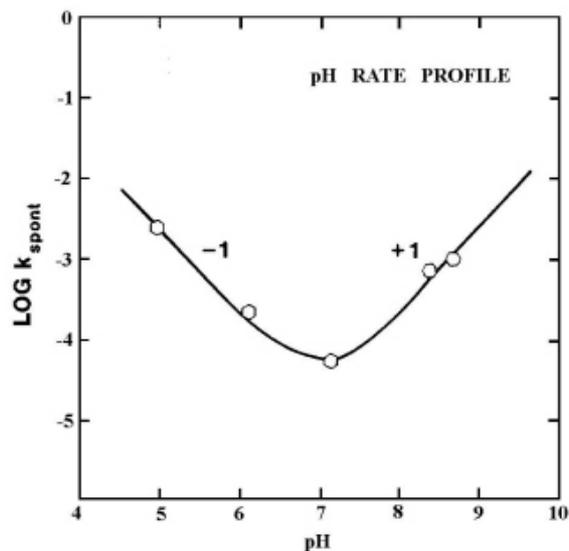
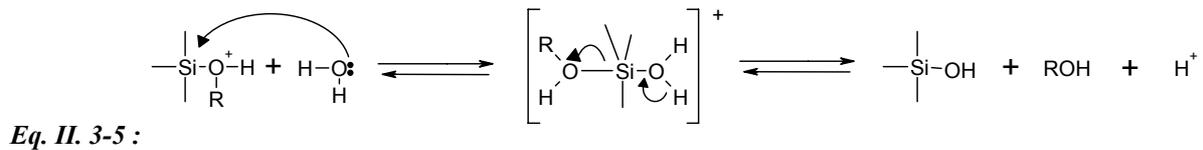
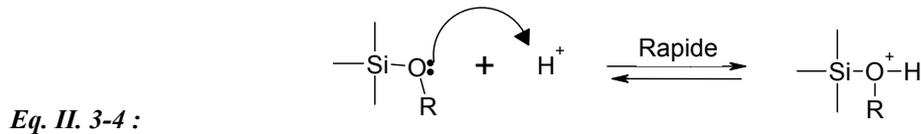


Figure II. 3-1 : influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse des précurseurs de silice tels que TEOS [12]

L'ajout d'espèces acides ou basiques permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'hydrolyse. Les catalyseurs les plus souvent employés sont : l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque ou encore la

potasse, les amines, les sels de fluorures. De plus, il a été observé que la vitesse et l'étendue de cette réaction sont influencées par la concentration et la force de l'acide ou de la base [13].

En milieu acide, l'alkoxyde est protoné dans une première étape rapide (Eq. II. 3-4). La densité électronique devient ainsi plus faible sur le silicium qui devient plus électrophile et donc plus susceptible à l'attaque nucléophile de l'eau. Cette étape s'accompagne de la formation d'un état de transition pentacoordiné [14]. Ensuite, viennent la libération d'un alcool et l'inversion du tétraèdre autour de Si (Eq. II. 3-5).



L'hydrolyse du premier groupe –OR sur une molécule de TEOS est la plus facile car l'état de transition chargé positivement est stabilisé par les autres groupements –OR. L'hydrolyse des autres groupes –OR est donc de plus en plus difficile en milieu acide.

☞ Condensation

Comme l'hydrolyse totale des alkoxydes est assez difficile à ces faibles pH, la réaction de condensation commence avant le remplacement de tous les groupes –OR par des groupes –OH. Les ramifications sont donc peu nombreuses.

A pH = 2, la silice est à son point isoélectrique. C'est-à-dire que qu'elle est globalement neutre. A ce pH, et en dessous, sa solubilité est très faible. En revanche, pour des pH > 2, le réseau de silice se charge négativement (d'autant plus que la solution devient basique) et devient donc de plus en plus soluble. Cependant, pour des pH < 6, on considère que cette solubilité reste très faible (Figure II. 3-2). Ce qui signifie que lors de la condensation en milieu acide, les particules d'oligomères dans la solution sont très petites (quelques motifs). Au-delà d'une certaine taille, l'oligomère se condense sur les molécules plus grosses pour former le gel. Ce dernier se forme par réticulation progressive des oligomères les uns avec les autres (Figure II. 3-3). La viscosité augmente avec le temps. Le temps nécessaire à l'obtention d'une certaine viscosité en fonction du pH est présenté en Figure II. 3-2. Le matériau final est homogène et devient quasi-dense après traitement thermique.

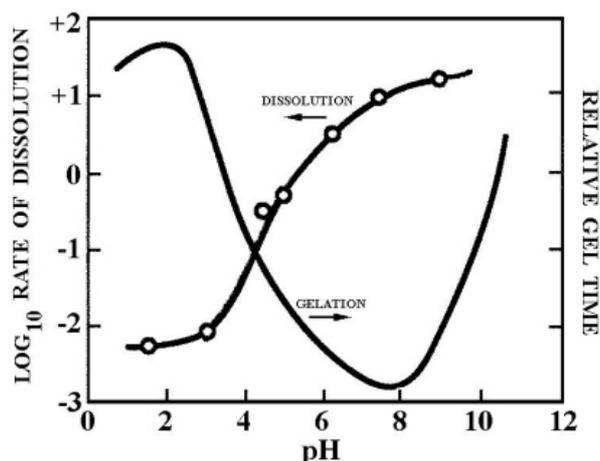


Figure II. 3-2 : vitesse de dissolution et temps de gélification (temps nécessaire pour atteindre une certaine viscosité) en fonction du pH [15]

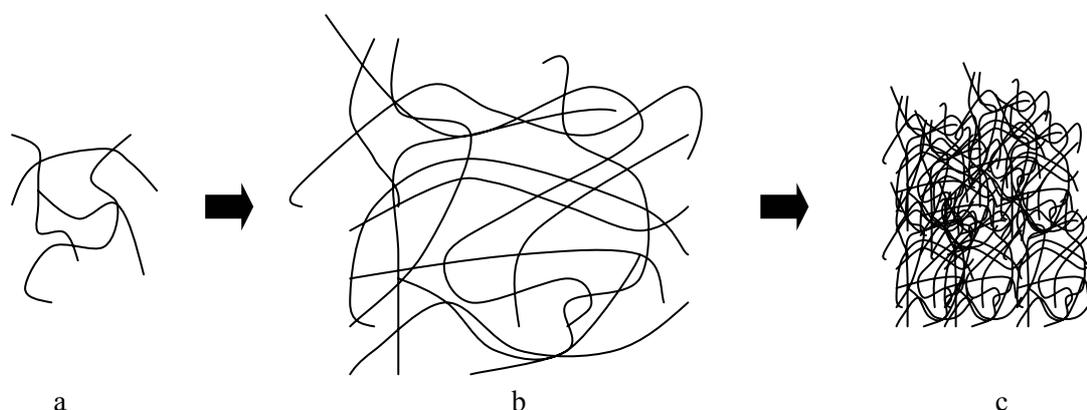


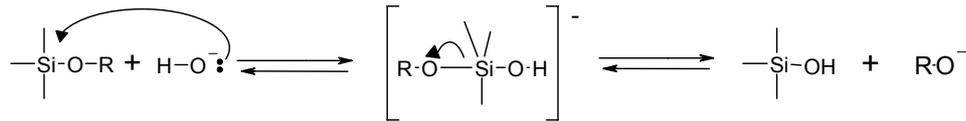
Figure II. 3-3 : étapes de formation d'un réseau de silice en milieu acide. (a) structure dans le sol ; (b) structure dans le gel humide ; (c) structure dans le gel sec.

3.1.1.2. Formation d'un agglomérat de particules denses en milieu basique

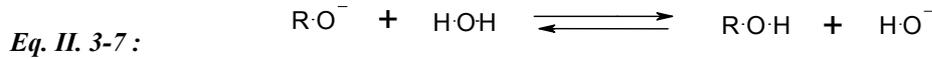
Pour montrer l'intérêt de la catalyse en milieu acide pour notre application dans le domaine optique, ce paragraphe montre comment se forme la silice en milieu basique.

☞ L'hydrolyse

En milieu basique, contrairement au milieu acide, c'est le premier groupe $-OR$ qui est le plus difficile à hydrolyser. L'hydrolyse procède par attaque nucléophile sur l'alkoxyde de silicium (Eq. II. 3-6). Une fois initiée, cette hydrolyse devient de plus en plus facile pour finalement devenir complète. Ceci a été expliqué par [14,16] une l'augmentation de l'acidité (capacité à attirer les électrons) des groupes silanol $Si-OH$ comparés aux groupes $Si-OR$. L'hydrolyse devient progressivement plus aisée à mesure que les groupes $-OR$ sont éliminés. Les atomes de silicium les plus substitués, c'est-à-dire entourés d'autres groupes $-O-Si-$, sont aussi plus facilement hydrolysables.



Eq. II. 3-6 :



☞ La condensation

A ces pH élevés, l'hydrolyse est donc souvent complète (tous les groupes –OR sont remplacés par des groupes –OH) avant que l'étape de condensation ne soit avancée. Ceci signifie que la ramification intense est plus aisée dans ces conditions.

Comme cela a été expliqué pour le milieu acide, la solubilité augmente avec le pH. A pH > 7, les charges négatives des oligomères augmentant, la solubilité devient très importante. La solution contient donc des grosses particules de polymères de silice très ramifiées. Au-delà d'une certaine taille qui dépend du pH (plusieurs dizaines de nm de diamètre), ces particules s'agrègent.

Iler [17] a montré qu'en conditions basiques, les temps de gélification augmentaient (Figure II. 3-2). A très fort pH, les réactions de condensation continuent à s'effectuer mais sans formation de gel. Le réseau va donc croître par agrégation de grosses particules de silices denses et rigides (Figure II. 3-4) conduisant à une solution colloïdale dont la viscosité augmente très peu avec le temps. Le matériau final est inhomogène, poreux après traitement thermique et les interfaces silice dense/air diffusent généralement la lumière.

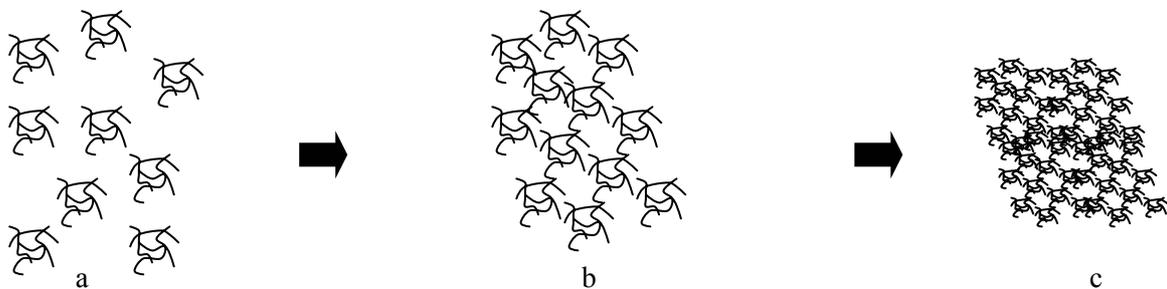


Figure II. 3-4 : étapes de formation d'un réseau de silice en milieu basique. (a) structure dans le sol ; (b) structure dans le gel colloïdal humide ; (c) structure dans le gel sec. Plus le pH est élevé et plus les clusters sont gros et les liaisons inter-particules faibles.

3.1.1.3. Conclusion sur la formation de la silice par la méthode sol-gel

La polymérisation par sol-gel se déroule en deux étapes :

- La polymérisation en ensembles intermédiaires (oligomères ou particules) ;
- La liaison de ces ensembles en un réseau qui s'étend à travers le liquide pour former un gel.

D'après ce qui précède, la formation de réseaux à base de silice par la méthode sol-gel en catalyse acide donne généralement des polymères plus ou moins ramifiés qui s'enchevêtrent et forment des nouveaux branchements produisant la gélification. D'un autre côté, la catalyse basique produit des

massifs beaucoup plus ramifiés qui ne s'interpénètrent pas. Le réseau se comporte donc comme un ensemble discret d'agrégats.

Dans tous les cas, le réseau de silice est représenté schématiquement sur la Figure II. 3-5

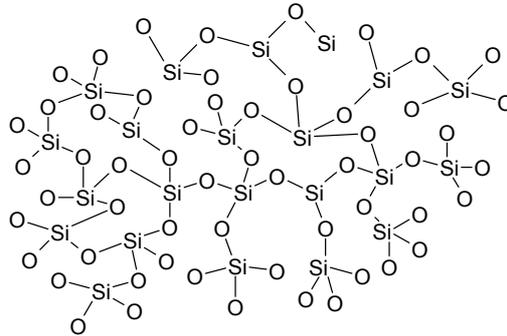


Figure II. 3-5 : représentation schématique du réseau de silice pure

Néanmoins, plusieurs autres facteurs interviennent également dans la formation du réseau : la température, le temps de réaction, la concentration en réactifs, la nature du catalyseur et sa concentration, le rapport H_2O/Si . Ceci peut nuancer les conclusions précédentes.

3.1.2. Post traitement et applications

Selon le mode de séchage, le gel peut donner des poudres, des matériaux denses, des aérogels, des fibres ou des couches minces.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. Le matériau obtenu est très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du « sol » au « gel », dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

La chimie douce mise en jeu dans le procédé sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer intimement, au sein d'un même matériau, des espèces minérales et organiques. Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organo-alcoxysilanes. Ces molécules comportent simultanément des fonctions hydrolysables ($Si-OR$) qui donnent naissance à un réseau de silice et des fonctions organiques ($Si-R'$) qui restent fixées sur le squelette de silice. Selon sa nature, le groupement organique jouera le rôle de modificateur ou de formateur. Dans le premier cas, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques...). Dans le second cas, le groupement est polymérisable (vinyl, époxy, méthacrylate) et

une double réticulation a lieu (organique et minérale). Ces matériaux hybrides offrent toute une gamme de possibilités nouvelles. Ils se situent entre les verres et les polymères organiques. Ils présentent la souplesse des polymères associée à la résistance des verres vis-à-vis de l'UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur.

☞ La principale application des procédés sol-gel : les couches minces

C'est dans le domaine des couches minces que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches. Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) en mélangeant simplement les alkoxydes correspondants dans la solution de départ. Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées. Par exemple, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des matériaux totalement différents. **En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent des films poreux.** Un composé organique peut également être ajouté à la matrice minérale. Il permet d'augmenter l'adhésion du film et surtout d'introduire des groupes fonctionnels réactifs. La technique de dépôt la plus utilisée est le trempage (dip-coating) qui permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un substrat de plusieurs m^2 . L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres. Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères, cristaux. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées.

Les principales applications des revêtements sol-gel est la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques... La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, est de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles.

3.1.3. Cahier des charges de l'interface pour l'assemblage de matériaux laser

Les couches minces élaborées par sol-gel ont certes des applications très diverses mais, dans ce travail de thèse, l'utilisation que nous voulons en faire est différente car le matériau est pris en sandwich entre deux substrats. Rappelons les propriétés que doit posséder notre couche d'interface dans les systèmes laser tels que celui présenté en Figure II. 2-2.

1. Cette interface doit être transparente aux longueurs d'onde laser et de pompe (autour de 1000 nm dans notre cas) ;

2. Son épaisseur ne doit pas créer d'interférences ce qui est réalisé pour des couches d'épaisseur très inférieures à 1000 nm ;
3. Le matériau d'interface doit être homogène ;
4. Il doit permettre une transmission de la chaleur du matériau laser vers le matériau dissipateur ;
5. Il doit contourner les incompatibilités chimiques rencontrées dans la méthode de diffusion en adhérant sur toute surface constituée d'oxydes métalliques ;
6. Il doit aussi gommer au mieux la différence de dilatation entre les deux substrats ;
7. Il doit résister à plusieurs centaines de degrés.

Les points n°1 et 7 sont ceux qui ont conduit à nous orienter vers un matériau inorganique. Les couches minces à base de silice étant bien connues et assez facile à mettre en œuvre, c'est ce type de matériau qui a été choisi. Pour obtenir une couche assez mince (point n°2) et pouvoir combler les aspérités de l'échelle atomique (Figure II. 2-10), nous nous sommes orientés vers un procédé sol-gel. En ce qui concerne le point n°5, la couche isole normalement les deux substrats l'un de l'autre.

Les autres points sont plus délicats. Ce sont eux qui ont orienté notre choix vers une voie différente de celle de D. H. Gwo [11]. Ce dernier avait choisi la voie de la catalyse basique. Nous avons, pour notre part, choisi la catalyse acide. En effet, la formation d'un réseau de silice dans des conditions acides permet d'avoir un matériau plus dense et plus homogène (paragraphe 3.1). L'homogénéité (point n°3) est indispensable d'un point de vue optique et le fait que le réseau est dense permet une meilleure conduction de la chaleur (point n°4). Un réseau plus dense signifie aussi qu'il offre plus de points de liaisons avec les substrats pour une meilleure tenue mécanique et moins de points de diffusions du faisceau laser (donc diminution des pertes d'intensité du faisceau de pompage).

Le point n°6 est le plus difficile à prédire. Les analyses et tests qui suivent vont permettre de trouver la composition de la solution permettant la plus grande résistance thermomécanique.

3.2. Méthodes de caractérisation des assemblages

La caractérisation de la résistance mécanique des différents échantillons est difficile. On peut noter cependant que tous les assemblages présentés ici avaient une très bonne résistance mécanique à température ambiante : il était impossible de les désolidariser à mains nues. Nous avons préféré comparer leurs résistances à différentes températures. Pour ce faire, les assemblages ont été placés dans un four et chauffés à des températures croissantes : 65, 110 et 200°C. Cette dernière étant une valeur maximale pouvant être atteinte en tests laser sous pompage de quelques watts (moyens de pompage du laboratoire) d'après le programme de simulation. Nous n'avons pas jugé utile de tester les échantillons à plus hautes températures pour l'instant.

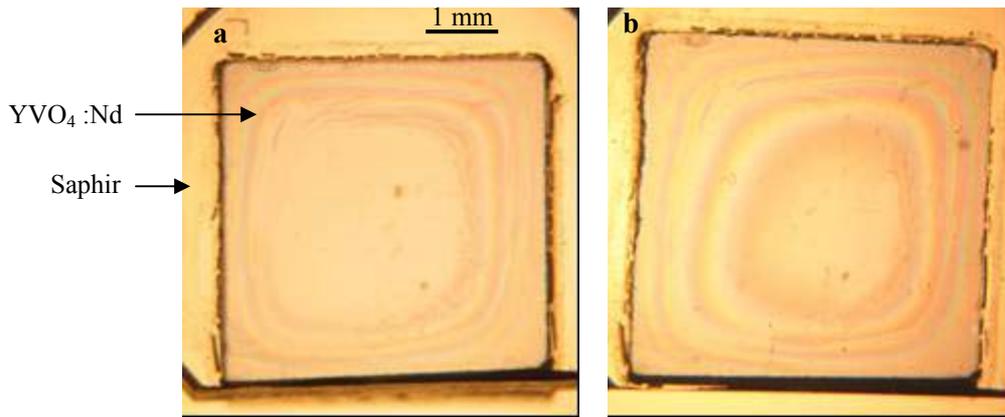


Figure II. 3-6 : exemple d'interface vue au microscope optique d'un assemblage de $YVO_4:Nd$ sur du saphir. (a) après deux semaines de séchage à température ambiante ; (b) après quelques heures à $200^\circ C$.

La Figure II. 3-6 montre un exemple d'assemblage qui a subi un traitement thermique à $200^\circ C$. La zone collée est bien visible sur cette image au microscope optique. C'est la partie centrale qui ne présente aucune frange d'interférence. A près un traitement à $200^\circ C$ de quelques heures, la zone collée a diminué de moitié. Sur cette figure, la zone de bonne adhérence ne laisse paraître aucune frange de couleur, nous pouvons donc supposer que l'épaisseur de la couche d'interface est inférieure à environ 500 nm. Ceci est similaire à ce qui est obtenu lors de la réalisation de couches minces.

Pour certains assemblages, lorsque leur résistance à $200^\circ C$ était vérifiée, des tests laser ont été entrepris ainsi que des mesures directes de température sous pompage laser pour en étudier leur comportement.

4. Assemblages réalisés et caractérisations

4.1. Résistance thermique

Dans ce paragraphe, nous ne détaillerons pas les différentes solutions utilisées pour des raisons de propriétés industrielles (dépôt de brevet).

Tableau II. 4-1 : résumé des résultats de résistances en température de différents assemblages réalisés avec différentes solutions.

Solutions	Assemblages	Tenues à la chaleur			Tests sous flux laser
		65°C	110°C	200°C	
Solution I	Verre borosilicate/ verre borosilicate	😊	😊	😄	Non
	CALGO/CALGO Même orientation	😊	😊	😄	Non
	Saphir/CALGO :Yb	😞	😞	😞	Non
	Saphir/YVO ₄ :Nd	😞	😞	😞	Non
Solution II	Saphir/saphir	😊	😊	😄	Non
	Saphir/CALGO :Yb	😊	😄	😞	Non
	Saphir/YVO ₄ :Nd	😊	😄	😞	Oui
Solution III	Saphir/YVO ₄ :Nd	😊	😄	😞	Oui
	Saphir/CALGO :Yb	😊	😄	😞	Non
	Saphir/ verre phosphate :Yb,Er	😊	😄	😞	Oui
	YVO ₄ /YVO ₄ :Nd	😊	😊	😄	Oui

😊 : l'assemblage résiste bien ;

😞 : un décollement partiel apparaît traduisant une fragilisation de l'interface ;

😞 : un décollement total est survenu.

Dans un premier temps, une solution appelée solution I est utilisée.

Trois types d'assemblages ont été testés. D'abord des homo-assemblages entre plaques de verre borosilicate ont été réalisés. Ce sont des lames de verre de microscope : elles n'ont pas été repolies pour ces collages. C'est sur ce type d'assemblages vitreux (et donc proche de la structure chimique de la couche d'interface) et bon marché que le procédé d'assemblage a été optimisé. Une fois qu'une interface homogène et transparente a pu être obtenue, l'assemblage de cristaux, plus délicat, a été considéré.

L'autre homo-assemblage présenté ici est le CALGO (CaGdAlO₄) sur CALGO en s'assurant d'avoir exactement la même orientation des deux échantillons. Nous avons également caractérisé l'assemblage de YVO₄:Nd sur du saphir.

On remarque qu'avec cette solution, les homo-assemblages sont résistants jusqu'à 200°C au moins. En revanche, des décollements partiels sont apparus entre le saphir et le YVO₄:Nd (tels que présentés en Figure II. 3-6). L'assemblage saphir/CALGO:Yb n'a, quant à lui, pas résisté à 65°C. Ces derniers résultats montrent que le réseau de la solution I créé à l'interface n'amortit pas assez la différence de dilatation entre les cristaux (Tableau II. 4-2). Le saphir étant taillé de telle sorte que la face à coller est isotrope au niveau de la dilatation, la différence de dilatation est donc $|\Delta\alpha| = 0.6$ et $4.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ avec YVO₄ et de $|\Delta\alpha| = 5.1$ et $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ avec CALGO selon les directions considérées.

Pour tenter de pallier à ce problème de résistance des hétéro-assemblages à la température : l'élasticité du réseau de la couche doit être augmentée pour mieux absorber les différences de dilatation. Nous avons étudié les solutions II et III dont les résultats sont présentés dans le Tableau II. 4-1 et qui améliorent sensiblement la résistance des assemblages jusqu'à des températures proches de 200°C.

Tableau II. 4-2 : récapitulatif des coefficients d'expansion thermique des matériaux utilisés dans les assemblages.

Composés	Verre borosilicate	Verre phosphate	YVO ₄	CALGO	Saphir
Coefficients d'expansion thermique ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$\alpha = 2$	$\alpha \sim 9$	$\alpha_a = 4.4$ $\alpha_c = 11.4$	$\alpha_a = 10.1$ $\alpha_c = 16.2$	$\alpha_a = 5.0$ $\alpha_c = 6.7$

4.2. Les tests sous pompage laser

Pour les assemblages précédents qui ont donné de bons résultats en terme de résistance en température, des tests en cavité ont été effectués avec et sans effet laser pour évaluer la résistance des assemblages sous pompage optique et pour mesurer la température des faces des cristaux, les pentes et les seuils des émissions laser obtenues.

4.2.1. Pompage sans effet laser

4.2.1.1. Tests de rupture du verre phosphate :Yb,Er avec et sans assemblage

L'assemblage de verre phosphate co-dopé ytterbium, erbium sur du saphir qui a été précédemment testé à différentes températures a ensuite été placé sur le banc laser pour un test comparatif de rupture. Le même verre de la même épaisseur que celui contenu dans le matériau composite a servi de témoin. Le pic d'absorption se trouvant à 970 nm, un pompage des deux

échantillons à cette longueur d'onde par un laser saphir :Ti à travers une lentille de 120 mm de focale a permis d'obtenir les résultats de la Figure II. 4-1.

Sur cette figure est reportée la puissance de pompage résiduelle (après le passage à travers l'échantillon) en fonction de la puissance incidente. Les deux échantillons ont été soumis à une puissance croissante jusqu'à leur détérioration.

