



ParisTech

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE-PARIS VI

ÉCOLE DOCTORALE : Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

Par Anaël JAFFRES

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie-PARIS VI

**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**

Soutenue le 20/12/2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Jean-Louis DOUALAN	Rapporteur
Mme Loreynne PINSARD-GAUDART	Rapporteur
M. Bruno VIANA	Directeur de thèse
M. Christian LARAT	Examinateur
M. Daniel RYTZ	Examinateur
M. Jacques PERRIERE	Président
M. Gérard AKA	Invité
M. Pascal LOISEAU	Invité



# Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Je tiens à remercier les professeurs Didier Gourier et Clément Sanchez pour leur accueil dans ce laboratoire.

Je suis reconnaissante à M. Jean-Louis Doualan et Mme Loreynne Pinsard-Gaudart d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également les autres membres du jury : M. Daniel Rytz, M. Christian Larat et M. Jacques Perrière.

Je désire remercier vivement les trois personnes qui m'ont encadré durant ma thèse : M. Pascal Loiseau, M. Gérard Aka et M. Bruno Viana, pour leur aide et leurs conseils, les discussions scientifiques et leur disponibilité.

Je remercie également la Délégation Générale de l'Armement (DGA) pour avoir assuré le financement de cette thèse et en particulier M. Anthony Cannas et M. Philippe Adam.

Je tiens à remercier la société FEE et en particulier Daniel Rytz, Sophie Vernay et Christoph Liebald pour les croissances cristallines et les échantillons de CALGO ainsi que pour tous les échanges que nous avons pu avoir.

Je remercie également Christian Larat et Eric Lallier de Thales Research and Technology pour leur accueil au sein de TRT ainsi que pour leurs conseils précieux en matière de cavités laser.

Je tiens à remercier Frédéric Druon, Sandrine Ricaud et Julien Pouysegur du laboratoire Charles Fabry pour leur collaboration fructueuse.

Enfin, je remercie Michèle Jacquet de l'Atelier d'Optique Cristalline pour son accueil, ses nombreux conseils en matière de polissage et d'orientation et sa disponibilité.

Je tiens ensuite à remercier globalement tout le LCMCP pour avoir contribué au bon déroulement de cette thèse. Je remercie particulièrement Jean-Claude Badot pour m'avoir permis de réaliser les mesures de spectroscopie diélectrique et pour les discussions scientifiques que nous avons eues. Je tiens à remercier Julien Lejay qui m'a formée pour la découpe, le polissage et l'orientation des cristaux. Merci à Patrick Aschehoug pour ses conseils en laser ainsi que pour toutes les mesures effectuées, merci aussi pour m'avoir demandé vingt-trois fois si je connaissais l'album Hot Rats de Frank Zappa ! Merci à Jean-François Engrand pour ses multiples secours techniques, Laurent Michely pour son aide, Isabelle Santacroce, Ikrame Benkaddour et Catherine Salzard pour leur efficacité pour les questions administratives

Je remercie Akiko Suganuma pour toutes les synthèses et les mesures qu'elle a faites ainsi que pour avoir repoussé les limites de la féminité dans un labo CNRS ! Je remercie chaleureusement Fabien Pacaud et Bruna Gomes de Melo pour leur travail de stage, ce fut un réel plaisir de travailler ensemble. Un merci global à tous les doctorants passés, présents et futurs ainsi qu'à l'ATCP et un merci spécial à mes voisins situés dans la première sphère de coordination de mon bureau : Simon Ilas (qui alterne grand cru de Bourgogne et Hoegarden périmée), Alban Ferrier (l'équivalent masculin de Cat Power, en plus poilu), Aurélie Tournié (spécialiste mondiale du 10 km) et Biagio Tumino (M. BnbSitter). Merci aussi à Philippe Goldner pour m'avoir défié sur le semi-marathon.

Enfin, un merci global aux intervenants de ma vie hors-thèse : Chris Isaak, Karen et Guillaume, les shots du St-Hilaire, Sonic Youth, Cat Power, le Bouillon Belge, Janis Joplin, Holly Miranda, l'Imprévu, le Pantalon, Sylvaine, Nicky, Diane et Manu, the Fratellis, Para One, Surkin, Otis Redding, la cave des Souffleurs, Swann, Romain, Alice (à raison d'un verre par semaine pendant six ans, on en a bu 2000 ensemble !), Nicolas (les sous-marins à Pigalle...entre autres !), Solenn, Ardem, Benjamin, le Trois-Huit...

# Table des matières

Introduction générale .....	1
<b>Partie 1: Monocristaux dopés Yb<sup>3+</sup> pour applications lasers de puissance et ultra-brefs .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Problématiques des lasers de puissance et ultra-brefs .....</b>	<b>7</b>
1.1.Applications des lasers de puissance et ultra-brefs .....	7
1.1.1.Lasers de puissance .....	7
1.1.2. Lasers à impulsions ultra-brèves .....	10
1.2. Critères de choix des matériaux, de l'ion dopant et de l'architecture du milieu à gain pour applications laser de puissance et ultra-brefs.....	12
1.2.1. Critères de choix de l'ion dopant.....	13
1.2.2. Critères de choix des matériaux pour lasers de puissance et lasers ultra-brefs.....	15
1.2.2.1. Matériaux utilisés dans les lasers solides .....	15
1.2.2.2. Cartes de mérite des matériaux .....	16
1.2.3. Critères de choix de l'architecture des amplificateurs laser solides.....	21
1.2.3.1. Cristaux massifs sous forme de cubes ou de barreaux.....	21
1.2.3.2. Lasers à plaques (slabs) .....	22
1.2.3.3. Fibres cristallines .....	23
1.2.3.4. Disques minces.....	24
1.3. Etat de l'art des lasers solides dopés Yb <sup>3+</sup> .....	25
1.3.1. Famille des grenats : Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG), Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (LuAG) .....	25
1.3.2. Famille des sesquioxides : RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (RE=Y, Sc, Lu) .....	26
1.3.3. Famille des tungstates : ARE(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (A alcalin et RE=Gd, Y) .....	27
1.3.4. Famille des borates : Ca <sub>4</sub> YO(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (YCOB) .....	27
1.3.5. Famille des silicates : Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (YSO), Sc <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (SSO), SrY <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O (SYS) .....	27
1.3.6. Famille des fluorures : CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> .....	28
1.3.7. Famille des aluminates : CaGdAlO <sub>4</sub> (CALGO), CaYAlO <sub>4</sub> (CALYO) .....	28
1.4. Conclusion et choix du matériau à étudier .....	28
<b>2. CALGO :Yb, matériau d'intérêt pour applications lasers de puissance et femtosecondes.....</b>	<b>31</b>
2.1. Propriétés structurales.....	31
2.2. Croissance cristalline .....	32
2.3. Propriétés thermiques.....	37
2.4. Propriétés spectroscopiques .....	38
2.5. Limites du matériau CALGO:Yb <sup>3+</sup> et points clés à résoudre.....	41
<b>3. Centres diffusants dans CALGO:Yb<sup>3+</sup>.....</b>	<b>43</b>
3.1. Mise en évidence des centres diffusants .....	43
3.2. Résultats antérieurs.....	43
3.3. Essais de caractérisations des centres diffusants .....	44
3.4. Voies d'élimination des centres diffusants .....	46
3.4.1. Croissance des composés ABCO <sub>4</sub> .....	46
3.4.2. Non-stoechiométrie au départ de la croissance.....	51
3.4.3. Modification des paramètres de croissance .....	52

3.4.4.	Solution solide $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{GdAlO}_4$ .....	53
3.5.	Conclusion.....	54
<b>4.</b>	<b>Centres colorés dans CALGO:Yb<sup>3+</sup></b> .....	<b>55</b>
4.1.	Mise en évidence et caractérisation des centres colorés.....	55
4.1.1.	Mise en évidence et caractérisation par absorption optique.....	57
4.1.1.1.	Absorption optique .....	57
4.1.1.2.	Structure du cristal $\text{CaGdAlO}_4$ et formation des polarons .....	61
4.1.2.	Mesures de spectroscopie diélectrique.....	65
4.1.2.1.	Principes de la spectroscopie diélectrique.....	65
4.1.2.2.	Description du montage expérimental.....	68
4.1.2.3.	Influence du recuit réducteur .....	69
4.1.2.4.	Influence de la température .....	70
4.2.	Voies d'élimination des centres colorés .....	73
4.2.1.	Synthèses de composés CALGO:Yb <sup>3+</sup> -X <sup>4+</sup> (X=Ti, Si, Ge, Zr) et CALGO:Yb <sup>3+</sup> -X <sup>2+</sup> (X=Mg, Zn) par réaction à l'état solide.....	75
4.2.2.	Croissance cristalline de composés CALGO:Yb <sup>3+</sup> -X <sup>4+</sup> (X=Ti, Si, Ge, Zr) et CALGO:Yb <sup>3+</sup> -X <sup>2+</sup> (X=Mg, Zn) par four à image .....	78
4.3.	Conclusion.....	83
<b>5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>84</b>

## Partie 2: Monocristaux dopés Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> pour applications lasers à sécurité oculaire

<b>1.</b>	<b>Problématiques des lasers à 1,55 <math>\mu\text{m}</math></b> .....	<b>100</b>
1.1.	Intérêt de la longueur d'onde à 1,55 $\mu\text{m}$ .....	100
1.2.	Etat de l'art.....	102
1.3.	Critères de choix des matrices codopées Er-Yb pour applications laser à 1,55 $\mu\text{m}$ .....	109
<b>2.</b>	<b>Etude de la composition optimale en dopants</b> .....	<b>113</b>
2.1.	Synthèses des matériaux polycristallins par voie solide .....	113
2.2.	Comportement à la fusion des matériaux synthétisés.....	118
2.3.	Détermination des temps de vie et du transfert d'énergie Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> dans les composés polycristallins .....	120
2.3.1.	Mesures des temps de vie expérimentaux à 1 $\mu\text{m}$ et 1,5 $\mu\text{m}$ .....	120
2.3.1.1.	Composés polycristallins $\text{CaGdAlO}_4$ : Er, Yb, Ce.....	121
2.3.1.2.	Composés polycristallins SGGM : Er, Yb, Ce.....	122
2.3.1.3.	Composés polycristallins CAS : Er, Yb, Ce, CABS : Er, Yb, Ce, CGS : Er, Yb, Ce et CAGS : Er, Yb, Ce.....	123
2.3.1.4.	Composés polycristallins YSO : Er, Yb, Ce et GSO : Er, Yb, Ce .....	124
2.3.1.5.	Céramiques transparentes $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er, Yb, $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er, Yb, Ce et $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er, Yb, Eu .....	125
2.3.2.	Quantification du transfert d'énergie Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> en utilisant les temps de vie mesurés expérimentalement.....	125
2.4.	Synthèses des monocristaux par technique de fusion de zone.....	126
2.4.1.	Croissance par four à image des composés CABS : Er, Yb, Ce et CGS: Er, Yb, Ce.....	127
2.4.2.	Croissance par four à image des composés YSO: Er, Yb, Ce.....	129
2.5.	Conclusion des études en composition.....	130

<b>3.</b>	<b>Cristallogénèse des matériaux.....</b>	<b>132</b>
3.1.	Croissance cristalline de CALGO:Er, Yb et CALGO:Er, Yb, Ce.....	132
3.2.	Croissance cristalline de YSO : Er, Yb.....	138
3.3.	Croissance cristalline de CAS : Er, Yb, Ce.....	142
3.4.	Croissance cristalline de CGS : Er, Yb, Ce.....	150
3.5.	Croissance cristalline de SGGM : Er, Yb, Ce .....	153
3.6.	Conclusion sur les matériaux élaborés.....	156
<b>4.</b>	<b>Caractérisations des matériaux.....</b>	<b>158</b>
4.1.	Détermination de la conductivité thermique.....	158
4.2.	Caractérisations spectroscopiques .....	159
4.2.1.	Sections efficaces d'absorption à 1 $\mu$ m .....	161
4.2.2.	Evaluation des potentialités laser des matériaux étudiés.....	163
4.2.3.	Temps de vie et transfert d'énergie Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> .....	165
4.2.3.1.	Détermination des temps de vie expérimentaux.....	165
4.2.3.2.	Quantification du transfert d'énergie Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> .....	172
4.2.3.2.1.	Temps de vie mesurés expérimentalement .....	172
4.2.3.2.2.	Intensités relatives d'émission à 1 $\mu$ m et 1,5 $\mu$ m .....	172
4.3.	Conclusion .....	176
<b>5.</b>	<b>Performances laser.....</b>	<b>178</b>
5.1.	Performances laser en régime continu.....	179
5.1.3.	Première série de tests laser sur les cristaux de CALGO-1, CALGO-2, CAS-1, CAS-2, YSO-1, SGGM-1 et sur les céramiques transparentes Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en régime continu .....	179
5.1.3.2.	Tests laser sur les cristaux de CALGO-1, CALGO-2, YSO-1, SGGM-1 et sur les céramiques transparentes Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en régime continu.....	180
5.1.3.3.	Performances laser des cristaux de CAS-1 et CAS-2 en régime continu.....	180
5.1.4.	Deuxième série de tests laser des cristaux de CAS-3, YSO-2 et CALGO-3 en régime continu.....	184
5.1.5.	Conclusion sur les tests laser en régime continu.....	186
5.2.	Performances laser en régime Q-Switch .....	191
5.2.3.	Intérêt et description de la cavité laser en V.....	191
5.2.4.	Tests laser en régime CW et QCW.....	193
5.2.4.2.	Régime CW et QCW pour T <sub>OC</sub> =4% à 1550 nm.....	193
5.2.4.3.	Régime CW et QCW pour T <sub>OC</sub> =7% à 1550 nm.....	194
5.2.5.	Tests laser en régime Q-Switch.....	195
5.2.5.2.	Régime Q-Switch (sous pompage par diode LIMO) .....	195
5.2.5.3.	Régime Q-Switch (sous pompage par diode JOLD) .....	195
5.2.5.4.	Influence du taux de répétition sur les performances laser en régime Q-Switch.....	198
5.2.5.5.	Conclusion sur les tests laser en régime Q-Switch.....	199
<b>6.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>202</b>
	Conclusion générale.....	213
	Annexes.....	





## Introduction générale

Plusieurs travaux scientifiques sont à l'origine de l'obtention de l'effet laser: en 1917, Einstein démontra théoriquement le phénomène d'émission stimulée [1], suivi des travaux de Townes et Schawlow sur les masers (l'équivalent du laser dans le domaine micro-onde) à la fin des années 50 [2]. Enfin, le premier effet laser expérimental fut démontré par Maiman en 1960 dans un cristal d'alumine dopé par des ions chrome [3].

Le laser était au départ principalement utilisé pour des recherches dans le domaine de la spectroscopie moléculaire. Cependant, de nombreuses applications n'ont pas tardé à émerger : ophtalmologie et dermatologie (1963), découpe de métaux (1967), lecture de code-barres (1974), télécommunications (années 1970), stockage optique de l'information (apparition du CD en 1982)...

Cette diversité des applications se retrouve dans les différents types de laser employés. En particulier, les longueurs d'onde d'émission laser sont variées (infrarouge, visible, UV), ainsi que les milieux à gain :

-les lasers à gaz génèrent les plus fortes puissances mais ils sont encombrants et coûteux en énergie

-les lasers à semi-conducteurs présentent de fortes puissances et de bons rendements d'efficacité mais leur qualité de faisceau est moyenne

-les lasers solides (cristaux et verres dopés) combinent forte puissance et bonne qualité de faisceau

Ainsi, les recherches sont orientées vers le développement de lasers solides dopés terres rares et pompés par diode laser. Le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) travaille depuis une trentaine d'années sur cette thématique des matériaux solides dopés terres rares pour des applications laser. A titre d'exemple de recherches fructueuses, on peut citer le silicate  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) dopé  $\text{Nd}^{3+}$  [4] et dopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  [5], la famille des borates  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (YCOB) et  $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (GdCOB) dopés  $\text{Nd}^{3+}$  [6] [7] et  $\text{Yb}^{3+}$  [8],  $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  (BOYS) dopés  $\text{Yb}^{3+}$  [9], l'aluminate  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO) dopé  $\text{Yb}^{3+}$  [10][11]...

Ce travail de thèse s'insère dans la continuité de ces recherches en s'intéressant à de nouveaux matériaux lasers solides dopés terres rares et pompés par diode émettant dans deux domaines spectraux particuliers: celui situé autour de  $1 \mu\text{m}$  pour les applications laser de puissance et laser femtosecondes, et la gamme spectrale centrée autour de  $1,55 \mu\text{m}$ , qui est dite zone de sécurité oculaire.

Le premier volet étudie les matrices laser dopées à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . En effet, ce dopant est particulièrement adapté pour des applications de puissance [12] car le défaut quantique associé est faible (en comparaison de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ ). De plus, son spectre d'émission plus large permet de générer des pulses ultra-brefs de l'ordre de quelques dizaines de fs. En particulier, le matériau

CALGO:Yb étudié et développé au LCMCP depuis 2005 apparaît comme très prometteur. Ses bonnes propriétés thermomécaniques et son spectre d'émission très large ont déjà permis d'obtenir des performances laser très intéressantes, aussi bien en termes de forte puissance moyenne que d'impulsions ultra-courtes [13] [14]. Cependant, la qualité cristalline de ce matériau est perfectible et son amélioration constitue un réel challenge.

Le second volet de notre étude concerne les lasers solides émettant autour de 1,55  $\mu\text{m}$ . Autour de cette longueur d'onde, l'œil peut supporter des puissances  $10^6$  fois supérieures à celles qu'il peut tolérer à 1064 nm (longueur d'onde d'émission typique du YAG:Nd<sup>3+</sup>). Cette longueur d'onde correspond aussi à une fenêtre de transparence de l'atmosphère. De plus, les fibres de silice utilisées dans les télécommunications par fibres optiques présentent un minimum d'absorption à 1,55  $\mu\text{m}$ . Cela entraîne de nombreuses applications en télémétrie, détection de polluants atmosphériques et télécommunications optiques. L'émission laser à cette longueur d'onde peut être obtenue à partir de l'ion Er<sup>3+</sup> (transition  $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$ ). Mais sa faible absorption dans le domaine d'émission des diodes laser commerciales autour de 980 nm fait qu'en pratique un codopage Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> est souvent réalisé dans les matériaux. L'ion Yb<sup>3+</sup> absorbe fortement à 980 nm puis transfère l'énergie absorbée à l'ion Er<sup>3+</sup> qui émet autour de 1,55  $\mu\text{m}$ .

Le matériau codopé Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> le plus performant en termes de performances laser est un verre de phosphate [15]. Cependant, ses propriétés thermomécaniques médiocres ne permettent pas la réalisation de lasers avec des puissances de pompe élevées ou vers de forts taux de répétition en régime impulsionnel. C'est pourquoi la recherche de nouveaux matériaux dopés Er-Yb sous forme monocristalline est particulièrement active.

Ce manuscrit se divise donc en deux parties. La première partie détaille la cristallogénèse et les propriétés thermiques et spectroscopiques de la matrice CALGO:Yb<sup>3+</sup> après une présentation des problématiques des lasers de puissance et ultra-brefs. En particulier, deux types de défauts récurrents dans cette matrice (centres colorés et centres diffusants) sont étudiés, en essayant d'abord de les caractériser par différentes méthodes (optique, impédance-métrie) puis de proposer des solutions pour les éliminer.

La seconde partie concerne la recherche de matrices cristallines dopées Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> pour une application laser à 1,55  $\mu\text{m}$ . La présentation des problématiques des lasers à sécurité oculaire permet de sélectionner des matrices favorables (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CAS), SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SGGM), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO), CaGdAlO<sub>4</sub> (CALGO)). L'étude en concentration permet de sélectionner les meilleures compositions en termes de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> et de temps de vie des ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Ces compositions sont alors reprises pour des croissances de monocristaux par procédé Czochralski. Les propriétés spectroscopiques, thermiques et laser des cristaux élaborés sont ensuite présentées.

# Bibliographie

- [1] A. Einstein, “Quantum theory of radiation,” *Phys. Zeitschrift*, vol. 18, pp. 121–128, 1917.
- [2] A. L. Schawlow et C. H. Townes, “Infrared and Optical Masers,” *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 6, p. 1940, 1958.
- [3] T. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, p. 493, 1960.
- [4] J. P. Foing, E. Scheer, B. Viana et N. Britos, “Diode-Pumped Emission of  $\text{Tm}^{3+}$ -Doped  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  Crystals,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 21, pp. 4857–4861, 1998.
- [5] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A. Lejus, J. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier et C. Wyon, “Room-Temperature CW Laser Operation of  $\text{Yb,Er,Ce}:\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  Crystals,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 32, no. 11, pp. 2004–2009, 1996.
- [6] D. Vivien, G. Aka, A. Kahn-Harari, A. Aron, F. Mougel, J.-M. Bénitez, B. Ferrand, R. Klein, G. Kugel, N. Le Nain et M. Jacquet, “Crystal growth and optical properties of rare earth calcium oxoborates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 237–239, pp. 621–628, 2002.
- [7] G. Aka, E. Reino, P. Loiseau, D. Vivien, B. Ferrand, L. Fulbert, D. Pelenc, G. Lucas-Leclin et P. Georges, “ $\text{Ca}_4\text{REO}(\text{BO}_3)_3$  crystals for green and blue microchip laser generation: from crystal growth to laser and nonlinear optical properties,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 26, no. 4, pp. 431–436, 2004.
- [8] A. Yoshida, A. Schmidt, V. Petrov, C. Fiebig, G. Erbert, J. Liu, H. Zhang, J. Wang et U. Griebner, “Diode-pumped mode-locked  $\text{Yb}:\text{YCOB}$  laser generating 35 fs pulses,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 22, pp. 4425–4427, 2011.
- [9] F. Druon, S. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, D. Vivien, J. P. Chambaret, S. Mohr et D. Kopf, “Largely tunable diode-pumped sub-100-fs  $\text{Yb}:\text{BOYS}$  laser,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 74, no. 9, pp. 201–203, 2002.
- [10] S. Ricaud, A. Jaffres, K. Wentsch, A. Suganuma, B. Viana, P. Loiseau, B. Weichelt, M. Abdou-Ahmed, A. Voss, T. Graf, D. Rytz, C. Hönninger, E. Mottay, P. Georges et F. Druon, “Femtosecond  $\text{Yb}:\text{CaGdAlO}_4$  thin-disk oscillator,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 19, pp. 3984–3986, 2012.
- [11] K. Beil, B. Deppe et C. Kränkel, “ $\text{Yb}:\text{CaGdAlO}_4$  thin-disk laser with 70% slope efficiency and 90 nm wavelength tuning range,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 11, pp. 1966–1968, 2013.

- [12] L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway et W. F. Krupke, “Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb<sup>3+</sup> Doped Crystals for Laser Applications,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, no. 4, pp. 1179–1191, 1993.
- [13] Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. Lucas Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner et B. Viana, “47-fs diode-pumped Yb<sup>3+</sup>:CaGdAlO<sub>4</sub> laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 119–121, 2006.
- [14] S. Ricaud, “Lasers femtosecondes de forte puissance moyenne à base de cristaux dopés Yb<sup>3+</sup>” Doctorat, Paris 11, 2012.
- [15] E. Georgiou, O. Musset, J. Boquillon, B. Denker et S. E. Sverchkov, “50 mJ / 30 ns FTIR Q-switched diode-pumped Er,Yb:glass,” *Opt. Commun.*, vol. 198, pp. 147–153, 2001.

# Partie 1: Monocristaux dopés $\text{Yb}^{3+}$ pour applications lasers de puissance et ultra-brefs



# 1. Problématiques des lasers de puissance et ultra-brefs

## 1.1. Applications des lasers de puissance et ultra-brefs

Depuis 1960 et le premier effet laser obtenu par Maiman dans un cristal de rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  [1], les applications associées n'ont cessé de se diversifier. En particulier, les lasers de puissance et les lasers ultra-brefs présentent des intérêts majeurs dans les domaines industriels et de recherche.

### 1.1.1. Lasers de puissance

Les lasers de puissance sont utilisés afin de générer de fortes puissances moyennes (typiquement plusieurs kW/MW) combinées à une bonne qualité spatiale du faisceau. Ils sont principalement employés pour l'usinage industriel (découpe, soudage de matériaux). Ce domaine d'application représente un quart du marché des lasers solides (Figure 1) [2].

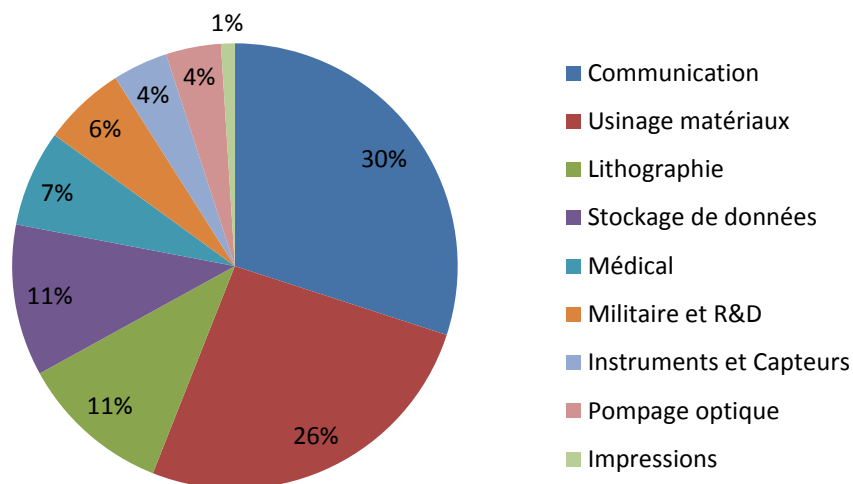


Figure 1 : Marché de vente des lasers en 2012 [2].

Ce type de lasers est également requis pour des applications industrielles militaires: système de guidage de missiles, avions de chasse, éblouissement laser...Ainsi, le Boeing YAL-1 AirBorne Laser est une arme embarquée basée sur un laser délivrant une puissance de l'ordre du MW développé par l'US Air Force pour la destruction de missiles en vol (Figure 2). Il s'agit d'un laser à gaz iode-oxygène embarqué dans un Boeing 747. En 2010 a eu lieu la première interception d'un missile Scud par le AirBorne Laser [3].

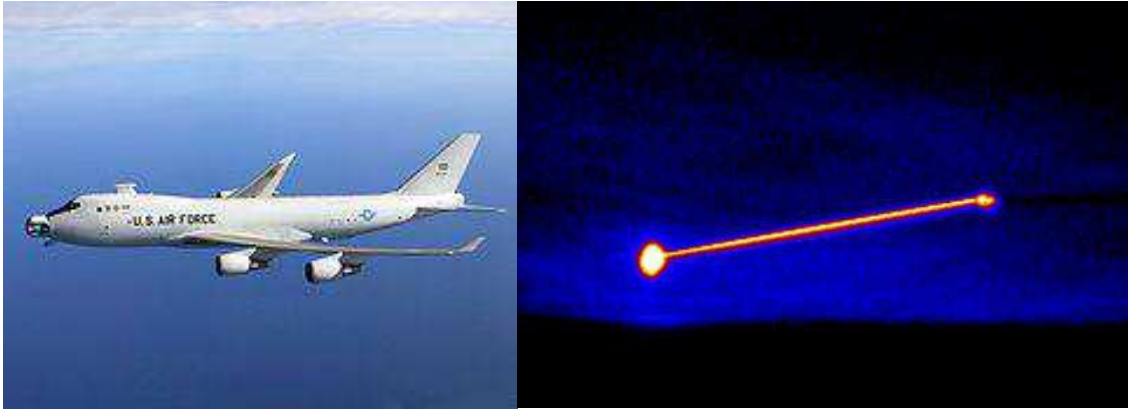


Figure 2 : Gauche : Boeing YAL-1 AirBorne Laser.

Droite : Image infrarouge du tir laser de l'AirBorne Laser sur le missile Scud en 2010.

Les lasers de puissance sont également requis dans des domaines de recherche plus fondamentale, avec en particulier les projets de recherche du National Ignition Facility (NIF) aux Etats-Unis (LLNL) et le Laser Méga Joule (LMJ) en France pour étudier la fusion thermonucléaire contrôlée par confinement inertiel pour des applications civiles (production d'énergie par fusion thermonucléaire), scientifiques (recherches en astrophysique et géophysique) ou militaires (simulation des armes nucléaires). Ainsi, le Laser Méga Joule est composé de quatre chaînes laser comportant chacune 60 lasers. A chaque tir laser, la cible reçoit une puissance de sortie de 500 TW (soit une énergie de 2 MJ pour une durée de quelques ns) (Figure 3) [4]. Les milieux amplificateurs utilisés dans ce cas sont des plaques de verres phosphate dopés  $\text{Nd}^{3+}$  et pompées par lampe flash. Cependant, du fait des mauvaises propriétés thermomécaniques des verres, il est alors nécessaire de refroidir les plaques pendant plusieurs heures entre deux tirs lasers.



Figure 3 : Cible du Laser Mega Joule [4].



Les principaux milieux amplificateurs utilisés pour des applications de lasers de puissance sont les lasers à gaz, les diodes laser et les matrices solides dopées par un ion actif (ions de transition ou de terres rares).

Les lasers de puissance à gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , argon, excimères...) sont très largement développés depuis les années 1970. Cependant, du fait du caractère dilué du milieu à gain, ils sont particulièrement encombrants. Ils présentent également un caractère dangereux lorsqu'ils utilisent par exemple des gaz excimères (risques chimiques, explosions...).

Les lasers solides représentent une alternative plus compacte et plus robuste par rapport aux lasers à gaz. Ce terme recouvre les diodes laser à semi-conducteurs et les matrices solides dopées par un ion actif. Développées dans les années 1980, les diodes laser représentent aujourd'hui la moitié des ventes de lasers [2]. Elles présentent en effet de nombreux avantages : une très bonne efficacité de conversion électrique-optique (supérieure à 50%) pour une puissance maximale délivrée de l'ordre du kW. Elles possèdent également des durées de vie importantes et présentent une meilleure brillance de faisceau que les lampes ainsi qu'une plage d'émission localisée sur quelques nm : cela est particulièrement avantageux en comparaison des systèmes de pompage plus anciens de type lampes flash. Cependant, le faisceau laser généré par les diodes possède une trop faible qualité spectrale et spatiale pour des applications lasers de puissance. Dans ces cas, les diodes laser sont principalement employées comme systèmes de pompage de matrices solides dopées par un ion actif. Ce type de milieu amplificateur présente une meilleure qualité spectrale et spatiale par rapport aux diodes laser. Par conséquent, le développement de matériaux solides dopés et pompés par diode laser apparaît comme une voie de recherche pertinente pour les applications laser de forte puissance.

Parmi les dopants possibles, les ions lanthanides  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  sont particulièrement adaptés aux applications de puissance. En effet, ces deux ions possèdent des transitions optiques de pompe (respectivement  $\text{Nd}^{3+} : {}^4\text{F}_{5/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$  et  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{7/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$ ) dont l'écart énergétique correspond aux longueurs d'onde d'émissions des diodes laser commerciales de fortes puissances ( $\text{AlGaAs}$  et  $\text{InGaAs}$  émettant respectivement à 808 nm et 980 nm).

Le Tableau 1 résume les propriétés des différents milieux amplificateurs utilisés pour les lasers de puissance.

**Tableau 1 : Propriétés des milieux amplificateurs utilisés pour les lasers de puissance.**

Milieu amplificateur		Avantages	Inconvénients
Gazeux	Lasers à gaz	-Puissance moyenne maximale de la centaine de kW (pour les lasers à gaz carbonique) -Très bonne qualité spectrale et spatiale	-Encombrants -Dangereux -Efficacité limitée
Solide	Diodes laser	-Compacts -Robustes -Bonne efficacité (Rendements électrique/optique > 50%) -Puissance moyenne maximale de la dizaine de kW	-Faible qualité spectrale et spatiale du faisceau laser
	Matrices solides dopées par un ion actif	-Compacts -Robustes -Bonne qualité spectrale et spatiale du faisceau laser -Puissance moyenne maximale de la dizaine de kW	-Gestion des effets thermiques dans le matériau

### 1.1.2. Lasers à impulsions ultra-brèves

Les principales applications des lasers à impulsions ultra-brèves (typiquement des durées de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes) sont le micro-usinage athermique [5] (automobile, microélectronique), la chirurgie de l'œil, les couches minces, la spectroscopie ultra-rapide et la recherche fondamentale. En particulier, le Prix Nobel de Chimie en 1999 fut attribué au chimiste Ahmed Zewail pour ses travaux sur la spectroscopie ultra-rapide d'états de transition réalisés à l'aide d'un laser à colorant et d'un compresseur produisant des pulses de durée typiques 300 fs (Figure 4) [6] [7].

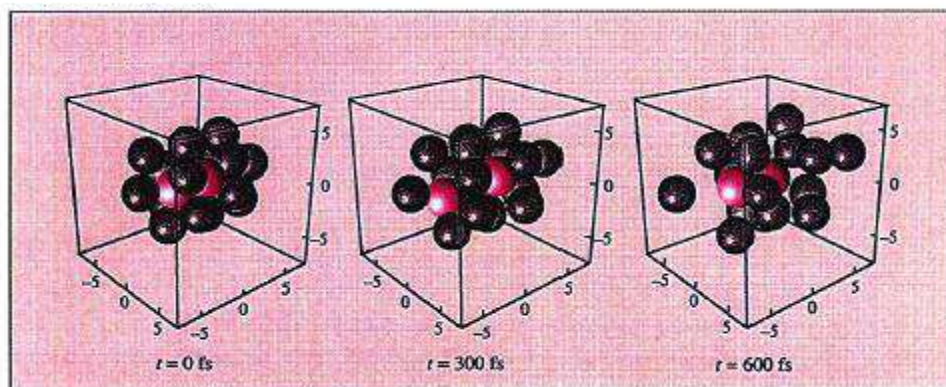


Figure 4 : Etude des dynamiques d'états de transition de  $\text{I}_2$  dans l'argon par spectroscopie ultra-rapide (fs) [6].

L'obtention d'impulsions brèves repose sur la mise en phase des modes longitudinaux d'une cavité laser et fut pour la première fois observée dans un matériau solide par Mocker en 1965 [8]. Les premiers lasers à générer des impulsions stables ont été des lasers à colorant dans les années 1970 [9] avant la commercialisation des premiers lasers solides femtosecondes à la fin des années 80.

Le choix du matériau pour la génération d'impulsions fs est principalement lié à la largeur de son spectre d'émission: plus celui-ci sera large, plus les impulsions générées seront courtes. En effet, la durée temporelle à mi-hauteur  $\Delta t$  et la largeur spectrale à mi-hauteur  $\Delta \nu$  de l'impulsion sont reliées par l'inégalité suivante :

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq K \quad (1)$$

Avec K une constante dépendant de la forme de l'impulsion (autour de 0,3-0,4).

Cette relation montre que la durée minimale d'une impulsion est limitée par sa largeur spectrale et est inversement proportionnelle à celle-ci.

Actuellement, le principal laser ultra-bref est le laser saphir-titane qui possède un spectre d'émission extrêmement large de 680 à 1100 nm (Figure 5) [10]. Cela permet l'obtention d'impulsions ultra-brèves de 3,6 fs. De plus, ce matériau laser possède une excellente conductivité thermique de  $34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  qui permet une bonne évacuation de la chaleur même pour de fortes puissances de pompe. La seule limite de ce matériau est l'absence de sources de pompage par diode combinant de fortes puissances moyennes et une émission dans le vert (correspondant au spectre d'absorption du  $\text{Sa}:\text{Ti}$ ). Un des systèmes de pompage actuels consiste à doubler l'émission à 1064 nm d'un laser  $\text{YVO}_4 : \text{Nd}^{3+}$  (pompé par une diode  $\text{AlGaAs}$  émettant à 808 nm) pour obtenir une émission finale à 532 nm. L'efficacité globale de ce système de pompage ainsi que sa compacité sont donc limitées.

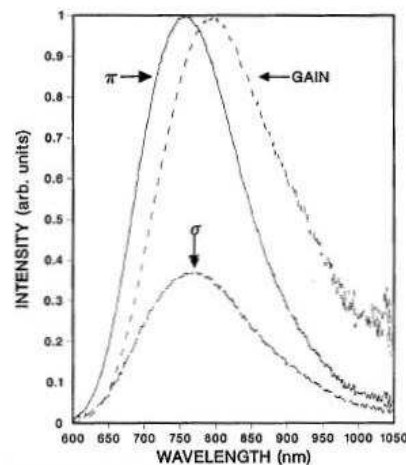


Figure 5 : Spectres de fluorescence polarisés de  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$  ainsi que la courbe de gain théorique<sup>1</sup> [10].

<sup>1</sup> D'après [157], le gain théorique  $g$  est relié à la section efficace d'émission  $\sigma_{em}$  selon:  $g(\lambda) = \frac{\lambda \sigma_{em}(\lambda)}{hc^2 n^2}$ , avec  $h$ : constante de Planck,  $c$ : vitesse de la lumière,  $n$ : indice de réfraction du matériau.

Pour pallier à ce problème, la recherche s'oriente vers le développement de matériaux solides dopés qui présentent l'avantage d'être pompés par diode laser. Deux catégories de matériaux sont adaptées: soit des matériaux dopés avec des métaux de transition ( $\text{Cr}^{3+}$ ), soit dopés à base d'ions terres rares ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ).

Les matériaux dopés  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{LiSrAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$  par exemple) possèdent de larges bandes d'émission rendant possible la génération d'impulsions de durée 10 fs. Ils sont de plus pompés par diode laser autour de 670 nm. Mais leurs performances sont limitées à haute puissance à cause de pertes dues à la structure énergétique de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  (forte absorption dans l'état excité) et par les puissances médiocres des diodes laser émettant à 670 nm.

Les matériaux dopés  $\text{Nd}^{3+}$  sont peu adaptés pour produire des impulsions ultra-courtes compte tenu de leur largeur spectrale trop étroite (à l'exception des verres dopés  $\text{Nd}^{3+}$  mais leurs mauvaises propriétés thermomécaniques ne permettent pas de monter en puissance).

Enfin, les matériaux dopés  $\text{Yb}^{3+}$  possèdent une largeur spectrale adaptée à la production d'impulsions brèves et une structure énergétique simple (1 multiplet fondamental et 1 multiplet excité séparés d'environ  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ). Ils peuvent ainsi être pompés par des diodes laser (typiquement  $\text{InGaAs}$  émettant autour de 980 nm) de forte puissance (typiquement quelques centaines de W). Des modèles de lasers commerciaux utilisant des matériaux dopés ytterbium et pompés par diode sont déjà développés : par exemple l'oscillateur t-Pulse500 de la société Amplitude utilise le cristal de  $\text{KGW} : \text{Yb}^{3+}$  pour générer des pulses d'énergie 500 nJ de durée d'impulsion inférieure à 50 fs à un taux de répétition de 10 MHz [11]. Cependant, les applications industrielles et scientifiques sont en demande d'énergies et de puissances moyennes toujours plus fortes.

Les exemples développés dans cette partie montrent la limite des lasers existants et la nécessité de développer des solutions alternatives. **Que ce soit pour des applications laser de forte puissance ou de génération de pulses ultra-brefs, les recherches sont orientées vers les matrices cristallines dopées  $\text{Yb}^{3+}$ .** Ce sont en effet les matériaux les plus adaptés à ce type de problématique. Cependant, la gestion des effets thermiques lors de la montée en puissance devient alors cruciale et le choix de la matrice hôte doit se faire en conséquence. Des géométries adaptées sont également développées pour limiter les effets thermiques.

## 1.2. Critères de choix des matériaux, de l'ion dopant et de l'architecture du milieu à gain pour applications laser de puissance et ultra-brefs

La limitation principale des lasers solides de puissance et ultra-brefs est la gestion des problèmes thermiques au sein du milieu amplificateur. En effet, sous l'effet d'un pompage optique de forte puissance, il y a création d'un gradient de température au sein du milieu laser avec des conséquences néfastes au niveau mécanique (fractures) ou optiques (apparition d'une lentille thermique, induite par la variation de l'indice de réfraction avec la température dans le cristal).

Pour réduire au maximum la charge thermique induite par le pompage, il est possible de jouer sur trois paramètres principaux : l'ion dopant, la matrice laser et l'architecture du milieu à gain.

### 1.2.1. Critères de choix de l'ion dopant

Les cristaux dopés à l'ion Yb<sup>3+</sup> sont connus depuis 1962 [12] mais le pompage par lampe flash utilisé à l'époque (présentant des spectres larges émettant dans le visible) convenait peu à leur structure électronique et les rendements laser obtenus étaient donc très faibles. Le spectre d'absorption de l'ion Nd<sup>3+</sup> était mieux adapté à ce type de pompage, d'où l'intérêt de la communauté scientifique pour cet ion et le développement du Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) : Nd<sup>3+</sup> comme cristal laser de référence pour les applications de puissance. Les cristaux dopés Yb<sup>3+</sup> ont connu un regain d'intérêt depuis une quinzaine d'années avec l'apparition de diodes laser InGaAs émettant dans la gamme 900-980 nm (correspondant justement aux transitions d'absorption de l'ion Yb<sup>3+</sup>) [13]. En 1991, Lacovara et Fan conçoivent le premier laser solide YAG:Yb<sup>3+</sup> pompé par diode à 968 nm [14]. Par la suite, les lasers solides dopés Yb<sup>3+</sup> deviennent le sujet de publications de plus en plus nombreuses, la recherche s'effectuant dans deux directions principales : le développement de nouvelles structures de pompage adaptées à ces lasers [15] [16] et la recherche de nouveaux matériaux [17] [18].

L'avantage principal de l'ion Yb<sup>3+</sup> sur l'ion Nd<sup>3+</sup> réside dans son faible défaut quantique. On définit le défaut quantique  $\eta$  comme la part d'énergie cédée à la matrice sous forme de chaleur (soit la différence d'énergie entre les photons de pompe et les photons laser) :

$$\eta = 1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l} \quad (2)$$

Avec  $\lambda_p$  : longueur d'onde du laser de pompe et  $\lambda_l$  : longueur d'onde laser.

Le défaut quantique de l'ion Yb<sup>3+</sup> est de 11% dans la matrice YAG (contre 24% pour l'ion Nd<sup>3+</sup> dans la même matrice, pour une émission laser à 1064 nm), ce qui permet de limiter la charge thermique associée. Cela est particulièrement crucial pour les applications de forte puissance.

L'ion Yb<sup>3+</sup> possède également d'autres avantages en comparaison de l'ion Nd<sup>3+</sup> : le temps de vie associé au niveau laser de l'ion Yb<sup>3+</sup> est plus long que celui du Nd<sup>3+</sup> et permet donc de stocker l'énergie plus longtemps sur le niveau excité. Ainsi, le temps de vie radiatif de Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> est d'environ 1 ms dans le YAG : Yb<sup>3+</sup> et de 0,25 ms pour le YAG : Nd<sup>3+</sup> (niveau Nd<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>). En régime impulsif, l'ion Yb<sup>3+</sup> permet donc d'atteindre de plus grandes énergies par impulsion pour un faible taux de répétition.

De plus, la structure électronique de l'ion Yb<sup>3+</sup> est constituée de seulement deux multiplets (contre plus de vingt pour l'ion Nd<sup>3+</sup>), ce qui permet de s'affranchir des phénomènes parasites (absorption dans l'état excité par exemple). Par contre, l'ion Yb<sup>3+</sup> est sensible aux phénomènes de réabsorption.

D'autre part, ces différences de structure électronique entre Yb<sup>3+</sup> et Nd<sup>3+</sup> influent aussi sur leur fonctionnement laser. La transition laser Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> est de type quasi-3-niveaux tandis que la transition laser Nd<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> est de type 4-niveaux (Figure 6).

