



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

chimie inorganique
(Ecole doctorale 397)

Présentée par

M. LYBERIS Andréas

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Étude du frittage et des propriétés spectroscopiques de
céramiques transparentes de CaF_2 : Yb pour lasers de puissance**

soutenue le 5 décembre 2011

devant le jury composé de :

M. Marc EICHHORN	Rapporteur
M. Alain TRESSAUD	Rapporteur
M. Pascal RICHET	Examineur
M. Philippe ADAM	Examineur
Mme. Amina BENSALAH LEDOUX	Examineur
M. Patrick GREDIN	Examineur
M. Michel MORTIER	Directeur de thèse

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'étude du frittage ainsi que l'étude des propriétés spectroscopiques et lasers de céramiques transparentes de fluorure de calcium dopé par des ions ytterbium pour une application comme matériau amplificateur pour les lasers de puissance.

Dans le premier chapitre, nous présentons les avantages des céramiques transparentes sur les verres et les monocristaux tant du point de vue des propriétés thermiques et mécaniques que du point de vue du procédé d'élaboration. Dans une deuxième partie, nous décrivons le protocole expérimental d'élaboration de céramiques transparentes de fluorure de calcium dopé par les ions ytterbium ainsi que des améliorations possibles afin de diminuer les pertes optiques. L'étude de l'origine des pertes optiques par microscopie électronique a mis en évidence la présence de défauts au niveau des joints de grains. Dans le troisième chapitre, nous étudions les propriétés spectroscopiques à 20 K des ions ytterbium dans nos céramiques et analysons des images issues de la microscopie électronique pour mettre en évidence la présence d'ions ytterbium sous forme de clusters, espèces responsables de la fluorescence. Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés spectroscopiques des céramiques transparentes à 77 K, température d'utilisation envisagée, et à la démonstration de l'effet laser dans nos céramiques.

Mots clefs : céramique transparente, CaF_2 , ytterbium, laser, frittage, clusters

Abstract

This PhD is dedicated to the synthesis and the study of laser and spectroscopic properties of ytterbium doped calcium fluoride transparent ceramics. These ceramics will be used as solid state laser amplifier.

First the advantages of transparent ceramics over glasses and single crystals are presented. Indeed, ceramics present high thermal conductivity, low synthesis temperature and large scale possibilities. Then we describe the process developed to obtain ytterbium doped calcium fluoride transparent ceramics and the impact of different process adjustments to decrease optical losses. The origin of the residual losses has been studied using transmission electron microscopy and showed defects present at grain boundaries. A spectroscopic study at 20 K has been conducted in order to show that ytterbium ions form clusters in our fluoride ceramics which are the luminescent centers. These clusters have also been evidenced by analyzing HAADF-STEM images. In the last part, the spectroscopic properties at 77 K, possible work temperature, and the laser demonstration have been studied.

Keywords: transparent ceramic, CaF_2 , ytterbium, laser, sintering, clusters