Ce graphique montre clairement que la limite de fracture est repoussée. Le verre dopé non assemblé ne résiste pas au-delà de 700 mW de pompe alors que le même verre collé sur du saphir (2 mm d'épaisseur) voit sa limite de fracture repoussée jusqu'à 1750 mW. Le dernier point de la courbe correspondant au composite sur la Figure II. 4-1 est beaucoup plus bas que le point précédent car, en se détériorant, le verre diffuse une partie de la puissance de pompage : la puissance recueillie après le cristal est donc plus faible. Dans le cas du verre non assemblé, la fracture était visible à l'œil nu.

Ce test montre que l'utilisation d'un matériau composite augmente le seuil de dommage d'un facteur 2.5 par rapport au verre laser seul.

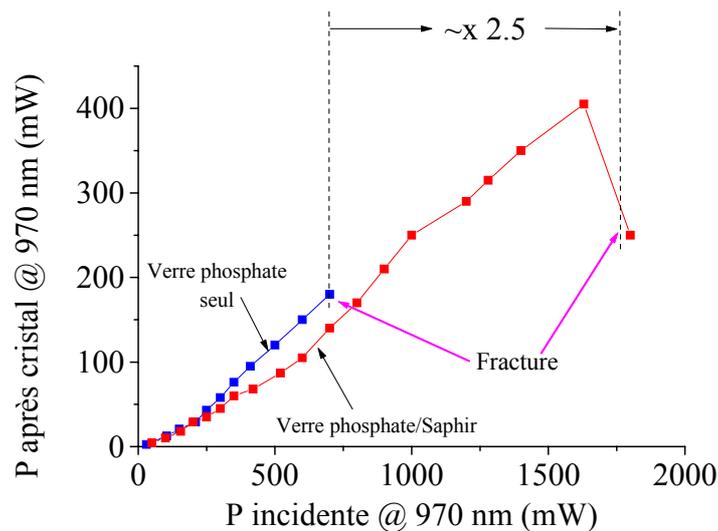


Figure II. 4-1 : comparaison des absorptions du verre phosphate Yb,Er avec et sans assemblage sur du saphir. La source de pompage est un laser saphir :titane @ 970 nm focalisé par une lentille de 120 mm.

Le fait que le verre phosphate seul absorbe moins que le matériau composite s'explique par la distribution différente de la population dans les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans les deux échantillons. En effet, la température dans le composite étant a priori plus faible que dans le verre non assemblé, le niveau Stark fondamental du niveau $^2F_{7/2}$ y est plus peuplé permettant une absorption plus efficace.

4.2.1.2. Mesures directes de la température des faces de $YVO_4 :Nd$

Avant de procéder aux tests laser, des mesures de température directes, en collaboration avec l'Institut d'Optique d'Orsay, ont été effectuées. Ces mesures ont permis de comparer les profils de

température pour des cristaux avec et sans assemblage. Le principe est d'enregistrer dans l'infrarouge lointain la luminance en chaque point d'une face de l'échantillon. Cette valeur dépend de la température. Or, aux puissances de pompages utilisées (< 20 W à 808 nm), des températures de 100 à 200°C sont attendues dans les matériaux. Ceci correspond à un maximum de rayonnement thermique aux environs de 8 μm . Les matrices d'oxydes sont opaques à ces longueurs d'onde et il est donc impossible de mesurer par cette méthode la température au cœur de l'échantillon.

La Figure II. 4-2 présente le montage utilisé pour ces mesures. Une diode de 30 W émettant à 808 nm est focalisée sur l'échantillon. La puissance de pompage est réglée par un cube séparateur de polarisations couplé à une lame demi-onde. Une lame dichroïque permet de réfléchir la lumière de pompe vers l'échantillon placé à 90°. En chauffant par absorption, le matériau émet dans l'infrarouge. Cette radiation passe à travers la lame dichroïque et arrive sur la caméra qui, reliée à un ordinateur, donne directement le profil de température de la face observée. Cependant, l'émissivité pouvant changer d'un matériau à l'autre, il est nécessaire de réaliser un étalonnage au préalable : le même échantillon (ou un échantillon de même nature chimique) est chauffé, par un module Peltier régulé par un thermocouple, à différentes températures et l'émission est enregistrée de la même manière que précédemment. Il suffit ensuite de déterminer le facteur correctif.

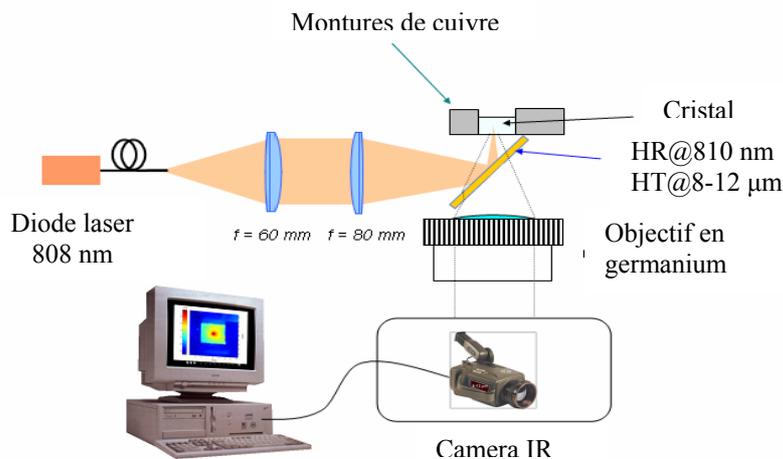


Figure II. 4-2 : schéma du montage utilisé pour mesurer directement la température sur les faces du cristal.

Il est difficile d'effectuer de telles mesures en fonctionnement laser. Pour cela, les miroirs d'entrée et de sortie de la cavité laser devraient être transparents au rayonnement thermique : l'ensemble de ces mesures a donc été réalisé en l'absence d'effet laser. Trois échantillons ont été comparés : $\text{YVO}_4 : 0.5 \% \text{ Nd}$; $\text{YVO}_4 : 0.5 \% \text{ Nd}$ collé sur YVO_4 ; $\text{YVO}_4 : 0.5 \% \text{ Nd}$ collé sur saphir. Pour une bonne comparaison, les trois cristaux de $\text{YVO}_4 : 0.5 \% \text{ Nd}$ sont issus d'une même boule et ont la même taille ($4 \times 4 \text{ mm}^2$ de section sur 6 mm de long avec les orientations σ et π dans le plan de section). L'échantillon de YVO_4 blanc pour l'assemblage est de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ de section sur 2 mm de long avec les orientations σ et π parallèles à celles du cristal dopé. L'échantillon d'alumine saphir est aussi de $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ avec la section dans le plan isotrope.

Les mesures ont été réalisées à différentes puissances de pompage jusqu'à 15.5 W pour ne pas risquer d'atteindre le seuil de dommage de l'un ou l'autre des échantillons.

☞ Echantillon témoin de YVO₄ :0.5 % Nd sans assemblage

Pour valider le programme de simulations de profils de température, les mesures effectuées grâce au montage de la Figure II. 4-2 sont comparées aux simulations. Les données utilisées pour les calculs sont reportées dans le Tableau II. 4-4.

La seule source de chaleur dans notre programme est le défaut quantique. La valeur prise en compte est 24 % de la puissance de pompe absorbée en chaque point de la zone de pompage (en régime non saturé) ce qui correspond à un pompage à 808 nm et une émission à 1064 nm. Or, dans le cas présent, il n'y a pas d'effet laser. Pour justifier l'emploi d'une production de chaleur à hauteur de 24 %, deux paramètres sont à considérer : la longueur d'onde moyenne de fluorescence (sans effet laser) et le rendement quantique (fraction de photons émis par rapport aux photons absorbés) du niveau ⁴F_{3/2}.

Pour connaître la longueur d'onde moyenne de fluorescence, il faut calculer le barycentre des longueurs d'onde moyennes d'émission vers l'ensemble des niveaux ⁴I_J (J = 9/2 ; 11/2 ; 13/2 ; 15/2) pondérées des rapports de branchements de ces transitions. Plusieurs valeurs des paramètres de Judd-Ofelt ont été trouvées dans la littérature. A partir de ceux-ci et des énergies des différentes transitions, les longueurs d'onde moyennes de fluorescence, et donc les défauts quantiques moyens associés, sont calculées. Le Tableau II. 4-3 rassemble les résultats.

Tableau II. 4-3 : temps de vie radiatifs τ et rapport de branchement β obtenus à partir des paramètres Ω . La longueur d'onde moyenne de fluorescence λ_{em} (moy) et le défaut quantique η moyen qui en découle sont calculés à partir des rapports de branchement et des énergies de chaque transition E_{tran}

réf	Ω_2	Ω_4	Ω_6	β (%)	E_{tran} (cm ⁻¹) ⁴ F _{3/2} →	τ (μs)	λ_{em} (moy) η (pompe@808nm)
[18]	12.0	6.3	10.1	⁴ I _{15/2} → 0.5	⁴ I _{15/2} : 5282 ⁴ I _{13/2} : 7331	90	1027 nm 21.3 %
				⁴ I _{13/2} → 11.0			
				⁴ I _{11/2} → 52.6			
				⁴ I _{9/2} → 35.9			
[19]	5.88	4.08	5.11	⁴ I _{15/2} → 0.5	⁴ I _{15/2} : 9301 ⁴ I _{9/2} : 11178	145	1018 nm 20.6 %
				⁴ I _{13/2} → 10.0			
				⁴ I _{11/2} → 50.2			
				⁴ I _{9/2} → 39.3			

Les valeurs de η sont sensiblement identiques pour les deux jeux de paramètres Ω et sont assez proches de la valeur de 24 %.

Les temps de vie radiatifs calculés sont aussi reportés dans ce tableau. Une forte marge d'erreur y est associée car selon la référence, cette valeur peut être de 90 à 145 μs. Pour connaître la valeur du rendement quantique sans effet laser, il faut comparer la valeur de τ radiatif à celle de τ expérimental.

La Figure II. 4-3 présente les valeurs expérimentales des temps de vie du néodyme à différentes concentrations dans YVO₄. Le temps de vie pour un taux de substitution de 0.5 % mesuré ici est de

110 μs . Dans la référence [18], pour un échantillon de concentration 0.05 %, la valeur est de $95 \pm 2 \mu\text{s}$ en bon accord avec les temps de vie radiatif calculés. Donc, il est difficile d'extraire la valeur de η dans la mesure où les phénomènes non radiatifs sont en compétition avec les phénomènes de réabsorption. Un rendement quantique proche de 1 sera donc utilisé dans les simulations suivantes, ce qui conduit à une puissance thermique lors du pompage sans effet laser proche de 24 % de la puissance de pompage comme indiqué dans le Tableau II. 4-4.

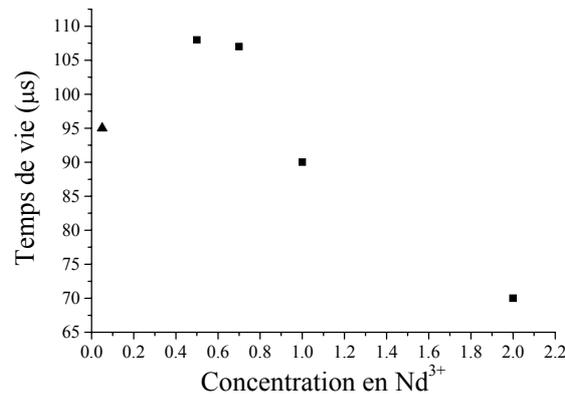


Figure II. 4-3 : temps de vie du niveau $^4F_{3/2}$ de Nd^{3+} dans YVO_4 en fonction de la concentration. (▲) : valeur issue de [18]. (■) : ce travail.

Tableau II. 4-4 : données utilisées dans les simulations

Puissance incidente	3.5 à 15.5 W
Diamètre au waist	200 μm
M^2 de la diode laser	78
Position du waist	1/3 de la longueur du cristal laser
λ_{pompe}	808 nm
Défaut quantique	0.24
$\alpha_{\text{abs @ 808 nm}}$	4.7 cm^{-1}
Indice de réfraction du YVO_4	~ 2
$\kappa_a ; \kappa_c$ du YVO_4 dopé 0.5 % Nd	5.1 ; 5.2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Longueur \times Largeur \times Hauteur du cristal laser	6 \times 4 \times 4 mm^3
T_{air}	25°C
T_{cuivre}	20°C
Coefficients de transferts vers l'air ; le cuivre	50 ; 1.5 $\times 10^3 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Maillage final	(0.05 mm) ³

Le coefficient d'absorption est assez faible (4.7 cm^{-1}) à cause de la largeur spectrale de la diode par rapport à la largeur d'absorption de la bande du néodyme autour de 808 nm : cette valeur est issue d'une mesure d'absorption.

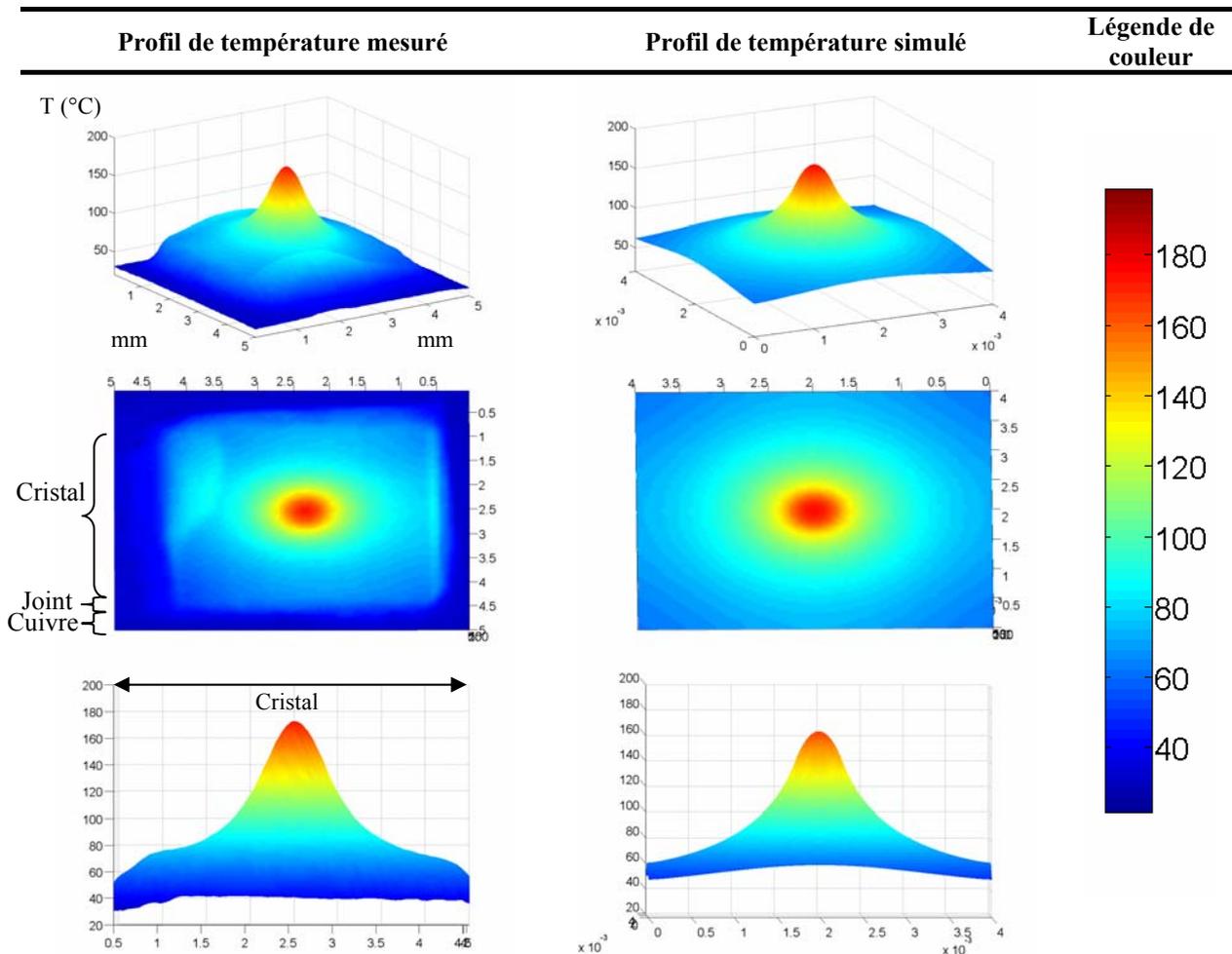
Le seul paramètre non connu et ajusté est le coefficient de transfert thermique entre le cristal et la monture de cuivre. Une valeur de 1500 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ permet d'obtenir les résultats du Tableau II. 4-5. En effet, cette valeur relativement faible (par rapport à de très bons contacts pouvant atteindre 10^4 à $10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) s'explique au niveau du montage par le fait qu'il était difficile d'avoir un contact homogène sur toutes les faces. L'agent de contact utilisé était de la graisse de silicone. Des lamelles d'indium ont servi aussi à combler les espaces entre le cristal et la monture de cuivre. Par ailleurs,

l'indium et la graisse n'ont pas a priori des émissivités égales à celle du vanadate et lorsqu'ils sont visibles par la caméra, il en résulte des inhomogénéités (bourrelets) dans le profil de température (par exemple sur les figures du Tableau II. 4-5).

En ce qui concerne les deux faces en contact avec l'air, le coefficient de transfert est très faible : une valeur de $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ a été choisie dans nos calculs.

Dans le Tableau II. 4-5, le profil thermique de la face d'entrée est présenté sous trois angles différents. Sur le profil réel, les bords de l'image apparaissent plus froids que sur la simulation. En fait, l'image prise par la camera englobe ici une partie de la monture de cuivre qui se trouve à environ 20°C (environ 0.5 mm de chaque coté). Le profil mesuré (en bas à gauche dans le Tableau II. 4-5) a été restreint à la partie cristalline pour une meilleure comparaison avec la simulation.

Tableau II. 4-5 : comparaison des températures mesurées et simulées de la face d'entrée de l'échantillon de YVO_4 : 0. 5 % Nd seul. Le pompage est de 15.5 W @ 808 nm.



Mises à part les petites inhomogénéités, le **profil de température calculé est pratiquement superposable au profil mesuré**. Ceci valide notre programme de simulation (en ajustant uniquement le coefficient de transfert thermique). La production de chaleur de 24 % par rapport à la puissance absorbée est aussi une bonne approximation validée par ces comparaisons. Les profils des faces

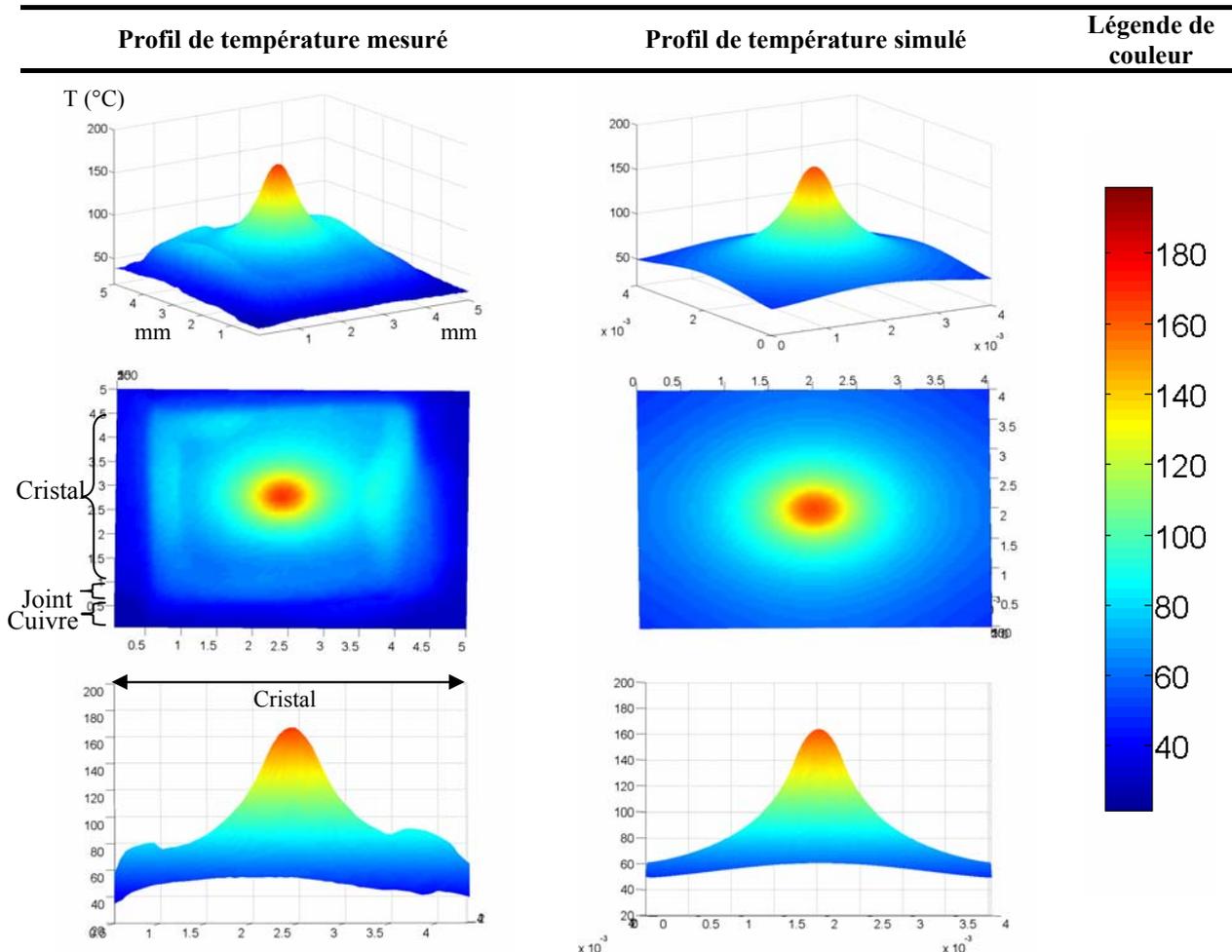
d'entrée étant superposables, un profil complet dans le volume du cristal est extrapolé via le programme et présenté dans le Tableau II. 4-11.

☞ Echantillon de YVO₄:0.5 % Nd collé sur du YVO₄

Tableau II. 4-6 : données utilisées dans les simulations

Puissance incidente	3.5 à 15.5 W
Diamètre au waist	200 μm
M ² de la diode laser	78
Position du waist	1/3 de la longueur du cristal laser
λ _{pompe}	808 nm
Défaut quantique	0.24
α _{abs} @ 808 nm	4.7 cm ⁻¹
Indice de réfraction du YVO ₄	~2
κ _a ; κ _c du YVO ₄ (supposées identiques dopé ou pas)	5.1 ; 5.2 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Longueur × Largeur × Hauteur du cristal laser	6 × 4 × 4 mm ³
Longueur × Largeur × Hauteur du cristal blanc	2 × 4 × 4 mm ³
T _{air}	25°C
T _{cuivre}	20°C
Coefficients de transferts vers l'air ; le cuivre	50 ; 1.5 × 10 ³ W.m ⁻² .K ⁻¹
Maillage final	(0.05 mm) ³

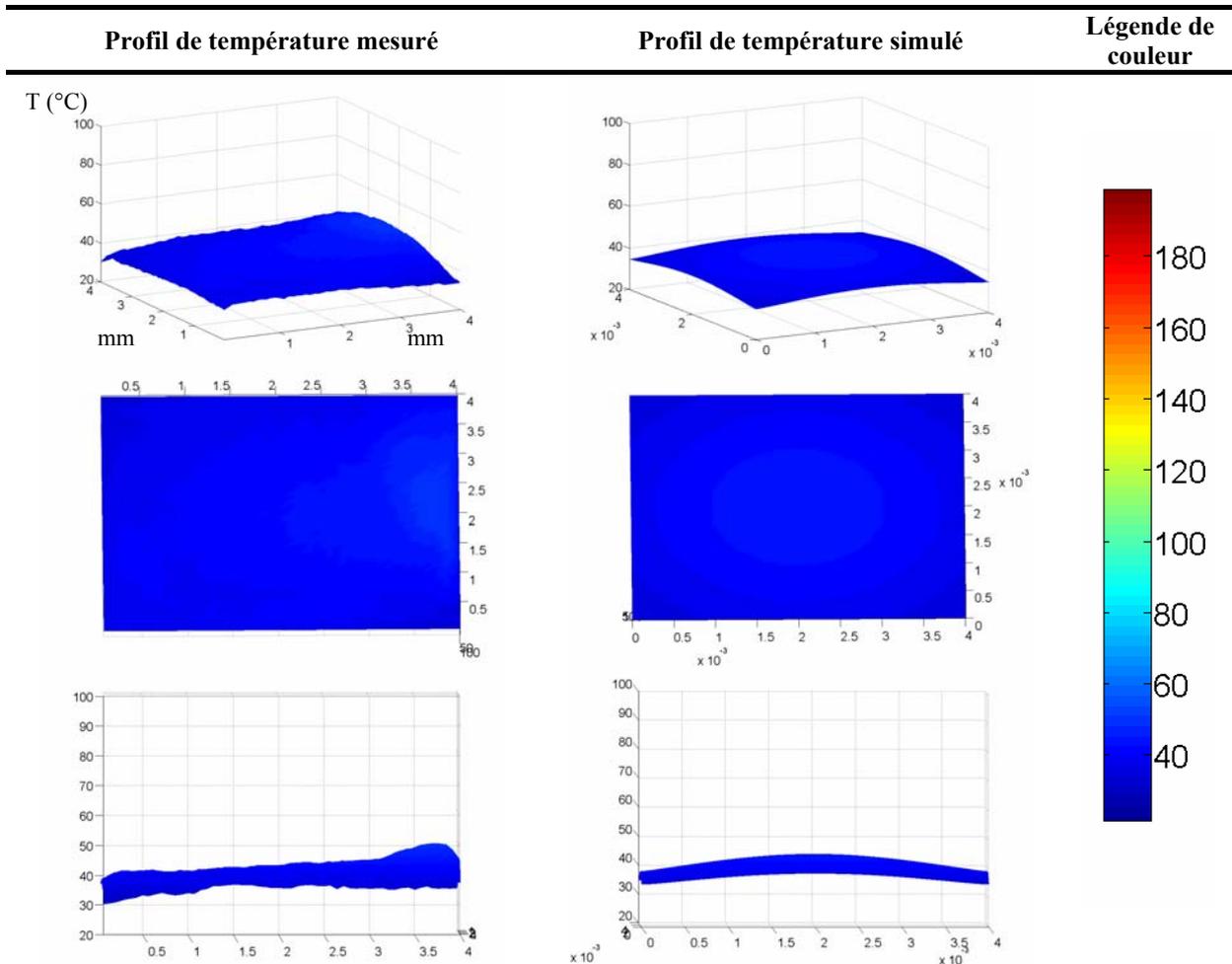
Tableau II. 4-7 : comparaison des températures mesurées et simulées de la face d'entrée de l'échantillon de YVO₄:0.5 % Nd collé sur YVO₄ blanc. Le pompage est de 15.5 W @ 808 nm du cristal dopé vers le cristal non dopé : la face présentée est donc celle du YVO₄:0.5 % Nd.



