



**HAL**  
open science

# Matériaux laser dopés terres rares impulsionnels dans la gamme spectrale 1 um et 1.5 um: efforts sur la montée en puissance et en cadence

Anael Jaffres

► **To cite this version:**

Anael Jaffres. Matériaux laser dopés terres rares impulsionnels dans la gamme spectrale 1 um et 1.5 um: efforts sur la montée en puissance et en cadence. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT: . pastel-00973878

**HAL Id: pastel-00973878**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00973878>**

Submitted on 4 Apr 2014

**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.

# **Matériaux laser dopés terres rares impulsionnels dans la gamme spectrale 1 $\mu\text{m}$ et 1,5 $\mu\text{m}$ : efforts sur la montée en puissance et en cadence**

**Anaël Jaffrès**

**Directeur de thèse: Bruno Viana  
Co-Directeur de thèse: Gérard Aka  
Encadrant: Pascal Loiseau**

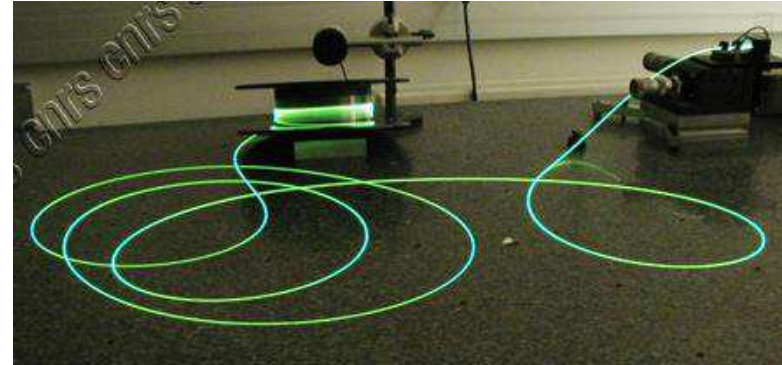
**Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris  
(LCMCP)**

**20 décembre 2013**

- Une grande diversité d'applications laser: médecine, industrie (soudure, découpe), défense, télécommunications...



Cible du LaserMégaJoule  
(énergie, défense,  
recherche)

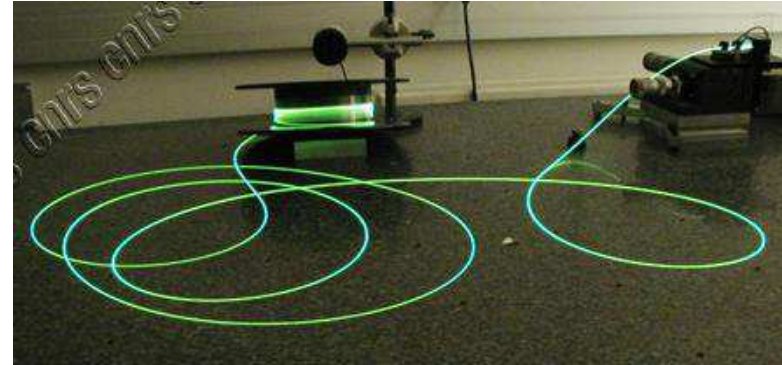


Amplificateur à fibre dopée Erbium  
(télécommunications)

- Une grande diversité d'applications laser: médecine, industrie (soudure, découpe), défense, télécommunications...



Cible du LaserMégaJoule  
(énergie, défense,  
recherche)



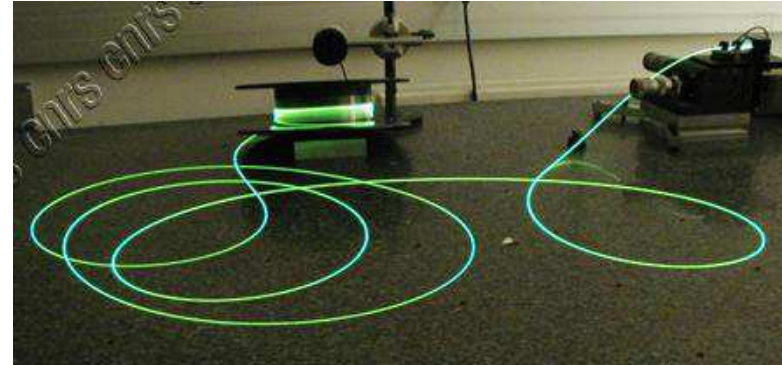
Amplificateur à fibre dopée Erbium  
(télécommunications)

- Des longueurs d'onde laser requises variées: de l'IR à l'UV...
- Des milieux à gain divers: lasers à gaz, diodes lasers à semi-conducteurs, matériaux (verres ou monocristaux) dopés aux ions de transition ou de terres rares...

- Une grande diversité d'applications laser: médecine, industrie (soudure, découpe), défense, télécommunications...



Cible du LaserMégaJoule  
(énergie, défense,  
recherche)



Amplificateur à fibre dopée Erbium  
(télécommunications)

- Des longueurs d'onde laser requises variées: de l'IR à l'UV...
- Des milieux à gain divers: lasers à gaz, diodes lasers à semi-conducteurs, matériaux (verres ou monocristaux) dopés aux ions de transition ou de terres rares...
- **Montée en puissance et en cadence: choix des monocristaux dopés terres rares et pompés par diodes laser**
- **Deux gammes spectrales étudiées: 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$**

# Plan

## 1. Monocristaux dopés $\text{Yb}^{3+}$ pour application laser émettant à 1 $\mu\text{m}$

- Intérêt du composé  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO)
- Centres diffusants: voies de caractérisation et d'élimination
- Centres colorés: voies de caractérisation et d'élimination

## 2. Monocristaux dopés $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ pour application laser émettant à 1,5 $\mu\text{m}$

- Critères de choix des matériaux
- Croissance cristalline
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

## Conclusion

# Plan

## 1. Monocristaux dopés $\text{Yb}^{3+}$ pour application laser émettant à 1 $\mu\text{m}$

- Intérêt du composé  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO)
- Centres diffusants: voies de caractérisation et d'élimination
- Centres colorés: voies de caractérisation et d'élimination

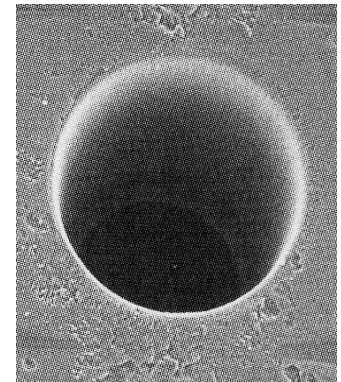
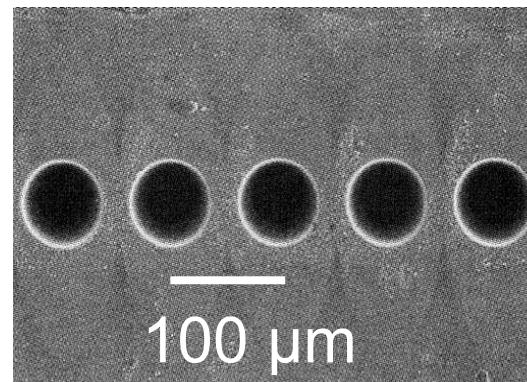
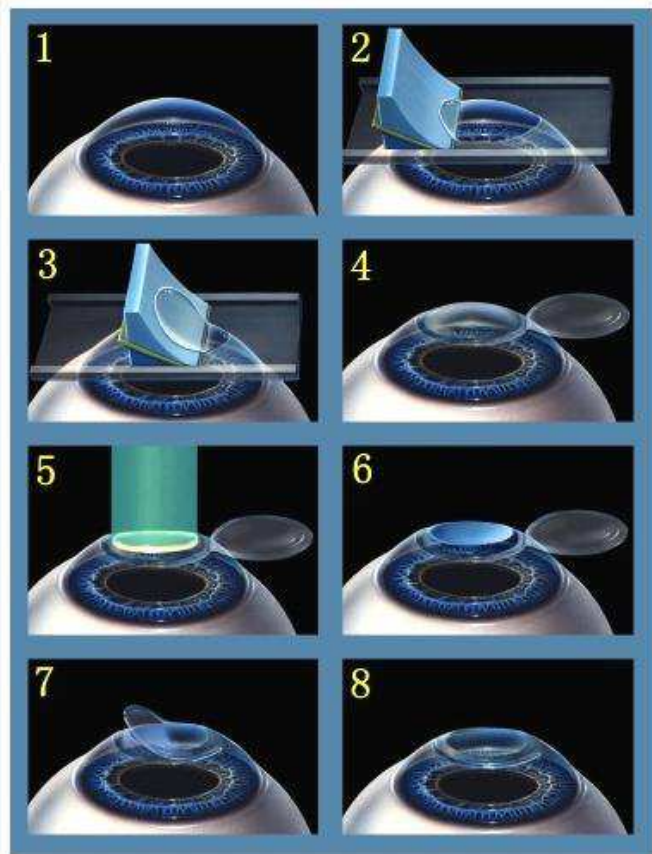
## 2. Monocristaux dopés $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ pour application laser émettant à 1,5 $\mu\text{m}$

- Critères de choix des matériaux
- Croissance cristalline
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

## Conclusion



- Génération d'impulsions laser ultra-brèves (<100 fs) de forte puissance moyenne
- Applications: chirurgie de l'œil, industrie (découpe, perçage), recherche...





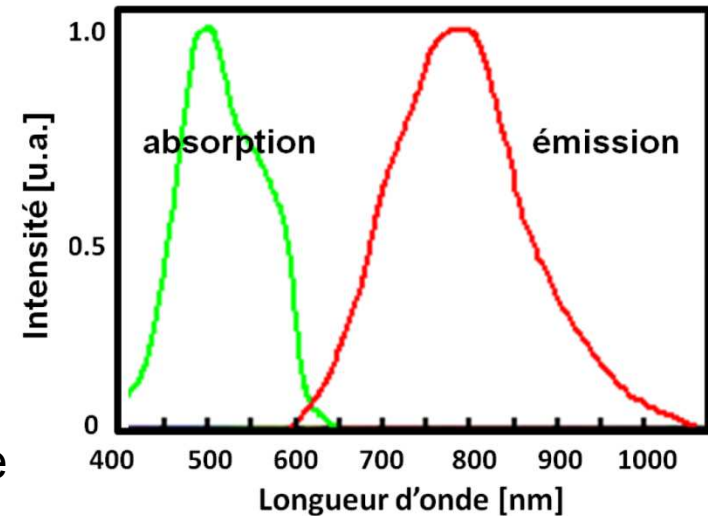
- Génération d'impulsions laser ultra-brèves (<100 fs) de forte puissance moyenne
- Applications: chirurgie de l'œil, industrie (découpe, perçage), recherche...

- Matériau de référence: Ti:Sa

😊 Spectre d'émission large, impulsion de durée 5 fs

😊 Conductivité thermique élevée:  $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

☹ Limite liée au système de pompage  
YVO<sub>4</sub>:Nd pompé par diode et doublé en fréquence  
Efficacité et compacité limitées



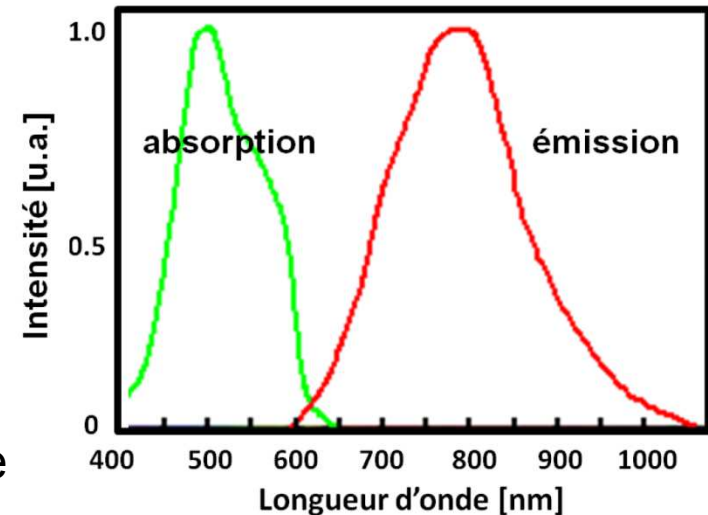
- Génération d'impulsions laser ultra-brèves (<100 fs) de forte puissance moyenne
- Applications: chirurgie de l'œil, industrie (découpe, perçage), recherche...

- Matériau de référence: Ti:Sa

😊 Spectre d'émission large, impulsion de durée 5 fs

😊 Conductivité thermique élevée:  $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

☹ Limite liée au système de pompage  
YVO<sub>4</sub>:Nd pompé par diode et doublé en fréquence  
Efficacité et compacité limitées

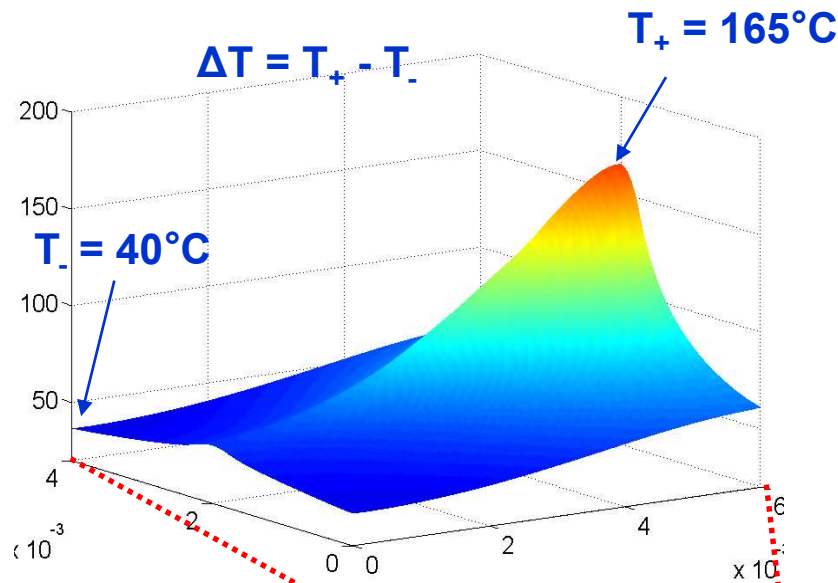


👉 Développement de matériaux dopés pompés par diodes commerciales

Diodes émettant à 800 nm 👉 Matériau dopé Nd<sup>3+</sup>

Diodes émettant à 980 nm 👉 Matériau dopé Yb<sup>3+</sup>

- Limitation principale: gestion des problèmes thermiques au sein du cristal



☹️ Lentille thermique

☹️ Fracture

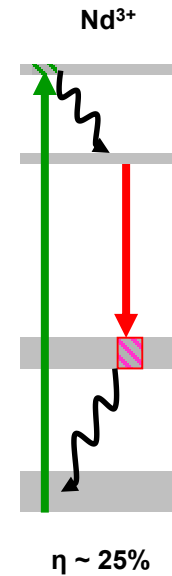
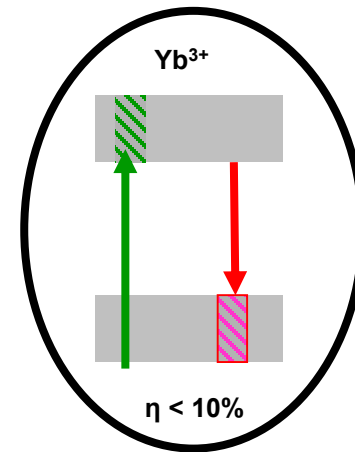
Pompage par diode  
(16 W à 808 nm)

Cristal  
( $\text{YVO}_4:0,5\%\text{Nd}$ )

☞ Choix de l'ion dopant: **Yb<sup>3+</sup>** vs Nd<sup>3+</sup>

Défaut quantique  $\eta = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$

Structure énergétique Yb<sup>3+</sup>: 2 multiplets  
Couplage électron-phonon Yb<sup>3+</sup> plus fort

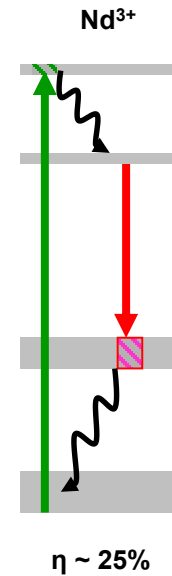
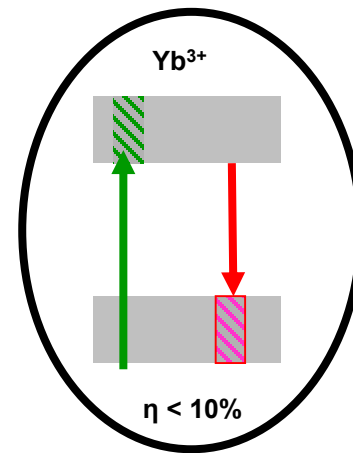


☞ Choix de l'ion dopant: **Yb<sup>3+</sup>** vs Nd<sup>3+</sup>

Défaut quantique  $\eta = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$

Structure énergétique Yb<sup>3+</sup>: 2 multiplets  
Couplage électron-phonon Yb<sup>3+</sup> plus fort

☞ Matrice laser: bonnes propriétés thermomécaniques

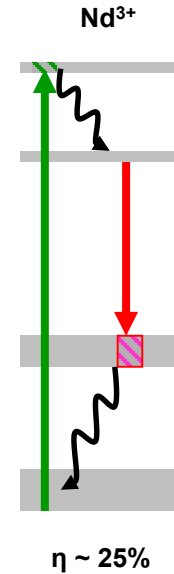
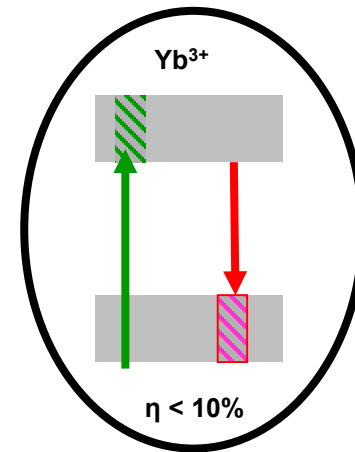




☞ Choix de l'ion dopant: **Yb<sup>3+</sup>** vs Nd<sup>3+</sup>

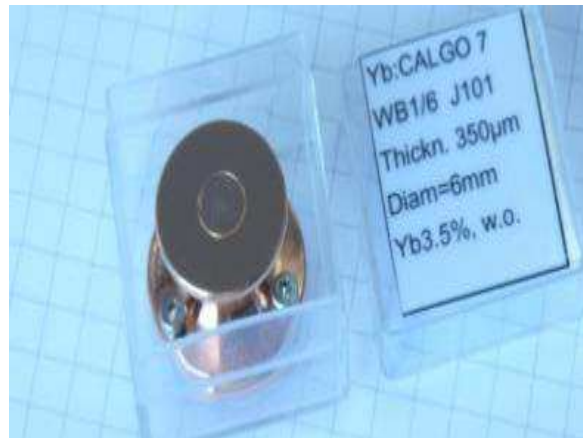
Défaut quantique  $\eta = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$

Structure énergétique Yb<sup>3+</sup>: 2 multiplets  
Couplage électron-phonon Yb<sup>3+</sup> plus fort

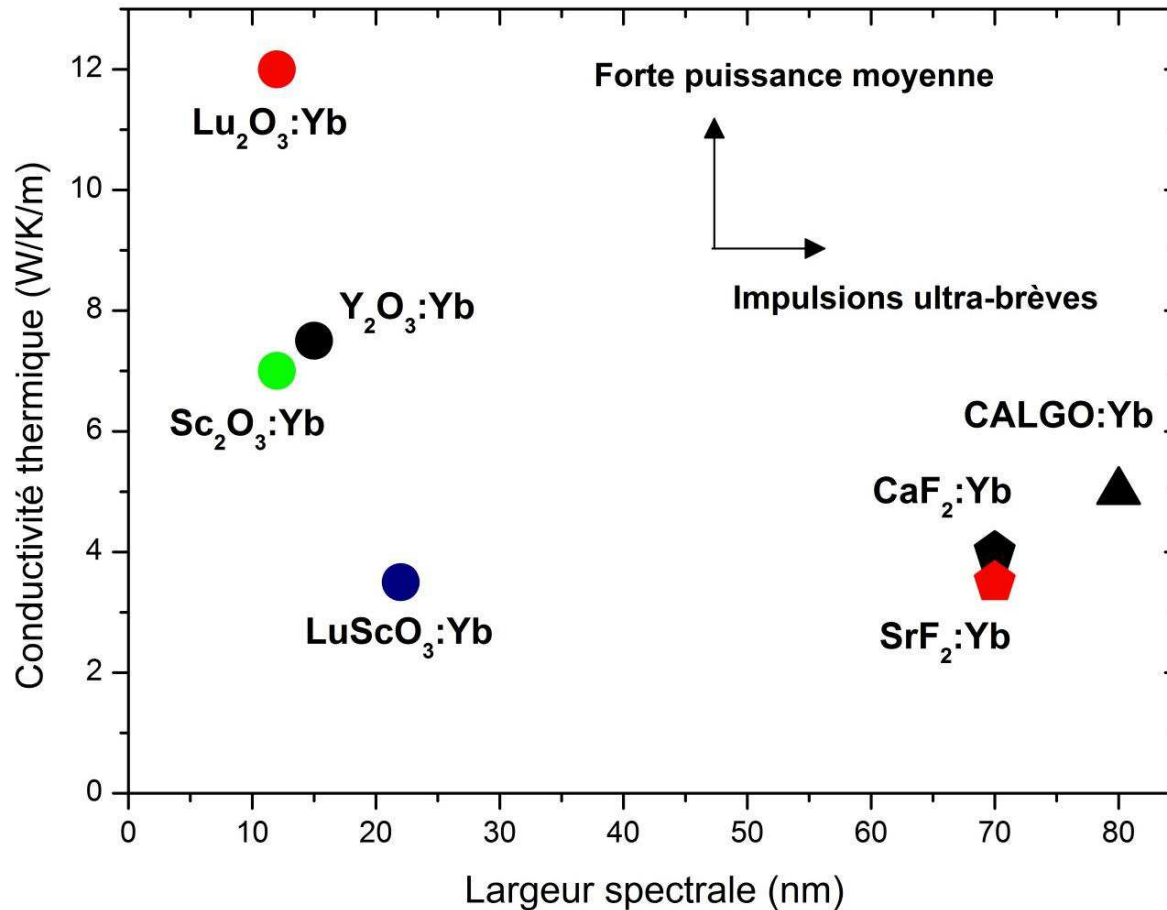


☞ Matrice laser: bonnes propriétés thermomécaniques

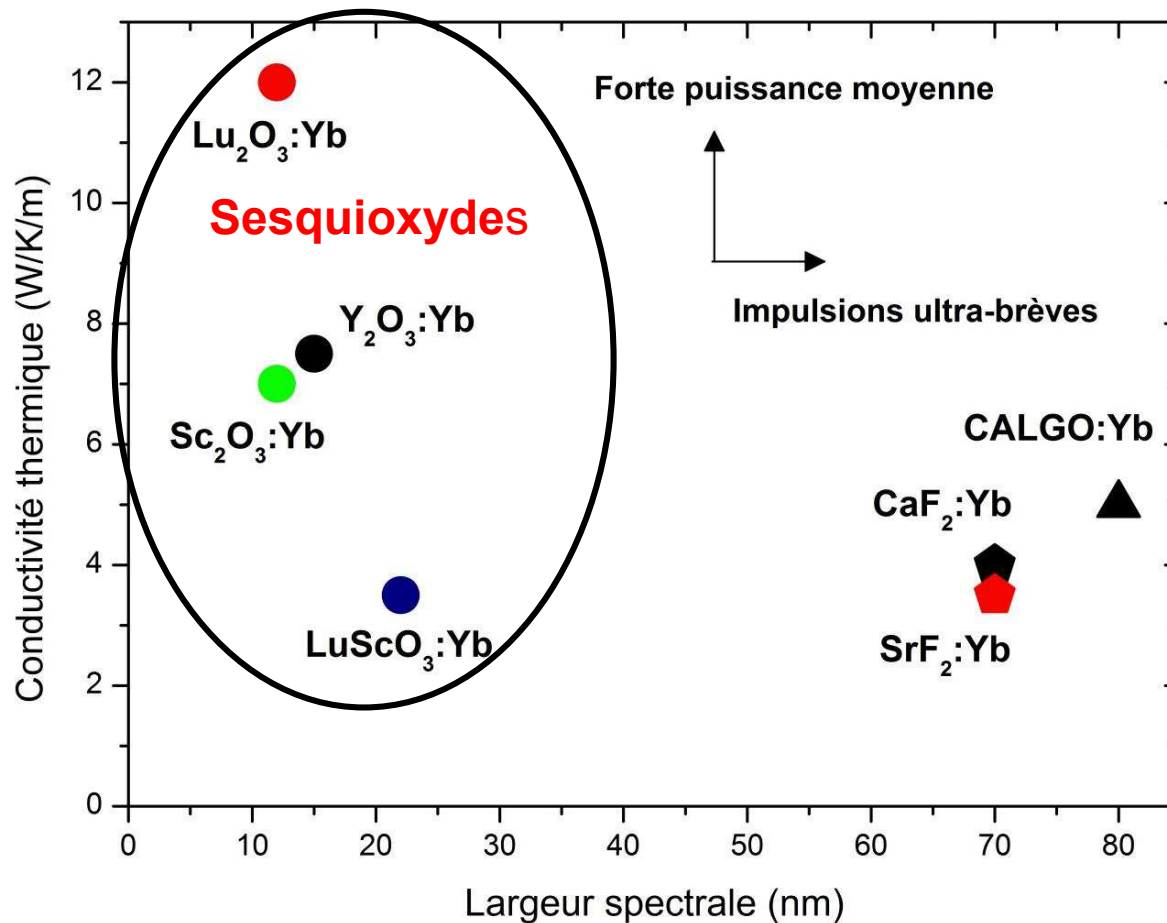
☞ Configuration du cristal laser: disques minces, fibres cristallines, composites...