Les deux systèmes laser classiques sont en effet définis comme 3-niveaux et 4-niveaux (Figure 6). Après pompage du niveau fondamental 1 vers le niveau 2, ce dernier se dépeuple vers le niveau 3 par relaxation multiphonons. Les deux systèmes se distinguent ensuite : pour le système 4-niveaux, le niveau 4 est suffisamment éloigné en énergie du niveau 1 pour que sa population thermique soit faible (selon la statistique de Boltzmann). L'inversion de population est donc facilement accessible. Au contraire, dans un laser 3-niveaux, le niveau final de l'émission laser correspond au niveau fondamental (niveau 1 sur la Figure 6b) qui est donc très peuplé thermiquement. L'inversion de population est alors plus dure à réaliser et le seuil laser s'en trouve augmenté.

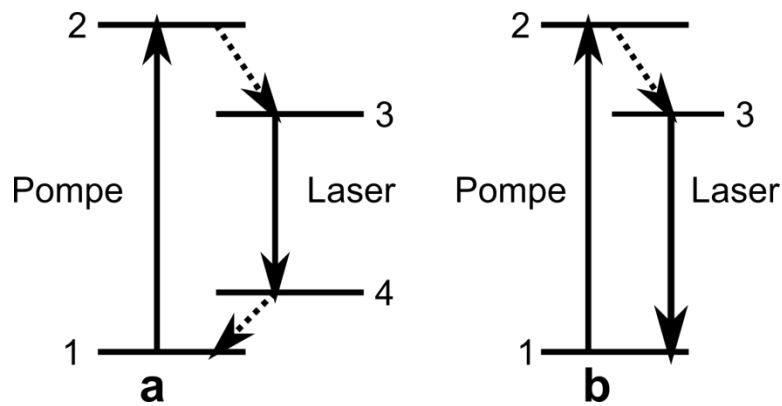


Figure 6 : Schémas des systèmes laser 4-niveaux (a) et 3-niveaux (b). Flèches pleines : transitions radiatives, flèches pointillées : relaxations multi-phonons.

Dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (système quasi-3-niveaux), il s'agit d'un système intermédiaire entre les schémas 3- et 4-niveaux. Les niveaux 2 et 3 et 1 et 4 définis Figure 6a sont des sous-niveaux Stark d'un même multiplet (respectivement  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$ ). Selon le degré de peuplement du niveau  ${}^2F_{7/2}$ , ce système laser possède un caractère 3- ou 4-niveaux. Ces variations de population sont liées à la température et à l'éclatement du champ cristallin de la matrice considérée (Figure 7). Cela montre également l'importance de la température interne du cristal. Dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , le comportement laser est dépendant de la température : le peuplement du niveau terminal de l'émission laser augmente avec la température d'après la statistique de Boltzmann et donc le gain laser diminue.

Enfin, le couplage électron-phonon particulièrement fort dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  [19] entraîne un élargissement important des bandes d'émission autour de 1030 nm. Cela est favorable pour un processus de pompage efficace et également pour la génération d'impulsions brèves. Par contre, cet élargissement participe à une diminution des sections efficaces d'absorption et d'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , qui sont d'un ordre de grandeur inférieures à celles de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  (Tableau 2).

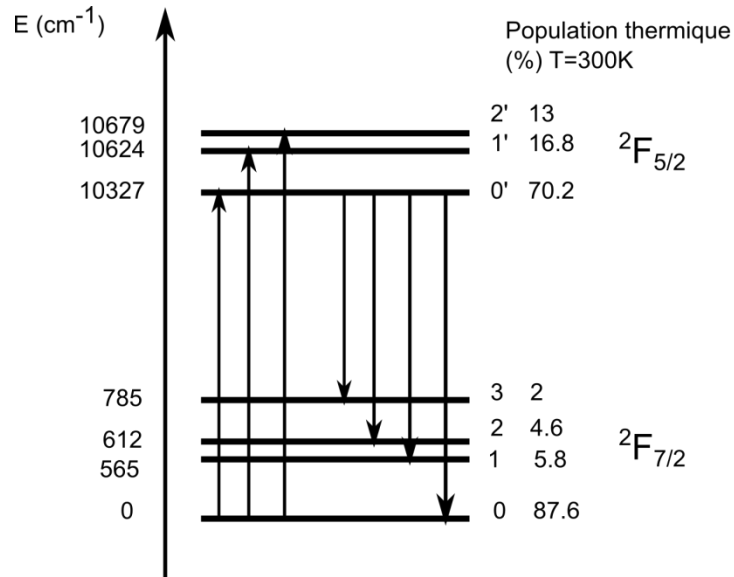


Figure 7 : Schéma de la structure énergétique de l'ion Yb<sup>3+</sup> dans la matrice YAG (échelle non respectée) et population thermique des sous-niveaux Stark des multiplets  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  à 300K.

Le Tableau 2 résume les principales caractéristiques des ions Nd<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> dans la matrice YAG.

Tableau 2 : Paramètres spectroscopiques et laser des matériaux YAG : Nd<sup>3+</sup> et YAG : Yb<sup>3+</sup>.

Paramètres	YAG : Nd <sup>3+</sup>	YAG : Yb <sup>3+</sup>
$\lambda_{\text{pompe}}$ (nm)	808	941
$\sigma_{\text{abs. max}}$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	6,7	0,7
Largeur de bande (nm) à $\lambda_{\text{pompe}}$ (nm)	<4	18
$\lambda_{\text{laser}}$ (nm)	1064	1030
$\sigma_{\text{em. max}}$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	28	2,1
Largeur de bande (nm)	0,6	6
Temps de vie du niveau laser (ms) ( $\lambda_{\text{laser}}$ (nm))	0,26	0,97
Défaut quantique (%)	24	11

## 1.2.2. Critères de choix des matériaux pour lasers de puissance et lasers ultra-brefs

### 1.2.2.1. Matériaux utilisés dans les lasers solides

Les matériaux solides dopés peuvent se présenter sous plusieurs formes structurales : verres, monocristaux, céramiques.

Les deux types de matériaux principalement utilisés dans les lasers commerciaux sont les verres et les monocristaux. Les avantages des verres sont une synthèse aisée et rapide ainsi que la possibilité d'obtenir des échantillons de géométrie et de taille variables. Par contre, ils

possèdent de mauvaises propriétés thermomécaniques et sont donc peu adaptés pour des applications de forte puissance. Au contraire, les monocristaux possèdent des valeurs de conductivité thermique et de ténacité bien plus élevées mais leur synthèse est longue et coûteuse. De plus, il est plus difficile d'obtenir des échantillons d'aussi grande taille que les verres, du fait de l'utilisation de creusets de taille limitée.

Les céramiques représentent une alternative possible, bien que développée plus récemment : il s'est en effet passé trente ans entre 1964 (date de l'obtention du premier effet laser dans une céramique CaF<sub>2</sub> : Dy<sup>2+</sup> [20] et 1995 où l'équipe japonaise d'Ikesue [21] réalise la synthèse de la phase cubique YAG : Nd<sup>3+</sup> sous forme de céramique transparente. Les voies de synthèse sont plutôt rapides en comparaison des monocristaux. La conductivité thermique est a priori plus faible que dans le même matériau sous forme monocristalline car les joints de grain limitent la propagation des phonons. Par contre, la ténacité (résistance à la propagation des fractures) doit être exaltée car les joints de grain bloquent leur propagation. Du fait de leur développement récent, l'obtention de céramiques transparentes de très bonne qualité optique est pour l'instant limitée aux phases cubiques (en particulier, YAG et sesquioxydes RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ce type de matériau reste donc difficile à obtenir. En particulier, la mise en place des protocoles de synthèses afin d'obtenir une transparence optimale n'est pas aisée. Le Tableau 3 résume les propriétés des différentes structures décrites plus haut : verres, monocristaux et céramiques.

**Tableau 3 : Comparaison des propriétés des monocristaux, verres et céramiques.**

Structure	Synthèses	Caractéristiques géométriques des échantillons	Propriétés physiques
Monocristaux	Longue et coûteuse	Taille limitée par le creuset	Très bonnes
Verres	Aisée, rapide et peu chère	Mise en forme facile	Médiocres
Céramiques	Rapide, coûteuse Limitée aux phases cubiques pour une qualité optique optimale	Mise en forme facile	Bonnes

Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, nous avons privilégié les bonnes propriétés physiques des matériaux ainsi que les voies de synthèse déjà éprouvées en nous limitant à la recherche et au développement de monocristaux dopés Yb<sup>3+</sup>.

### 1.2.2.2. Cartes de mérite des matériaux

Pour la montée en puissance, les critères de choix du matériau sont avant tout thermomécaniques : celui-ci doit posséder une forte conductivité thermique pour évacuer au mieux la charge thermique ainsi qu'une bonne résistance mécanique pour éviter la fracture de l'échantillon. Une faible dépendance de l'indice de réfraction avec la température permet également de limiter la lentille thermique.

Le choix du matériau pour des impulsions ultra-brèves de forte puissance moyenne se fait au prix de compromis: il doit posséder à la fois un spectre d'émission large (matériau désordonné ou matériau avec plusieurs sites d'insertion) et de bonnes propriétés thermomécaniques.



Cependant, ces deux propriétés sont souvent antinomiques : l'obtention d'un spectre large provient classiquement de l'existence de plusieurs environnements pour le dopant dans la structure du matériau. Or ce type de structure limite la propagation des phonons et par conséquent les valeurs de conductivité thermique. Par exemple, les valeurs de conductivité thermique pour le verre (matériau amorphe très désordonné) et pour le YAG (monocristal) non dopés sont respectivement autour de 1 et  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Dans la perspective de matériaux laser multi-fonctionnels (forte puissance moyenne, impulsions ultra-brèves), il paraît judicieux de considérer à la fois les critères thermomécaniques et spectroscopiques lors de la sélection des matrices. En première approche, les différentes matrices peuvent être classées selon leurs valeurs de conductivité thermique et de largeur spectrale (qui correspond à la largeur à mi-hauteur du spectre de section efficace d'émission) (Figure 8).

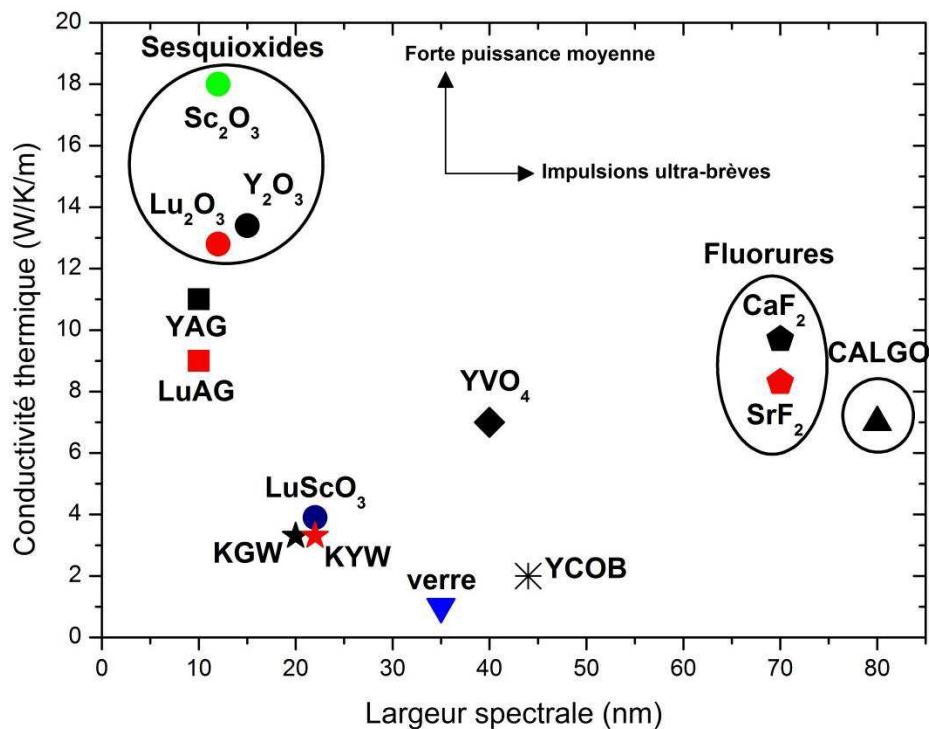


Figure 8 : Conductivité thermique des matériaux lasers (non dopés) en fonction de leur largeur spectrale (largeur à mi-hauteur du spectre d'émission) [22].

Trois familles de matériaux apparaissent particulièrement intéressantes.

Les sesquioxides ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) qui possèdent de très bonnes conductivités thermiques (environ  $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) sont bien adaptés pour la génération de forte puissance moyenne. Leur largeur spectrale n'est cependant pas des plus élevées (autour de 15 nm). Pour l'augmenter, un composé mixte  $\text{LuScO}_3$  a été proposé, en combinant les spectres d'émission des matériaux  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Yb}$  et  $\text{Sc}_2\text{O}_3 : \text{Yb}$  (pics d'émission respectifs à 1034 nm et 1042 nm). Cela permet d'augmenter la largeur spectrale à 22 nm, par contre du fait du désordre cristallin, la conductivité thermique chute autour de  $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le composé  $\text{LuScO}_3$  est donc plus adapté à la génération d'impulsions ultra-brèves qu'aux fortes puissances.

Les fluorures CaF<sub>2</sub> et SrF<sub>2</sub> combinent une bonne conductivité thermique de 9 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et une largeur spectrale de 70 nm. Ce sont donc des matériaux qui conviennent aussi bien pour des applications de forte puissance moyenne que pour des pulses ultra-brefs.

La matrice CaGdAlO<sub>4</sub> convient également aux applications de forte puissance et d'impulsions ultra-courtes. Il possède des propriétés similaires aux fluorures en termes de conductivité thermique ainsi que la plus grande largeur spectrale connue (80 nm).

On doit cependant nuancer cette carte de mérite : en effet, les valeurs de conductivité thermique utilisées sont celles des matériaux non dopés et ces valeurs sont susceptibles d'être fortement modifiées par le taux de dopage et la température.

D'après l'expression de la conductivité thermique en fonction du taux de dopage développée par Klemens [23] et reprise par Gaumé [24], on a :

$$k = \frac{1}{\pi a} \sqrt{\frac{2k_B v k_0}{\delta}} \arctan \left[ \pi a \sqrt{\frac{k_0 \delta}{2k_B v}} \right] \quad (3)$$

$$\text{avec } \delta = \sum_{k=i}^n c_i \left( \frac{M_i - M}{M} \right)^2 \quad (4)$$

$$M = \sum_{k=i}^n c_i M_i \quad (5)$$

$$a = 2 \left[ \frac{3V_m}{4\pi ZN} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

et k: conductivité thermique du matériau dopé, k<sub>0</sub>: celle du matériau non dopé, a: distance moyenne inter-ionique, k<sub>B</sub>: constante de Boltzmann, v : vitesse du son dans le cristal (7000 m.s<sup>-1</sup> pour les oxydes), V<sub>m</sub>: volume de la maille cristalline, Z : nombre d'unités formulaires par maille, N : nombre d'atomes par unité formulaire, δ : variance de la masse moyenne M des sites de substitution de Yb<sup>3+</sup> avec une probabilité c<sub>i</sub> d'être occupée par un ion de masse M<sub>i</sub>.

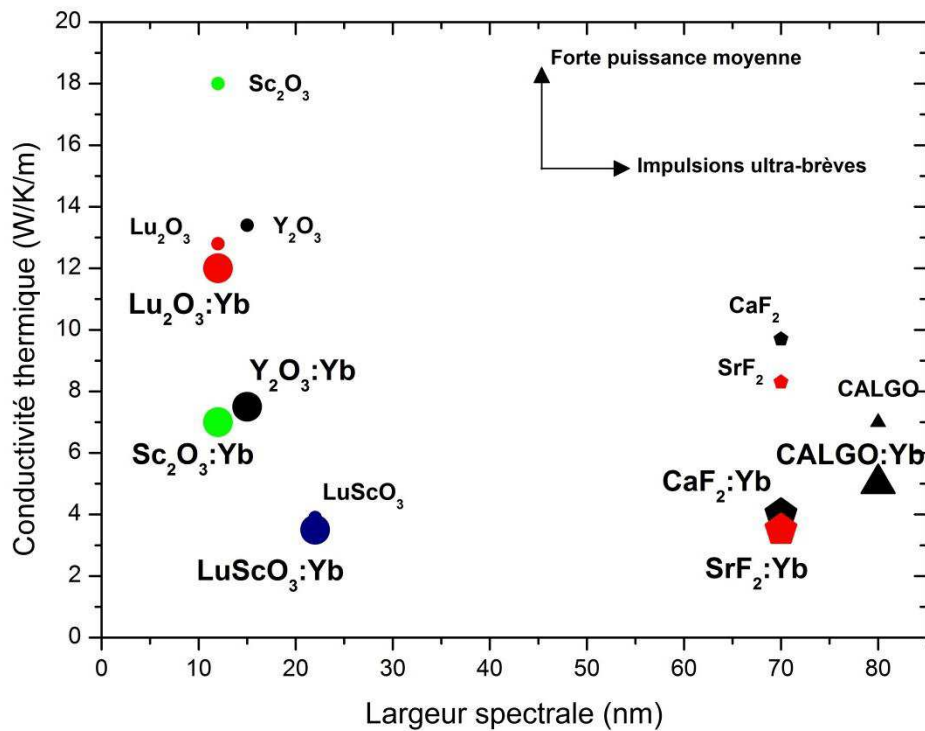
Par conséquent, la conductivité thermique va diminuer d'autant plus rapidement avec le dopage en Yb<sup>3+</sup> que la différence de masses entre l'ion substitué et l'ion Yb<sup>3+</sup> est importante. Le Tableau 4 résume les valeurs des conductivités thermiques de matériaux non dopés et dopés à une même concentration d'ions Yb<sup>3+</sup> (ici, 8.10<sup>20</sup> at.cm<sup>-3</sup>, qui est une valeur typique de dopage en géométrie disque mince pour les applications de puissance). Ces valeurs sont mises en parallèle de la variation relative des masses entre le cation substitué et l'ion Yb<sup>3+</sup>.

Dans le cas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les différences de masses entre Y<sup>3+</sup> (respectivement Sc<sup>3+</sup>) et Yb<sup>3+</sup> sont importantes, par conséquent les valeurs de conductivité thermique chutent fortement pour un taux de dopage en Yb<sup>3+</sup> de 8.10<sup>20</sup> at.cm<sup>-3</sup>. Le même phénomène est observé pour les fluorures. A l'opposé, les composés Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et LuScO<sub>3</sub> ne présentent quasiment aucune variation de conductivité thermique avec le dopage, due aux masses proches entre les ions Lu<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Un phénomène similaire est observé pour le composé CALGO.

**Tableau 4 : Conductivités thermiques expérimentales de matériaux non dopés et dopés et variation des masses Ln<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> et M<sup>2+</sup>-Yb<sup>3+</sup>.**

Matériau	Conductivité thermique du matériau non dopé (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique du matériau dopé Yb <sup>3+</sup> (8.10 <sup>20</sup> at.cm <sup>-3</sup> ) (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Variation relative des masses entre le cation substitué et l'ion Yb <sup>3+</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	7,5	49%
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	12	1%
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	7	74%
LuScO <sub>3</sub>	3,9	3,5	36%
CALGO	6-7	5	9%
CaF <sub>2</sub>	9,7	4	77%
SrF <sub>2</sub>	8,3	3,5	49%

Par conséquent, une nouvelle carte de mérite peut être tracée en tenant compte de l'influence du dopage en Yb<sup>3+</sup> (Figure 9).



**Figure 9 : Conductivité thermique des matériaux lasers (petits symboles : non dopés et grands symboles : dopés à la concentration 8.10<sup>20</sup> at.cm<sup>-3</sup> d'ions Yb<sup>3+</sup>) en fonction de leur largeur spectrale (largeur à mi-hauteur du spectre d'émission).**

Parmi les sesquioxydes, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et LuScO<sub>3</sub> apparaissent alors comme les plus prometteurs pour les applications de puissance et ultra-brèves respectivement. Les matériaux fluorures et CALGO sont moins intéressants que prévu pour la montée en puissance, mais possèdent néanmoins des conductivités thermiques non négligeables (entre 3 et 5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Au-delà de cette approche simple, de nombreux auteurs ont proposé des critères de sélection des matrices potentiellement intéressantes (principalement pour la montée en puissance). Ils sont soit basés uniquement sur des données spectroscopiques et laser [17] [25] [26] soit uniquement sur des données thermomécaniques [27] [28]. Dans la perspective de gestion des effets thermiques, des critères mécanique et optique ont été développés afin d'établir une carte de mérite permettant de classer les matériaux lasers les plus adaptés [29].

Le critère de résistance mécanique relie la conductivité thermique du matériau  $k$  ainsi que son coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et son défaut quantique  $\eta$  et est défini tel que:

$$\mathbf{R}_{\text{mec}} = \frac{k}{\alpha \cdot \eta} \quad (7)$$

Le critère optique est proportionnel à la focale de la lentille thermique induite. Ce critère relie la conductivité thermique du matériau  $k$  ainsi que son coefficient thermo-optique  $\chi$  [30] et son défaut quantique  $\eta$ :

$$\mathbf{R}_{\text{opt}} = \frac{k}{\chi \cdot \eta} \quad (8)$$

La lentille thermique perturbe d'autant plus le fonctionnement laser que sa distance focale est courte. Par conséquent, il faut chercher à maximiser  $\mathbf{R}_{\text{opt}}$ . Cela traduit le fait que les matériaux adaptés pour la puissance sont ceux qui possèdent une bonne conductivité thermique, un faible défaut quantique et une faible variation de l'indice de réfraction avec la température.

La Figure 10 présente une carte de mérite des différents matériaux lasers d'intérêt selon ces critères mécanique et optique. Les valeurs de conductivité thermique sont celles des matériaux dopés  $8 \times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> en ions  $\text{Yb}^{3+}$  (soit expérimentales soit extrapolées du modèle de Gaumé [23]). Les coefficients thermo-optiques et de dilatation thermique sont des valeurs moyennes prises dans la littérature. Les valeurs de défaut quantique sont généralement les valeurs associées aux longueurs d'onde laser principales. Cependant, dans le cas de CALGO,  $\text{CaF}_2$  et YCOB, des défauts quantiques très faibles peuvent être obtenues dans des cavités originales. Dans ces trois cas, on a tracé les critères optique et mécanique pour deux valeurs de défaut quantique : le défaut quantique minimal et celui obtenu à la longueur d'onde laser principale.

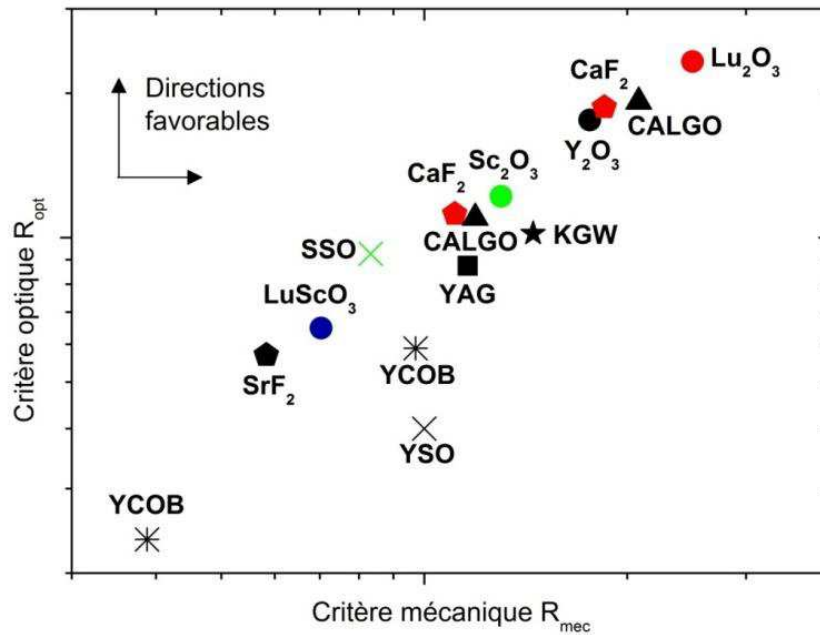


Figure 10 : Carte de mérite des différents matériaux lasers selon des critères mécaniques et optiques.

La famille des sesquioxydes se détache comme présentant les matériaux les plus favorables à la montée en puissance (en particulier  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ). En effet, leurs fortes valeurs de conductivité thermique permettent d'atteindre des critères  $R_{\text{mec}}$  et  $R_{\text{opt}}$  élevés. Les composés  $\text{CaF}_2$  et CALGO possèdent également des critères optique et mécanique intéressants. De plus, la possibilité d'obtenir un faible défaut quantique dans ces matrices leur permet de concurrencer les sesquioxydes. Par conséquent, les deux cartes de mérite présentées Figure 9 et Figure 10 se rejoignent dans la sélection des matériaux les plus prometteurs : les sesquioxydes  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ), les fluorures  $\text{CaF}_2$  et  $\text{SrF}_2$  et l'aluminate  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO).

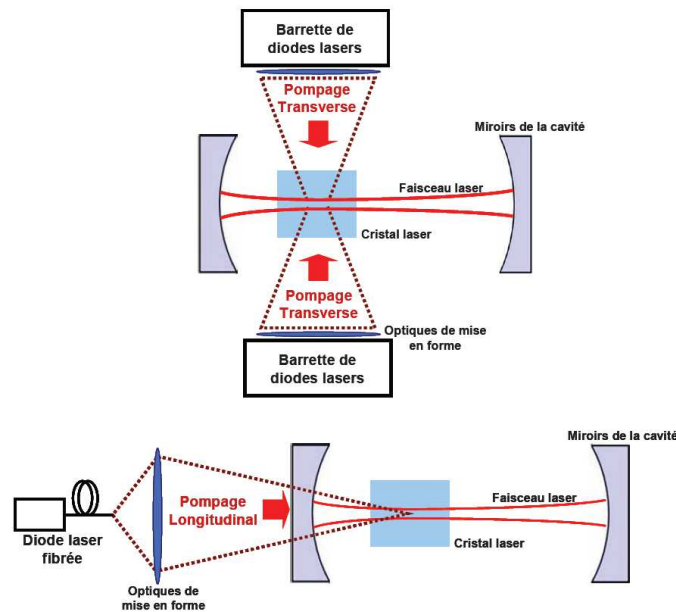
### 1.2.3. Critères de choix de l'architecture des amplificateurs laser solides

Il existe deux types de propagation du faisceau laser dans les matériaux : soit une propagation guidée (dans le cas des fibres amorphes et des diodes laser), soit une propagation libre (bulk ou matériaux massifs). C'est ce second cas qui nous intéresse. Il faut alors gérer les aspects de recouvrement entre faisceaux laser et de pompe et les aspects thermiques en jouant sur la morphologie du milieu laser dans différentes configurations qui sont présentées ci-dessous.

#### 1.2.3.1. Cristaux massifs sous forme de cubes ou de barreaux

Les lasers solides à base de cristaux massifs sous forme de cubes et de barreaux de dimensions centimétriques continuent d'occuper une place prépondérante malgré le développement de nouvelles architectures prometteuses. En effet, les procédés de croissance sont bien maîtrisés et permettent d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique (YAG,  $\text{YVO}_4$  par exemple).

Les deux systèmes de pompage possibles sont soit un pompage longitudinal par diode fibrée, soit un pompage transversal par barrettes de diodes (Figure 11). Le faisceau de pompe est alors focalisé dans le cristal tandis que le mode laser est imposé par la géométrie de la cavité.



**Figure 11 : Schéma des deux systèmes de pompages possibles pour des cristaux massifs, en haut : système de pompage transversal par des barrettes de diodes laser, en bas : système de pompage longitudinal par diode laser fibrée [31].**

La gestion des effets thermiques devient alors problématique car le faisceau de pompe est absorbé par un volume très petit du cristal. Les solutions alternatives sont des géométries présentant un rapport surface/volume plus élevé permettant d'accroître les échanges thermiques : slabs, fibres et disques minces.

### 1.2.3.2. Lasers à plaques (slabs)

Les slabs laser présentent une géométrie dérivée d'un cube laser, c'est-à-dire qu'ils ont une ouverture similaire (quelques mm) mais une épaisseur bien moindre (de 0,2 à 1 mm) (Figure 12). Trois types de pompage sont possibles (Figure 12), soit transversal par la surface ou la tranche, soit longitudinal. Les faisceaux de pompe et du signal laser sont confinés par réflexions successives sur les faces polies du cristal, ce qui permet d'augmenter le gain et l'efficacité, en particulier lors d'un pompage longitudinal. Cette géométrie permet aussi un meilleur refroidissement que dans un cristal massif, grâce à sa grande surface d'échange qui permet d'évacuer la chaleur plus facilement (Figure 12). Par contre, cette géométrie fait que la propagation du faisceau laser en zigzag est complexe à mettre en place, avec l'utilisation de deux miroirs cylindriques pour permettre plusieurs passages dans le slab. De plus, la focale de la lentille thermique est très courte dans la direction de l'épaisseur du slab et perturbe d'autant plus le fonctionnement laser.

En oscillateur, la littérature reporte jusqu'à 415 W de puissance moyenne pour une puissance de pompe de 1,4 kW dans un slab de YAG :  $\text{Yb}$  [32]. En amplification les meilleurs résultats donnent une puissance moyenne de 1,1 kW en combinant deux amplificateurs YAG :  $\text{Yb}^{3+}$  avec une puissance crête de 80 MW et une durée de pulse de 615 fs [33] [34].

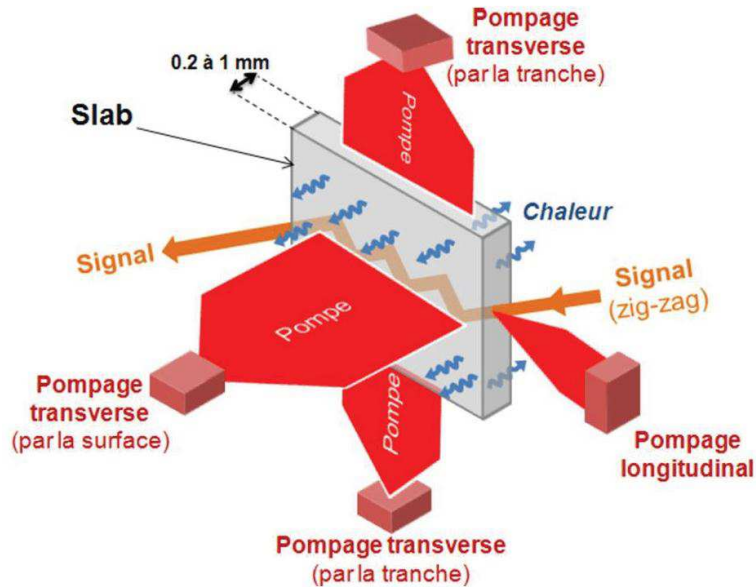


Figure 12 : Schéma d'un slab laser avec pompage transverse et longitudinal, le signal se propage par réflexions totales internes en zig-zag [35].

### 1.2.3.3. Fibres cristallines

La géométrie des fibres permet d'augmenter le rapport surface/volume en diminuant le diamètre d'un barreau laser classique tout en étirant sa longueur.

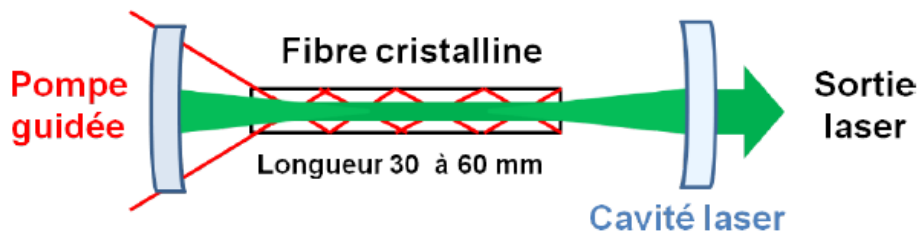


Figure 13 : Principe d'une fibre monocristalline [22].

Les fibres cristallines sont des matériaux laser monocristallins massifs déclinés sous formes de fibres. Le diamètre typique de ces dernières est de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et leur longueur est de quelques cm (Figure 13). La technique de croissance utilisée est le « micro-pulling down », les taux de dopage sont plutôt faibles (typiquement 0,2% pour l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  et 1% pour l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ ). Le faisceau de pompe est guidé dans la fibre tandis que le faisceau laser se propage librement. Par conséquent, le confinement du faisceau laser est moins important que pour les

fibres amorphes et cela permet d'augmenter significativement l'énergie des impulsions laser. Par exemple, en amplificateur, une fibre  $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$  produit des impulsions de durée 330 fs pour une puissance moyenne de 12 W à 30 MHz [36]. Cependant, la qualité de faisceau est moins bonne que dans les fibres amorphes ( $M^2$  entre 2 et 3). Les fibres cristallines sont aussi de bons candidats pour les lasers de puissance avec 250 W de puissance moyenne en régime CW dans une fibre  $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$  [37].

#### 1.2.3.4. Disques minces

La géométrie de disque mince a été développée par A.Giesen en 1994 [15] et permet d'augmenter le rapport surface/volume tout en gardant de grandes sections transverses. Les dimensions typiques des disques minces sont un diamètre de quelques mm et une épaisseur entre 50 et 300  $\mu\text{m}$ . Du fait de cette faible épaisseur, les taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  doivent être augmentés pour une absorption de pompe optimale. Le disque mince est collé sur un support de cuivre ou diamant refroidi par eau, la face du disque en contact avec ce support est traitée haute réflexion pour les longueurs d'onde de pompe et laser, l'autre face est traitée anti-réflexion. Du fait du faible gain à chaque passage dans le disque mince, un système de recyclage de pompe est nécessaire (24 passages en général) (Figure 14). Cette géométrie nécessite des matériaux possédant de bonnes propriétés thermomécaniques et de mise en forme ainsi que supportant des taux de dopages élevés (typiquement 10% Yb).

Les disques minces sont utilisés en tant que oscillateurs femtosecondes de forte puissance moyenne (en général couplé à un SESAM (pour Semi-conductor Saturable Absorber Mirror)) avec par exemple 275 W de puissance moyenne en continu (sous vide) obtenu dans un disque mince de  $\text{YAG}:\text{Yb}$  [38]. Utilisés en tant que milieu amplificateur, les disques minces de  $\text{YAG}:\text{Yb}$  sont déjà commercialisés par Trumpf pour produire des impulsions sub-10 ps de puissance moyenne 100 W à des cadences de 200 à 800 Hz avec une efficacité optique-optique de 45% [39].

La morphologie du disque mince permet donc d'obtenir des oscillateurs femtosecondes de forte puissance moyenne et des amplificateurs avec de bonnes efficacités et de très fortes énergies possibles. De plus, le bon refroidissement du disque permet de limiter la lentille thermique.

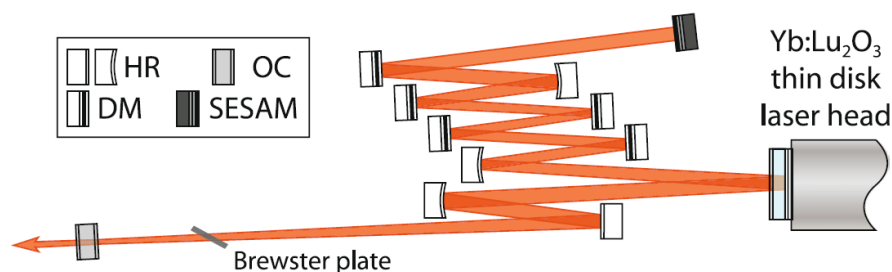


Figure 14 : Schéma d'une cavité laser typique dans le cas d'un disque mince de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ , HR : miroir réfléchissant, DM : miroir dispersif, OC : coupleur de sortie, SESAM : Semi-conductor Saturable Absorber Mirror [40].



Le but de l'ANR Femtocryble (regroupant le LCMCP, le CIMAP, l'IOTA et Amplitudes Systèmes) est de développer une chaîne laser combinant une bonne efficacité, une forte puissance moyenne (typiquement 100 W) tout en générant des pulses ultra-brefs (typiquement de l'énergie de l'ordre du mJ et de durée 100 fs). Pour cela, il convient de privilégier des géométries de type slab, fibre et disque mince.

**La géométrie combinant les plus fortes puissances moyennes et énergies est celle du disque mince, c'est donc celle qui a été retenue dans le cadre de ce projet.** Par contre, l'inconvénient majeur de ce type d'architecture est son faible gain, qui nécessite un système de recyclage de pompe.

Les fibres ont été écartées car, si elles permettent l'obtention de fortes puissances moyennes à haute cadence, par contre, les impulsions sont peu énergétiques et limitent leur utilisation en régime déclenché. De plus, il y a apparition d'effets non-linéaires qui déforment le profil temporel et spectral de l'impulsion aux fortes énergies et qui nécessitent l'ajout d'un système d'étirement-compression dans la cavité.

De même, si les slabs permettent d'obtenir une puissance moyenne et un gain importants, la mise en œuvre de la cavité laser n'est pas des plus simples et la lentille thermique générée peut perturber le fonctionnement laser. Cette géométrie n'est donc pas retenue pour le projet.

### 1.3. Etat de l'art des lasers solides dopés $\text{Yb}^{3+}$

Plusieurs familles de matériaux se sont révélées intéressantes pour des applications laser de forte puissance moyenne et pour la génération de pulses ultra-brefs. Leurs propriétés sont présentées dans les sections 1.3.1 à 1.3.7.

#### 1.3.1. Famille des grenats : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)

Les grenats sont particulièrement adaptés pour des applications de lasers de puissance grâce à leurs bonnes propriétés thermomécaniques (conductivité thermique d'environ  $7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour un dopage de 3% en  $\text{Yb}^{3+}$ ) mais ils possèdent une largeur de bande d'émission assez réduite (10 nm). Ils conviennent donc peu pour la génération d'impulsions ultra-courtes [41], les pulses laser obtenus en configuration disque mince étant de durée minimum de 500-800 fs (dans le cas d'un verrouillage de modes par un SESAM). Leur croissance par méthode Czochralski est bien maîtrisée et permet l'obtention de cristaux d'excellente qualité optique et de taille importante de manière industrielle [42].

Par conséquent, il s'agit du premier matériau laser testé en configuration disque mince en 2000 avec l'obtention d'une puissance moyenne de 16 W pour une durée de pulse de 730 fs [43]. En 2012, le disque mince YAG : Yb génère une puissance moyenne de 17 W pour une durée de pulse de 200 fs (dans le cas d'un verrouillage de modes par effet Kerr) [44] et récemment des résultats intéressants ont été obtenus sous vide, avec une puissance moyenne de 275 W associée à des pulses de durée 580 fs [38]. Ce matériau est donc particulièrement adapté pour les fortes puissances puisque en configuration fibre cristalline, il permet d'obtenir 250 W de puissance

moyenne en régime CW et une efficacité optique-optique de 44% [36]. Il a également été testé sous forme de slab en cryogénie pour obtenir 208 W de puissance moyenne en régime continu [45]. Enfin, sous forme de disque mince, la puissance moyenne maximale obtenue est de 1100 W avec une efficacité optique-optique de 40%.

Le composé LuAG donne des performances similaires à celles du YAG en termes de puissance et d'efficacité laser en configuration disque mince. L'intérêt de ce matériau réside dans la faible variation de la conductivité thermique, même pour des taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  importants [46]. Par exemple, pour un taux de dopage de 10% en ions  $\text{Yb}^{3+}$ , la conductivité thermique du YAG est autour de  $6 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  (pour une valeur de  $9,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour le matériau non dopé) alors que celle du LuAG est de  $7,4 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  (pour une valeur de  $7,7 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour le matériau non dopé).

### 1.3.2. Famille des sesquioxydes : $\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE=Y, Sc, Lu)

La famille des sesquioxydes possède un défaut quantique assez faible (environ 5%) et de bonnes propriétés thermomécaniques (entre  $12 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $7 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  pour un taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  de  $8.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ). Comme leur température de fusion est supérieure à  $2000^\circ\text{C}$ , leur croissance se fait par procédé HEM (Heat Exchanger Method) dans des creusets en rhénium et ne permet pas d'obtenir plus de quelques  $\text{mm}^3$  de cristal exploitable. Cependant, leur procédé de croissance est bien optimisé depuis les années 2000 [47]. Cette famille possède une bande d'émission plus large que pour le YAG (15 nm) et est donc plus adaptée pour la génération d'impulsions ultra-brèves. De plus, leur section efficace d'absorption à 976 nm est 3 à 4 fois plus importante que pour le YAG à 940 nm. Ces matériaux ont présenté des résultats remarquables à la fois pour les lasers de forte puissance et pour les lasers ultra-brefs en configuration disque mince.

Pour les fortes puissances, en régime CW, le sesquioxyde  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}$  démontre une puissance générée de 670 W avec une efficacité optique-optique de 66% [48]. En verrouillage de modes, ce matériau permet d'obtenir une puissance moyenne de 141 W et une durée de pulse de 738 fs [49]. Récemment, en 2012, une durée de pulse de 142 fs à basse puissance moyenne a été obtenue [50].  $\text{LuScO}_3:\text{Yb}^{3+}$  permet la génération de pulses ultra-brefs en combinant les deux spectres d'émission de  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$  (22 nm centré autour de 1038 nm). Ainsi, une puissance moyenne de 23 W pour une durée de pulses de 235 fs a été obtenue [51]. En régime mode-locké, des pulses sub-100 fs ont été obtenus pour la première fois pour une puissance moyenne de 5 W [52].

Enfin, notons que récemment une méthode de croissance alternative des sesquioxydes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  par flux a été développée, permettant de travailler à une température bien moindre ( $1200^\circ\text{C}$ ) sous air. Les premiers tests laser sur des échantillons massifs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:6,5\%\text{Yb}$  en régime quasi-continu donnent une puissance laser maximale de 2,5 W pour une efficacité optique-optique de 42% [53].

### 1.3.3. Famille des tungstates : $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2$ (A alcalin et RE=Gd, Y)

La famille des tungstates possède des sections efficaces d'absorption et d'émission importantes [54]. Ce sont des matrices désordonnées qui présentent donc de larges bandes d'émission. Par contre, elles ne présentent pas de propriétés thermomécaniques particulièrement élevées et la méthode de croissance par flux doit être employée pour leur synthèse [55]. En 2002, un cristal de  $\text{KYW}:\text{Yb}^{3+}$  en configuration disque mince a généré une puissance moyenne de 73 W pour une efficacité optique-optique de 60% [55]. En impulsions ultra-brèves, des pulses de durée 240 fs associés à une puissance moyenne de 22 W sont obtenues [56].

### 1.3.4. Famille des borates : $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB)

La croissance de ces oxoborates de calcium se fait par méthode Czochralski. Malgré une valeur de conductivité thermique faible (environ  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), le composé YCOB a donné des résultats intéressants en régime Q-Switch [57] ainsi qu'en impulsions ultra-courtes, avec la génération de pulses ultra-brefs de 35 fs sous forme de cristal massif [58]. Sous forme de disque mince mode-locké, un cristal de YCOB:Yb génère une puissance moyenne de 2 W (durée d'impulsions de 270 fs) et en régime continu, on obtient 100 W de puissance moyenne pour une efficacité optique-optique de 40% [59].

### 1.3.5. Famille des silicates : $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ (YSO), $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ (SSO), $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (SYS)

La famille des silicates présente un bon compromis entre bonnes propriétés thermomécaniques (conductivité thermique autour de  $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et large spectre d'émission (environ 40 nm) [60]. Ainsi, des impulsions sub-100 fs ont été obtenues dans un cristal de SSO:Yb de durée 71 fs pour un taux de répétition de 89 MHz et une puissance moyenne de 38 mW [61]. Sous forme de disque mince, le même matériau a donné une puissance moyenne de 10 W en régime continu [62] et des impulsions de durée 298 fs pour une puissance moyenne de 28 W en régime femtoseconde [63].