Tout d'abord, un pompage dans le sens du cristal dopé vers le cristal non dopé a été entrepris pour mesurer l'effet d'un assemblage dans de telles conditions. Les mesures et les simulations sont présentées dans le Tableau II. 4-7. Un coefficient de transfert thermique identique à celui du témoin ($1500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) à cette fois encore été utilisé pour les simulations.

La baisse de la température de la face entre l'échantillon sans collage et avec collage est quasiment nulle. Au point le plus chaud, des pertes de 4°C sur les mesures (171 à 167°C) et de 1°C sur les calculs (165 à 164°C) sont enregistrées. C'est négligeable et les mesures en fonction de la puissance ne seront pas reportées n'ayant que peu d'intérêt. Hormis les inhomogénéités sur les bords du cristal, un assez bon recouvrement est encore observé entre simulations et mesures.

Tableau II. 4-8 : comparaison des températures mesurées et simulées de la face d'entrée de l'échantillon de YVO_4 blanc collé sur $\text{YVO}_4 : 0.5\% \text{ Nd}$. Le pompage est de $15.5 \text{ W @ } 808 \text{ nm}$ du cristal non dopé vers le cristal dopé : la face présentée est donc celle du YVO_4 blanc.



Dans un deuxième temps, et c'est le plus intéressant, le pompage est effectué dans le sens du cristal non dopé vers le cristal dopé. Les températures sont mesurées sur la face du cristal de YVO_4 non dopé et les calculs sont réalisés avec les mêmes données que celles du Tableau II. 4-6. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II. 4-8.

Comme on peut le constater, il y a très peu de variation de température sur la face d'entrée (cristal non dopé). Pourtant une température moyenne d'environ 40°C alors que le support de cuivre n'est qu'à 20°C, permet de, premièrement, confirmer qu'un transfert de chaleur a eu lieu entre les deux cristaux et, deuxièmement, valider l'emploi d'un coefficient de transfert thermique identique à celui utilisé lors des calculs précédents (1500 W.m⁻².K⁻¹). Un profil dans le volume est donc extrapolé et donné dans le Tableau II. 4-11.

☞ Echantillon de YVO₄:0.5 % Nd collé sur de l'alumine saphir

Tableau II. 4-9 : données utilisées dans le programme de simulation

Puissance incidente	3.5 à 15.5 W
Diamètre au waist	200 μm
M² de la diode laser	78
Position du waist	1/3 de la longueur du cristal laser
λ_{pompe}	808 nm
Défaut quantique	0.24
α_{abs} @ 808 nm	4.7 cm ⁻¹
Indice de réfraction du YVO₄	~2
κ_a ; κ_c du YVO₄ (supposées identiques dopé ou pas)	5.1 ; 5.2 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Longueur × Largeur × Hauteur du cristal laser	6 × 4 × 4 mm ³
κ du saphir (supposée isotrope)	30 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Longueur × Largeur × Hauteur du cristal blanc	2 × 4 × 4 mm ³
T_{air}	25°C
T_{cuivre}	20°C
Coefficients de transferts vers l'air ; le cuivre	50 ; 1.5 × 10 ³ W.m ⁻² .K ⁻¹
Maillage final	(0.05 mm) ³

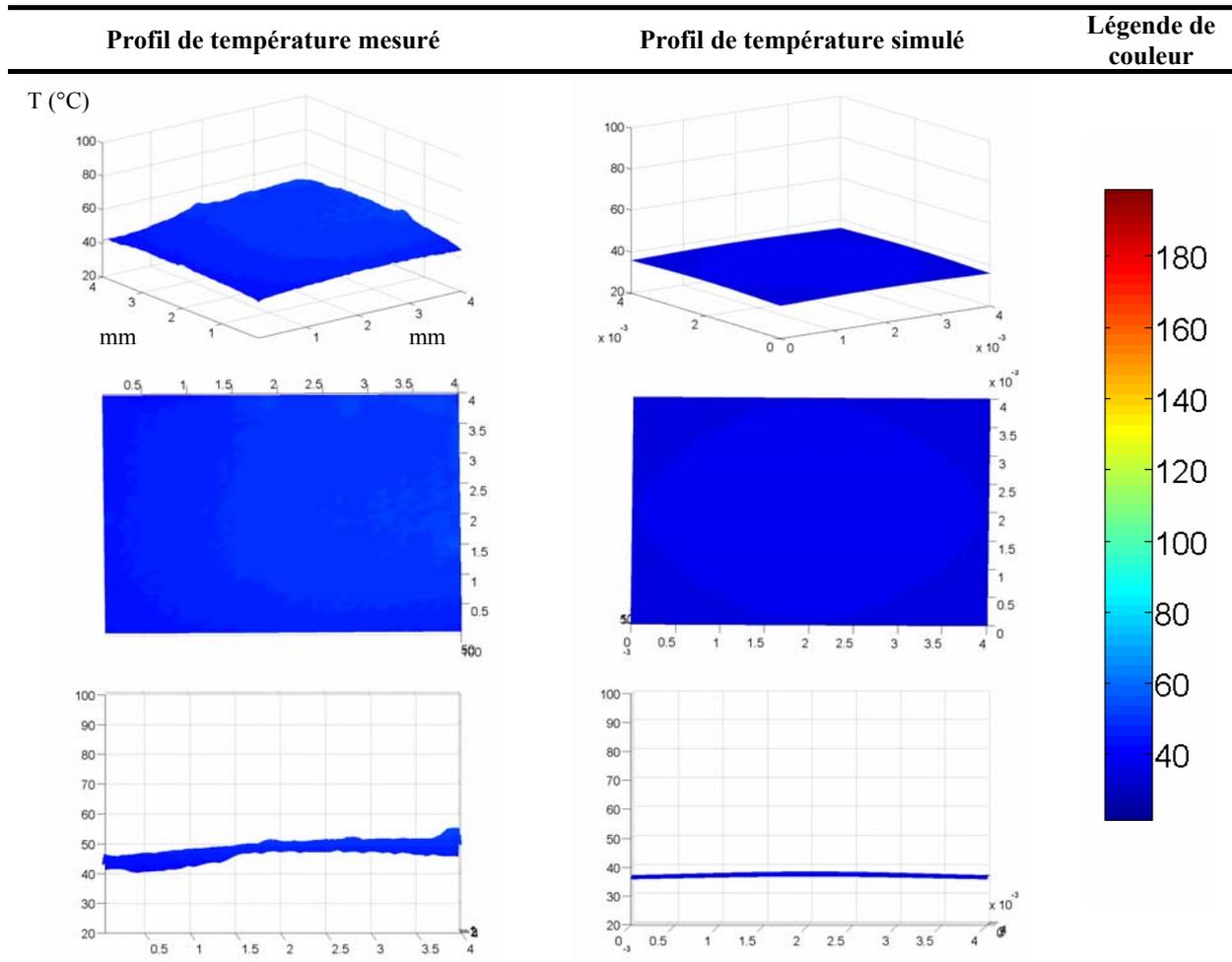
Comme dans le cas du collage YVO₄:0.5 % Nd/YVO₄, la configuration de pompage qui consiste à mettre le cristal non dopé derrière le cristal dopé n'a pas beaucoup d'intérêt pour le refroidissement du cristal laser. Les résultats ne sont donc pas présentés ici mais l'utilisation d'un coefficient de transfert de 1500 W.m⁻².K⁻¹ permet d'obtenir des simulations très proches de la réalité dans cette configuration. Ce coefficient de transfert est donc utilisé pour l'autre configuration de pompage.

Le Tableau II. 4-10 reporte les profils calculés et mesurés pour le même échantillon mais dans le cas d'un pompage dans le sens du saphir vers le vanadate.

Malgré une asymétrie dans le profil réel à cause d'un problème de contact, les résultats des simulations et des mesures sont assez proches. Certes, la moyenne de la température simulée (~ 38°C) est légèrement inférieure à celle de la température mesurée (~ 45°C). Ceci peut s'expliquer par un mauvais contact juste au bord du cristal de saphir car rappelons ici que pour les résultats lors du pompage YVO₄:Nd vers saphir (les figures ne sont pas présentées ici) un bon accord avait été observé avec le coefficient de transfert de 1500 W.m⁻².K⁻¹.

Le profil dans le volume a été extrapolé à partir de ces résultats. Il est présenté dans le Tableau II. 4-11.

Tableau II. 4-10 : comparaison des températures mesurées et simulées de la face d'entrée de l'échantillon de saphir collé sur $YVO_4 : 0.5 \% Nd$. Le pompage est de 15.5 W @ 808 nm du cristal non dopé vers le cristal dopé : la face présentée est donc celle du saphir.



Cet hétéro-assemblage avec du saphir a subi trois ou quatre montées et descentes en puissance jusqu'à 15.5 W pour le besoin des mesures et les deux cristaux se sont ensuite désolidarisés. Les tests en fonctionnement laser n'ont donc pu être réalisés sur cet échantillon.

☞ Comparaison des profils volumiques

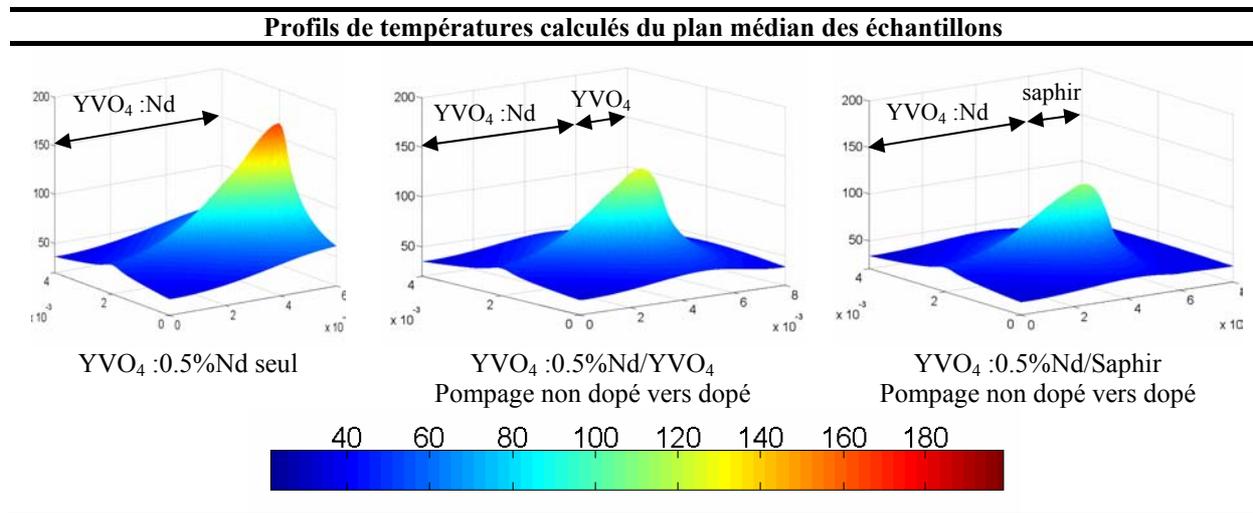
La comparaison des profils de température, simulés et mesurés, des surfaces a permis de valider les calculs et l'emploi de certaines valeurs comme la fraction de puissance de pompage transformée en chaleur (24 %) et le coefficient de transfert entre le cristal et le cuivre ($1500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). Il est donc raisonnable de penser que les profils calculés dans le volume sont pertinents. Le Tableau II. 4-11 présente ces profils (ce sont en fait les profils d'un plan de coupe médian de l'échantillon) simulés à partir des données des Tableau II. 4-4, Tableau II. 4-6 et Tableau II. 4-9. La puissance de pompage est de 15.5 W pour toutes ces simulations puisque c'est au maximum de puissance que les différences sont les plus perceptibles.

Les simulations avec un pompage dans le sens « dopé vers non dopé » ne présentent pas de variations de température significatives par rapport au cristal laser témoin (sans assemblage) et cette configuration ne présente pas d'intérêt pour ce type de pompage. Mais ceci n'est vrai que dans le cas d'une absorption non saturée. En effet, dans le cas d'une absorption saturée (par exemple pour l'ion ytterbium), la production de chaleur est mieux répartie le long du cristal et le collage d'un cristal à l'arrière du matériau laser devient plus intéressant.

Dans le cas du néodyme, les simulations avec le pompage dans le sens « non dopé vers dopé » présentent des variations de température significatives entre un cristal non assemblé et un cristal composite. La température maximale passe de 165°C (~ 62°C au bord du cristal) pour le cristal non assemblé à 127°C (~ 45°C au bord du cristal) pour l'assemblage sur YVO₄ et atteint même 112°C (~ 40°C au bord du cristal) pour un assemblage sur saphir. Ceci est en accord avec la forte conductivité thermique du saphir.

La différence maximale de température dans le cristal diminue respectivement de 26 % (37 %) dans l'homo-assemblage vanadate/vanadate (l'hétéro-assemblage vanadate/saphir) par rapport au cristal non assemblé. Ce paramètre est important car il intervient dans la définition de la résistance aux chocs thermiques (voir partie 1 : R_T proportionnel à ΔT)

Tableau II. 4-11 : profils de température simulés pour les différents échantillons à 15.5 W @ 808 nm.



Pour mettre en relief ces diminutions de température en fonction de la puissance incidente de la diode laser à 808 nm, les valeurs des températures maximales au sein du cristal sont données en fonction de la puissance incidente pour les trois échantillons étudiés précédemment (Figure II. 4-4). Les trois courbes de cette figure montrent l'influence de la présence du cristal de dissipation thermique et de sa nature.

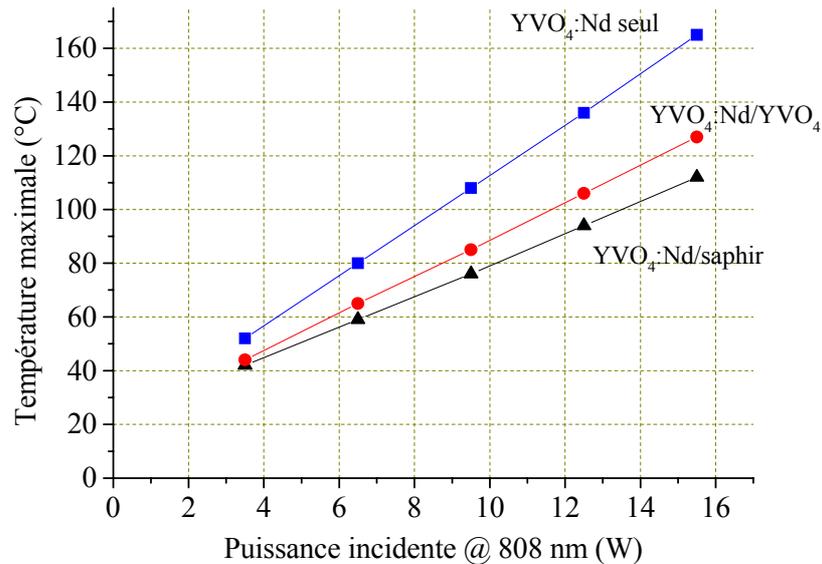


Figure II. 4-4 : températures maximales calculées des échantillons en fonction de la puissance incidente de la diode laser.

☞ Conclusion sur les mesures thermiques

D'un point de vue thermique, les conclusions à tirer des différentes simulations et mesures précédentes sont, d'une part, que l'assemblage d'un matériau non dopé sur un cristal laser diminue nettement les températures maximales. La présence d'un tel « puits de chaleur » permet de repousser les seuils de dommage du matériau laser.

D'autre part, la nature de ce matériau dissipant est très importante. Dans le cas présenté ici, le saphir permet une diminution de 14 % par rapport à un homo-assemblage classique et donc une forte augmentation du seuil de dommage. Très peu d'hétéro-assemblages sont possibles par la méthode de diffusion [20] et l'assemblage par couche d'interface présenté dans ce travail présente donc un très net avantage. De plus, l'assemblage a résisté à plusieurs watts de pompe avant rupture. Ces résultats peuvent être améliorés en optimisant la composition de la couche d'interface.

4.2.2. Pompage avec effet laser

Comme le montre le Tableau II. 4-1, certains assemblages ont résisté à près de 200°C. Il était impératif de les tester dans les conditions normales d'utilisation : pompage par diode ou saphir :Ti avec effet laser. Les mesures de températures précédentes ont permis de montrer l'intérêt des assemblages et particulièrement des hétéro-assemblages, point original de cette méthode par rapport à la méthode de diffusion, dans la dissipation de la chaleur. Or, qu'en est-il lorsqu'un effet laser est obtenu ? la résistance est-elle améliorée ? l'interface crée-t-elle des pertes ?

4.2.2.1. Pompage par saphir :Ti de $YVO_4:Nd$

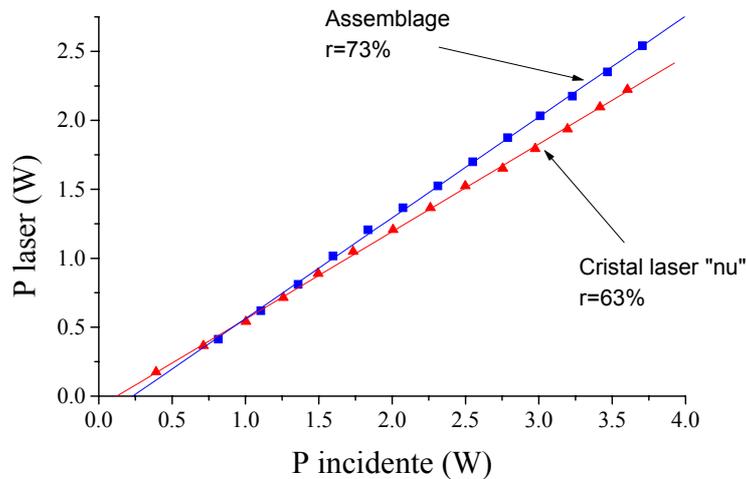


Figure II. 4-5 : comparaison des émissions laser obtenues sur $YVO_4:Nd$ et $YVO_4:Nd/saphir$.

L'assemblage $YVO_4:1.1\% Nd/saphir$ avec la solution II ayant résisté à plus de $110^\circ C$ (voir Tableau II. 4-1), une comparaison des performances lasers entre cet assemblage et un échantillon de $YVO_4:1.1\% Nd$ seul a été entreprise.

La cavité est biconcave : le miroir de sortie de rayon de courbure 100 mm possède une transmission de 6 % à 1060 nm ; le miroir d'entrée possède un rayon de courbure de 100 mm ; une lentille de focalisation de 150 mm permet la concentration de la pompe au sein du cristal. Le cristal laser est un échantillon de vanadate d'yttrium dopé à 1.1 % Nd de $6 \times 6\text{ mm}^2$ de section sur 2 mm de long et le cristal de saphir fait aussi 2 mm de long. L'ensemble est refroidi par un module Peltier permettant le maintien d'une seule face de l'échantillon à $15^\circ C$. Le pompage utilisé est un laser saphir :Ti pouvant atteindre 3.7 W à 808 nm.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II. 4-5. L'échantillon sans assemblage a permis d'obtenir un effet laser dont le seuil est d'environ 150 mW et une pente d'efficacité de 63 % en fonction de la puissance incidente. L'assemblage avec du saphir permet d'obtenir une émission laser avec un seuil un peu supérieur au précédent ($\sim 250\text{ mW}$) mais une efficacité laser de 73 % par rapport à la puissance incidente. Après quelques minutes à la puissance maximale de pompage de 3.7 W, l'assemblage s'est rompu. Cependant, le seuil laser est relativement bas traduisant la bonne qualité optique de l'interface. L'augmentation de l'efficacité, quant à elle, peut s'expliquer grâce à un abaissement de l'effet de lentille thermique dans l'échantillon assemblé. La qualité de faisceau améliorée permet d'obtenir un meilleur recouvrement des modes de pompage et laser et ainsi une meilleure efficacité laser. On notera que la séparation des doublets du niveau $^4F_{3/2}$ (120 cm^{-1}) n'entraîne qu'une très faible modification des populations dans la gamme de température atteinte par l'échantillon.

4.2.2.2. Pompage par diode de $YVO_4:Nd$

Les mesures de puissance laser en pompage par diode ont été réalisées sur des échantillons de $YVO_4:0.5\%Nd$ ($4 \times 4\text{ mm}^2$ sur 6 mm de long) et de $YVO_4:0.5\%Nd$ (mêmes dimensions) assemblé avec un cristal de YVO_4 non dopé ($4 \times 4\text{ mm}^2$ sur 2 mm de long) par la solution III. Les échantillons ont déjà été présentés dans le Tableau II. 4-1 et le paragraphe 4.2.1.2.

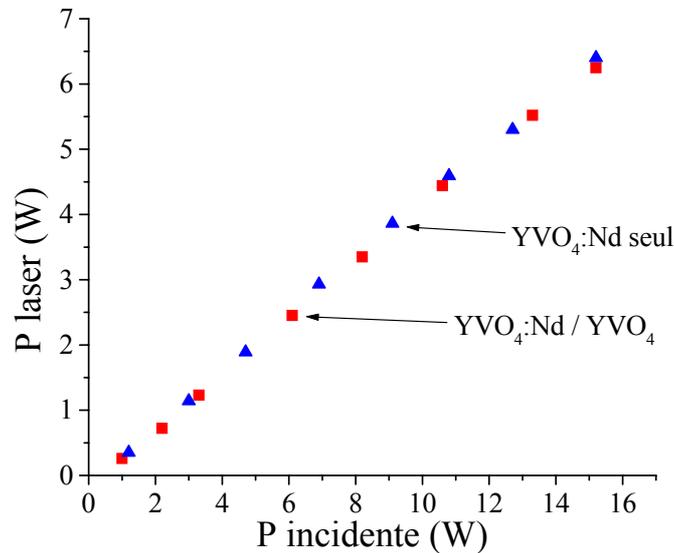


Figure II. 4-6 : comparaison des puissances laser à 1064 nm en fonction de la puissance de la diode laser incidente à 808 nm entre les échantillons de $YVO_4:Nd$ et $YVO_4:Nd/YVO_4$.

La Figure II. 4-6 rassemble les résultats obtenus dans une cavité trois miroirs (plan/250 mm/plan). La transmission du miroir de sortie est de 10 % et la pompe est collimatée par une lentille de 60 mm avant d'être focalisée dans l'échantillon par une lentille de 100 mm. Les cristaux sont placés dans une monture de cuivre refroidie par eau ($\sim 18^\circ\text{C}$).

Comme le présente cette figure, les deux droites sont parfaitement confondues. Le seuil est quasiment identique : une perte à l'interface très faible de 0.25 % a été identifiée. D'autre part, les efficacités en fonction de la puissance incidente sont identiques. Ceci peut s'expliquer, par rapport au cas du pompage par saphir :Ti où la pente a augmentée grâce à l'assemblage, par la taille de faisceau de pompe. En effet, en pompage par saphir :Ti, le rayon de faisceau atteint une cinquantaine de microns alors que pour la diode le rayon du faisceau est de plusieurs centaines de microns. L'influence de la lentille thermique est donc moins perceptible car le recouvrement des modes de pompe et laser est moins critique. Ceci a été pleinement justifié par une mesure réalisée par l'Institut d'Optique d'Orsay de lentille thermique à 16 W de pompe. Cette dernière est de 70 cm pour le cristal non assemblé et de 91 cm pour l'assemblage.

5. Conclusion sur les assemblages

Dans cette deuxième partie, une nouvelle méthode d'assemblage de matériaux laser (cristaux et verres) par couche d'interface a été présentée. Le but était d'insérer une couche d'un matériau inorganique sur une très faible épaisseur entre deux matériaux identiques ou différents pour favoriser les dissipations thermiques. Pour cela, le procédé sol-gel a été utilisé avec différentes solutions.