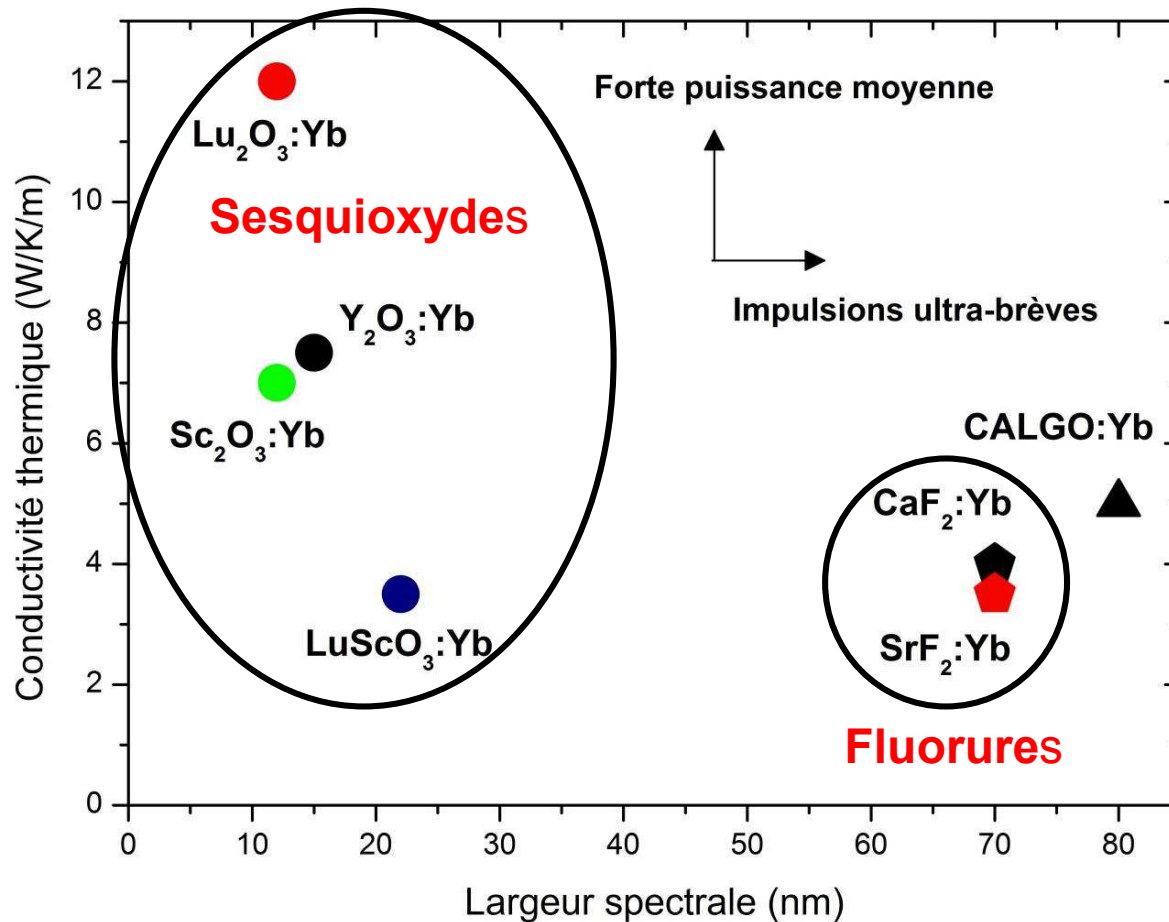
- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission



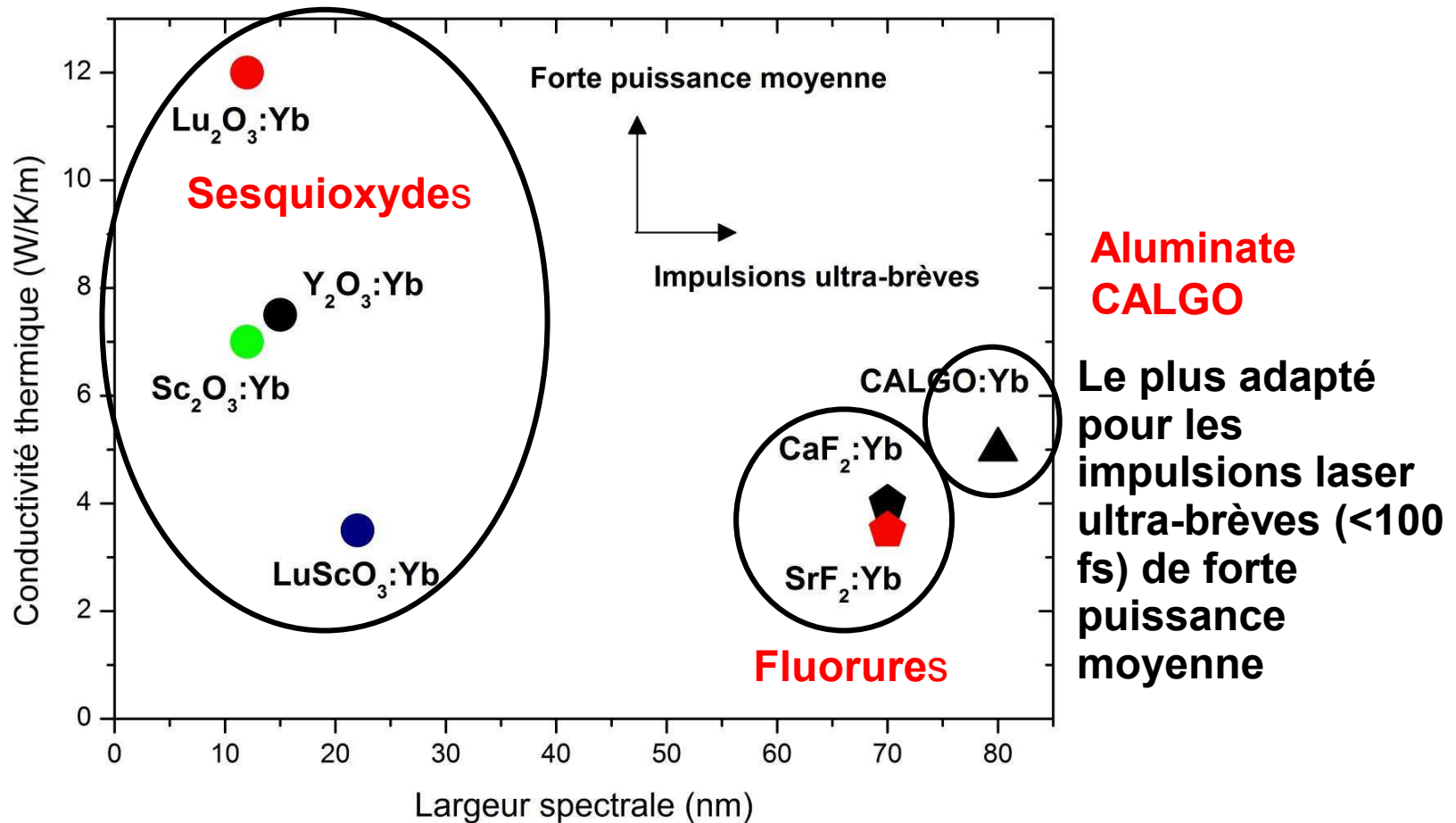
- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission



- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission

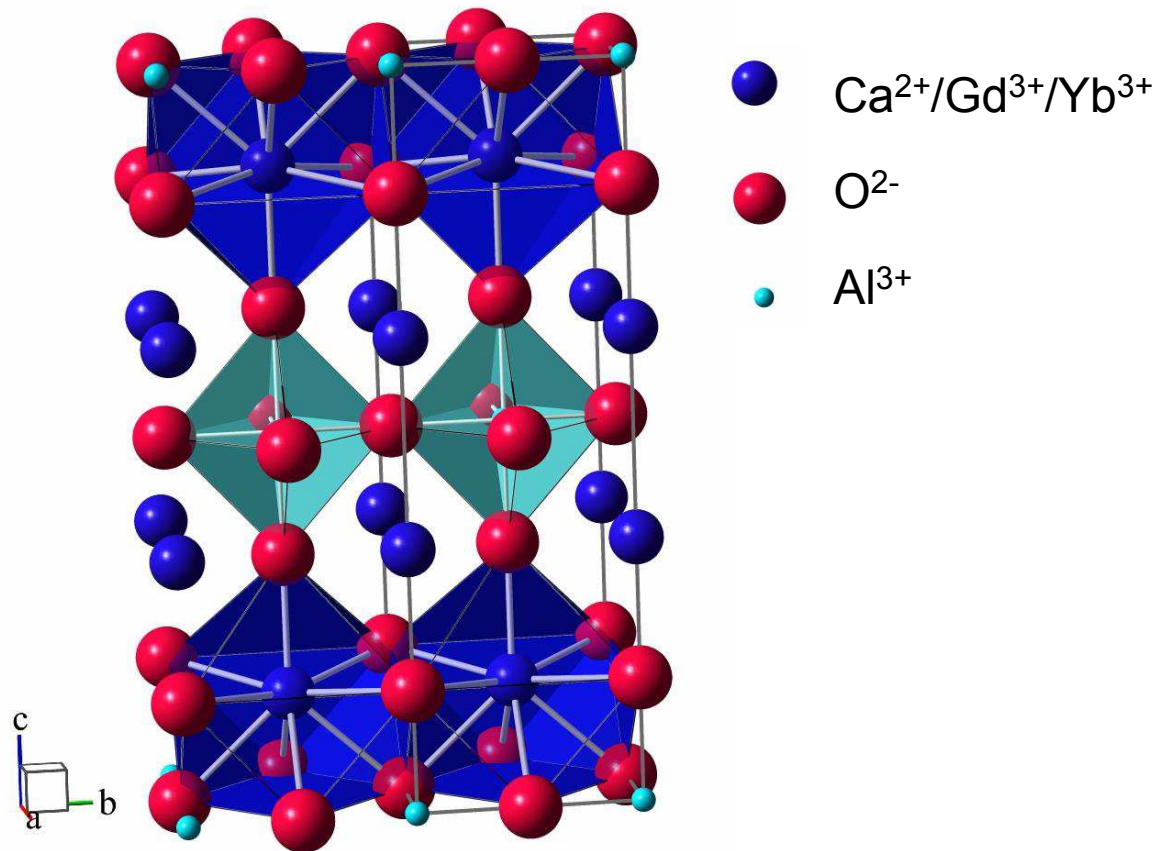


- Choix de la matrice pour laser de puissance et ultra-bref: compromis entre conductivité thermique élevée et large spectre d'émission





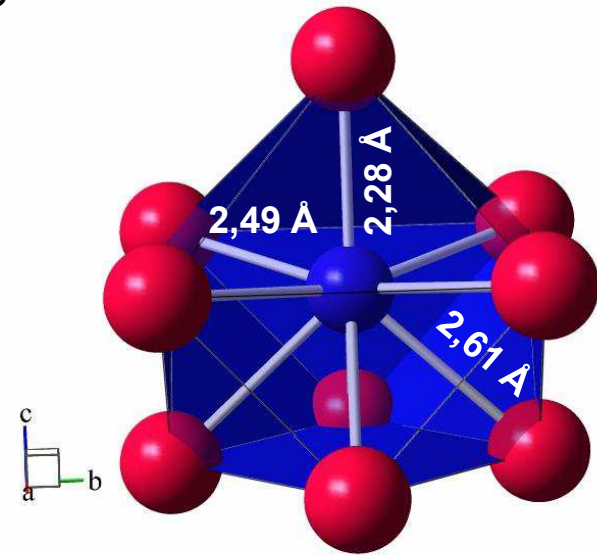
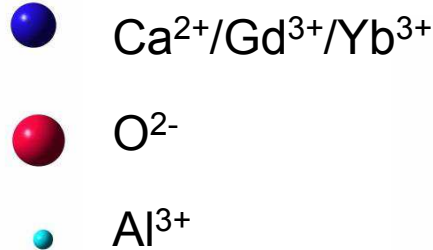
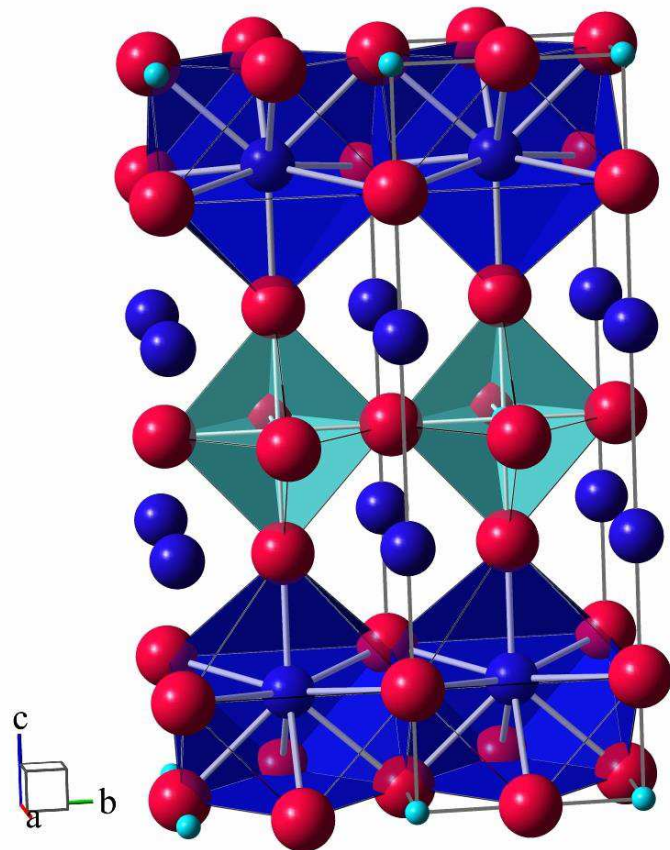
- Matériau désordonné: un seul site cristallographique partagé par  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$



$I4/mmm$ , cristal uniaxe

Fusion congruente à  $T_f=1860^\circ\text{C}$

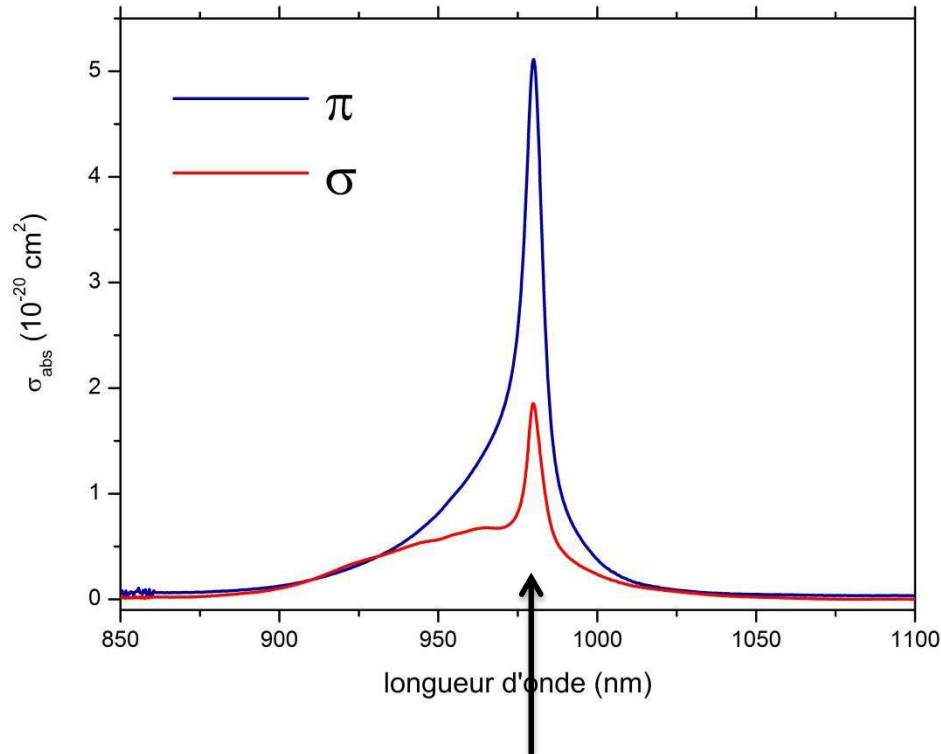
- Matériau désordonné: un seul site cristallographique partagé par  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$



$14/mmm$ , cristal uniaxe  
Fusion congruente à  $T_f=1860^\circ\text{C}$

- ☞ Existence de 2 familles de sites d'émissions complémentaires
- ☞ Large spectre d'émission (FWHM=80 nm)

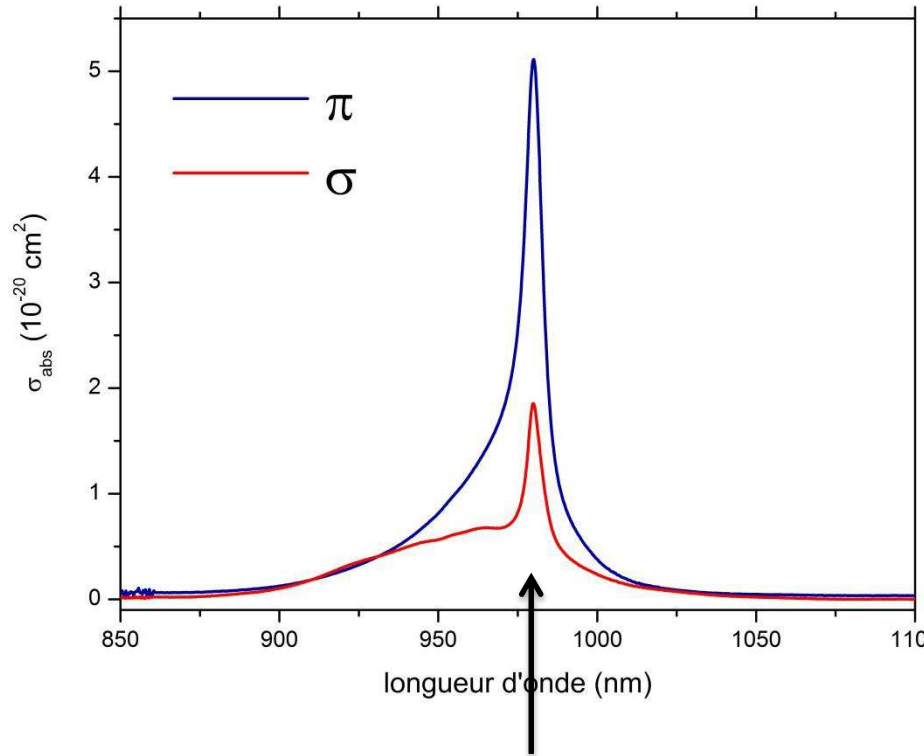
- Sections efficaces d'absorption de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$



$$\sigma_{\text{abs}} = 5.10^{-20} \text{ cm}^2 (\pi)$$

Pompage par diode à 980 nm

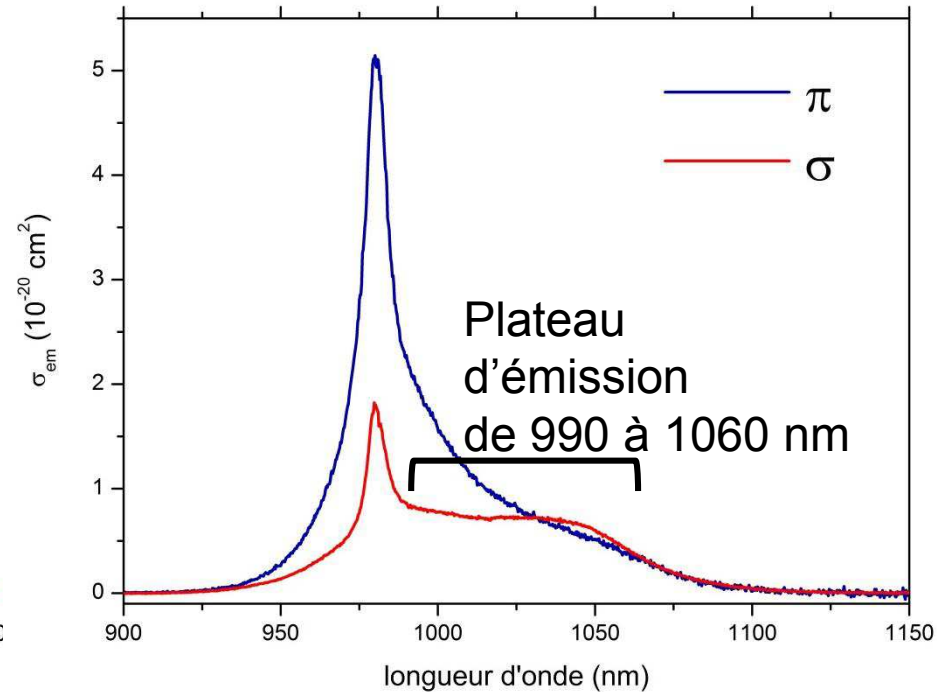
- Sections efficaces d'absorption de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$



$$\sigma_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 (\pi)$$

Pompage par diode à 980 nm

- Sections efficaces d'émission



Emission large et plate ( $\sigma$ )

Impulsions laser fs

- Résultats laser très prometteurs

## **Fortes puissances (continu)**

- LCF (2012) (disque mince)

**152 W/36% efficacité**

- ILP Hambourg (2013) (massif)

**30 W/57% efficacité**



- Résultats laser très prometteurs

### Fortes puissances (continu)

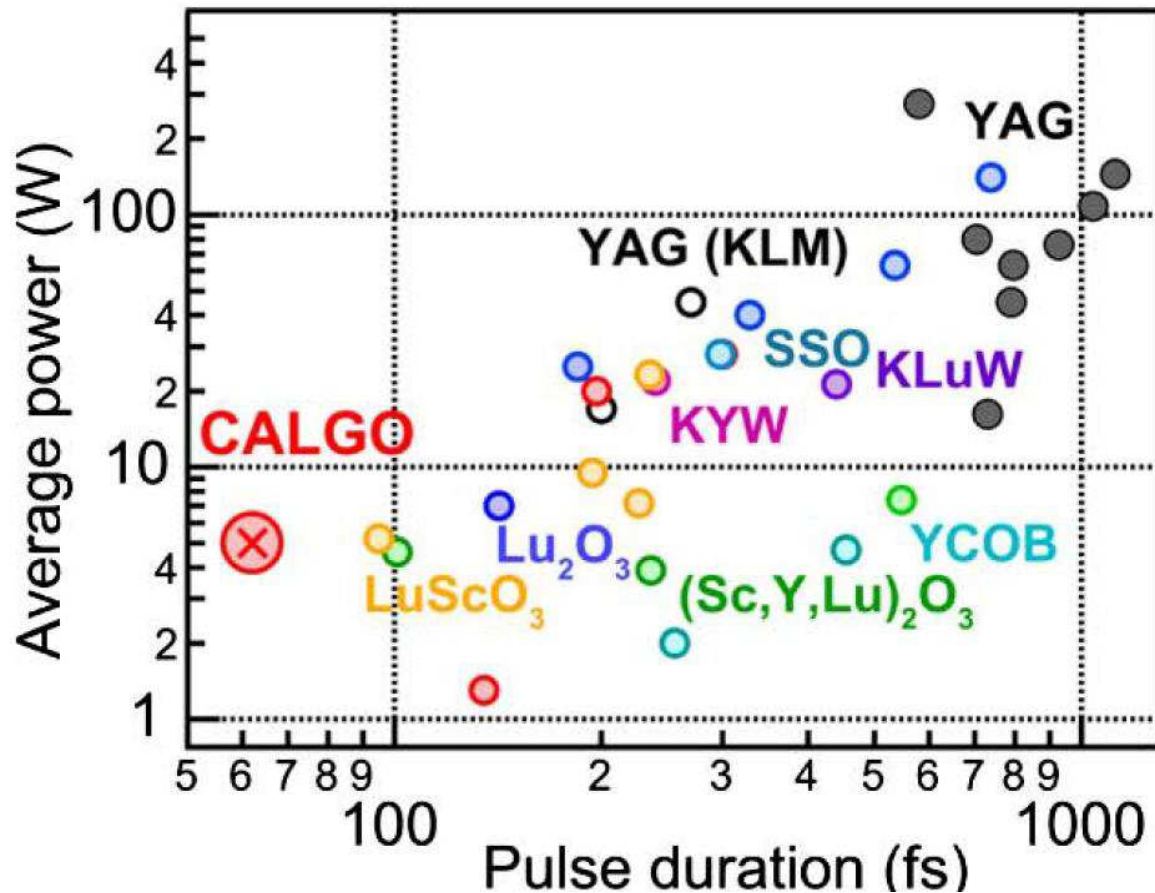
- LCF (2012) (disque mince)

**152 W/36% efficacité**

- ILP Hambourg (2013) (massif)