### 1.3.6. Famille des fluorures : $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$

La conductivité thermique des fluorures est élevée ( $9,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour  $\text{CaF}_2$  et  $8,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour  $\text{SrF}_2$  non dopés) mais chute fortement quand le dopage en ions  $\text{Yb}^{3+}$  augmente. Cependant, ces matériaux possèdent de larges sections efficaces d'émission et un profil de gain plat particulièrement adapté aux impulsions ultra-courtes (dû à la présence de plusieurs sites sous forme d'agrégats). Il y a possibilité d'élaboration de monocristaux ou de céramiques. Le dopage de ces matrices à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  a été effectué sous forme de cristaux massifs au CIMAP en 2004 [64].

En oscillateur, en régime cryogénique, un cristal massif de  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$  mène à une puissance moyenne de 97 W avec une efficacité optique-optique de 68% [65]. Récemment, des pulses sub-50 fs pour une puissance moyenne de 2,7 W ont été démontrés dans  $\text{CaF}_2$  sous pompage par fibre [66]. Un cristal de  $\text{SrF}_2$  testé en amplificateur conduit à des pulses de durée 325 fs et d'énergie de 1,4 mJ à une fréquence de 100 Hz [67].

### 1.3.7. Famille des aluminates : $\text{CaGdAlO}_4$ (CALGO), $\text{CaYAlO}_4$ (CALYO)

Les cristaux de CALGO et CALYO combinent de bonnes conductivités thermomécaniques à une grande largeur spectrale d'émission, due à une structure cristallographique particulière avec un même site partagé par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  (ou  $\text{Y}^{3+}$ ) et  $\text{Ca}^{2+}$ . Cependant, le cristal de CALGO présente des propriétés thermomécaniques un peu plus favorables que celui de CALYO ainsi qu'une largeur d'émission plus importante (80 nm au lieu de 60 nm dans le CALYO) [68]. On peut aussi supposer une diminution plus importante de la conductivité thermique avec le dopage en ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans le cas du CALYO car la variation relative de masses entre  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  est plus importante (49%) que dans le CALGO (9%).

En cristal massif, des impulsions parmi les plus courtes jamais obtenues ont été générées avec le CALGO : 47 fs pour une puissance moyenne de 35 mW en 2006 [69] et plus récemment, des pulses de durée 40 fs ont été obtenus pour une puissance moyenne de 15 mW [70] [71]. En géométrie disque mince et en régime continu, une puissance maximale de 152 W et une efficacité optique-optique de 36% sont récemment été obtenus [22]. L'oscillateur disque mince développé par l'équipe LASERS de l'Institut d'Optique génère une puissance de 28 W associée à des pulses de 300 fs à un taux de répétition de 23 MHz [72].

Le cristal de  $\text{CaYAlO}_4:\text{Yb}^{3+}$  n'a pour l'instant donné d'effet laser que sous forme massive avec une efficacité optique-optique de 51% à basse puissance (environ 2W) en régime continu [73] et des pulses de durée 156 fs et de puissance moyenne 0,74 W à 91 MHz en régime mode locké [74].

## 1.4. Conclusion et choix du matériau à étudier

L'ensemble des propriétés de croissance cristalline, thermiques et spectroscopiques des différentes familles de matériaux dopés  $\text{Yb}^{3+}$  sont regroupées dans le Tableau 5. Les meilleures performances laser en termes de forte puissance moyenne et de génération de pulses ultra-brefs sont également présentées. En régime continu, les meilleures performances sont obtenues avec les cristaux de YAG et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (1100 W et 670 W sous forme de disque mince), suivis des sesquioxides  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{LuScO}_3$  (264 et 250 W en disque mince) et du CALGO (152 W en disque mince). En termes de génération de pulses ultra-brefs, les meilleures performances sont obtenues avec des disques minces de  $\text{LuScO}_3$  (5 W, 96 fs [52]),  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (7 W, 142 fs [75]), CALGO (28 W, 300 fs [72]), SSO (28 W, 298 fs [63]) et KYW (22 W, 240 fs [56]). Notons aussi

les performances très intéressantes obtenues dans un disque mince de YAG sous vide: 275 W de puissance moyenne et des pulses de durée 580 fs [38].

**Les résultats laser ainsi que les cartes de mérite présentées dans la section 1.2.2 permettent de sélectionner le cristal de CALGO: $\text{Yb}^{3+}$  comme un matériau particulièrement adapté pour la génération d'impulsions courtes à forte puissance moyenne car ce composé possède à la fois une conductivité thermique élevée et une large bande d'émission.**

Cependant, les efficacités optique-optique obtenues en régime continu dans le cas du CALGO (36% [22], 57% [76]) ne sont pas aussi élevées que celle des matériaux sesquioxydes (autour de 70% [77]). En effet, la limite principale du cristal de CALGO réside dans sa qualité cristalline variable : la présence de centres diffusants au sein du cristal constitue un frein majeur à l'obtention d'efficacités optique-optique maximales. Les cristaux bruts de croissance présentent également des centres colorés, propices à l'échauffement de la matrice sous forte puissance de pompage. L'étude de ces deux types de défauts est donc cruciale pour l'amélioration des efficacités optique-optique des systèmes laser à base de CALGO. Cette étude constitue la première partie de ce travail de thèse. De plus, dans le cadre de la collaboration entre le LCMCP et l'Institut d'Optique, des croissances de cristaux de CALGO ont été effectuées pour des caractérisations laser dans le cadre des travaux de thèses de S. Ricaud (2009-2012) [22] et J. Pouysegur (commencée en 2013), pour le développement d'oscillateurs femtosecondes à partir de disques minces de CALGO: $\text{Yb}^{3+}$ .

Matériaux		Propriétés thermiques				Croissance cristalline		Propriétés spectroscopiques			Propriétés laser	
		k (W/m /K) *	$\alpha_v$ ( $10^{-6}$ K $^{-1}$ )	$\frac{dn}{dT}$ ( $10^{-6}$ K $^{-1}$ )	$\eta$ (%)	Méthode	$T_f$ (°C)	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-20}$ cm $^2$ )/ $\lambda_{abs}$ (nm)	$\sigma_{em}$ ( $10^{-20}$ cm $^2$ )/ $\lambda_{em}$ (nm)	Temps de vie ( $\mu$ s)	<b>Forte puissance</b> $P_{moy}$ (W)/ $\eta_{opt-opt}$ (%)/Architecture	<b>Ultra-brefs</b> $P_{moy}$ (W)/ $\tau_p$ /Type de verrouillage de mode/Architecture
Grenat	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> [78]	7	20	8,9	9	CZ	1930	0,8/940 nm	1,9/1030 nm	940	1100 W/40%/DM [79] 250 W/44%/FC [36]	275 W/580 fs/SESAM/DM (vide) [38] 17 W/200 fs/KLM/DM [44]
Sesquioxides	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [80]	12	24	8,6	6	HEM	2450	3,1/976 nm	1,3/1034n m	870	670 W/66%/DM [48] 301 W/73%/DM [81]	141 W/738 fs/SESAM/DM [82] 7 W/142 fs/SESAM/DM [75]
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [80]	7	27	9,6	6	HEM	2430	4,4/976 nm	1,4/1041n m	850	264 W/70%/DM [81]	0,84 W/81 fs/SESAM/CM [83] 0,54 W/230 fs/SESAM/DM [84]
	LuScO <sub>3</sub> [80]	3,5	25	9	6	HEM	2370	3,3/976 nm	0,9/1038n m	850	250 W/69%/DM [81]	23 W/235 fs/SESAM/DM [51] 5 W/96 fs/SESAM/DM [52]
Tungstates	KGW [85] [86]	3,3	31	-15	4,5	Flux	1000	5,3/981nm	2,8/1026 nm	245	14 W/66%/BK [87]	
	KYW [85] [88]	3,3	30- 35	-12	4,5	Flux	1000	6,3/981nm	3/1025 nm	235	73 W/60%/DM [55]	22 W/240 fs/SESAM/DM [56]
	KLW [89] [86]	3,3	29	-10	4,5	Flux	1000	4,4/981nm	2,5/1025 nm	255	9 W/67%/DM [90]	21 W/440 fs/SESAM/DM
Borates	YCOB [91]	2	31	0,5	2-5	CZ	1500	1,3/976 nm	0,45/1025 nm	2200	100 W/40%/DM [92]	0,036 W/35 fs/SESAM/CM [58] 2 W/270 fs/SESAM/DM [92]
Silicates	YSO [93]	3,6	18	7,2	6	CZ	1980	2,3/978 nm	0,8/1005 nm	860	7,7 W/54%/BK [94]	2,6 W/198 fs/SESAM/CM [95]
	SSO [96]	3,5	21	6,3	6	CZ	1920	1,3/976 nm	0,44/1036 nm	1640	9,5 W/25%/DM [62]	28 W/298 fs/SESAM/DM [63] 0,038 W/71 fs/SESAM/CM [61]
	SYS [93]	1,8			7	CZ	2000	1,2/979 nm	0,5/1025 nm	820	0,2 W/72%/BK [93]	0,156 W/70 fs/SESAM/CM [97]
Fluorures	CaF <sub>2</sub> [98] [99]	4	56	-10,6	1-2	BGM	1420	0,54/980 nm	0,16/1049 nm	2400	97 W/65%/BK (cryo) [100]	0,38 W/99 fs/KLM/CM [101]
	SrF <sub>2</sub> [98] [99]	3,5	54	-12	3	BGM	1480	0,91/976 nm	0,1/1046 nm	2900	5,8 W/21%/BK [102]	0,45 W/143 fs/SESAM/CM [103]
Aluminates	CaGdAlO <sub>4</sub>	5	35	13	2-3,5	CZ	1850	5/980 nm	0,75/[990- 1060 nm]	420	152 W/36%/DM [22]	28 W/300 fs/SESAM/DM [72] 20 W/197 fs/SESAM/DM [72] 0,015 W/40 fs/SESAM/CM [70]
	CaYAIO <sub>4</sub> [104]	3,4	27		3	CZ	1810	5,1/979 nm	0,5/[1000- 1035] nm	426	2 W/51%/BK [74]	0,74 W/156 fs/SESAM/CM [74]

Tableau 5 : Croissance cristalline et propriétés thermiques, spectroscopiques et laser des matériaux dopés Yb<sup>3+</sup>.

\*pour une concentration en ions Yb<sup>3+</sup> de 8.10<sup>20</sup> at.cm<sup>-3</sup>. CZ : Czochralski, HEM: Heat Exchanger Method, BGM: Bridgman, dm: disque mince, FC: fibre cristalline, CM : cristal massif, SESAM : SEMiconductor Saturable Absorber Mirror, KLM : Kerr Lens Mode-locking,  $\eta_{opt-opt}$  : efficacité optique-optique,  $\tau_p$  : durée des pulses (FWHM)

## 2. CALGO:Yb, matériau d'intérêt pour applications lasers de puissance et femtosecondes

### 2.1. Propriétés structurales

Les composés de formule générale  $\text{ABCO}_4$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  ;  $B=\text{Y}$  ou  $\text{Ln}$  ;  $C=\text{Al}, \text{Ga}$ ) ont fait l'objet de très nombreuses publications depuis les années 1990. Ils étaient à l'origine étudiés comme substrats pour supraconducteurs du fait de leurs bonnes propriétés diélectriques. On peut notamment citer des matériaux tels que  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG) [105] et  $\text{SrPrGaO}_4$  (SPG) [106].

La matrice  $\text{CaGdAlO}_4$  cristallise dans le groupe d'espace quadratique  $I4/mmm$  avec deux groupements formulaires par maille [107] (Tableau 6 et Tableau 7). Sa structure cristalline est constituée de couches de  $\text{AlO}_6$  formées dans le plan ( $ab$ ), chaque octaèdre étant relié aux autres par les sommets (Figure 15). Ces couches  $\text{AlO}_6$  sont séparées par des couches constituées d'atomes de Ca et Gd distribués aléatoirement dans des sites de symétrie  $C_{4v}$  en coordinence 9 et reliés par les faces (Figure 15). On distingue deux types d'oxygène non équivalents dans ces sites : le premier type  $\text{O}_1$  est constitué des oxygènes basaux en rouge sur la Figure 15 et le second  $\text{O}_2$  regroupe les oxygènes équatoriaux et l'oxygène apical en rose sur la Figure 15. Par conséquent, la base de l'octaèdre  $\text{AlO}_6$  est constituée de quatre oxygènes de type  $\text{O}_1$  et les sommets sont de type  $\text{O}_2$  et sont partagés avec les atomes de Ca et Gd.

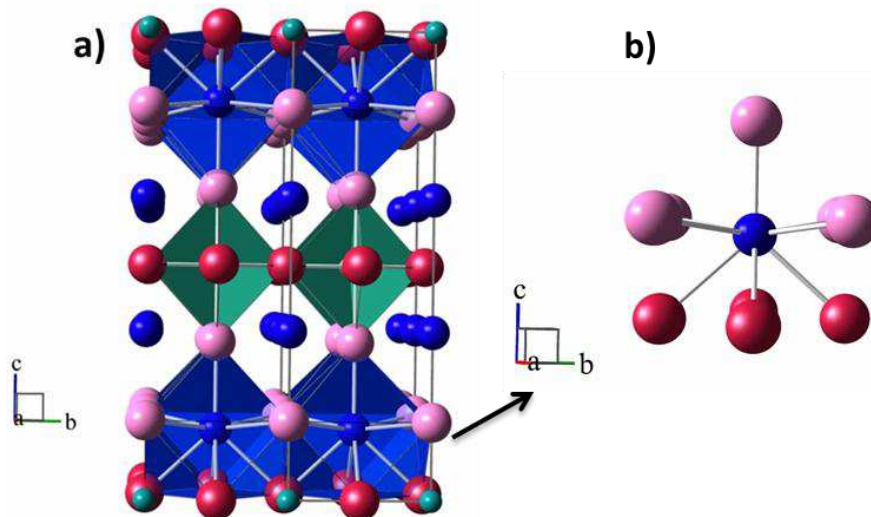


Figure 15 : a) Représentation schématique de la structure cristalline de  $\text{CaGdAlO}_4$  perpendiculairement à  $\vec{a}$  (octaèdres  $\text{AlO}_6$  en vert, le site mixte  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Gd}^{3+}$  (de coordinence 9) est en bleu, les oxygènes de type  $\text{O}_1$  en rouge, les oxygènes de type  $\text{O}_2$  en rose).

b) Représentation schématique d'un site mixte  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Gd}^{3+}$  (de coordinence 9) perpendiculairement à  $\vec{a}$ .

**Tableau 6 : Données structurales du composé CaGdAlO<sub>4</sub>.**

Matériau	CaGdAlO <sub>4</sub> (CALGO)
Groupe d'espace	I4/mmm
Système cristallin	Quadratique uniaxe
a (Å)	3,66
c (Å)	12,01
V (Å <sup>3</sup> )	161,15
Z	2
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	288,31
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	5,94
Site d'insertion Ln <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup> /Ca <sup>2+</sup> (C <sub>4v</sub> )
T <sub>fusion</sub> (°C)	1860

**Tableau 7 : Coordonnées des atomes et symétrie ponctuelle des sites dans la maille de CaGdAlO<sub>4</sub> [108].**

Atome	Wyckoff	Symétrie		Position		
		Hermann-Mauguin	Schoenflies	x	y	z
Ca	4e	4mm	C <sub>4v</sub>	0	0	0,35863
Gd	4e	4mm	C <sub>4v</sub>	0	0	0,35863
Al	2a	4/mmm	D <sub>4h</sub>	0	0	0
O <sub>1</sub>	4c	mmm	D <sub>2h</sub>	0	0,5	0
O <sub>2</sub>	4e	4mm	C <sub>4v</sub>	0	0	0,1677

## 2.2. Croissance cristalline

La matrice CALGO présente une fusion congruente vers 1860°C. L'élaboration de monocristaux par la méthode Czochralski est donc possible. Les mesures d'ATD à haute température (réalisées par Guy Matzen au CEMHTI) ont permis d'obtenir une courbe de montée en température présentant un pic unique de fusion à 1862°C (Figure 16, pour deux échantillons de CALGO:5%Yb obtenus par réaction à l'état solide). Par contre, il n'a pas été possible d'obtenir un signal exploitable lors de la descente en température.



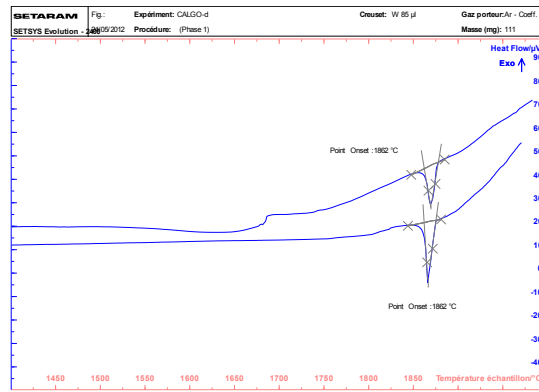


Figure 16 : Courbes ATD (montées) pour deux échantillons de CALGO:5%Yb obtenus par réaction à l'état solide.

Plusieurs cristaux de CALGO ont donc été synthétisés par méthode Czochralski au cours de cette thèse, en jouant sur les variables suivantes (Tableau 8): la présence ou non d'un dopant, la nature du dopant lanthanide (Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Ce<sup>3+</sup>), la stœchiométrie de la composition de départ (stœchiométrique, excès de terres rares RE<sup>3+</sup> (RE=Gd, Yb, Er, Ce), excès de calcium, solution solide Ca<sup>2+</sup>-Sr<sup>2+</sup>), les conditions de croissance (vitesse (entre 0,1 et 0,7 mm.h<sup>-1</sup>), rotation (12 et 30 tpm), four (au LCMCP et à FEE<sup>2</sup>)).

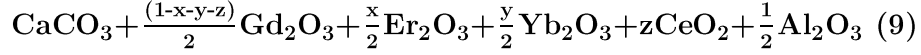
Tableau 8 : Caractéristiques et conditions de croissance des cristaux de CALGO synthétisés par méthode Czochralski.

Matériau	Dopage théorique	Dopage réel	Préparation de la charge	Conditions de croissance				
				Laboratoire	Germe	v <sub>corps</sub> (mm.h <sup>-1</sup> )	Rotation (tpm)	Sous
CALGO-1	0,5%Er 15%Yb 3,3%Ce	0,4%Er 11%Yb 1,4%Ce	stoechiométrique	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,6	30	N <sub>2</sub>
CALGO-2	0,5%Er 7,5%Yb 3,3%Ce	0,4%Er 4,1%Yb 1,4%Ce	stoechiométrique	FEE	// $\vec{a}$	0,6	12	N <sub>2</sub>
CALGO-3	0,5%Er 7,5%Yb	0,4%Er 4,3%Yb	stoechiométrique	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,4	30	N <sub>2</sub>
CALGO-4	5%Yb	3%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,6	30	N <sub>2</sub>
CALGO-5	5%Yb	3%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,3	30	N <sub>2</sub>
CALGO-6	5%Yb	3%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,1	30	N <sub>2</sub>
CALGO-7	5%Yb	3%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	FEE	// $\vec{a}$	0,6	12	N <sub>2</sub>
CALGO-8	5%Yb	3%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	FEE	// $\vec{a}$	0,5	12	N <sub>2</sub>
CALGO-9	5%Yb	3%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	FEE	// $\vec{a}$	0,5	12	N <sub>2</sub>
CALGO-10	5%Yb	3%Yb	5% excès Ca <sup>2+</sup>	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,6	30	N <sub>2</sub>
CALGO-11	Non dopé	Non dopé	10% excès Ca <sup>2+</sup>	FEE	// $\vec{a}$	0,7	12	N <sub>2</sub>
CALGOS-1	5%Yb	Non mesuré	Stoechiométrique Ca <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Gd <sub>0,95</sub> Yb <sub>0,05</sub> AlO <sub>4</sub>	LCMCP	⊥ $\vec{c}$	0,6	30	N <sub>2</sub>

<sup>2</sup> Plusieurs cristaux de CALGO ont été synthétisés au sein de l'entreprise FEE en collaboration avec Daniel Rytz.

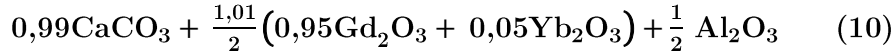
La préparation de la charge utilisée pour l'élaboration du cristal se fait par mélange des réactifs pesés puis pressage en barreaux avant de subir le traitement thermique suivant : une étape de décarbonatation à 950°C pendant 10h puis un frittage à 1400°C pendant 20h sous air.

Les trois cristaux stoechiométriques (CALGO-1, 2, 3) (présentés dans la Partie 2 pour des applications de laser à sécurité oculaire) sont élaborés à partir de charges réalisées selon le mélange suivant:



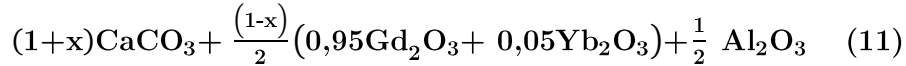
Les taux de dopages x, y, z en ions Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> sont indiqués dans le Tableau 8 et sont justifiés dans la Partie 2.

Six cristaux CALGO:5%Yb<sup>3+</sup> (CALGO-4, ..., CALGO-9) ont été synthétisés à partir d'un mélange de poudres non-stoechiométrique **enrichie en terres rares** (Gd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>) à hauteur de 1%. En effet, dans le cadre de l'ANR Femtocryble, il s'agissait de fournir des échantillons à l'Institut d'Optique pour développer un oscillateur femtoseconde sous forme de disques minces de CALGO:Yb<sup>3+</sup>, ce qui a fixé le taux de dopage à une valeur relativement élevé en ions Yb<sup>3+</sup> de 5%. Les cristaux CALGO-4 et CALGO-7 sont préparés à partir du mélange suivant:



La croissance des cristaux CALGO-5, 6, 8 et 9 se fait à partir des bains résultants de CALGO-4 et -7, après avoir complété le bain d'une charge de même composition que (10).

Deux cristaux CALGO:5%Yb<sup>3+</sup> (CALGO-10 et 11) ont été synthétisés à partir d'un mélange de poudres non-stoechiométrique **enrichie en calcium** à hauteur de 5% et 10% respectivement selon le mélange suivant :



Avec x=5% pour CALGO-10 et x=10% pour CALGO-11.

Enfin, l'étude de la miscibilité CaGdAlO<sub>4</sub>-SrGdAlO<sub>4</sub> a été réalisée par la synthèse de composés frittés Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>GdAlO<sub>4</sub> avec x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5. Le mélange des réactifs de départ en proportions stoechiométriques est effectué puis mis en forme sous forme de pastille avant un traitement thermique à 950°C pendant 10h puis à 1400°C pendant 20h. Des composés colorés rouge-violet sont obtenus. Notons que cette couleur est différente de celle obtenue pour les composés frittés CaGdAlO<sub>4</sub> qui étaient brun clair. L'obtention de la phase pure est vérifiée par DRX (Figure 17a). Les paramètres de maille sont obtenus à partir d'un affinement structural (méthode de Le Bail) : on observe que la structure est moins compacte lorsque la substitution en Sr<sup>2+</sup> augmente car l'ion Ca<sup>2+</sup> est plus petit que l'ion Sr<sup>2+</sup> [109] (Figure 17bc). La substitution Ca<sup>2+</sup>-Sr<sup>2+</sup> est donc possible dans le composé CALGO. A l'issue de cette étude, un **cristal de composition Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>GdAlO<sub>4</sub> :5%Yb** (CALGOS-1) est synthétisé (Tableau 8).

L'ensemble des cristaux synthétisés a ensuite été étudié selon deux voies : la présence de centres colorés et de centres diffusants dans les cristaux de CALGO, en essayant de les

caractériser et de viser à leur élimination. Le Tableau 8 résume les caractéristiques des cristaux synthétisés. Des exemples de cristaux synthétisés sont présentés Figure 18, Figure 19 et Figure 20. Les résultats sont présentés et discutés dans les sections 3 et 4.

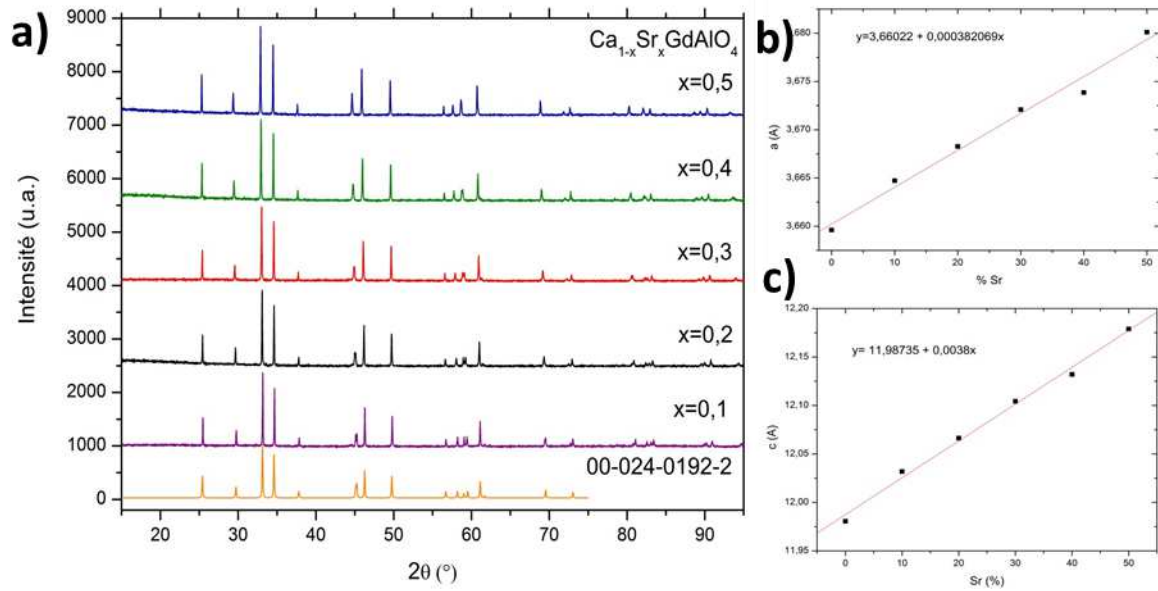


Figure 17 : a) Diffractogrammes de RX des composés frittés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GdAlO}_4$  ( $x=0, \dots, 0,5$ ) b) et c) Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GdAlO}_4$  en fonction du taux de substitution en  $\text{Sr}^{2+}$  (%).



Figure 18 : Cristaux de CALGO-4 (haut) et CALGO-7 (bas) avant et après recuit réducteur et bain résultant (droite).



Figure 19 : Cristaux de CALGO-10 avant recuit (haut) et après recuit réducteur (bas) et bain résultant (droite).



Figure 20 : Cristal de CALGOS-1 avant recuit réducteur (gauche) et bain résultant (droite).

## 2.3. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du composé CALGO ont été principalement étudiées dans les travaux de thèse de Johan Petit [28]. Les coefficients de dilatation ont été déterminés par des mesures de diffraction de rayons X à haute température et montrent une forte anisotropie dans les valeurs obtenues, avec  $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon  $\vec{a}$  et  $16,2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon l'axe  $\vec{c}$ . Les mesures expérimentales effectuées par photothermie sur un cristal 1,1%Yb donnent des valeurs de conductivité thermique de  $6,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  selon  $\vec{a}$  et  $6,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  selon  $\vec{c}$  [28].

Nos mesures ont été réalisées en utilisant l'appareil commercial Thermal Conductivity Analyzer C-Therm TCi (Setaram). Celui-ci est composé d'un capteur de chaleur sur lequel est posé un échantillon monocristallin de diamètre minimum 18 mm et d'épaisseur minimum 5 mm. La conductivité thermique est mesurée directement en appliquant momentanément une onde de chaleur au capteur. La température à l'interface entre le capteur et l'échantillon augmente alors et modifie la tension mesurée par le capteur. La conductivité thermique est alors directement proportionnelle à cette variation. Ainsi des valeurs de conductivité thermique entre 0,1 et  $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  peuvent être obtenues par cette méthode directe et non-destructive.

Nous avons réalisé des mesures expérimentales sur des échantillons monocristallins de CALGO:0,4%Er<sup>3+</sup>, 4,1%Yb<sup>3+</sup> (CALGO-1), CALGO:0,4%Er<sup>3+</sup>,11%Yb<sup>3+</sup>, 1,4%Ce<sup>3+</sup> (CALGO-3) et CALGO:3%Yb<sup>3+</sup> (CALGO-4, 5, 6) et sur un échantillon de CaYAlO<sub>4</sub> (CALYO) non dopé à température ambiante. Un essai a également été réalisé sur un cristal non dopé de CALGO de diamètre 35 mm mais présentant un clivage sur le bord de l'échantillon. La valeur obtenue de  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est du même ordre de grandeur que la mesure de la référence [28] (autour de  $6,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Les mesures expérimentales obtenues sur les cristaux de CALGO dopés 3%Yb<sup>3+</sup> et 0,4%Er<sup>3+</sup>, 4,1%Yb<sup>3+</sup> sont similaires, donnant une conductivité thermique entre 5 et  $5,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Pour un taux de dopage plus élevé en ions RE<sup>3+</sup> (0,4%Er<sup>3+</sup>,11%Yb<sup>3+</sup>, 1,4%Ce<sup>3+</sup>), la valeur diminue faiblement à  $4,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Notons la dispersion des mesures, particulièrement entre les différentes méthodes employées (photothermie pour [28], méthode d'analyse thermique<sup>3</sup> pour [76]). Les valeurs obtenues (expérimentales et de la littérature) indiquent une diminution de la conductivité thermique avec le taux de dopage en ions RE<sup>3+</sup>, comme attendu dans le cas d'une substitution Gd<sup>3+</sup>-RE<sup>3+</sup> (RE=Yb, Er, Ce).

La mesure expérimentale effectuée sur l'échantillon de CALYO non dopé donne une valeur de  $5,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , assez proche de celle obtenue sur le composé CALGO non dopé. La valeur que nous avons obtenue est par contre très différente de celle reportée par Li *et al* [104] (valeur de  $3,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  obtenue à partir de mesures de diffusivité).

La Figure 21 regroupe les valeurs de conductivité thermique des composés CaGdAlO<sub>4</sub>, CaYAlO<sub>4</sub>, CaNdAlO<sub>4</sub> et SrLaAlO<sub>4</sub> en fonction du taux de dopage en ions Yb<sup>3+</sup>. Les valeurs

<sup>3</sup> Cette méthode est décrite en détails dans [158].

proviennent soit de la littérature, soit des mesures expérimentales réalisées sur nos échantillons (en vert).

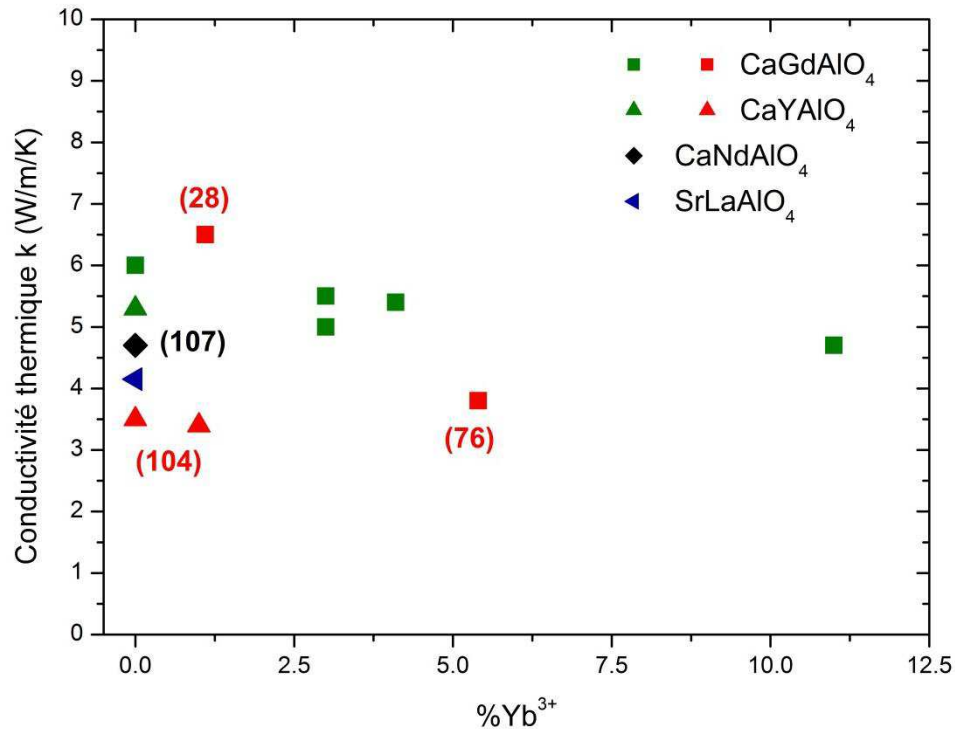


Figure 21 : Evolution de la conductivité thermique (valeur moyennée sur les deux axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ ) en fonction du taux de dopage en ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Les mesures expérimentales sont en vert, sinon références de la littérature :  $\text{CaNdAlO}_4$  [107],  $\text{SrLaAlO}_4$  [107],  $\text{CaGdAlO}_4$  [28] [76] et  $\text{CaYAlO}_4$  [104].

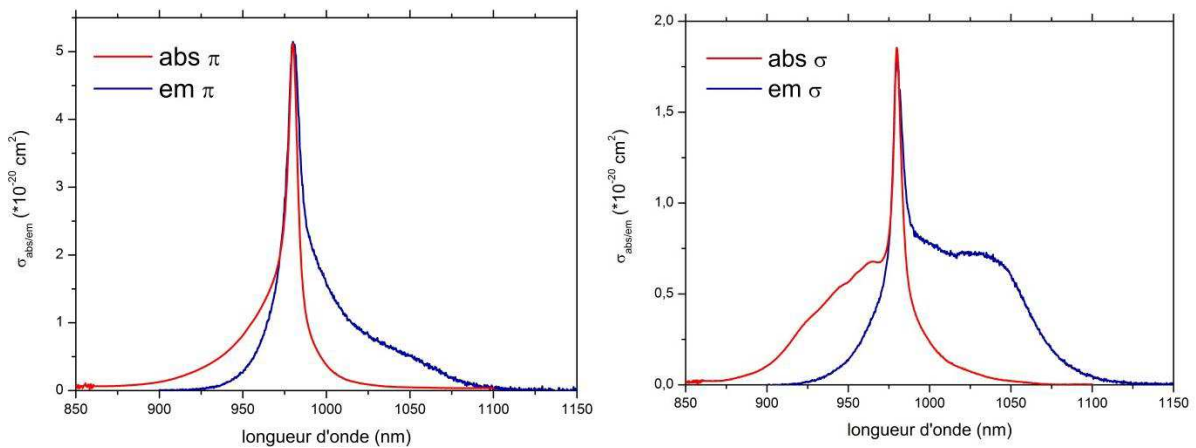
Les valeurs de conductivité thermique de  $\text{CaGdAlO}_4:\text{Yb}^{3+}$  restent donc globalement élevées, même pour de forts taux de dopages (supérieures à 10% en ions  $\text{RE}^{3+}$ ). Elles se situent entre  $4,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (pour un dopage de 0,4% $\text{Er}^{3+}$ , 11% $\text{Yb}^{3+}$ , 1,4% $\text{Ce}^{3+}$ ) et  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (dans le cas du composé non dopé). Cette dernière valeur est supérieure ou égale aux valeurs de conductivité thermique des matrices voisines non dopées ( $\text{CaYAlO}_4$ ,  $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{SrLaAlO}_4$ ). Le matériau CALGO possède donc des propriétés thermiques assez intéressantes dans la perspective d'applications laser de puissance.

## 2.4. Propriétés spectroscopiques

Les propriétés spectroscopiques du cristal  $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$  sont particulièrement intéressantes: en effet, le spectre d'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  présente la largeur d'émission la plus élevée de toutes les matrices cristallines (80 nm) [28].

Les spectres d'absorption et d'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice  $\text{CaGdAlO}_4$  en polarisation  $\pi$  (le champ électrique  $\vec{E}$  est parallèle à l'axe optique  $\vec{c}$ ) et  $\sigma$  (le champ électrique  $\vec{E}$  est perpendiculaire à l'axe optique  $\vec{c}$ ) à température ambiante sont présentés dans la Figure 22.

La section d'absorption en polarisation  $\pi$  présente une valeur particulièrement élevée de  $5.10^{-20}$   $\text{cm}^2$  à 980 nm. De plus, le spectre d'émission en polarisation  $\sigma$  présente un plateau très large de 990 à 1060 nm avec une section efficace élevée de  $0,75.10^{-20}$   $\text{cm}^2$ . Cela est très favorable pour une bonne accordabilité et pour la génération d'impulsions ultra-courtes. De plus, le fait d'obtenir des longueurs d'onde laser proches de la longueur d'onde de pompe permet de réduire le défaut quantique de manière à limiter l'échauffement dans le cristal. Notons que les valeurs maximales de sections efficaces présentées ici sont deux fois supérieures à celles présentées dans la littérature. En effet, dans les travaux de thèse de J.Petit et P.O.Petit [28] [29], les sections efficaces étaient calculées à partir des concentrations théoriques en  $\text{Yb}^{3+}$ . Or, le coefficient de ségrégation de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice CALGO est d'environ 0,5-0,6. Par conséquent, la prise en compte des concentrations réelles en  $\text{Yb}^{3+}$  multiplie par deux les sections efficaces. A titre de comparaison, le cristal  $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$  présente un spectre d'émission beaucoup plus 'piqué' (largeur à mi-hauteur de 10-15 nm suivant les bandes d'émission) et des valeurs maximales de sections efficaces plus faibles (section efficace d'absorption de  $0,83.10^{-20}$   $\text{cm}^2$  à 940 nm et d'émission  $1,89.10^{-20}$   $\text{cm}^2$  à 1030 nm).



**Figure 22 : Sections efficaces d'absorption et d'émission de  $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$  (5% théorique, 3% réel) en lumière polarisée ( $\pi$  et  $\sigma$ ) à température ambiante.**

L'origine du plateau d'émission est due à l'existence de deux familles d'environnements pour l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , déterminées par excitation sélective à basse température d'un cristal de  $\text{CALGO}:0,01\%\text{Yb}^{3+}$ . A priori, le site d'insertion le plus vraisemblable de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est le site commun aux cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ . Ce site cristallographique est entouré de 4 oxygènes à 2,61 Å, 4 oxygènes à 2,49 Å et un oxygène apical situé à 2,28 Å du site. Ce dernier est supposé avoir le plus d'influence sur le champ cristallin de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Selon que l'oxygène apical est entouré d'une majorité de  $\text{Ca}^{2+}$  ou de  $\text{Gd}^{3+}$ , la distance  $\text{Yb-O}$  va s'allonger (respectivement se raccourcir). Le champ électrostatique ressenti par l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est alors différent selon que l'on est dans l'un ou l'autre de ces deux cas limites et cela définit les deux familles d'émission.

Dans chaque famille d'émission, une forte inhomogénéité est reportée, due aux différents environnements possibles pour les autres oxygènes basaux. Des études d'émission sélective sur un cristal de  $\text{CALGO}:\text{Eu}^{3+}$  montrent des intensités de luminescence similaires pour les deux familles de sites qui sont donc en proportions similaires dans la matrice [29]. L'existence de ces deux familles d'émissions complémentaires permet donc d'expliquer la formation du plateau

d'émission. Le Tableau 9 regroupe les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  des deux familles de sites de CALGO [29].

Enfin, le temps de vie de l'état excité  ${}^2\text{F}_{5/2}$   $\tau_{\text{fluo}}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{CaGdAlO}_4$  a été déterminé à  $450 \mu\text{s}$  (soit par la méthode du trou, soit par la méthode des suspensions [29]). Cette valeur est plus faible que dans un cristal de  $\text{YAG}:\text{Yb}$  ( $900 \mu\text{s}$ ) mais est cohérente avec les fortes sections efficaces d'émission obtenues. Il représente le temps caractéristique de stockage des ions dans l'état excité  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$  avant désexcitation radiative. Ainsi, un temps de vie élevé favorise un stockage d'énergie aisé et limite les pertes par fluorescence.

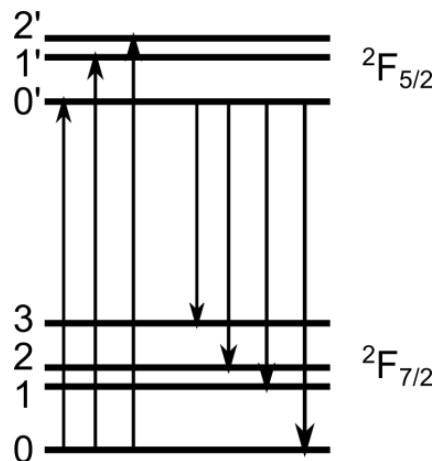


Figure 23 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

Tableau 9 : Niveaux d'énergie mesurés et calculés de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans les deux familles de sites dans la matrice CALGO [29].

Niveaux	Energies mesurées ( $\text{cm}^{-1}$ )		Energies calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Site A	Site B	Site A	Site B
2'	10633	10776	10375	10430
1'	10357	10446	10289	10228
0'	10214	10183	10165	10164
3	562	677	238	332
2	449	398	194	155
1	274	143	107	48
0	0	0	0	0



## 2.5. Limites du matériau $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$ et points clés à résoudre

Comme indiqué dans la section 1.4, les performances laser de  $\text{CALGO}:\text{Yb}$  sont limitées par sa qualité cristalline perfectible, caractérisée par la présence de centres colorés et de centres diffusants. Ces défauts ont été précédemment étudiés dans la thèse de P.O. Petit [29] et sont reconsidérés dans ce travail.

La présence des centres colorés confère aux cristaux de  $\text{CALGO}:\text{Yb}$  bruts de croissance une couleur ambre. La bande d'absorption correspondante située dans l'UV-Visible s'étend faiblement jusque dans l'infrarouge et l'absorption parasite peut donc entraîner une élévation de la température du cristal lors d'un fonctionnement laser. P.O.Petit propose plusieurs solutions pour éliminer ces centres colorés [29]: soit un recuit à haute température ( $1000^\circ\text{C}/40\text{h}$ ) sous atmosphère réductrice, soit un codopage par des ions  $\text{Ce}^{3+}$ , soit un excès de terres rares au départ de la croissance. Cependant, aucun comparatif de performances laser entre des échantillons coloré et incolore n'a été effectué pour mesurer l'impact réel de ces centres colorés sur les pentes laser ou l'échauffement du cristal.

Le second type de défauts présents dans les cristaux de  $\text{CALGO}:\text{Yb}$  sont des défauts ponctuels diffusant la lumière. Ces défauts orientés sont attribués par P.O. Petit à une phase riche en calcium [29] qui se formerait pendant la croissance à cause d'un comportement à la fusion pseudo-congruent. Une croissance à partir d'un excès de terres rares (à hauteur de 1%) permettrait d'obtenir un dernier tiers du cristal exempt de tels défauts selon ses travaux [29]. La Figure 24 issue de la thèse de P.O.Petit illustre les conséquences néfastes des centres diffusants sur les performances laser du  $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$  (en combinant un décompte des centres diffusants par observation optique, une évaluation des pertes linéiques par méthode Caird et des tests laser).