La méthode d'assemblage par diffusion a déjà fait ses preuves depuis plusieurs années et les assemblages qui en sont issus se retrouvent dans beaucoup de systèmes commerciaux et expérimentaux actuels. Cette méthode d'assemblage a pourtant des limites. En effet, les composites obtenus sont quasiment toujours des homo-assemblages.

Or, pour espérer une meilleure évacuation de la chaleur, le saphir, qui possède une très forte conductivité thermique, est un composé intéressant pour les assemblages avec des matériaux lasers. Dans cette deuxième partie du travail, de tels hétéro-assemblages avec du saphir ont été réalisés et étudiés. Les mesures et les simulations ont permis de confirmer un gain important au niveau de la dissipation de la chaleur par rapport à l'homo-assemblage correspondant.

Par ailleurs, la résistance à la température et au pompage optique de nos assemblages par sol-gel a été démontrée. Les homo-assemblages ont tous résisté jusqu'à 200°C au moins et le composite $\text{YVO}_4 : 0.5 \% \text{Nd/YVO}_4$, assemblé avec une couche issue de la solution de III, a résisté jusqu'à 16 W au moins à 808 nm. Les performances laser ne sont pas affectées et la lentille thermique a nettement diminué. L'hétéro-assemblage saphir/vanadate a résisté à quelques cycles de montées et descentes en puissance jusqu'à 16 W à 808 nm avant rupture. Cependant, le transfert de chaleur a été démontré avant cette rupture. L'hétéro-assemblage saphir/verre phosphate a, quant à lui, permis un accroissement de la résistance à la puissance de pompage d'un facteur 2.5.

Les autres avantages de cette méthode par couche d'interface par rapport à la méthode de diffusion sont : sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût et sa réalisation à température ambiante.

En modifiant la composition de la solution d'interface, l'assemblage YVO_4 /saphir est passé d'une résistance à 65°C pour la solution I puis 110°C pour la solution II pour enfin aboutir à 200°C pour la solution III. Cela montre que l'utilisation d'une interface sol-gel pour l'assemblage de matériaux différents possède un important potentiel, à peine exploité dans ce travail. La résistance des hétéro-assemblages doit pouvoir être encore accrue et ainsi permettre une amélioration de leurs performances lasers à fortes puissances. D'autre part, les propriétés physiques de la solution peuvent aussi être ajustées pour, par exemple, augmenter l'épaisseur de l'interface par une augmentation de la viscosité de la solution de départ. Une couche plus épaisse permettrait une meilleure absorption des contraintes d'expansion mais il faut toutefois que la couche soit assez fine pour garder une résistance thermique faible. L'indice de réfraction peut aussi être ajusté.

Enfin, la qualité du polissage est un facteur qui peut être déterminant pour la résistance et la qualité des interfaces. En effet, une rugosité plus importante augmenterait le nombre de liaisons par unité de surface entre le substrat et la couche d'interface et, par la même, augmenterait la résistance. La qualité optique ne serait pas forcément affectée car la porosité due à une forte rugosité (dans le cas d'un assemblage par diffusion) serait comblée par le matériau d'interface issu du procédé sol-gel.

6. Références

- 1 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical recipes in Pascal*, Cambridge Univ. Press (1989)
- 2 S. Chénais, « Nouveaux matériaux laser dopés à l'ytterbium : performances en pompage par diode et étude des effets thermiques », thèse de doctorat de l'université Paris XI (2002)
- 3 H. E. Meissner, « Composites made from single crystal substances », US Patent n°5441803 (August 15 1995)
- 4 J. Gwo, « An ultra-précision optical bonding technique based on hydroxide catalysed surface hydration », SPIE 1997
- 5 J. Pilling, « The kinetics of isostatic diffusion bonding in superplastic materials », *Mat. Sci. Eng.*, **100**, 137-144 (1988)
- 6 H. I. Smith, M. S. Gussenhoven, « Adhesion of polished quartz crystals under ultrahigh vacuum », *J. Appl. Phys.*, **36**, 2326-2327 (1965)
- 7 J. P. Poirier, « Plasticité à haute température des solides cristallins », Eyrolles (1976)
- 8 Y. Kalisky, L. Kravchik, M. R. Kokta, « Performance of diode-end-pumped Cr⁴⁺, Nd³⁺:YAG self-Q-switched and Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG diffusion bonded lasers », *Opt. Mater.*, **24**, 607-614 (2004)
- 9 A. J. Bayramian, R. J. Beach, W. Behrendt, C. Bibeau, C. A. Ebberts, B. L. Freitas, V. K. Kanz, S. A. Payne, K. I. Schaffers, K. M. Skulina, L. K. Smith, J. B. Tassano, D. V. Lue, H. Nakano, « Initial experiment on Mercury, a 100 J / 10 ns / 10 Hz / 10 % efficiency diode pumped solid-state laser », OSA TOPS, *Advanced Solid State Lasers*, Martin E. Fermann and Larry R. Marshall, eds, 139 (2002)
- 10 G. D. Goodno, S. Palese, J. Harkenrider, H. Injeyan, « High average-power Yb:YAG end-pumped zig-zag slab laser », ASSL Conference, technical digest, p 2 (2001)
- 11 D. H. Gwo, « Hydroxide-catalysed bonding », US Patent n°6,548,176 B1 (15 apr. 2003)
- 12 L. C. Klein, « Sol-gel processing of silicates », *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227-248 (1985)
- 13 R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, « Hydrolysis of ethyl silicates », *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705-5712 (1950)
- 14 C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990)
- 15 K.D. Keefer, in: *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J.M. Zeigler and F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) pp. 227-240
- 16 L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Melpolder, « Sol-gel chemistry studied by 1-h 29-sinuclear magnetic resonance », *J. Non-Crystalline Solids.*, **83**, 353-374 (1986).
- 17 R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley: New York, 1979)
- 18 O. Guillot-Noël, B. Viana, B. Bellamy, D. Gourier, G. B. Zogo-Mboulou, S. Jandl, « Spectroscopic evidence of inhomogeneous distribution of Nd³⁺ in YVO₄, YPO₄ and YAsO₄ crystals », *Opt. Mat.*, **13**, 427-437 (2000)
- 19 T. S. Lomheim, L. G. Deshazer, « Optical absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate », *J. Appl. Phys.*, **49**, 5517 (1978)
- 20 F. Druon, S. Chénais, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, « Diode pumped continuous wave and femtosecond laser operations of a heterocomposite crystal Yb³⁺:SrY₄(SiO₄)₃||Y₃Al₅O₁₂ », *Opt. Lett.*, **30** (8), 857 (2005)

Conclusion

Ce travail de thèse s'est attaché à résoudre par une approche « Matériaux » les problèmes thermiques rencontrés dans les matériaux laser de haute puissance. Ce point constitue la principale limitation de ces systèmes.

Dans une première partie, nous avons proposé un facteur de mérite permettant d'identifier de nouveaux matériaux laser intéressants dans cette problématique. Ce facteur prend en compte la conductivité thermique κ et le coefficient d'expansion thermique α du matériau mais aussi la production de chaleur elle-même via le défaut quantique η . En effet, suivant l'ion activateur, cette valeur peut sensiblement varier et elle est relativement faible pour l'ion Yb^{3+} dans les matrices laser. Cependant, suivant les matériaux, la valeur de η peut varier du simple au double. Avec cet outil, plusieurs matrices cristallines pouvant aisément accueillir l'ion ytterbium ont été choisies et étudiées : des matrices à forte conductivité thermique telles que CaGdAlO_4 (CALGO) avec $\kappa = 6.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un taux de dopage de 2 % d'ions ytterbium, GdVO_4 avec $\kappa = 8.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 2 % d' Yb^{3+} , YAlO_3 avec $\kappa = 7.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 10 % d' Yb^{3+} ; et des matrices à faibles coefficients d'expansion thermique telles que $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$. Dans ces matrices, le défaut quantique peut être très faible. Il peut être abaissé à 0.8 % dans le CALGO :Yb ce qui constitue la plus petite valeur connue et à 2.9 % dans GdVO_4 :Yb. En effet, dans ces deux cas, des émissions laser ont été obtenues à des longueurs d'onde très voisines des longueurs d'onde de pompe.

Plus précisément, le tungstate de lutétium ($\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$) est un matériau intéressant car il possède un coefficient d'expansion thermique faible (en valeur absolue) de 1.6 à $7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon la direction. Nous avons montré la faisabilité de monocristaux d'assez bonne qualité malgré le caractère hygroscopique de ces matériaux.

D'autre part, les perovskites YAlO_3 et GdAlO_3 possèdent des conductivités thermiques très importantes même à fort taux de dopage ($\kappa = 5.9$ à $6.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le YAP :30 % Yb). Avant de pouvoir entreprendre des études laser, nous nous sommes intéressés aux défauts colorés de ces composés qui pourraient interférer avec l'émission de l'ytterbium et nous avons proposé une méthode pour éliminer ces défauts. Un co-dopage Yb^{3+} - Ce^{3+} avec une teneur très faible en cérium (~ 0.2 %) permet la décoloration totale du cristal. L'ajout de cérium permet aussi d'augmenter le temps de vie du niveau excité de l'ytterbium et donc son rendement quantique. Ceci confirme le rôle néfaste des défauts colorés dans ces perovskites sur les propriétés spectroscopiques de l'ytterbium. De plus, ce faible ajout laisse supposer que la conductivité thermique n'est pas sensiblement affectée par le co-dopage.

GdVO_4 :Yb est un matériau bien connu pour sa forte conductivité thermique ($\kappa = 7.1$ à $8.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le GdVO_4 :2 % Yb) dans lequel nous avons démontré pour la première fois l'effet

laser. Un défaut quantique parmi les plus petits jamais obtenus (2.9 %) ainsi que des coefficients d'expansions relativement peu élevés font de ce matériau un excellent candidat pour les applications laser de forte puissance. Néanmoins, sa croissance cristalline est assez difficile ce qui représente le point faible de ce matériau.

Enfin, le CaGdAlO_4 (CALGO), pour lequel l'obtention de monocristaux est aisée, possède une conductivité thermique élevée ($\kappa = 6.3$ à $6.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le CALGO :2 % Yb). Cependant, le véritable point fort de ce matériau réside dans ses propriétés spectroscopiques. En effet, la section efficace d'absorption est très élevée et le spectre d'émission est large et plat de 990 nm à 1050 nm. Ceci est dû à la complémentarité des émissions issues d'ions ytterbium situés dans deux familles d'environnements. Cette caractéristique exceptionnelle a permis d'obtenir des émissions laser de 1050 nm à 988 nm. Cette dernière valeur correspond à un défaut quantique de 0.8 % qui est la plus petite valeur obtenue à notre connaissance. La production de chaleur qui y est associée est près de huit fois inférieure à celle du YAG :Yb pompé à 968 nm. Ainsi, même si le coefficient d'expansion thermique du CALGO est relativement fort, la valeur de son paramètre de résistance à la puissance de pompage est la plus grande parmi l'ensemble des cristaux présentés dans ce mémoire. Par ailleurs, un autre résultat très important est l'obtention dans ce matériau, par le groupe ELSA de l'Institut d'Optique d'Orsay, d'impulsions laser les plus brèves jamais reportées dans un matériau massif dopé ytterbium (47 fs).

Dans la deuxième partie du mémoire, une nouvelle méthode d'assemblage de matériaux a été présentée. La méthode d'assemblage par diffusion étant souvent impossible pour des matériaux de natures différentes, nous avons choisi d'effectuer nos assemblages par l'intermédiaire d'une « colle » inorganique réalisée par sol-gel entre les deux matériaux. Différentes compositions de solutions ont été testées et, pour des raisons de propriété industrielle, leur formulation n'est pas explicitée dans ce manuscrit. Des homo-assemblages (YVO_4 , CALGO, verres) ont été effectués et sont très résistants thermomécaniquement puisque des résistances comparables à celles des assemblages par la méthode de diffusion ont été démontrées. D'autre part, des hétéro-assemblages (YVO_4 /saphir, verre/saphir) ont résisté jusqu'à près de 200°C.

En ce qui concerne la tenue au flux laser, l'assemblage d'un échantillon de saphir sur un verre phosphate dopé Yb-Er a permis de gagner un facteur 2.5 sur la résistance à la puissance de pompage. Une baisse de 26 % de la température maximale au sein d'un cristal de YVO_4 :Nd a été obtenue dans un échantillon YVO_4 :Nd assemblé sur YVO_4 blanc par rapport au cristal non assemblé. Cette baisse atteint même près de 40 % dans l'assemblage de YVO_4 :Nd sur du saphir. Enfin, une diminution conséquente de la lentille thermique a aussi été vérifiée.

Les mesures de pertes laser au niveau de l'interface ont été mesurées et sont négligeables (0.25 %). En raison de la qualité de l'interface et de sa faible épaisseur, il n'a pas été possible de la caractériser plus en détail.

L'ensemble de ces résultats montre l'intérêt des hétéro-assemblages et donc de cette nouvelle méthode d'assemblage.

Ces études sur les assemblages et leurs effets sur l'élévation des températures au sein des cristaux laser nous ont donné l'occasion de développer une méthode spectroscopique de mesure de la température au cœur du matériau pendant l'effet laser. Cette méthode est basée sur la population différentielle des niveaux d'énergie de l'erbium qui est toujours présent en très faible quantité du fait de ses propriétés chimiques très voisines de celles de l'ytterbium. Elle n'a pas été testée sur les assemblages mais doit permettre de vérifier les profils de température dans le volume du cristal qui ne sont, pour le moment, accessibles que par la simulation.

En conclusion, des avancées significatives ont eu lieu sur une « approche matériaux » des problèmes thermiques dans les lasers solides dopés ytterbium que ce soit dans la découverte de nouvelles matrices ou la réalisation d'assemblages.

Les perspectives de ce travail comportent deux volets. Tout d'abord, en ce qui concerne les matériaux à faible dilatation thermique, nous avons identifié de nouveaux cristaux potentiellement attractifs. Par exemple, $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ est une matrice similaire à $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ sans l'inconvénient du caractère hygroscopique. D'autre part, les perovskites possèdent de très bonnes conductivités thermiques et il est maintenant nécessaire de les tester en cavité laser. Enfin, le CALGO :Yb pourrait, de part ses très bonnes propriétés laser et thermomécaniques, donner lieu à un développement industriel.

Une étude approfondie de l'assemblage par le procédé sol-gel doit être entreprise pour améliorer encore la résistance à la montée en température et donc à la puissance de pompage. En particulier, la caractérisation de la structure du matériau d'interface pourrait donner d'importantes informations sur les transformations de type gel-verre à haute température. Les bons résultats obtenus ouvrent aussi des perspectives d'hétéro-assemblages incluant des matériaux à très haute conductivité thermique.

Annexes :

*Le commencement de toutes les sciences,
c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.*

Aristote

Sommaire

Annexe 1. Mesures des coefficients de dilatation	3
Annexe 2. Mesures de la chaleur spécifique	4
2.1. Principe de la méthode	4
2.2. Estimation de la chaleur spécifique	5
Annexe 3. Aspects généraux de la spectroscopie de l'ion ytterbium	7
3.1. Détermination des états spectroscopiques de l'ion ytterbium	7
3.2. Transitions observées	9
3.3. Interaction électron-phonon et forme des spectres	9
3.3.1. Transitions vibroniques	9
3.3.2. L'élargissement des raies	10
3.3.3. La force du couplage électron-phonon	12
3.4. Outils pour la détermination des niveaux d'énergie	13
3.4.1. Relation sur l'éclatement maximal du niveau $^2F_{7/2}$	14
3.4.2. La règle des barycentres	14
Annexe 4. Détermination des sections efficaces	16
4.1. Transitions optiques de l'ytterbium	16
4.1.1. Transitions entre deux niveaux non dégénérés	16
4.1.2. Transitions entre deux niveaux dégénérés	17
4.1.3. Transitions optiques de l'ytterbium	18
4.2. Détermination des sections efficaces	20
4.2.1. Méthode de réciprocité : section efficace d'émission stimulée	20
4.2.2. Probabilité d'émission spontanée : calcul du temps de vie	20
4.2.3. La méthode de Füchtbauer-Ladenburg : section efficace d'émission stimulée	21
4.2.4. La section efficace d'absorption	22
Annexe 5. Les méthodes de cristallogénèse employées	23
5.1. La fusion de zone optique	23
5.2. La méthode Czochralski	24
Annexe 6. Programme de simulation	26
6.1. Code	26
6.1.1. Le fichier script principal appelé « <i>temperature.m</i> »	26
6.1.2. La fonction « <i>laplace3.m</i> » appelé par le script précédent	30
6.2. Mode d'emploi	36

Annexe 1. Mesures des coefficients de dilatation

Les coefficients d'expansion thermique des matériaux ont été calculés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur poudre (monocristal broyé) à différentes températures : de la température ambiante à 1100°C avec des mesures tous les 200°C. La simulation de ces diagrammes permet ensuite de retrouver les paramètres de mailles a , b et c pour chaque température de mesure.

Enfin, à partir de ces paramètres, les coefficients d'expansion thermique linéaires sont calculés :

$$\text{Eq. A. 1-1 : } \alpha_l = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}$$

où l est une longueur et T la température. Dans notre cas, $l = a$ ou b ou c (voir la Figure A. 1-1).

Pour un volume, le coefficient d'expansion thermique est :

$$\text{Eq. A. 1-2 : } \alpha_v = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

V étant le volume de maille. Pour les mailles cubiques ($a = b = c$), quadratiques ($a = b$) et orthorhombiques, les Eq. A. 1-1 et Eq. A. 1-2 permettent de déterminer que :

$$\text{Eq. A. 1-3 : } \alpha_v = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$$

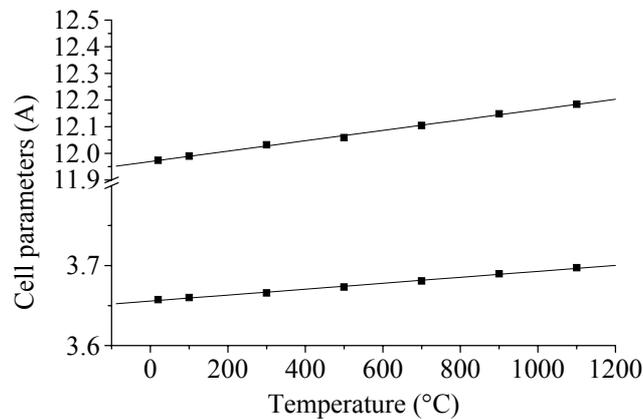


Figure A. 1-1 : évolution des paramètres de maille du CaGdAlO_4 en fonction de la température obtenus par diffraction des rayons X ; $\alpha_a = 10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_c = 16.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Annexe 2. Mesures de la chaleur spécifique

A partir des mesures de photothermie, il est possible d'obtenir la diffusivité thermique D et, en principe, la conductivité thermique κ du substrat. Or, il s'est avéré qu'il était difficile pour le programme de déterminer ces deux inconnues lorsqu'elles sont indépendantes. En effet, les ajustements des courbes expérimentales par la simulation ne donnaient pas des valeurs de D et κ de manière reproductible et les valeurs étaient aberrantes. Pour réduire le nombre d'inconnues, nous avons décidé de lier ces deux valeurs. Pour ce faire, il fallait connaître ρ , la masse volumique et C_p , la chaleur spécifique. La masse volumique est souvent donnée dans la littérature. Elle est de toute façon facilement calculable à partir des paramètres de mailles déterminés par diffraction des rayons X en sachant que :

Eq. A. 2-1 :

$$\rho = \frac{MZ}{V N_A}$$

où M est la masse molaire de l'unité formulaire du composé ; Z est le nombre d'unités formulaires par maille ; V est le volume de la maille et N_A est le nombre d'Avogadro.

En revanche, la chaleur spécifique est très peu souvent mesurée et reportée dans la littérature. Des mesures de C_p ont donc été nécessaires avant d'entreprendre les simulations des courbes de photothermie.

2.1. Principe de la méthode

La méthode utilisée était la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) sur un équipement METLER TOLEDO STARe (DSC822e) avec de l'alumine α comme étalon. La chaleur spécifique varie avec la température. Or, les mesures de photothermie pour la conductivité thermique étant réalisées à température ambiante, les valeurs de C_p recherchées sont celles de la température ambiante.

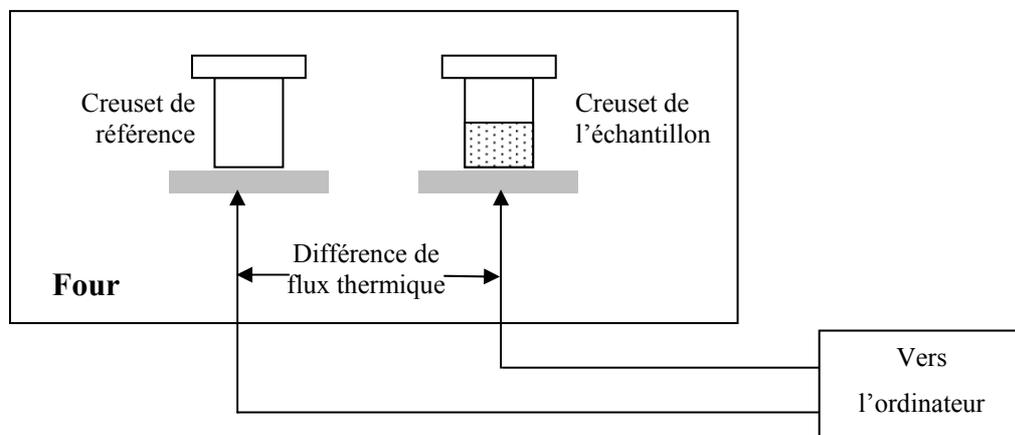


Figure A. 2-1 : schéma du montage DSC.

La Figure A. 2-1 montre le schéma d'un dispositif de calorimétrie différentielle à balayage. Le principe est assez simple. Deux creusets identiques (pour nos mesures, les creusets étaient en platine) sont placés dans un petit four. Le creuset de référence est vide et l'autre contient le composé à étudier. Les creusets sont chauffés ensemble suivant un cycle présenté en Figure A. 2-2a. La montée doit être assez lente pour permettre une bonne diffusion thermique au sein de la poudre. Au moins trois boucles sont nécessaires car souvent les deux premières peuvent présenter des petites variations dans la courbe de flux de chaleur (Figure A. 2-2b) avant d'obtenir une stabilisation à partir de la troisième.

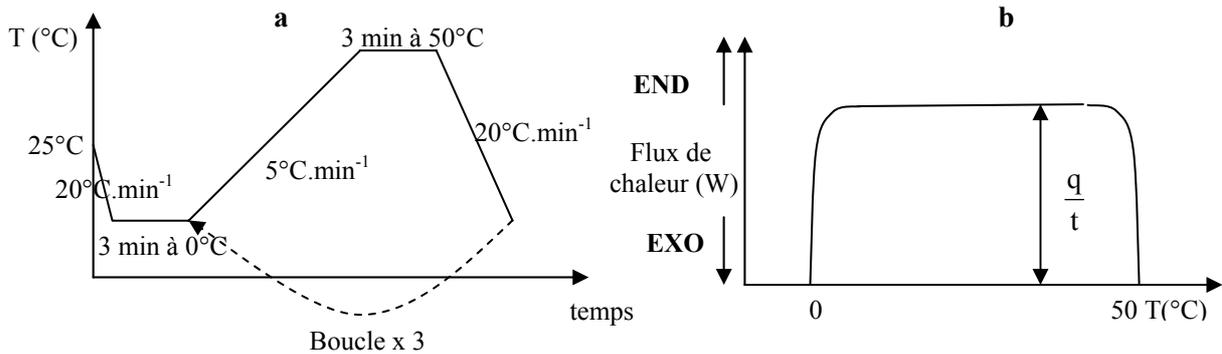


Figure A. 2-2 : (a) Cycle thermique imposé aux creusets référence et échantillon. (b) Résultat : différence de flux thermique entre le creuset échantillon et le creuset référence en fonction de la température.

Comme la capacité calorifique des deux creusets est différente à cause de leur contenu, le creuset contenant la poudre absorbera plus d'énergie. La différence de flux thermique entre le creuset de mesure et le creuset de référence est reportée en fonction de la température comme le montre la Figure A. 2-2b. La chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) d'un matériau est simplement le rapport entre le flux thermique et le taux de chauffe (Eq. A. 2-2).

Eq. A. 2-2 :

$$C_p = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} \frac{1}{m}$$

où q est l'énergie absorbée par l'échantillon (J) ; t est le temps (s) ; ΔT est la différence de température (K) et m est la masse de l'échantillon (kg).

Pour avoir une mesure plus précise, il est possible d'utiliser un étalon. Cet étalon doit être un matériau stable dans le domaine de température étudié. Ainsi, l'alumine α a été utilisée comme étalon. La capacité de l'alumine α est connue : $C_p[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3] = 795 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25°C [1]. Puis le logiciel compare les flux thermiques des différents échantillons avec celui obtenu lors de la mesure avec l'alumine de référence pour en déterminer les chaleurs spécifiques.