**30 W/57% efficacité**

### Impulsions brèves



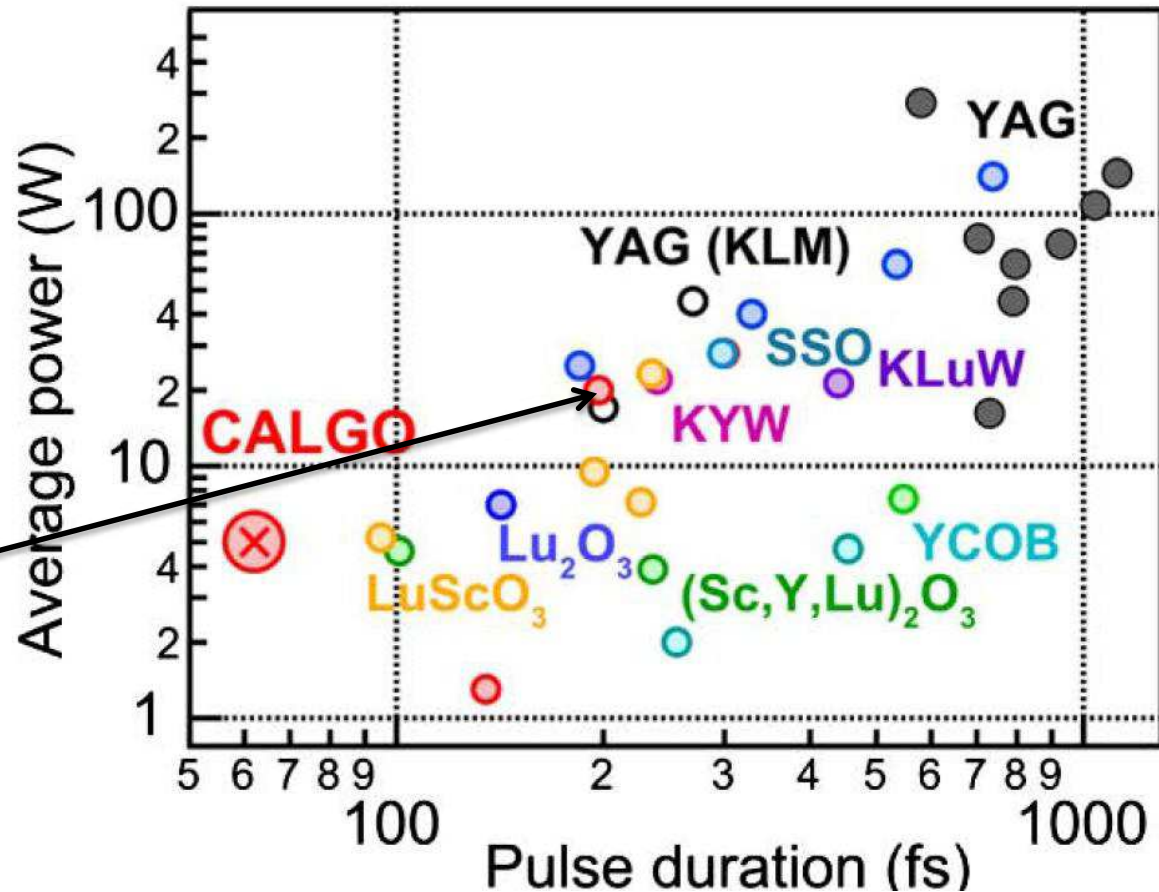
- Résultats laser très prometteurs

### Fortes puissances (continu)

- LCF (2012) (disque mince)  
**152 W/36% efficacité**
- ILP Hambourg (2013) (massif)  
**30 W/57% efficacité**

### Impulsions brèves

- LCF (2012) (disque mince)  
**20 W/197 fs/23 MHz**



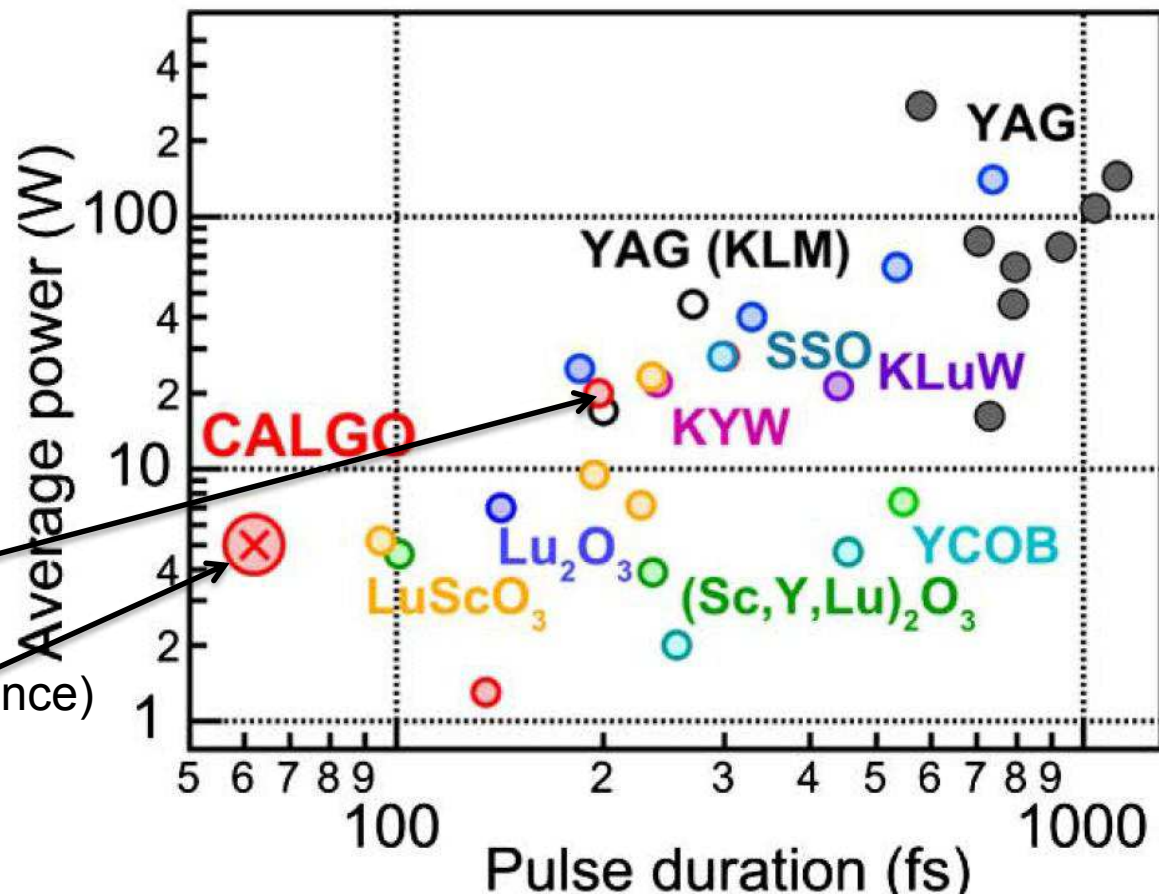
- Résultats laser très prometteurs

## Fortes puissances (continu)

- LCF (2012) (disque mince)  
**152 W/36% efficacité**
- ILP Hambourg (2013) (massif)  
**30 W/57% efficacité**

## Impulsions brèves

- LCF (2012) (disque mince)  
**20 W/197 fs/23 MHz**
- ETH Zurich (2013) (disque mince)  
**5,1 W/62 fs/65 MHz**



- Matériau en voie de pré-industrialisation (FEE)



- Utilisé dans les lasers commerciaux Montfort Laser

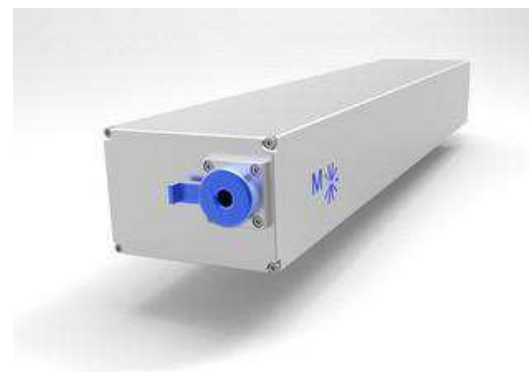
### M-FEMTO Sub-100fs 3W

3W/<100 fs/75 MHz

$M^2 < 1,2$

520 x 100 x 100 mm<sup>3</sup>

Applications: spectroscopie ultrarapide,  
chirurgie, micro-usinage...



- Matériau en voie de pré-industrialisation (FEE)



- Utilisé dans les lasers commerciaux Montfort Laser

M-FEMTO Sub-100fs 3W

3W/<100 fs/75 MHz

$M^2 < 1,2$

520 x 100 x 100 mm<sup>3</sup>

Applications: spectroscopie ultrarapide,  
chirurgie, micro-usinage...



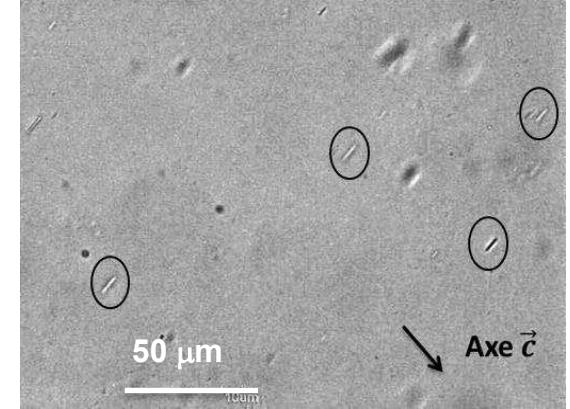
- Limite principale de ce matériau: qualité cristalline variable

☹ Centres diffusants (rendements laser perfectibles)

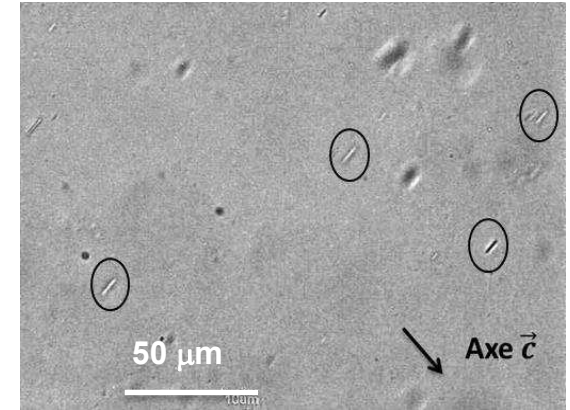
☹ Centres colorés (échauffement du matériau)



- Centres diffusants visibles par microscopie optique
- Géométrie et orientation identiques dans tous les cristaux
- Taille typique: 10  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  Phénomènes de diffusion importants, pentes d'efficacité laser limitées à 40-50%
- Pertes maximales estimées à 5%/mm

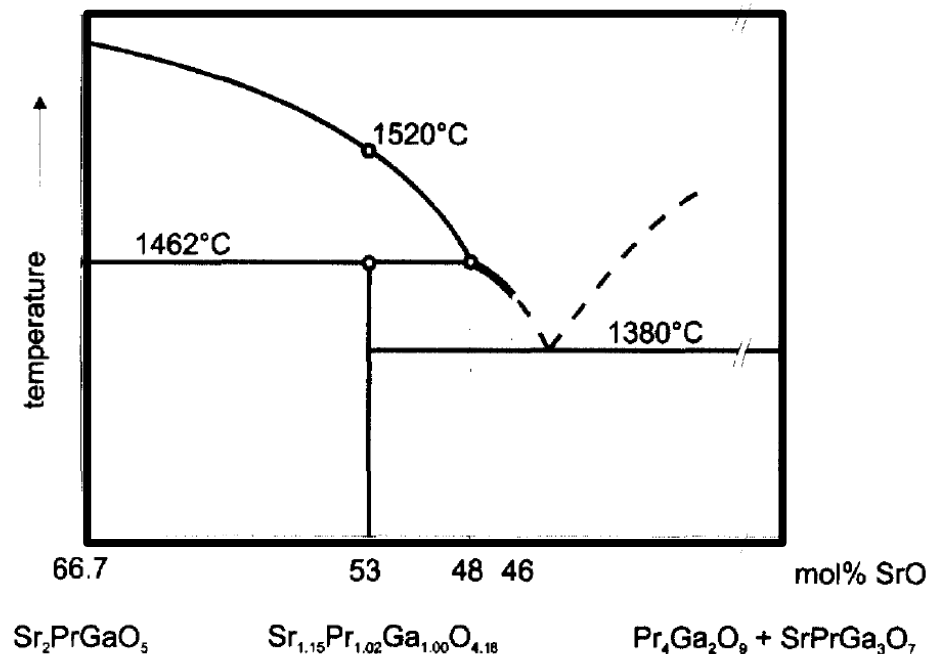


- Centres diffusants visibles par microscopie optique
- Géométrie et orientation identiques dans tous les cristaux
- Taille typique: 10  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  Phénomènes de diffusion importants, pentes d'efficacité laser limitées à 40-50%
- Pertes maximales estimées à 5%/mm
  - Tentatives de caractérisations infructueuses
    - ✗ DRX
    - ✗ ATD
    - ✗ MEB
    - ✗ FIB-MEB
  - $\rightarrow$  Soit phases secondaires, soit bulles



## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$



## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ☞ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ☞ Excès de  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**

## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès de  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**

Chimie de la Matière Condensée de Paris  
CM  
CP  
Germe  $\perp$  c  
30 tpm

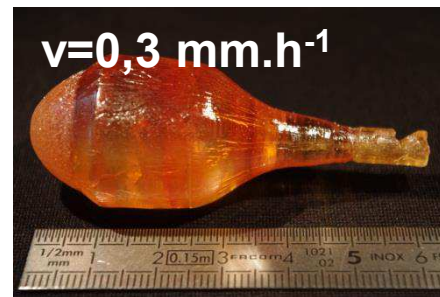


## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès de  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**



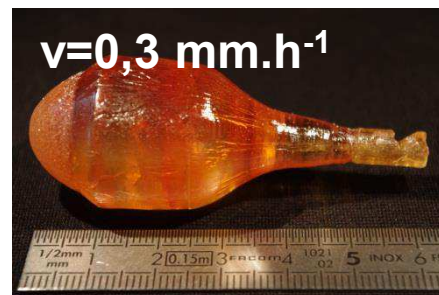
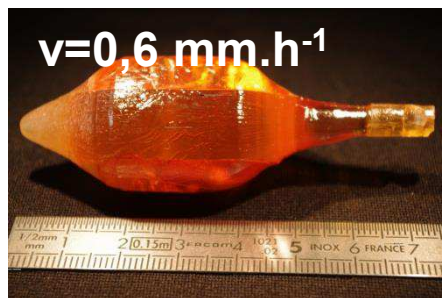
Germe  $\perp$  c  
30 tpm



## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès de  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**

Germe  $\perp$  c  
30 tpm



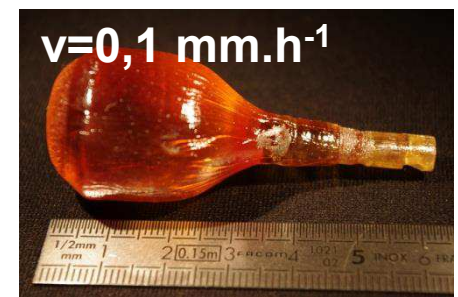
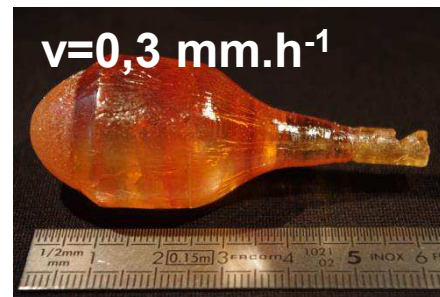


## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès de  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (1%): **5 cristaux de CALGO:5%Yb**



Germe  $\perp c$   
30 tpm



Germe  $// a$   
12 tpm

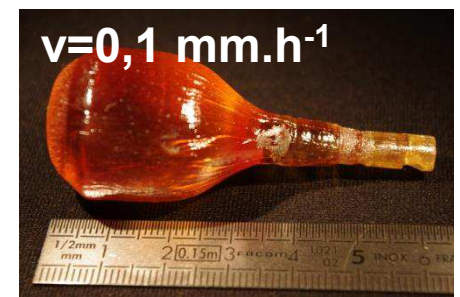
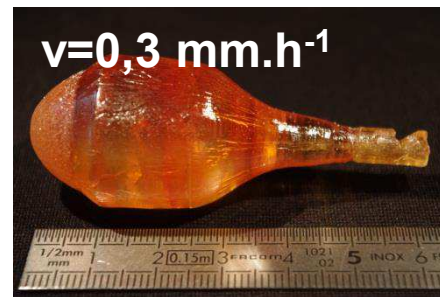


## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès de  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (1%): 5 cristaux de **CALGO:5%Yb**



Germe  $\perp c$   
30 tpm



Germe // a  
12 tpm



☹️ **Pas d'effet notable sur les centres diffusants**

## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès d'un constituant ( $\text{Ca}^{2+}$ ) pour 'améliorer' la qualité cristalline pour les composés  $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{CaYAlO}_4$

## Voie d'élimination des centres diffusants n°1: Partir d'un mélange non-stœchiométrique

- ➔ Fusion non-congruente, mélange non-stœchiométrique enrichie en  $\text{RE}^{3+}$  pour les composés  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrPrGaO}_4$
- ➔ Excès d'un constituant ( $\text{Ca}^{2+}$ ) pour 'améliorer' la qualité cristalline pour les composés  $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{CaYAlO}_4$
- ➔ **Excès de  $\text{Ca}^{2+}$  (5%, 10%): 2 cristaux**



☹ **Pas d'effet notable sur les centres diffusants**

## Voie d'élimination des centres diffusants n°2: Solution solide $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$

- Substitution  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  qui stabilise la structure en évitant sa décomposition (dans le cas de  $\text{CaLaAlO}_4$ )

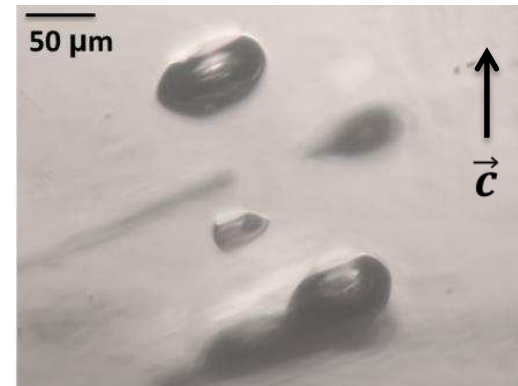
## Voie d'élimination des centres diffusants n°2: Solution solide $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$

- Substitution  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  qui stabilise la structure en évitant sa décomposition (dans le cas de  $\text{CaLaAlO}_4$ )
- ☞ Solution solide  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  possible jusqu'à 50% (par réaction à l'état solide)



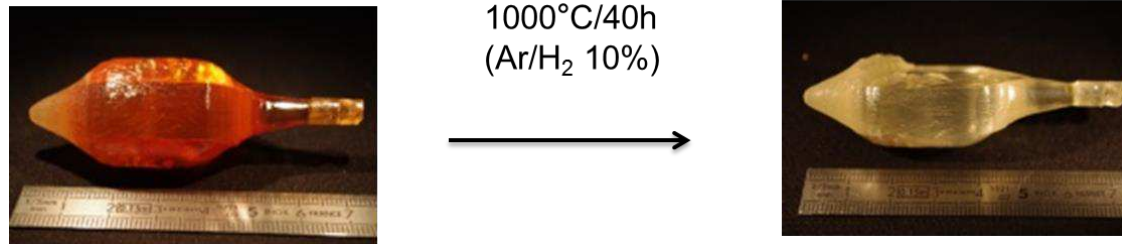
## Voie d'élimination des centres diffusants n°2: Solution solide $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$

- Substitution  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  qui stabilise la structure en évitant sa décomposition (dans le cas de  $\text{CaLaAlO}_4$ )
- ☞ Solution solide  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  possible jusqu'à 50% (par réaction à l'état solide)
- ☞ Cristal de CALGOS:5%Yb: Solution solide  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  (75%-25%)
- 😊 Suppression des défauts typiques du CALGO
- ☹️ Mais apparition d'autres types de défauts (bulles)...

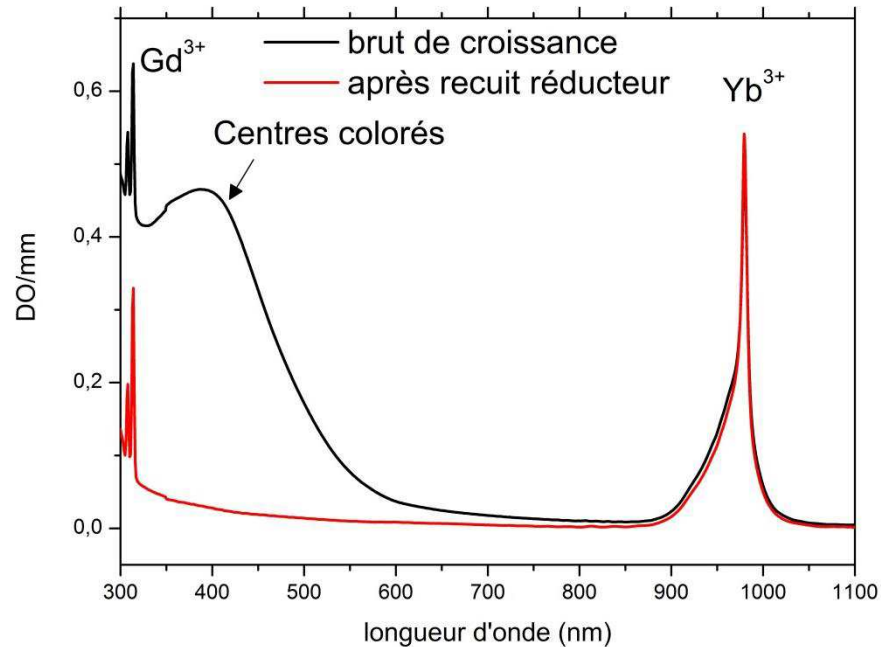




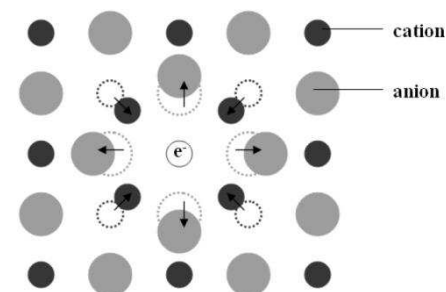
- Présence de centres colorés dans le cristal brut de croissance



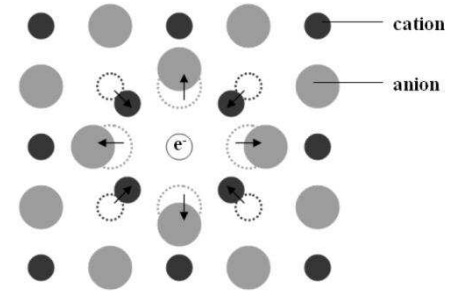
- Caractérisation optique: bande d'absorption large à 390 nm



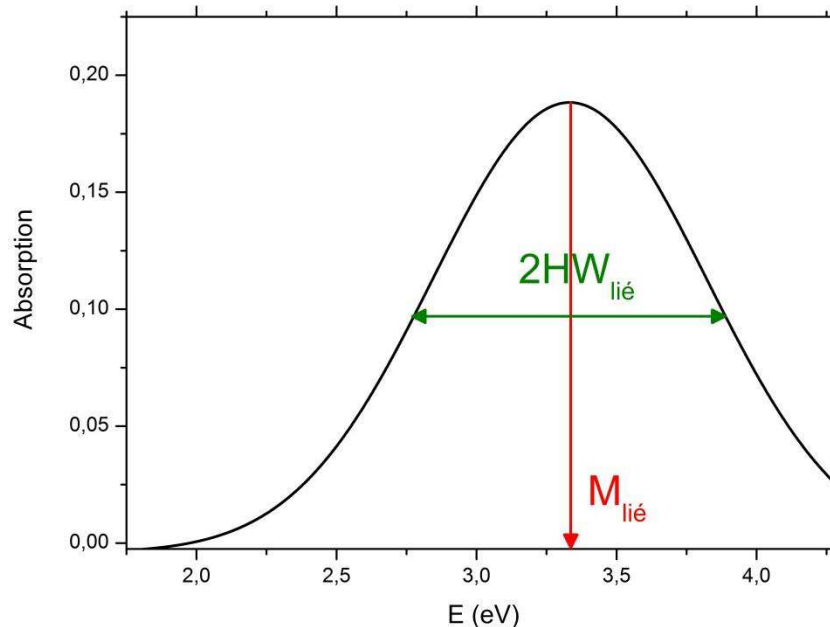
- Nature des centres colorés: polarons  $\text{O}^-$  ( $\text{O}^{2-} + \text{h}^\bullet$ ) ?
- Polaron=Charge (électron ou trou) + Polarisation induite
- ☞ Petit polaron, grand polaron
- ☞ Polaron libre, polaron lié



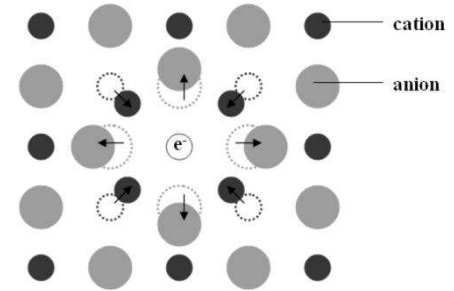
- Nature des centres colorés: polarons  $O^-$  ( $O^{2-} + h^\bullet$ ) ?
- Polaron=Charge (électron ou trou) + Polarisation induite
- ☞ Petit polaron, grand polaron
- ☞ Polaron libre, polaron lié
- Signature optique théorique du petit polaron lié:



$$\frac{HW_{lié}^2}{M_{lié}} < 0,14 \text{ eV}$$

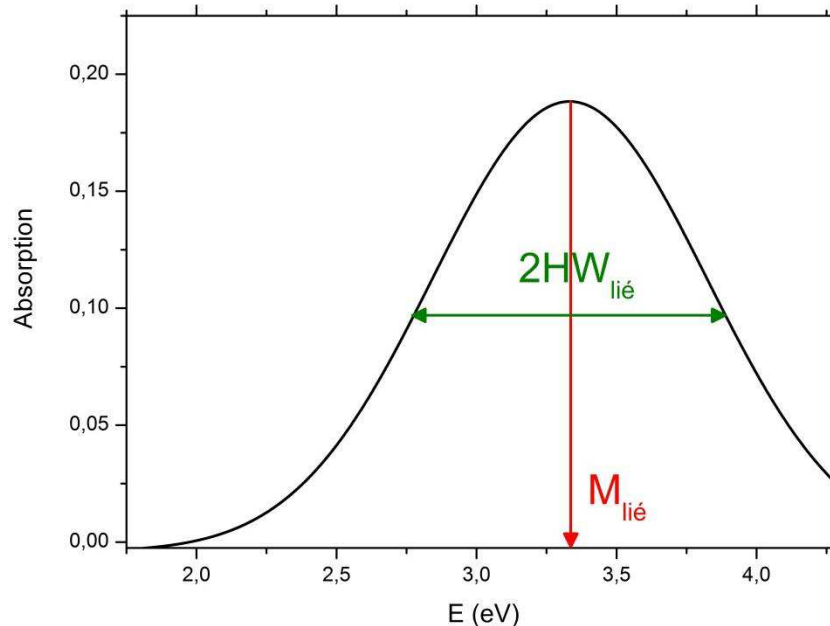


- Nature des centres colorés: polarons  $O^-$  ( $O^{2-} + h^\bullet$ ) ?
- Polaron=Charge (électron ou trou) + Polarisation induite
- ☞ Petit polaron, grand polaron
- ☞ Polaron libre, polaron lié
- Signature optique théorique du petit polaron lié:



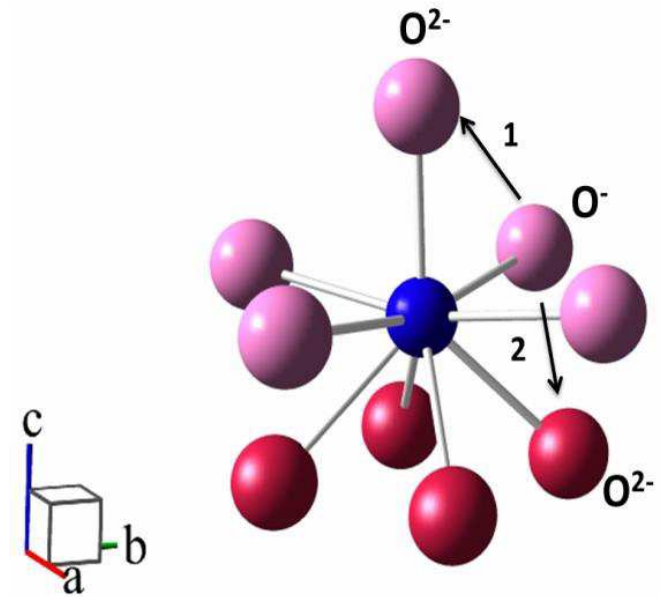
$$\frac{HW_{lié}^2}{M_{lié}} < 0,14 \text{ eV}$$

- Dans le cas du CALGO

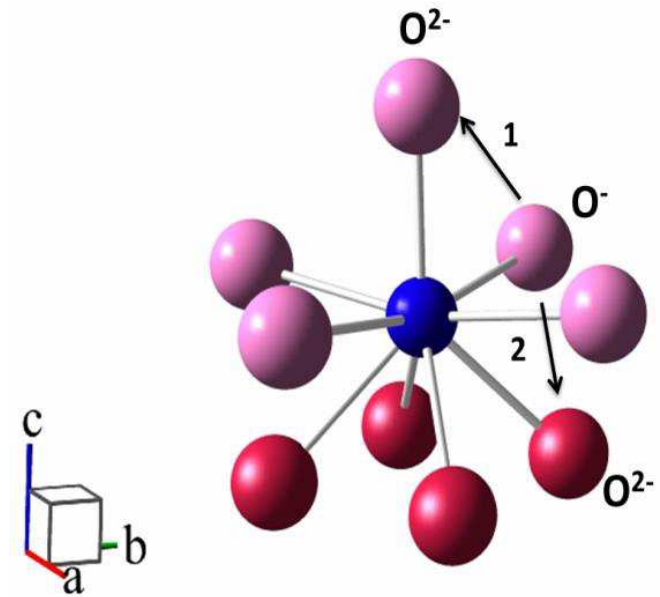


M (eV)	HW (eV)	(HW) <sup>2</sup> / M
2,8-3,5	0,3-0,6	<b>0,06-0,1</b>

- Petit polaron lié: stabilisé par des défauts structuraux
- ☞  $(V_{\text{Ca}})''$ ,  $(V_{\text{Gd}})'''$ ,  $(V_{\text{Al}})'''$  (lacunes)
- ☞  $\text{Gd}_{\text{Al}}$  et  $\text{Al}_{\text{Gd}}$  (antisites)
- ☞ Environnements locaux riches en  $\text{Ca}^{2+}$  et déficitaires en  $\text{Gd}^{3+}$  (distribution inhomogène)



- Petit polaron lié: stabilisé par des défauts structuraux
- ☞  $(V_{\text{Ca}})''$ ,  $(V_{\text{Gd}})'''$ ,  $(V_{\text{Al}})'''$  (lacunes)
- ☞  $\text{Gd}_{\text{Al}}$  et  $\text{Al}_{\text{Gd}}$  (antisites)
- ☞ Environnements locaux riches en  $\text{Ca}^{2+}$  et déficitaires en  $\text{Gd}^{3+}$  (distribution inhomogène)



- Forces d'oscillateur typiques du polaron (entre 0,01 et 0,1)
- Entre  **$5 \cdot 10^{17}$  et  $5 \cdot 10^{18}$  O/cm<sup>3</sup>**, soit **0,00125%-0,0125%** des oxygènes
- Non détectable par spectroscopie diélectrique

## **Voie d'élimination des centres colorés n°1: recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice**



**Voie d'élimination des centres colorés n°1:** recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

**Voie d'élimination n°2:** introduire des charges + en excès

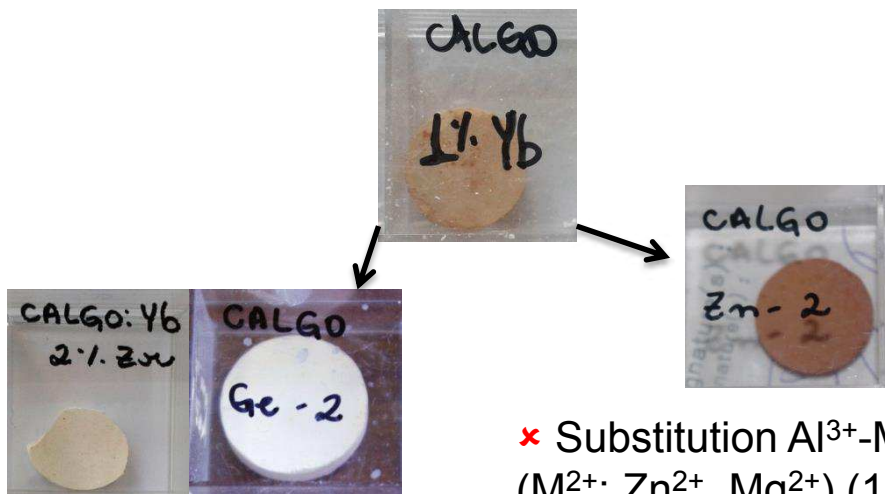
☞ Substitution  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{M}^{4+}$  ( $\text{M}^{4+}$ :  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ )

**Voie d'élimination des centres colorés n°1:** recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

**Voie d'élimination n°2:** introduire des charges + en excès

☞ Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$  ( $\text{M}^{4+}$ :  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ )

- Par voie solide



✗ Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{2+}$   
( $\text{M}^{2+}$ :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) (1, 5, 10%)

✓ Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$   
( $\text{M}^{4+}$ :  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) (1, 2, 5, 10%)

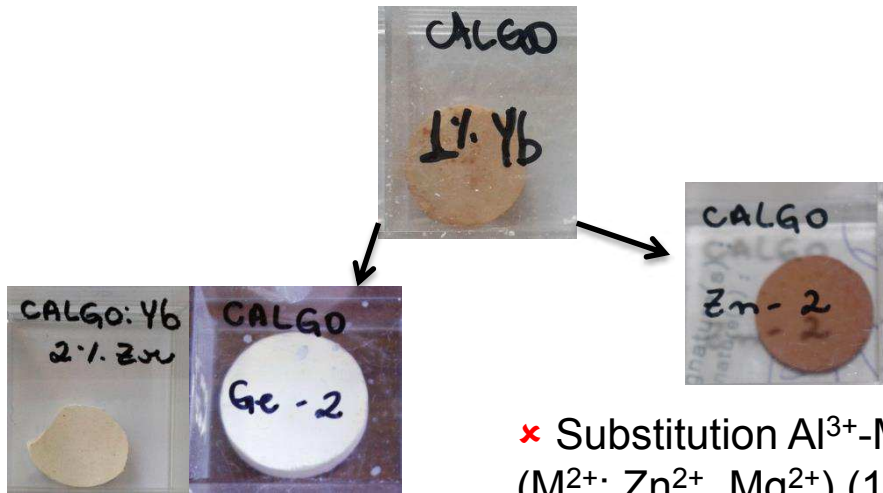
Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$  ☞ Effet de décoloration

**Voie d'élimination des centres colorés n°1:** recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

**Voie d'élimination n°2:** introduire des charges + en excès

☞ Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$  ( $\text{M}^{4+}$ :  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ )

- Par voie solide

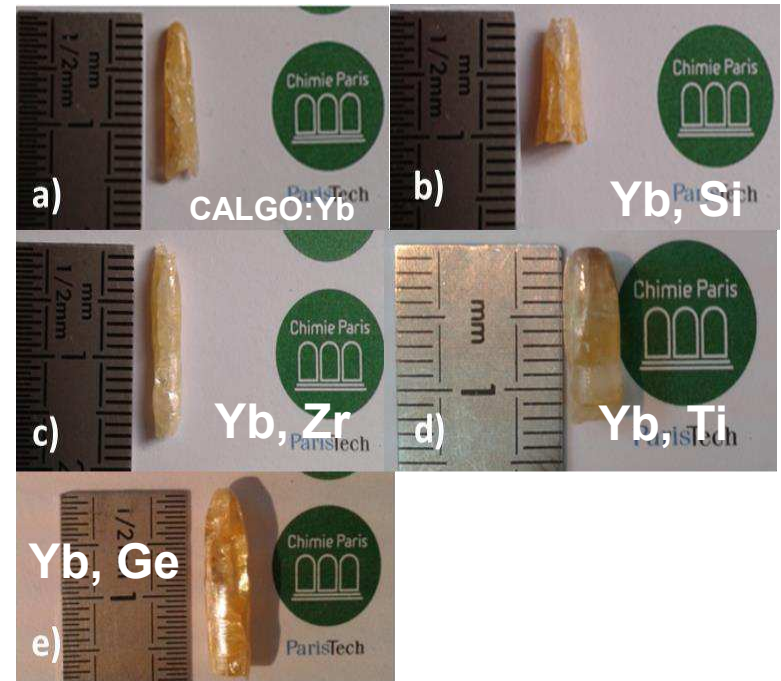


✗ Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{2+}$   
( $\text{M}^{2+}$ :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) (1, 5, 10%)

✓ Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$   
( $\text{M}^{4+}$ :  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) (1, 2, 5, 10%)

Substitution  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{4+}$  ☞ Effet de décoloration

- Par four à image (FAI)



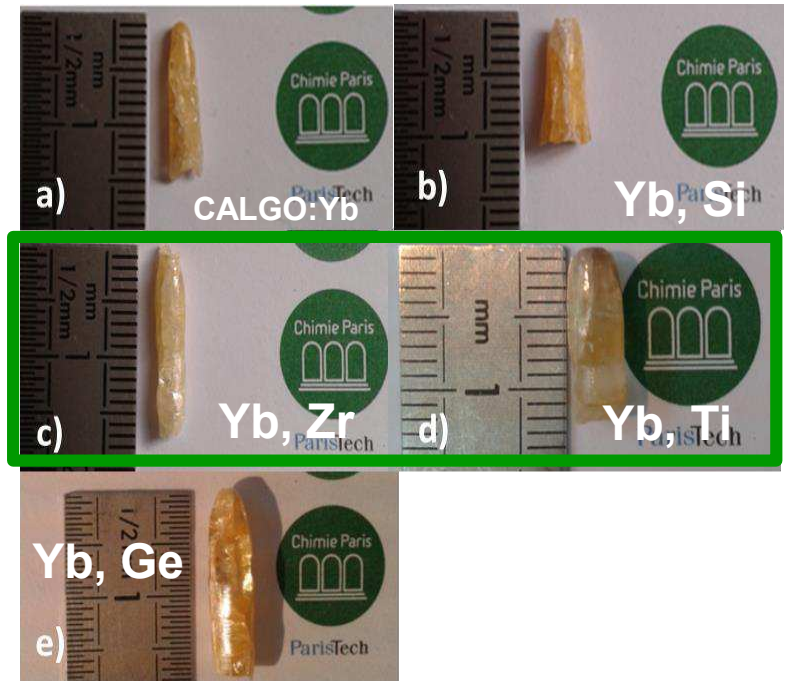
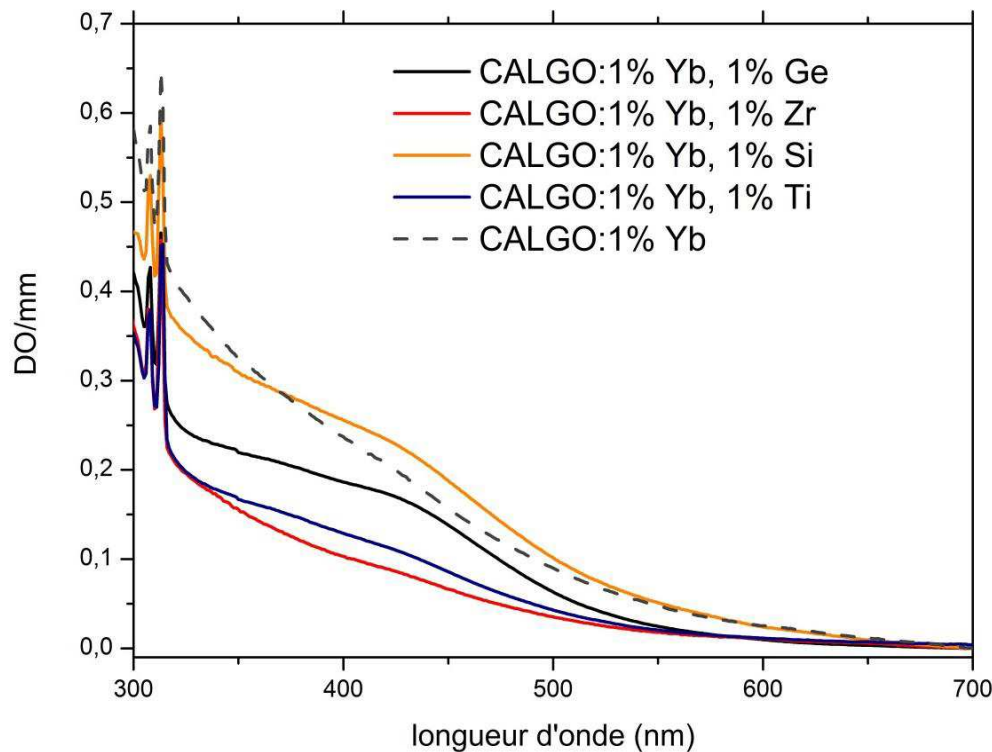
☞ Décoloration moins nette par FAI

**Voie d'élimination des centres colorés n°1:** recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice

**Voie d'élimination n°2:** introduire des charges + en excès

☞ Substitution  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{M}^{4+}$  ( $\text{M}^{4+}$ :  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ )

- Par four à image (FAI)



☞ Décoloration moins nette par FAI

## Conclusion sur les lasers à 1 $\mu\text{m}$ (CALGO:Yb)

- CALGO:Yb matériau d'intérêt pour les lasers de forte puissance moyenne et ultra-brefs: bonne conductivité thermique et large plateau d'émission
- Potentiel laser déjà démontré: 5,1 W/62 fs/65 MHz (2013)
- Limite principale: qualité cristalline variable

## Conclusion sur les lasers à 1 $\mu\text{m}$ (CALGO:Yb)

- CALGO:Yb matériau d'intérêt pour les lasers de forte puissance moyenne et ultra-brefs: bonne conductivité thermique et large plateau d'émission
- Potentiel laser déjà démontré: 5,1 W/62 fs/65 MHz (2013)
- Limite principale: qualité cristalline variable
- **Centres diffusants**: soit phases secondaires, soit bulles
- ☞ Croissance à partir d'un mélange non-stœchiométrique: pas d'effet
- ☞ Solution solide 75%Ca<sup>2+</sup>-25%Sr<sup>2+</sup>: disparition des centres diffusants typiques mais d'autres défauts (bulles) sont induits

## Conclusion sur les lasers à 1 $\mu\text{m}$ (CALGO:Yb)

- CALGO:Yb matériau d'intérêt pour les lasers de forte puissance moyenne et ultra-brefs: bonne conductivité thermique et large plateau d'émission
- Potentiel laser déjà démontré: 5,1 W/62 fs/65 MHz (2013)
- Limite principale: qualité cristalline variable
- **Centres diffusants**: soit phases secondaires, soit bulles
- ☞ Croissance à partir d'un mélange non-stœchiométrique: pas d'effet
- ☞ Solution solide 75%Ca<sup>2+</sup>-25%Sr<sup>2+</sup>: disparition des centres diffusants typiques mais d'autres défauts (bulles) sont induits
- **Centres colorés**: polarons O<sup>-</sup> lié à des défauts structuraux
- ☞ Substitution Al<sup>3+</sup>-M<sup>4+</sup> (M=Zr, Ge, Ti, Si): décoloration nette par voie solide, peu d'effet au four à image



# Plan

## 1. Monocristaux dopés $\text{Yb}^{3+}$ pour application laser émettant à 1 $\mu\text{m}$

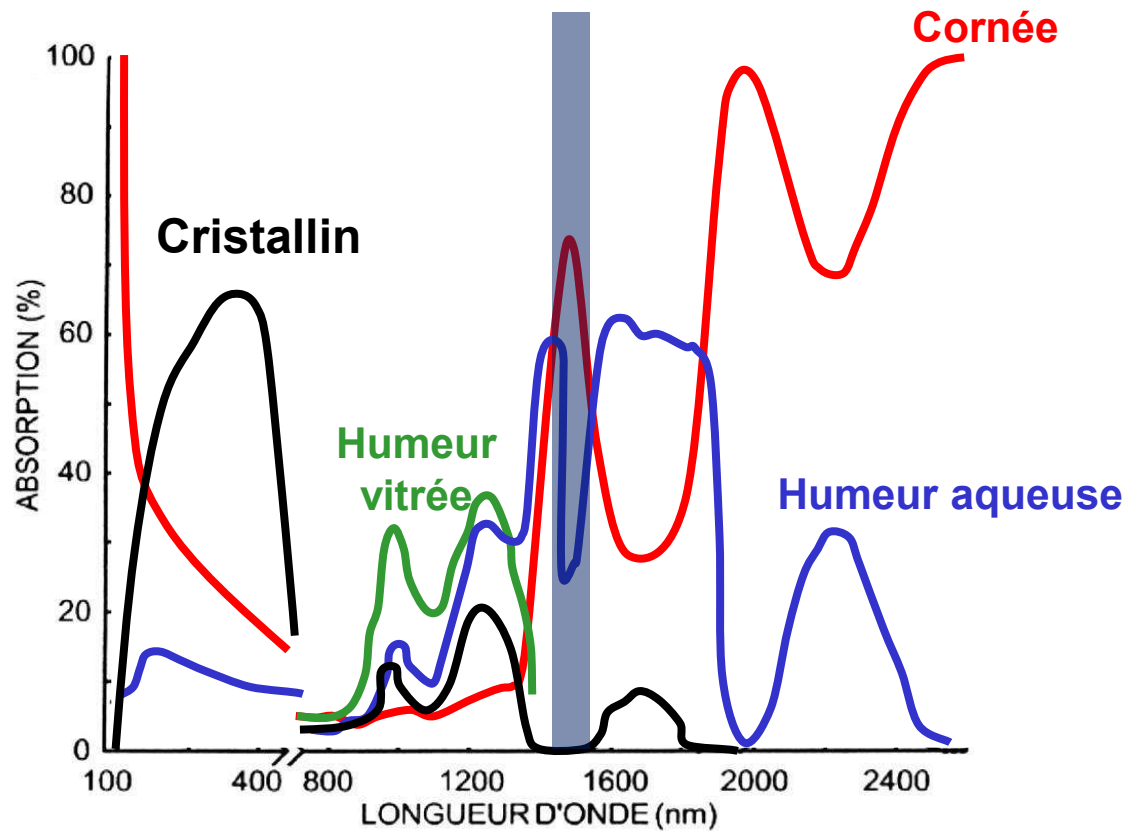
- Intérêt du composé  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO)
- Centres diffusants: voies de caractérisation et d'élimination
- Centres colorés: voies de caractérisation et d'élimination

## 2. Monocristaux dopés $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ pour application laser émettant à 1,5 $\mu\text{m}$

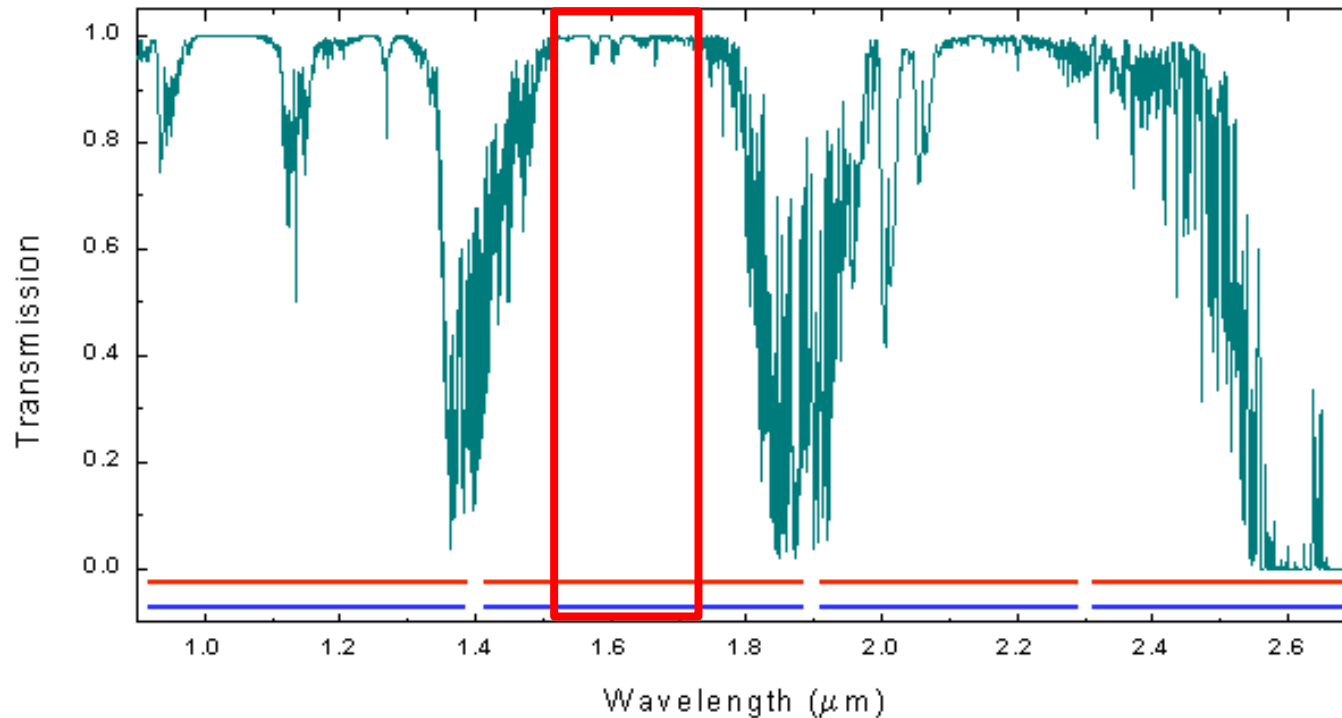
- Critères de choix des matériaux
- Croissance cristalline
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

## Conclusion

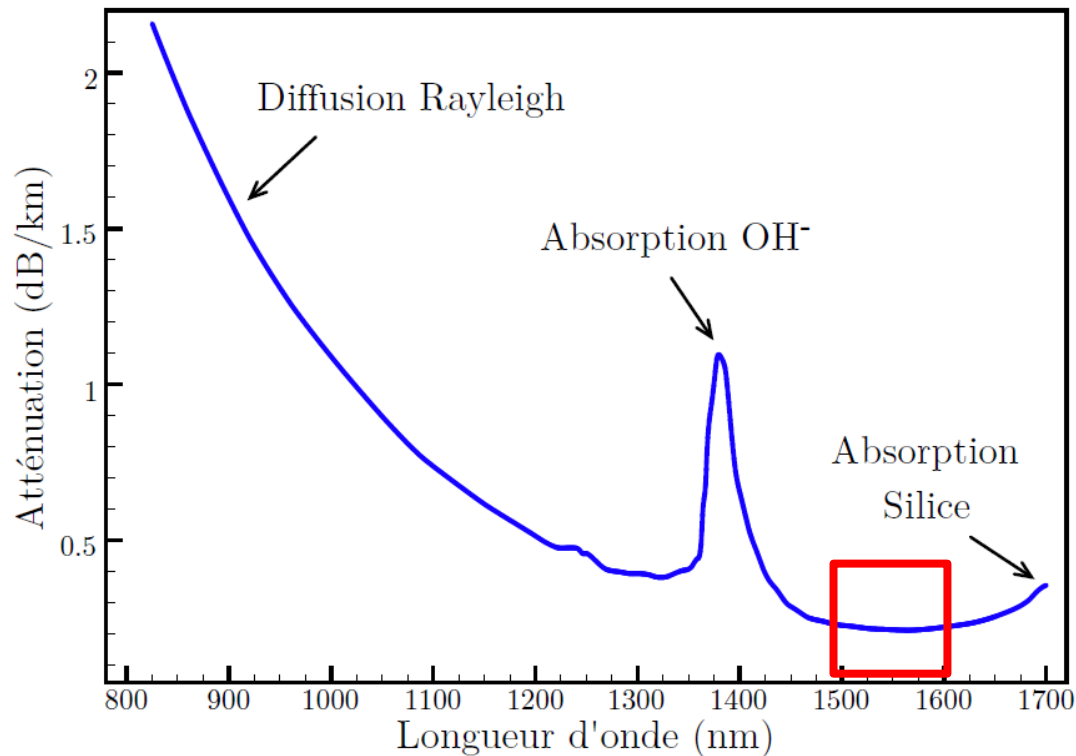
- Intérêt de cette longueur d'onde  $\rightarrow$  Zone de sécurité oculaire