Par conséquent, il s'agit dans ce travail de thèse de caractériser et d'envisager des solutions pour éliminer ces deux types de défauts (centres colorés et centres diffusants) dans la matrice  $\text{CALGO}$  en s'appuyant sur les résultats obtenus dans les thèses de J. Petit [28] et P.O. Petit [29]. L'orientation des recherches en croissance cristalline s'est plutôt faite dans l'optique d'éliminer les centres diffusants car ce sont a priori les défauts les plus néfastes pour les applications laser (section 3). Cependant, l'ensemble des monocristaux synthétisés a aussi contribué à l'étude des centres colorés (section 4).

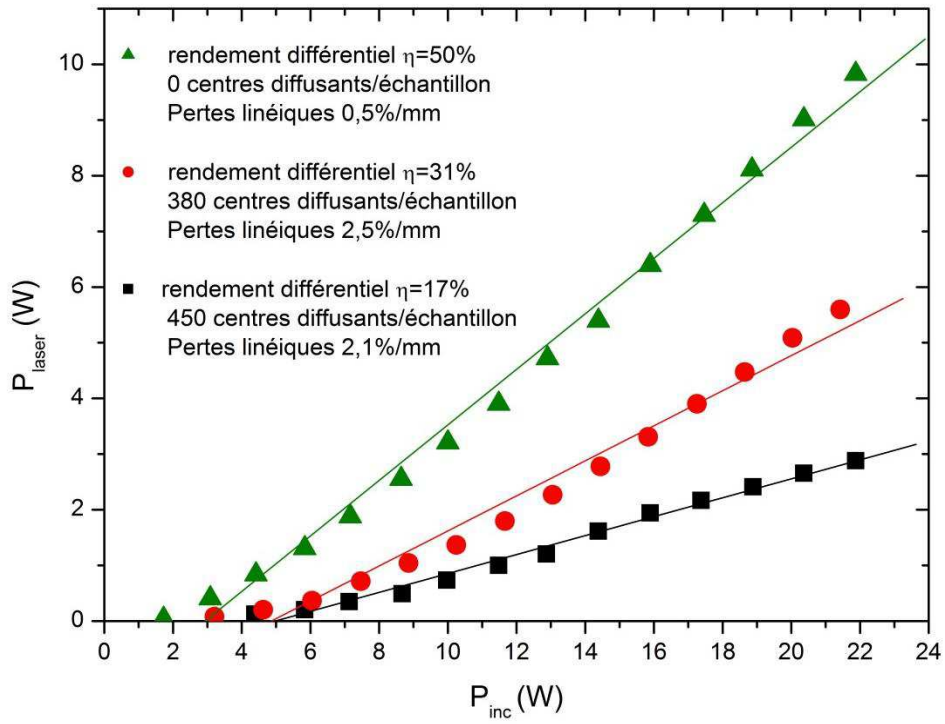


Figure 24 : Performances laser d'échantillons issus du cristal CALGO:3.5%Yb en fonction de leur qualité cristalline [29].

### 3. Centres diffusants dans $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$

#### 3.1. Mise en évidence des centres diffusants

Les pentes d'efficacité laser des cristaux de CALGO testés en régime continu plafonnent autour de 40-50% [22] [29]. Cela est dû à la présence de défauts ponctuels diffusants la lumière situés dans le volume du cristal et occasionnant des pertes optiques. On peut visualiser ces défauts par passage d'un faisceau laser He-Ne dans un cristal ou par microscopie optique (Figure 25). On les observe généralement dans le plan (ac) ou (bc) sous forme de parallépipèdes rectangles dont la grande dimension est perpendiculaire à la direction cristallographique  $\vec{c}$ . Ils sont typiquement longs de 5-10  $\mu\text{m}$  et larges de 1  $\mu\text{m}$ . Pour des applications laser dans l'infrarouge, les phénomènes de diffusion sont donc particulièrement importants. L'orientation et la morphologie de ces centres diffusants est la même dans tous les cristaux observés. Ces défauts sont également invariants sous polariseur/analyseur croisés.

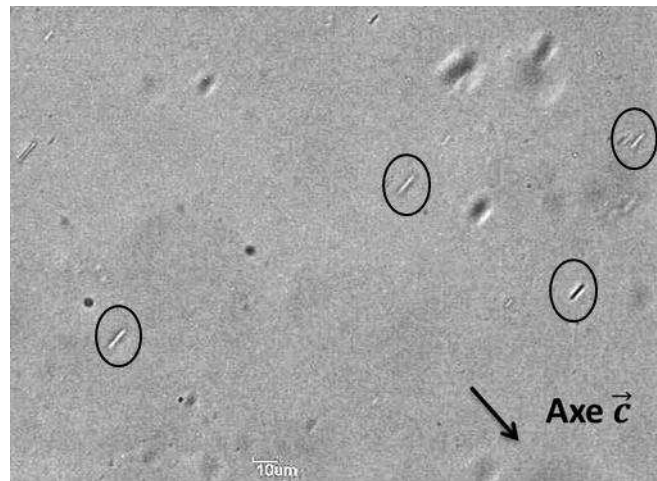


Figure 25 : Image au microscope optique (grossissement  $\times 40$ ) des centres diffusants (entourés de noir) dans un cristal poli de CALGO-3.

#### 3.2. Résultats antérieurs

Ces centres diffusants ont déjà été largement étudiés dans la thèse de P.O.Petit [29]. Il a tenté de les caractériser par spectroscopie  $\mu$ -Raman. C'est une spectroscopie Raman spatialement résolue, qui permet d'obtenir des informations sur les domaines qui se trouvent au cœur de l'échantillon avec une résolution de l'ordre du micron. Cependant, aucun signal qui puisse être attribué à un gaz ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) n'a été détecté et aucune variation du signal n'a été observée lors de la focalisation sur ces défauts. De plus, les défauts ne sont pas opaques donc ils ne sont pas constitués d'iridium. Il attribue alors ces centres diffusants à des précipités de phase secondaire. Par des considérations de symétrie [110], P.O.Petit retient les phases compatibles avec les observations de symétrie faites au microscope optique. De plus, les centres diffusants sont

invariants sous polariseurs analyseurs croisés. Les phases retenues sont donc des phases cubiques:  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

P.O.Petit a étudié l'influence de certains paramètres (présence ou non d'un germe ainsi que son orientation, composition au départ de la croissance) sur la qualité optique des cristaux de CALGO [29]. La croissance d'un cristal de CALGO à partir d'une tige d'iridium donne un très grand nombre de centres diffusants, tandis que le tirage sur un germe CALGO orienté perpendiculairement à  $\vec{c}$  a diminué le nombre de centres d'un facteur 15 mais le cristal présente en général un plan de clivage perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ . Enfin, le tirage sur un germe orienté  $\vec{c}$  donne un grand nombre de centres diffusants de volume plus important. Par contre, le cristal ne présente pas de clivage.

Des croissances par la méthode Czochralski à partir de mélanges non-stœchiométriques enrichis en terres rares ont été réalisées : la composition optimale minimisant le nombre de centres diffusants est comprise entre 1 et 2% d'excès en terres rares. P.O.Petit remarque aussi que le début et le milieu du cristal sont de moins bonne qualité que la fin. Selon lui, il y a évolution de la composition vers un mélange congruent (enrichis en terres rares donc) et il attribue les centres diffusants à des phases parasites enrichies en calcium ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) sans cependant les mettre en évidence. Ainsi, il est apparu qu'un travail important restait à réaliser pour comprendre l'origine de ces défauts.

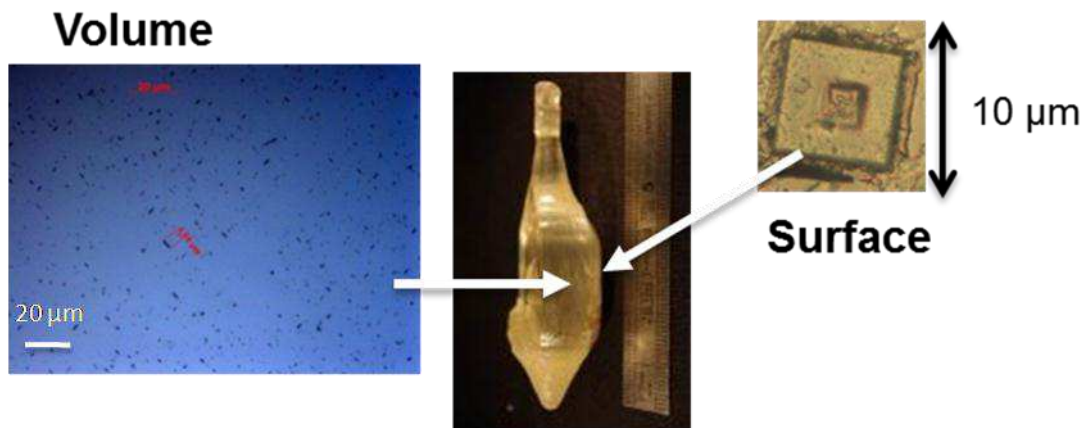
### 3.3. Essais de caractérisations des centres diffusants

Plusieurs types de défauts peuvent apparaître dans les cristaux : les inclusions, les précipités ou les bulles. Les inclusions sont des impuretés accidentelles ou provenant du creuset (ici, Iridium). Des particules d'iridium métallique sont produites lors de la croissance [111] (par pulvérisation du creuset à  $1850^\circ\text{C}$ ) ou bien précipitent après dissolution dans le bain. Les inclusions s'incorporent d'autant plus facilement dans le cristal que la vitesse de croissance est rapide [112], une croissance très lente permettrait donc d'éliminer ces défauts. Les précipités sont des phases parasites qui se forment dans le bain [93][113] ou bien des réactifs de départ qui précipitent dans le cristal [114] [115]. La croissance de ces précipités dans un environnement anisotrope contraint les orientations et la morphologie de ces précipités [116]. Enfin, des bulles de gaz sont dissous dans le bain liquide et peuvent être incorporées dans le cristal. On peut ségréger ces bulles dans une partie du cristal, par exemple en jouant sur la vitesse de rotation lors de la croissance. Une rotation lente donnera une interface convexe et les bulles s'accumulent alors au centre du cristal. Une interface plane augmente la surface d'incorporation des bulles et une interface concave (obtenue par une vitesse de rotation rapide) rejette les bulles vers l'extérieur du cristal.

S'il s'agit bien d'une phase parasite présente en quantité suffisante, nous devrions peut-être pouvoir détecter les pics de diffraction associés. Cependant, même en allongeant les temps d'acquisition à 15h, aucune phase parasite n'est détectée. En effet, dans un échantillon de dimensions  $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ , on dénombre au plus 1000 centres diffusants par microscopie optique (chacun de surface  $10 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ ) sur la base de vingt zones d'observation (chaque zone est caractérisé par une image de surface  $325 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$ ). Le pourcentage de cristal occupé par les

centres diffusants est alors inférieur au pourcent dans l'échantillonnage considéré et donc a priori non décelable par DRX.

Lors de nos observations au MEB, des précipités ont été détectés sur la surface libre externe d'une boule de  $\text{CALGO:5\%Yb}$ . Leur géométrie est différente de celle des centres diffusants observés en volume par microscopie optique (Figure 26). L'analyse chimique EDX<sup>4</sup> identifie la phase pérovskite  $\text{GdAlO}_3$ . Aucun précipité n'est observé en revanche au MEB lors d'observation de plans de clivage des cristaux (apparus pendant la croissance ou provoqués manuellement).



**Figure 26 : Observation des différents types de défauts présents dans un cristal de  $\text{CALGO:5\%Yb}$ , en volume (microscopie optique) à gauche et en surface du cristal (MEB à droite).**

La limite de profondeur d'observation par MEB étant de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ , des essais d'observation de nos monocristaux au FIB-MEB ont été réalisés en collaboration avec Imène Estève (IMPMC, Paris 6). La technologie FIB-MEB (Focused Ion Beam (FIB), Microscope Electronique à Balayage) est équipée de 2 canons (un canon à électrons et un canon à ions Ga). La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon (comme un MEB) tandis que le canon à ions Ga d'énergie et d'intensité variables (respectivement 5-30 kV et 1 pA-20 nA) permet d'arracher des atomes de la surface de l'échantillon par accélération des ions Ga. Ainsi, on peut observer des échantillons 'en volume' après abrasion de la surface sur une profondeur typique de quelques dizaines de microns.

Deux échantillons monocristallins issus d'un cristal de CALGO ont été étudiés par FIB-MEB. Ils sont issus d'un monocristal brut de croissance (CALGO-3). Le premier présente un plan de clivage naturel (apparu lors de la croissance), le deuxième est obtenu en clivant manuellement un morceau du même monocristal. Dans ce dernier cas, des centres diffusants situés assez proches de la surface sont repérés au microscope optique. Les échantillons sont métallisés à l'or avant observation au FIB-MEB. Pendant l'observation, un volume de dimensions  $70\times 130\times 20\mu\text{m}^3$  (respectivement  $30\times 30\times 30\mu\text{m}^3$ ) a été abrasé pour le premier échantillon (respectivement pour le deuxième). Aucun défaut correspondant aux observations faites par microscopie optique n'est détecté.

<sup>4</sup> EDX ou EDS pour Energy Dispersive X-Ray Spectrometry

Par conséquent, soit les volumes d'abrasion sont trop faibles pour pouvoir repérer les défauts observés par microscopie optique (dans l'hypothèse d'une phase parasite secondaire), soit il s'agit de bulles qui ne peuvent alors pas être observées par cette technique. En gardant en tête ces deux hypothèses, il s'agit maintenant d'essayer d'éliminer ces défauts dans les cristaux de CALGO (section 3.4).

### 3.4. Voies d'élimination des centres diffusants

#### 3.4.1. Croissance des composés $\text{ABCO}_4$

La famille de composés  $\text{ABCO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}/\text{B} = \text{RE}^{3+}/\text{C} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ) a été particulièrement étudiée dans les années 1990 pour des applications en tant que substrats pour les supraconducteurs [105] [107] [117]. Ainsi, de nombreuses publications ont étudié la croissance cristalline de tels matériaux, en particulier les matrices  $\text{SrLaAlO}_4$  (SLA),  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG),  $\text{SrPrGaO}_4$  (SPG),  $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{CaYAlO}_4$  et  $\text{CaLaAlO}_4$ .

Deux comportements principaux sont décrits : soit une fusion non-congruente avérée qui nécessite de partir d'une composition non-stœchiométrique congruente au départ de la croissance pour obtenir un monocristal (cas de  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG),  $\text{SrPrGaO}_4$  (SPG)), soit les composés présentent une fusion congruente mais un décalage en composition au départ permet d'améliorer la qualité cristalline ( $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{CaYAlO}_4$ ) (suppression des fractures en particulier).

Dans le premier cas, les composés  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG) et  $\text{SrPrGaO}_4$  (SPG) présentent des fusions non-congruentes à  $1520^\circ\text{C}$  et  $1460^\circ\text{C}$  respectivement (Figure 27). En refroidissant, le bain liquide se décompose en  $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$  (solide) (respectivement  $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ ) et le mélange péritectique liquide déficitaire en  $\text{SrO}$ . Des essais de croissances à partir d'un mélange stœchiométrique mènent à un cristal polycristallin [118]. En revanche, partir d'une composition appauvrie en  $\text{Sr}^{2+}$  et enrichie en  $\text{Ga}^{3+}$  permet d'obtenir un monocristal. Les compositions non-stœchiométriques menant à des cristaux de meilleure qualité sont par exemple [107] [105] [117] [118] :  $\text{Sr}_{0,959}\text{La}_{1,01}\text{Ga}_{1,072}\text{O}_4$  pour SLG et  $\text{Sr}_{0,962}\text{Pr}_{1,026}\text{Ga}_{1,05}\text{O}_4$  pour SPG.

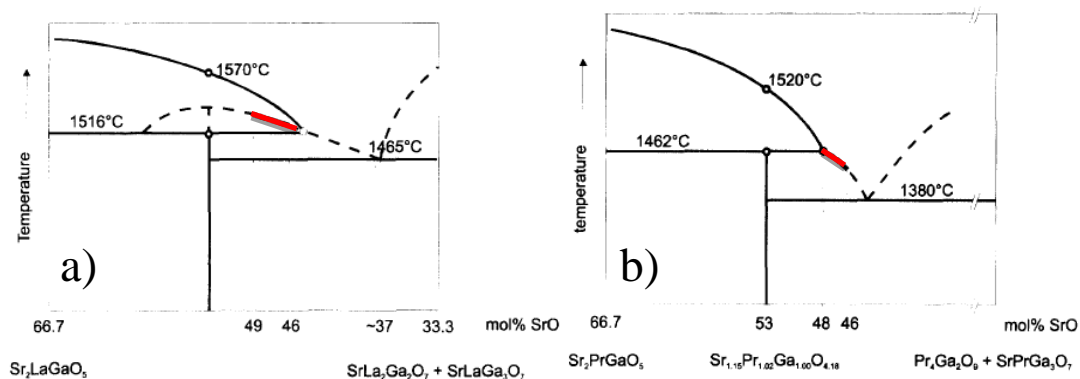


Figure 27 : Diagrammes de phase des composés  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG) et  $\text{SrPrGaO}_4$  (SPG) [107].

Dans le second cas, une fusion congruente à  $1820^\circ\text{C}$  est reportée pour le composé  $\text{CaNdAlO}_4$ . Un excès de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la charge de départ (14%) permet d'obtenir un cristal exempt de fractures [119]. Cela est également mentionné pour  $\text{CaYAlO}_4$  [120]. Cependant, Wang *et al* mentionne l'observation de précipités dans des cristaux de  $\text{CaYAlO}_4:\text{Tm}^{3+}$  synthétisés par four à image [120] sans parvenir à les identifier.

Le composé  $\text{CaLaAlO}_4$  présente un comportement particulier : après croissance à partir d'une composition stœchiométrique, le cristal se décompose après 1h de chauffage à  $1200^\circ\text{C}$  avec l'apparition de précipités de  $\text{LaAlO}_3$  orientés dans le cristal [121]. Cependant, ce phénomène semble propre à  $\text{CaLaAlO}_4$  car des composés comme  $\text{CaYAlO}_4$  et  $\text{SrLaAlO}_4$  sont stables à  $1400^\circ\text{C}$ . La structure de tels matériaux étant désordonnée avec une même position cristallographique pour  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{La}^{3+}$ , plusieurs répartitions des cations  $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$  sont possibles localement pour une structure neutre globalement. Zvereva *et al* [122] mentionne qu'un enrichissement en cations  $\text{La}^{3+}$  autour d'un cation  $\text{Ca}^{2+}$  a été mis en évidence par analyse PDF<sup>5</sup> d'un diffractogramme et concerne les premières sphères de coordination des positions cristallographiques situées dans le plan (113) (Figure 28). Ces plans (113) riches en cations  $\text{La}^{3+}$  se transforment alors en nuclei pour la croissance de précipités de  $\text{LaAlO}_3$ . Des études similaires ont été menées pour les composés a priori plus stables  $\text{CaYAlO}_4$  et  $\text{CaNdAlO}_4$ . Les probabilités de répartition locale des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sont plus proches de 0,5, par conséquent il n'y a pas formation de précipités dans ces composés (Figure 28) selon la même approche.

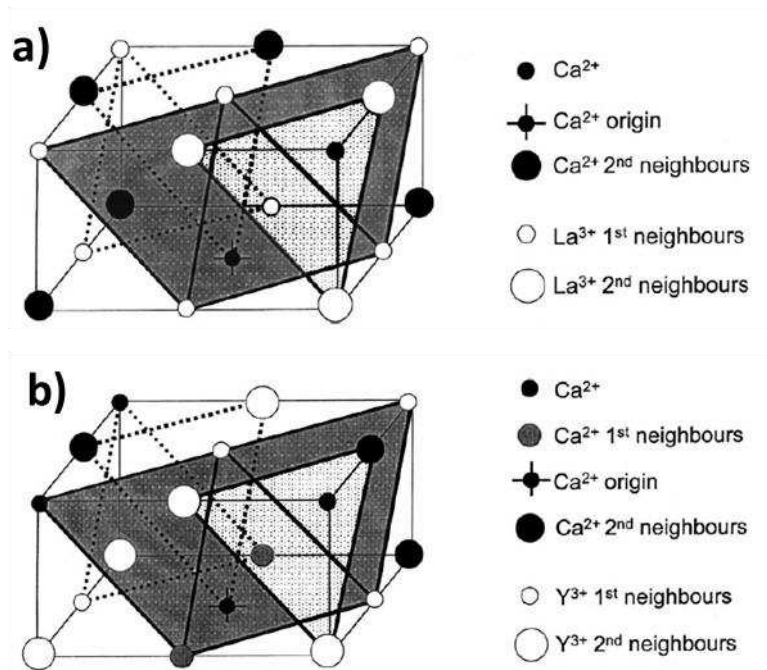


Figure 28 : Distribution probable des cations a)  $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$  dans  $\text{CaLaAlO}_4$  et b)  $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$  dans  $\text{CaYAlO}_4$  [122].

<sup>5</sup> Pair Distribution Function

Enfin, Xiao *et al* mentionnent l'effet stabilisateur d'une substitution Sr<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup> sur le composé CaLaAlO<sub>4</sub> [123]. Les synthèses par réaction à l'état solide de composés Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>LaAlO<sub>4</sub> (x=0, ..., 1) ont montré la disparition des pics de diffraction attribués à la phase parasite LaAlO<sub>3</sub> pour x=0,95.

Le facteur de Goldschmidt noté t, basé sur des considérations géométriques, permet d'estimer la stabilité d'un édifice. Plus ce facteur est proche de 1, plus la structure est stable.

Dans le cas d'un composé pérovskite ABO<sub>3</sub> :  $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$  avec r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub> : rayons ioniques respectifs des cations A<sup>3+</sup> et B<sup>3+</sup> et r<sub>O</sub> : rayon ionique de l'anion O<sup>2-</sup>.

Dans le cas d'un composé ABCO<sub>4</sub> :  $t = \frac{r_{A-B} + r_O}{\sqrt{2}(r_C + r_O)}$  avec r<sub>A-B</sub> : moyenne des rayons ioniques des cations A<sup>2+</sup> et B<sup>3+</sup>, r<sub>C</sub> : rayon ionique respectif du cation C<sup>3+</sup> et r<sub>O</sub> : rayon ionique de l'anion O<sup>2-</sup>.

Le facteur de Goldschmidt du composé SrLaAlO<sub>4</sub> est en effet plus élevé que celui du composé CaLaAlO<sub>4</sub> (0,973 et 0,949 [124]). La même tendance est observée dans les composés CaGdAlO<sub>4</sub> et SrGdAlO<sub>4</sub>, avec des valeurs respectives de 0,937 et 0,9605. Une solution solide (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) peut donc stabiliser la structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.



**Tableau 10 : Comportement à la fusion et composition de départ utilisée pour la croissance Czochralski des composés ABCO<sub>4</sub>.**

Composé [ref]	Croissance cristalline	Meilleure composition de départ (pour la charge utilisée dans l'élaboration du cristal)
SrLaGaO <sub>4</sub> (SLG) [107]	Fusion non-congruente à 1520°C	Composition non-stœchiométrique $Sr_{0,959}La_{1,01}Ga_{1,072}O_4$
SrPrGaO <sub>4</sub> (SPG) [106]	Fusion non-congruente à 1460°C	Composition non-stœchiométrique $Sr_{0,962}Pr_{1,026}Ga_{1,05}O_4$
SrLaAlO <sub>4</sub> (SLA) [107]	Fusion non-congruente à 1650°C	Composition non-stœchiométrique $SrLa_{1,03}Al_{0,97}O_4$
CaNdAlO <sub>4</sub> (CNA) [107]	Fusion congruente à 1860°C	Composition non-stœchiométrique $Ca_{1,14}NdAlO_4$
CaLaAlO <sub>4</sub> (CLA) [122]	-Décomposition en CaO et LaAlO <sub>3</sub> après chauffage à 1200°C/1h  -Solution solide Ca/Sr : structure plus stable	Composition stœchiométrique $CaLaAlO_4$
CaYAlO <sub>4</sub> (CYA) [68]	Fusion congruente à 1810°C	Composition non-stœchiométrique $Ca_{1,1}YAlO_4$

En conclusion, il ressort de cette étude bibliographique qu'il n'existe pas de piste simple pour améliorer la qualité cristalline du CALGO et éliminer les centres diffusants.

Dans le cas d'une fusion non-congruente, il est possible d'obtenir des monocristaux par méthode Czochralski à partir de compositions non-stœchiométriques congruentes. C'est le cas des composés au strontium où la composition de départ est enrichie en terres rares (entre 1 et 3%). Suivant que le cation  $\text{C}^{3+}$  du composé  $\text{ABCO}_4$  est du gallium ou de l'aluminium, la composition de la charge est soit enrichie en  $\text{Ga}^{3+}$  soit déficitaire en  $\text{Al}^{3+}$  à hauteur de quelques pourcents.

Les composés au calcium présentent un comportement à la fusion congruent selon les références [68], [107] et [122]. Pour améliorer la qualité cristalline et en particulier supprimer les fractures, les croissances se font à partir de compositions non-stœchiométriques enrichies en  $\text{Ca}^{2+}$  (à hauteur de 10-15%). Enfin, des précipités de  $\text{LaAlO}_3$  ont été mis en évidence lorsque le composé  $\text{CaLaAlO}_4$  est chauffé à  $1200^\circ\text{C}$ . Ces précipités sont nettement inhibés par une solution solide  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$ .

A partir des résultats de la littérature et de la thèse de P.O. Petit, plusieurs pistes ont été explorées dans ce travail pour tenter de diminuer le nombre de centres diffusants dans la matrice CALGO. Dans l'hypothèse d'un composé à fusion pseudo-congruente, des croissances cristallines à partir de mélanges non-stœchiométriques ont été réalisées : soit avec un excès de terres rares (par analogie avec les composés SLG et SPG), soit avec un excès de calcium. Dans ce dernier cas, l'influence de l'excès de calcium sur la présence ou non de fractures peut être étudiée (comme dans le composé  $\text{CaNdAlO}_4$ ). Puis, par analogie avec le composé  $\text{CaLaAlO}_4$  et dans l'hypothèse où les centres diffusants sont de même nature ( $\text{LaAlO}_3$  pour  $\text{CaLaAlO}_4$ ,  $\text{GdAlO}_3$  pour  $\text{CaGdAlO}_4$ ), des essais de solution solide  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  ont été effectués (CALGOS-1). Enfin, les paramètres de croissance ont été modifiés pour essayer de dégager des conditions favorables pour la qualité cristalline, sans avis arrêté sur la nature des centres diffusants (précipités ou bulles). Ces trois voies sont présentées dans la suite.

La méthode de décompte des centres diffusants est similaire à celle utilisée par P.O. Petit. Après chaque croissance, des cubes orientés et polis extraits des cristaux sont examinés par microscopie optique. Pour chaque échantillon (pavé de dimensions  $5\times 5\times 2$  ou  $5\times 5\times 4$   $\text{mm}^3$ , 2 faces polies), la qualité cristalline a été évaluée par une observation systématique en microscopie optique en collectant 20 images de dimensions  $325\times 200$   $\mu\text{m}^2$  par échantillon (5 zones avec pour chacune 4 plans de coupe en volume dans le cristal). Les centres diffusants sont ensuite décomptés sur chaque image grâce à un programme d'analyse d'images. Pour chaque cristal, le décompte est effectué sur deux échantillons, l'un prélevé dans la partie supérieure du corps, l'autre dans la partie inférieure, pour voir une possible évolution de la qualité cristalline au cours de la croissance.

### 3.4.2. Non-stœchiométrie au départ de la croissance

Dans l'hypothèse d'un composé à fusion pseudo-congruente, des croissances cristallines à partir de mélanges non-stœchiométriques sont envisagées. P.O. Petit a déjà exploré des non-stœchiométries enrichies en terres rares à hauteur de 1, 2 et 3%. Un excès de terres rares de 1% permet notamment d'obtenir une partie inférieure du cristal sans centres diffusants (du moins dans les échantillons qu'il a observés). Nous avons alors repris cette composition pour les trois premiers cristaux synthétisés au LCMCP (CALGO-4, 5, 6) ainsi que pour les trois cristaux CALGO-7, 8 et 9 synthétisés au sein de l'entreprise FEE (Tableau 9). Puis nous avons testé deux compositions non-stœchiométriques avec un excès en calcium de 5 et 10% (CALGO-10 et 11). De plus, d'après [107], un excès en Ca<sup>2+</sup> au départ de la croissance peut améliorer la qualité cristalline.

L'influence de la (non)-stœchiométrie de la charge de départ sur le nombre des défauts a été étudiée. Pour cela, le nombre de centres diffusants est évalué dans les cristaux de CALGO-3 (élaboré à partir d'une charge stœchiométrique), CALGO-4 (à partir d'une charge avec un excès de 1% en terres rares), CALGO-10 (à partir d'une charge avec un excès de 5% en calcium) (Tableau 11). Les trois cristaux sont élaborés dans le four Czochralski du LCMCP, dans les mêmes conditions de croissance. Le décompte des défauts est aussi comparé avec le cristal de CALGO-11 (élaboré à partir d'une charge avec un excès en Ca<sup>2+</sup> de 10%), même si celui-ci a été élaboré à FEE dans des conditions de croissance différentes (vitesse de croissance de 0,7 mm.h<sup>-1</sup> et rotation de 12 tpm).

**Tableau 11 : Décompte des centres diffusants dans les cristaux de CALGO-3, CALGO-4, CALGO-10 et CALGO-11 dans les parties supérieures et inférieures du corps.**

Cristal	Dopage théorique	Préparation de la charge	Croissance		Partie supérieure	Partie inférieure
			Vitesse (mm.h <sup>-1</sup> )	Rotation (tpm)	Décompte	Décompte
CALGO-3	0,5%Er 7,5%Yb	stoechiométrique	0,4	30	220	230
CALGO-4	5%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	0,6	30	185	235
CALGO-10	5%Yb	5% excès Ca <sup>2+</sup>	0,6	30	145	80
CALGO-11	Non dopé	10% excès Ca <sup>2+</sup>	0,7	12	500	400

Dans le cristal de CALGO élaboré à partir d'une charge stœchiométrique, de nombreux centres diffusants sont décomptés : au total, sur les 20 zones, plus de 200 dans les parties supérieure et inférieure du corps du cristal, sans évolution remarquable au cours du tirage. En partant d'une composition avec un excès de 1% en terres rares, un nombre similaire de défauts est observé (Tableau 11). On ne retrouve cependant pas les conclusions observées dans la thèse de P.O. Petit, i.e. une partie inférieure du cristal sans centres diffusants. En effet, la méthode de décompte utilisée est sujette à des problèmes d'échantillonnage. Dans le cristal de CALGO-10, (composition enrichie en Ca<sup>2+</sup> à hauteur de 5%), le nombre de défauts est un peu diminué (entre 80 et 140). Enfin, le cristal de CALGO-11 élaboré à FEE présente un nombre très important de centres diffusants (400-500) dans les parties supérieures et inférieures du corps. Là aussi, cela peut être expliqué par l'échantillonnage variable entre les cristaux. Indépendamment des centres diffusants, on constate l'absence de fractures dans le composé CALGO-11 (alors qu'elles sont présentes dans les autres cristaux synthétisés à FEE), ce qui semble en accord avec [107] concernant l'influence d'un excès de Ca<sup>2+</sup>.

Des centres diffusants sont donc observés dans tous les échantillons (indépendamment de la stœchiométrie de la charge de départ). Un décompte approximatif donne un nombre de défauts de l'ordre de quelques centaines, quel que soit le cristal considéré. Il est donc difficile d'affirmer que les non-stœchiométries envisagées dans notre travail permettraient de diminuer significativement le nombre de centres diffusants.

### 3.4.3. Modification des paramètres de croissance

L'influence des paramètres de croissance sur le nombre de centres diffusants a été étudiée, en faisant varier la vitesse de croissance, de rotation et le type de four utilisé sur une série de six cristaux (CALGO-4, 5, 6, 7, 8, 9) (Tableau 12).

Nous avons fait varier plusieurs paramètres lors de cette étude (Tableau 12). Les croissances des cristaux CALGO-4, 5, 6 sont réalisés au LCMCP tandis que les cristaux de CALGO-7, 8, 9 sont synthétisés à FEE. Les différences majeures entre ces deux séries de croissance sont le montage utilisé propre à chaque laboratoire ainsi que la vitesse de rotation employée (30 tpm au LCMCP et 12 tpm à FEE). Au sein de chaque série, nous avons fait varier la vitesse de croissance des monocristaux : les vitesses testées sont 0,1 mm.h<sup>-1</sup>, 0,3 mm.h<sup>-1</sup> et 0,6 mm.h<sup>-1</sup> (respectivement 0,5 mm.h<sup>-1</sup> et 0,6 mm.h<sup>-1</sup>) au LCMCP (respectivement à FEE).

On remarque quelques zones libres de centres diffusants, soit au début de la croissance (CALGO-6), soit à la fin (CALGO-5, 7, 9), aussi bien dans les cristaux synthétisés au LCMCP qu'à FEE. La différence de four et de vitesse de rotation n'a donc pas l'air crucial. Il est cependant difficile de tirer d'autres conclusions de ces résultats : en effet, il n'y a pas de lien direct entre les échantillons libres de défauts, leur position dans le cristal et leurs conditions d'élaboration. Enfin, diminuer la vitesse de croissance ne semble pas non plus une solution efficace pour éliminer les centres diffusants. On observe aussi bien des zones riches en défauts ou sans défauts pour des vitesses de 0,1 mm.h<sup>-1</sup> et 0,6 mm.h<sup>-1</sup>.

**Tableau 12 : Décompte des centres diffusants dans les cristaux de CALGO:5%Yb non-stœchiométriques 1% terres rares (CALGO-4, ..., 9) dans les parties supérieures et inférieures du corps.**

Cristal CALGO5%Yb	Dopage théorique	Préparation de la charge	Croissance		Partie supérieure	Partie inférieure
			Vitesse (mm.h <sup>-1</sup> )	Rotation (tpm)	Décompte	Décompte
CALGO-4	5%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	0,6	30	185	235
CALGO-5	5%Yb	Bain issu de CALGO-4	0,3	30	105	0
CALGO-6	5%Yb	Bain issu de CALGO-5	0,1	30	0	360
CALGO-7	5%Yb	1% excès RE <sup>3+</sup>	0,6	12	15	0
CALGO-8	5%Yb	Bain issu de CALGO-7	0,5	12	180	460
CALGO-9	5%Yb	Bain issu de CALGO-8	0,5	12	635	0

#### 3.4.4. Solution solide Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>GdAlO<sub>4</sub>

Par analogie avec le composé CaLaAlO<sub>4</sub> et dans l'hypothèse où les centres diffusants sont de même nature (LaAlO<sub>3</sub> pour CaLaAlO<sub>4</sub>, GdAlO<sub>3</sub> pour CaGdAlO<sub>4</sub>), des essais de solution solide Ca<sup>2+</sup>-Sr<sup>2+</sup> ont été effectués (CALGOS-1). La solution solide Ca<sup>2+</sup>-Sr<sup>2+</sup> en proportions 75%-25% a été étudiée dans le cristal CALGOS-1, de composition théorique Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Gd<sub>0,95</sub>Yb<sub>0,05</sub>AlO<sub>4</sub>.

La première moitié du cristal est transparente mais montre la présence de défauts (ressemblant à des bulles) visibles à l'œil et dont le nombre s'intensifie au fur et à mesure de la croissance (Figure 20). La deuxième moitié du cristal est plus opaque, probablement à cause d'un nombre de défauts très important. Des diffractogrammes effectués graduellement le long du cristal et dans le bain résultant montrent la présence d'une phase unique correspondant à CaGdAlO<sub>4</sub>.

Les échantillons étudiés par microscopie optique proviennent de la partie supérieure du corps du cristal. Les défauts de type bulles y sont très visibles (Figure 29), par contre aucun centre diffusant typique des cristaux de CALGO n'est observé. Nous n'avons pas effectué d'observation dans la partie inférieure du cristal, par manque de temps.

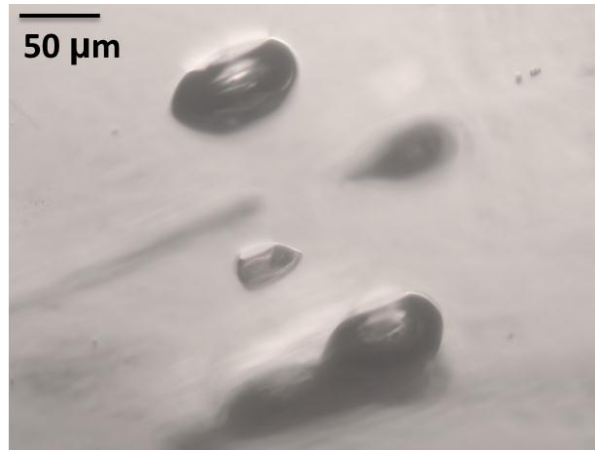


Figure 29 : Image au microscope optique (grossissement  $\times 40$ ) des défauts dans un cristal poli de CALGOS-1.

### 3.5. Conclusion sur les centres diffusants

Les cristaux de CALGO présentent des centres diffusants décelables par microscopie optique.

Les tentatives de caractérisation par DRX, MEB et FIB-MEB n'ont pas été fructueuses. Le seul défaut caractérisé en MEB est situé en surface libre du cristal brut de croissance : il s'agit de la phase  $\text{GdAlO}_3$  mais la géométrie de ce précipité est différente des centres diffusants observés par microscopie optique au sein des cristaux.

Les centres de diffusants observés peuvent être de plusieurs natures : ce sont soit des précipités dus à une fusion pseudo-congruente du composé CALGO, soit des précipités qui se forment à cause d'une répartition spécifique des cations  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$  (par analogie avec  $\text{CaLaAlO}_4$ ), soit des bulles.

Les différentes compositions de départ (stœchiométrique, excès en terres rares, excès en calcium) donnent des cristaux comportant des centres diffusants dans tous les cas. De plus, on n'observe pas de relation claire entre le nombre de centres diffusants et la composition chimique. L'hypothèse de précipités dus à une fusion non congruente reste donc en suspens.

Les paramètres de croissance (vitesse de croissance, rotation) n'ont pas de réelle influence sur le nombre de défauts, de même que le four utilisé.

Enfin, la substitution  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  effectuée dans le cristal de CALGOS-1 permet de supprimer les centres diffusants typiques des cristaux CALGO. Par contre, d'autres défauts de géométrie différente (forme globulaire de taille typique  $50\ \mu\text{m}$ ) sont observés, en proportions croissantes au fur et à mesure de la croissance. Ils sont vraisemblablement associés à la formation de bulles.

Plusieurs croissances pourraient être effectuées pour compléter ces essais. Dans l'hypothèse de centres diffusants attribués à des bulles, des croissances avec des vitesses de rotation plus rapides pourraient être intéressantes à tester. En effet, jusqu'ici, seulement deux vitesses de 30 tpm et 12 tpm ont été utilisées, sans réelle différence entre les deux.

De plus, suite aux premiers résultats sur le CALGOS-1, d'autres solutions solides  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  pourraient être testées, en privilégiant des taux de strontium plus faibles (entre 5 et 20%).

## 4. Centres colorés dans $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$

Les cristaux de CALGO bruts de croissance présentent une couleur ambre qui traduit la présence de centres colorés dans le matériau. En effet, la matrice CALGO est un isolant dont le gap se situe dans l'UV et de plus, l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  absorbe et émet dans l'IR. Le matériau  $\text{CALGO}:\text{Yb}^{3+}$  est donc a priori incolore.

La présence de ces centres colorés est néfaste pour l'échauffement de la matrice lors des applications laser de puissance car leur bande d'absorption située dans l'UV-visible se prolonge faiblement jusque dans l'IR (Figure 30). Ces centres colorés sont également associés à une diminution du temps de vie des ions  $\text{Yb}^{3+}$  [29] (de 450 à 270  $\mu\text{s}$ ).

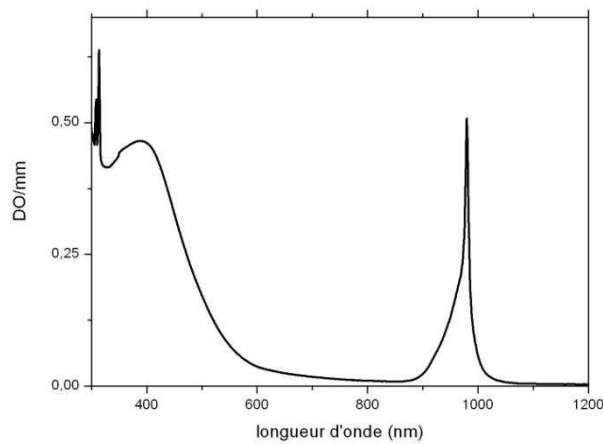


Figure 30 : Spectre d'absorption du cristal de CALGO-10 (d'épaisseur 2 mm) brut de croissance.

### 4.1. Mise en évidence et caractérisation des centres colorés

De nombreux articles mentionnent la présence de centres colorés dans les matériaux oxydes [125] et plus particulièrement dans les composés pérovskites  $\text{YAlO}_3$  [126] et dans les composés  $\text{ABCO}_4$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $B=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{La}, \dots$ ,  $C=\text{Al}, \text{Ga}$ ) [127] [128] [129]. Ces défauts sont soit créés volontairement (par irradiation X par exemple), soit présents naturellement dans des cristaux bruts de croissance. Les méthodes d'étude employées sont principalement l'absorption optique, la RPE et les simulations théoriques. Il existe différents types de centres colorés dans les cristaux: polarons (trous ou électrons), centres F (électron ou paire d'électrons dans une lacune), impuretés...

Les cristaux de  $\text{YAlO}_3$  bruts de croissance présentent des centres colorés et ont une teinte rouge. Un recuit sous atmosphère réductrice permet d'obtenir un cristal incolore tandis qu'une irradiation sous UV crée de nouveaux centres et recolore le cristal [130]. Un premier article en 1975 attribue les centres colorés formés par irradiation sous UV à des trous polaroniques  $\text{O}^-$  grâce à l'identification de deux bandes d'absorption optique à 1,85 et 2,35 eV [131]. Les espèces  $\text{O}^-$  sont des trous piégés sur le réseau anionique et les transitions optiques associées possèdent

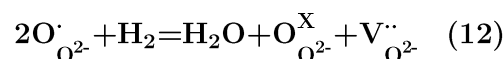
des forces d'oscillateur très grandes [132]. Un faible nombre de ces espèces conduit donc à une absorption parasite importante. Récemment, plusieurs types de trous polaroniques (jusqu'à 6 différents) ont été identifiés dans YAlO<sub>3</sub> par des mesures de thermoluminescence et leur formation est reliée à la présence de défauts [133].

Rappelons le formalisme de Kröger-Vink qui va être utile pour formaliser ces défauts: pour un atome A sur un site i, on note  $\mathbf{A}_i$ , pour une lacune sur un site i,  $V_i$ . La différence de charge par rapport au solide neutre est notée soit  $\mathbf{A}_i^{\cdot}$  (pour un excès de charge positive) soit  $\mathbf{A}_i^{\prime}$  (pour un déficit de charge positive). Le nombre de points et de virgules représente la différence de charge.

Ainsi les défauts favorisant la formation de polarons dans la pérovskite YAlO<sub>3</sub> sont attribués aux lacunes d'ions Y<sup>3+</sup> et aux défauts d'antisite Al<sub>Y</sub> [134]. Les défauts d'antisite notés Al<sub>Y</sub> sont des défauts où le cation Al<sup>3+</sup> est localisé sur le site cristallographique normalement attribué au cation Y<sup>3+</sup>. De plus, plusieurs études de simulation théorique des défauts dans YAlO<sub>3</sub> ont été réalisées dans les années 2000 [135] [136] [137]: toutes aboutissent à la conclusion que les défauts d'antisite Y<sub>Al</sub> et Al<sub>Y</sub> se forment préférentiellement par rapport aux défauts de Schottky et Frenkel (correspondant respectivement à des lacunes et à des sites interstitiels occupés). Parmi ces défauts, les plus favorables énergétiquement sont les défauts d'antisite Al<sub>Y</sub> et la formation de paires Al<sub>Y</sub>-Y<sub>Al</sub>.