2.2. Estimation de la chaleur spécifique

Lors des mesures effectuées dans ce travail de thèse, certaines matrices pouvaient contenir des taux de dopage différents et non négligeables. Cependant, les mesures de chaleur spécifique n'ont pas

été réalisées sur l'ensemble des concentrations étudiées. Il est possible d'estimer de façon assez précise les valeurs de C_p pour différents taux de dopage dans une même matrice à partir d'une mesure unique. La méthode utilisée est l'approximation dite de Neumann-Kopp. Celle-ci considère que la capacité thermique d'une mole d'un composé solide est la moyenne des capacités thermiques des éléments qui le composent pondérées de leurs coefficients stoechiométriques [2].

Par exemple, pour le YAG, on obtient par cette méthode :

$$\text{Eq. A. 2-3 : } C_p \{Y_3Al_5O_{12}\} \approx \frac{3}{2} C_p \{Y_2O_3\} + \frac{5}{2} C_p \{Al_2O_3\} \approx 352 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

alors que la valeur expérimentale obtenue à 300 K par Krupke *et al.* [3] est de $348.2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Soit une valeur très proche de la valeur calculée.

Dans notre cas, pour différents taux de dopage, il est possible d'utiliser cette règle d'additivité comme présenté dans l'exemple du composé GGG ($Gd_3Ga_5O_{12}$) suivant.

$$\text{Eq. A. 2-4 : } C_p[Gd_{3(1-x)}Yb_{3x}Ga_5O_{12}] = C_p[Gd_3Ga_5O_{12}] - \frac{3x}{2} C_p[Gd_2O_3] + \frac{3x}{2} C_p[Yb_2O_3]$$

Annexe 3. Aspects généraux de la spectroscopie de l'ion ytterbium

L'ion ytterbium caractérisé par sa spectroscopie optique est l'ion ytterbium trivalent. Un état divalent peut aussi être rencontré dans certains cristaux mais il ne sera pas considéré ici car un recuit oxydant permet de le transformer en Yb^{3+} (ou Yb^{III}).

3.1. Détermination des états spectroscopiques de l'ion ytterbium

Les états énergétiques de cet ion sont régis par l'équation de Schrödinger :

Eq. A. 3-1 :
$$H\psi = E\psi$$

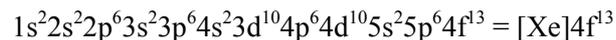
avec H l'Hamiltonien du système, E une énergie propre de cet Hamiltonien et ψ un état propre. Pour un ion multiélectronique placé dans une matrice cristalline, l'Hamiltonien peut se décomposer de la façon suivante :

Eq. A. 3-2 :
$$H = \underbrace{H_0 + H' + H_{SO}}_{H_{IL}} + H_{CC}$$

où :

- H_0 est le terme correspondant aux contributions monoélectroniques ;
- H' correspond aux termes de répulsions électroniques ;
- H_{SO} correspond au couplage spin-orbite ;
- H_{CC} est le terme dû au champ cristallin ;
- H_{IL} est l'Hamiltonien de l'ion libre.

Cet ion contient 67 électrons répartis dans ses orbitales de la façon suivante :



La couche f comporte 13 électrons sur 14 places. Elle est donc incomplète. C'est l'ion célibataire qui est responsable des propriétés optiques de l'ion ytterbium.

La Figure A. 3-1 montre comment sont réparties les orbitales par rapport au noyau. La couche 4f voit son extension spatiale moins importante que les deux couches 5s et 5p qui sont pourtant inférieures en énergies. Le confinement des orbitales 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des terres rares : c'est la contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont protégés par les orbitales plus externes des influences de l'environnement tel que le champ cristallin.

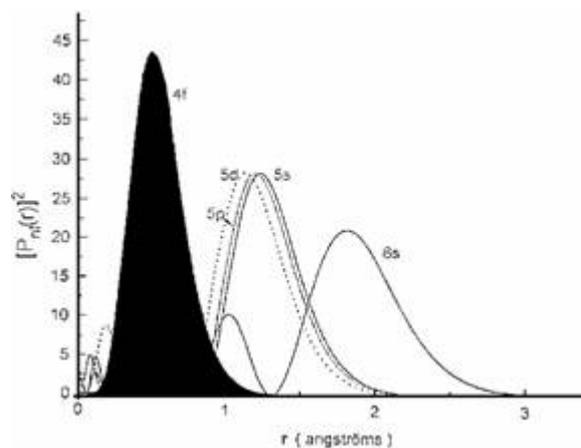


Figure A. 3-1 : probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.

Pour déterminer les niveaux d'énergie de l'ion ytterbium (états spectroscopiques), il faut connaître l'influence de chacun des termes de l'Hamiltonien (Eq. A. 3-2) sur les électrons les plus externes (de valence). Le terme H_0 donne l'énergie des états dans le champ central induit par le noyau et les électrons de cœur. Ensuite H' va lever une partie de la dégénérescence par interaction coulombienne entre les électrons de valence. Dans le cas de l'ytterbium, ce terme est nul car il n'y a qu'un électron célibataire. Les termes qui découlent de cette interaction sont notés ^{2S+1}L . Pour l'ytterbium qui n'a pas de répulsion coulombienne, il n'y a qu'un terme 2F ($S=1/2$ et $L=3$). Après, vient s'ajouter le couplage spin orbite (H_{SO}) qui est fort dans le cas des éléments de numéros atomiques élevés, comme les terres rares. Cette interaction couple les moments orbitaux et de spin. Ceux-là ne sont alors plus indépendants et la description des états propres nécessite l'emploi du moment cinétique total \mathbf{J} dont la norme varie entre $|L-S|$ et $L+S$ par pas de 1. La projection m_J de \mathbf{J} est aussi quantifiée et prend $2J+1$ valeurs. Sous l'effet du couplage SO, le terme 2F de l'ion ytterbium éclate donc en deux états de l'ion libre $^{2S+1}L_J$: $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$, chacun dégénéré 6 et 8 fois ($2J+1$) respectivement. Pour une couche plus qu'à moitié remplie, comme pour Yb^{3+} , l'état le plus bas en énergie est celui dont le J est le plus élevé. Enfin, l'interaction avec le champ cristallin lève la dégénérescence de chacun des états en $(2J+1)/2$ doublets.

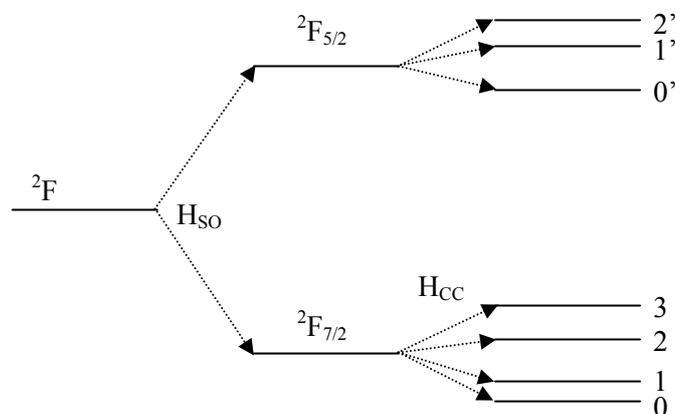


Figure A. 3-2 : schéma de levées de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} .

3.2. Transitions observées

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

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

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

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

3.3. Interaction électron-phonon et forme des spectres

Les spectres sont composées des différentes transitions radiatives $i \rightarrow j'$ avec $i \in \{0, 1, 2, 3\}$ et $j' \in \{0', 1', 2'\}$ (Figure A. 3-2) pour l'absorption et $j' \rightarrow i$ pour l'émission.

3.3.1. Transitions vibroniques

D'autres raies sont souvent observées en plus de ces transitions électroniques, ce sont des transitions vibroniques qui résultent de l'absorption ou présente un exemple de transition entre les deux niveaux 0 (${}^2F_{7/2}$) et 0' (${}^2F_{7/2}$). Les niveaux vibroniques dont l'énergie correspond aux énergies des phonons, peuvent induire des transitions supplémentaires en émission et en absorption. Chaque transition $i \rightarrow j'$ et $j' \rightarrow i$ comporte ses propre satellites vibroniques ce qui complique le spectre de façon assez considérable. Sur cette figure, les paraboles sont volontairement alignées car dans le cas des terres rares, l'interaction des orbitales 4f avec les orbitales des ligands est très faible et la promotion d'un électron dans l'état excité n'a que peu d'influence sur le caractère liant ou anti-liant des « liaisons ».

L'énergie des phonons peut être identifiée par spectroscopies Raman et infrarouge. Cette énergie est de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} et dépend du matériau.

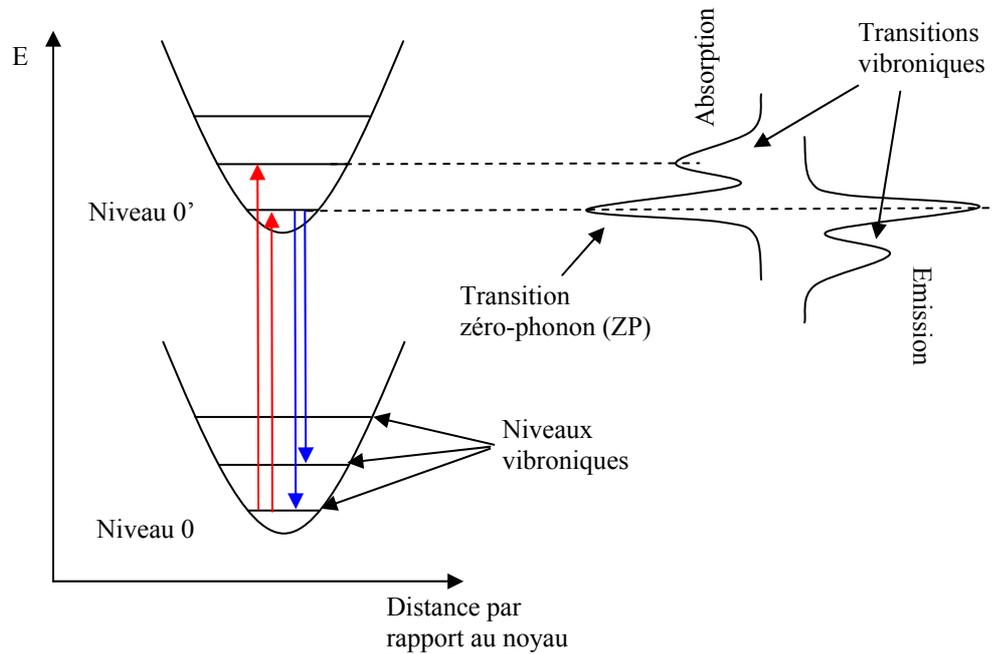


Figure A. 3-3 : schéma en coordonnées de configuration montrant la transition zéro-phonon et une transition vibronique pour l'émission et l'absorption entre deux niveaux 0 et 0' par exemple.

3.3.2. L'élargissement des raies

Le profil des raies des spectres optiques des ions lanthanides sont plus fin à basse température qu'à température ambiante surtout dans le cas de l'ytterbium où le couplage électron phonon est très fort (§3.3.3).

Le développement de la théorie de la dépendance en température de la largeur des raies a été initié par Van Vleck en 1940 [4]. Son travail puis celui de Kiel [5] étaient la base pour le modèle présenté par McCumber et Sturge qui expliquent la dépendance en température de certaines raies dans le rubis avec un procédé Raman à deux phonons, faisant intervenir la température de Debye [6,7]. Encore maintenant, ce modèle est utilisé pour expliquer la dépendance en température de l'élargissement des raies des transitions intra-configurationnelles des ions lanthanides et des ions de métaux de transition. Voici un résumé assez sommaire de cette théorie.

La largeur d'une raie zéro-phonon (ZP) dans un spectre dépend du temps de déphasage (temps de vie) des états final et initial. Selon le principe d'Heisenberg, l'incertitude sur la position en énergie (ΔE) de ces états est déterminée par le temps de déphasage (τ) selon :

Eq. A. 3-3 :
$$\tau \Delta E = \eta$$

Puisque le temps de vie radiatif des états des ions lanthanides est compris entre la micro et la milliseconde, il ne peut pas être à l'origine de la largeur des raies ZP (les valeurs expérimentales se

trouvent entre 0.1 et 100 cm⁻¹). La source principale de cet élargissement est le changement du temps de vie à cause des procédés à un et deux phonons [8,6,9,10].

La dépendance totale en température de la largeur ($\Delta E(T)$) de la raie ZP est la somme de plusieurs contributions :

$$\text{Eq. A. 3-4 : } \Delta E(T) = E^{\text{Inh}} + E^{\text{D}}(T) + E^{\text{R}}(T) + E^{\text{Orb}}(T) + E^{\text{MR}}(T) + E^{\text{Rad}}(T)$$

Les différents termes sont les contributions inhomogènes (E^{Inh}), le processus à un phonon ou direct (E^{D}), le processus Raman à deux phonons (E^{R}), le processus Orbach à deux phonons (E^{Orb}), la relaxation multi-phonon (E^{MR}) et la relaxation radiative (E^{Rad}). Parmi ces termes, en général, seule une partie contribue de façon significative à la largeur de raie.

La contribution inhomogène est due à la distribution de sites au sein du cristal. Elle est indépendante de la température. Typiquement, la largeur inhomogène pour un ion lanthanide dans un cristal de haute qualité avec un seul site est de 0.1 cm⁻¹ et de 100 cm⁻¹ dans un verre.

La contribution du processus direct à un phonon est due à l'absorption ou l'émission d'un phonon.

Dans le procédé Raman à deux phonons, un certain niveau i absorbe un phonon qui permet de faire le pont jusqu'à un niveau intermédiaire j' . Le système se relaxe avec une énergie de phonon supérieure vers le niveau j : c'est un procédé non résonant. Les phonons peuvent aussi être de même énergie. En utilisant l'approximation de Debye des énergies de phonons, la contribution du processus Raman à deux phonons est :

$$\text{Eq. A. 3-5 : } E^{\text{R}}(T) = \bar{\alpha} \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Où $\bar{\alpha}$ est le paramètre de couplage électron-phonon pour le processus Raman à deux phonons, T_D est la température de Debye et $x = \hbar\omega/kT$ avec ω est la fréquence du phonon.

La contribution d'Orbach est un processus résonant entre deux phonons. Ce terme est souvent négligé sauf dans le cas de résonance entre niveaux Zeeman.

La relaxation multi-phonon est l'émission simultanée de plusieurs phonons pour relier deux niveaux. Ce processus peut aussi être négligé dans certains cas : par exemple, si le nombre de phonons nécessaire pour relier les deux niveaux est très grand (> 3 ou 4).

Le dernier terme est la contribution de la transition radiative. Puisque le temps de relaxation entre orbitales 4f est de quelques microsecondes à quelques millisecondes, il peut être négligé. En effet, les largeurs induites par ce processus sont inférieures à 5×10^{-6} cm⁻¹.

La Figure A. 3-4 présente la variation en fonction de la température de chaque contribution de l'Eq. A. 3-4 pour une certaine transition de l'ion praséodyme dans la matrice LiYF₄. La largeur inhomogène est constante. A basse température (< 50 K), les processus directs sont majoritaires et les processus Raman sont négligeables. En revanche, à haute température (à température ambiante), les

processus Raman deviennent majoritaires mais les processus directs restent quand même non négligeables. La largeur globale, elle, augmente rapidement avec la température.

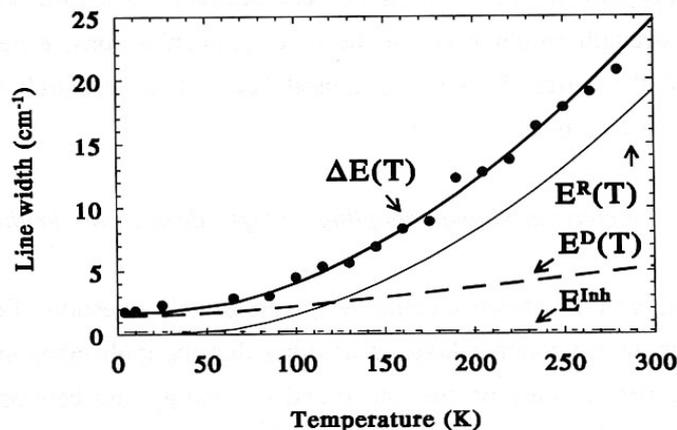


Figure A. 3-4 : exemple d'élargissement de raie pour la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ du Pr^{3+} dans $LiYF_4$ [11].

Pour illustrer ce phénomène, dans le cas de l'ytterbium, plus la transition électronique considérée est loin en énergie de la transition 0-0 plus l'élargissement est important. Par exemple, à basse température, en émission $\Delta E(0' \rightarrow 0) < \Delta E(0' \rightarrow 1) < \Delta E(0' \rightarrow 2) < \Delta E(0' \rightarrow 3)$. Ceci s'explique par le fait qu'à basse température presque tous les ions se trouvent dans le niveau le plus bas (niveaux 0 et 0'). Par conséquent le temps de vie des niveaux supérieurs sont de plus en plus court lorsque leur énergie augmente : $\tau(0) > \tau(1) > \tau(2) > \tau(3)$. En effet, comme on vient de le présenter, les différents processus phononiques tendent à ramener les ions à l'état fondamental.

En conclusion, les spectres d'émission et d'absorption sont en général peu structurés (bandes larges) à température ambiante pour les composés dopés ytterbium. Il y a plusieurs raisons à cela :

- le champ cristallin éclate les raies de façon assez faible ;
- il y a les transitions électroniques mêlées aux transitions vibroniques (chaque transition électronique possède ses propres satellites vibroniques ;
- le couplage électron phonon augmente de façon considérable les largeurs de raie ;
- dans certains cas l'élargissement inhomogène est significatif.

Pour espérer identifier les niveaux d'énergies de chaque doublet des deux états spectroscopiques de l'ytterbium, il est impératif de faire les spectres à très basse température (souvent $< 10K$) et de différencier les transitions électroniques (qui correspondent aux énergies des doublets) des transitions vibroniques. Souvent même à basse température, l'interprétation des spectres est fastidieuse.

3.3.3. La force du couplage électron-phonon

La force du couplage électron-phonon, et donc les élargissements qui en découlent, dépend de la terre rare. La Figure A. 3-5 montre l'influence de la terre rare sur les valeurs du paramètre de couplage électron-phonon $\bar{\alpha}$ de l'Eq. A. 3-5 (pour le processus Raman à deux phonons) des transitions intra-

configurationnelles dans LiYF_4 . La courbe est en forme de U : le couplage est très fort en début et en fin de série (donc pour l'ytterbium) et très faible au centre.

Cette variation peut s'expliquer qualitativement par [12] :

- ☞ La contraction lanthanidique : quand Z augmente, la distance noyau-électrons de valence diminue et les orbitales 4f sont de moins en moins « en contact » avec les ligands. Cette isolation permettrait d'expliquer la décroissance de la force du couplage électron-phonon quand Z augmente ;
- ☞ L'écrantage des électrons 4f : en accord avec les données de Block et Shirley [13], il y a une décroissance de l'écrantage des électrons 4f par les électrons 5s et 5p lorsque Z augmente. Cet effet s'oppose au premier car il diminue l'isolement des orbitales 4f par rapport aux ligand et donc favorise le couplage électron-phonon.

La somme de ces deux contributions donneraient qualitativement une forme en U comme présenté par la Figure A. 3-5.

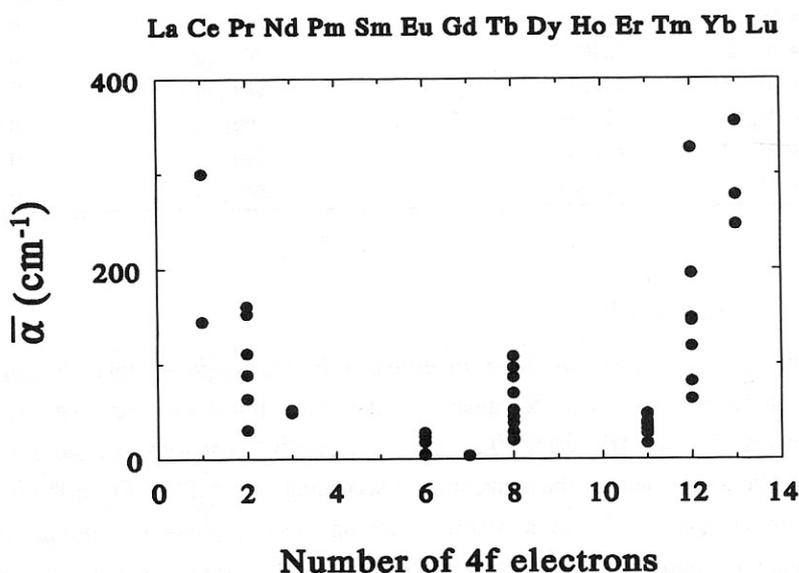


Figure A. 3-5 : valeurs du paramètre de couplage électron-phonon pour le processus Raman à deux phonons, $\bar{\alpha}$, pour les transitions intra-configurationnelles $4f^n$ dans LiYF_4 en fonction de la terre rare.

La Figure A. 3-5 montre bien que le couplage électron-phonon avec l'ion ytterbium est l'un des plus forts de la série favorisant ainsi tous les processus phononiques explicités précédemment.

3.4. Outils pour la détermination des niveaux d'énergie

La détermination des niveaux d'énergie est très difficile pour les composés dopés Yb^{3+} du fait de la complexité des spectres optiques qui est liée aux transitions vibroniques supplémentaires et à l'élargissement des raies. Certains auteurs ont donc proposés des outils pour faciliter la détermination du diagramme énergétique de l'ion ytterbium dans une matrice donnée.

3.4.1. Relation sur l'éclatement maximal du niveau ${}^2F_{7/2}$

F. Auzel [14,15] a proposé une relation qui relie les éclatements maximaux du niveau ${}^2F_{7/2}$ de l'ytterbium et du niveau ${}^4I_{9/2}$ du néodyme dans une matrice donnée. En effet, comme le montre la Figure A. 3-5, le couplage électron-phonon pour l'ion néodyme est très faible et la détermination des niveaux y est donc beaucoup plus simple. Par des considérations et des calculs de champ cristallin, F. Auzel a démontré que

$$\text{Eq. A. 3-6 : } 1.1\Delta E({}^4I_{9/2}) < \Delta E({}^2F_{7/2}) < 1.46\Delta E({}^4I_{9/2})$$

La Figure A. 3-6 présente les deux droites correspondant aux deux bornes de l'Eq. A. 3-6 et les différentes valeurs des éclatements maximaux des niveaux ${}^2F_{7/2}$ de l'ytterbium et du niveau ${}^4I_{9/2}$ du néodyme reportées dans la littérature. L'auteur suppose que les points trop éloignés des droites théoriques proviennent de mauvaises attributions des transitions électroniques de Yb^{3+} .

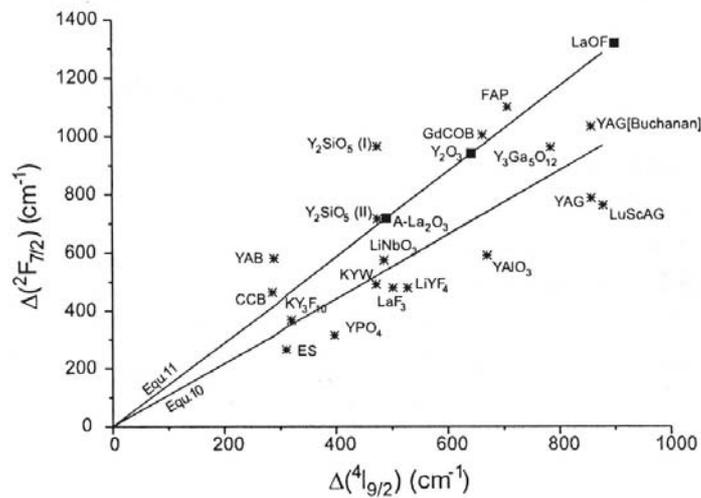


Figure A. 3-6 : éclatements maximaux du niveau ${}^2F_{7/2}$ de Yb^{3+} en fonction des éclatements maximaux du niveau ${}^4I_{9/2}$ du Nd^{3+} . Les droites sont les valeurs théoriques et les points sont les valeurs expérimentales pour différentes matrices.

3.4.2. La règle des barycentres

E. Antic-Fidancev a démontré qu'il existe une relation linéaire entre les barycentres de certains multiplets pour un large éventail de matériaux [16]. Cette approche a été appliquée avec succès par P. H. Haumesser *et al.* sur Yb^{3+} [17] à l'ytterbium (Figure A. 3-7). Ceci est aussi un outil important pour l'attribution des niveaux d'énergies.