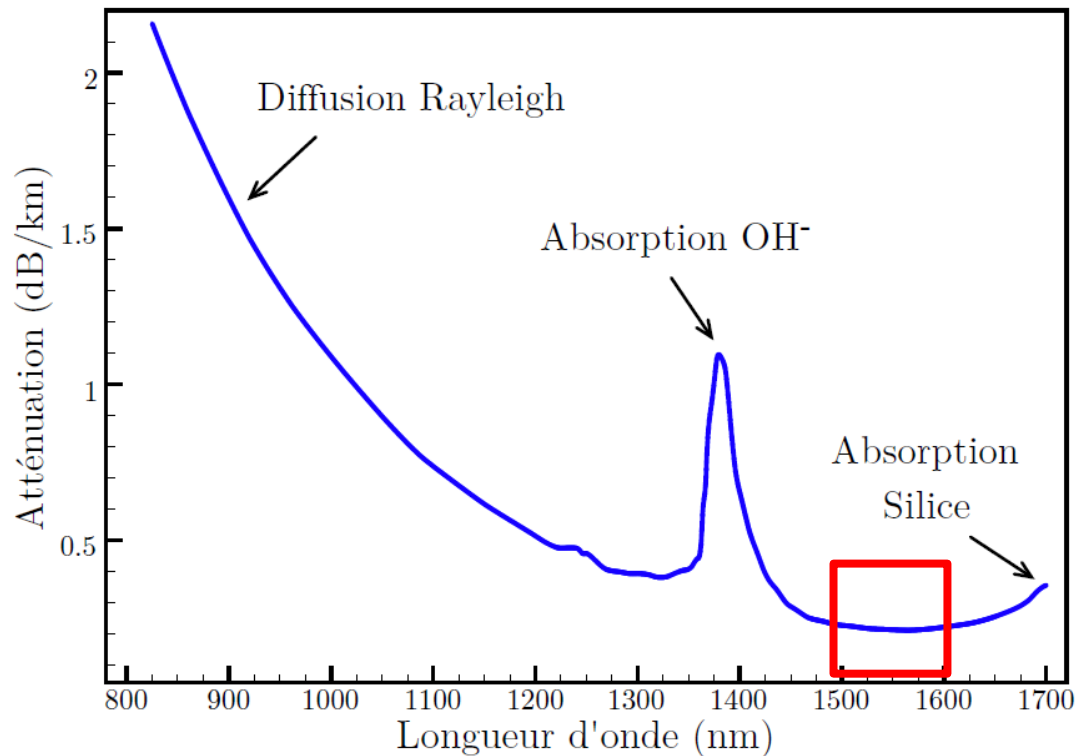
- Intérêt de cette longueur d'onde  $\rightarrow$  Zone de sécurité oculaire  
 $\rightarrow$  Zone de transparence de l'atmosphère



- Intérêt de cette longueur d'onde  $\rightarrow$  Zone de sécurité oculaire
  - $\rightarrow$  Zone de transparence de l'atmosphère
  - $\rightarrow$  Minimum d'absorption fibres optiques



- Intérêt de cette longueur d'onde  $\rightarrow$  Zone de sécurité oculaire
  - $\rightarrow$  Zone de transparence de l'atmosphère
  - $\rightarrow$  Minimum d'absorption fibres optiques



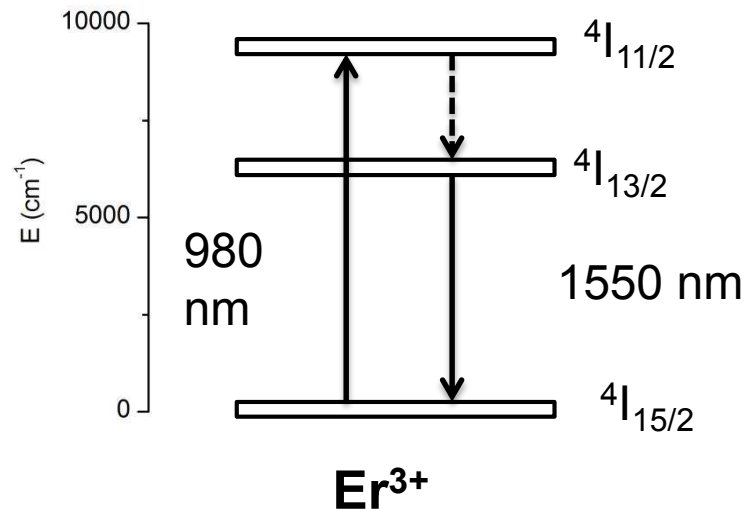
- Applications: Sécurité oculaire, télémétrie, télécommunications

- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\sim 0,5\%$  ( $6,7 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ )
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

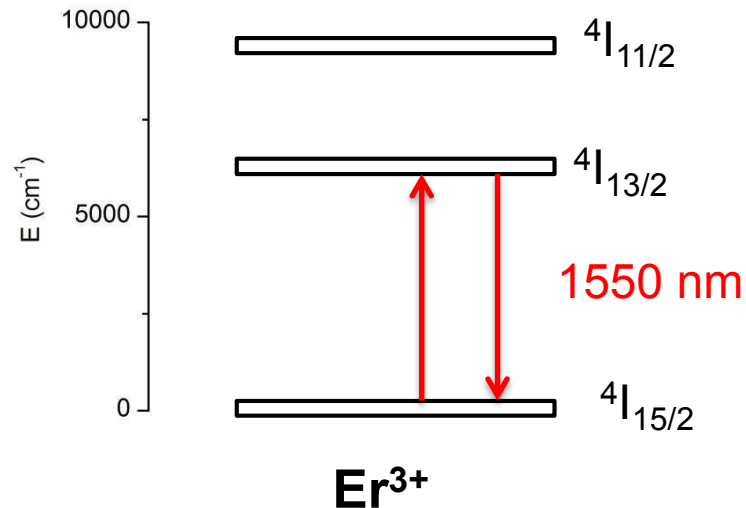
😊 Compacité, faible coût

☹️  $\sigma_{\text{abs}} \text{Er}^{3+}: 4I_{11/2}$  faible ( $0,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ )

☹️  $\eta = 60\%$

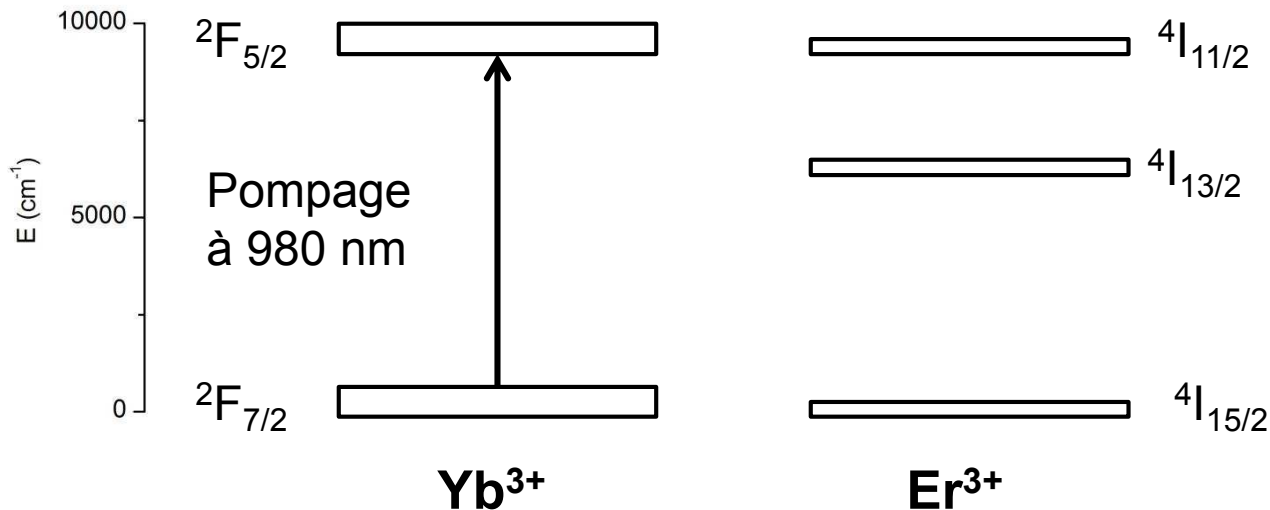


- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\sim 0,5\%$  ( $6,7 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ )
- Pompage par diode InP à **1500 nm**
- ☹ Efficacité faible et encombrement des diodes de pompe
- ☹  $\sigma_{\text{abs}} \text{Er}^{3+}: 4I_{13/2}$  faible ( $< 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
- 😊  $\eta = 90\%$





- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$  + **Codopant  $\text{Yb}^{3+}$**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm
- 😊 Compacité, faible coût
- 😊 Absorption optimale,  $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2\text{-}3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
- ☹  $\eta=60\%$

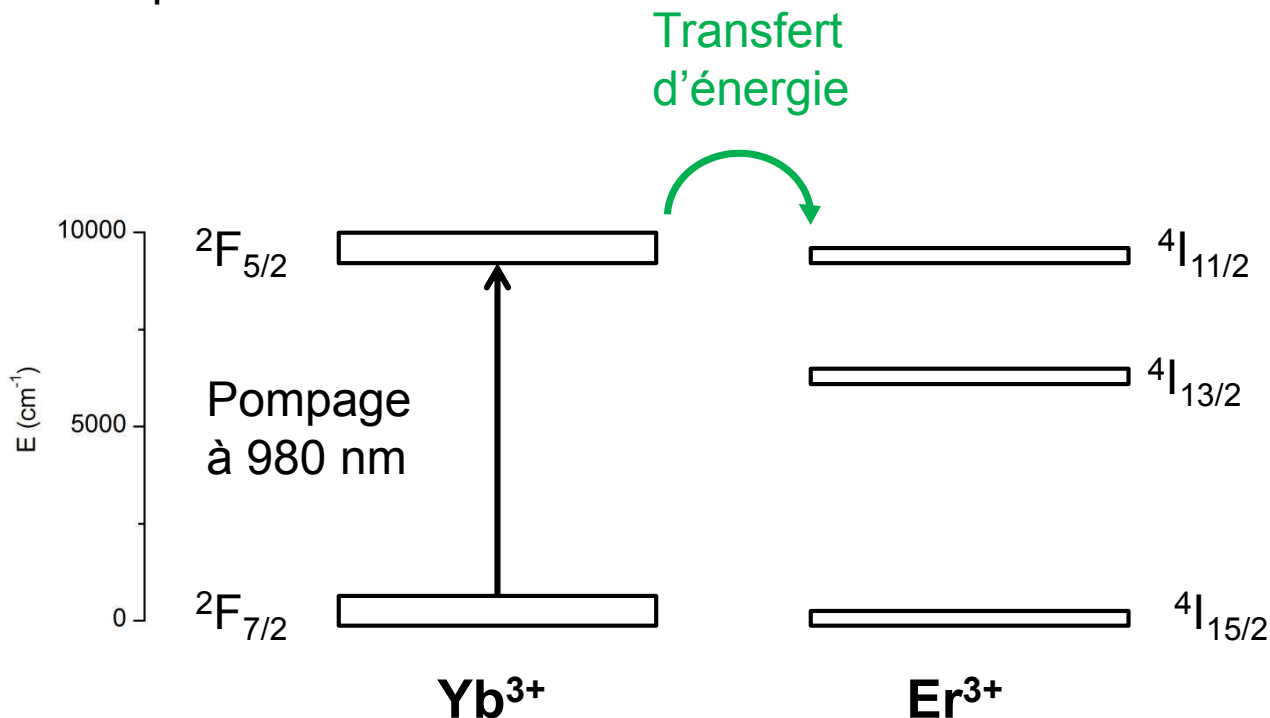


- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$  + **Codopant  $\text{Yb}^{3+}$**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

😊 Compacité, faible coût

😊 Absorption optimale,  $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

☹  $\eta=60\%$

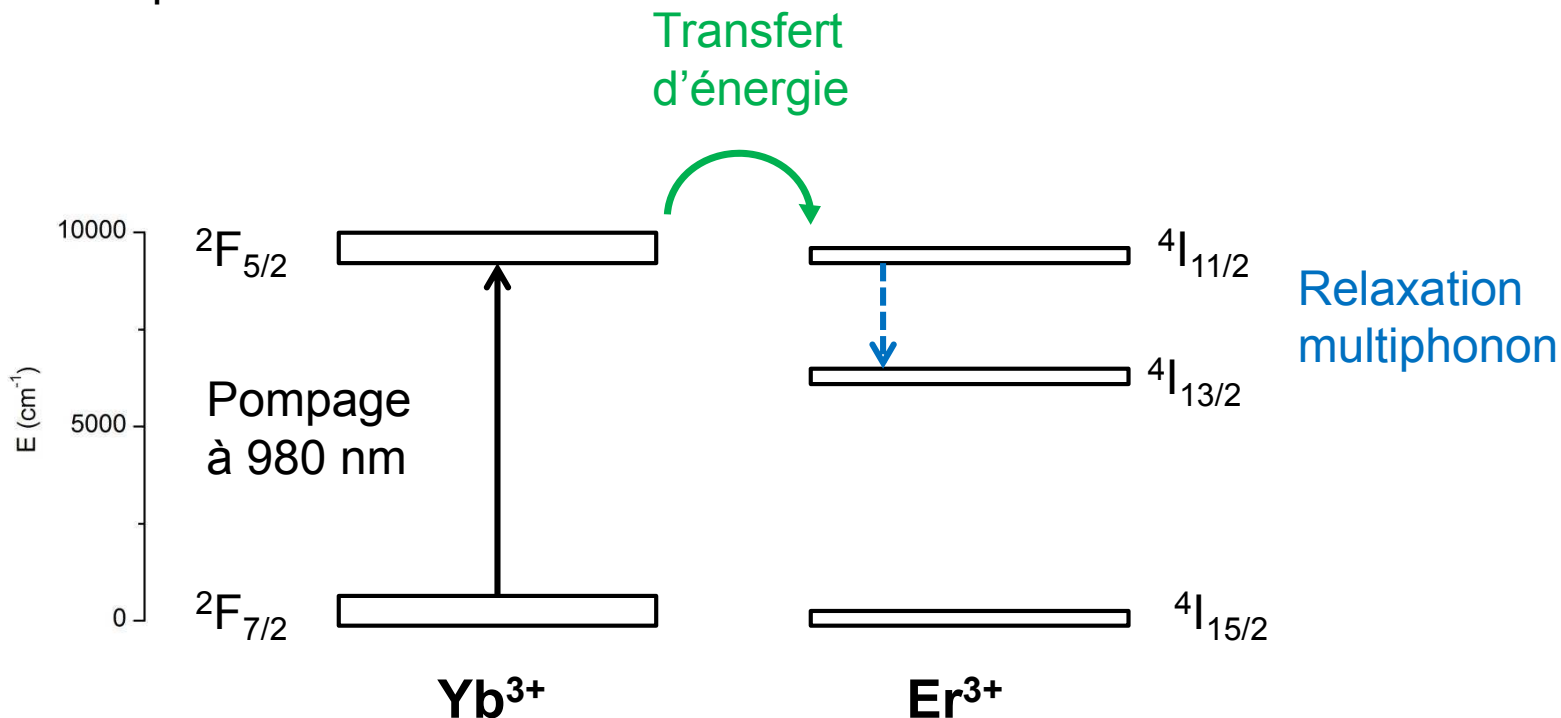


- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$  + **Codopant  $\text{Yb}^{3+}$**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

😊 Compacité, faible coût

😊 Absorption optimale,  $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

☹  $\eta=60\%$

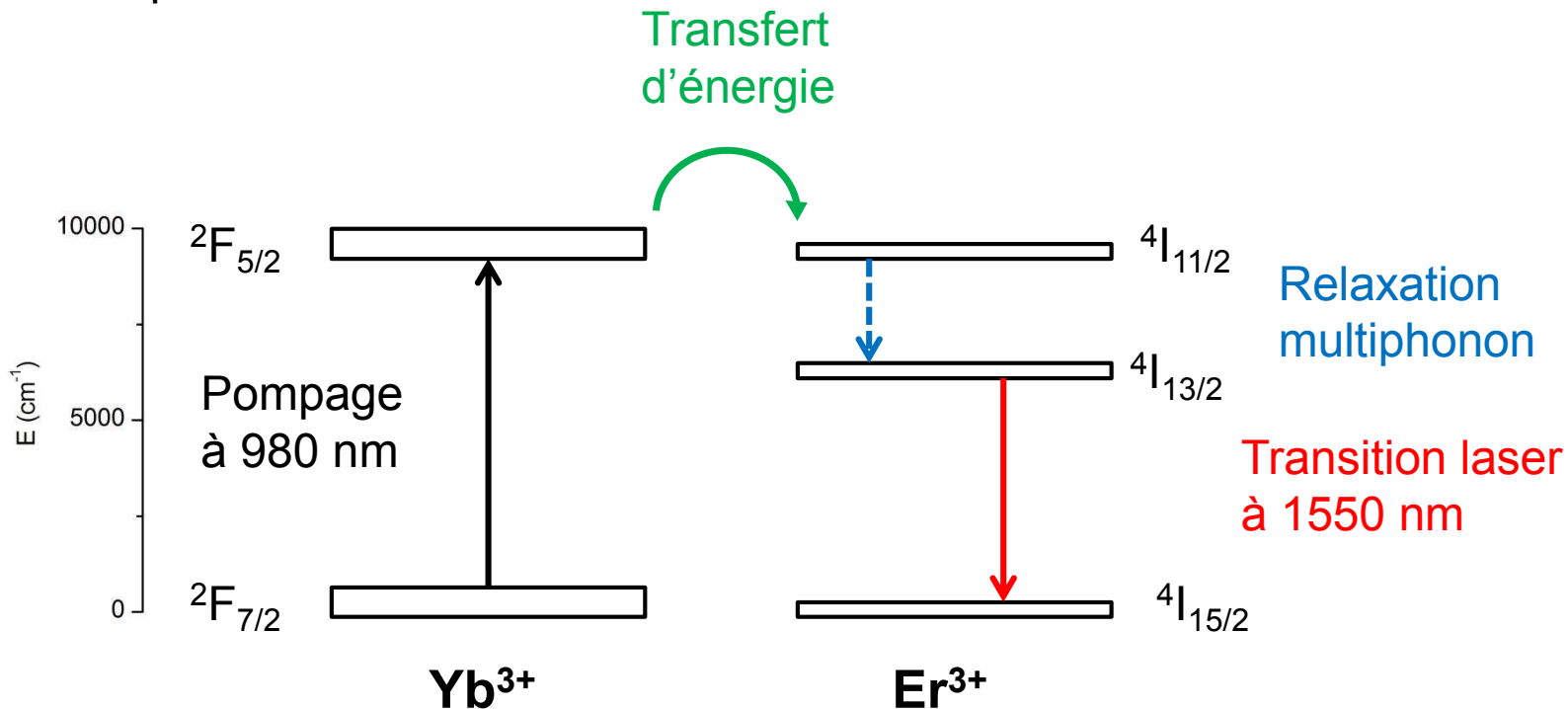


- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$  + **Codopant  $\text{Yb}^{3+}$**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm

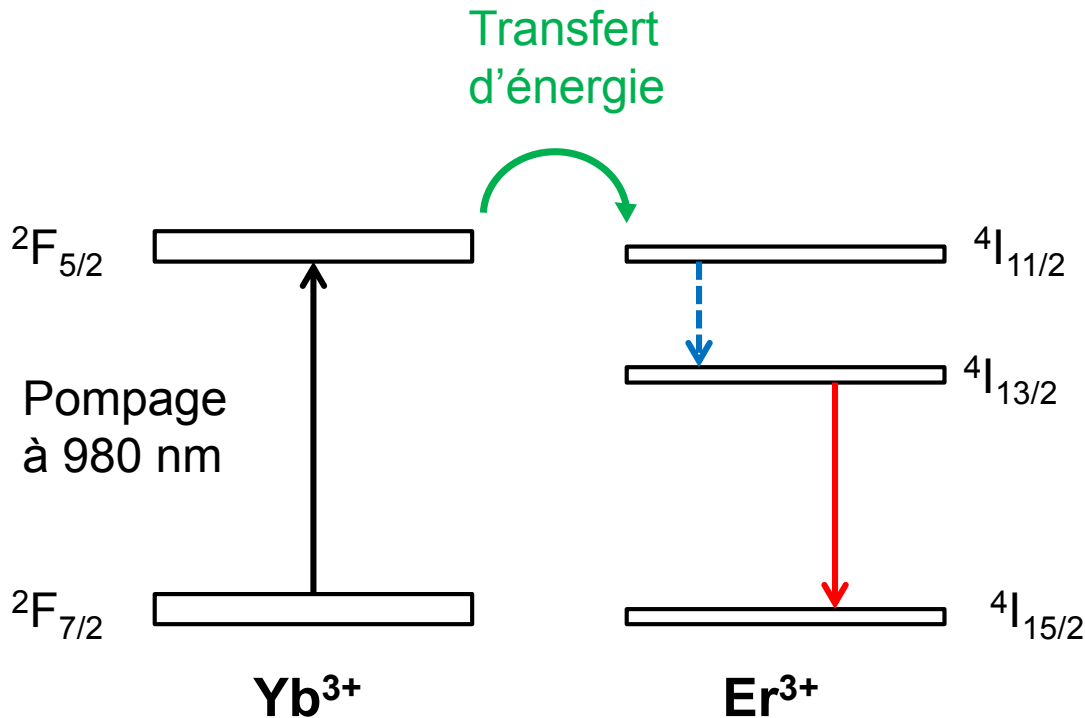
😊 Compacité, faible coût

😊 Absorption optimale,  $\sigma_{\text{abs}} \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \sim 2-3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

☹  $\eta=60\%$



- Emission laser à 1,5  $\mu\text{m}$
- Dopant  $\text{Er}^{3+}$  + **Codopant  $\text{Yb}^{3+}$**
- Pompage par diode InGaAs à 980 nm



- Choix de la matrice

- ☞ Sites d'insertion compatibles
- ☞ Bonnes propriétés thermomécaniques
- ☞ Fréquence de phonons idéale autour de  $1100 \text{ cm}^{-1}$
- ☞ Recouvrement spectral Yb-Er

- Choix des dopants

- ☞ Concentrations  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  (efficacité du transfert d'énergie, processus parasites)
- ☞ Codopage  $\text{Ce}^{3+}$  éventuellement

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>	Q-Switch E <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>
Verre (phosphate)	/	<b>0.8</b>	8 ms/>90%	<b>350 mW/1535 nm</b>	<b>10-20 mJ/1535 nm</b>

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>	Q-Switch E <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>
Verre (phosphate)	/	<b>0.8</b>	8 ms/>90%	<b>350 mW/1535 nm</b>	<b>10-20 mJ/1535 nm</b>

☞ Recherche de nouveaux matériaux cristallins pour application laser en régime Q-Switch à forte cadence afin de remplacer le verre commercial



THALES



Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>	Q-Switch E <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>
Verre (phosphate)	/	<b>0.8</b>	8 ms/ <b>&gt;90%</b>	<b>350 mW/1535 nm</b>	<b>10-20 mJ/1535 nm</b>
Aluminate YAG	CZ	<b>11</b>	7.7 ms/ <b>55%</b>	30 mW/ <b>1645 nm</b>	<b>1.7 mJ/1645 nm</b>

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu P <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>	Q-Switch E <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>
Verre (phosphate)	/	<b>0.8</b>	8 ms/ <b>&gt;90%</b>	<b>350 mW/1535 nm</b>	<b>10-20 mJ/1535 nm</b>
Aluminate YAG	CZ	<b>11</b>	7.7 ms/ <b>55%</b>	30 mW/ <b>1645 nm</b>	<b>1.7 mJ/1645 nm</b>
Borate YAB	<b>Flux</b>	4,5	<b>0.3 ms/90%</b>	<b>1W/1555 nm</b>	0.5 mJ/1555 nm

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Temps de vie $\text{Er}^{3+}:4I_{13/2}/$ Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu $P_{\text{max}}/\lambda_{\text{laser}}$	Q-Switch $E_{\text{max}}/\lambda_{\text{laser}}$
Verre (phosphate)	/	<b>0.8</b>	8 ms/ <b>&gt;90%</b>	<b>350 mW/1535 nm</b>	<b>10-20 mJ/1535 nm</b>
Aluminate YAG	CZ	<b>11</b>	7.7 ms/ <b>55%</b>	30 mW/ <b>1645 nm</b>	<b>1.7 mJ/1645 nm</b>
Borate YAB	<b>Flux</b>	4,5	<b>0.3 ms/90%</b>	<b>1W/1555 nm</b>	0.5 mJ/1555 nm
Vanadate ( $\text{YVO}_4$ , $\text{GdVO}_4$ )	CZ	<b>9</b>	2.5 ms/ <b>55%</b>	<b>125 mW/1600 nm</b>	0.2 mJ/1600 nm