Les centres colorés présents dans les monocristaux de YAlO<sub>3</sub> sont donc attribués à des trous polaroniques O<sup>•</sup> et leur formation est favorisée par la présence de défauts intrinsèques dans cette matrice.

Les centres colorés dans les composés ABCO<sub>4</sub> ont été moins étudiés et les articles reportent principalement des mesures d'absorption optique des cristaux après divers traitements (cristaux bruts de croissance, irradiations, recuits, ...) sans réussir à préciser davantage la nature des défauts induisant la couleur. Cependant, comme les cristaux de YAlO<sub>3</sub>, ceux de CaGdAlO<sub>4</sub> deviennent incolores après un recuit à haute température sous atmosphère réductrice (Figure 31). On peut donc proposer un mécanisme similaire impliquant des trous polaroniques O<sup>•</sup> pour CaGdAlO<sub>4</sub> :



Cela élimine également l'hypothèse de lacunes d'oxygène car dans ce cas, seul un recuit sous atmosphère oxydante permettrait de les supprimer. Par conséquent, il est possible de faire une analogie sur la nature des centres colorés des matrices de YAlO<sub>3</sub> et CaGdAlO<sub>4</sub> [29], à savoir qu'il s'agit bien de trous polaroniques piégés.

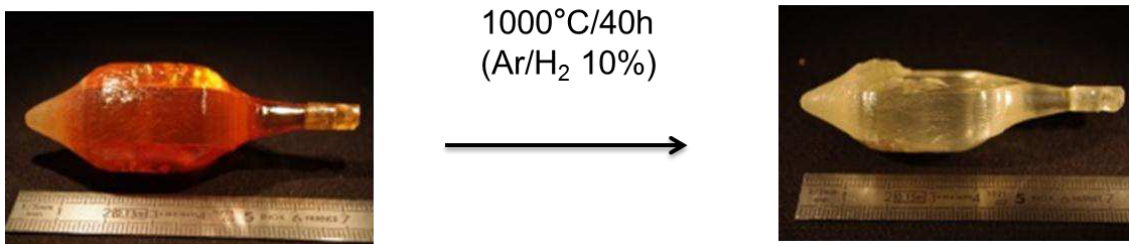


Figure 31 : Effet d'un recuit sous atmosphère réductrice sur la couleur des cristaux de CALGO:Yb<sup>3+</sup>: à gauche, cristal brut de croissance et à droite après le recuit.



## 4.1.1. Mise en évidence et caractérisation par absorption optique

### 4.1.1.1. Absorption optique

Les centres colorés dans la matrice  $\text{CaGdAlO}_4$  sont tout d'abord mis en évidence par absorption optique. Ils présentent une bande d'absorption large vers 400 nm (Figure 32). Suivant la stœchiométrie de la charge utilisée pour l'élaboration du cristal, des différences sont visibles dans la bande d'absorption optique : par rapport au cristal stœchiométrique de référence, la bande d'absorption est diminuée dans le cristal préparé à partir d'une charge avec un excès de terres rares (1%). A l'opposé, la bande d'absorption est exaltée dans le cristal préparé à partir d'une charge avec un excès de calcium (5%). Le rapport  $\text{Ca}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  au départ de la synthèse semble donc jouer un rôle important sur la présence de centres colorés.

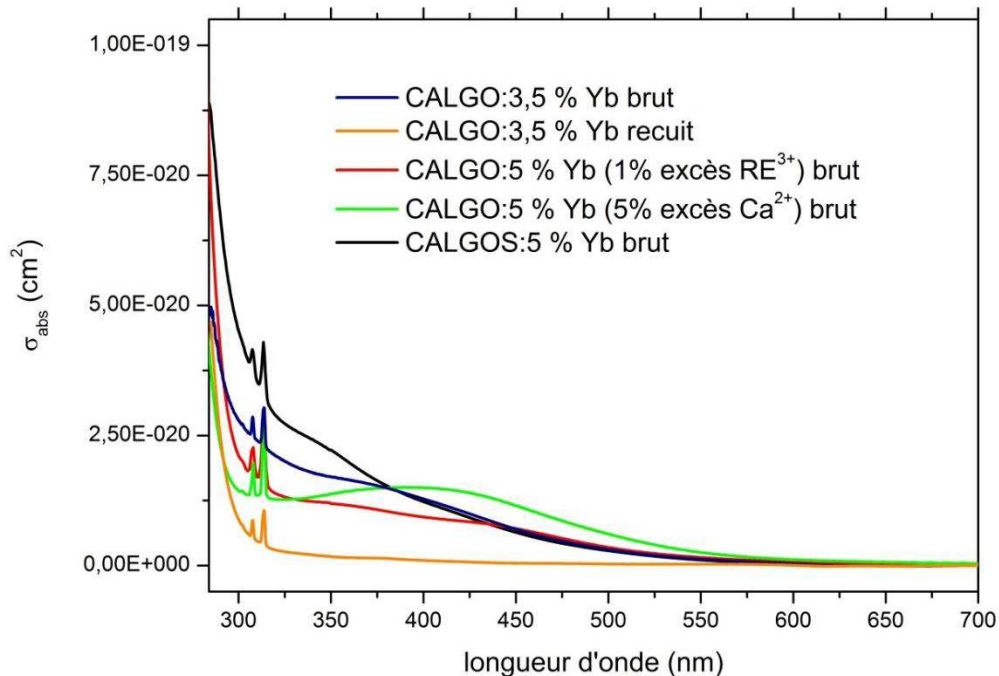
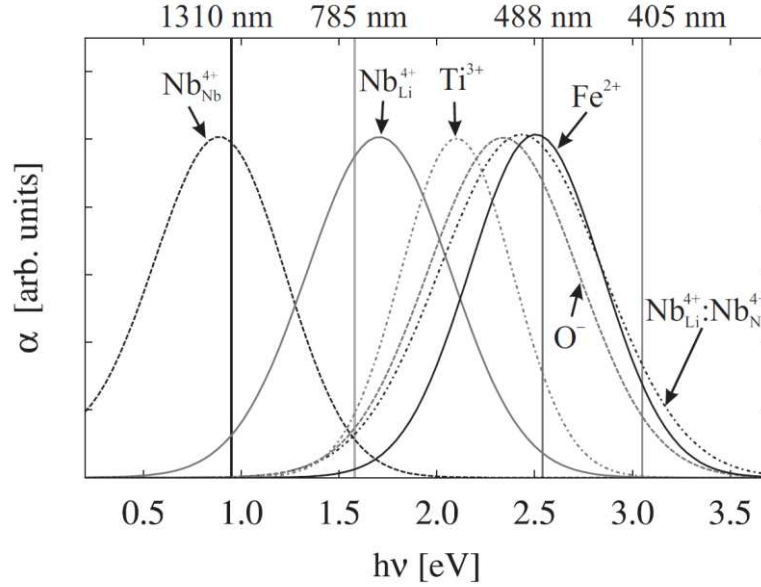


Figure 32 : Sections efficaces d'absorption optique de différents cristaux de CALGO:Yb<sup>3+</sup> avant et après recuit réducteur en lumière non polarisée.

Le concept de polaron (ou charge piégée) a été introduit en 1933 par Landau pour expliquer les propriétés optiques dans les halogénures alcalins [138]. On appelle polaron la charge ainsi que la polarisation induite par cette charge. Selon que celle-ci s'étend sur des distances supérieures ou inférieures à la distance intersite du composé, on parlera de grand polaron ou de petit polaron [139]. Un polaron se forme quand un porteur de chargeur (trou ou électron) est piégé sur un site dans un édifice solide. On distingue alors le polaron libre (piégé sur un site régulier) du polaron lié (piégé sur des défauts et stabilisé par un potentiel énergétiquement favorable dû à ce défaut). Le polaron lié est alors localisé sur un site particulier, même s'il peut y avoir des phénomènes de 'hopping' de site en site par activation thermique. Il existe aussi des bipolarons (dans certains cas énergétiquement favorables) qui peuvent se dissocier optiquement ou thermiquement pour reformer deux polarons simples. En particulier, les trous polaroniques sont

des espèces  $\text{O}^-$  liées à un défaut (une lacune cationique, un défaut d'antisite, une impureté...) menant à une absorption optique intense et large dans le visible [132].

Quelle que soit la nature du polaron, la simulation de la bande d'absorption optique par une gaussienne permet d'avoir accès à deux paramètres  $M$  et  $HW$ .  $M$  correspond à l'énergie du pic (en eV) et  $HW$  représente la demi-largeur de la gaussienne à mi-hauteur (en eV). La Figure 33 représente des bandes d'absorption typique des différentes espèces polaroniques dans un cristal de  $\text{LiNbO}_3$ .



**Figure 33 :** Bandes d'absorption de différentes espèces polaroniques dans  $\text{LiNbO}_3$  [140].

Dans le cas particulier de l'absorption optique  $\alpha$  du petit polaron libre [132]:

$$\alpha = e^{(-w_{\text{libre}}(\hbar\omega - M_{\text{libre}})^2)} \quad (13)$$

$$\text{Avec } M_{\text{libre}} = 2E_{\text{P}} \quad (14)$$

$$w_{\text{libre}} = \frac{1}{4E_{\text{P}}\hbar\omega_0} \quad (15)$$

$$(HW)_{\text{libre}}^2 = 4E_{\text{P}}\hbar\omega_0 \ln(2) \quad (16)$$

Avec  $E_{\text{P}}$  : différence entre énergie cinétique de la charge et énergie due aux interactions entre la charge et les ions environnants (traduisant les déplacements des ions environnants dus à la présence de la charge) et  $\hbar\omega_0$ : énergie typique des phonons dans les oxydes.

En prenant comme hypothèse courante  $\hbar\omega_0 = 0,1$  eV, le rapport  $\frac{(HW_{\text{libre}})^2}{M_{\text{libre}}}$  s'exprime alors ainsi :

$$\frac{(HW_{\text{libre}})^2}{M_{\text{libre}}} = 2 \ln(2) \hbar\omega_0 = 0,14 \text{ eV} \quad (17)$$

Pour le petit polaron lié, les équations sont identiques mais [132]:

$$M_{\text{lié}} = 2E_P' + E_C \quad (18)$$

$$\text{Avec } w_{\text{lié}} = \frac{1}{4E_P' \hbar \omega_0} \quad (19)$$

$$\frac{(HW_{\text{lié}})^2}{M_{\text{lié}}} < 0,14 \text{ eV} \quad (20)$$

Avec  $E_P'$ : : différence entre énergie cinétique de la charge et énergie due aux interactions entre la charge et les ions environnants (traduisant les déplacements des ions environnants dus à la présence de la charge) et  $E_C$ : énergie liée à l'attraction du défaut (interactions coulombiennes)

Une valeur du rapport  $\frac{(HW)^2}{M}$  égale ou inférieure mais proche de 0,14 eV permet donc de distinguer les espèces polaroniques des autres types de centres colorés [141]. Par exemple, pour un centre F dans un composé de KBr à 20 K, le rapport  $\frac{(HW)^2}{M}$  est autour de 3 meV [142].

Les bandes d'absorption des cristaux de CALGO bruts de croissance orientés en lumière non polarisée ont été modélisées par des gaussiennes (après soustraction de la ligne de base, Figure 34) et les paramètres HW et M ont été déterminés (Tableau 13).

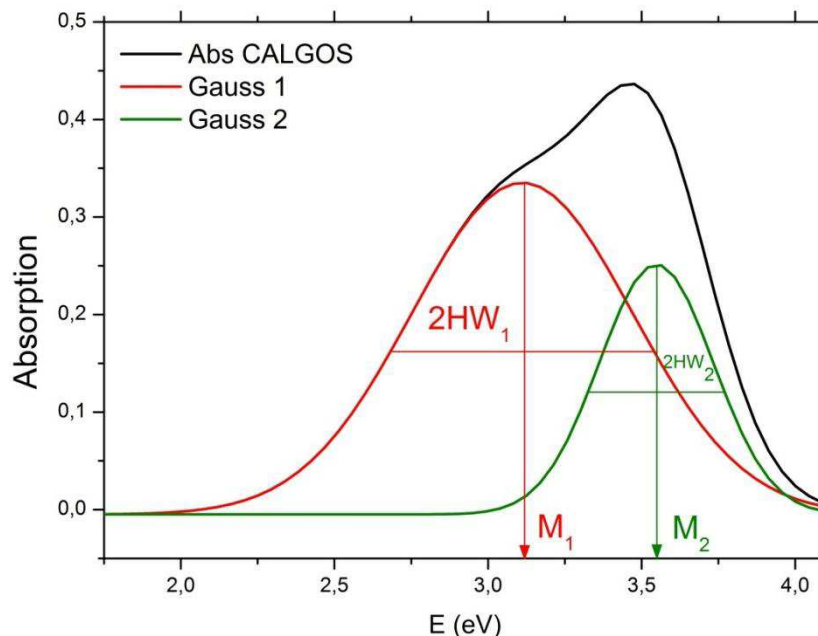


Figure 34 : Décomposition en deux gaussiennes de la bande d'absorption UV-Visible dans le cristal de CALGOS:5%Yb brut de croissance (en lumière non polarisée).

**Tableau 13 : Paramètres des gaussiennes HW et M modélisant la bande d'absorption située dans le visible des cristaux CALGO bruts de croissance et après recuit réducteur.**

Cristal	Préparation de la charge	Couleur avant recuit	Paramètres			Couleur après recuit	Paramètres		
			HW (eV)	M (eV)	$\frac{(HW)^2}{M}$ (eV)		HW (eV)	M (eV)	$\frac{(HW)^2}{M}$ (eV)
CALGO:3,5%Yb	stoechiométrique	ambre	0,6	3,3	0,1	incoloré			
CALGO:5%Yb (CALGO-4, 5, 6)	1% excès RE <sup>3+</sup>	ambre	0,3	2,8	0,04	incoloré			
			0,5	3,5	0,07				
CALGO:5%Yb (CALGO-10)	5% excès Ca <sup>2+</sup>	rouge	0,5	3,1	0,08	jaune	0,4	3,33	0,05
CALGOS:5%Yb (CALGOS-1)	stoechiométrique	ambre	0,45	3,1	0,06	jaune	0,25	3,5	0,015
			0,25	3,5	0,015				
CALGO:0,5%Er 7,5%Yb (CALGO-3)	stoechiométrique	ambre	0,5	3	0,08	incoloré rosé			

Suivant les cristaux, les valeurs de  $\frac{(HW)^2}{M}$  obtenues sont situées globalement autour de 0,06-0,1 eV soit toujours inférieures à 0,14 eV (Tableau 13). L'hypothèse d'un petit polaron lié présent dans le cristal de CALGO est donc plausible.

Dans le cas de CALGO-4, 5, 6 et CALGOS-1, la bande d'absorption dans le domaine UV-Visible se décompose clairement en deux gaussiennes de paramètres M et HW différents (Figure 34). On peut supposer l'existence de deux types de polarons différents dans ce cristal.

De plus, dans les cas de CALGO-10 et CALGOS-1 (excès de calcium), le recuit réducteur ne parvient pas à éliminer tous les polarons, comme en attestent la couleur des cristaux ainsi que les paramètres M et HW obtenus.

Il est possible d'estimer grossièrement la concentration en polarons O dans les cristaux de CALGO en utilisant les valeurs de forces d'oscillateur typiques des transitions optiques associées aux polarons situées entre 0,01 et 0,1 [132]. On peut alors remonter à la concentration des trous polaroniques grâce à la relation :

$$f_{osc} = \beta \frac{mc^2 \ln(10)}{ne^2 l N \lambda^2} S \quad (21)$$

Avec  $f_{osc}$  : force d'oscillateur,  $\beta$  : facteur multiplicatif dépendant de l'indice de réfraction n du cristal, pour une transition dipolaire électrique  $\beta = \frac{9n}{(n^2+2)^2}$ , m : masse de l'électron (g), c : vitesse de la lumière dans le vide (cm.s<sup>-1</sup>), l : épaisseur du cristal (cm),  $\lambda$  : longueur d'onde moyenne de la transition (nm), S : surface de la transition (abs.nm)

En effectuant le calcul sur la série de cristaux, on obtient une gamme de concentration en polarons  $\text{O}^-$  comprise entre  $5 \cdot 10^{17}$  et  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Cela est compatible avec les valeurs qui peuvent être déduites des sections efficaces d'absorption des polarons  $\text{O}^-$  dans  $\text{LiNbO}_3$  [140]. Appliquées au cas du CALGO, elles conduisent à une concentration en  $\text{O}^-$  de  $1,25 \cdot 10^{18}$  par  $\text{cm}^3$ . Cela est aussi cohérent avec la concentration reportée dans un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  ( $10^{17}$  par  $\text{cm}^3$ ) [140]. Des concentrations plus élevées (autour de  $10^{21}$ - $10^{22}$  par  $\text{cm}^3$ ) sont également reportées dans des matériaux conducteurs utilisés pour les batteries au lithium ( $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [143],  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  [144]). Dans le cristal de CALGO, le taux d'occupation des polarons sur les sites possibles de l'oxygène est alors de 0,0025% pour une valeur supposée de  $1 \cdot 10^{18}$  polarons  $\text{O}^-$  par  $\text{cm}^3$ .

Les concentrations en trous polaroniques ont également été calculées pour les deux cristaux CALGO-10 et CALGOS-1 après recuit réducteur car leur couleur jaune indique la présence de polarons résiduels. Pour le cristal CALGO-10 (respectivement CALGOS-1), la gamme de concentration en polarons  $\text{O}^-$  est comprise entre  $6 \cdot 10^{16}$  et  $6 \cdot 10^{17}$  par  $\text{cm}^3$  (respectivement entre  $1,4 \cdot 10^{17}$  et  $1,4 \cdot 10^{18}$  par  $\text{cm}^3$ ). Le recuit réducteur fait donc dans ce cas diminuer au maximum d'un ordre de grandeur la concentration des polarons  $\text{O}^-$ .

#### 4.1.1.2. Structure du cristal $\text{CaGdAlO}_4$ et formation des polarons

La formation de polarons liés est favorisée par des défauts (Tableau 14). Comme la matrice CALGO non dopée présente des centres colorés analogues à ceux présents dans la matrice dopée  $\text{Yb}^{3+}$ , ce sont soit des défauts inhérents à la matrice, soit des impuretés présentes dans les matières premières utilisées qui stabilisent les polarons.

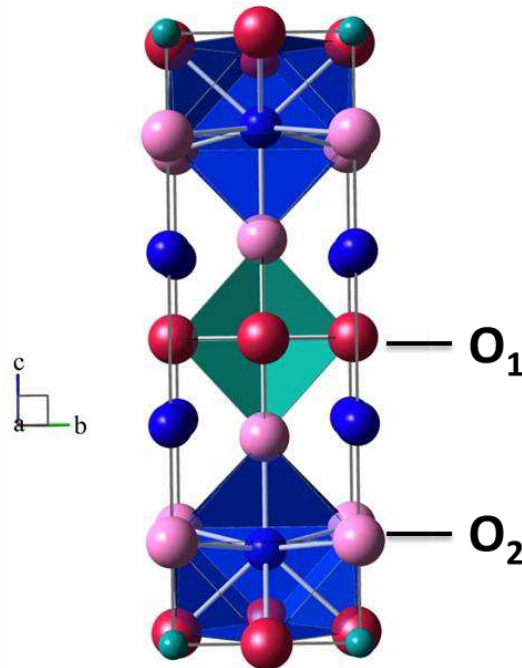
**Tableau 14 : Exemples de défauts typiques dans les oxydes formant des polarons  $\text{O}^-$  [145].**

Matériau oxyde	Défauts associés à un polaron $\text{O}^-$	Techniques de caractérisation des polarons
ZnO	Impureté ( $\text{Li}_{\text{Zn}}$ )'	RPE, absorption optique, modélisation moléculaire
	Lacune ( $\text{V}_{\text{Zn}}$ )''	RPE, modélisation moléculaire
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	Défaut d'antisite ( $\text{Bi}_{\text{Tl}}$ )'	RPE, absorption optique

Dans le cas de trous polaroniques, leur stabilisation indique l'existence de défauts structuraux présentant un déficit de charges positives. Des défauts de structure possibles dans le CALGO peuvent être les lacunes cationiques ( $(\text{V}_{\text{Ca}})''$ ,  $(\text{V}_{\text{Gd}})'''$  et  $(\text{V}_{\text{Al}})''''$ ).

Par analogie avec  $\text{YAlO}_3$ , des défauts possibles peuvent aussi être des défauts d'antisite  $\text{Gd}_{\text{Al}}$  ou  $\text{Al}_{\text{Gd}}$ . Dans ce cas, le piégeage du trou n'est pas dû à une différence de charge favorable mais à la création d'états électroniques en dessous de la bande de conduction, qui constituent des pièges à électrons et peuvent favoriser la formation de polarons  $\text{O}^-$ . Cependant, les composés  $\text{CaYAlO}_4$  [68] et  $\text{CaErAlO}_4$  [146] présentent une coloration similaire alors que les tailles des cations  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  (inférieures à celle de  $\text{Gd}^{3+}$  et plus proches de  $\text{Al}^{3+}$ ) sont a priori plus favorables à ce type de défaut d'antisite en comparaison du cation  $\text{Gd}^{3+}$ . Ce ne sont probablement pas les défauts majoritaires menant à la formation des polarons.

Un autre type de défaut favorable peut être lié à la structure particulière du CALGO qui possède un seul site cristallographique pour deux ions de charge différentes  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ . En effet, le rapport  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$  semble jouer un rôle important sur la présence des centres colorés. L'existence d'un site commun à  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  entraîne la formation de plusieurs environnements possibles pour les oxygènes dans le cristal et donc une distribution inhomogène locale de charge des environnements des atomes d'oxygène, même si le cristal est globalement neutre. Il y a deux types d'oxygènes non-équivalents dans la maille de CALGO (Figure 35): les oxygènes  $\text{O}_1$  basals entourés de 2  $\text{Al}^{3+}$  et 4  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$  et les oxygènes  $\text{O}_2$  (4 oxygènes équatoriaux et 1 oxygène apical) entourés de 1  $\text{Al}^{3+}$  et 5  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ .



**Figure 35 : Représentation schématique d'une maille de  $\text{CaGdAlO}_4$  perpendiculairement à l'axe  $a$ , les cations  $\text{Al}^{3+}$  (respectivement  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ ) sont en vert (respectivement bleu), les oxygènes  $\text{O}_1$  (respectivement  $\text{O}_2$ ) sont en rouge (respectivement en rose).**

Les différentes probabilités de répartition des cations  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$  dans la première sphère de coordination des oxygènes  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$  sont présentées dans le Tableau 15.

**Tableau 15 : Probabilités des différents environnements  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$  possibles pour les deux types d'oxygènes  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$  dans la matrice CALGO.**

Oxygène	$\text{O}_1$					
Répartition $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$	4/0	0/4	3/1	1/3	2/2	
Probabilité	1/16	1/16	1/4	1/4	3/8	
Oxygène	$\text{O}_2$					
Répartition $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$	5/0	0/5	4/1	1/4	3/2	2/3
Probabilité	1/32	1/32	5/32	5/32	5/16	5/16

Il y a donc une probabilité non nulle d'avoir localement des environnements déficitaires en charges positives (lorsque les oxygènes sont entourés d'une majorité de Ca<sup>2+</sup>) ainsi que des environnements possédant un surplus de charges positives (lorsque les oxygènes sont entourés d'une majorité de Gd<sup>3+</sup>). Dans le premier cas, cela peut favoriser et stabiliser la formation de trous polaroniques O<sup>-</sup>.

**Tableau 16 : Caractéristiques de trous polaroniques liés et nature des défauts dans des matériaux oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et CaGdAlO<sub>4</sub>.**

Matériau oxyde	M (eV)	HW (eV)	$\frac{(HW)^2}{M}$ (eV)	Type de défauts stabilisateurs possibles	Apparition des polarons O <sup>-</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Mg (200 ppm)	2,6	0,65	0,16	(Mg <sub>Al</sub> )'	Présents dans les cristaux bruts de croissance
MgO	2,4	0,45	0,08	(V <sub>Mg</sub> )''	Sous irradiation X
CaGdAlO <sub>4</sub> :Yb	2,8-3,5	0,3-0,6	0,06-0,1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (V<sub>Ca</sub>)'', (V<sub>Gd</sub>)''', (V<sub>Al</sub>)'''</li> <li>• Gd<sub>Al</sub> et Al<sub>Gd</sub></li> <li>• Environnements locaux déficitaires en charges positives</li> </ul>	Présents dans les cristaux bruts de croissance

Si on compare les paramètres M et W obtenus dans le cristal de CALGO à ceux trouvés dans des matériaux oxydes typiques comportant des trous polaroniques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) (Tableau 16), les largeurs de bande d'absorption W sont du même ordre de grandeur. Par contre, les valeurs d'énergie M des pics sont plus élevées dans le CALGO (jusqu'à 3,5 eV).

Cela peut être expliqué par le fait que, dans la structure du CALGO, il existe deux types d'oxygènes non-équivalents. L'absorption optique due au polaron consiste en un transfert de charge entre un O<sup>-</sup> et un O<sup>2-</sup>. Le cas d'un transfert de charge entre deux oxygènes équivalents est représenté Figure 36a (flèche et trait pointillés). Dans le cas de deux oxygènes non-équivalents, le trou polaronique est au départ stabilisé dans un des deux types de sites (le plus favorable énergétiquement). L'énergie d'excitation optique est alors augmentée du fait de la différence d'énergie E<sub>d</sub> entre les deux sites non-équivalents (Figure 36a, flèche et traits pleins). Cela est corroboré par le fait que la bande d'absorption est sensible à la polarisation (Figure 36b) : en effet, les moments de transition sont orientés selon la direction O<sup>-</sup>-O<sup>2-</sup>. Dans le cas d'oxygènes non-équivalents d'énergie différente, les transitions dépendent de la polarisation [132].

Finalement, les observations ne permettent pas de déterminer le type de défauts structuraux responsable de la stabilisation des polarons. Ce peut être des lacunes cationiques, des défauts d'antisite et/ou un écart local à la distribution statistique des cations Ca<sup>2+</sup> et Gd<sup>3+</sup>.

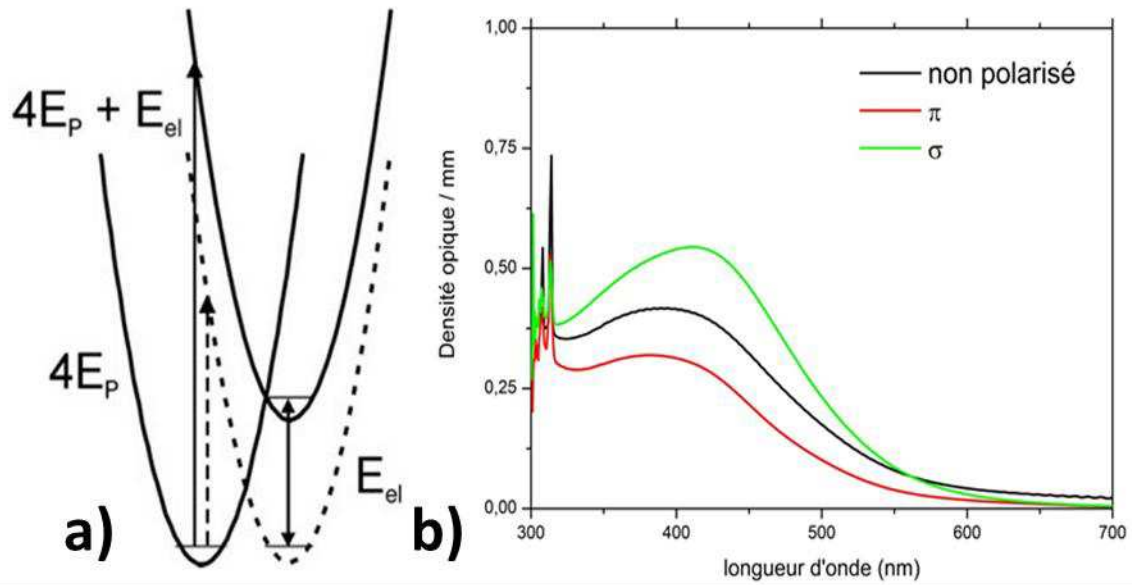


Figure 36 : a) Diagrammes d'énergie en coordonnées de configuration d'une transition entre un état initial et un état final dans le cas de deux sites équivalents  $\text{O}^-$ - $\text{O}_2^{2-}$  (traits pointillés) et non équivalents (traits pleins).  
b) Spectres d'absorption non polarisé et en polarisation  $\pi$  et  $\sigma$  de CALGO:5%Yb.

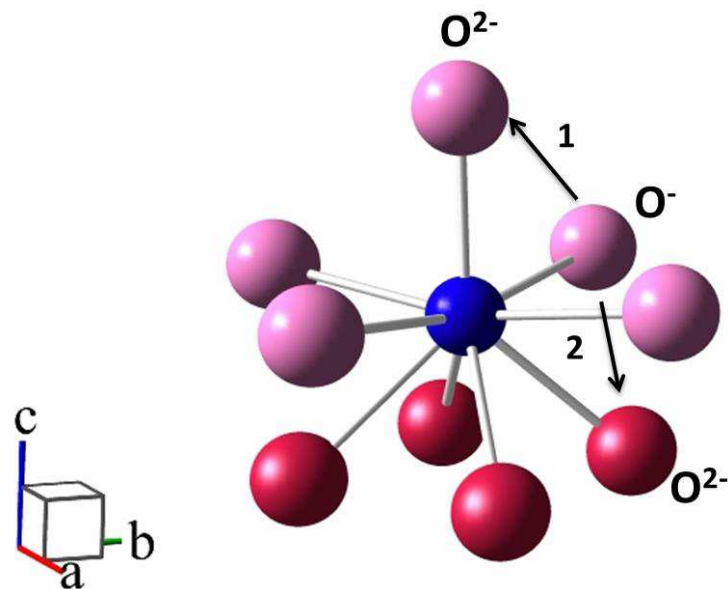


Figure 37 : Transferts de charge possibles  $\text{O}^-$ - $\text{O}_2^{2-}$ , 1 : entre deux oxygènes de type  $\text{O}_2$  équivalents, 2 : entre deux oxygènes non équivalents  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_1$ , dans le cas d'un défaut stabilisateur lié au site  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Ca}^{2+}$  (en bleu).



## 4.1.2. Mesures de spectroscopie diélectrique

La présence de polarons dans des matériaux peut être caractérisée par des mesures de spectroscopie diélectrique, comme présenté dans les références [144] [147] [148]. Les mesures présentées dans la suite ont été réalisées au Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEPE) en collaboration avec J.C.Badot et O.Dubrunfaut.

### 4.1.2.1. Principes de la spectroscopie diélectrique

Le principe général de ce type de spectroscopie est d'étudier la réponse électrique d'un matériau excité par un champ électromagnétique sinusoïdal. Dans le cas d'une perturbation faible, la réponse est linéaire et proportionnelle à l'excitation et on peut définir l'admittance comme le rapport de la réponse sur l'excitation et l'impédance comme son inverse. Ces deux grandeurs sont complexes car il y a un déphasage entre la réponse et l'excitation. A partir des mesures d'impédance, on peut remonter aux valeurs de permittivité relative complexe  $\epsilon$  et de conductivité complexe  $\sigma$  définies par:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (22)$$

$$\sigma = \sigma' - i\sigma'' = i\omega\epsilon_0\epsilon \quad (23)$$

Pour obtenir une vision globale des différents phénomènes de pertes diélectriques dans le solide étudié, il est nécessaire d'effectuer les mesures d'impédance complexe sur une large gamme de fréquences (par exemple de 10<sup>3</sup> Hz jusqu'à 10<sup>10</sup> Hz) [149] [150]. En effet, suivant la gamme de fréquences étudiée, plusieurs types de phénomènes diélectriques peuvent être observés (Figure 38). Comme ces mécanismes dépendent des gammes de fréquences considérées, on peut alors considérer plusieurs mécanismes de conductivité selon les échelles de temps :

-la diffusion à très longue distance (temps très longs, supérieur à 10<sup>4</sup>s) qui donne accès aux valeurs de conductivité statique  $\sigma_s$  ( $\omega \rightarrow 0$ )

-la diffusion à moyenne distance (temps entre 10<sup>4</sup> et 10<sup>7</sup> s) : la conductivité varie avec la fréquence en puissance de  $\omega^n$  ( $0 < n < 1$ ). C'est le cas des matériaux désordonnés (verres, gels amorphes...).

-la diffusion à courte distance (temps entre 10<sup>7</sup> et 10<sup>11</sup> s) : il s'agit de la polarisation par orientation dipolaire due à la réorientation des molécules polaires ou à des sauts d'ions ou de charges (électrons ou trous) localisés à l'échelle interatomique qui donnent lieu à des relaxations diélectriques dans les domaines des radio-fréquences et micro-ondes.

- la polarisation ionique (temps entre 10<sup>12</sup> et 10<sup>13</sup> s) qui traduit les oscillations du réseau cristallin, qui donne lieu à des résonances dans le domaine infrarouge.

-aux temps très courts (de l'ordre de 10<sup>-14</sup>-10<sup>-15</sup> s), il y a déplacement des couches électroniques par rapport aux noyaux, ce qui induit une polarisation électronique (ou optique), on observe alors des résonances dans le domaine ultraviolet-visible.

Dans notre cas, on s'intéresse aux relaxations diélectriques dues aux mouvements de particules chargées (trous polaroniques) dans les domaines de radio-fréquences et micro-ondes. Le champ électrique appliqué au matériau entraîne un déplacement de particules chargées donnant lieu à la création ou à la réorientation des dipôles dans le matériau. La permittivité diélectrique complexe est définie comme la somme des pertes dues à la polarisation  $\epsilon''_p$  (pertes dipolaires) et des pertes par conduction (conductivité électrique statique  $\sigma'_{dc}$ ) :

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_p(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \quad (24)$$

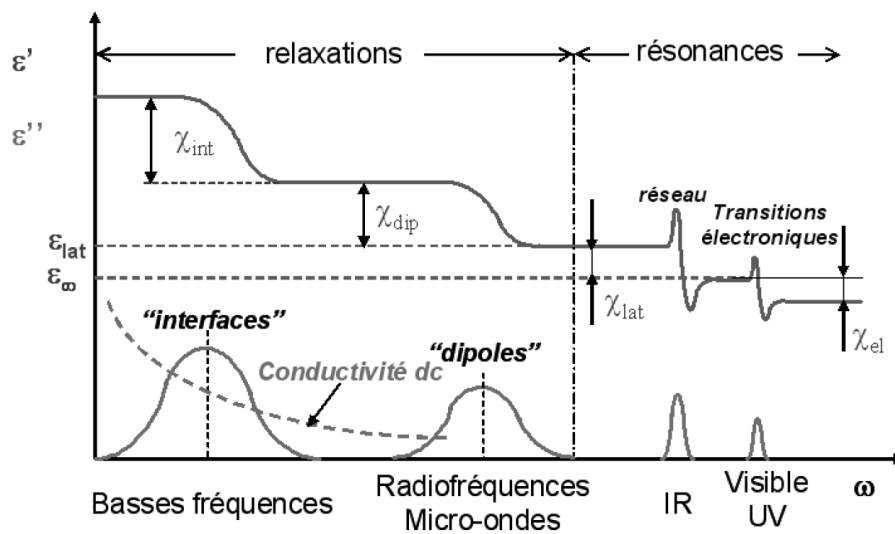


Figure 38: Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité associée aux différentes gammes de fréquences.

La diffusion à courte distance est un processus qui se caractérise à l'échelle interatomique par le saut de l'espèce mobile d'un site à un autre avec deux caractéristiques importantes : le temps de relaxation et la longueur de saut. La loi de Debye est définie telle que :

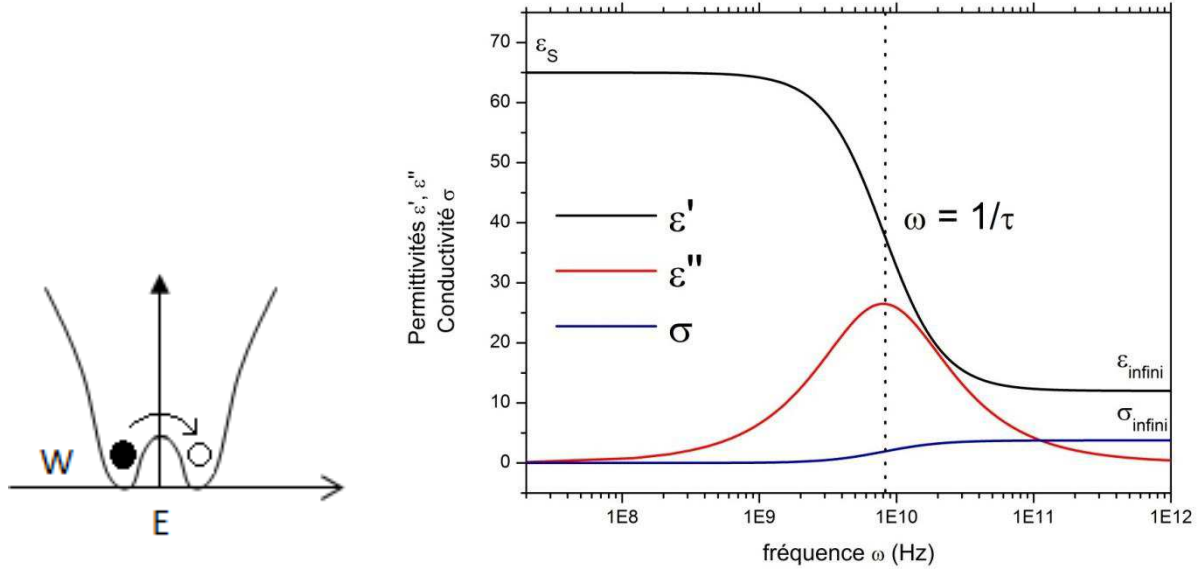
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{infini} + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_{infini})}{1 + i\omega\tau} \quad (25)$$

Avec  $\epsilon_{infini}$  : permittivité aux hautes fréquences et  $\epsilon_S$  : permittivité aux basses fréquences

$\tau$  est le temps de relaxation correspondant au temps de saut d'un site à l'autre avec un comportement en température de type Arrhénius tel que :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}} \quad (26)$$

Avec  $W$  : énergie d'activation et  $\tau_0$  : préfacteur égal à l'inverse de la fréquence d'oscillation du dipôle dans son puits de potentiel.



**Figure 39: Gauche: Schématisation du saut de petit polaron.**

**Droite: Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité et de la conductivité réelle en fonction de la fréquence lors de la relaxation diélectrique due au hopping [147].**

Dans le cas particulier du polaron, il s'agit d'une charge localisée sur un site dont est pris en compte l'effet de la polarisation induite par cette charge sur le réseau ionique environnant. Les propriétés de conduction sont donc liées à des sauts entre états localisés [151] (Figure 39). Ce sont des sauts thermiquement activés : si le polaron est piégé sur un puits de potentiel A, il va pouvoir sauter sur un site B voisin d'énergie potentielle nulle. Les vibrations thermiques modifient l'énergie potentielle des deux sites A et B et lorsque celles-ci deviennent égales, il peut y avoir un phénomène de saut (ou hopping) de A vers B. Ensuite, le site A se relaxe tandis que le polaron abaisse l'énergie potentielle du site B. Ce phénomène de saut n'est possible que pour des températures supérieures à une certaine valeur (entre le quart et la moitié de la température de Debye suivant les références), sinon un processus de conduction par bande est prépondérant.

La température de Debye  $\theta_D$  est définie telle que :

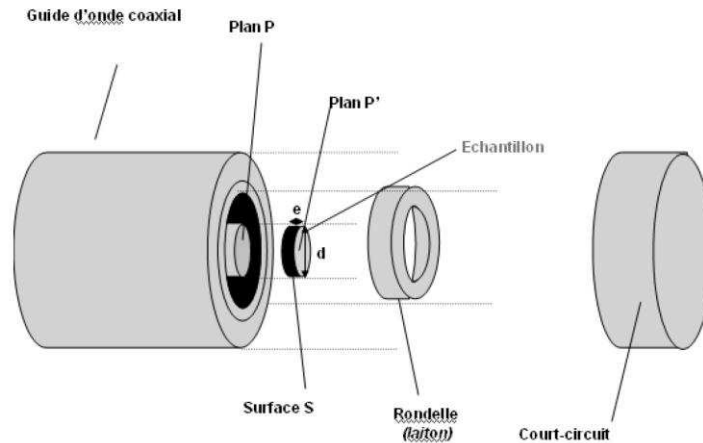
$$\theta_D = \frac{\hbar c}{k_B} \sqrt{\frac{6N\pi^2}{V}} \quad (27)$$

Avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  et  $h$  : constante de Planck,  $c$  : vitesse du son dans le solide,  $k_B$  : constante de Boltzmann,  $N$  : nombre d'atomes/cm<sup>3</sup>,  $V$  : volume de la maille.

La température de Debye calculée dans le cas du CaGdAlO<sub>4</sub> est de 600 K et les mesures de spectroscopie diélectrique sont effectuées entre 300 et 420 K. On se situe donc dans un cas limite où on peut avoir un mélange de saut (ou hopping) et de conduction par bande. La spectroscopie d'impédance permet d'analyser les relaxations diélectriques associées au hopping d'un petit polaron mais ne permet pas de détecter ni le phénomène de conduction par bande du petit polaron à basse température ni les grands polarons (qui ont un comportement similaire à un électron libre i.e. une conduction par bande quelle que soit la température). La fréquence typique de hopping du petit polaron se situe entre 1 et 10 GHz [152].

#### 4.1.2.2. Description du montage expérimental

Le montage de caractérisation diélectrique large bande est constitué d'un banc de mesures en réflexion et transmission de permittivité complexe sur une large bande de fréquence (10 Hz-10 GHz) en fonction de la température (200-470 K). Les mesures sont réalisées avec trois appareils de mesure reliés à la cellule : Agilent 4294 (40 Hz à 110 MHz), Agilent 4291 (1 MHz-1.8 GHz), Agilent PNA E8364B (10 MHz-18 GHz). La cellule de mesure coaxiale est décrite Figure 40. Les échantillons sont monocristallins sous forme de disque d'épaisseur 1 mm et de diamètre 3 mm dont les deux faces opposées sont métallisées à la laque d'argent. Ils sont orientés tels que l'axe  $\vec{c}$  est perpendiculaire au plan du disque.



**Figure 40: Schéma de la cellule coaxiale de mesure en configuration réflexion pour des pastilles de diamètre 3 mm et d'épaisseur 1 mm.**

Afin de définir un plan de référence de phase P (défini Figure 40), le système est calibré grâce à trois charges de référence: un circuit ouvert, un court-circuit et une charge adaptée de 50  $\Omega$ . On mesure le coefficient complexe de réflexion  $\Gamma(\omega)$  qui permet d'obtenir l'impédance  $Z_P(\omega)$  dans le plan P avant de remonter au coefficient d'admittance complexe  $Y_S$  puis à la permittivité relative complexe  $\epsilon$  du matériau :

$$Z_P(\omega) = Z_0 \frac{1 + \Gamma(\omega)}{1 - \Gamma(\omega)} \quad (28)$$

$Z_0$  : impédance caractéristique de la ligne coaxiale

On calcule ensuite la conductivité complexe  $\sigma$  du matériau dont on extrait la partie réelle  $\sigma'$ . Les mesures diélectriques sont faites à partir de 600 points de mesures avec une précision de 3 à 5% suivant la gamme de fréquence.