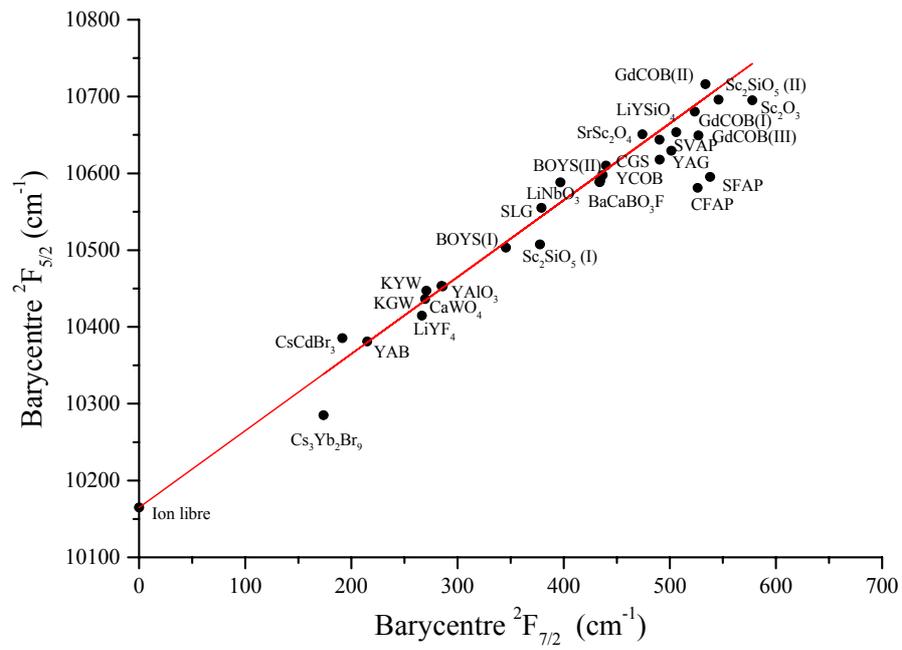


Figure A. 3-7 : Relation entre les barycentres des niveaux ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ de l'ytterbium [17]

Annexe 4. Détermination des sections efficaces

Pour comparer les échantillons et les différents composés d'un point de vue de la spectroscopie optique, il est important de déterminer les sections efficaces d'absorption et d'émission. En effet, ce sont des grandeurs qui sont normalisées (par rapport à la longueur de l'échantillon, à la concentration en ytterbium) qui traduisent la probabilité d'absorption ou d'émission de photon. L'unité utilisée est le cm^2 .

Pour les matériaux anisotropes, il est impératif d'effectuer les mesures en lumière polarisée selon chaque orientation particulière. Les sections efficaces selon chaque axe diélectrique des matériaux fourniront des informations précieuses sur leurs conditions de pompage et d'émission.

Tout d'abord rappelons quelques notions de transitions optiques.

4.1. Transitions optiques de l'ytterbium

4.1.1. Transitions entre deux niveaux non dégénérés

Considérons N systèmes composés de deux niveaux d'énergie non dégénérés. Entre ces niveaux, différents types de transitions optiques peuvent intervenir (Figure A. 4-1) [18].

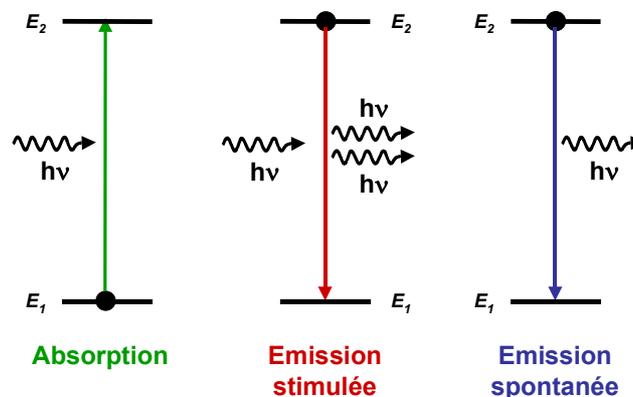


Figure A. 4-1 : transitions optiques de l'ion ytterbium.

L'absorption, d'abord, se produit lorsque le système, initialement dans son état fondamental (niveau 1), interagit avec un photon de fréquence $\nu = (E_2 - E_1)/h$ pour être excité dans le niveau 2. La population des systèmes dans le niveau 2 évolue selon la relation :

$$\text{Eq. A. 4-1 :} \quad \left(\frac{dn_2}{dt} \right)_{\text{abs}} = B_{12} \rho(\nu) n_1(t)$$

où B_{12} est la probabilité de transition par seconde et par unité d'énergie et $\rho(\nu)$ est la densité de radiation par unité de fréquence. B_{12} est appelé coefficient d'Einstein pour l'absorption.

La transition symétrique à la précédente est appelée émission stimulée. Un système dans l'état excité peut retomber dans son état fondamental par interaction avec un photon de fréquence adaptée.

C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'effet laser. Si l'on reprend le formalisme précédent, l'évolution de la population liée à cette transition est décrite par :

$$Eq. A. 4-2 : \quad \left(\frac{dn_2}{dt} \right)_{st} = -B_{21}\rho(\nu)n_2(t)$$

où B_{21} est le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée. Une relation très simple le lie au précédent [19] :

$$Eq. A. 4-3 : \quad B_{12} = B_{21}$$

Le dernier processus possible est la désexcitation spontanée (par émission d'un photon) d'un système de son état excité vers le niveau 1. Cette émission spontanée dépeuple le niveau 2 selon :

$$Eq. A. 4-4 : \quad \left(\frac{dn_2}{dt} \right)_{sp} = -A_{21}n_2(t) = -\frac{1}{\tau_{21}}n_2(t)$$

où A_{21} est la probabilité de transition par seconde et par système : c'est le troisième coefficient d'Einstein. τ_{21} est appelé temps de vie radiatif du niveau excité. A_{21} est relié aux deux autres coefficients d'Einstein par [19] :

$$Eq. A. 4-5 : \quad A_{21} = B_{12} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} n^3$$

où n est l'indice de réfraction du milieu.

Si l'on considère les $N = n_1 + n_2$ systèmes, l'évolution de la population n_2 des systèmes dans l'état excité s'écrit, si l'on tient compte de ces trois processus :

$$Eq. A. 4-6 : \quad \frac{dn_2}{dt} = -[B_{12}(n_2(t) - n_1(t))\rho(\nu) + A_{21}n_2(t)]$$

4.1.2. Transitions entre deux niveaux dégénérés

Soit un ensemble de $n = n_i + n_j$ systèmes comportant deux niveaux i et j de dégénérescences respectives g_i et g_j . Selon ce qui précède, l'évolution de la population des systèmes dans l'état excité suit :

$$Eq. A. 4-7 : \quad \frac{dn_j}{dt} = -\sum_{k=1}^{g_i} \sum_{l=1}^{g_j} [B_{kl}(n_1 - n_k)\rho(\nu) + A_{lk}n_1]$$

Cette expression devient, sachant que $n_k = n_i/g_i$ et $n_l = n_j/g_j$:

$$Eq. A. 4-8 : \quad \frac{dn_j}{dt} = -\left[B_{ij} \left(\frac{n_j}{g_j} - \frac{n_i}{g_i} \right) \rho(\nu) + A_{ji}n_j \right]$$

$$\text{avec } B_{ij} = -\sum_{k=1}^{g_i} \sum_{l=1}^{g_j} B_{kl} \text{ et } A_{ji} = \frac{1}{g_j} \sum_{k=1}^{g_i} \sum_{l=1}^{g_j} A_{lk}$$

La raie spectrale d'absorption (par exemple) associée à cette transition est centrée sur la fréquence $\nu_{ij} = (E_j - E_i)/h$, et a pour profil $g(\nu, \nu_{ij})$ (ce profil est normalisé : son intégrale vaut 1). Il est alors possible de définir la section efficace d'absorption selon [20] :

$$\text{Eq. A. 4-9 :} \quad \sigma_{ij}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \frac{B_{ij}}{g_i} g(\nu, \nu_{ij})$$

De la même manière, la section efficace d'émission stimulée est donnée par :

$$\text{Eq. A. 4-10 :} \quad \sigma_{ji}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \frac{B_{ji}}{g_j} g(\nu, \nu_{ij})$$

Puisque $B_{ij} = B_{ji}$, ces deux sections efficaces sont liées par :

$$\text{Eq. A. 4-11 :} \quad g_j \sigma_{ji}(\nu) = g_i \sigma_{ij}(\nu)$$

La combinaison des Eq. A. 4-5, Eq. A. 4-8 et Eq. A. 4-10 donne :

$$\text{Eq. A. 4-12 :} \quad \sigma_{ji}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi^2 n^2 \nu^2} A_{ji} g(\nu, \nu_{ij})$$

Par ailleurs, l'intensité de fluorescence observée sous excitation faible et continue (ce qui est le cas lors de la mesure des spectres d'émission de nos échantillons) est donnée par [21] :

$$\text{Eq. A. 4-13 :} \quad I_{ji}(\nu) = G A_{ji} h\nu n_j g(\nu, \nu_{ij})$$

où G est un facteur de calibration représentant la fraction de fluorescence collectée par le système de détection. La combinaison des Eq. A. 4-12 et Eq. A. 4-13 conduit à :

$$\text{Eq. A. 4-14 :} \quad I_{ji}(\nu) = G \frac{8\pi n^2}{c^2} h\nu^3 \sigma_{ji}(\nu) n_j$$

4.1.3. Transitions optiques de l'ytterbium

La structure électronique de l'ytterbium est composée de deux multiplets de niveaux doublement dégénérés (Figure A. 4-2).

Considérons un milieu contenant $N = N_f + N_e$ ions Yb^{3+} placés dans un flux ϕ de photons à la fréquence ν . L'évolution de la population N_e de ces ions dans l'état excité s'écrit, si l'on généralise l'Eq. A. 4-8 :

$$\text{Eq. A. 4-15 :} \quad \frac{dN_e}{dt} = - \sum_{i=1}^{g_f} \sum_{j=1}^{g_e} \left[B_{ij} \left(\frac{n_j}{g_j} - \frac{n_i}{g_i} \right) \rho(\nu) + A_{ji} n_j \right]$$

où $g_f = 4$ et $g_e = 3$. Nous supposons que les deux populations N_f et N_e sont à l'équilibre thermique.

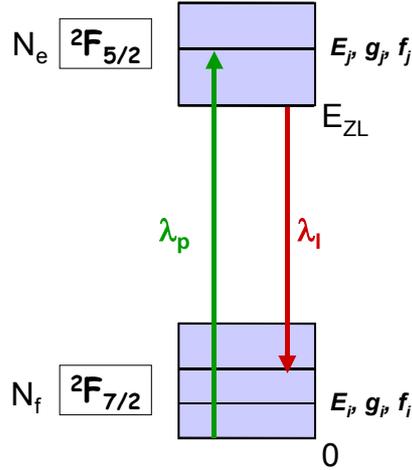


Figure A. 4-2 : schéma de fonctionnement de l'ion Yb^{3+} . f_i et f_j sont les fractions de population des sous-niveaux i et j des multiplets ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$, g_i et g_j sont les dégénérescences de ces sous-niveaux : dans notre cas, $g_i = g_j = 2$.

Les populations des niveaux i et j sont donc décrites par une distribution de Boltzmann :

$$\text{Eq. A. 4-16 : } \begin{cases} f_i = \frac{n_i}{N_f} = g_i \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{Z_f} \\ f_j = \frac{n_j}{N_e} = g_j \frac{\exp\left(\frac{-(E_j - E_{ZL})}{kT}\right)}{Z_e} \end{cases}$$

où Z_f et Z_e sont les fonctions de partitions des multiplets ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ respectivement :

$$\text{Eq. A. 4-17 : } \begin{cases} Z_f = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \\ Z_e = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-(E_j - E_{ZL})}{kT}\right) \end{cases}$$

Ainsi définies, ces fractions de population vérifient bien :

$$\text{Eq. A. 4-18 : } \sum_i f_i = \sum_j f_j = 1$$

Comme nous l'avons fait pour les transitions entre deux états non dégénérés, nous pouvons définir des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée σ_{abs} et σ_{em} :

$$\text{Eq. A. 4-19 : } \sigma_{\text{abs}}(\nu) = \sum_{i=1}^{\text{gf}} \sum_{j=1}^{\text{ge}} f_i \sigma_{ij}(\nu) \text{ et } \sigma_{\text{em}}(\nu) = \sum_{i=1}^{\text{gf}} \sum_{j=1}^{\text{ge}} f_j \sigma_{ji}(\nu)$$

Pour ce qui concerne l'émission spontanée, la probabilité de transition totale vaut :

$$\text{Eq. A. 4-20 : } A_{\text{ef}} = \sum_{i=1}^{\text{gf}} \sum_{j=1}^{\text{ge}} f_j A_{ji}$$

4.2. Détermination des sections efficaces

4.2.1. Méthode de réciprocité : section efficace d'émission stimulée

Cette méthode trouve son origine dans la relation qui lie les probabilités de transition d'absorption et d'émission stimulée (Eq. A. 4-3). D'après la définition de σ_{abs} et σ_{em} , nous avons :

$$\text{Eq. A. 4-21 :} \quad \sigma_{\text{abs}}(\nu) = \sum_i \sum_j f_i \sigma_{ij}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \sum_i \sum_j \frac{f_i}{g_i} B_{ij} g(\nu, \nu_{ij})$$

$$\text{Eq. A. 4-22 :} \quad \sigma_{\text{em}}(\nu) = \sum_i \sum_j f_j \sigma_{ji}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \sum_i \sum_j \frac{f_j}{g_j} B_{ji} g(\nu, \nu_{ij})$$

Pour une fréquence ν donnée, nous supposons que seule la transition de ν_{ij} la plus proche de ν contribue à ces deux sections efficaces. Cette hypothèse est d'autant plus vraie que les fonctions de profil $g(\nu, \nu_{ij})$ sont étroites et séparées en énergie. Dans ce cas :

$$\text{Eq. A. 4-23 :} \quad \sigma_{\text{abs}}(\nu) \approx \frac{h\nu}{c} n \frac{f_i}{g_i} B_{ij} g(\nu, \nu_{ij})$$

$$\text{Eq. A. 4-24 :} \quad \sigma_{\text{em}}(\nu) \approx \frac{h\nu}{c} n \frac{f_j}{g_j} B_{ji} g(\nu, \nu_{ij})$$

Compte tenu de l'Eq. A. 4-16, le rapport de ces deux grandeurs vaut :

$$\text{Eq. A. 4-25 :} \quad \boxed{\frac{\sigma_{\text{em}}(\nu)}{\sigma_{\text{abs}}(\nu)} \approx \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left[\frac{(E_{zL} - h\nu)}{kT}\right]}$$

4.2.2. Probabilité d'émission spontanée : calcul du temps de vie

Nous allons établir ici une relation permettant de déterminer la valeur de la probabilité d'émission spontanée A_{ef} à partir de la section efficace d'absorption. Pour cela, remarquons que :

$$\text{Eq. A. 4-26 :} \quad \sigma_{\text{em}}(\nu) = \sum_{i,j} f_j \sigma_{ij}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi^2 n^2 \nu^2} A_{\text{ef}} g(\nu, \nu_{ij})$$

Alors, en utilisant la normalisation de $g(\nu, \nu_{ij})$, par intégration :

$$\text{Eq. A. 4-27 :} \quad \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_{\text{em}}(\nu) d\nu = \frac{c^2}{8\pi^2 n^2} A_{\text{ef}}$$

Puis :

$$\text{Eq. A. 4-28 :} \quad \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_{\text{em}}(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} \nu^3 \sigma_{\text{em}}(\nu) \frac{d\nu}{\nu} = c^3 \int_0^{\infty} \frac{\sigma_{\text{em}}(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \approx \frac{c^3}{\lambda^4} \int_0^{\infty} \sigma_{\text{em}}(\lambda) d\lambda$$

Si l'on fait l'hypothèse que, sur le domaine spectral considéré, $\sigma_{\text{em}}^q(\lambda)$ varie plus vite que λ^4 . Nous reprenons alors la relation de réciprocité précédente. Lorsque kT excède l'éclatement des multiplets ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$, nous avons la situation :

$$Z_f \rightarrow G_f = \sum_{i=1}^{gf} g_i, \quad Z_e \rightarrow G_e = \sum_{j=1}^{ge} g_j, \quad \text{et} \quad \exp\left[\frac{-(E_{zL} - hv)}{kT}\right] \rightarrow 1$$

et la relation de réciprocité devient :

$$\text{Eq. A. 4-29 :} \quad \int_0^{\infty} \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \frac{G_e}{G_f} \int_0^{\infty} \sigma_{\text{em}}(\lambda) d\lambda$$

En supposant que le rapport des intégrales des sections efficaces varie peu quand la température augmente, on peut écrire :

$$\text{Eq. A. 4-30 :} \quad \boxed{\frac{1}{\tau} = A_{\text{ef}} = \frac{G_f}{G_e} \frac{8\pi^2 n_q^2 c}{\lambda^4} \int_0^{\infty} \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda}$$

4.2.3. La méthode de Füchtbauer-Ladenburg : section efficace d'émission stimulée

Cette méthode permet de déterminer la section efficace d'émission stimulée à partir du spectre de fluorescence. Pour établir cette relation, nous reprenons la valeur de l'intensité de fluorescence d'une transition $j \rightarrow i$:

$$\text{Eq. A. 4-31 :} \quad I_{ji}(v) = GA_{ji} h\nu f_j N_e g(v, v_{ij})$$

Nous l'intégrons sur tout le domaine de fréquences, en utilisant la normalisation de $g(v, v_{ij})$:

$$\text{Eq. A. 4-32 :} \quad \int_0^{\infty} \frac{I_{ji}(v)}{h\nu} dv = GA_{ji} f_j N_e$$

Si l'on considère toutes les transitions possibles entre ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$, il vient :

$$\text{Eq. A. 4-33 :} \quad \sum_{i,j} \int_0^{\infty} \frac{I_{ji}(v)}{h\nu} dv = \int_0^{\infty} \frac{I(v)}{h\nu} dv = G \left(\sum_{i,j} A_{ji} f_j \right) N_e = GA_{fe} N_e$$

où nous reconnaissons A_{fe} précédemment déterminé à partir de la section efficace d'absorption.

En reprenant la relation liant I_{ji} et σ_{ji} (Eq. A. 4-14), et en y substituant GN_e :

$$\text{Eq. A. 4-34 :} \quad I_{ji}(v) = \frac{8\pi n^2}{c^2} h\nu^3 f_j \frac{1}{A_{\text{ef}}} \left(\int_0^{\infty} \frac{I(v)}{v} dv \right) \sigma_{ji}(v)$$

En sommant à nouveau sur toutes les transitions possibles, nous obtenons, d'après la définition de σ_{em} (Eq. A. 4-22) :

$$\text{Eq. A. 4-35 :} \quad I(v) = \sum_{i,j} I_{ji}(v) = \frac{8\pi n^2}{c^2} h\nu^3 \frac{1}{A_{\text{ef}}} \left(\int_0^{\infty} \frac{I(v)}{v} dv \right) \sigma_{\text{em}}(v)$$

Ce qui nous conduit, après passage en longueur d'onde, au résultat final [21] :

Eq. A. 4-36 :

$$\sigma_{em}(\lambda) = A_{ef} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n_q^2 c \left(\int_0^{\infty} \lambda I(\lambda) d\lambda \right)}$$

4.2.4. La section efficace d'absorption

Les spectres d'absorption sont réalisés en transmission sur des échantillons monocristallins orientés. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-visible-IR Varian Cary 5 à double faisceau. Pour les différentes polarisations, un polaroïd infrarouge peut être utilisé sur le trajet du faisceau avant l'échantillon. Une ligne de base avec le polaroïd seul doit être effectuée avant chaque mesure pour s'affranchir d'une éventuelle réponse du détecteur influencée par la polarisation.

La grandeur accessible par l'expérience est la densité optique qui pour une polarisation q est définie par :

Eq. A. 4-37 :

$$DO^q = \log \frac{I_0}{I}$$

Où I_0 et I sont respectivement les intensités incidente et résiduelle. Le rapport de ces intensités lumineuses dépend de la concentration en ions ytterbium N (ion.cm^{-3}) et de l'épaisseur l de l'échantillon, ce qui se traduit par la loi de Beer-Lambert :

Eq. A. 4-38 :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma_{abs}^q N l)$$

Cette relation donne accès à la section efficace d'absorption σ_{abs}^q (cm^2) définie en Eq. A. 4-9. A partir des équations Eq. A. 4-37 et Eq. A. 4-38 :

Eq. A. 4-39 :

$$\sigma_{abs}^q = \frac{2.3 DO^q}{N l}$$

Annexe 5. Les méthodes de cristallogenèse employées

Les présentations qui suivent sont très simplifiées. Le but étant juste d'expliquer les principes des appareillages utilisés.

5.1. La fusion de zone optique

Cette méthode fournit des cristaux de petites tailles (3 à 5 mm de diamètre, longueur maximale de 20 à 30 mm avec l'appareillage du laboratoire) destinés aux études préliminaires.

Historiquement, la méthode de la zone flottante a été conçue pour la purification du silicium, reposant sur le principe de la différence de solubilité des impuretés entre les phases liquide et solide.

Dans notre cas, deux miroirs elliptiques concentrent le rayonnement d'une lampe à xénon de forte puissance (6.5 kW) sur le matériau à cristalliser comme le montre la Figure A. 5-1. La lampe est placée à l'un des foyers du premier miroir. Le matériau à cristalliser est situé à l'un des foyers du second miroir sous forme d'un barreau fritté de quelques grammes ($\varnothing \sim 4$ mm ; longueur ~ 5 cm) monté verticalement. Au début de l'opération de tirage, le barreau supérieur en rotation est approché de la zone du foyer pour atteindre la fusion. Parallèlement, le germe inférieur en rotation inverse est amené lentement au foyer du miroir, là où la température est maximale pour y fondre. Les deux gouttes ainsi formées sont assemblées en une zone fondue, dite « flottante ».

Cet ensemble est translaté verticalement vers le bas. La partie liquide cristallise progressivement en s'éloignant du foyer tandis que le barreau supérieur fond et alimente ainsi la zone fondue.

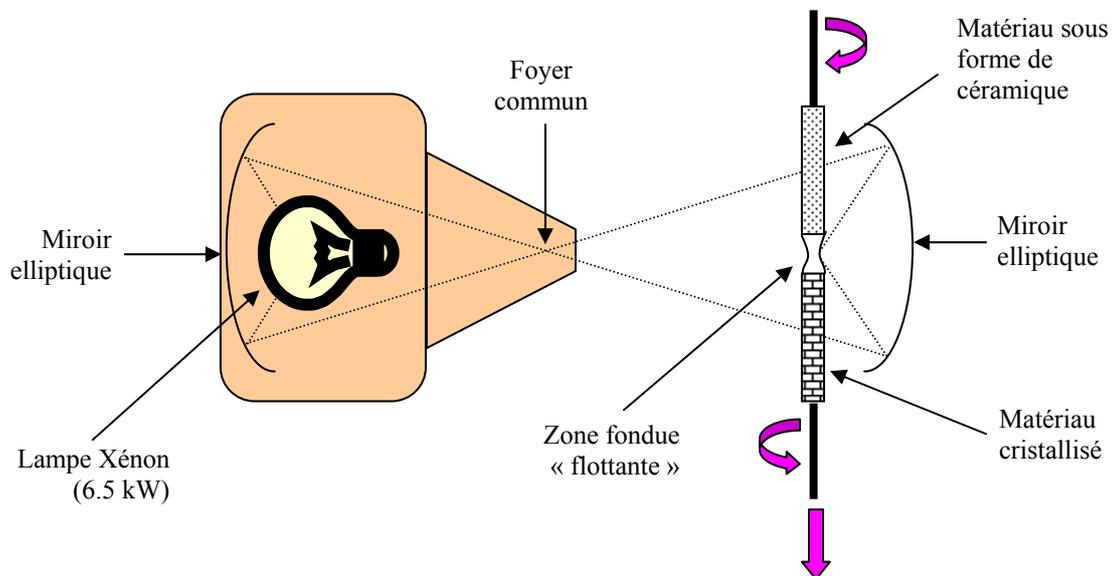


Figure A. 5-1 : schéma d'un four à fusion de zone.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et de faible coût. Cependant, elle met en jeu de forts gradients thermiques (dans notre appareillage, il n'y a qu'une source de chaleur sur un côté et il n'y a pas de calorifugation du cristal nouvellement formé) qui causent d'importantes fissures dans le cristal. De plus, des phénomènes de ségrégation importants peuvent également se produire. La qualité

des cristaux obtenus permet de réaliser des études de spectroscopie optique de base, mais n'est pas suffisante pour effectuer des tests laser.

5.2. La méthode Czochralski

Connue depuis 1918, cette technique est largement employée dans l'industrie pour la synthèse du silicium et du grenat. Elle fournit des cristaux de grandes dimensions (20-25 mm de diamètre avec l'appareillage du laboratoire) et de très bonne qualité optique destinés aux applications laser.

Le matériau fritté est fondu dans un creuset en iridium ou platine chauffé par induction (Figure A. 5-3). Un ensemble réfractaire entoure le creuset afin de limiter les pertes de chaleur et donc de diminuer les gradients de température. L'utilisation d'une atmosphère neutre (azote) permet d'éviter l'oxydation du creuset en iridium.

Un germe cristallin est ensuite amené au contact de la surface du liquide et s'accroche, par capillarité, à quelques millimètres de ce liquide. Une interface liquide-solide est ainsi créée.

Le tirage est ensuite réalisé à vitesse constante (environ 1 mm.h^{-1}) et dirigé vers le haut avec un mouvement de rotation constant pour permettre l'homogénéisation de température à l'interface.