Matériaux dopés Er, Yb	Croissance	Conductivité thermique k ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Temps de vie $\text{Er}^{3+}:4I_{13/2}$ / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
				En continu $P_{\text{max}}/\lambda_{\text{laser}}$	Q-Switch $E_{\text{max}}/\lambda_{\text{laser}}$
Verre (phosphate)	/	<b>0.8</b>	8 ms/ <b>&gt;90%</b>	<b>350 mW/1535 nm</b>	<b>10-20 mJ/1535 nm</b>
Aluminate YAG	CZ	<b>11</b>	7.7 ms/ <b>55%</b>	30 mW/ <b>1645 nm</b>	<b>1.7 mJ/1645 nm</b>
Borate YAB	<b>Flux</b>	4,5	<b>0.3 ms/90%</b>	<b>1W/1555 nm</b>	0.5 mJ/1555 nm
Vanadate ( $\text{YVO}_4$ , $\text{GdVO}_4$ )	CZ	<b>9</b>	2.5 ms/ <b>55%</b>	<b>125 mW/1600 nm</b>	0.2 mJ/1600 nm
Silicate (CAS, YSO)	CZ	2-4	<b>8 ms/70-80%</b>	20 mW/1555 nm	/

- **Familles des silicates**

☞  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) et  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO)

😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

😊 Effet laser déjà démontré

- **Familles des silicates**

- ☞  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) et  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO)

- 😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

- 😊 Effet laser déjà démontré

- ☞ Dérivé du CAS:  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  (CGS)

- ☞ Dérivé du CAS:  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  (SGGM)

- **Familles des silicates**

☞  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) et  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO)

😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

😊 Effet laser déjà démontré

☞ Dérivé du CAS:  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  (CGS)

☞ Dérivé du CAS:  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  (SGGM)

- **Famille des aluminates**

☞  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO)



- **Familles des silicates**

- ☞  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) et  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO)

- 😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

- 😊 Effet laser déjà démontré

- ☞ Dérivé du CAS:  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  (CGS)

- ☞ Dérivé du CAS:  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  (SGGM)

- **Famille des aluminates**

- ☞  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO)

- **Famille des sesquioxydes (céramiques transparentes)**

- ☞  $\text{Y}_2\text{O}_3$

- **Familles des silicates**

☞  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) et  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO)

😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

😊 Effet laser déjà démontré

☞ Dérivé du CAS:  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  (CGS)

☞ Dérivé du CAS:  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  (SGGM)

- **Famille des aluminates**

☞  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO)

- **Famille des sesquioxydes (céramiques transparentes)**

☞  $\text{Y}_2\text{O}_3$

- **Familles des silicates**

☞  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) et  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO)

😊 Bonnes propriétés spectroscopiques

😊 Effet laser déjà démontré

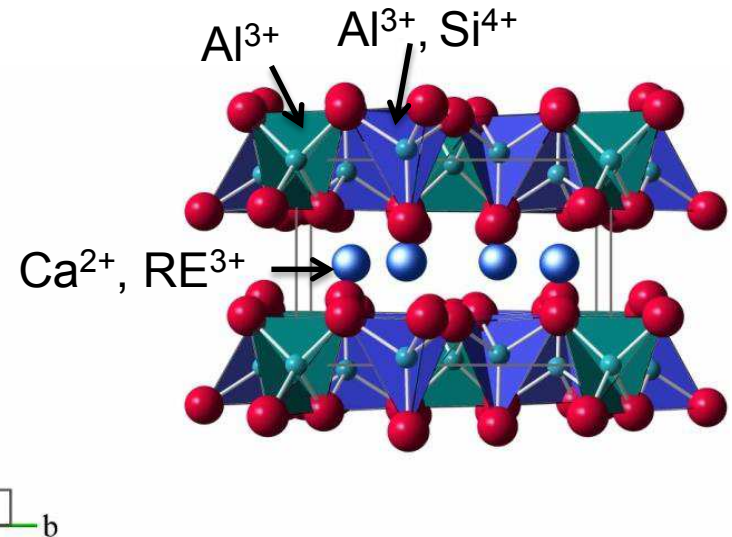
## Stratégie

- Détermination des taux de dopants optimaux
- Croissances par méthode Czochralski
- Caractérisations spectroscopiques
- Caractérisations laser

- Cristal uniaxe tétragonal, P-42<sub>1</sub>m
- Croissance cristalline par technique Czochralski
- T<sub>f</sub>=1580°C, creuset Pt-Rh, sous air



0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce  
v=0,2 mm.h<sup>-1</sup>, 20 tpm, germe // c



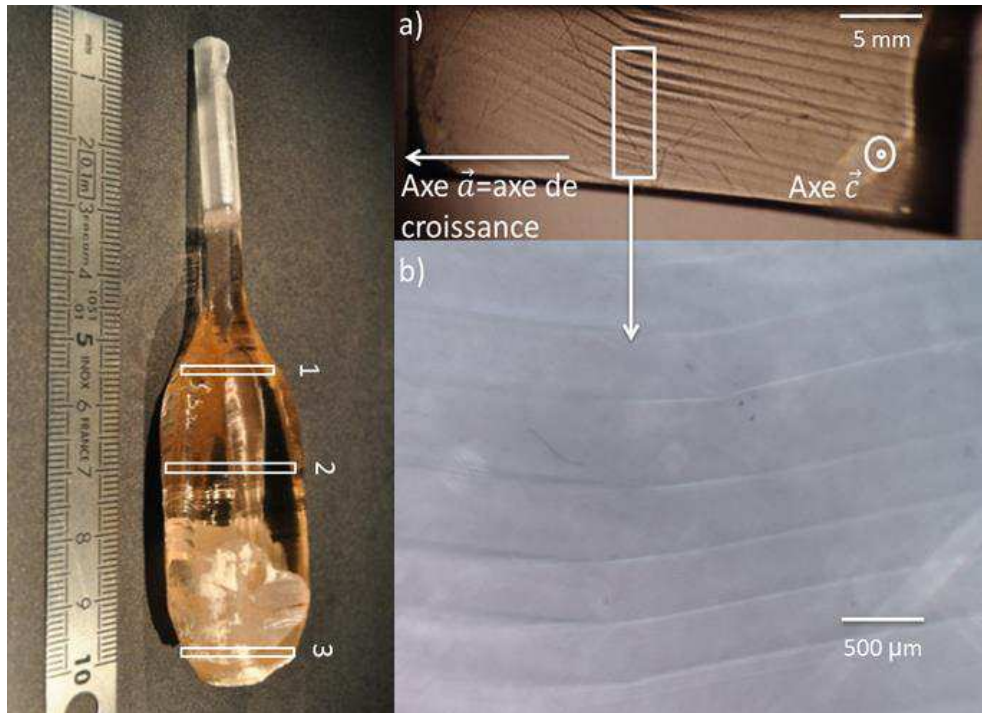
0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce  
v=0,2 mm.h<sup>-1</sup>, 20 tpm, germe // a



0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce  
v=0,1 mm.h<sup>-1</sup>, 30 tpm, germe // c

- Qualité cristalline: présence de stries espacées de quelques centaines de  $\mu\text{m}$
- Pas d'influence de l'orientation du germe
- Influence de la vitesse de croissance: défauts moins visibles

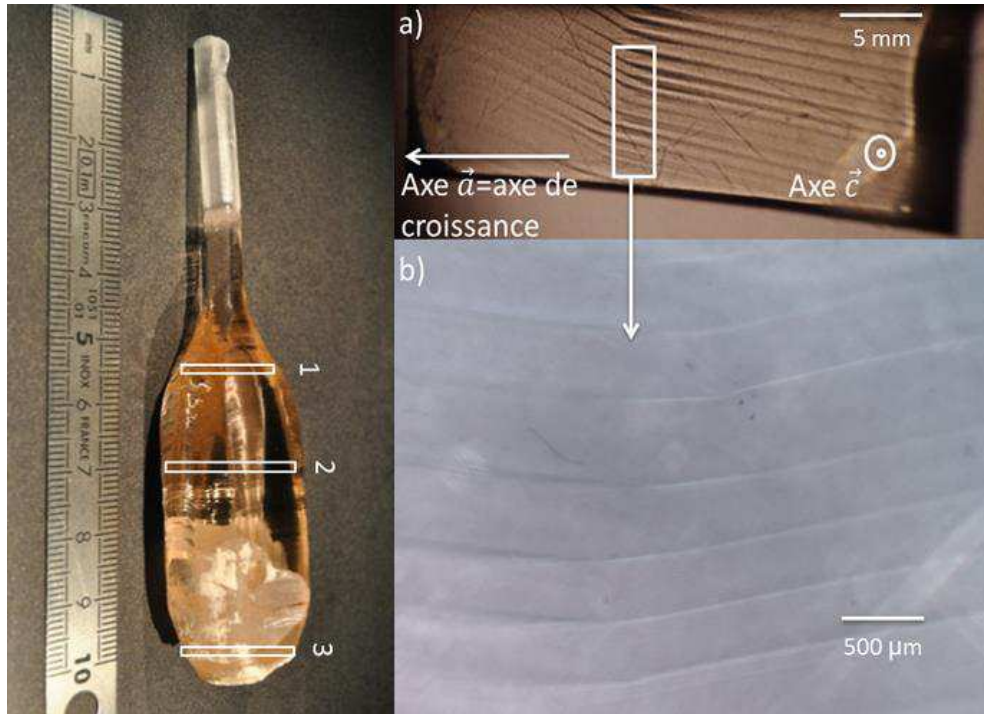
☞  $v_{\text{corps}} = 0,2 \text{ mm/h}$



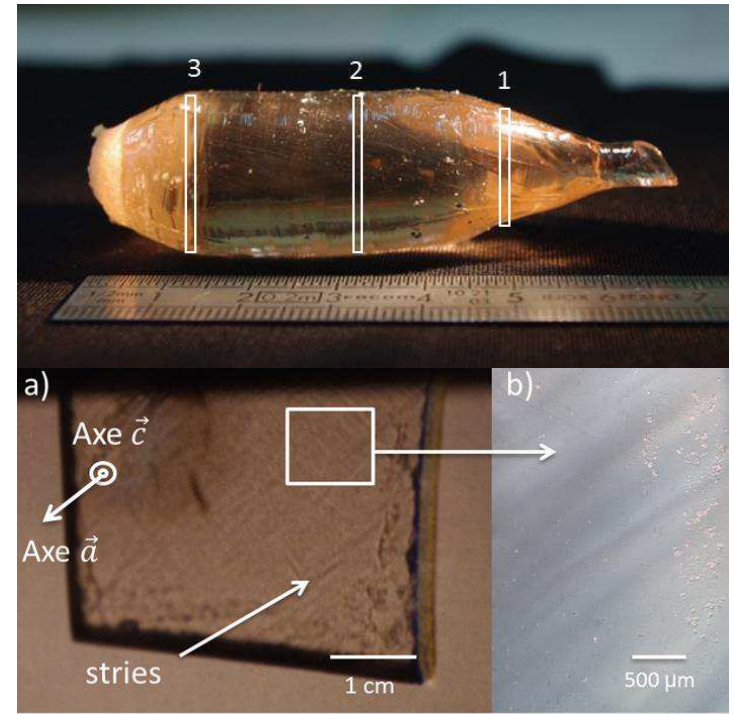


- Qualité cristalline: présence de stries espacées de quelques centaines de  $\mu\text{m}$
- Pas d'influence de l'orientation du germe
- Influence de la vitesse de croissance: défauts moins visibles

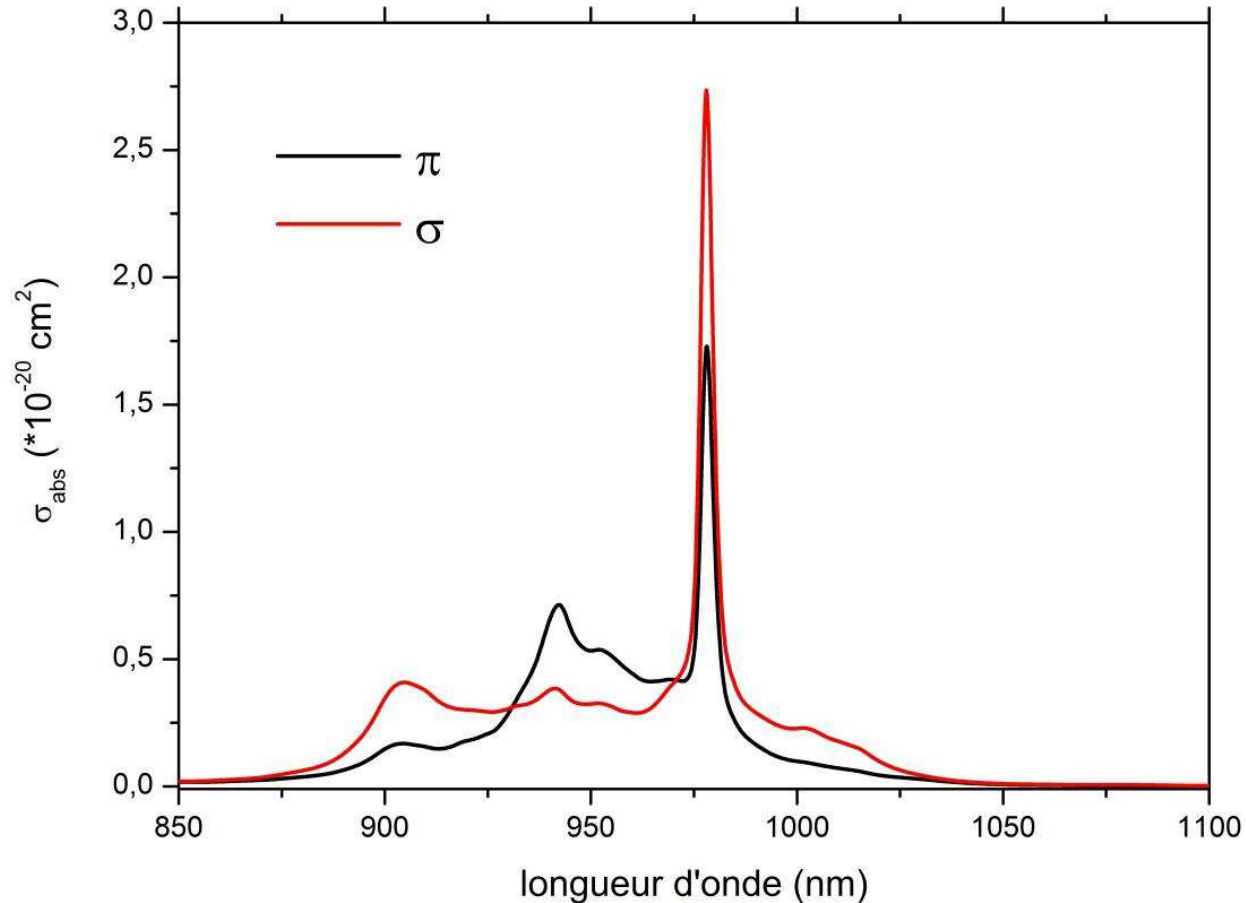
$v_{\text{corps}} = 0,2 \text{ mm/h}$



$v_{\text{corps}} = 0,1 \text{ mm/h}$



- Sections efficaces d'absorption de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$

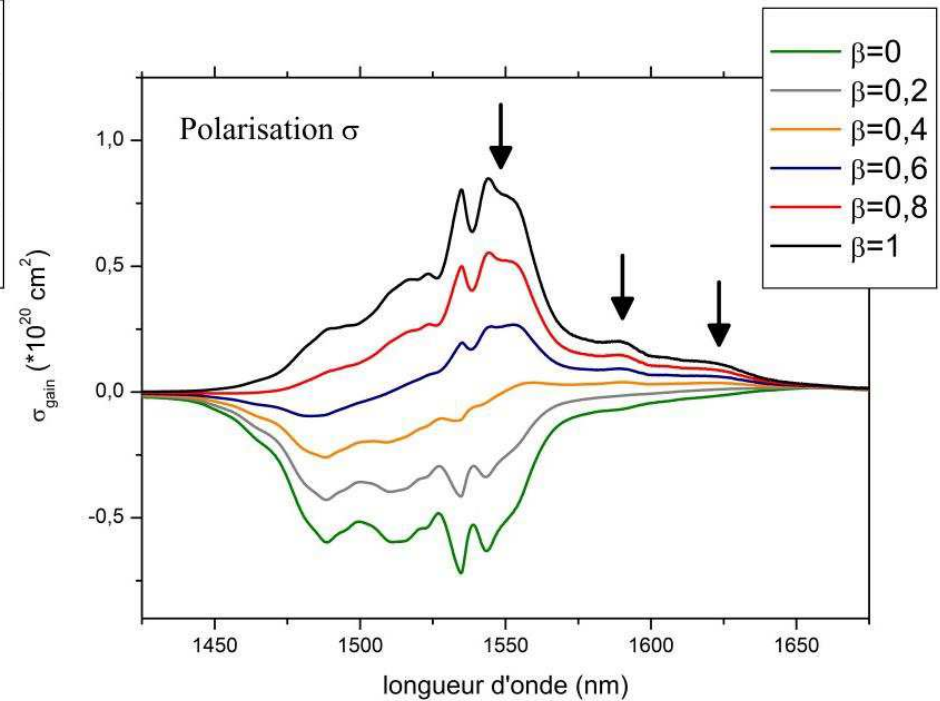
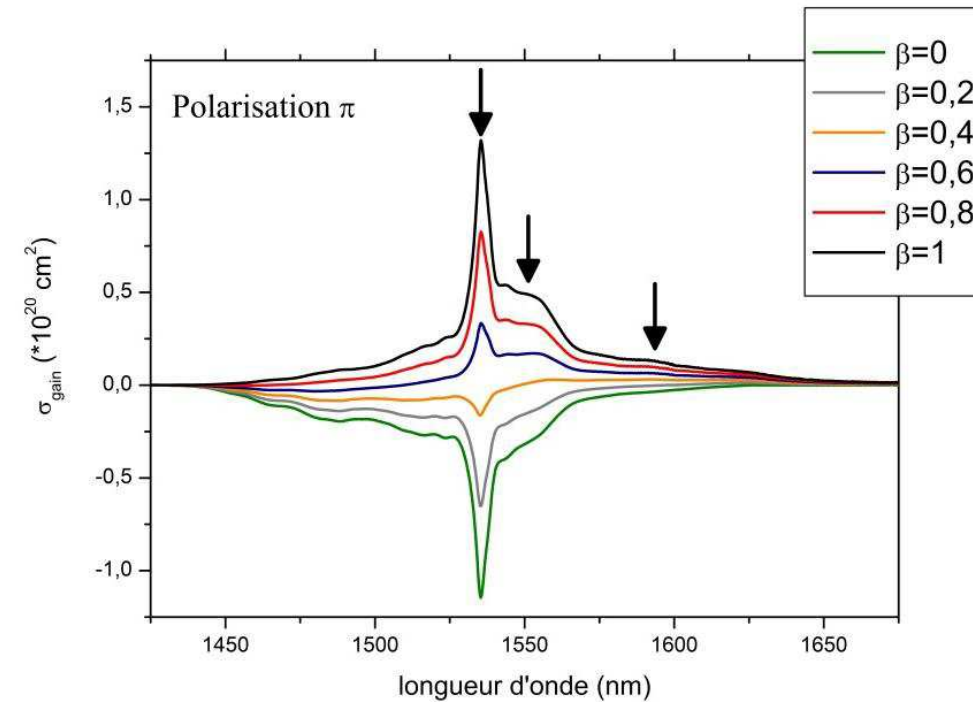


$\sigma_{\text{abs}} = 2,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 (\sigma)$  ☞ Pompage par diode à 980 nm

☞ 90% absorbé pour 3 mm d'épaisseur



- Sections efficaces de gain de l'ion  $\text{Er}^{3+}$



$$\sigma_{\text{em}} = 0,8 - 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\lambda_{\text{laser}} > 1535 \text{ nm pour } \beta = 60\%$$

- Temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$

Matériau	$\tau$ @ 1 $\mu\text{m}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau$ @ 1,5 $\mu\text{m}$ (ms)
CAS:Er, Yb, Ce	200-250	7,5-8

- Temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$

Matériau	$\tau @ 1 \mu\text{m}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau @ 1,5 \mu\text{m}$ (ms)
CAS:Er, Yb, Ce	200-250	7,5-8

- Estimation de l'efficacité du transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  (ETE)

$$\text{ETE} = 1 - \frac{\tau_{\text{Yb-Er}}(1 \mu\text{m})}{\tau_{\text{Yb}}(1 \mu\text{m}) \sim 900 \mu\text{s}}$$

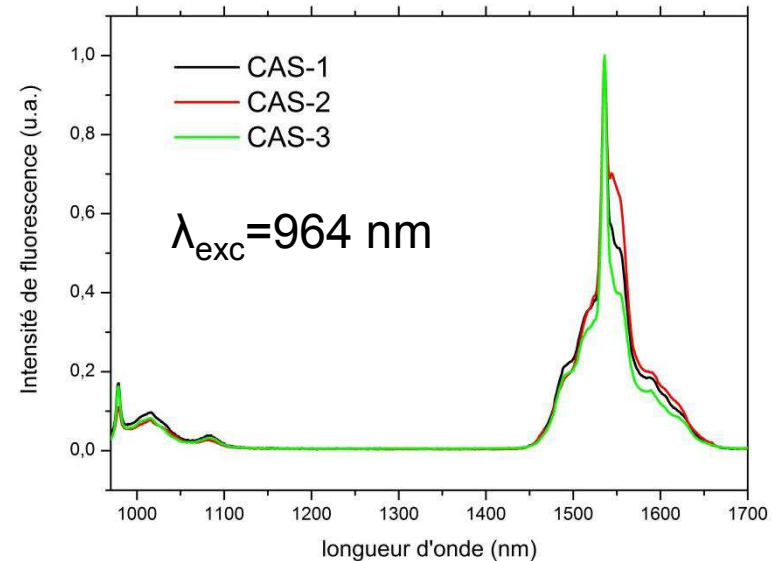
- Temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$

Matériau	$\tau$ @ 1 $\mu\text{m}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau$ @ 1,5 $\mu\text{m}$ (ms)
CAS:Er, Yb, Ce	200-250	7,5-8

- Estimation de l'efficacité du transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> (ETE)

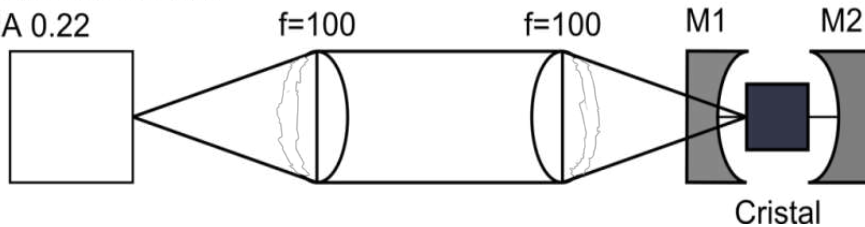
$$\text{ETE} = 1 - \frac{\tau_{\text{Yb-Er}}(1 \mu\text{m})}{\tau_{\text{Yb}}(1 \mu\text{m}) \sim 900 \mu\text{s}}$$

**Pour le CAS ETE=75-85%**



## Résultats Laser en régime continu

Diode Laser  
@ 980 nm  
Diamètre 100  $\mu\text{m}$   
NA 0.22

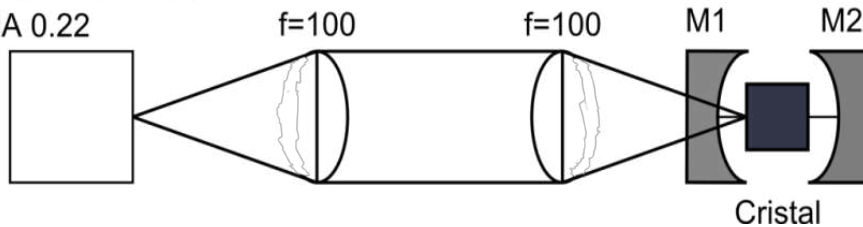


## Cavité biconcave

- M1,  $r=5$  mm, HR @ 1500-1650 nm, HT @ 950-980 nm
- M2,  $r=5$  mm,  $T_{OC} = 2\%$  @ 1555 nm,  $>70\%R$  @ 950-980 nm
- Diamètre de pompe: 100  $\mu\text{m}$
- Diamètre du faisceau laser: 60  $\mu\text{m}$

## Résultats Laser en régime continu

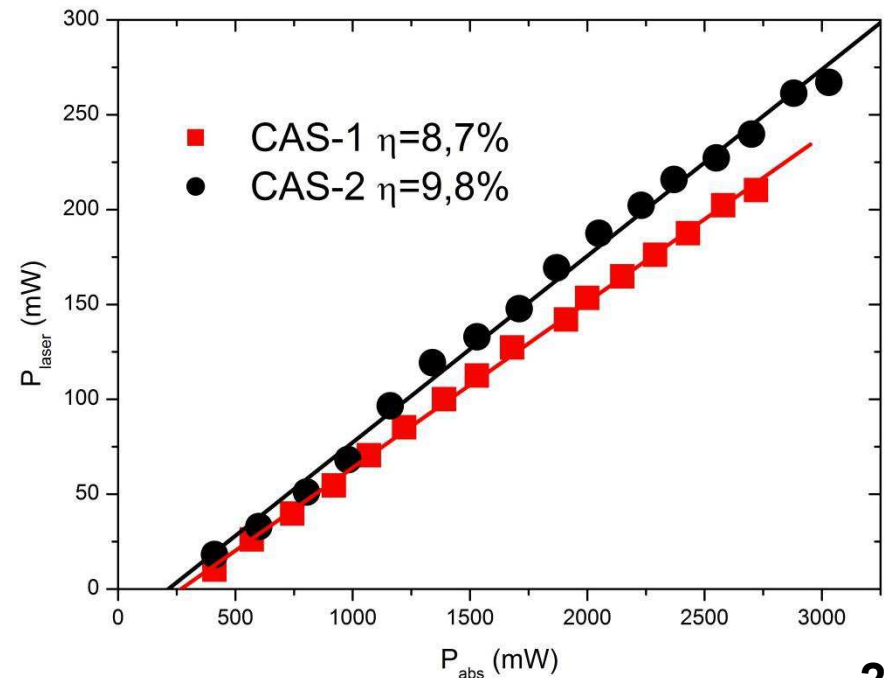
Diode Laser  
@ 980 nm  
Diamètre 100  $\mu\text{m}$   
NA 0.22