#### 4.1.2.3. Influence du recuit réducteur

Tout d'abord, des mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées sur deux échantillons issus d'un cristal CaGdAlO<sub>4</sub>:2%Yb<sup>3+</sup> (provenant de FEE GmbH), l'un brut de croissance de couleur ambre et l'autre incolore après recuit réducteur. Les mesures sont réalisées sur les deux échantillons dans les mêmes conditions à température ambiante sur une gamme de fréquence [10 Hz-10 GHz]. Seuls les résultats dans la partie hautes fréquences [40 MHz-10 GHz] sont analysés, ceux obtenus dans la partie moyennes-basses fréquences ne donnant accès qu'à la conductivité statique du matériau. Les résultats obtenus sont représentés soit sous la forme de la partie réelle de la permittivité (Figure 41a) soit sous la forme de la partie réelle de la conductivité (Figure 41b) en fonction de la fréquence.

Avant tout, on peut remarquer le peu de différences obtenues dans l'allure des spectres des échantillons brut et recuit, donc, si notre hypothèse sur l'existence des polarons est correcte, on ne peut a priori pas attribuer de relaxation diélectrique caractéristique de polarons.

La valeur de permittivité réelle  $\epsilon'$  autour de 15 est cohérente avec celle obtenue dans des matériaux similaires SrLaAlO<sub>4</sub> [153] et CaNdAlO<sub>4</sub> [154] (Figure 41a). On peut décomposer les spectres de conductivité réelle en deux régimes (Figure 41b): une partie statique (jusqu'à 1 GHz) puis une partie dynamique entre 1 et 10 GHz.

La partie statique donne accès à la valeur de la conductivité électrique intrinsèque du matériau autour de 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur est assez élevée car la valeur de conductivité d'un isolant se situe plutôt autour de 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> (Tableau 17). Cela peut être dû à des phénomènes de conduction de charges autres que les polarons induisant la couleur.

**Tableau 17: Propriétés diélectriques des cristaux de YAG, SrLaAlO<sub>4</sub>, CaNdAlO<sub>4</sub> et CaGdAlO<sub>4</sub> à certaines fréquences.**

Matériau	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$\epsilon''$	$\sigma'$ (S.cm <sup>-1</sup> )
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG) (20 GHz) [153]	10	3.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-4</sup>	6.10 <sup>-7</sup>
SrLaAlO <sub>4</sub> ( $\perp$ c) (12 GHz) [153]	17	2.10 <sup>-5</sup>	3,5.10 <sup>-4</sup>	3,5.10 <sup>-7</sup>
CaNdAlO <sub>4</sub> ( $\perp$ c) (8-40 GHz) [154]	18	5.10 <sup>-4</sup>	9.10 <sup>-3</sup>	1,6.10 <sup>-5</sup>
CaGdAlO <sub>4</sub> ( $\perp$ c) (100 MHz) [ce travail]	15	1.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-5</sup>

La partie dynamique ne correspond pas à une relaxation diélectrique de type Debye. En effet, celle-ci évolue comme le carré de la fréquence. Pour nos échantillons, la pente augmente approximativement en  $\omega^{2.5}$  ou  $\omega^3$ . On peut cependant expliquer cette évolution de la conductivité électrique par des pertes diélectriques dans le cristal dues à l'interaction non-harmonique entre le champ électrique et les phonons du cristal. Gurevich *et al* [155] détaille les

évolutions théoriques de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence et de la température.

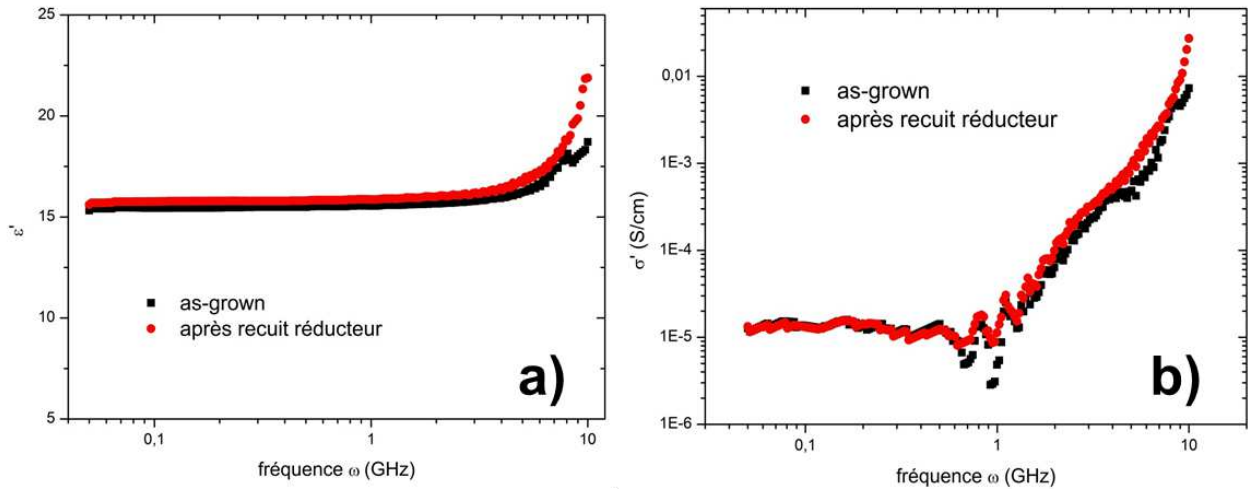


Figure 41 : a) Evolution de la permittivité réelle en fonction de la fréquence d'un échantillon de  $\text{CaGdAlO}_4:2\%\text{Yb}$  avant et après recuit à température ambiante. b) Evolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence d'un échantillon de  $\text{CaGdAlO}_4:2\%\text{Yb}$  avant et après recuit à température ambiante.

#### 4.1.2.4. Influence de la température

Des mesures en températures ont ensuite été effectuées sur des échantillons bruts de croissance. En effet, l'évolution de la conductivité réelle avec la température permet, d'une part, d'obtenir l'évolution de la partie dynamique avec la température en la confrontant aux prédictions théoriques de [155], et de l'autre, de statuer définitivement sur la présence de petits polarons. En effet, la conductivité électrique du petit polaron en régime de hopping augmente avec la température en  $e^{-\frac{1}{kT}}$  (Figure 42).

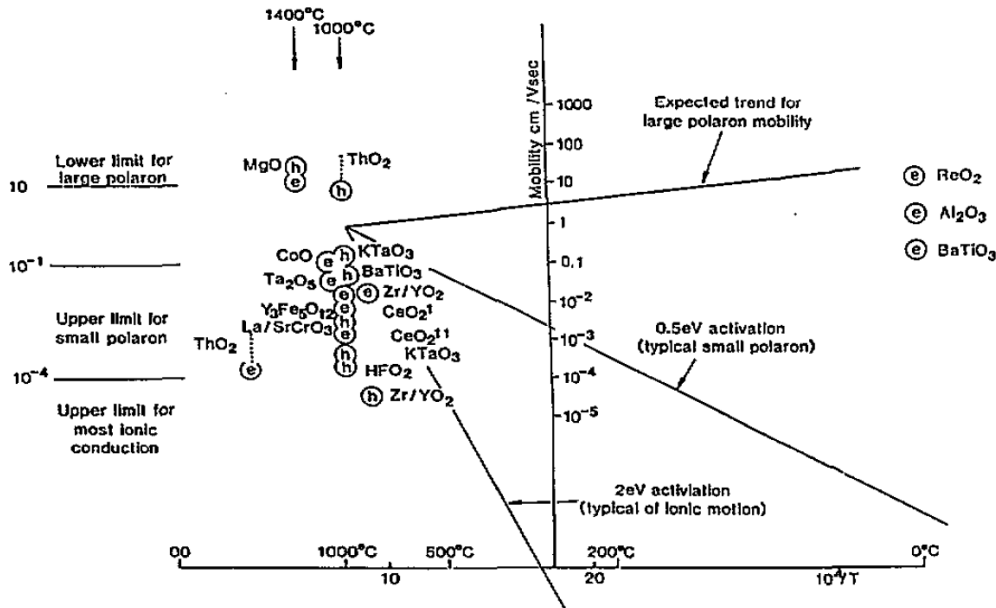


Figure 42: Evolution de la mobilité du petit polaron (hopping) et du grand polaron (conduction de bande) en fonction de la température dans les oxydes [156].

Les mesures sont réalisées sur deux échantillons de  $\text{CaGdAlO}_4:\text{Yb}^{3+}$ , l'un brut de croissance (2%  $\text{Yb}^{3+}$ ), l'autre (5%  $\text{Yb}^{3+}$ ) recuit sous atmosphère oxydante (1000°C/20h) pour renforcer la couleur (et donc a priori augmenter le nombre de polarons). Les mesures sont effectuées à des températures de 25°C, 40°C, 80°C, 100°C et 120°C. L'évolution de la partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence et de la température pour les deux échantillons est représentée Figure 43. Les points expérimentaux obtenus présentent globalement la même allure que ceux obtenus dans la partie précédente. Aucune évolution nette dans les valeurs de conductivité n'est observée lorsque la température augmente.

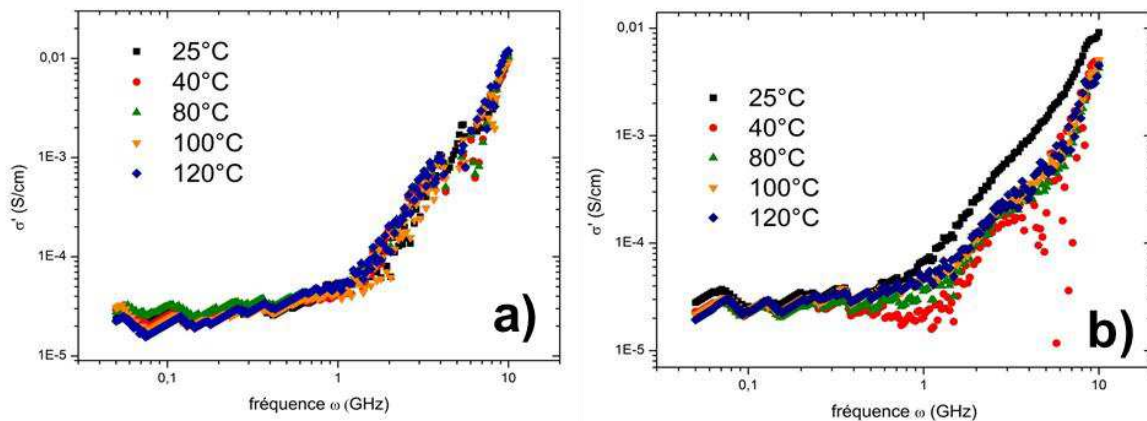


Figure 43 : a) Evolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence d'un échantillon de  $\text{CaGdAlO}_4:5\%\text{Yb}$  brut entre 25°C et 120°C. b) Evolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence d'un échantillon de  $\text{CaGdAlO}_4:2\%\text{Yb}$  brut après un recuit oxydant entre 25°C et 120°C.

Pour résumer les principaux résultats obtenus sur la partie réelle de la conductivité :

Concernant la partie statique (jusqu'à 1 GHz), aucune relaxation diélectrique n'est observée et les valeurs obtenues restent constantes avec la température. Donc il s'agit soit d'un mécanisme de conduction par bande (pour un petit polaron à basse température ou un grand polaron), mais dans ce cas, on devrait voir une différence dans les valeurs de conductivité statique entre cristal brut et recuit.

Sinon un mécanisme de hopping de petit polaron peut être envisagé mais, du fait d'une concentration en polarons trop faible, les relaxations diélectriques ne sont pas détectées. En effet, le nombre de polarons dans les monocristaux de  $\text{CaGdAlO}_4$  est estimé autour de  $10^{18}$  par  $\text{cm}^3$  (section 4.1.1.1). Or, d'après la référence [143], les relaxations diélectriques de polarons sont observées pour des concentrations typiques de l'ordre de  $10^{20}$  polarons par  $\text{cm}^3$ . Le recuit oxydant ne paraît pas suffisant pour atteindre le nombre de polarons critique, on pourrait alors envisager des mesures de spectroscopie diélectrique sur des échantillons après irradiation X ou UV pour encore accroître la concentration en polarons.

S'agissant de la partie dynamique (entre 1 et 10 GHz), son évolution en  $\omega^{2.5-3}$  écarte l'hypothèse d'une relaxation diélectrique et son évolution en température est faible.

Une explication possible peut être apportée par la référence [155], qui décrit l'interaction théorique entre le champ électrique et les phonons d'un matériau cristallin pour différents groupes de symétrie. Deux évolutions théoriques de la partie réelle de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence  $\omega$  et de la température  $T$  sont décrites suivant deux régimes de température possibles (soit en régime de basse température pour  $T \ll \theta_D$ , soit en régime de haute température pour  $T \geq \theta_D$ ).

Le Tableau 18 résume les évolutions théoriques de  $\sigma'$  en fréquence et température dans le cas d'un groupe de symétrie  $D_{4h}$  à haute et basse température d'après Gurevich *et al* [155] et l'évolution obtenue expérimentalement pour les cristaux  $\text{CaGdAlO}_4$  (groupe de symétrie  $D_{4h}$ ). Notons que les mesures effectuées se situent en régime intermédiaire de température entre les deux régimes décrits puisque les températures de mesure sont un peu inférieures à la température de Debye du CALGO. L'évolution en fonction de la fréquence est relativement cohérente avec les prédictions théoriques (évolution théorique en  $\omega^3$  à haute et basse température et en  $\omega^{2.5-3}$  expérimentalement suivant les échantillons de CALGO). Par contre, aucune évolution de la conductivité réelle n'a été observée avec la température lors de nos mesures alors que le modèle théorique prévoit une évolution en  $T^4$  (en régime basse température) et  $T$  (en régime haute température). Il faudrait probablement effectuer des mesures sur une plus large gamme de température pour éclaircir ce point.



**Tableau 18: Évolution de la partie réelle de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence  $\omega$  et de la température T pour différents régimes de température [155], comparaison à l'évolution obtenue dans CaGdAlO<sub>4</sub>:Yb.**

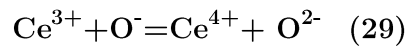
	Régime	Évolution de la partie réelle de la conductivité $\sigma'$ en fonction de la fréquence $\omega$ et de la température T
Prédiction théorique pour un matériau dont le groupe de symétrie est D <sub>4h</sub> [155]	Basse température T $\ll \theta_D$ $\omega_D \tau \gg 1$	$\omega^3 T^4$
	Haute température T $\geq \theta_D$ $\omega_D \tau \gg 1$	$\omega^3 T$
Mesures expérimentales effectuées sur CaGdAlO <sub>4</sub> (D <sub>4h</sub> )	$\theta_D = 600$ K T=300-420 K $\omega_D \tau \gg 1$	$\omega^{2.5-3}$

Nous avons donc tenté de confirmer l'existence de polarons déjà établie de manière optique par des mesures de spectroscopie diélectrique sur des échantillons de CALGO brut et recuit. Cependant, aucune relaxation diélectrique caractéristique de polarons n'a été détectée. L'explication la plus probable est que la concentration en polarons dans nos matériaux est trop faible (estimée à  $1.10^{18} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) pour pouvoir les détecter.

## 4.2. Voies d'élimination des centres colorés

Plusieurs voies ont été proposées dans les travaux de thèses de J.Petit [28] et P.O.Petit [29] pour tenter d'éliminer les centres colorés dans la matrice CALGO. Un recuit à haute température (1000°C pendant 40h) sous atmosphère réductrice permet d'éliminer la couleur ambre. Notons que cela est réversible : un recuit équivalent sous atmosphère oxydante recolor le cristal. De plus, une exposition prolongée à la lumière du jour recolor légèrement le cristal qui présente alors une teinte jaune pâle.

La deuxième voie proposée consiste en un codopage par des ions Ce<sup>3+</sup> pour réduire les polarons selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :



P.O. Petit observe un net effet de l'ion Ce<sup>3+</sup> sur la diminution de la couleur dans les cristaux codopés Yb<sup>3+</sup>-0,1%Ce<sup>3+</sup>. Cependant, un recuit réducteur s'avère nécessaire pour éliminer complètement la couleur.

Enfin, une composition non-stoechiométrique « Ca<sub>1-x</sub>(Gd<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>)<sub>1+x</sub>AlO<sub>4</sub> (x=1, 2, 3%) » conduit à des composés frittés incolores (après frittage sous atmosphère inerte). Des cristaux incolores sont également obtenus au four à image pour une composition de départ « Ca<sub>0.98</sub>(Gd<sub>0.965</sub>Yb<sub>0.035</sub>)<sub>1.02</sub>AlO<sub>4</sub> » sous atmosphère inerte. Les cristaux synthétisés par méthode

Czochralski (à partir d'un excès en terres rares de x=1, 2, 3%) sous atmosphère inerte sont malgré tout colorés. De plus, comme nous l'avons vu dans la section 3, les cristaux de CALGO présentent également des centres diffusants en volume, attribués à une possible phase parasite. Un décalage en composition n'apparaît pas forcément judicieux pour éliminer les centres colorés, dans la mesure où cela peut accentuer le second type de défauts.

Une stratégie possible pour essayer d'éliminer les polarons O<sup>-</sup> est d'envisager un codopage du matériau avec des cations tétravalents substituant l'ion Al<sup>3+</sup> afin d'introduire des charges positives en excès pour essayer de compenser les environnements déficitaires en charges positives (déduites de la section 4.1.1.2). Une substitution de l'ion Al<sup>3+</sup> par des ions divalents devrait permettre de voir la tendance opposée.

Les codopants ont été choisis en fonction de leur taille (Tableau 19) et de leur valence relative +/- 1 par rapport à celle de l'ion Al<sup>3+</sup>. Les codopants tétravalents choisis sont les cations Ti<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>. Pour les codopants divalents, on choisit les cations Mg<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. A priori, on s'attend à ce que le cation Ge<sup>4+</sup> substitue le plus facilement l'ion Al<sup>3+</sup> car ils présentent des tailles très proches (0,53 Å pour Al<sup>3+</sup> et 0,54 Å pour Ge<sup>4+</sup> en coordination 6 [109]) tandis que les cations Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> vont avoir plus de mal à s'insérer car ils sont plus gros (Tableau 19).

**Tableau 19: Taille des codopants tétravalents et divalents en coordination 6 [109].**

Cation	Rayon ionique en coordination 6 (Å)
Al <sup>3+</sup>	0,53
Ti <sup>4+</sup>	0,605
Si <sup>4+</sup>	0,400
Ge <sup>4+</sup>	0,54
Zr <sup>4+</sup>	0,72
Mg <sup>2+</sup>	0,72
Zn <sup>2+</sup>	0,745

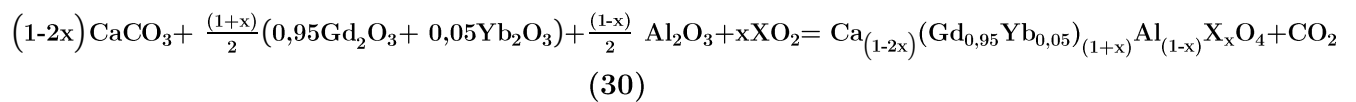
La stratégie employée est la suivante : tout d'abord, la synthèse de composés frittés codopés CALGO:Yb<sup>3+</sup>-X<sup>4+</sup> et Yb<sup>3+</sup>-X<sup>2+</sup> est réalisée en explorant différentes concentrations en X<sup>4+</sup> ou X<sup>2+</sup> (1, 2, 5 et 10%). La concentration en ions Yb<sup>3+</sup> est fixée à 5%. Les meilleures compositions (phase pure et composés incolores) sont alors reprises pour être synthétisées par four à image pour évaluation de leur qualité cristalline et des propriétés spectroscopiques.

### 4.2.1. Synthèses de composés CALGO:Yb<sup>3+</sup>-X<sup>4+</sup> (X=Ti, Si, Ge, Zr) et CALGO:Yb<sup>3+</sup>-X<sup>2+</sup> (X=Mg, Zn) par réaction à l'état solide

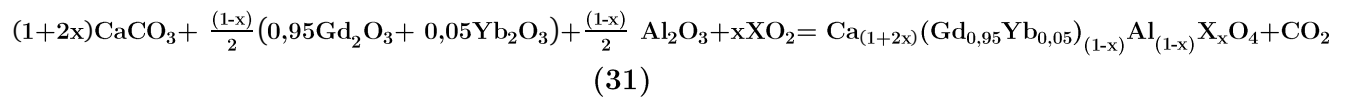
Dans le cas de composés polycristallins synthétisés par réaction à l'état solide, la neutralité des charges doit être respectée pour former la phase voulue. Dans ce cas, une non-stœchiométrie en Ca<sup>2+</sup>-RE<sup>3+</sup> permet de compenser la différence de charges entre Al<sup>3+</sup> et X<sup>4+</sup>-X<sup>2+</sup>. L'éventuelle inhibition des polarons est alors due à la présence d'un ion X<sup>4+</sup> (au lieu d'un ion Al<sup>3+</sup>) parmi les premiers voisins d'un oxygène.

Les composés CALGO codopés Yb<sup>3+</sup>-X<sup>4+</sup> (Ca<sub>(1-2x)</sub>(Gd<sub>0,95</sub>Yb<sub>0,05</sub>)<sub>(1+x)</sub>Al<sub>(1-x)</sub>X<sub>x</sub>O<sub>4</sub>) et codopés Yb<sup>3+</sup>-X<sup>2+</sup> (Ca<sub>(1+2x)</sub>(Gd<sub>0,95</sub>Yb<sub>0,05</sub>)<sub>(1-x)</sub>Al<sub>(1-x)</sub>X<sub>x</sub>O<sub>4</sub>) sont synthétisés par réaction à l'état solide. Les réactifs utilisés sont le carbonate CaCO<sub>3</sub> et les oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO et MgO. Ils ont été mélangés selon les équations suivantes :

- CALGO:5%Yb<sup>3+</sup> co-dopé avec des ions tétravalents X<sup>4+</sup>



- CALGO:5%Yb<sup>3+</sup> co-dopé avec des ions divalents X<sup>2+</sup>



Les poudres ont été pressées sous forme de pastille et puis frittées pour que la réaction se produise, suivant le programme thermique de la Figure 44.

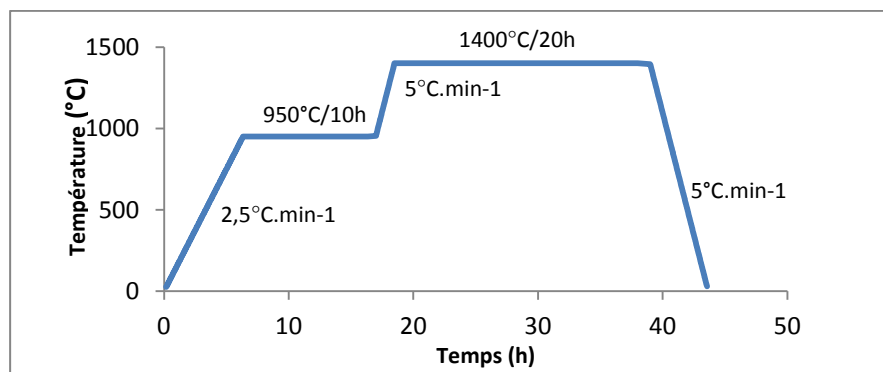


Figure 44 : Programme de frittage des composés CALGO:Yb, X<sup>4+</sup> et CALGO:Yb, X<sup>2+</sup>.

Le palier à 950°C permet la décomposition des carbonates et la libération du CO<sub>2</sub>. Le second palier à 1400°C permet de former la phase CaGdAlO<sub>4</sub>. Pour chaque composé synthétisé, on

évalue visuellement la couleur puis la présence de la phase CALGO et d'éventuelles phases secondaires est vérifiée par DRX. Enfin, le temps de vie de  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$  est mesuré sur un film mince de poudre broyée déposée sur une plaque de verre. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau 20.

La pastille de CALGO:Yb sans codopant a une couleur orange (Figure 45a). Le codopage avec les ions divalents  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  renforce la teinte brune des composés (Figure 45b), même pour des taux de codopage de 1%. A l'opposé, le codopage par les ions tétravalents a montré un effet positif sur la couleur des frittés : ils ne présentent pas la couleur typique orange du CALGO mais des teintes blanches, beige ou jaune (Figure 45c et d). Cela montre que les ions tétravalents sont capables d'inhiber la formation de polarons, ce qui entraîne la diminution ou la suppression de couleur. On note que n'est pas le cas pour les ions divalents, qui ont l'effet contraire et renforcent la couleur des composés.

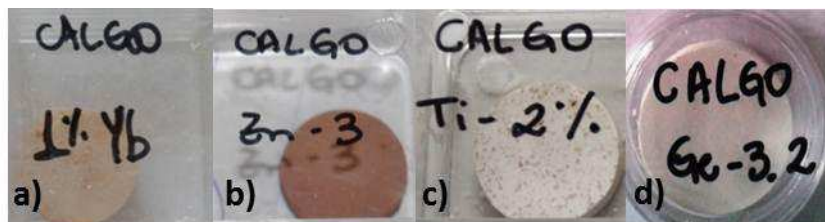


Figure 45 : Pastilles frittées de a) CALGO dopé 1%Yb, b) CALGO:1%Yb, 5%Zn, c) CALGO:1%Yb, 2%Ti, d) CALGO:1%Yb, 5%Ge.

La caractérisation des poudres par DRX a été effectuée afin de vérifier si la réaction à l'état solide a bien été totale (présence éventuelle de phases parasites). Les diffractogrammes obtenus montrent qu'en augmentant la concentration en codopants, des phases parasites apparaissent. On peut en déduire que les sites cristallins ne sont pas disponibles pour accueillir ces ions à partir d'une certaine concentration (typiquement 5%). Par contre, les composés codopés 1 % et 2 % sont a priori monophasés par comparaison avec la fiche ICDD du composé non dopé (Figure 46).

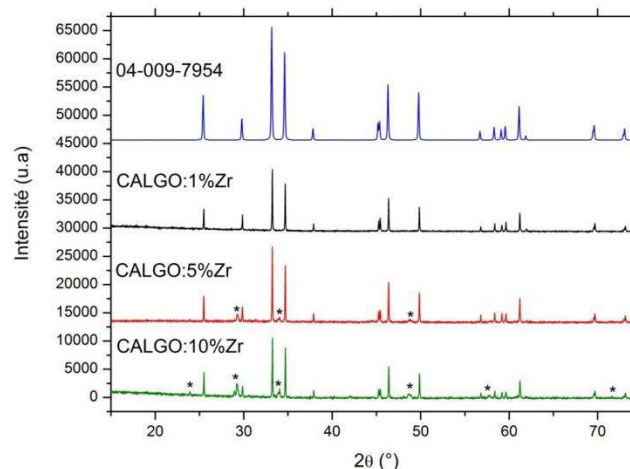


Figure 46 : Diffractomètres de RX des composés frittés CALGO : 1%Zr, 5%Zr et 10%Zr et comparaison à la fiche de référence 04-009-7954. (\*) Phases parasites :  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{GdAlO}_3$ .

Les mesures du temps de vie du niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion Yb<sup>3+</sup> ont été réalisées sur les poudres issues des composés frittés. Les échantillons dopés 10 % en cations M<sup>4+</sup> n'ont pas été complètement caractérisés à cause de la présence de phases parasites révélés en diffraction des rayons X. Le déclin de la fluorescence a été mesuré ici sur des poudres issues des composés frittés broyés, sous excitation laser à 970 nm.

Les temps de vie obtenus varient entre 400 et 500  $\mu$ s et sont cohérents avec les valeurs obtenues sur des monocristaux CALGO:5%Yb obtenus par méthode Czochralski (500  $\mu$ s), aux phénomènes de réabsorption caractéristiques de l'ion Yb<sup>3+</sup> près. La concentration en codopants n'a donc que peu d'influence sur le temps de vie de l'ion Yb<sup>3+</sup>, comme le montre le Tableau 20.

**Tableau 20 : Couleur, phase cristalline et temps de vie des échantillons CALGO.**

Composé	% codopant	Couleur	Phases parasites	Temps de vie Yb ( $\mu$ s)
<b>CALGO:5%Yb</b>	\	<b>Orange</b>	\	<b>500</b>
<b>CALGO Ti-1</b>	1%	<b>Blanc + tâches brunes</b>	\	<b>489</b>
<b>CALGO Ti-2</b>	2%	<b>Blanc + tâches brunes</b>	\	<b>471</b>
CALGO Ti-3	5%	Blanc + tâches brunes	GdAlO <sub>3</sub> + TiO	477
CALGO Ti-4	10%	Blanc + tâches brunes	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + TiO	---
<b>CALGO Si-1</b>	1%	<b>Jaune pâle</b>	\	<b>489</b>
CALGO Si-2	2%	Blanc	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	457
CALGO Si-3	5%	Blanc	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub>	477
CALGO Si-4	10%	Blanc	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub>	---
<b>CALGO Ge-1</b>	1%	<b>Blanc + tâches brunes</b>	\	<b>466</b>
<b>CALGO Ge-2</b>	2%	<b>Blanc</b>	\	<b>527</b>
CALGO Ge-3	5%	Blanc	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	456
CALGO Ge-4	10%	Blanc	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Gd <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> + GdCaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	---
<b>CALGO Zr-1</b>	1%	<b>Blanc</b>	\	<b>449</b>
<b>CALGO Zr-2</b>	2%	<b>Blanc</b>	\	<b>522</b>
CALGO Zr-3	5%	Blanc + tâches brunes	CaGdAlO <sub>4</sub> + Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	494
CALGO Zr-4	10%	Blanc + tâches brunes	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + GdAlO <sub>3</sub>	---
CALGO Mg-1	1%	Brun	\	391
CALGO Mg-3	5%	Brun	\	471
CALGO Mg-4	10%	Brun	Mg <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub> + CaO	----
CALGO Zn-1	1%	Brun	\	449
CALGO Zn-3	5%	Brun	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	467
CALGO Zn-4	10%	Brun	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	----

#### 4.2.2. Croissance cristalline de composés CALGO:Yb<sup>3+</sup>-X<sup>4+</sup> (X=Ti, Si, Ge, Zr) et CALGO:Yb<sup>3+</sup>-X<sup>2+</sup> (X=Mg, Zn) par four à image

Les résultats précédents nous ont conduits à envisager la croissance cristalline des matériaux qui présentent les meilleurs résultats au niveau de la décoloration et de la pureté de phase. Les concentrations retenues sont un taux de dopage de 1% en Yb<sup>3+</sup> (l'effet de la réabsorption sera faible) et de 1% en ions tétravalents (Zr<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup>). Ce sont en effet les composés frittés qui présentent le meilleur compromis entre phase pure et décoloration. Nous avons écarté les matériaux codopés CALGO:Yb<sup>3+</sup>, X<sup>4+</sup> à 5 et 10 % en X<sup>4+</sup> car, même s'ils sont en général moins colorés que ceux à 1 et 2%, ils présentent des phases parasites. Ils ne conviennent donc pas pour des essais de croissance cristalline. Par conséquent, les composés CALGO:1%Yb, 1%Si, CALGO:1%Yb, 1%Zr, CALGO:1%Yb, 1%Ti et CALGO:1%Yb, 1%Ge ont été synthétisés par four à image ainsi que le cristal de référence sans codopant CALGO:5% Yb<sup>3+</sup>. Cette technique de croissance est décrite plus en détails dans l'Annexe 1.

Les barreaux nourriciers sont préparés dans des conditions similaires aux pastilles frittées décrites dans la section 4.2.1. Pour assurer une meilleure densité, les barreaux sont frittés deux fois avec un broyage intermédiaire. Le composé CaGdAlO<sub>4</sub> est à fusion congruente à une température d'environ 1850°C. Le tirage s'est déroulé selon les conditions de croissance indiquées dans le Tableau 21 sous atmosphère d'azote puis à l'issue de la croissance, les cristaux sont refroidis en 12h. Les différentes étapes d'un tirage sont montrées dans la Figure 47 et l'ensemble des cristaux obtenus est visualisé dans la Figure 48.

**Tableau 21 : Conditions de tirage des cristaux de CALGO par Four à Image.**

Composés	Germe - orientée selon (100)	Vitesse de tirage (mm.h <sup>-1</sup> )	Rotation (tpm) Haut:Bas
CALGO 5% Yb	CALGO:Yb, Er	3	15:10
CALGO:1%Yb, 1%Si	CALGO:Yb	2	15:10
CALGO:1%Yb, 1%Zr	CALGO:Yb	3	5:5
CALGO:1%Yb, 1%Ti	CALGO:Yb, Er	2	10:10
CALGO:1%Yb, 1%Ge	CALGO:Yb, Er	3	10:10

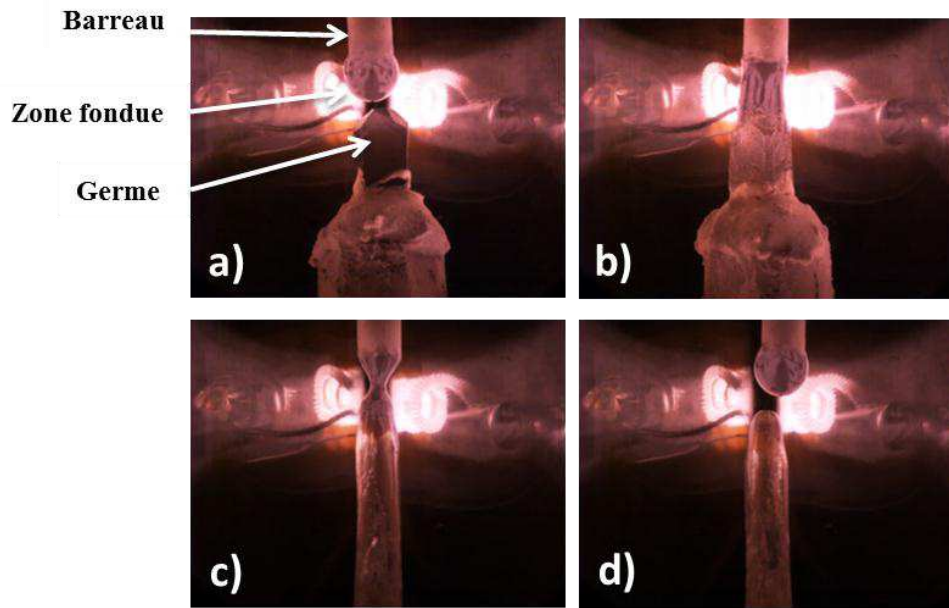


Figure 47 : Evolution de la croissance du cristal CALGO : 5%Yb par fusion de zone. a) Formation de la goutte. b) La zone fondue est mise en contact avec le germe. c) Cristal de 11 mm de hauteur. d) Décrochage.



Figure 48 : Cristaux élaborés par four à image a) CALGO 5%Yb, b) CALGO:1%Yb, 1%Si, c) CALGO:1%Yb, 1%Zr, d) CALGO:1%Yb, 1%Ti, e) CALGO:1%Yb, 1%Ge.

Tous les cristaux synthétisés sont assez fracturés. En particulier, le cristal de CALGO:1%Yb, 1%Si est polycristallin et semble peu adapté à la croissance cristalline. Contrairement aux échantillons frittés, les cristaux codopés n'ont que peu de différence de couleur par rapport au cristal sans codopant. Cependant, les cristaux de CALGO:1%Yb, 1%Zr et CALGO:1%Yb, 1%Ti présentent une teinte jaune-pâle un peu moins prononcée que les autres composés.

Des pièces ont été extraites de ces cristaux et orientées telles que l'axe  $\vec{c}$  soit perpendiculaire à l'ouverture (pour les cristaux de CALGO:1%Yb, 1%Ge et CALGO:1%Yb, 1%Si) et telles que l'axe  $\vec{c}$  soit contenue dans le plan de l'ouverture (pour les autres échantillons). Ces pièces sont ensuite polies pour obtenir des échantillons monocristallins en vue de caractérisations ultérieures. La qualité cristalline a été évaluée par observation en microscopie optique en volume. Les centres diffusants caractéristiques des cristaux de CALGO obtenus par procédé Czochralski ne sont pas présents dans le volume des échantillons. Il faut considérer que la méthode de croissance utilisée ici n'est pas la même. Les diffractogrammes des cristaux broyés (Figure 50) montrent que les échantillons sont bien monophasés par comparaison avec la fiche ICDD du composé non dopé. À l'œil, l'échantillon monocristallin le moins coloré est celui issu du cristal de CALGO:1%Yb, 1%Zr (Figure 49).

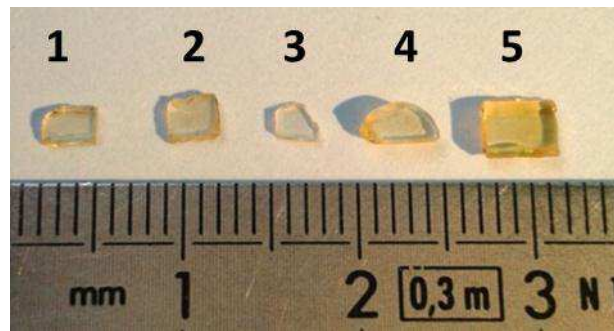


Figure 49 : Pièces polies extraites des cristaux de: 1) CALGO:5% Yb, 2) CALGO:1%Yb, 1%Si, 3) CALGO:1%Yb, 1%Zr, 4) CALGO:1%Yb, 1%Ti, 5) CALGO:1%Yb, 1%Ge.

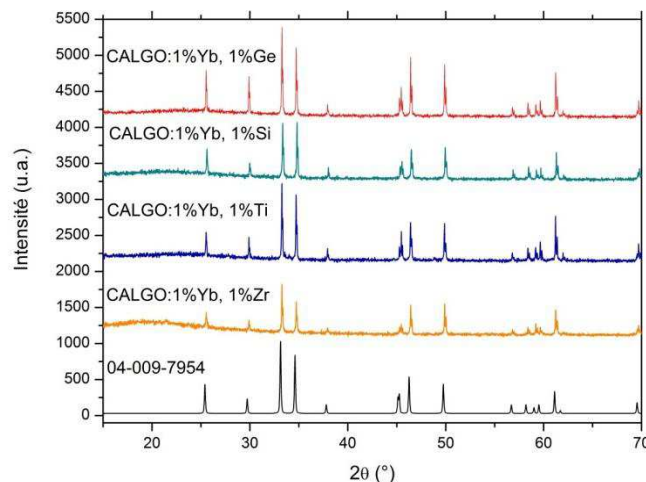


Figure 50 : Diffractogrammes des cristaux CALGO:1%Yb $^{3+}$ , 1%X $^{4+}$  (X=Ge, Si, Ti, Zr) élaborés au four à image.



Les déclin de fluorescence à 1030 nm ont été mesurés ici sur des cristaux broyés, sous excitation à 250 nm et 980 nm (Tableau 22). L'intérêt d'exciter à 250 nm (dans la bande de transfert de charge Yb-O) réside dans le fait que le coefficient d'absorption du matériau est bien plus élevé dans l'UV (transfert de charge) que dans l'IR (niveaux 4f). L'excitation dans l'UV provoque une émission des ions Yb<sup>3+</sup> proches de la surface, ce qui tend à limiter les phénomènes de réabsorption observés lors d'une excitation à 980 nm.

Les résultats montrent très peu de réabsorption car les valeurs sont comparables pour les deux longueurs d'ondes d'excitation. Cependant, les cristaux de CALGO:5%Yb, CALGO:1%Yb, 1%Si et CALGO:1%Yb, 1%Zr ont un temps de vie plus faible par rapport aux valeurs de référence (400-500  $\mu$ s). Cette diminution peut être due à des défauts ou des impuretés. Les échantillons CALGO:1%Yb, 1%Ti et CALGO:1%Yb, 1%Ge ont des valeurs plus en accord avec le temps de vie de référence.

**Tableau 22 : Couleur, phase et temps de vie de l'ion Yb<sup>3+</sup> dans les cristaux CALGO:Yb<sup>3+</sup>, X<sup>4+</sup> synthétisés au Four à Image.**

Composé	Couleur	Qualité cristalline	DRX	$\tau$ ( $\mu$ s) à 1030nm ( $\lambda_{exc}=980nm$ )	$\tau$ ( $\mu$ s) à 1030nm ( $\lambda_{exc}=250nm$ )
CALGO 5%Yb	Jaune	Fracturé, Quelques zones monocristallines	Phase pure CaGdAlO <sub>4</sub>	329	329
CALGO:1%Yb, 1%Si	Jaune- orange	Fracturé, polycristallin	Phase pure CaGdAlO <sub>4</sub>	366	367
CALGO:1%Yb, 1%Zr	Jaune-pâle	Fracturé, Quelques zones monocristallines	Phase pure CaGdAlO <sub>4</sub>	376	376
CALGO:1%Yb, 1%Ti	Jaune-pâle	Fracturé, Quelques zones monocristallines	Phase pure CaGdAlO <sub>4</sub>	415	435
CALGO:1%Yb, 1%Ge	Jaune	Fracturé, Quelques zones monocristallines	Phase pure CaGdAlO <sub>4</sub>	432	485

Les spectres d'absorption ont été mesurés selon la polarisation  $\sigma$  pour les cristaux de CALGO:5%Yb, 1%Ge et CALGO:1%Yb, 1%Si et sans polarisation particulière pour les autres (Figure 51). Les cristaux de CALGO:1%Yb, 1%Ti et CALGO:1%Yb, 1%Zr présentent une bande d'absorption à 400-500 nm réduite par rapport au cristal de référence CALGO:5%Yb. A l'opposé, le cristal de CALGO:1%Yb, 1%Si a une absorption similaire à celle du cristal CALGO brut de croissance. Le cristal de CALGO:1%Yb, 1%Ge présente une absorption intermédiaire entre ces deux cas. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus sur les composés frittés, où les trois codopants Ti<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> apparaissaient comme les plus prometteurs et où le cation Zr<sup>4+</sup> semblait le plus favorable à la décoloration. A l'issue de l'étape de croissance cristalline, les deux composés les moins colorés sont ceux codopés Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>. A priori, l'ion Ge<sup>4+</sup> était le plus propice à l'incorporation dans la structure du CALGO à cause de son rayon

ionique très proche de celui de l'ion Al<sup>3+</sup> : la volatilité de GeO<sub>2</sub> pourrait expliquer sa faible insertion dans la matrice (section 4.2).