Le contrôle du diamètre du cristal, et donc de sa forme, se fait par l'intermédiaire d'une pesée constante et précise du cristal en formation. Un programme informatique détermine la puissance à fournir pour contrôler le diamètre connaissant la densité du cristal : pour un certain diamètre et une certaine vitesse de tirage, le cristal doit prendre une certaine masse par unité de temps. S'il en prend de trop le programme augmente légèrement la puissance de chauffage ; s'il n'en prend pas assez, il diminue cette puissance.

Ce tirage comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, l'affinage permet de sélectionner un unique germe pour favoriser une orientation précise (si on ne part pas de germe, cette étape devra être plus longue). Ensuite, l'accroissement progressif du diamètre du cristal permet de former la tête, définie par un angle conduisant au diamètre final du corps du cristal. Vient ensuite le corps du cristal où seront taillées les pièces pour l'optique. Enfin, le dernier stade de ce tirage est la diminution du diamètre aboutissant au décrochage du cristal par rapport au bain (voir Figure A. 5-2). Un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante suit alors (quelques jours) afin d'éviter tout choc thermique.

Le cristal synthétisé est recuit à haute température (mais sous sa température de fusion) durant plusieurs heures avec des vitesses de montée et de descente relativement lentes afin d'éliminer les tensions au sein du cristal. Les cristaux ainsi obtenus sont généralement de très bonne qualité. Cependant, cette technique impose des compositions du liquide et du solide identiques, donc le comportement à la fusion de ces composés doit être congruent.

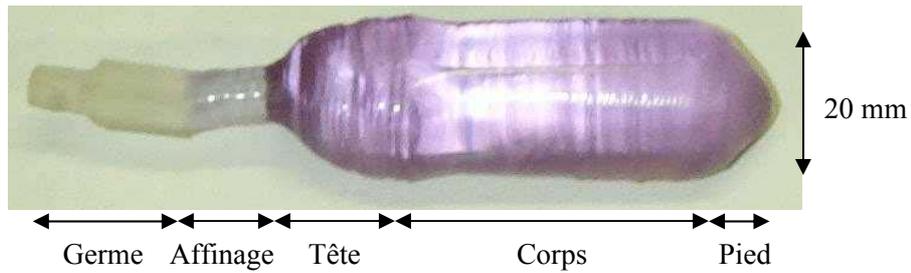


Figure A. 5-2 : cristal de $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) dopé néodyme réalisé par la méthode Czochralski au laboratoire

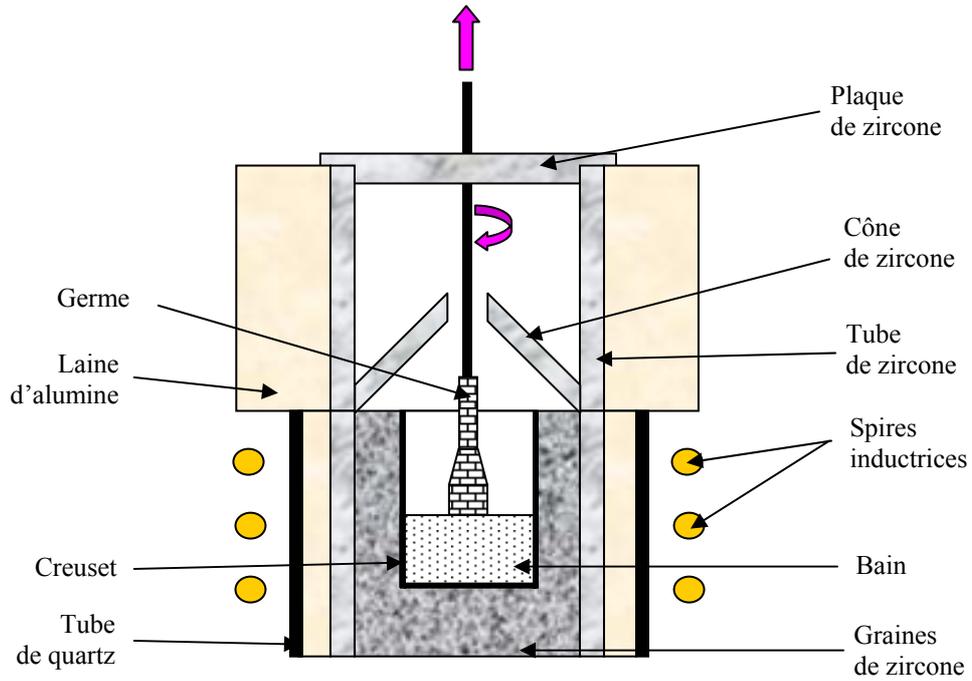


Figure A. 5-3 : schéma d'un four Czochralski.

Annexe 6. Programme de simulation

Le programme permet de simuler le profil de température dans le cristal en trois dimensions avec ou sans assemblage. La chaleur produite est définie par le défaut quantique en régime de pompage non saturé.

6.1. Code

6.1.1. Le fichier script principal appelé « temperature.m »

```

%%%%%%%%%%
%      Etude de la répartition de température
%      dans un cristal laser
%      Résolution d'un système linéaire par
%      la méthode itérative SOR = Simultaneous Over Relaxation
%      Méthode explicite
%%%%%%%%%%

%flops(0);
clear all; %clc;clf;

global planck celerite Pinc alphaNS etha Tair C1 C2 Thetaext...
  Thetainitiale lambda1x lambda1y lambda1z lambda2x lambda2y lambda2z...
  eps fin L1 L2 L3 H1 H3 M1 M2 M3 sigmaabsp sigmaemp tho wp0 Mcarre...
  wavelengthpompe indice abwaist
global Ipsat
global n m p m2 p1 n1 nabwaist ftotal differenceflux divergence...
  Temperature residumax residu sens %T2
%tic;

%%%%%%%%%%
%      Données initiales
%%%%%%%%%%
planck=6.6262e-34; %constante de planck en J.Hz-1
celerite=2.9979e8; %célérité de la lumière en m.s-1

Pinc=15.5; %puissance de pompe incidente (W)
alphaNS=4.7*100; %coeff d'abs en régime non saturé cm-1 converti en m-1
etha=0.24; %défaut quantique
Ipsat=4.1e20; %intensité de saturation de pompe : mettre une très grande
  %valeur si on néglige cet effet
Tair=25; %température de l'air
C1=50; %coefficient de transfert vers l'air ; différent de 0
C2=1.5e3; %coefficient de transfert vers le cuivre ; différent de 0

Thetaext=20; %température du socle de cuivre
Thetainitiale=25;

lambda1x=5.1; %cond therm du cristal laser horiz et perpend au faisceau
lambda1y=5.2; %cond therm du cristal laser verti et perpen au faisceau
lambda1z=5.1; %cond therm du cristal laser le long du faisceau

lambda2x=30; %cond therm du cristal non dopé horiz et perpend au faisceau
lambda2y=30; %cond therm du cristal non dopé verti et perpend au faisceau
lambda2z=30; %cond therm du cristal non dopé le long du faisceau

young1=200e9; %module d'young en Pa du cristal laser
young2=280e9; %module d'young en Pa du cristal non dopé

alpha1x=6.7e-6; %coef d'expansion therm du cristal laser horiz et perpend au faisceau

```

alpha1y=6.7e-6; %coef d'expansion therm du cristal laser verti et perpend au faisceau
 alpha1z=6.7e-6; %coef d'expansion therm du cristal laser le long du faisceau

alpha2x=6.7e-6; %coef d'expansion therm du cristal laser horiz et perpend au faisceau
 alpha2y=6.7e-6; %coef d'expansion therm du cristal laser verti et perpend au faisceau
 alpha2z=6.7e-6; %coef d'expansion therm du cristal laser le long du faisceau

eps=1e-10; %constante de convergence
 fin=10; %nb d'itérations au début

%Cristal laser
 L1=4/1000; %largeur
 L2=6/1000; %longueur
 L3=4/1000; %hauteur
 H1=L1/2; %position faisceau sur la largeur
 H3=L3/2; %position faisceau sur la hauteur

%cristal non dopé
 M1=L1; %largeur
 M2=2/1000; %longueur
 M3=L3; %hauteur

%données spectro
 %sigmaabsp=2.73e-20*1e-4; %sec eff d'abs à la longueur d'onde et la pola de pompe en m2
 %sigmaemp=1.5e-20*1e-4; %sec eff d'ém à la longueur d'onde de pompe en m2
 %tho=0.35e-3; %temps de vie de l'état excité

%données pour calcul du rayon de pompe
 wp0=200e-6; %waist
 Mcarre=78; %facteur de faisceau gaussien
 wavelengthpompe=808e-9; %longueur d'onde de pompe
 indice=2; %indice de réfraction
 abwaist=L2/3;%L2/100; %position du waist dans le cristal

sens=+1; %sens de pompage : +1 = non dopé vers dopé ; -1 = l'opposé
 dx=0.1/1000; %coté de la maille élémentaire au départ

```

%% Calcul des indices
n=floor(L1/dx)+1;
m=floor(L2/dx)+1;
p=floor(L3/dx)+1;
n1=floor(H1/dx)+1;
p1=floor(H3/dx)+1;
nabwaist=round((L2-abwaist)/dx);
m2=round(M2/dx);

%Itérations%
% Initialisation de la température dans les cristaux
T=Thetaitiale*ones(n,m+m2,p);
fin2=fin;
stop=0;
ite=1;
ftotal=0; %nb d'itérations totales depuis le début du programme
while stop==0
    [T1,convergence]=laplace3(dx,ite,T);
    dx=dx/2;
    %figure(6);
    %plot(convergence);
    stop=input('Pour encore, tapez 0 ; pour stop, tapez 1 : ');
    T=T1;
    fin=fin2;
    clear t1;
    ite=ite+1;
end
    
```

```

dx=dx*2;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Calcul du champ de contrainte%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
champC=T; %matrice de contraintes
%contraintes dans le cristal laser
for i=2:n-1
    for j=2:m-1
        for k=2:p-1
            champC(i,j,k)=young1*(alpha1x/4*(abs(T(i,j-1,k)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i,j+1,k)-T(i,j,k))+abs(T(i,j,k+1)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i,j,k-1)-T(i,j,k)))+alpha1y/4*(abs(T(i,j-1,k)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i,j+1,k)-T(i,j,k))+abs(T(i-1,j,k)-T(i,j,k))+abs(T(i+1,j,k)-T(i,j,k))...
                +alpha1z/4*(abs(T(i,j,k+1)-T(i,j,k))+abs(T(i,j,k-1)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i+1,j,k)-T(i,j,k))+abs(T(i-1,j,k)-T(i,j,k))));
        end
    end
end
%contraintes dans le cristal non dopé
for i=2:n-1
    for j=m+1:m+m2-1
        for k=2:p-1
            champC(i,j,k)=young2*(alpha2x/4*(abs(T(i,j-1,k)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i,j+1,k)-T(i,j,k))+abs(T(i,j,k+1)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i,j,k-1)-T(i,j,k)))+alpha2y/4*(abs(T(i,j-1,k)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i,j+1,k)-T(i,j,k))+abs(T(i-1,j,k)-T(i,j,k))+abs(T(i+1,j,k)-T(i,j,k))...
                +alpha2z/4*(abs(T(i,j,k+1)-T(i,j,k))+abs(T(i,j,k-1)-T(i,j,k))...
                +abs(T(i+1,j,k)-T(i,j,k))+abs(T(i-1,j,k)-T(i,j,k))));
        end
    end
end
%contraintes en entrée, sortie et interface
for i=2:n-1
    for k=2:p-1
        %contraintes en entrée
        champC(i,1,k)=young1*(alpha1x/3*(abs(T(i,1+1,k)-T(i,1,k))...
            +abs(T(i,1,k+1)-T(i,1,k))+abs(T(i,1,k-1)-T(i,1,k))...
            +alpha1y/3*(abs(T(i,1+1,k)-T(i,1,k))+abs(T(i-1,1,k)-T(i,1,k))...
            +abs(T(i+1,1,k)-T(i,1,k)))+alpha1z/4*(abs(T(i,1,k+1)-T(i,1,k))...
            +abs(T(i,1,k-1)-T(i,1,k))+abs(T(i+1,1,k)-T(i,1,k))+abs(T(i-1,1,k)-T(i,1,k))));
        if M2>0
            %contraintes à l'interface
            champC(i,m,k)=young1*(1/4*(alpha1x*(abs(T(i,m,k+1)-T(i,m,k))...
                +abs(T(i,m,k-1)-T(i,m,k)))+abs(alpha1x*(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))...
                +abs(alpha2x*(T(i,m+1,k)-alpha1x*(T(i,m,k)))+1/4*(alpha1y*(abs(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))...
                +abs(T(i-1,m,k)-T(i,m,k))+abs(T(i+1,m,k)-T(i,m,k))...
                +abs(alpha2y*(T(i,m+1,k)-alpha1y*(T(i,m,k)))+alpha1z/4*(abs(T(i,m,k+1)-T(i,m,k))...
                +abs(T(i,m,k-1)-T(i,m,k))+abs(T(i+1,m,k)-T(i,m,k))+abs(T(i-1,m,k)-T(i,m,k))));
            champC(i,m+1,k)=young2*(1/4*(alpha2x*(abs(T(i,m+1,k+1)-T(i,m+1,k))...
                +abs(T(i,m+1,k-1)-T(i,m+1,k)))+abs(alpha1x*(T(i,m+2,k)-T(i,m+1,k))...
                +abs(alpha1x*(T(i,m,k)-alpha2x*(T(i,m+1,k)))+1/4*(alpha2y*(abs(T(i,m+2,k)-T(i,m+1,k))...
                +abs(T(i-1,m+1,k)-T(i,m+1,k))+abs(T(i+1,m+1,k)-T(i,m+1,k))...
                +abs(alpha1y*(T(i,m,k)-alpha2y*(T(i,m+1,k)))+alpha1z/4*(abs(T(i,m+1,k+1)-T(i,m+1,k))...
                +abs(T(i,m+1,k-1)-T(i,m+1,k))+abs(T(i+1,m+1,k)-T(i,m+1,k))+abs(T(i-1,m+1,k)-T(i,m+1,k))));
            %contrainte en sortie
            champC(i,m+m2,k)=young2*(alpha2x/3*(abs(T(i,m+m2-1,k)-T(i,m+m2,k))...
                +abs(T(i,m+m2,k+1)-T(i,m+m2,k))+abs(T(i,m+m2,k-1)-T(i,m+m2,k))...
                +alpha2y/3*(abs(T(i,m+m2-1,k)-T(i,m+m2,k))+abs(T(i-1,m+m2,k)-T(i,m+m2,k))...
                +abs(T(i+1,m+m2,k)-T(i,m+m2,k)))+alpha2z/4*(abs(T(i,m+m2,k+1)-T(i,m+m2,k))...
                +abs(T(i,m+m2,k-1)-T(i,m+m2,k))+abs(T(i+1,m+m2,k)-T(i,m+m2,k))...
                +abs(T(i-1,m+m2,k)-T(i,m+m2,k))));
        else
            %contrainte en sortie
            champC(i,m,k)=young1*(alpha1x/3*(abs(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))...
                +abs(T(i,m,k+1)-T(i,m,k))+abs(T(i,m,k-1)-T(i,m,k))...

```

```

+alpha1y/3*(abs(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))+abs(T(i-1,m,k)-T(i,m,k))...
+abs(T(i+1,m,k)-T(i,m,k)))+alpha1z/4*(abs(T(i,m,k+1)-T(i,m,k))...
+abs(T(i,m,k-1)-T(i,m,k))+abs(T(i+1,m,k)-T(i,m,k))+abs(T(i-1,m,k)-T(i,m,k)));
end
end
end
%contraintes sur les faces en contact avec le cuivre
champC(1,:)=champC(2,:);
champC(n,:)=champC(n-1,:); %je fais l'approximation que ce sont
champC(:,1)=champC(:,2); %les memes que sur les cellules conjointes
champC(:,p)=champC(:,p-1);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%vue 3D de la température%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
T=T1;
v=T;
%v=champC;
figure(1);
milieu=floor((p)/2); %cherche le milieu sur z pour coupé le cristal en deux
for k = p:-1:milieu+1 % et voir à l'intérieur
    v(:,k)=[]; %je tronque la matrice
end

[x,y,z] = meshgrid(0:dx:(m+m2-1)*dx,0:dx:(n-1)*dx,0:dx:(milieu-1)*dx); %création de la zone graphique
xslice = [0,L2+M2]; yslice = [0,L1]; zslice = [0,(milieu-1)*dx];
h=slice(x,y,z,v,xslice,yslice,zslice); %dessin des faces définies par xslice, yslice et zslice

set(h,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','DiffuseStrength',100) %aspect lisse des couleurs

%création d'un cadre noir délimitant la zone des cristaux
daspect([1,1,1])
axis tight
box on
view(-38.5,16)
%camzoom(1.4)
camproj perspective

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%vue 3D des contraintes%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear v;
v=champC;
figure(6);
milieu=floor((p)/2); %cherche le milieu sur z pour coupé le cristal en deux
for k = p:-1:milieu+1 % et voir à l'intérieur
    v(:,k)=[]; %je tronque la matrice
end

[x,y,z] = meshgrid(0:dx:(m+m2-1)*dx,0:dx:(n-1)*dx,0:dx:(milieu-1)*dx); %création de la zone graphique
xslice = [0,L2+M2]; yslice = [0,L1]; zslice = [0,(milieu-1)*dx];
h=slice(x,y,z,v,xslice,yslice,zslice); %dessin des faces définies par xslice, yslice et zslice

set(h,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','DiffuseStrength',100) %aspect lisse des couleurs

%création d'un cadre noir délimitant la zone des cristaux
daspect([1,1,1])
axis tight
box on
view(-38.5,16)
%camzoom(1.4)
camproj perspective
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%courbe de température de la coupe centrale
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure(2);
[x,y]=meshgrid(0:dx:(m+m2-1)*dx,0:dx:(n-1)*dx);

```

```

h2=mesh(x,y,T(:,p1));
set(h2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','DiffuseStrength',100) %aspect lisse des couleurs

axis tight

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%courbe de température de la face d'entrée
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure(9);
[x,y]=meshgrid(0:dx:(p-1)*dx,0:dx:(n-1)*dx);
Tpermute=permute(T,[1 3 2]);
if sens == +1
    h2=mesh(x,y,Tpermute(:,m+m2));
else
    h2=mesh(x,y,Tpermute(:,1));
end
set(h2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','DiffuseStrength',100) %aspect lisse des couleurs

axis tight
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%courbe de température%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure(7);
[x,y]=meshgrid(0:dx:(m+m2-1)*dx,0:dx:(n-1)*dx);
h2=mesh(x,y,champC(:,p1));
set(h2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','DiffuseStrength',100) %aspect lisse des couleurs

axis tight

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%courbe de convergence
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Tracé des courbes isothermes en 2D
%figure(2);
%i=1:n;j=1:m;
%grid on;
%contour(i,j,T(i,j),15);
%title('Lignes isothermes dans les parois du four');
%xlabel('i');ylabel('j');
%t_mis=toc
%Nb_opt=flops

```

6.1.2. La fonction « laplace3.m » appelée par le script précédent

```

function [T1,convergence]=laplace3(dx,ite,T)

global planck celerite Pinc alphaNS etha Tair C1 C2 Thetaext...
Thetainitiale lambda1x lambda1y lambda1z lambda2x lambda2y lambda2z...
eps fin L1 L2 L3 H1 H3 M1 M2 M3 sigmaabsp sigmaamp tho wp0 Mcarre...
wavelengthpompe indice abwaist

global Ipsat
global n m p m2 p1 n1 nabwaist ftotal differenceflux divergence...
Temperature residumax residu sens %T2
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Interpolation de la matrice T%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear T1;

if ite~=1
    T1=ones(2*n-1,2*(m+m2)-1,2*p-1);
        for i=1:n-1
            for j=1:m+m2-1
                for k=1:p-1
                    T1(2*i-1,2*j-1,2*k-1)=T(i,j,k);
                    T1(2*i,2*j-1,2*k-1)=(T(i,j,k)+T(i+1,j,k))/2;
                    T1(2*i-1,2*j,2*k-1)=(T(i,j,k)+T(i,j+1,k))/2;

```

```

T1(2*i-1,2*j-1,2*k)=(T(i,j,k)+T(i,j,k+1))/2;
T1(2*i,2*j,2*k-1)=(T(i,j,k)+T(i+1,j,k)+T(i+1,j+1,k)+T(i,j+1,k))/4;
T1(2*i,2*j-1,2*k)=(T(i,j,k)+T(i+1,j,k)+T(i+1,j,k+1)+T(i,j,k+1))/4;
T1(2*i-1,2*j,2*k)=(T(i,j,k)+T(i,j+1,k)+T(i,j+1,k+1)+T(i,j,k+1))/4;
T1(2*i,2*j,2*k)=(T(i,j,k)+T(i+1,j,k)+T(i,j+1,k)+T(i,j,k+1)...
+T(i+1,j+1,k)+T(i,j+1,k+1)+T(i+1,j,k+1)+T(i+1,j+1,k+1))/8;
end
end
end
T1(2*n-1,:)=T1(2*n-2,:);
T1(:,2*(m+m2)-1,:)=T1(:,2*(m+m2)-2,:);
T1(:,2*p-1)=T1(:,2*p-2);

T=T1;
%T2=T1;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul des indices
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
n=2*n-1;
m=2*m-1;
p=2*p-1;
n1=2*n1-1;
p1=2*p1-1;
nabwaist=nabwaist-1;
m2=2*m2;
else
T1=T;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Etape d'initiations%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%calcul de Ipsat
%Ipsat=planck*celerite/wavelengthpompe/(sigmaabsp+sigmaemp)/tho;

% rayon du faisceau de pompe dans le cristal
for j=m:-1:1
%wp(j)=2*wp0;
wp(j)=wp0*(1+((Mcarre*wavelengthpompe*((j-nabwaist)*dx))/indice/pi/wp0^2)^2)^(1/2);
end

%calcul de la puissance de pompe le long du cristal avec saturation
puissance(m)=Pinc;
for i=m:-1:2
puissance(i-1)=-alphaNS*puissance(i)*Ipsat*wp(i)^2*pi/(puissance(i)+Ipsat*pi*wp(i)^2)*dx+puissance(i);
%puissance(i+1)=(puissance(i)*wp(i+1)^2)*(1/wp(i)^2-alphaNS*dx/(wp(i)^2+puissance(i)/pi/Ipsat));
end

%calcul de la puissance thermique volumique produite
puissancetherm=ones(m);
puissancetherm(m)=etha*(puissance(m)-puissance(m-1))/dx/pi/wp(m)^2;
for i=m-1:-1:2
puissancetherm(i)=etha*(puissance(i+1)-puissance(i-1))/2/dx/pi/wp(i)^2;
end
puissancetherm(1)=etha*(puissance(2)-puissance(1))/dx/pi/wp(1)^2;
puissancethermtotale=0;

%changement du sens de pompage le cas échéant
if sens== -1
puissancethermaux=puissancetherm;
wpaux=wp;
for i=1:m
puissancethermaux(i)=puissancetherm(m+1-i);
wpaux(i)=wp(m+1-i);
end
puissancetherm=puissancethermaux;

```

```

wp=wpaux;
end

%calcul du rayon spectral de la methode de Jacobi
jacob=1-pi^2/2/(n*m+m2*p);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Etape d'itérations%
%Méthode SOR (Simultaneous Over-Relaxation)%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%T1=T;
f=1;
omega=1;
residu=zeros(n,m+m2,p);
while f<fin
    %calcul du profil de T sur les parois d'entrée et de sortie
    for i=2:n-1
        for k=2:p-1
            if floor((i+k+1+f)/2)==((i+k+1+f)/2)
                if (((n1-i)^2+(p1-k)^2)*dx^2)^(1/2)<=wp(1)
                    residu(i,1,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,1,k)+T(i+1,1,k)-2*T(i,1,k))...
                        -lambda1z/dx*(T(i,2,k)-T(i,1,k))-lambda1y/dx*(T(i,1,k+1)...
                            +T(i,1,k-1))-2*T(i,1,k))-C1*(Tair-T(i,1,k))-puissancetherm(1)*dx;
                    T(i,1,k)=T(i,1,k)-omega*residu(i,1,k)/(C1+(2*lambda1x+lambda1z+2*lambda1y)/dx);
                    puissancethermtotale=puissancethermtotale+puissancetherm(1)*dx^3;
                else
                    residu(i,1,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,1,k)+T(i+1,1,k)-2*T(i,1,k))...
                        -lambda1z/dx*(T(i,2,k)-T(i,1,k))-lambda1y/dx*(T(i,1,k+1)...
                            +T(i,1,k-1))-2*T(i,1,k))-C1*(Tair-T(i,1,k));
                    T(i,1,k)=T(i,1,k)-omega*residu(i,1,k)/(C1+(2*lambda1x+lambda1z+2*lambda1y)/dx);
                end
            end
            if floor((i+k+m+m2+f)/2)==((i+k+m+m2+f)/2)
                if M2>0
                    residu(i,m+m2,k)=-lambda2x/dx*(T(i-1,m+m2,k)+T(i+1,m+m2,k))...
                        -2*T(i,m+m2,k))-lambda2z/dx*(T(i,m+m2-1,k)-T(i,m+m2,k))...
                        -lambda2y/dx*(T(i,m+m2,k+1)+T(i,m+m2,k-1))-2*T(i,m+m2,k))-C1*(Tair-T(i,m+m2,k));
                    T(i,m+m2,k)=T(i,m+m2,k)-omega*residu(i,m+m2,k)/(C1+(2*lambda2x+lambda2z+2*lambda2y)/dx);
                elseif (((n1-i)^2+(p1-k)^2)*dx^2)^(1/2)<=wp(m)
                    residu(i,m,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,m,k)+T(i+1,m,k)-2*T(i,m,k))...
                        -lambda1z/dx*(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))-lambda1y/dx*(T(i,m,k+1)...
                            +T(i,m,k-1))-2*T(i,m,k))-C1*(Tair-T(i,m,k))-puissancetherm(m)*dx;
                    T(i,m,k)=T(i,m,k)-omega*residu(i,m,k)/(C1+(2*lambda1x+lambda1z+2*lambda1y)/dx);
                    puissancethermtotale=puissancethermtotale+puissancetherm(m)*dx^3;
                else
                    residuT(i,m,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,m,k)+T(i+1,m,k)-2*T(i,m,k))...
                        -lambda1z/dx*(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))-lambda1y/dx*(T(i,m,k+1)...
                            +T(i,m,k-1))-2*T(i,m,k))-C1*(Tair-T(i,m,k));
                    T(i,m,k)=T(i,m,k)-omega*residuT(i,m,k)/(C1+(2*lambda1x+lambda1z+2*lambda1y)/dx);

                    %residu=-lambda1/dx*(T(i-1,m,k)+T(i+1,m,k)+T(i,m-1,k)...
                    % +T(i,m,k+1)+T(i,m,k-1))-5*T(i,m,k))-C1*(Tair-T(i,m,k));
                    %T(i,m,k)=T(i,m,k)-omega*residu/(C1+5*lambda1/dx);
                end
            end
        end
        %T(i,1,k)=(1/(C1+5*lambda1/dx))*(C1*Tair+(lambda1/dx)*(T(i-1,1,k)...
        % +T(i+1,1,k)+T(i,1+1,k)+T(i,1,k+1)+T(i,1,k-1))); %paroi du cristal laser
        %T(i,m+m2,k)=(1/(C1+5*lambda2/dx))*(C1*Tair+(lambda2/dx)*(T(i-1,m+m2,k)...
        % +T(i+1,m+m2,k)+T(i,m+m2-1,k)+T(i,m+m2,k+1)+T(i,m+m2,k-1))); %paroi du cristal non dopé
    end
end

%calcul du profil de T sur les parois en contact avec le cuivre
for j=2:m-1 %attention : que dans cristal laser
    for k=2:p-1
        if floor((j+k+1+f)/2)==((j+k+1+f)/2)
            residu(1,j,k)=-lambda1x/dx*(T(1+1,j,k)-T(1,j,k))-lambda1z/dx...