- $P_{\text{max}} = 270 \text{ mW}$
- Pente d'efficacité: 10%
- $\lambda_{\text{laser}} = 1555 \text{ nm}$

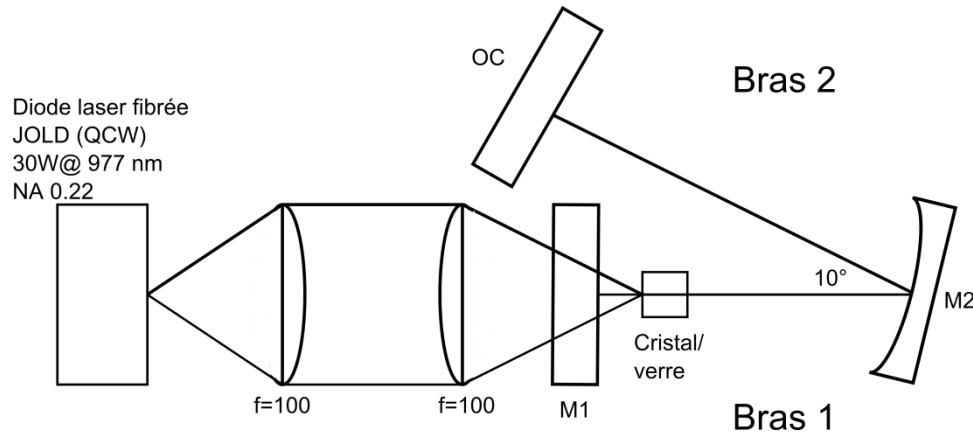
## Cavité biconcave

- M1,  $r=5 \text{ mm}$ , HR @ 1500-1650 nm, HT @ 950-980 nm
- M2,  $r=5 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{OC}} = 2\%$  @ 1555 nm,  $>70\%R$  @ 950-980 nm
- Diamètre de pompe: 100  $\mu\text{m}$
- Diamètre du faisceau laser: 60  $\mu\text{m}$



## Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

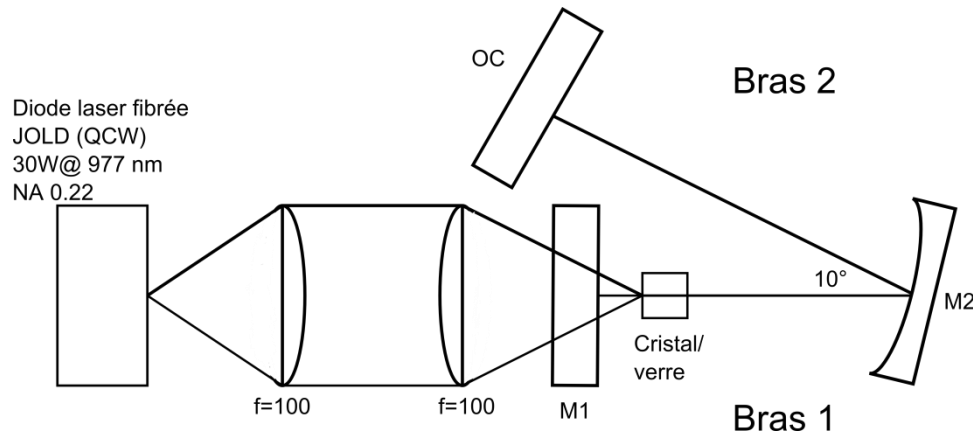


### Cavité à 3 miroirs

- M1 plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm
- M2 concave,  $r=100$  mm, HR à 1550 nm
- OC plan,  $T_{OC}=4$  ou 7% à 1550 nm
- Diamètre de pompe: 200  $\mu\text{m}$
- Diamètre du faisceau laser: 120  $\mu\text{m}$

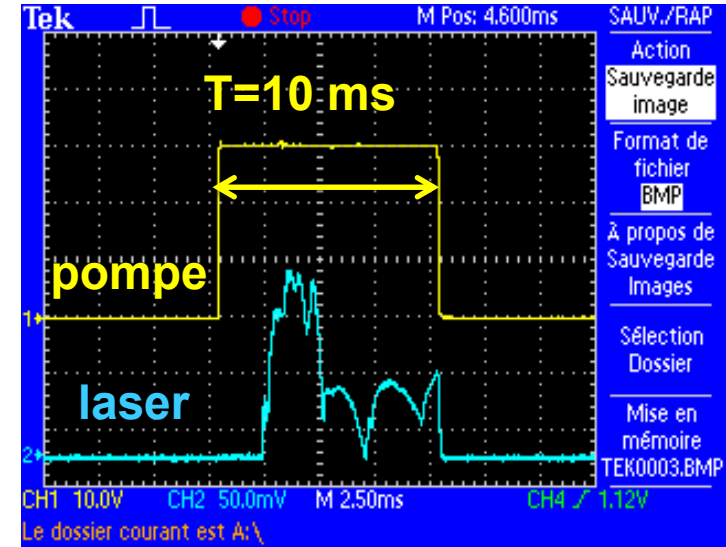
# Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES



## Cavité à 3 miroirs

- M1 plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm
- M2 concave,  $r=100$  mm, HR à 1550 nm
- OC plan,  $T_{OC}=4$  ou 7% à 1550 nm
- Diamètre de pompe: 200  $\mu\text{m}$
- Diamètre du faisceau laser: 120  $\mu\text{m}$

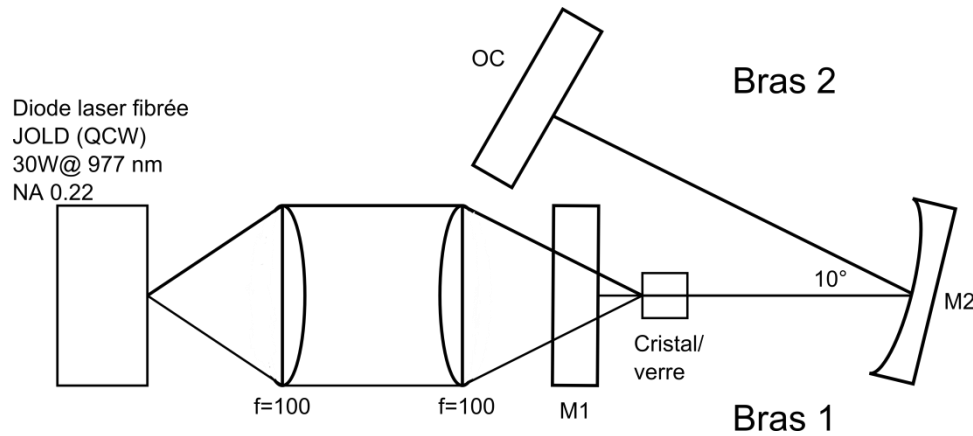


- $f=10\text{Hz}$ ,  $T=10$  ms
- Rapport cyclique  $\eta=T \times f=10\%$



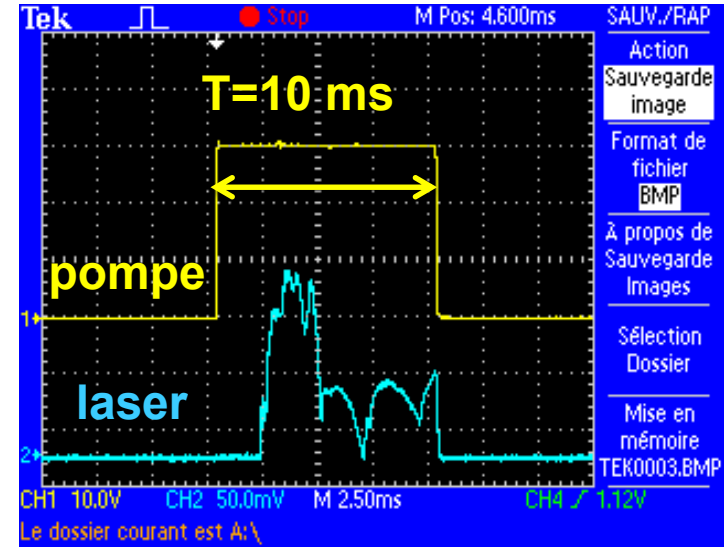
# Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES



## Cavité à 3 miroirs

- M1 plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm
- M2 concave,  $r=100$  mm, HR à 1550 nm
- OC plan,  $T_{OC}=4$  ou 7% à 1550 nm
- Diamètre de pompe: 200  $\mu\text{m}$
- Diamètre du faisceau laser: 120  $\mu\text{m}$



- $f=10\text{Hz}$ ,  $T=10$  ms
- Rapport cyclique  $\eta=T \times f=10\%$

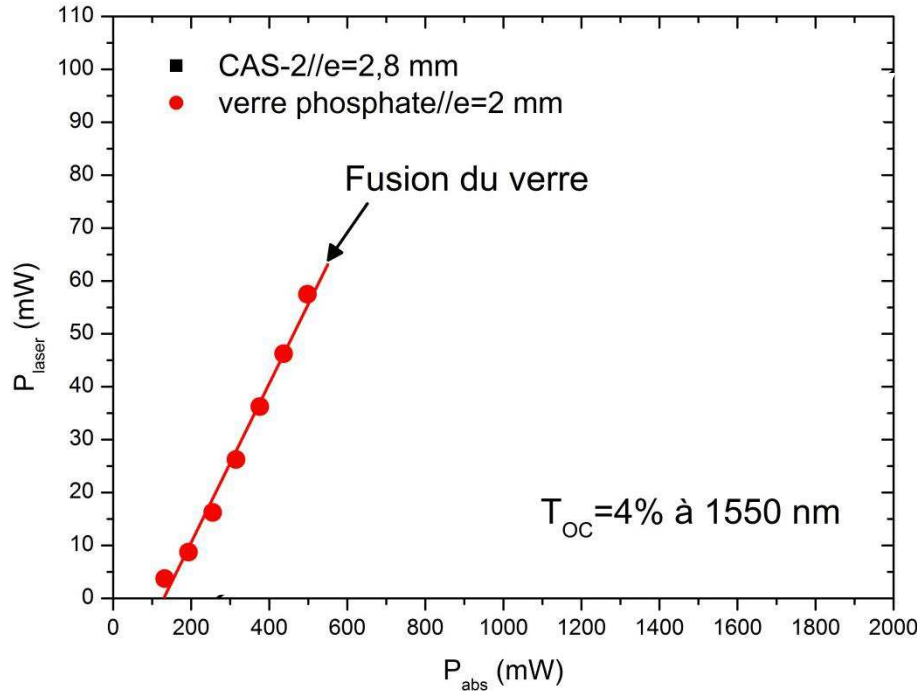
## Echantillons testés

- CAS-2// $e=2,8$  mm
- Verre phosphate// $e=2$  mm

# Résultats Laser en régime quasi-continu



$T_{OC}=4\%$  à 1550 nm



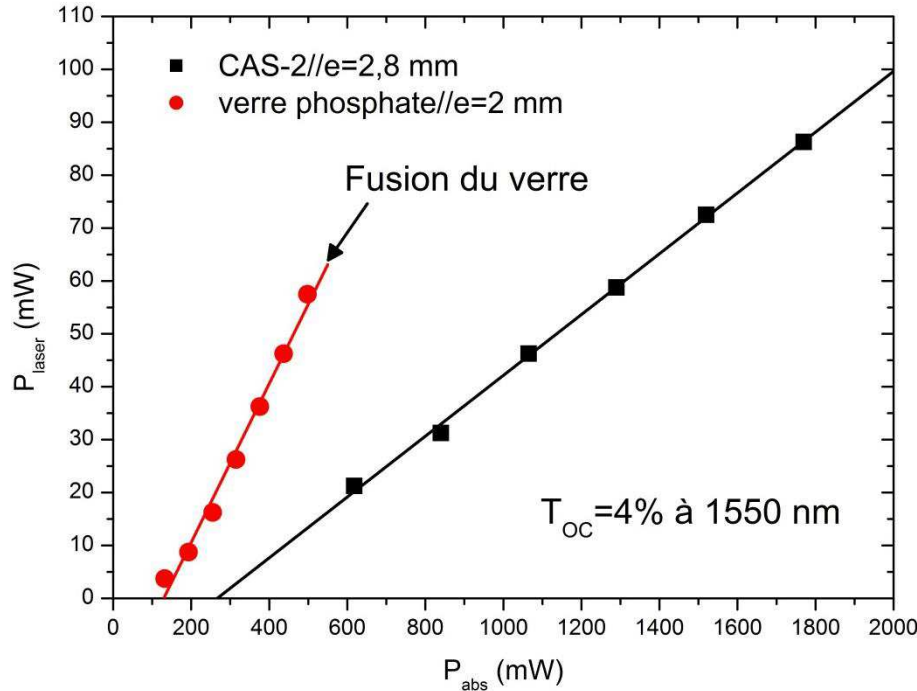
- Verre phosphate

$P_{laser}=60 \text{ mW/eff}=15\%$

# Résultats Laser en régime quasi-continu



$T_{OC}=4\%$  à 1550 nm



- Verre phosphate

$P_{laser}=60 \text{ mW/eff}=15\%$

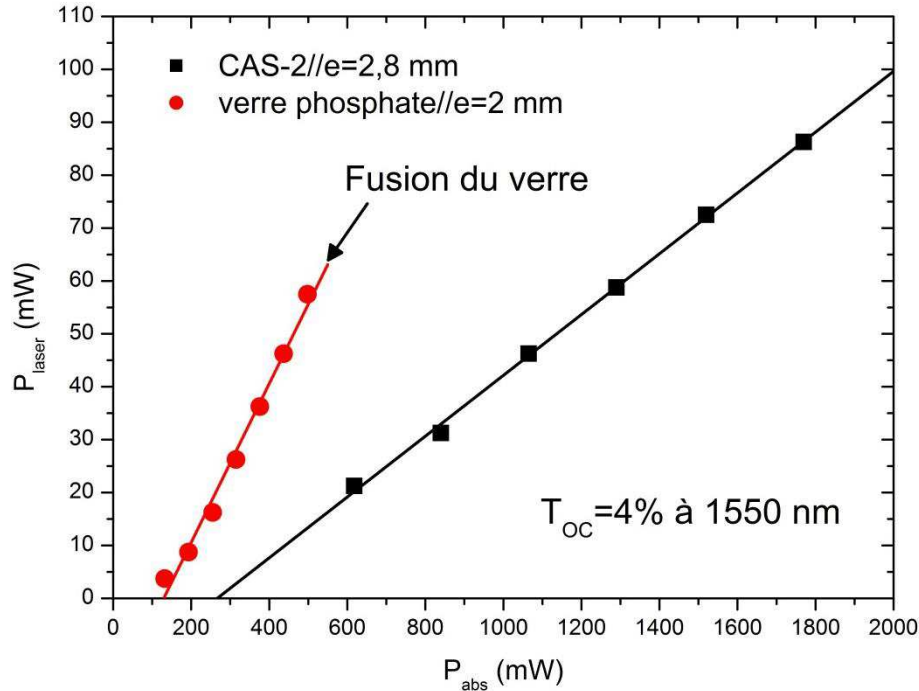
- CAS-2

$P_{laser}=90 \text{ mW/eff}=6\%$

# Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

$T_{OC}=4\%$  à 1550 nm



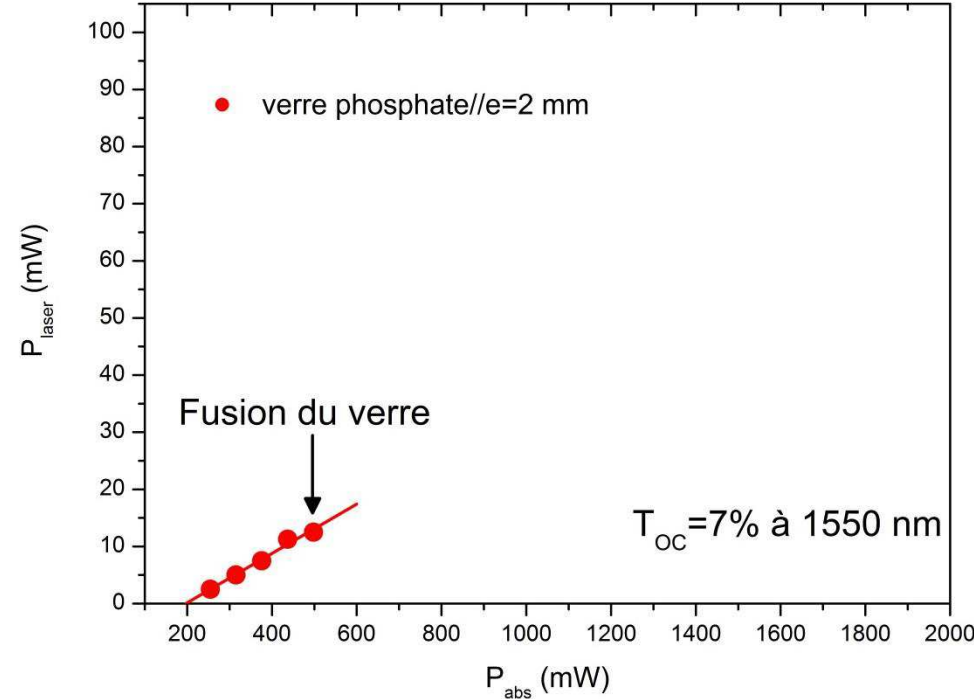
- Verre phosphate

$P_{laser}=60 \text{ mW/eff}=15\%$

- CAS-2

$P_{laser}=90 \text{ mW/eff}=6\%$

$T_{OC}=7\%$  à 1550 nm



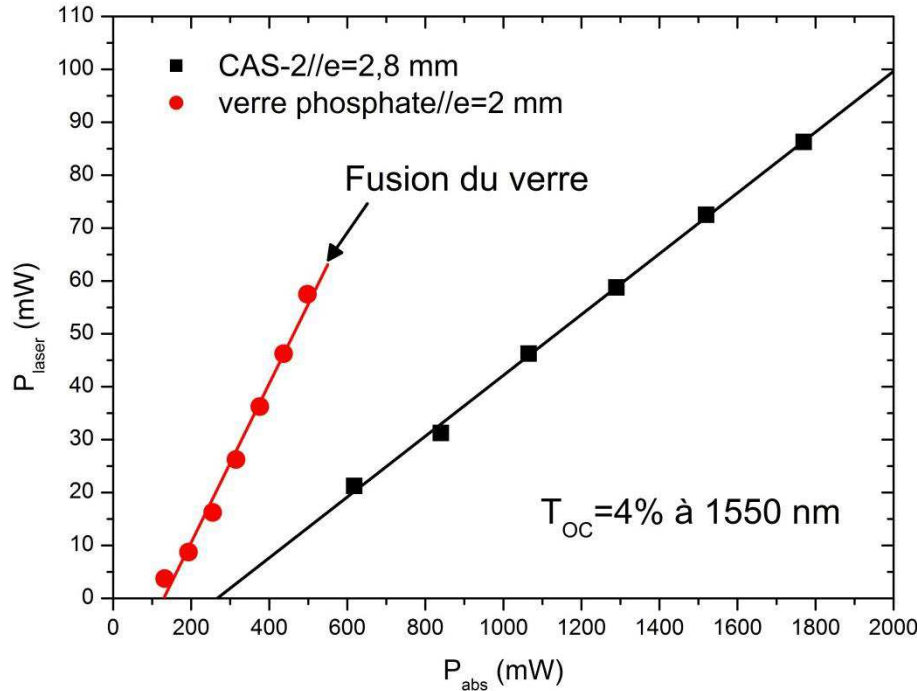
- Verre phosphate

$P_{laser}=15 \text{ mW/eff}=4\%$

# Résultats Laser en régime quasi-continu

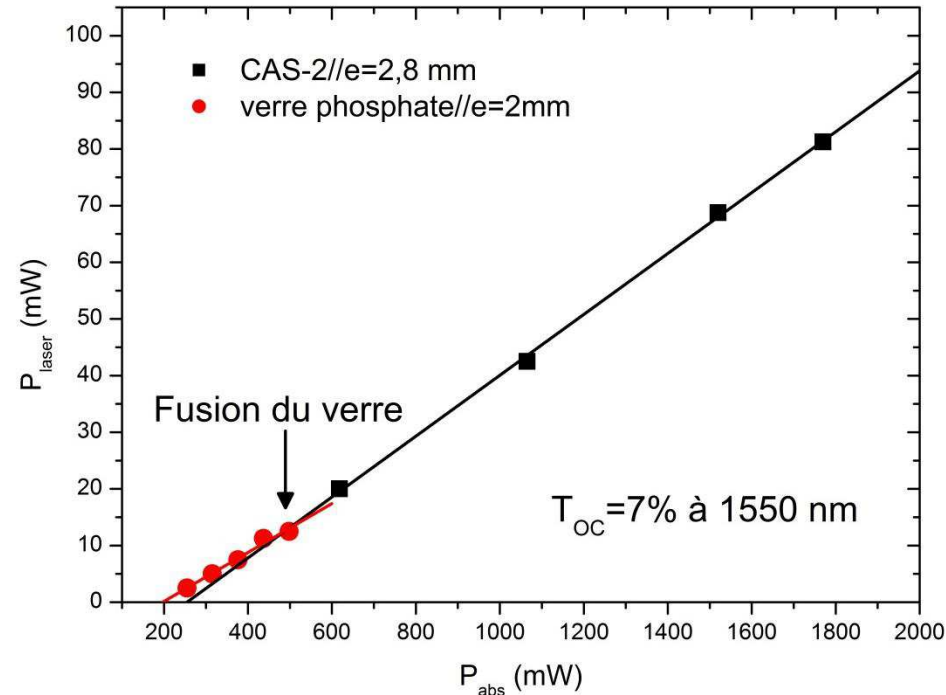
THALES

$T_{OC}=4\%$  à 1550 nm



- Verre phosphate  
 $P_{laser}=60 \text{ mW}/\text{eff}=15\%$
- CAS-2  
 $P_{laser}=90 \text{ mW}/\text{eff}=6\%$

$T_{OC}=7\%$  à 1550 nm

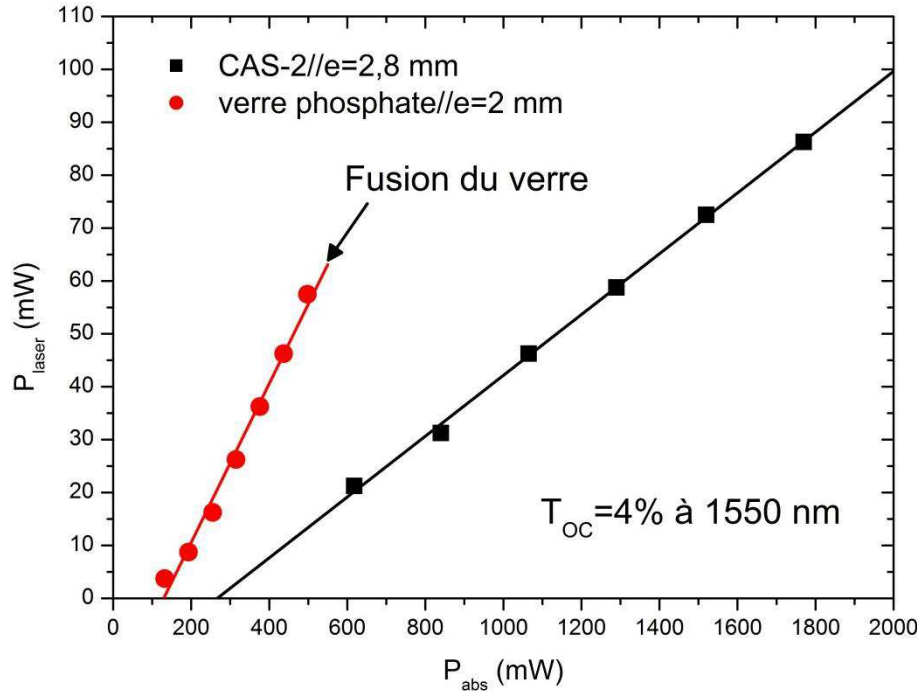


- Verre phosphate  
 $P_{laser}=15 \text{ mW}/\text{eff}=4\%$
- CAS-2  
 $P_{laser}=80 \text{ mW}/\text{eff}=5,5\%$