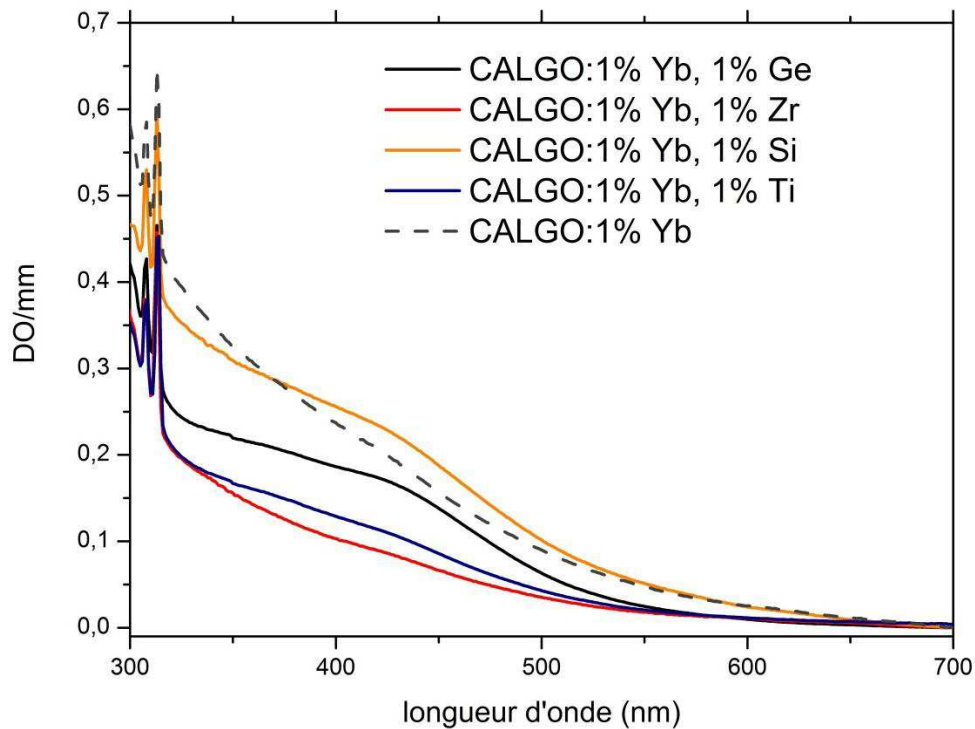


Figure 51 : Spectres d'absorption optique des cristaux CALGO 5% Yb, CALGO:1%Yb, 1%Ti, CALGO:1%Yb, 1%Zr (non polarisé), CALGO:1%Yb, 1%Si et CALGO:1%Yb, 1%Ge (polarisation  $\sigma$ ).

Tableau 23 : Paramètres des gaussiennes HW et M modélisant la bande d'absorption située dans le visible des cristaux CALGO bruts de croissance et estimation de la concentration typique des polarons.

Composé	HW (eV)	M (eV)	$\frac{(HW)^2}{M}$ (eV)	Concentrations en polarons O <sup>-</sup> (cm <sup>-3</sup> )
CALGO:5%Yb FAI	0,5	3	0,08	$5 \cdot 10^{17}$ - $5 \cdot 10^{18}$
CALGO:1%Yb, 1%Si FAI	0,4	3	0,05	$8 \cdot 10^{16}$ - $8 \cdot 10^{17}$
CALGO:1%Yb, 1%Zr FAI	0,35	3	0,04	$3 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{17}$
CALGO:1%Yb, 1%Ti FAI	0,4	3	0,05	$7 \cdot 10^{16}$ - $7 \cdot 10^{17}$
CALGO:1%Yb, 1%Ge FAI	0,45	3,1	0,06	$1 \cdot 10^{17}$ - $1 \cdot 10^{18}$

En utilisant la même méthode que dans la section 4.1.1.1, les bandes d'absorption attribuées aux polarons ont été modélisées par une fonction gaussienne pour obtenir les paramètres HW et M. Pour les quatre cristaux, le rapport  $\frac{(\text{HW})^2}{M}$  obtenu est cohérent avec la présence de polarons et également avec les valeurs obtenues sur monocristaux synthétisés par procédé Czochralski (Tableau 23). En estimant la concentration en polarons en prenant des forces d'oscillateur typiques entre 0,01 et 0,1, on remarque que dans tous les cas, l'effet d'un codopage  $\text{X}^{4+}$  fait diminuer le nombre de polarons. A cet effet, le codopage par le cation  $\text{Zr}^{4+}$  fait diminuer d'un ordre de grandeur leur concentration par rapport à un cristal de CALGO:5%Yb synthétisé par four à image (Tableau 23).

### 4.3. Conclusion sur les centres colorés

Les centres colorés présents dans les cristaux de CALGO bruts de croissance sont attribués à des polarons  $\text{O}^\cdot$ . Cette hypothèse est confirmée par la modélisation de la bande d'absorption, qui donne des valeurs en accord avec la théorie [132]. La création des polarons  $\text{O}^\cdot$  est a priori due à des défauts intrinsèques au composé CALGO : lacunes de cations, défauts d'antisite et des environnements locaux déficitaires en charges positives. Par contre, les caractérisations complémentaires par spectroscopie diélectrique n'ont pas été fructueuses. Dans ce cas, il s'avère que la concentration en polarons  $\text{O}^\cdot$  est trop faible (autour de  $10^{18}$  par  $\text{cm}^3$ ) pour pouvoir les déceler.

La voie envisagée pour essayer d'éliminer les polarons  $\text{O}^\cdot$  sans avoir à effectuer un post-traitement réducteur consiste en un codopage du matériau avec des cations tétravalents substituant l'ion  $\text{Al}^{3+}$  afin d'introduire des charges positives en léger excès dans le matériau. Cela permettrait d'éliminer les environnements déficitaires en charges positives (déduites de la section 4.1.1.2), qui sont responsables de la formation des polarons  $\text{O}^\cdot$ . Une substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  par des ions divalents doit alors permettre de voir la tendance opposée. La synthèse des matériaux CALGO codopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{X}^{4+}-\text{X}^{2+}$  ( $\text{X}^{4+}$  :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$  et  $\text{X}^{2+}$  :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) a été effectuée par réaction à l'état solide puis par four à image. La synthèse par réaction à l'état solide permet d'observer une décoloration nette associée à une phase pure pour les codopants  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$  à une concentration de 1%. De plus, le temps de vie du niveau émetteur de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est peu affecté par le codopage. La synthèse par fusion de zone ne permet pas d'obtenir une décoloration aussi nette que lors de la synthèse par voie solide. Parmi tous les cristaux, le moins coloré est celui codopé  $\text{Zr}^{4+}$ . Dans le futur, une croissance par four Czochralski du composé CALGO: $\text{Yb}^{3+}$  codopé  $\text{Zr}^{4+}$  est à envisager pour compléter cette étude pour confirmer ces résultats encourageants.

## 5. Conclusion

Cette partie est consacrée à l'étude du matériau CALGO:Yb dont les bonnes propriétés thermomécaniques et le spectre d'émission très large en font un candidat de choix pour les lasers de puissance et les lasers ultra-brefs. Cependant, sa qualité cristalline variable est due à la présence de deux types de défauts : les centres diffusants et les centres colorés. Ces défauts sont néfastes car ils limitent les performances laser de ce matériau tout en augmentant l'échauffement de la matrice sous forte puissance de pompage. Ce travail de thèse est consacré à la caractérisation et à l'élimination de ces deux types de défauts dans la matrice CALGO.

La nature des centres diffusants observés n'a pas pu être déterminée : ce sont soit des précipités (dus à une fusion non congruente ou à cause d'une répartition spécifique des cations  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ ), soit des bulles. Ces défauts n'ont pas pu être éliminés par des non-stoechiométries dans la composition au départ de la croissance ou en changeant les paramètres de croissance. Par contre, les centres diffusants ne sont pas présents dans une solution solide  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  effectuée dans le cristal de  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{GdAlO}_4:5\%\text{Yb}^{3+}$ . Celui-ci présente malgré tout d'autres défauts attribués à des bulles. Ce premier essai doit donc être complété par d'autres compositions de solutions solides  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  avec des taux de strontium plus faibles.

Les cristaux de CALGO:Yb bruts de croissance présentent une couleur ambre. Ces défauts sont attribués à des polarons  $\text{O}^-$ , ce qui est confirmé par la modélisation de la bande d'absorption optique. Ces polarons sont stabilisés par des défauts intrinsèques au composé CALGO : lacunes de cations, défauts d'antisite et/ou des environnements locaux déficitaires en charges positives. La concentration en polarons  $\text{O}^-$  a été estimée autour de  $10^{18}$  par  $\text{cm}^3$ , ce qui semble trop faible pour pouvoir les détecter par spectroscopie diélectrique.

La voie envisagée pour essayer d'éliminer les polarons  $\text{O}^-$  consiste en une synthèse par codopage du matériau avec des cations tétravalents ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ ) substituant l'ion  $\text{Al}^{3+}$  afin d'introduire des charges positives en excès dans le matériau. Par réaction à l'état solide, une décoloration nette associée à une phase pure est observée pour les codopants  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$  à une concentration de 1%. La décoloration observée n'est pas aussi nette lors des essais de synthèse par fusion de zone. Néanmoins, il serait intéressant d'envisager une croissance par méthode Czochralski du composé CALGO:Yb $^{3+}$  codopé  $\text{Zr}^{4+}$  car ce codopant semble apporter l'effet de décoloration le plus significatif.

## Bibliographie

- [1] T. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby," *Nature*, p. 493, 1960.
- [2] *Laser Technik Journal*, vol. 3, 2012.
- [3] <http://www.flightglobal.com/news/articles/airborne-laser-shoots-down-1st-ballistic-target-338371>.
- [4] <http://lmj.cea.fr>
- [5] M. C. Gower, "Industrial applications of laser micromachining.," *Opt. Express*, vol. 7, no. 2, pp. 56–67, 2000.
- [6] A. Zewail, "Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers," *Angew. Chem.*, vol. 39, p. 2586, 2000.
- [7] N. Scherer, J. Knee, D. Smith et A. Zewail, "Femtosecond Photofragment Spectroscopy: The Reaction ICN=CN+I," *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 24, pp. 5–7, 1985.
- [8] H. W. Mocker et R. J. Collins, "Mode Competition and Self-Locking Effects in a Q-Switched Ruby Laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, no. 10, p. 270, 1965.
- [9] E. P. Ippen, "Passive mode locking of the CW dye laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, no. 8, p. 348, 1972.
- [10] P. F. Moulton, "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 3, no. 1, pp. 125–133, 1986.
- [11] [www.amplitude-systemes.com](http://www.amplitude-systemes.com).
- [12] H. W. Etzel, H. W. Gandy et R. J. Ginther, "Stimulated Emission of Infrared Radiation from Ytterbium Activated Silicate Glass," *Appl. Opt.*, vol. 1, no. 4, p. 534, 1962.
- [13] W. Streifer, D. R. Scifres, G. L. Harnagel, D. F. Welch, J. Berger et M. Sakamoto, "Advances in diode laser pumps - Quantum Electronics, IEEE Journal of," vol. 24, no. 6, 1988.
- [14] P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang, R. L. Aggarwal et T. Y. Fan, "Room-temperature diode-pumped Yb: YAG laser," *Opt. Lett.*, vol. 16, no. 14, pp. 1089–1091, 1991.
- [15] A. Giesen, H. Hügel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch et H. Opower, "Scalable Concept for Diode-Pumped High-Power Solid-State Lasers," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 58, pp. 365–372, 1994.

- [16] J. Eggleston, T. Kane, K. Kuhn, J. Unternahrer et R. Byer, "The slab geometry laser - Part I: Theory," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 3, pp. 289–301, 1984.
- [17] L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway et W. F. Krupke, "Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb<sup>3+</sup> Doped Crystals for Laser Applications," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, no. 4, pp. 1179–1191, 1993.
- [18] W. F. Krupke, "Ytterbium solid-state lasers. The first decade," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 6, no. 6, pp. 1287–1296, 2000.
- [19] A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink et G. Blasse, "Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series.II. The variation of the electron-phonon coupling strength through the series," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 1, pp. 180–186, 1997.
- [20] S. E. Hatch, W. F. Parsons et R. J. Weagley, "Hot-pressed polycrystalline CaF<sub>2</sub>:Dy<sup>2+</sup> laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, no. 8, p. 153, 1964.
- [21] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata et K. Yoshida, "Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 1033–1040, 1995.
- [22] S. Ricaud, "Lasers femtosecondes de forte puissance moyenne à base de cristaux dopés Yb<sup>3+</sup>," Doctorat, Université Paris 11, 2012.
- [23] P.G.Klemens, "Thermal resistance due to points defects at high temperatures," *Phys. Rev.*, vol. 119, no. 2, pp. 507–509, 1960.
- [24] R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, J.-P. Roger et D. Fournier, "A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 7, p. 1355, 2003.
- [25] G. L. Bourdet, "New evaluation of ytterbium-doped materials for CW laser applications," *Opt. Commun.*, vol. 198, pp. 411–417, 2001.
- [26] A. Brenier, "A new evaluation of Yb<sup>3+</sup> -doped crystals for laser applications," *J. Lumin.*, vol. 92, pp. 199–204, 2001.
- [27] R. Gaumé, "Relations structures - propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium . Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion .," Doctorat, Université Paris 6, 2002.
- [28] J. Petit, "Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances," Doctorat, Université Paris 6, 2006.

- [29] P. O. Petit, “Optimisation de matériaux dopés ytterbium pour applications lasers de forte puissance,” Doctorat, Université Paris 6, 2010.
- [30] S. Chénais, “Nouveaux matériaux laser dopés à l’Ytterbium: performances en pompage par diode et étude des effets thermiques,” Doctorat, Université Paris 6, 2002.
- [31] J. Didierjean, “Etude thermique de cristaux laser, Réalisation de lasers à fibres monocristallines,” Doctorat, Université Paris 11, 2007.
- [32] G. D. Goodno, S. Palese, J. Harkenrider et H. Injeyan, “Yb:YAG power oscillator with high brightness and linear polarization.,” *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 21, pp. 1672–4, 2001.
- [33] P. Russbueldt, T. Mans, J. Weitenberg, H. D. Hoffmann et R. Poprawe, “Compact diode-pumped 1.1 kW Yb:YAG Innoslab femtosecond amplifier.,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 24, pp. 4169–71, 2010.
- [34] M. Schulz, R. Riedel, A. Willner, T. Mans, C. Schnitzler, P. Russbueldt, J. Dolkemeyer, E. Seise, T. Gottschall, S. Hädrich, S. Duesterer, H. Schlarb, J. Feldhaus, J. Limpert, B. Faatz, A. Tünnermann, J. Rossbach, M. Drescher et F. Tavella, “Yb:YAG Innoslab amplifier: efficient high repetition rate subpicosecond pumping system for optical parametric chirped pulse amplification.,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 13, pp. 2456–8, 2011.
- [35] D. Sangla, “Nouveaux concepts pour des lasers de puissance: fibres cristallines dopées Ytterbium et pompage direct de cristaux dopés Néodyme,” Doctorat, Université Lyon 1, 2009.
- [36] X. Délen, S. Piehler, J. Didierjean, N. Aubry, A. Voss, M. A. Ahmed, T. Graf, F. Balembois et P. Georges, “250 W single-crystal fiber Yb:YAG laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 14, pp. 2898–900, 2012.
- [37] Y. Zaouter, I. Martial, N. Aubry, J. Didierjean, C. Hönninger, E. Mottay, F. Druon, P. Georges et F. Balembois, “Direct amplification of ultrashort pulses in  $\mu$ -pulling-down Yb:YAG single crystal fibers.,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 748–50, 2011.
- [38] C. J. Saraceno, F. Emaury, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, M. Hoffmann, C. Schriber, M. Golling, T. Südmeyer et U. Keller, “275 W average output power from a femtosecond thin disk oscillator operated in a vacuum environment.,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 21, pp. 23535–41, 2012.
- [39] [www.trumpf.com](http://www.trumpf.com).
- [40] T. Südmeyer, C. Kränkel, C. R. E. Baer, O. H. Heckl, C. J. Saraceno, M. Golling, R. Peters, K. Petermann, G. Huber et U. Keller, “High-power ultrafast thin disk laser oscillators and their potential for sub-100-femtosecond pulse generation,” *Appl. Phys. B*, vol. 97, no. 2, pp. 281–295, 2009.

- [41] K.Beil, S.T.Fredrich-Thornton, R.Peters, K.Petermann et G.Huber in Advanced Solid-State Photonics (ASSP) 2009 paper WB28.
- [42] [www.scientificmaterials.com](http://www.scientificmaterials.com)
- [43] J. Aus der Au, G. J. Spühler, T. Südmeyer, R. Paschotta, R. Hövel, M. Moser, S. Erhard, M. Karszewski, A. Giesen et U. Keller, “16,2-W average power from a diode-pumped femtosecond Yb:YAG thin disk laser,” *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 11, pp. 859–61, 2000.
- [44] O. Pronin, J. Brons, C. Grasse, V. Pervak, G. Boehm, M. Amann et V. L. Kalashnikov, “High-power 200 fs Kerr-lens mode-locked Yb:YAG thin-disk oscillator,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 24, pp. 4746–4748, 2011.
- [45] M. Ganija, D. Ottaway, P. Veitch et J. Munch, “Cryogenic high power near diffraction limited Yb:YAG slab laser,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 6, pp. 6973–6978, 2013.
- [46] K. Beil, S. T. Fredrich-Thornton, F. Tellkamp, R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann et G. Huber, “Thermal and laser properties of Yb:LuAG for kW thin disk lasers.,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 20, pp. 20712–22, 2010.
- [47] R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann et G. Huber, “Crystal growth by the heat exchanger method, spectroscopic characterization and laser operation of high-purity Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 7–9, pp. 1934–1938, 2008.
- [48] B. Weichelt, K. S. Wentsch, A.Voss, M. Abdou Ahmed et T. Graf, “A 670 W Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-disk laser,” *Laser Phys. Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 110–115, 2012.
- [49] S. V Marchese, C. R. E. Baer, A. G. Engqvist, S. Hashimoto, D. J. H. C. Maas, M. Golling, T. Südmeyer et U. Keller, “Femtosecond thin disk laser oscillator with pulse energy beyond the 10-microjoule level.,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 9, pp. 6397–407, 2008.
- [50] K. Beil, C. Kränkel, G. Huber, U. Keller, S.Pekarek, C.J.Saraceno, O.H.Heckl, C.R.E.Baer, C.Schriber, M.Golling et T.Südmeyer "Self referenceable high-power frequency comb from a 7 W 142 fs Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin disk laser oscillator "in Ultrafast Optics post-deadline p. 142.
- [51] C. J. Saraceno, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, M. Golling, T. Südmeyer, K. Beil, C. Kränkel, K. Petermann, G. Huber et U. Keller, “SESAMs for high-power femtosecond modelocking: power scaling of an Yb:LuScO<sub>3</sub> thin disk laser to 23 W and 235 fs.,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 21, pp. 20288–300, 2011.
- [52] C. J. Saraceno, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, C. Schriber, M. Golling, K. Beil, C. Kränkel, T. Südmeyer, G. Huber et U. Keller, “Sub-100 femtosecond pulses from a SESAM modelocked thin disk laser,” *Appl. Phys. B*, vol. 106, no. 3, pp. 559–562, 2012.



- [53] F. Druon, M. Velázquez, P. Veber, S. Janicot, O. Viraphong, G. Buse, M. A. Ahmed, T. Graf, D. Rytz et P. Georges, “Laser demonstration with highly doped Yb: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals grown by an original flux method,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 20, pp. 4146–4149, 2013.
- [54] C. Cascales, M. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner et V. Petrov, “Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 17, p. 174114, 2006.
- [55] M.Larionov, J.Gao, S.Erhard, A.Giesen, K.Contag, V.Peters, E.Mix, L.Fornasiero, K.Petermann, G.Huber, J.Aus der Au, G.J.Spühler, R.Paschotta, U.Keller, A.A.Lagatsky, A.Abdolvand et N.V.Kuleshov, in *Advanced Solid State Lasers (OSA 2001)* p.625, 2001.
- [56] F. Brunner, T. Südmeyer, E. Innerhofer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, V. E. Kisel, V. G. Shcherbitsky, N. V Kuleshov, J. Gao, K. Contag, A. Giesen et U. Keller, “240-fs pulses with 22-W average power from a mode-locked thin-disk Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 13, pp. 1162–4, 2002.
- [57] J. Liu, Q. Dai, Y. Wan, W. Han et X. Tian, “The potential of Yb: YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystal in generating high-energy laser pulses,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 8, pp. 9365–9376, 2013.
- [58] A. Yoshida, A. Schmidt, V. Petrov, C. Fiebig, G. Erbert, J. Liu, H. Zhang, J. Wang et U. Griebner, “Diode-pumped mode-locked Yb:YCOB laser generating 35 fs pulses.,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 22, pp. 4425–7, 2011.
- [59] O. H. Heckl, C. Kränkel, C. R. E. Baer, C. J. Saraceno, T. Südmeyer, K. Petermann, G. Huber et U. Keller, “Continuous-wave and modelocked Yb:YCOB thin disk laser: first demonstration and future prospects.,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 18, pp. 19201–8, 2010.
- [60] F. Thibault, “Nouvelles structures pour lasers à impulsions brèves de forte puissance: conception et réalisation d’amplificateurs/lasers guides d’onde élaborés par épitaxie en phase liquide et démonstration de lasers femtoseconde en Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Yb et Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Yb,” Doctorat, Université Paris 11, 2006.
- [61] C. Xu, D. Tang, J. Zhang, H. Zhu, X. Xu, L. Zheng, L. Su et J. Xu, “Sub-100fs pulse generation in a diode pumped Yb:Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> laser,” *Opt. Commun.*, vol. 294, pp. 237–240, 2013.
- [62] K. S. Wentsch, B. Weichelt, L. Zheng, J. Xu, M. A. Ahmed et T. Graf, “Continuous-wave Yb-doped Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> thin-disk laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 1, pp. 37–9, 2012.
- [63] K. S. Wentsch, L. Zheng, J. Xu, M. A. Ahmed et T. Graf, “Passively mode-locked Yb<sup>3+</sup>:Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> thin-disk laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 22, pp. 4750–2, 2012.

- [64] R. Moncorgé, P. Camy, J. L. Doualan, A. Braud, J. Margerie, L. P. Ramirez, A. Jullien, F. Druon, S. Ricaud, D. N. Papadopoulos et P. Georges, “Pure and Yb<sup>3+</sup> doped fluorites (Ca, Sr, Ba)F<sub>2</sub>: A renewal for the future high intensity laser chains,” *J. Lumin.*, vol. 133, pp. 276–281, 2013.
- [65] S. Ricaud, D. N. Papadopoulos, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, P. Georges et F. Druon, “Highly efficient, high-power, broadly tunable, cryogenically cooled and diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub>,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 22, pp. 3757–9, 2010.
- [66] P. Sevillano, G. Machinet, R. Dubrasquet, P. Camy, J. Doualan, R. Moncorgé, P. Georges, F. Druon, D. Descamps et E. Cormier, “Sub-50 fs, Kerr-lens mode-locked Yb:CaF<sub>2</sub> laser oscillator delivering up to 2,7 W,” *ASSL 2013*, vol. AF3A, 2013.
- [67] S. Ricaud, P. Georges, P. Camy, J.-L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay et F. Druon, “Diode-pumped regenerative Yb:SrF<sub>2</sub> amplifier,” *Appl. Phys. B*, pp. 823–827, 2011.
- [68] D. Li, X. Xu, Y. Cheng, S. Cheng, D. Zhou, F. Wu, C. Xia, J. Xu et J. Zhang, “Crystal growth and spectroscopic properties of Yb:CaYAlO<sub>4</sub> single crystal,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 14, pp. 2117–2121, 2010.
- [69] Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. Lucas Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner et B. Viana, “47-fs diode-pumped Yb<sup>3+</sup>:CaGdAlO<sub>4</sub> laser,” *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 119–21, 2006.
- [70] A. Agnesi, A. Greborio, F. Pirzio, G. Reali et J. Aus der Au, “40 fs Yb:CALGO laser pumped by a single-mode 350-mW laser diode,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 9, p. 10077, 2012.
- [71] A. Agnesi, A. Greborio, F. Pirzio, E. Ugolotti, G. Reali, A. Guandalini et J. Aus der Au, “Diode-pumped passively mode-locked tunable Yb:CALGO solid-state laser,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 30, no. 6, pp. 1513–1516, 2013.
- [72] S. Ricaud, A. Jaffres, K. Wentsch, A. Sukanuma, B. Viana, P. Loiseau, B. Weichelt, M. Abdou-Ahmed, A. Voss, T. Graf, D. Rytz, C. Hönninger, E. Mottay, P. Georges et F. Druon, “Femtosecond Yb:CaGdAlO<sub>4</sub> thin-disk oscillator,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 19, pp. 3984–6, 2012.
- [73] W. D. Tan, D. Y. Tang, X. D. Xu, D. Z. Li, J. Zhang, C. W. Xu, Z. H. Cong et J. Xu, “Room temperature diode-pumped Yb:CaYAlO<sub>4</sub> laser with near quantum limit slope efficiency,” *Laser Phys. Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 193–196, 2011.
- [74] W. D. Tan, D. Y. Tang, X. D. Xu, D. Z. Li, J. Zhang, C. W. Xu et J. Xu, “Femtosecond and continuous-wave laser performance of a diode-pumped Yb<sup>3+</sup>:CaYAlO<sub>4</sub> laser,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 2, pp. 259–61, 2011.

- [75] C. J. Saraceno, S. Pekarek, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, C. Schriber, M. Golling, K. Beil, C. Kränkel, G. Huber, U. Keller et T. Südmeyer, “Self-referenceable frequency comb from an ultrafast thin disk laser.,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 9, pp. 9650–6, 2012.
- [76] K. Beil, B. Deppe et C. Kränkel, “Yb:CaGdAlO<sub>4</sub> thin-disk laser with 70% slope efficiency and 90 nm wavelength tuning range.,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 11, pp. 1966–8, 2013.
- [77] R. Peters, C. Kränkel, S. T. Fredrich-Thornton, K. Beil, K. Petermann, G. Huber, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, C. J. Saraceno, T. Südmeyer et U. Keller, “Thermal analysis and efficient high power continuous-wave and mode-locked thin disk laser operation of Yb-doped sesquioxides,” *Appl. Phys. B*, vol. 102, no. 3, pp. 509–514, 2011.
- [78] L. F. Johnson, J. E. Geusic et L. G. Van Uitert, “Coherent oscillations from Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ions in yttrium aluminum garnet,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, no. 5, p. 127, 1965.
- [79] Y. H. Peng, Y. X. Lim, J. Cheng, Y. Guo, Y. Y. Cheah et K. S. Lai, “Near fundamental mode 1,1 kW Yb:YAG thin-disk laser,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 10, p. 1709, 2013.
- [80] R. Peters, “Ytterbium-dotierte Sesquioxide als hocheffiziente Lasermaterialien,” Doctorat, Université de Hambourg, 2009.
- [81] R. Peters, C. Kränkel, S. T. Fredrich-Thornton, K. Beil, K. Petermann, G. Huber, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, C. J. Saraceno, T. Südmeyer et U. Keller, “Thermal analysis and efficient high power continuous-wave and mode-locked thin disk laser operation of Yb-doped sesquioxides,” *Appl. Phys. B*, vol. 102, no. 3, pp. 509–514, 2011.
- [82] C. Baer, C. Kränkel, C. Saraceno, O. Heckl, M. Golling, R. Peters, K. Petermann, T. Südmeyer, G. Huber et U. Keller, “Femtosecond thin-disk laser with 141 W of average power,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 13, pp. 2302–2304, 2010.
- [83] M. Tokurakawa, a Shirakawa, K. Ueda, R. Peters, S. T. Fredrich-Thornton, K. Petermann et G. Huber, “Ultrashort pulse generation from diode pumped mode-locked Yb<sup>3+</sup>:sesquioxide single crystal lasers.,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 4, pp. 2904–9, 2011.
- [84] P. Klopp, V. Petrov, U. Griebner, K. Petermann, V. Peters et G. Erbert, “Highly efficient mode-locked Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 4, pp. 391–3, 2004.
- [85] A. A. Lagatsky, N. V Kuleshov et V. P. Mikhailov, “Diode-pumped CW lasing of Yb: KYW and Yb: KGW,” *Opt. Commun.*, vol. 165, no. 1, pp. 71–75, 1999.
- [86] P. A. Loiko, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, G. E. Rachkovskaya et A. A. Pavlyuk, “Thermo-optic dispersion formulas for monoclinic double tungstates KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> where RE=Gd, Y, Lu, Yb,” *Opt. Mater.*, vol. 33, no. 11, pp. 1688–1694, 2011.

- [87] P. A. Loiko, V. E. Kisel, N. V. Kondratuk, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov et A. A. Pavlyuk, “14W high-efficiency diode-pumped cw Yb:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser with low thermo-optic aberrations,” *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 3, pp. 582–585, 2013.
- [88] P. A. Loiko, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov et A. A. Pavlyuk, “Thermo-optical properties of pure and Yb-doped monoclinic KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals,” *Appl. Phys. B*, vol. 106, no. 3, pp. 663–668, 2011.
- [89] H. Zhao, J. Wang, Z. Ling, J. Li, H. Zhang, J. Zhang et H. Xia, “Growth and spectroscopic investigation of Yb/Nd co-doped KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser crystals,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 42, no. 7, pp. 657–662, 2007.
- [90] S. Rivier, X. Mateos, O. Silvestre, V. Petrov, U. Griebner, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, S. Vernay et D. Rytz, “Thin-disk Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser with single-pass pumping,” *Opt. Lett.*, vol. 33, no. 7, pp. 735–7, 2008.
- [91] A. Aron, “Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d’oxoborates non linéaires dopés par les ions Yb et/ou Er,” Doctorat, Université Paris 6, 2002.
- [92] O. H. Heckl, C. Kränkel, C. R. E. Baer, C. J. Saraceno, T. Südmeyer, K. Petermann, G. Huber et U. Keller, “Continuous-wave and modelocked Yb:YCOB thin disk laser: first demonstration and future prospects,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 18, pp. 19201–8, 2010.
- [93] P. H. Haumesser, “Elaboration par croissance Czochralski, caractérisations spectroscopiques et propriétés laser de monocristaux dopés ytterbium,” Doctorat, Université Paris 6, 2000.
- [94] M. Jacquemet, C. Jacquemet, N. Janel, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, J. Petit, B. Viana, D. Vivien et B. Ferrand, “Efficient laser action of Yb:LSO and Yb:YSO oxyorthosilicates crystals under high-power diode-pumping,” *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 2, pp. 171–176, 2004.
- [95] F. Thibault, D. Pelenc, F. Druon, Y. Zaouter, M. Jacquemet et P. Georges, “Efficient diode-pumped Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Yb<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> high-power femtosecond laser operation,” *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 10, pp. 1555–7, 2006.
- [96] L. Zheng, J. Xu, G. Zhao, L. Su, F. Wu et X. Liang, “Bulk crystal growth and efficient diode-pumped laser performance of Yb<sup>3+</sup>:Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>,” *Appl. Phys. B*, vol. 91, no. 3–4, pp. 443–445, 2008.
- [97] F. Druon, F. Balembois et P. Georges, “Ultrashort pulsed and highly efficient diode pumped Yb:SYS modelocked oscillators,” *Appl. Phys. B*, vol. 79, no. 5, pp. 555–558, 2004.

- [98] P. Camy, J. L. Doualan, A. Benayad, M. von Edlinger, V. Ménard et R. Moncorgé, “Comparative spectroscopic and laser properties of Yb<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> single crystals,” *Appl. Phys. B*, vol. 89, no. 4, pp. 539–542, 2007.
- [99] D. Klimm, M. Rabe, R. Bertram, R. Uecker et L. Parthier, “Phase diagram analysis and crystal growth of solid solutions,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 1, pp. 152–155, 2008.
- [100] S. Ricaud, D. N. Papadopoulos, A. Pellegrina, F. Balembois, P. Georges, A. Courjaud, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé et F. Druon, “High-power diode-pumped cryogenically cooled Yb:CaF<sub>2</sub> laser with extremely low quantum defect.,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 9, pp. 1602–4, 2011.
- [101] F. Druon, S. Ricaud, D. N. Papadopoulos, A. Pellegrina, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay et P. Georges, “On Yb:CaF<sub>2</sub> and Yb:SrF<sub>2</sub>: review of spectroscopic and thermal properties and their impact on femtosecond and high power laser performance” *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 3, p. 489, 2011.
- [102] J. Boudeile, J. Didierjean, P. Camy, J. L. Doualan, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, F. Druon, F. Balembois et P. Georges, “Thermal behaviour of ytterbium-doped fluorite crystals under high power pumping.,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 14, pp. 10098–109, 2008.
- [103] F. Druon, D. N. Papadopoulos, J. Boudeile, M. Hanna, P. Georges, A. Benayad, P. Camy, J. L. Doualan, V. Ménard et R. Moncorgé, “Mode-locked operation of a diode-pumped femtosecond Yb:SrF<sub>2</sub> laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 15, pp. 2354–6, 2009.
- [104] D. Li, X. Xu, H. Zhu, X. Chen, W. De Tan, J. Zhang, D. Tang, J. Ma, F. Wu, C. Xia et J. Xu, “Characterization of laser crystal Yb:CaYAlO<sub>4</sub>,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 28, no. 7, pp. 1650–1654, 2011.
- [105] M. Berkowski, “SrLaGaO<sub>4</sub>-SrLaO<sub>4</sub> solid solutions: new promising substrate materials for HTSc,” *J. Alloys Compd.*, vol. 251, pp. 1–6, 1997.
- [106] R. Uecker, P. Reiche, S. Ganschow, P.-M. Wilde, D.-C. Uecker, H. Worzala et D. Schultze, “Growth conditions and composition of SrPrGaO<sub>4</sub> single crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 174, no. 1–4, pp. 320–323, 1997.
- [107] A. Pajaczkowska et A. Gloubokov, “Synthesis , growth and characterization of tetragonal ABCO<sub>4</sub> crystals,” *Science 80*, vol. 36, pp. 123–162, 1998.
- [108] Référence 04-009-7954 ICDD.
- [109] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, “Effective ionic radii in oxides and fluorides,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 925–946, 1969.

- [110] A. Putnis, "The Mechanism of Exsolution of Hematite From Iron-Bearing Rutile," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 3, pp. 183–197, 1978.
- [111] L. Pidol, O. Guillot-Noël, M. Jourdier, A. Kahn-Harari, B. Ferrand, P. Dorenbos et D. Gourier, "Scintillation quenching by Ir<sup>3+</sup> impurity in cerium doped lutetium pyrosilicate crystals," *J. physics. Condens. matter*, vol. 15, pp. 7815–7821, 2003.
- [112] A. A. Chernov and D. E. Temkin, *Capture of inclusions in Crystal Growth*, North-Holl. 1977.
- [113] F. Yang, S. K. Pan, D. Z. Ding et G. H. Ren, "Problems in the growth of Ce<sup>3+</sup> -doped Li<sub>6</sub>Gd(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystals by Czochralski method," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 44, no. 2, pp. 141–145, 2009.
- [114] Y. Cui, U. N. Roy, L. Bai, A. Burger, S. R. Qiu et K. Schaffers, "Characterization of bubble core and cloudiness in Yb:Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F crystals using micro-Raman spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 1, p. 013505, 2007.
- [115] C. D. Brandle, D. C. Miller et J. W. Nielsen, "Elimination of defects in Czochralski grown rare-earth gallium garnets," *J. Cryst. Growth*, vol. 12, pp. 195–200, 1972.
- [116] M. Boudeulle, "Disproportionation in Mineral Solid Solutions: Symmetry Constraints on Precipitate Orientation and Morphology. Implications for the Study of Oriented Intergrowths," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, pp. 567–573, 1994.
- [117] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, A. Klos et C. F. Woensdregt, "Czochralski growth of SrLaAlO<sub>4</sub> and SrLaGaO<sub>4</sub> single crystals and its implications for the crystal morphology," *J. Cryst. Growth*, vol. 171, pp. 387–391, 1997.
- [118] A. Dabkowski, H. A. Dabkowska et J. E. Greedan, "SrLaGaO<sub>4</sub>: Crystal growth and basic properties," *Mater. Res.*, vol. 132, pp. 205–208, 1993.
- [119] R. A. Oswald, J. B. Parise et P. Byszewski, "Dielectric Constants and Crystal Structures of CaYAlO<sub>4</sub> and SrLaAlO<sub>4</sub> and Deviations from the Oxide Additivity CaNdAlO<sub>4</sub> Rule," *J. Solid State Chem.*, pp. 90–98, 1992.
- [120] W. Wang, X. Yan, X. Wu, Z. Zhang, B. Hu et J. Zhou, "Study of single-crystal growth of Tm<sup>3+</sup>:CaYAlO<sub>4</sub> by the floating-zone method," *J. Cryst. Growth*, vol. 219, pp. 56–60, 2000.
- [121] Y. Smirnov, I. Zvereva et J. Choisnet, "X-Ray Diffraction Study of the Decomposition Process Occurring in Single Crystals of the K<sup>2</sup>NiF<sub>4</sub>-Type Aluminate LaCaAlO<sub>4</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 134, pp. 132–137, 1997.

- [122] I. Zvereva et J. Choisnet, “Demixion of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type aluminate  $\text{LaCaAlO}_4$ : precursor role of the local ordering of lanthanum and calcium,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 60, pp. 63–69, 1999.
- [123] Y. Xiao, X. M. Chen et X. Q. Liu, “Stability and microwave dielectric characteristics of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{LaAlO}_4$  ceramics,” *J. Electroceramics*, vol. 21, no. 1–4, pp. 154–159, 2007.
- [124] Y. Xiao, X. M. Chen et X. Q. Liu, “Microstructures and Microwave Dielectric Characteristics of  $\text{CaRAlO}_4$  ( $\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) Ceramics with Tetragonal  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  Structure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 11, pp. 2143–2146, 2004.
- [125] H. J. Beilyhardt, “Some Investigations on the Description of Optical Absorption of Hole Centres in Oxide Crystals,” *Phys. Status Solidi*, vol. 100, pp. 117–127, 1980.
- [126] D. P. Sugak, A. Matkovskii, D. Savitskii et A. Durygin, “Growth and Induced Color Centers in  $\text{YAlO}_3$ -Nd Single Crystals,” *Phys. Status Solidi*, vol. 184, no. 1, pp. 239–250, 2001.
- [127] S. Ubizskii, D. Savytskii, A. Matkovskii, A. Gloubokov et A. Pajaczkowska, “Optical Absorption Study of Colour Centres in  $\text{SrLaAlO}_4$  Single Crystals,” *Phys. Status Solidi*, vol. 197, pp. 241–250, 1996.
- [128] A. Novosselov, A. Klos, E. Talik et A. Pajaczkowska, “Investigation of coloration of  $\text{SrLaGaO}_4$  single crystals by X-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 128, pp. 129–133, 2003.
- [129] J. Chen, G. Zhao, Q. Dong et Y. Ding, “Light-induced coloration and transformation process in  $\text{YAlO}_3$  crystal,” *J. Alloys Compd.*, vol. 506, no. 2, pp. 500–503, 2010.
- [130] V. Antonov, P. Arsenev, I. Linda et V. Farshtesjdiker, “Studies of some point defects in  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{GdAlO}_3$  single crystals,” *Phys. Status Solidi*, vol. 15, pp. 63–68, 1973.
- [131] O. F. Schirmer, K. W. Blazey, W. Berlinger et R. Diehl, “ESR and optical absorption of bound small polarons in  $\text{YAlO}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, no. 11, 1975.
- [132] O. F. Schirmer, “ $\text{O}^-$  bound small polarons in oxide materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 43, pp. R667–R704, 2006.
- [133] A. Vedda, M. Fasoli, M. Nikl, V. Laguta, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Yoshikawa et M. Zhuravleva, “Trap-center recombination processes by rare earth activators in  $\text{YAlO}_3$  single crystal host,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 4, p. 045113, 2009.
- [134] V. Laguta, M. Nikl, A. Vedda, E. Mihokova, J. Rosa et K. Blazek, “Hole and electron traps in the  $\text{YAlO}_3$  single crystal scintillator,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 4, p. 045114, 2009.

- [135] J. Chen, G. Zhao, D. Cao, Q. Dong, Y. Ding et S. Zhou, “Computer simulation of intrinsic defects in YAlO<sub>3</sub> single crystal,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 20, pp. 3405–3409, 2009.
- [136] D. Singh, “Antisite defects and traps in perovskite YAlO<sub>3</sub> and LuAlO<sub>3</sub>: Density functional calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 21, p. 214115, 2007.
- [137] M. Kuklja, “Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study,” *J. physics. Condens. matter*, vol. 12, pp. 2953–2967, 2000.
- [138] L. D. Landau, “Über die bewegung der elektronen im Kristallgitter,” *Phys Z Sowjetunion*, vol. 3, pp. 664–665, 1933.
- [139] D. Emin, *Polarons*, McGraw Hil., vol. 14. 2007, p. 125.
- [140] C. Merschjann, “Optically generated small polarons: Time-resolved pump-multiprobe experiments in lithium niobate vs . random-walk charge-transport simulations in oxide crystals,” Doctorat, Université Osnabrück, 2007.
- [141] O. F. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann et B. Schoke, “Electron small polarons and bipolarons in LiNbO<sub>3</sub>,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 12, p. 123201, 2009.
- [142] W. Gebhardt et H. Kühnert, “Temperature dependance of F<sup>-</sup> centre absorption and emission,” *Phys. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 15–16, 1994.
- [143] B. Pecquenard et J.C. Badot, “Electronic transport properties in a and e phases of Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bronzes: radio and microwave frequency dielectric studies,” *phys stat sol a*, vol. 159, p. 469, 1997.
- [144] J. C. Badot, V. Bianchi, N. Baffier et N. Belhadj-Tahar, “Dielectric and conductivity spectroscopy of Li<sub>1-x</sub> Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> in the range of 10 – 10<sup>10</sup> Hz: polaron,” *J.Phys Condens. Matter*, vol. 146917, p. 6917, 2002.
- [145] O. F. Schirmer, “Holes bound as small polarons to acceptor defects in oxide materials: why are their thermal ionization energies so high?,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 33, p. 334218, 2011.
- [146] Z. Zhu, H. Zeng, J. Li, Z. You, Y. Wang, Z. Huang et C. Tu, “Growth, structure and spectral properties of a novel crystal CaErAlO<sub>4</sub> for 2,7 μm lasers,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 21, p. 7423, 2012.
- [147] J. C. Badot et O. Dubrunfaut, “Evidence for transition from polaron to bipolaron conduction in electroactive Li<sub>x</sub>Cr<sub>0,11</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5,16</sub> powders: A dynamic study from 10 to 10<sup>10</sup>Hz,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 12, pp. 3208–3215, 2011.



- [148] M. Schrader, D. Mienert, T.-S. Oh, H.-I. Yoo et K. D. Becker, “An optical, EPR and electrical conductivity study of blue barium titanate, BaTiO<sub>3-δ</sub>,” *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 768–775, 2008.
- [149] J. C. Badot, “Relaxations diélectriques (1 kHz-10 GHz) dans les conducteurs protoniques et les matériaux hydratés,” Doctorat, Université Paris 6, 1988.
- [150] J. C. Badot, “Origine de l’absorption diélectrique dans les céramiques,” *Ann.Chim.Fr.*, vol. 21, pp. 89–101, 1996.
- [151] C. Sanchez, “Etude de la mobilité électronique dans les composés à valence mixte de configuration d<sup>1</sup>-d<sup>0</sup>,” Doctorat, Université Paris 6, 1981.
- [152] T. Holstein, “Studies of polaron motion. Part II. The small polaron,” *Ann. Phys.*, vol. 8, no. 3, pp. 343–389, 1959.
- [153] J. Krupka, K. Derzakowski, M. Tobar, J. Hartnett et R. G. Geyer, “Complex permittivity of some ultralow loss dielectric crystals at cryogenic temperatures,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 387–392, 1999.
- [154] J. Konopka, I. Wolff et S. J. Lewandowski, “Dielectric properties of CaNdAlO<sub>4</sub> at microwave frequencies,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 1, p. 218, 1992.
- [155] V.Gurevich et B.Tagantsev, “Intrinsic dielectric loss in crystals,” *Adv. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 719–767, 1991.
- [156] A. Shluger et A. Stoneham, “Small polarons in real crystals: concepts and problems,” *J. physics. Condens. matter*, vol. 5, pp. 3049–3086, 1993.
- [157] D. McCumber, “Theory of phonon-terminated optical masers,” *Phys. Rev.*, vol. 134, no. 2A, pp. 299–306, 1964.
- [158] J. Morikawa et T. Hashimoto, “Analysis of High-Order Harmonics of Temperature Wave for Fourier Transform Thermal Analysis,” *Jpn J app Phys*, vol. 37, no. 12, pp. 1484–1487, 1998.