```

```

*(T(1,j+1,k)+T(1,j-1,k)-2*T(1,j,k))-lambda1y/dx*(T(1,j,k+1)...
+T(1,j,k-1)-2*T(1,j,k))-C2*(Thetaext-T(1,j,k));
T(1,j,k)=T(1,j,k)-omega*residu(1,j,k)/(C2+(lambda1x+2*lambda1z+2*lambda1y)/dx);
end
if floor((j+k+n+f)/2)==((j+k+n+f)/2)
residu(n,j,k)=-lambda1x/dx*(T(n-1,j,k)-T(n,j,k))-lambda1z/dx...
*(T(n,j+1,k)+T(n,j-1,k)-2*T(n,j,k))-lambda1y/dx*(T(n,j,k+1)...
+T(n,j,k-1)-2*T(n,j,k))-C2*(Thetaext-T(n,j,k));
T(n,j,k)=T(n,j,k)-omega*residu(n,j,k)/(C2+(lambda1x+2*lambda1z+2*lambda1y)/dx);
%T(1,j,k)=(1/(C2+5*lambda1/dx))*(C2*Thetaext+(lambda1/dx)...
% *(T(1+1,j,k)+T(1,j+1,k)+T(1,j-1,k)+T(1,j,k+1)+T(1,j,k-1))); %paroi du cristal laser
%T(n,j,k)=(1/(C2+5*lambda1/dx))*(C2*Thetaext+(lambda1/dx)...
% *(T(n-1,j,k)+T(n,j+1,k)+T(n,j-1,k)+T(n,j,k+1)+T(n,j,k-1))); %paroi du cristal non dopé
end
end
end
for j=2:m-1 %attention : que dans cristal laser
for i=2:n-1
if floor((j+i+1+f)/2)==((i+j+1+f)/2)
residu(i,j,1)=-lambda1x/dx*(T(i+1,j,1)+T(i-1,j,1)-2*T(i,j,1))...
-lambda1z/dx*(T(i,j+1,1)+T(i,j-1,1)-2*T(i,j,1))...
-lambda1y/dx*(T(i,j,1+1)-T(i,j,1))-C2*(Thetaext-T(i,j,1));
T(i,j,1)=T(i,j,1)-omega*residu(i,j,1)/(C2+(2*lambda1x+2*lambda1z+lambda1y)/dx);
end
if floor((j+i+p+f)/2)==((i+j+p+f)/2)
residu(i,j,p)=-lambda1x/dx*(T(i+1,j,p)+T(i-1,j,p)-2*T(i,j,p))...
-lambda1z/dx*(T(i,j+1,p)+T(i,j-1,p)-2*T(i,j,p))...
-lambda1y/dx*(T(i,j,p-1)-T(i,j,p))-C2*(Thetaext-T(i,j,p));
T(i,j,p)=T(i,j,p)-omega*residu(i,j,p)/(C2+(2*lambda1x+2*lambda1z+lambda1y)/dx);
end
%T(i,j,1)=(1/(C2+5*lambda1/dx))*(C2*Thetaext+(lambda1/dx)...
% *(T(i+1,j,1)+T(i-1,j,1)+T(i,j+1,1)+T(i,j-1,1)+T(i,j,1+1))); %paroi du cristal laser
%T(n,j,k)=(1/(C2+5*lambda1/dx))*(C2*Thetaext+(lambda1/dx)...
% *(T(i+1,j,p)+T(i-1,j,p)+T(i,j+1,p)+T(i,j-1,p)+T(i,j,p-1))); %paroi du cristal non dopé
end
end
end
if M2>0
for j=m+1:m+m2-1 %attention : que dans cristal non dopé
for k=2:p-1
if floor((1+j+k+f)/2)==((1+j+k+f)/2)
residu(1,j,k)=-lambda2x/dx*(T(1+1,j,k)-T(1,j,k))-lambda2z/dx...
*(T(1,j+1,k)+T(1,j-1,k)-2*T(1,j,k))-lambda2y/dx*(T(1,j,k+1)...
+T(1,j,k-1)-2*T(1,j,k))-C2*(Thetaext-T(1,j,k));
T(1,j,k)=T(1,j,k)-omega*residu(1,j,k)/(C2+(lambda2x+2*lambda2z+2*lambda2y)/dx);
end
if floor((j+k+n+f)/2)==((j+k+n+f)/2)
residu(n,j,k)=-lambda2x/dx*(T(n-1,j,k)-T(n,j,k))-lambda2z/dx...
*(T(n,j+1,k)+T(n,j-1,k)-2*T(n,j,k))-lambda2y/dx*(T(n,j,k+1)...
+T(n,j,k-1)-2*T(n,j,k))-C2*(Thetaext-T(n,j,k));
T(n,j,k)=T(n,j,k)-omega*residu(n,j,k)/(C2+(lambda2x+2*lambda2z+2*lambda2y)/dx);
end
%T(1,j,k)=(1/(C2+5*lambda2/dx))*(C2*Thetaext+(lambda2/dx)...
% *(T(1+1,j,k)+T(1,j+1,k)+T(1,j-1,k)+T(1,j,k+1)+T(1,j,k-1))); %paroi du cristal laser
%T(n,j,k)=(1/(C2+5*lambda2/dx))*(C2*Thetaext+(lambda2/dx)...
% *(T(n-1,j,k)+T(n,j+1,k)+T(n,j-1,k)+T(n,j,k+1)+T(n,j,k-1))); %paroi du cristal non dopé
end
end
end
for j=m+1:m+m2-1 %attention : que dans cristal non dopé
for i=2:n-1
if floor((j+i+1+f)/2)==((i+j+1+f)/2)
residu(i,j,1)=-lambda2x/dx*(T(i+1,j,1)+T(i-1,j,1)-2*T(i,j,1))...
-lambda2z/dx*(T(i,j+1,1)+T(i,j-1,1)-2*T(i,j,1))...
-lambda2y/dx*(T(i,j,1+1)-T(i,j,1))-C2*(Thetaext-T(i,j,1));
T(i,j,1)=T(i,j,1)-omega*residu(i,j,1)/(C2+(2*lambda2x+2*lambda2z+lambda2y)/dx);
end
if floor((j+i+p+f)/2)==((i+j+p+f)/2)
residu(i,j,p)=-lambda2x/dx*(T(i+1,j,p)+T(i-1,j,p)-2*T(i,j,p))...

```

```

-lambda2z/dx*(T(i,j+1,p)+T(i,j-1,p))-2*T(i,j,p))...
-lambda2y/dx*(T(i,j,p-1)-T(i,j,p))-C2*(Thetaext-T(i,j,p));
T(i,j,p)=T(i,j,p)-omega*residu(i,j,p)/(C2+(2*lambda2x+2*lambda2z+lambda2y)/dx);
end
%T(i,j,1)=(1/(C2+5*lambda2/dx))*(C2*Thetaext+(lambda2/dx)...
% *(T(i+1,j,1)+T(i-1,j,1)+T(i,j+1,1)+T(i,j-1,1)+T(i,j,1+1))); %paroi du cristal laser
%T(n,j,k)=(1/(C2+5*lambda2/dx))*(C2*Thetaext+(lambda2/dx)...
% *(T(i+1,j,p)+T(i-1,j,p)+T(i,j+1,p)+T(i,j-1,p)+T(i,j,p-1))); %paroi du cristal non dopé
end
end
end
T(1,;,1)=(T(1,;,2)+T(2,;,1))/2;
T(1,;,p)=(T(1,;,p-1)+T(2,;,p))/2;
T(n,;,1)=(T(n,;,2)+T(n-1,;,1))/2;
T(n,;,p)=(T(n,;,p-1)+T(n-1,;,p))/2;
T(:,1,1)=(T(:,1,2)+T(:,2,1))/2; %les arretes sont des points particuliers et
T(:,1,p)=(T(:,1,p-1)+T(:,2,p))/2; %ils sont traités à part : je fais la moyenne
T(:,m+m2,1)=(T(:,m+m2,2)+T(:,m+m2-1,1))/2; %des deux points adjacents!!
T(:,m+m2,p)=(T(:,m+m2,p-1)+T(:,m+m2-1,p))/2;
T(1,1,;)=(T(1,2,;)+T(2,1,;))/2;
T(1,m+m2,;)=(T(1,m+m2-1,;)+T(2,m+m2,;))/2;
T(n,1,;)=(T(n,2,;)+T(n-1,1,;))/2;
T(n,m+m2,;)=(T(n,m+m2-1,;)+T(n-1,m+m2,;))/2;
if M2>0
T(1,m,;)=(T(1,m-1,;)+T(1,m+1,;))/2;
T(n,m,;)=(T(n,m-1,;)+T(n,m+1,;))/2;
T(:,m,1)=(T(:,m-1,1)+T(:,m+1,1))/2;
T(:,m,p)=(T(:,m-1,p)+T(:,m+1,p))/2;
end

%calcul du profil de T dans le cristal laser
for j=2:m-1
for i=2:n-1
for k=2:p-1
if floor((i+j+k+f)/2)==((i+j+k+f)/2)
if (((n1-i)^2+(p1-k)^2)*dx^2)^(1/2)<=wp(j)
residu(i,j,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,j,k)+T(i+1,j,k))-2*T(i,j,k))...
-lambda1z/dx*(T(i,j-1,k)+T(i,j+1,k))-2*T(i,j,k))...
-lambda1y/dx*(T(i,j,k+1)+T(i,j,k-1))-2*T(i,j,k))-puissancetherm(j)*dx;
T(i,j,k)=T(i,j,k)-omega*residu(i,j,k)/(2*(lambda1x+lambda1z+lambda1y)/dx);
puissancethermtotale=puissancethermtotale+puissancetherm(j)*dx^3;
%T(i,j,k)=(1/6)*(T(i-1,j,k)+T(i+1,j,k)+T(i,j-1,k)+T(i,j+1,k)+T(i,j,k+1)+T(i,j,k-1))...
% +dx/6*(puissancetherm(j)*dx)/lambda1;
else
residu(i,j,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,j,k)+T(i+1,j,k))-2*T(i,j,k))...
-lambda1z/dx*(T(i,j-1,k)+T(i,j+1,k))-2*T(i,j,k))...
-lambda1y/dx*(T(i,j,k+1)+T(i,j,k-1))-2*T(i,j,k));
T(i,j,k)=T(i,j,k)-omega*residu(i,j,k)/(2*(lambda1x+lambda1z+lambda1y)/dx);
%T(i,j,k)=(1/6)*(T(i-1,j,k)+T(i+1,j,k)+T(i,j-1,k)+T(i,j+1,k)+T(i,j,k+1)+T(i,j,k-1));
end
end
end
end
end

if M2>0
%calcul du profil de T à l'interface des cristaux
for i=2:n-1
for k=2:p-1
if floor((i+m+k+f)/2)==((i+m+k+f)/2)
if (((n1-i)^2+(p1-k)^2)*dx^2)^(1/2)<=wp(m)
residu(i,m,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,m,k)+T(i+1,m,k))-2*T(i,m,k))...
-lambda1y/dx*(T(i,m,k+1)+T(i,m,k-1))-2*T(i,m,k))...
-lambda1z/dx*(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))-lambda2z/dx*(T(i,m+1,k))...
-T(i,m,k))-puissancetherm(m)*dx;
T(i,m,k)=T(i,m,k)-omega*residu(i,m,k)/((2*lambda1x+2*lambda1y+lambda1z+lambda2z)/dx);

```

```

    puissancethermtotale=puissancethermtotale+puissancetherm(m)*dx^3;
else
    residu(i,m,k)=-lambda1x/dx*(T(i-1,m,k)+T(i+1,m,k)-2*T(i,m,k))...
        -lambda1y/dx*(T(i,m,k+1)+T(i,m,k-1)-2*T(i,m,k))...
        -lambda1z/dx*(T(i,m-1,k)-T(i,m,k))-lambda2z/dx*(T(i,m+1,k)-T(i,m,k));
    T(i,m,k)=T(i,m,k)-omega*residu(i,m,k)/((2*lambda1x+2*lambda1y+lambda1z+lambda2z)/dx);
end
%residu=-lambda1*(T(i-1,m,k)+T(i+1,m,k)+T(i,m,k+1)+T(i,m,k-1))...
% +T(i,m-1,k)-5*T(i,m,k))-lambda2*(T(i,m+1,k)-T(i,m,k));
%T(i,m,k)=T(i,m,k)-omega*residu/(5*lambda1+lambda2);
end
end
end

%calcul du profil de T dans le cristal non dopé
for i=2:n-1
    for j=m+1:m+m2-1
        for k=2:p-1
            if floor((i+j+k+f)/2)==((i+j+k+f)/2)
                residu(i,j,k)=-lambda2x/dx*(T(i-1,j,k)+T(i+1,j,k))...
                    -2*T(i,j,k))-lambda2z/dx*(T(i,j-1,k)+T(i,j+1,k)-2*T(i,j,k))...
                    -lambda2y/dx*(T(i,j,k+1)+T(i,j,k-1)-2*T(i,j,k));
                T(i,j,k)=T(i,j,k)-omega*residu(i,j,k)/((2*lambda2x+2*lambda2y+2*lambda2z)/dx);
                %T(i,j,k)=(1/6)*(T(i-1,j,k)+T(i+1,j,k)+T(i,j-1,k)+T(i,j+1,k)+T(i,j,k+1)+T(i,j,k-1));
            end
        end
    end
end
end
divergence(ftotal+f)=max(max(max(abs(T-T1))));
Temperature(ftotal+f)=max(max(max(T)));
residumax(ftotal+f)=max(max(max(abs(residu))));

%calcul du flux thermique total à travers la surface des cristaux
total=0;
for j=1:m+m2
    for k=1:p
        total=total+T(1,j,k)+T(n,j,k); %somme des températures à travers les carrés élémentaires des faces
    end
end
for j=1:m+m2
    for i=1:n
        total=total+T(i,j,1)+T(i,j,p); %somme des températures à travers les carrés élémentaires des faces
    end
end
flux(ftotal+f)=C2*dx^2*(total-Thetaext*(2*p*(m+m2)+2*n*(m+m2)));
total=0;
for i=1:n
    for k=1:p
        total=total+T(i,1,k)+T(i,m+m2,k); %somme des températures à travers les carrés élémentaires des faces
    end
end
flux(ftotal+f)=flux(ftotal+f)+C1*dx^2*(total-Tair*2*n*p); %calcul du flux total dissipé
if floor(f/2)==f/2
    differenceflux(ftotal+f)=puissancethermtotale-flux(ftotal+f); %différence de flux entre le flux produit
    differenceflux(ftotal+f-1)=differenceflux(ftotal+f); %par la pompe et le flux dissipé par le cristal
    puissancethermtotale=0;
end
% %vérification des points abhéments
% for i=1:n
%     for j=1:m+m2
%         for k=1:p
%             if abs(residu(i,j,k))==residumax(ftotal+f)
%                 fprintf('i= %f ; j= %f ; k= %f ; residumax = %f\n',i,j,k,residumax(ftotal+f))
%             end
%         end
%     end
end

```

```

% end
%conditions pour arreter les itérations
if ((floor(f/2)==f/2 & f>2 & (abs(differenceflux(ftotal+f)-differenceflux(ftotal+f-2))<eps)) | f>=fin-1)
    figure(5);
    plot(differenceflux)
    ylabel('différence de flux (W)')
    xlabel('Nb d itérations')
    figure(3);
    semilogy(divergence)
    ylabel('différence température entre deux itérations successives (°C)')
    xlabel('Nb d itérations')
    figure(4);
    plot(Temperature)
    ylabel('Température maximale (°C)')
    xlabel('Nb d itérations')
    figure(8);
    semilogy(residumax)
    ylabel('résidu max')
    xlabel('Nb d itérations')
    if (floor(f/2)==f/2 & f>2 & (abs(differenceflux(ftotal+f)-differenceflux(ftotal+f-2))<eps))
        abs(differenceflux(ftotal+f)-differenceflux(ftotal+f-2))
        fprintf('Limite de convergence atteinte\n')
        break;
    else
        entree=input('Nb d itérations en plus ? (mettre 0 pour arreter) : ');
        %entree=0;
        fin=fin+entree;
    end
end
end

if f==1
    omega=1/(1-0.5*jacob^2);
else
    omega=1/(1-0.25*jacob^2*omega);
end
T1=T;
f=f+1;
end
convergence(ite)=differenceflux(ftotal+f-2);
ftotal=ftotal+f;

fprintf('La puissance de pompe restante après le passage dans le cristal est %f W\n',puissance(1))

%toc

```

6.2. Mode d'emploi

☞ Remplir toutes les données au début du fichier « temperature »

Les valeurs saisies sont en unités du système international.

Si on ne veut pas de matériaux composites, il faut indiquer M2=0.

☞ Lancer le programme en appelant « temperature » dans la fenêtre de contrôle de Matlab.

Le programme est prévu pour ne faire qu'un petit nombre d'itération au début dans le but de se rendre compte du temps de calcul. Ensuite, le programme demande : *Nb d'itérations en plus ?* Vous pouvez mettre le nombre que vous voulez.

A la fin de chaque série d'itérations, le programme affiche un certain nombre de fenêtres graphiques pour contrôler la convergence :

- La différence maximale de température entre deux itérations successives ;
- La température maximale ;
- La différence de flux, c'est-à-dire la chaleur totale dissipée par les faces soustraite à la chaleur totale produite sur le trajet du faisceau laser ;
- Le résidu maximal de la méthode SOR.

Vous pouvez ainsi juger de la pertinence du résultat final et donc arrêter le programme ou continuer les itérations. Si vous jugez que la convergence est atteinte, mettez 0 au nombre d'itérations demandé.

Le programme vous donne la puissance de pompe résiduelle après la traversé du cristal et il vous demande si vous voulez continuer ou pas. Si vous mettez 1 le programme s'arrête et affiche les résultats. Si vous mettez 0, le programme recommence les itérations mais avec un maillage plus serré.

☞ Les résultats

Lorsque vous jugez que la convergence est satisfaisante et que vous arrêtez les itérations, le programme affiche plusieurs fenêtres graphiques :

- Le profil de température dans le demi volume du cristal ;
- Le profil de température du plan médian. Ce plan contient la température maximale de l'échantillon.

Annexe Références

- 1 D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition, CRC Press (1997)
- 2 R. A. Swalin, Thermodynamics of solids, J. Willey and sons ed., 1972
- 3 W. F. Krupke, J. Opt. Soc. Am. **3**, 102 (1986)
- 4 J. H. Van Vleck, Phys. Rev., **57**, 426 (1940)
- 5 A. Kiel, Phys. Rev., **126**, 1392 (1963)
- 6 B. Di Bartolo, Optical Interactions in solids, (John Wiley and sons, New York, 1968) 356
- 7 D. E. McCumber, M. D. Sturge, J. Appl. Phys., **34**, 1682 (1963)
- 8 B. Hendersen, G. F. Imbush, Optical Spectroscopy of inorganic solids, (Oxford University press, oxford, 1989)
- 9 W. M. Yen, W. C. Scott, A. L. Schawlow, Phys. Rev., **136**, A271 (1964)
- 10 T. Kushida, M. Kikuchi, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 1333 (1967)
- 11 A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse, Phys. Rev. B, **55**, 173 (1997)
- 12 A. Ellens, Electron-phonon coupling of lanthanide ions in solids, Debye Institute Utrecht University (1996)
- 13 J. Block, D. A. Shirley, Phys. Rev., **143**, 278 (1966)
- 14 F. Auzel, « On the maximum splitting of the ($^2F_{7/2}$) ground state in Yb^{3+} -doped solid state laser materials », J. Lumin., **93**, 129-135 (2001)
- 15 F. Auzel, « A relationship for crystal field strength along the lanthanide series ; application to the prediction of the ($^2F_{7/2}$) Yb^{3+} maximum splitting », Opt. Mater., **19**, 89-94 (2002)
- 16 E. Antic-Fidancev, « What kind of information is possible to obtain from ^{2S+1}L terms of $4f^N$ configurations ? », Physics of laser crystals, 126, 75-91 (2002)
- 17 P. H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev, D. Vivien, J. Phys. Cond. Matter., 13 5427-5447 (2001)
- 18 O. Svelto, Principles of lasers, 4th edition", *Plenum Press* (1998)
- 19 C. Ngô et H. Ngô, Physique quantique introduction, *Editions Masson* (1995)
- 20 W. Koehnner, Solid-state laser engineering, *Springer Verlag* (1988)
- 21 B.F. Aull et H.P. Jenssen, « Vibronic interactions in Nd : YAG resulting in non reciprocity of absorption and stimulated emission cross sections », *IEEE Journal of Quantum Electronics* QE-**18**(5), 925 (1982)

Résumé :

« Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de forte puissance »

Les lasers solides dopés terres rares ont certains avantages : ils sont compacts, possèdent un fort rendement et leur faisceau est de bonne qualité. Le principal problème limitant la puissance est la production de chaleur inhérente au processus laser. Cette thèse comporte un premier volet consacré à l'étude de nouveaux matériaux à forte résistance à la puissance de pompage : $GdVO_4:Yb$ et $CaGdAlO_4:Yb$ en particulier. Des émissions laser quasi-athermiques et des impulsions ultra-brèves ont été obtenues dans ce dernier. Dans un second volet, une nouvelle méthode d'assemblage par voie sol-gel a été étudiée pour créer des sources composites permettant une dissipation efficace de la chaleur. Avec cette technique, les homo-assemblages (matériaux de même nature chimique) présentent les mêmes capacités de résistance que ceux obtenus par la méthode de soudage par diffusion. Les hétéro-assemblages (deux matériaux différents) sont difficiles à obtenir par diffusion mais, avec une interface issue du procédé sol-gel, ils ont résisté jusqu'à 200°C et 15 W de pompage. Les pertes lasers à l'interface sont négligeables et la température dans le matériau est abaissée de près de 40%.

Abstract:

« Ytterbium doped single crystals and bonded materials for high power lasers »

Rare earth doped solid state lasers have several advantages: they are compact, they have a high efficiency and their beam quality is good. The main problem to reach high power is the heat production occurring during laser process. The first part of this thesis reports the study of new high pumping power resistance materials: $Yb:GdVO_4$ and $Yb:CaGdAlO_4$ for instance. In the latter laser host, quasi athermal laser emissions and ultra-short pulses have been obtained. In a second part of the thesis, a new sol-gel bonding technique was studied to realize composite sources with efficient heat dissipation. Using this technique, composites of two identical materials showed the same resistance capacities than those obtained by the diffusion bonding method. Using sol-gel interlayer, composites of two different materials are possible: they are resistant up to 200°C and 15 W of input power. The laser losses at the interface are insignificant and the temperature inside the material decreased of about 40%.