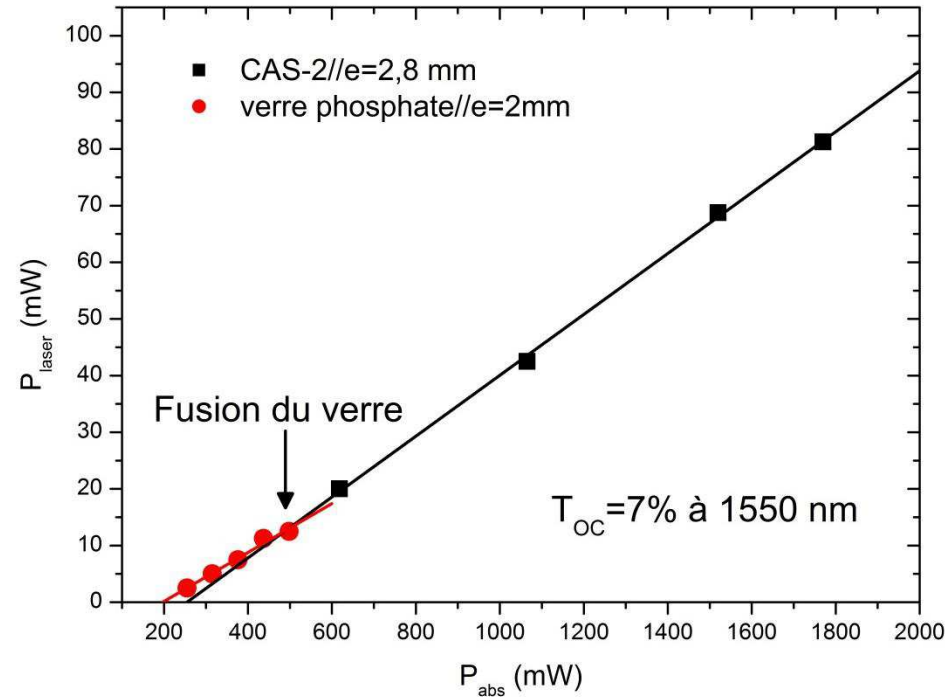
# Résultats Laser en régime quasi-continu

THALES

$T_{OC}=4\%$  à 1550 nm



$T_{OC}=7\%$  à 1550 nm

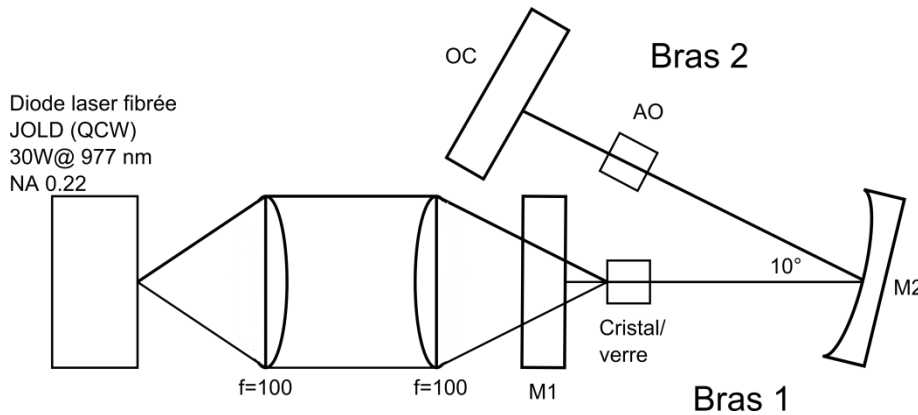


- Verre phosphate  
 ☹️ Fond pour  $P_{abs}=0,5 \text{ W}$

- CAS-2  
 😊 Intact pour le maximum de la puissance disponible

# Résultats Laser en régime Q-Switch

THALES



AO=modulateur acousto-optique

## Conditions de pompage

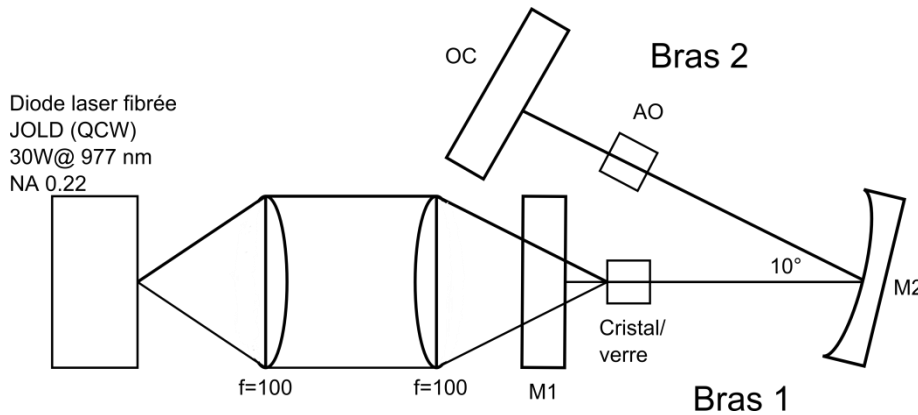
- $f=10\text{Hz}$ ,  $T=2,5, 8, 10 \text{ ms}$
- Rapport cyclique  $\eta=2,5, 8, 10\%$
- $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm

## Echantillons testés

- CAS-2//e=2,8 mm
- Verre phosphate//e=2 mm

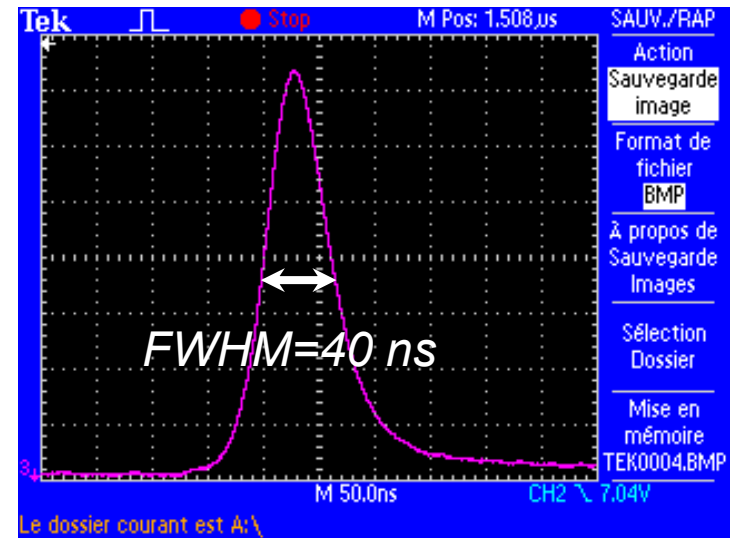
# Résultats Laser en régime Q-Switch

THALES



AO=modulateur acousto-optique

## Impulsion laser Q-Switch obtenue dans CAS-2



### Conditions de pompage

- $f=10\text{Hz}$ ,  $T=2,5, 8, 10 \text{ ms}$
- Rapport cyclique  $\eta=2,5, 8, 10\%$
- $T_{OC}=4\%$  à  $1550 \text{ nm}$

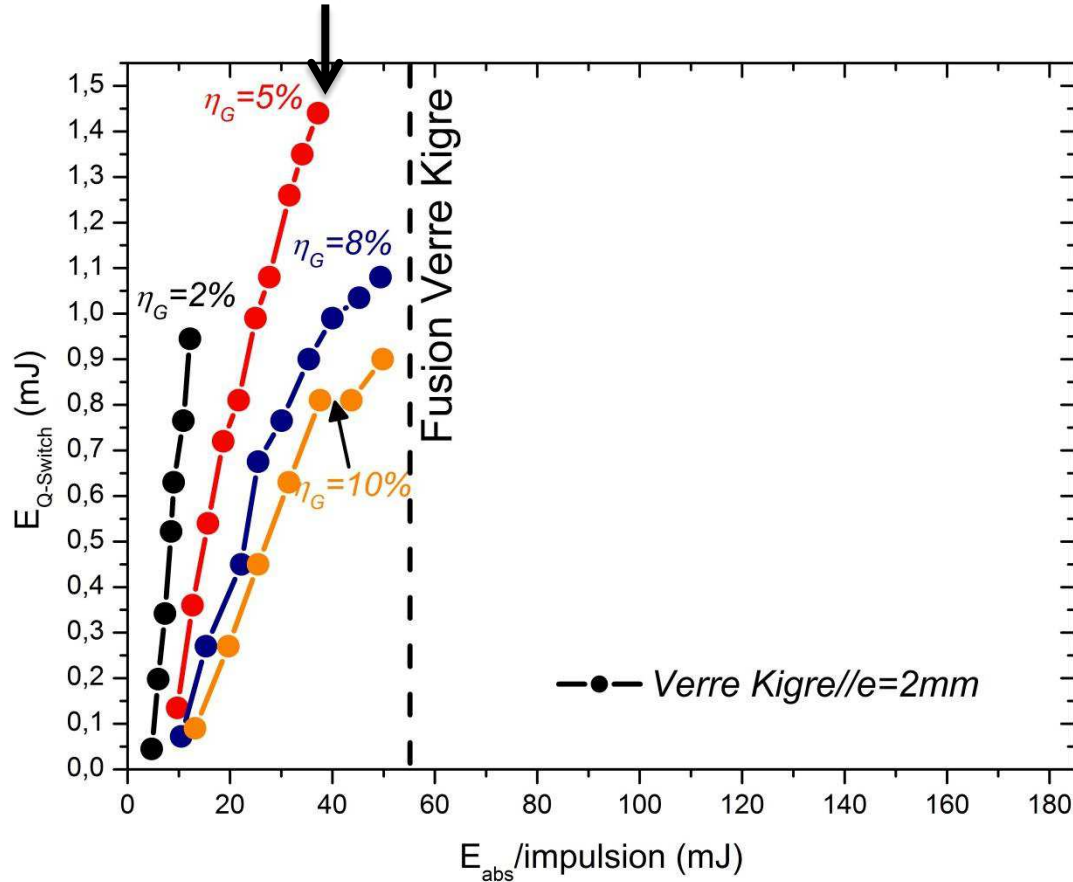
### Echantillons testés

- CAS-2// $e=2,8 \text{ mm}$
- Verre phosphate// $e=2 \text{ mm}$



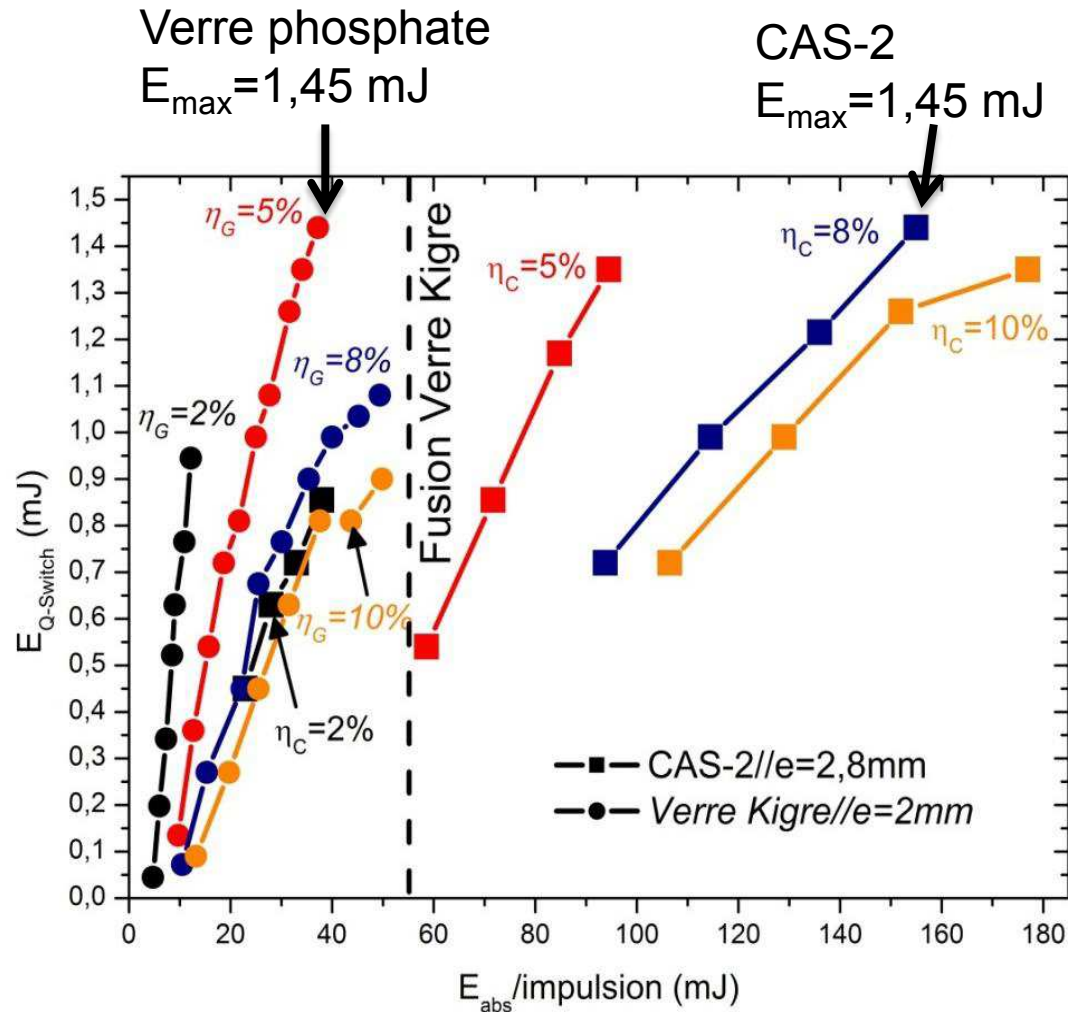
# Régime Q-Switch

Verre phosphate  
 $E_{\text{max}} = 1,45 \text{ mJ}$



# Régime Q-Switch

THALES



😊 Energies similaires pour le cristal CAS et le verre phosphate

😊 Meilleure résistance au pompage incident pour le CAS

## Conclusion sur les lasers à 1,5 $\mu\text{m}$ (CAS:Er, Yb, Ce)

- Nouveaux matériaux cristallins pour application laser en régime Q-Switch à forte cadence afin de remplacer le verre commercial
- Croissance cristalline de cristaux de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ : Er, Yb, Ce
  - ☞ Présence de stries
  - ☞ Voies d'amélioration possibles ☞ Jouer sur les paramètres de croissance

## Conclusion sur les lasers à 1,5 $\mu\text{m}$ (CAS:Er, Yb, Ce)

- Nouveaux matériaux cristallins pour application laser en régime Q-Switch à forte cadence afin de remplacer le verre commercial
- Croissance cristalline de cristaux de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ : Er, Yb, Ce
  - ☞ Présence de stries
  - ☞ Voies d'amélioration possibles ☞ Jouer sur les paramètres de croissance
- Obtention de **270 mW de puissance laser à 1555 nm** et pente d'efficacité de 10% en régime continu
- 1<sup>er</sup> résultats laser en régime Q-Switch

😊  $E_{\text{Q-Switch}} = 1.4 \text{ mJ}$

😊 Pas de fracture (jusqu'à 150 mJ d'énergie absorbée /pulse)

😊 Energies similaires à celles du verre phosphate commercial (mais ce dernier fond pour 50 mJ d'énergie absorbée /pulse)

- **CALGO et CAS: Matériaux avec un potentiel laser fort mais perfectibles en matière de qualité cristalline**

- **CALGO et CAS: Matériaux avec un potentiel laser fort mais perfectibles en matière de qualité cristalline**
- **Perspectives pour les lasers à 1  $\mu\text{m}$  (CALGO:Yb)**
  - Effet bénéfique d'un codopage par l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  sur la décoloration des monocristaux de CALGO:Yb $^{3+}$  ? Croissance par méthode Czochralski
  - Solutions solides  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  (avec des taux de strontium entre 5 et 20% par exemple): piste intéressante à tester pour éliminer les centres diffusants
  - Solutions solides  $\text{CaGdAlO}_4$ - $\text{CaYAIO}_4$
  - Autres techniques de croissance: flux, Bridgman...

- **CALGO et CAS: Matériaux avec un potentiel laser fort mais perfectibles en matière de qualité cristalline**
- **Perspectives pour les lasers à 1  $\mu\text{m}$  (CALGO:Yb)**
  - Effet bénéfique d'un codopage par l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  sur la décoloration des monocristaux de CALGO:Yb $^{3+}$  ? Croissance par méthode Czochralski
  - Solutions solides  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  (avec des taux de strontium entre 5 et 20% par exemple): piste intéressante à tester pour éliminer les centres diffusants
  - Solutions solides  $\text{CaGdAlO}_4$ - $\text{CaYAlO}_4$
  - Autres techniques de croissance: flux, Bridgman...
- **Perspectives pour les lasers à 1,5  $\mu\text{m}$  (CAS:Er,Yb,Ce)**
  - Optimisation des paramètres de croissances afin de supprimer les stries observées
  - Tester des matrices similaires au composé CAS (CGS, CAGS)



G.Aka  
P.Loiseau  
B.Viana  
J.C.Badot  
A.Suganuma  
F.Pacaud  
B.Gomes de Melo....



F.Druon  
S.Ricaud  
J.Pouysegur  
P.Georges



M.Jacquet  
M.Escudier  
I.Estève



C.Larat  
E.Lallier

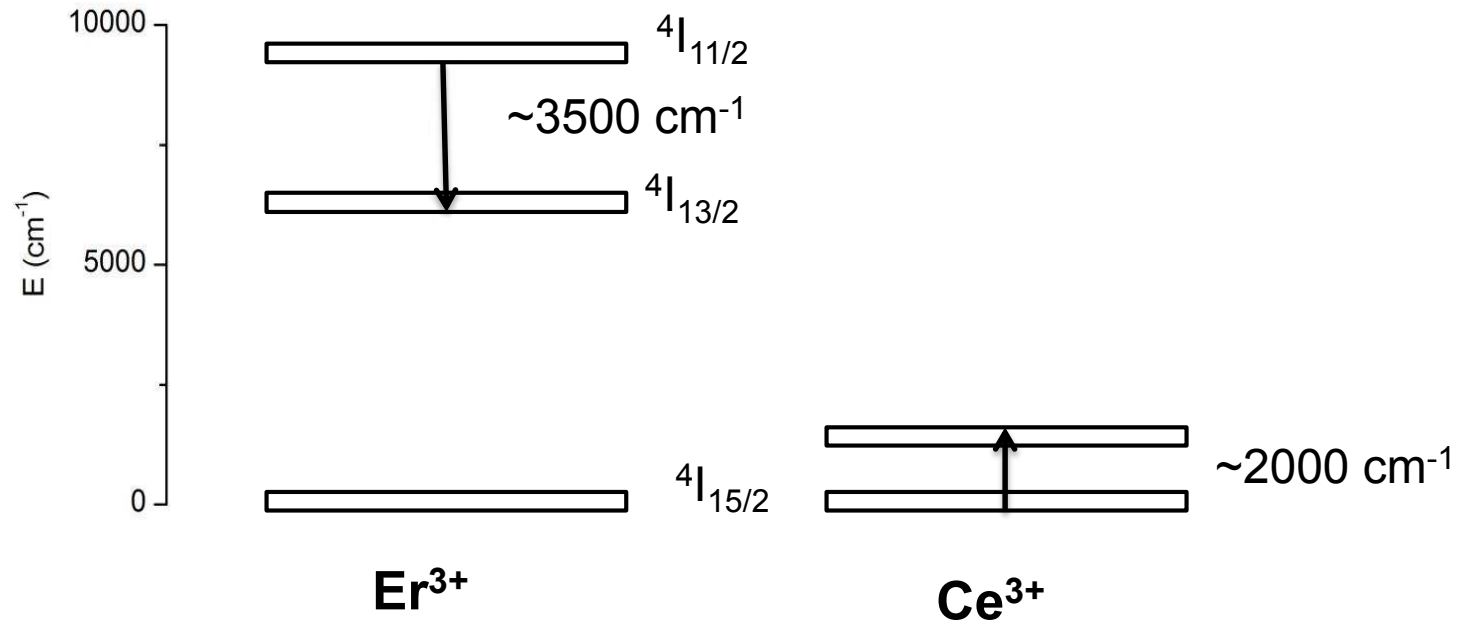


D.Rytz  
S.Vernay  
C.Liebald



A.Cannas  
P.Adam







- Voie possible pour éliminer les stries: modifier la matrice de départ



- Substitution  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{B}^{3+}$
- Diminuer  $T_f$
- ☹ ATD: fusion congruente ?
- ☹ Voie solide: phases parasites
- ☹ FAI: matériau non transparent
- ☹ Incorporation du bore limitée



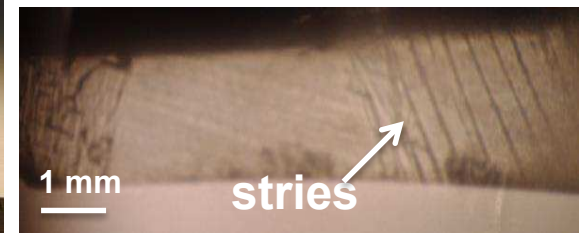
- Voie possible pour éliminer les stries: modifier la matrice de départ



- Substitution  $\text{Al}^{3+}-\text{B}^{3+}$
- Diminuer  $T_f$
- ☹️ ATD: fusion congruente ?
- ☹️ Voie solide: phases parasites
- ☹️ FAI: matériau non transparent
- ☹️ Incorporation du bore limitée



- Substitution  $\text{Al}^{3+}-\text{Ga}^{3+}$
- Diminuer  $T_f$  + stries
- ☺️ Voie solide
- ☺️ FAI
- ☹️ Croissance Czochralski de  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:0,5\%\text{Er}, 2,5\%\text{Yb}, 3,3\%\text{Ce}$



Matériaux dopés Er, Yb	Conductivité thermique k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> / Efficacité transfert énergie Yb-Er	Performances Laser	
			En continu P <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>	Q-Switch E <sub>max</sub> /λ <sub>laser</sub>
Verre (phosphate)	0.8	8 ms/>90%	350 mW/1535 nm	10-20 mJ/1535 nm
Aluminate YAG	11	7.7 ms/55%	30 mW/1645 nm	1.7 mJ/1645 nm
Borate (YCOB, YAB)	2-4	0.3-1.3 ms/90%	1W/1555 nm	0.5 mJ/1555 nm
Vanadate (YVO <sub>4</sub> , GdVO <sub>4</sub> )	9	2.5 ms/55%	125 mW/1600 nm	0.2 mJ/1600 nm
Silicate (CAS, YSO)	2-4	8 ms/70-80%	20 mW/1555 nm	/

Simondi-Teisseire *et al*, *IEEE J. Quant. Elec.*, 32, 11, 2004 (1996)/Chen *et al*, *IEEE J. Quant. Elec.*, 48, 5, 616 (2012)  
 Georgiou *et al*, *Opt. Eng.*, 44, 6, 064202 (2005)/Ryabtsev *et al*, *App. Phys. B*, 108, 2, 283 (2012)  
 Tolstik *et al*, *App. Phys. B*, 86, 2, 275 (2006)

- Synthèse de compositions  $\text{Ca}_{2(1-x-y-z)}\text{Er}_{2x}\text{Yb}_{2y}\text{Ce}_{2z}\text{Al}_2\text{SiO}_7$  par voie solide
- $x = 0,5 \%$   $\text{Er}^{3+}$ , soit  $6,20 \cdot 10^{19}$  ions. $\text{cm}^{-3}$
- Taux d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  variable ( $y = 0$  à  $15 \%$ )
- Taux d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  variable ( $z = 0$  à  $3,33 \%$ )

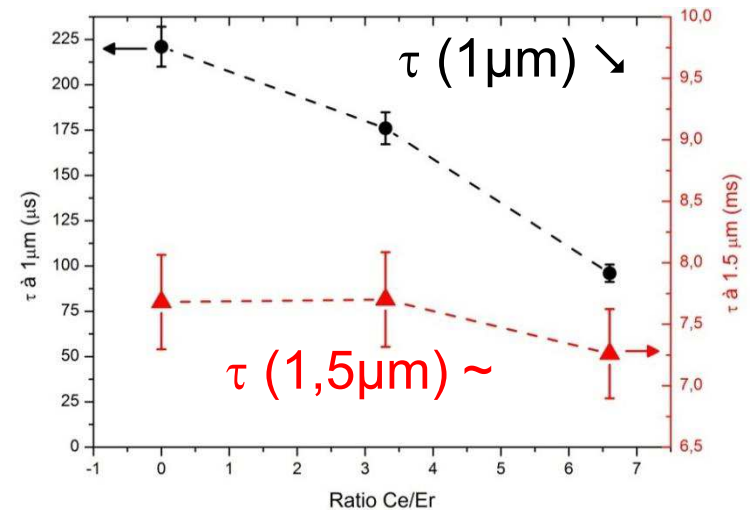
- Estimation du transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Yb}}}{\tau_{\text{Yb}}^0 (\sim 900 \mu\text{s})}$$

$\tau_{\text{Yb}}$  : temps de vie de  $\text{Yb}^{3+}$  en présence d'ions  $\text{Er}^{3+}$  à  $1 \mu\text{m}$

$\tau_{\text{Yb}}^0$  : temps de vie de  $\text{Yb}^{3+}$  en l'absence d'ions  $\text{Er}^{3+}$  à  $1 \mu\text{m}$

- Mesures de temps de vie à  $1 \mu\text{m}$  et  $1,5 \mu\text{m}$



## 2 compositions optimisées pour le CAS

- ☞  $0,5\% \text{Er}^{3+}$ ,  $2,25\% \text{Yb}^{3+}$ ,  $2,5\% \text{Ce}^{3+}$
- ☞  $0,5\% \text{Er}^{3+}$ ,  $2,5\% \text{Yb}^{3+}$ ,  $3,3\% \text{Ce}^{3+}$

Matériau	Dopage théorique	Préparation de la charge	Conditions de croissance			
			Laboratoire	Germe	V <sub>corps</sub> (mm.h <sup>-1</sup> )	Rotation (tpm)
CALGO:Yb 8 cristaux	5%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	LCMCP	⊥ c	0,6	30
					0,3	
					0,1	
			FEE	//a	0,6	12
	0,5					
	0,5					
Non dopé	5% excès Ca <sup>2+</sup>	LCMCP	⊥ c	0,6	30	
		FEE	//a	0,7	12	
CALGOS:Yb 1 cristal	5%Yb	Stoechiométrique $Ca_{0.75}Sr_{0.25}Gd_{0.95}Yb_{0.05}AlO_4$	LCMCP	⊥ c	0,6	30
CALGO:Er, Yb, Ce 3 cristaux	0,5%Er 7,5-15%Yb 0-3,3%Ce	stoechiométrique	LCMCP, FEE	⊥ c //a	0,4-0,6	12 -30