## Partie 2: Monocristaux dopés $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ pour lasers à sécurité oculaire

# 1. Problématiques des lasers à 1,55 $\mu\text{m}$

## 1.1. Intérêt de la longueur d'onde à 1,55 $\mu\text{m}$

La gamme de longueur d'onde laser autour de 1,55  $\mu\text{m}$  est particulièrement intéressante car elle correspond non seulement à la zone dite de sécurité oculaire (Figure 52) mais aussi à un minimum d'absorption dans les fibres optiques (Figure 53) et à une zone de transparence de l'atmosphère (Figure 52b). Par conséquent, de nombreuses applications requièrent des lasers émettant dans la zone 1,5-1,6  $\mu\text{m}$  [1], [2], [3]: lasers pour la sécurité oculaire, télécommunications optiques, télémétrie, détection de polluants dans l'atmosphère. Ainsi, pour les lasers à sécurité oculaire, dans la gamme de longueurs d'onde [1,5-1,6  $\mu\text{m}$ ], la cornée absorbe fortement les rayonnements et protège la rétine environ 100 fois mieux qu'à des longueurs d'onde lasers plus classiques autour de 1 $\mu\text{m}$  par exemple (Figure 52).

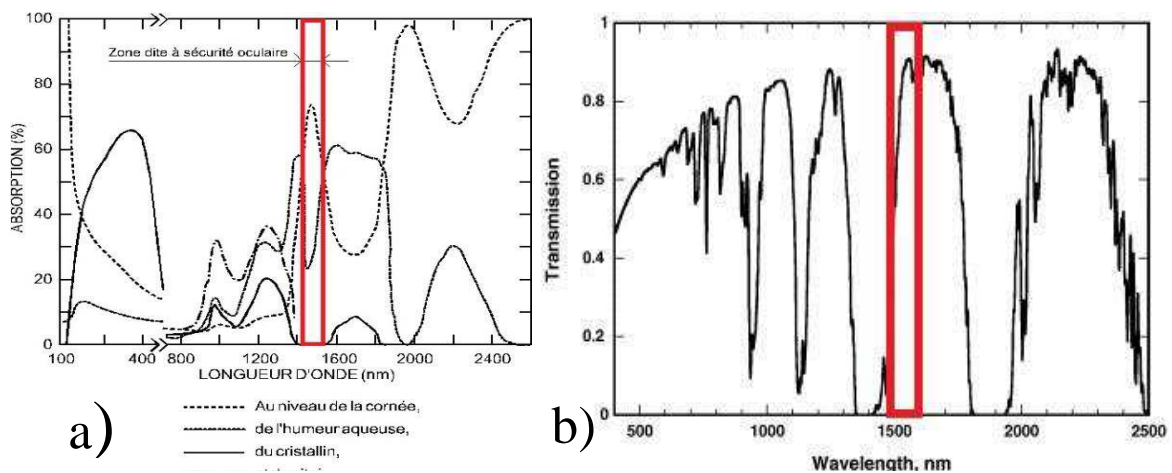


Figure 52 : a) Spectres d'absorption des différents composants de l'œil b) Spectre de transmission de l'atmosphère terrestre (la gamme 1,5-1,6  $\mu\text{m}$  est représentée par un rectangle rouge)

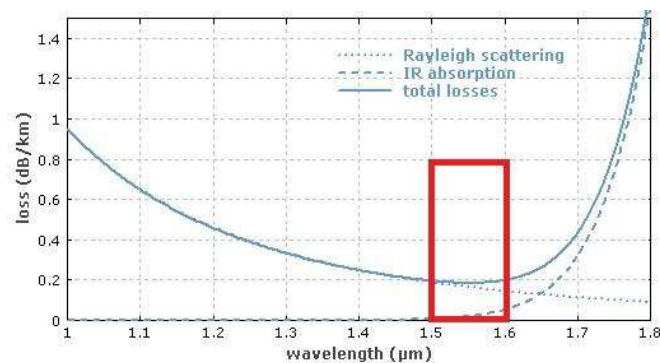


Figure 53 : Spectre d'absorption dans une fibre de silice. La gamme 1,5-1,6  $\mu\text{m}$  est représentée par un rectangle rouge.

Les télécommunications optiques sont un domaine en plein essor depuis quelques années (avec notamment le prix Nobel de Physique en 2009 attribué à Charles K. Kao pour ses travaux sur les fibres optiques). Elles remplacent les moyens de télécommunications classiques (électriques et électroniques) avec un débit atteignant le  $\text{tBit.s}^{-1}$  (correspondant à l'information contenue dans 10 encyclopédies de 30000 pages). Les liaisons optiques sont composées d'un laser, d'une fibre optique et d'un détecteur. Les modulations effectuées au niveau du laser sont transmises par la fibre optique et la présence ou l'absence de lumière au niveau du détecteur traduit la valeur 1 ou 0 du bit codant l'information. Cependant, lors de la propagation de la lumière dans la fibre, il y a des pertes induites par la fibre en silice. Le minimum d'absorption (correspondant à une atténuation de l'ordre de  $0,2 \text{ dB.km}^{-1}$ ) est obtenu pour une longueur d'onde laser autour de  $1,5 \mu\text{m}$  (Figure 53). Néanmoins, même à cette longueur d'onde, au bout de 15 km, la moitié de la luminosité est perdue [4].

Une autre application des lasers émettant à  $1,55 \mu\text{m}$  est la détection et la télémétrie par la lumière. Le LiDAR (acronyme pour Light Detection And Ranging) est l'équivalent du RADAR dans le domaine optique. Son principe consiste à envoyer un signal lumineux sur une cible (nuage, atmosphère..) et à analyser les propriétés du rayonnement collecté en retour. En particulier, le LiDAR Doppler est basé sur l'effet Doppler qui décale la fréquence d'un rayonnement réfléchi par un objet en mouvement. Dans ce cas, on utilise un laser émettant à  $1,5 \mu\text{m}$  des pulses de durée de 200 ns sur des objets de type aérosols, vents, nuages [4]... De nombreux domaines utilisent cette technologie [5]: par exemple, les cartographies de champs de vents et la détection de brouillards ou de tourbillons sont utilisés pour le trafic aérien (Figure 54). Dans le domaine de l'énergie éolienne, les cartographies de vents sont aussi utilisées pour la prospection de nouveaux sites. Enfin, le LiDAR Doppler permet de réaliser des cartographies de zones urbaines et industrielles pour la détection de polluants ou de risques chimiques.

Des applications en recherche plus fondamentales peuvent également être envisagées : par exemple, la transition  $D^2 \text{ } ^2\text{S}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$  du  $^{87}\text{Rb}$  peut être excitée par un laser à fibre émettant à 1560 nm suivi d'une génération de seconde harmonique à 780 nm [6] [7]. Cela permet d'étudier les pièges magnéto-optiques d'atomes de Rb par exemple, dans le domaine des atomes froids et des horloges atomiques.

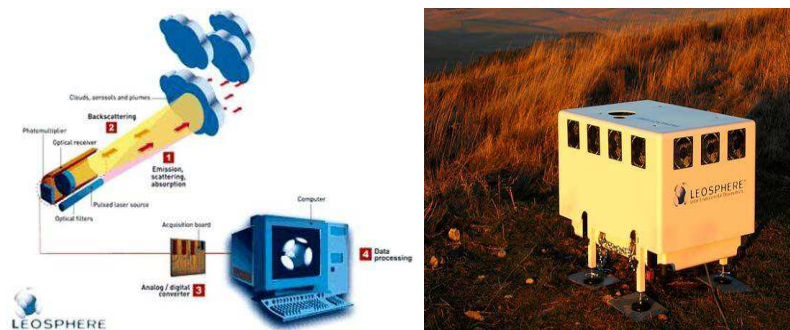


Figure 54 : Principe du LiDAR Doppler et exemple de LiDAR commercial Leosphere [5].

## 1.2. Etat de l'art

Les deux principaux axes de recherche développés depuis les années 60 [8] pour obtenir une émission laser à 1,55  $\mu\text{m}$  sont d'une part, l'obtention directe d'un effet laser dans des matrices solides laser dopées Er<sup>3+</sup> (basée sur l'émission stimulée de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup>) et d'autre part, le décalage des transitions laser  ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{11/2}$  (émettant autour de 1  $\mu\text{m}$ ) et  ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{13/2}$  (émettant autour de 1,3  $\mu\text{m}$ ) dans des matrices solides dopées Nd<sup>3+</sup> soit par décalage Raman soit par l'utilisation des OPO (oscillateur paramétrique optique).

Les lasers solides dopés Nd<sup>3+</sup> (en particulier la matrice Nd<sup>3+</sup> : YAG émettant à 1,06  $\mu\text{m}$ ) sont probablement les plus populaires et les plus étudiés des lasers solides depuis les années 1960. Les principaux avantages de l'ion Nd<sup>3+</sup> sont un schéma laser à 4-niveaux ainsi que de fortes valeurs de sections efficaces d'émission (Tableau 24).

**Tableau 24 : Comparaison des sections efficaces d'absorption et d'émission des ions Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> dans la matrice YAG.**

Matériau	YAG:Nd <sup>3+</sup>	YAG:Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	
		Yb <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>
$\sigma_{\text{abs. max}} (10^{-20} \text{ cm}^2) / \lambda_{\text{pompe}} (\text{nm})$	6,7/808	0,7/941	1,5/1470
$\sigma_{\text{em. max}} (10^{-20} \text{ cm}^2) / \lambda_{\text{laser}} (\text{nm})$	28/1064	2,1/1030	1,5/1535

Ce type de laser est particulièrement adapté à la génération d'impulsions de forte énergie (durée d'impulsion typique de l'ordre de quelques ns) en régime Q-Switch. Ces lasers permettent de générer efficacement des longueurs d'onde laser à 1,5  $\mu\text{m}$  lorsqu'ils sont couplés à des oscillateurs paramétriques optiques (OPO), (jusqu'à 30W de puissance laser à 1535 nm [8]).

Les lasers solides Raman sont constitués d'un cristal dopé Nd<sup>3+</sup> et combinent l'effet laser (à 1  $\mu\text{m}$  ou 1,3  $\mu\text{m}$ ) et le décalage à 1,5  $\mu\text{m}$  par effet Raman à l'intérieur de la même matrice cristalline [9] (Figure 55). Parmi les matrices les plus connues, on peut citer : KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, PbWO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, GdVO<sub>4</sub>...Cependant il s'agit d'un phénomène de second ordre et par conséquent les puissances laser et les efficacités optique/optique sont moindres (autour de 1,8% pour SrWO<sub>4</sub>: Nd<sup>3+</sup> [10]).

Les principaux désavantages de ces systèmes sont la multiplication des composants qui rend l'architecture laser complexe (dans le cas de l'utilisation d'un OPO) et une efficacité quantique limitée à 52% (de 808 nm à 1550 nm). Enfin, le faible temps de vie du niveau émetteur  ${}^4\text{F}_{3/2}$  de l'ion Nd<sup>3+</sup> (typiquement de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{s}$ ) et donc sa faible capacité à stocker de l'énergie est problématique, notamment d'un point de vue des coûts énergétiques.

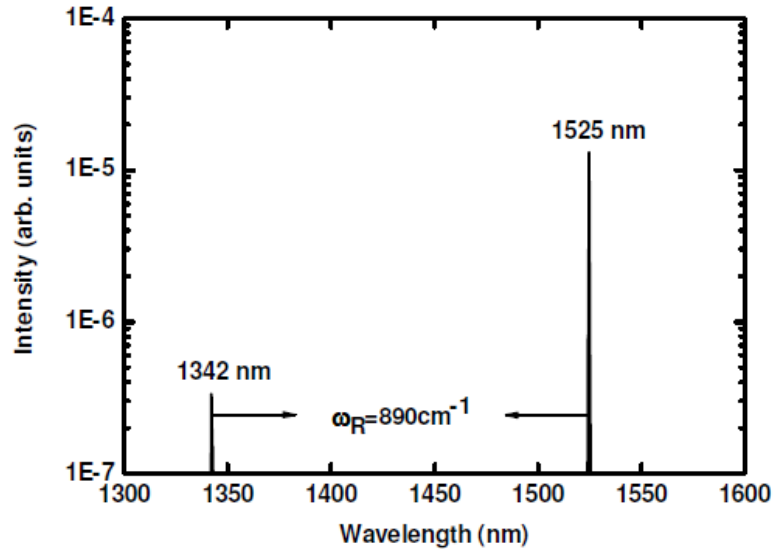


Figure 55 : Génération d'un faisceau laser à 1525 nm à partir d'un faisceau laser à 1342 nm par décalage Raman dans un cristal de  $\text{YVO}_4 : \text{Nd}^{3+}$  [11].

Les lasers solides dopés  $\text{Er}^{3+}$  présentent l'avantage d'émettre directement à la longueur d'onde voulue vers  $1,55 \mu\text{m}$  et donc de simplifier l'architecture de la cavité laser. Du fait de la faible section efficace d'absorption de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à 980 nm (environ  $0,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), il existe deux stratégies possibles : soit un pompage direct autour de 1500 nm, soit un co-dopage Er, Yb (les sections efficaces d'absorption de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  sont 2 à 3 fois plus importantes à 980 nm que celles de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ ) combiné à un pompage à 980 nm (Tableau 25).

Dans le cas d'un pompage direct à 1500 nm, l'ion  $\text{Er}^{3+}$  est excité dans son premier niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  et la transition laser repose sur la transition électronique  $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2}$  (premier niveau excité)- ${}^4\text{I}_{15/2}$  (niveau fondamental) (Figure 56). Le système laser est donc un laser quasi-3-niveaux. La concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  est généralement faible (typiquement inférieure à  $1 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  soit environ 0,5% d'ions  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice) pour limiter les phénomènes parasites comme la réabsorption, l'Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE), l'Absorption dans l'État Excité (AEE), phénomènes de relaxation croisée...

L'APTE est un phénomène de transfert d'énergie entre 2 ions  $\text{Er}^{3+}$  se trouvant déjà dans l'état excité  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (Figure 56): l'un se désexcite en transférant son énergie à l'autre qui se retrouve alors dans des états excités d'énergie supérieure ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ...). Il y a ensuite désexcitation radiative avec émission spontanée de photons autour de 530 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ ), 660 nm ( ${}^4\text{F}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ ) et 800 nm ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ ).

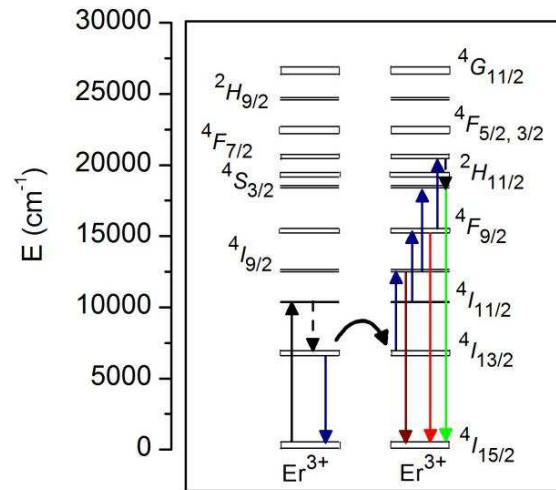


Figure 56 : Phénomène d'APTE entre deux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

L'AEE (ou Absorption dans l'Etat Excité) consiste en l'absorption successive de deux photons d'énergie de pompe (autour de 980 nm) par des ions  $\text{Er}^{3+}$  pour atteindre le niveau  $^4\text{F}_{7/2}$  et conduit de la même manière à l'émission radiative de photons vers 530 nm ( $^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ ) et 660 nm ( $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ ) (Figure 57). Pour limiter ces phénomènes, il est nécessaire que le temps de vie expérimental du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  soit le plus court possible.

Le principal avantage du pompage direct réside dans une efficacité quantique élevée ( $> 90\%$ ). Les taux de dopage sont aussi relativement faibles, ce qui permet de conserver des valeurs de conductivité thermique proches de celles des matrices non dopées. En ce qui concerne les inconvénients de ce pompage direct, citons la faible section efficace d'absorption de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers 1500 nm qui requiert des épaisseurs importantes des échantillons pour une absorption maximale (de l'ordre du cm) (Tableau 25). De plus, sa structure quasi-3-niveaux est sujette au phénomène de saturation de l'absorption : afin de réaliser l'inversion de population nécessaire à l'effet laser, on dépeuple le niveau fondamental pour saturer le niveau laser, ce qui a pour effet de faire chuter l'absorption.

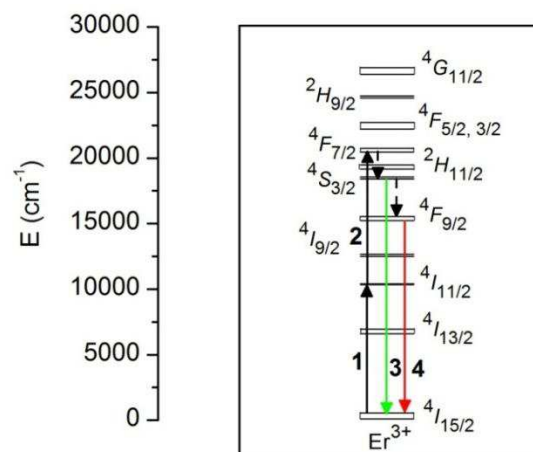


Figure 57 : Phénomène d'Absorption dans l'Etat Excité de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (AEE).



Les premières démonstrations d'effet laser en pompage direct ont été réalisées au début des années 1990 dans un monocristal de YAG : 1% Er refroidi à 77K et pompé à 1470 nm par un laser à centre  $\text{F}^+$  [12]. Cependant, des efficacités laser intéressantes et des systèmes plus simples ont été obtenus seulement récemment [13], notamment grâce au développement de nouvelles technologies de pompage sous forme de fibre et de diode laser émettant autour de 1500 nm. Différentes sources de pompage sont en effet utilisées : fibres dopées  $\text{Er}^{3+}$  et diodes laser InP émettant respectivement à 1470 nm et 1530 nm permettant l'obtention d'effets laser en régimes continu (CW), quasi-continu (QCW) et Q-Switch. Ainsi, en régime QCW, un barreau de YAG : 0,5%  $\text{Er}^{3+}$  (6 mm de long, 1.5 mm de diamètre) pompé par diode a permis d'obtenir 34 W de puissance crête à 1645 nm avec une pente d'efficacité de 47% et une efficacité optique-optique de 24% [14]. En régime Q-Switch sous pompage par diode (rapport cyclique de 5%), un barreau de YAG : 0,5%  $\text{Er}^{3+}$  (6 mm de long, 2 mm de diamètre) a généré des pulses laser d'énergie 29 mJ et de largeur à mi-hauteur de 60 ns avec une pente d'efficacité 15% [14].

Dans le cas d'un codopage  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , le système est excité soit par une lampe flash, soit par une diode laser InGaAs émettant entre 940 et 980 nm. L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est alors excité dans le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$ . Il y a ensuite transfert d'énergie du niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  au niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  suivi d'une désexcitation non-radiative du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  au niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (Figure 58). En plus des pertes dues à la structure énergétique de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (APTE, AEE), il peut y avoir des phénomènes de transfert d'énergie en retour de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (dépendant des positions respectives des niveaux d'énergie des dopants, de leurs concentrations...).

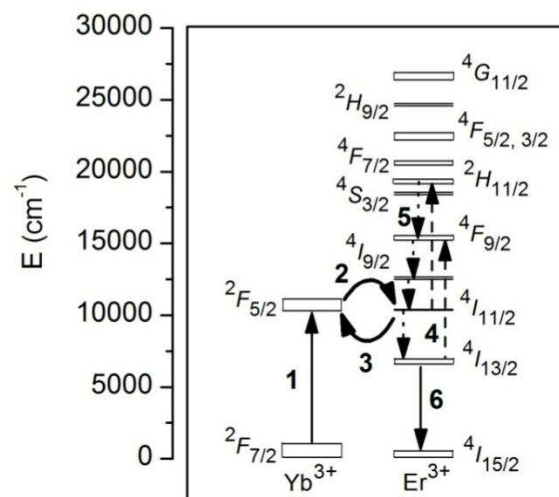


Figure 58 : Principe d'un laser solide co-dopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  (1 : absorption de la pompe à 980 nm, 2 : transfert d'énergie de  $\text{Yb}^{3+}$  à  $\text{Er}^{3+}$ , 3 : transfert en retour de  $\text{Er}^{3+}$  à  $\text{Yb}^{3+}$ , 4 : AEE, 5 : relaxation multi-phonons, 6 : émission laser à 1,5  $\mu\text{m}$ )

**Tableau 25 : Propriétés des différents systèmes de pompage possibles pour les lasers solides Er<sup>3+</sup>.**

Système	Type de pompage	Avantages	Inconvénients	Meilleures performances laser
Er <sup>3+</sup> non sensibilisé Pompage non résonant vers 1 μm	-Lampes Flash (Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> ) -Laser Kr <sup>+</sup> (Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	-Propriétés thermo-mécaniques proches de la matrice non dopée	-Absorption faible de la puissance de pompe (sections efficaces d'absorption de Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> et <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> faibles) -Efficacité quantique limitée 60%	100 mW en régime CW (YAG : Er <sup>3+</sup> et YVO <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> )  [15]
Er <sup>3+</sup> non sensibilisé Pompage résonant vers 1,5 μm	-Diodes laser InP 1470-1532 nm -Fibres dopées Er <sup>3+</sup>	-Efficacité quantique >90% -Propriétés thermo-mécaniques proches de la matrice non dopée (faible taux de dopage)	-Bleaching -Epaisseur des échantillons importante (section efficace d'absorption de Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> faible) -Efficacité faible et encombrement des diodes laser de pompe émettant à 1,5 μm (35%)	60 W en régime CW (YAG : Er <sup>3+</sup> )  [16]
Er <sup>3+</sup> sensibilisé par codopage Er <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>  Pompage non résonant vers 1 μm	-Lampes Flash  -Diodes laser InGaAs 940-980 nm	-Absorption optimale de la puissance de pompe -Compacité, faible coût -Bonne efficacité des diodes de pompe émettant à 1 μm (55%)	-Transfert d'énergie retour Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> possible -Diminution des valeurs de conductivité thermique (taux de dopage élevé) -Efficacité quantique limitée 60%	-350 mW en régime CW (verre silico-borophosphate) -1 W en régime CW (YAB : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> )  [17] [18]

Le système codopé Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> présente le désavantage d'une efficacité quantique limitée à 63% (de 980 nm à 1550 nm). Cependant, le long temps de stockage sur le niveau Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (de 0,3 ms pour le YAB [18] à 8 ms pour le verre phosphate [19]) est favorable au fonctionnement en régime Q-Switch. Le taux de dopage relativement élevé en ions Yb<sup>3+</sup> permet également d'obtenir une absorption de pompe maximale (au détriment cependant des valeurs de conductivité thermique).

Dans certains cas, l'ajout d'un troisième dopant (Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> ou Eu<sup>3+</sup>) permet de modifier les temps de vie des niveaux <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> par des phénomènes de relaxation croisée (éventuellement assistés par des phonons). La thèse de B.Simondi-Tesseire a montré en particulier l'effet bénéfique d'un codopage au Ce<sup>3+</sup> dans la matrice CAS pour réduire le temps de vie de Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et peupler plus efficacement le niveau laser Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>. En effet, l'écart énergétique entre les deux niveaux de l'ion Ce<sup>3+</sup> (2000 cm<sup>-1</sup>) dans cette matrice est proche de la moitié de l'écart énergétique entre les niveaux <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de Er<sup>3+</sup> (3600 cm<sup>-1</sup>). Il est donc possible de favoriser la relaxation du niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> vers le <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> grâce à un processus de relaxation

croisée impliquant deux ions  $\text{Ce}^{3+}$  ainsi que des phonons. Cependant, l'efficacité de ce processus dépend des écarts énergétiques respectifs entre ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  et est donc dépendant de la matrice hôte. Par exemple, ce processus est peu efficace dans la matrice YAG, soit à cause de recouvrements énergétiques trop faibles entre ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , soit à cause de fréquences de phonons plus faibles de la matrice YAG (dans le cas d'un phénomène assisté par des phonons), soit à cause d'une insertion faible des ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans cette matrice.

Actuellement, les matériaux les plus utilisés sont les verres de phosphate. Ils présentent à ce jour le transfert d'énergie Yb-Er le plus efficace et les temps de vie  ${}^4\text{I}_{11/2}$  les plus courts (limitant ainsi les phénomènes parasites : APTE, AEE, relaxation croisée...). Cependant, leurs propriétés thermomécaniques sont mauvaises avec une conductivité thermique de  $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La première description d'un fonctionnement laser dans un verre dopé Er-Yb date de 1965 [8]. Depuis, ce type de verres phosphate a fait l'objet de nombreuses publications. Parmi celles-ci, le résultat le plus remarquable en régime continu est l'obtention de plus de 350 mW de puissance de sortie dans un verre de silico-boro-phosphate pompé par diode [17] (Tableau 25). D'autres travaux plus récents mentionnent dans un verre phosphate l'obtention de 360 mJ d'énergie en régime continu [20] et de pulses Q-Switch de 50 mJ et de 30 ns [21] à un taux de répétition de 1 Hz seulement (à cause des mauvaises propriétés thermiques du verre).

Depuis la fin des années 1990, un grand nombre de matrices cristallines codopées Er-Yb ont été testées comme matrices laser potentielles pour une émission à  $1,5 \mu\text{m}$  (Tableau 26) afin de tenter de remplacer les verres de phosphate et de pallier à leurs mauvaises propriétés thermomécaniques. On peut citer en particulier des matrices silicates ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO) [22],  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) [23],  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  (SSO) [24],  $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  (SYS) [25]), des matrices borates ( $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB) [26],  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (GdAB) [27],  $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (LuAB) [28],  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  (YCOB) [29],  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  (GdCOB) [30],  $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$  (SGB) [31],  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  (SYB) [32], vanadate  $\text{YVO}_4$  [33] et aluminate  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) [22]. Parmi toutes ces matrices, les meilleures performances en régime continu ont été obtenues en 2007 avec un cristal de  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB) : 2% $\text{Er}^{3+}$ , 20% $\text{Yb}^{3+}$  avec 1 W de puissance laser générées à 1555 nm et une pente d'efficacité de 35% [18]. En régime Q-Switch, les impulsions les plus énergétiques ont été obtenues (1,7 mJ généré par pulse laser) avec un cristal de YAG : 1% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$  [34] tandis que la meilleure efficacité optique/optique ( $E_{\text{Q-Switch}}/E_{\text{abs}} = 3.3\%$ ) a été générée par un cristal de YAB : 1,1% $\text{Er}^{3+}$ , 25% $\text{Yb}^{3+}$  mais avec des impulsions d'énergie relativement faible (0,09 mJ par impulsion laser) [35]. Les propriétés laser en régime continu de quelques matériaux sont regroupées dans le Tableau 26.

De plus, mentionnons les différentes configurations de milieux à gain possibles : pour les matériaux codopés Er-Yb, la configuration à base de cristaux massifs permet de délivrer plusieurs mJ d'énergie mais est limitée par les problèmes thermiques. La configuration microchip permet l'obtention d'un laser monomode mais est limitée en termes d'énergie (quelques  $\mu\text{J}$ ). Enfin, une configuration prometteuse est celle des fibres cristallines dopées  $\text{Er}^{3+}$  [36].

**Dans ce travail, le choix a été fait de se concentrer sur la recherche de nouvelles matrices monocristallines dopées  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  en utilisant un pompage par diode laser InGaAs à 980 nm.** En effet, l'application principale de ce type de lasers émettant à  $1,55 \mu\text{m}$  en régime Q-Switch est l'imagerie active, ce qui nécessite l'obtention de pulses d'énergie de

quelques mJ à une fréquence de l'ordre de la dizaine de Hz. Ainsi, le choix d'un monocristal permet de s'affranchir des limitations thermomécaniques du verre phosphate et donc d'augmenter les taux de répétition dans ces systèmes. De plus, l'utilisation d'un codopage Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> permet l'usage d'un système de pompage relativement peu coûteux et efficace (en comparaison des diodes InP émettant autour de 1500 nm par exemple) et donc de développer des systèmes laser compact et peu coûteux adaptés à l'application souhaitée (Tableau 25).

**Tableau 26 : Propriétés laser en régime continu de matrices laser codopées Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>.  $\eta_{\text{eff}}$  : rendement différentiel,  $\lambda_{\text{em}}$  : longueur d'onde d'émission laser**

Matériau laser [ref]	Régime continu (CW)				Cavité laser	Source de pompage
	P <sub>laser</sub> (mW)	$\eta_{\text{eff}}$ (%)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Seuil (mW)		
Verre phosphate: Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> [17]	350	26	1535	50	Hémisphérique r=5 cm	Diode Laser émettant 3,7 W à 975 nm (diamètre de 200 $\mu\text{m}$ dans le cristal), T <sub>OC</sub> 1%
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :0,5%Er <sup>3+</sup> ,5%Yb <sup>3+</sup> (YAG) [22]	30	7	1646	46	Hémisphérique	Diode InGaAs émettant à 965 nm, T <sub>OC</sub> 2,1%
YVO4 :0,7%Er <sup>3+</sup> , 3%Yb <sup>3+</sup> [37]	125	5,4	1604	100	Hémisphérique	Diode Laser émettant 5,5 W à 980 nm (diamètre de 100 $\mu\text{m}$ ), T <sub>OC</sub> 1,5%
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> : 0,36%Er <sup>3+</sup> ,3,6%Yb <sup>3+</sup> (YSO) [22]	21	5,6	1617	61	Hémisphérique	Diode InGaAs émettant à 965 nm, T <sub>OC</sub> 0,8%
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> :0,5%Er <sup>3+</sup> , 2,25%Yb <sup>3+</sup> , 2,5% Ce <sup>3+</sup> (CAS) [23]	20	5	1555	18	Plan-concave	Ti:Sa, T <sub>OC</sub> 3%
Ca <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :2%Er <sup>3+</sup> , 20%Yb <sup>3+</sup> (YCOB) [29]	250	27	1554	800	Hémisphérique r=200mm	Diode Laser émettant 1,6 W à 975 nm (diamètre de 50 $\mu\text{m}$ ), T <sub>OC</sub> 1%
YAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :2%Er <sup>3+</sup> , 20%Yb <sup>3+</sup> (YAB) [18]	1000	35	1555	400	Cavité à 3 miroirs	Diode Laser émettant 7 W à 976 nm (diamètre de 105 $\mu\text{m}$ ), T <sub>OC</sub> 2%

### 1.3. Critères de choix des matrices codopées Er-Yb pour applications laser à 1,55 μm

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour la sélection de matrices codopées Er-Yb pour une application laser à 1,55 μm. D'une part, il est important de considérer les propriétés intrinsèques de la matrice, à savoir les critères thermo-mécaniques (conductivité thermique et coefficient d'expansion thermique) et la fréquence de phonons. Les propriétés thermo-mécaniques combinées au défaut quantique permettent de définir un facteur de résistance à la puissance de pompe incidente [38]. La fréquence de phonons idéale se situe autour de 1050 cm<sup>-1</sup>, valeur qui permet une désexcitation multi-phonon Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> efficace tout en conservant un temps de vie suffisamment long sur le niveau Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (Figure 58). En effet, la probabilité de relaxations W<sub>RM</sub> multi-phonons entre deux niveaux d'énergie séparés d'une énergie ΔE s'écrit [39] [40]:

$$W_{RM}(\Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \quad (32)$$

Avec  $C = B(n(T)+1)^p$  et  $\alpha$  paramètres caractéristiques de la matrice, B constante caractéristique de la matrice, p nombre de phonons mis en jeu, n(T) nombre d'occupation des modes de vibration d'énergie  $\hbar\omega$ .

Ainsi, lorsque l'écart en énergie ΔE correspond à l'énergie de 4 phonons ou plus, la probabilité de relaxation multi-phonons devient quasiment nulle et le mode de relaxation majoritaire est l'émission radiative. Le cas idéal allie une relaxation multi-phonons majoritaire pour la transition Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (niveaux d'énergie espacés d'environ 4000 cm<sup>-1</sup>) ainsi qu'une transition radiative majoritaire pour la transition Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (niveaux d'énergie espacés d'environ 7000 cm<sup>-1</sup>), ce qu'une fréquence de phonons autour de 1050 cm<sup>-1</sup> permet d'obtenir.

D'autre part, les propriétés des dopants lanthanides Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> dans la matrice sont caractérisées par leurs temps de vie respectifs, l'efficacité du transfert d'énergie Yb-Er et leurs propriétés spectroscopiques (sections efficaces d'absorption et d'émission). Un temps de vie court du niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et un temps de vie long du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> sont favorables pour une émission laser à 1,55 μm. Les valeurs de transfert d'énergie et de sections efficaces doivent être les plus élevées possibles. Enfin, une fusion congruente permettant une croissance des monocristaux de bonne qualité par la méthode Czochralski est nécessaire. Les propriétés thermomécaniques et spectroscopiques de matériaux de référence dopés Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> sont regroupées dans le Tableau 27.

Parmi les matrices codopées ayant démontré un effet laser à 1,55 μm, les borates présentent les fréquences de phonons les plus élevées (autour de 1400 cm<sup>-1</sup>) et les dopants ont donc des temps de vie relativement courts (typiquement 1 ms pour le niveau Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>). Les transferts d'énergie sont alors importants (autour de 90%). Les conséquences en terme de performances laser sont un seuil laser plus élevé (l'inversion de population est plus difficile à réaliser du fait de la courte durée de vie du niveau Er<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) et une pente d'efficacité plus importante (meilleur transfert d'énergie, pente d'efficacité d'environ 30%, puissance maximale de plusieurs centaines de mW en régime CW) (Tableau 27).

La famille des silicates présente des fréquences de phonons moins élevées (environ 1000 cm<sup>-1</sup>) et il en découle des temps de vie plus longs, un transfert d'énergie moins efficace, un seuil laser plus bas mais des rendements laser moins élevés (pente d'efficacité entre 5 et 7%, puissance maximale laser de l'ordre de la dizaine de mW). Les conductivités thermiques de ces deux familles de matériaux sont entre deux et quatre fois supérieures à celle du verre phosphate (0,8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) (Tableau 27).

Deux autres matériaux remarquables sont l'aluminate Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) et le vanadate YVO<sub>4</sub> qui présentent de fortes conductivités thermiques (autour de 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) mais des fréquences de phonons basses (700 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> respectivement) et donc des transferts d'énergie moins favorables. Leurs performances laser sont globalement comparables aux silicates (Tableau 27).

**Tableau 27 : Propriétés thermomécaniques et spectroscopiques de matrices laser codopées Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>**

Matériau laser [ref]	k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Energie de phonons (cm <sup>-1</sup> )	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (µs) (composé monodopé)	Temps de vie Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> (ms)	Efficacité du transfert d'énergie Yb <sup>3+</sup> : <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> - Er <sup>3+</sup> : <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (%)	σ <sub>abs</sub> (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	σ <sub>em</sub> (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
Verre phosphate: Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> [19]	0,8	1300	3	8	99	1,4	0,8
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 0,5%Er <sup>3+</sup> ,5%Yb <sup>3+</sup> (YAG) [22]	11,1	700	100	7,7	55	0,9	1,5
YVO <sub>4</sub> 0,7%Er <sup>3+</sup> , 3%Yb <sup>3+</sup> [37]	9,6	900	28	2,3	56	8	0,7
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 0,36%Er <sup>3+</sup> ,3,6%Yb <sup>3+</sup> (YSO) [22]	4,6	1100	16	8	n.c.	2,5	0,6
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> 0,5%Er <sup>3+</sup> , 2,25%Yb <sup>3+</sup> , 2,5%Ce <sup>3+</sup> (CAS) [41]	2,2	1020	41	8,1	68	2,5	0,8
Ca <sub>4</sub> YO(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2%Er <sup>3+</sup> , 20%Yb <sup>3+</sup> (YCOB) [29]	2,7	1346	13	1,3	96	0,9	0,6
YAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2%Er <sup>3+</sup> , 20%Yb <sup>3+</sup> (YAB) [35]	4,7	>1400	0,08	0,3	88	2,75	2,5

Dans le cadre de ces travaux de thèse, plusieurs familles de matériaux ont été envisagées :

Au vu des résultats précédents obtenus sur les silicates (Tableau 27) (en particulier sur les matrices CAS et YSO), cette famille de matériaux est apparue comme particulièrement intéressante.

La matrice  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS) a été identifiée au LCMCP pour ses bonnes propriétés spectroscopiques et sa bonne efficacité laser à  $1,55 \mu\text{m}$  en régime continu en 1995 [23]. En effet, le temps de vie de  $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2}$  est similaire à celui du verre de phosphate (environ 8 ms) tandis que le temps de vie de  $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{11/2}$  reste relativement court. Un effet bénéfique d'un tridopage au cérium a été démontré dans la thèse de B. Simondi-Tesseire [42] sur les temps de vie et une composition en terres rares ( $0,5\%\text{Er}^{3+}$ ,  $2,25\%\text{Yb}^{3+}$ ,  $2,5\%\text{Ce}^{3+}$ ) a conduit à l'obtention d'un effet laser dans cette matrice à  $1555 \text{ nm}$  (puissance maximale de  $20 \text{ mW}$ , pente d'efficacité  $5\%$ , seuil de  $20 \text{ mW}$  sous pompage par  $\text{Ti}:\text{Sa}$ ). Cependant sa qualité cristalline restait perfectible (présence de stries et de centres diffusants). De plus, une étude d'un taux optimal de dopants n'avait pas été réalisée. **Par analogie avec la matrice CAS, le matériau  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  (SGGM) a été identifié comme une matrice potentiellement intéressante**, même si elle n'a jamais été étudiée pour des applications laser à  $1,5 \mu\text{m}$ . Cependant, la littérature mentionne un effet laser obtenu dans cette matrice dopée à l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  [43]. De plus, la spectroscopie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  a été étudiée dans une matrice similaire  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  pour des applications laser à  $2,7 \mu\text{m}$ , démontrant des temps de vie potentiellement intéressants [44].

La matrice  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO) a été identifiée dans la littérature pour ses bonnes propriétés spectroscopiques et un effet laser à  $1,55 \mu\text{m}$  en régime continu a été démontré en 1995 (puissance maximale de  $20 \text{ mW}$ , pente d'efficacité de  $5,6\%$ , seuil de  $60 \text{ mW}$ ) [22]. La littérature concernant cette matrice et ses dérivés ( $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ...) est plutôt riche, tant en terme de croissance cristalline que de caractérisations spectroscopiques et laser.  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  a été étudiée principalement dopée à l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  et à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  pour des applications de scintillateurs ou de mémoires quantiques et dopées  $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  pour des applications laser à  $1 \mu\text{m}$ . A l'exception d'une unique publication mentionnant un effet laser obtenu dans une matrice codopée  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  [22], l'essentiel des publications sur  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopée  $\text{Er}^{3+}$  concerne des caractérisations spectroscopiques [45] [24]. Depuis 1995, aucun autre article ne mentionne d'effet laser obtenu dans cette matrice et aucune étude sur les taux de dopage optimaux n'a été réalisée jusqu'à ce jour.

Puis, nous avons fait le choix d'étudier un composé aluminat : la matrice  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO). En effet, celle-ci a de bonnes propriétés laser (dans le cas d'un dopage à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ ) et ses excellentes propriétés thermomécaniques (conductivité thermique supérieure à  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). La matrice  $\text{CaGdAlO}_4$  a été principalement étudiée dans le cas d'un dopage à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  pour des applications de laser de puissance et ultra-brefs [46]. Cependant, deux publications ont étudié la spectroscopie et le champ cristallin de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans cette matrice en 1999 [47] et 2000 [48] mais aucun travail sur des matrices codopées n'est mentionné dans la littérature.

Enfin, une étude plus prospective a été menée sur des céramiques transparentes. **Notre choix s'est porté sur la famille des sesquioxydes  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , en particulier le composé  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . En effet, celles-ci présentent de très bonnes propriétés thermomécaniques** mais n'ont pour l'instant pas fait l'objet d'études plus approfondies. Des publications mentionnent des études spectroscopiques des ions  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  dans de tels matériaux [49][50].

La stratégie adoptée au cours de ce travail est la suivante : tout d'abord, il s'agit de déterminer la composition optimale en ions dopants. Pour cela, des synthèses et des caractérisations de composés frittés sur une large gamme de compositions ont été réalisées. La détermination des compositions optimales a ensuite mené à la croissance de monocristaux par le procédé Czochralski. Enfin, les caractérisations spectroscopiques et laser de ces cristaux ont été réalisées.



## 2. Etude de la composition optimale en dopants

Afin d'identifier des compositions en dopants potentiellement intéressantes pour les applications laser à 1,5  $\mu\text{m}$ , les efficacités de transferts d'énergie ont été évaluées sur l'ensemble des composés polycristallins synthétisés, par des mesures des temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ . Des croissances exploratoires au four à image ont également été réalisées.

### 2.1. Synthèses des matériaux polycristallins par voie solide

Dans un premier temps, la synthèse par réaction à l'état solide des matrices sélectionnées (CaGdAlO<sub>4</sub> (CALGO), SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SGGM), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO) et Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CAS)) est réalisée afin de déterminer la composition en dopants terres rares la plus favorable en termes de temps de vie et de transfert d'énergie. Plusieurs compositions sont testées : les composés monodopés Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> permettent d'avoir accès aux temps de vie de référence dans le matériau, les composés co-dopés Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> permettent d'étudier l'efficacité du transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>. Enfin, l'influence de l'ajout d'un codopant Ce<sup>3+</sup> a été étudiée grâce aux composés tridopés Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>.

**Tableau 28 : Traitements thermiques des composés élaborés par réaction à l'état solide.**

Matériau	Traitement thermique	Phases obtenues
CALGO	décarbonatation à 950°C/10h 1450°C/20h	Pure
SGGM	décarbonatation à 950°C/10h 1450°C/20h	Pure
YSO	1550°C/20h	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
GSO	1550°C/20h	Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
CAS	décarbonatation à 950°C/10h 1350°C/20h	CAS, apparition de la phase minoritaire CeO <sub>2</sub> pour des dopages en Ce <sup>3+</sup> de 3,3% ou plus
CABS	décarbonatation à 950°C/10h 1150°C/20h	CAS, apparition de la phase minoritaire CeO <sub>2</sub> pour des dopages en Ce <sup>3+</sup> de 3,3% ou plus
CGS	décarbonatation à 950°C/10h 1350°C/20h	CGS, apparition de la phase minoritaire CeO <sub>2</sub> pour des dopages en Ce <sup>3+</sup> de 3,3% ou plus
CAGS	décarbonatation à 950°C/10h 1350°C/20h	CAGS, apparition de la phase minoritaire CeO <sub>2</sub> pour des dopages en Ce <sup>3+</sup> de 3,3% ou plus

Les valeurs typiques de dopage choisies sont de 0,5% en ion Er<sup>3+</sup> (soit  $6,7 \cdot 10^{19}$  atomes.cm<sup>-3</sup>), de 2,5% à 15% pour l'ion Yb<sup>3+</sup> (soit entre  $2 \cdot 10^{20}$  et  $2 \cdot 10^{21}$  atomes.cm<sup>-3</sup>) et de 1,65 à 6,6% pour l'ion Ce<sup>3+</sup> (soit entre  $1 \cdot 10^{20}$  et  $5 \cdot 10^{20}$  atomes.cm<sup>-3</sup>). L'ordre de grandeur de ces valeurs a été choisi par analogie avec les concentrations en ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> des verres de phosphate commerciaux ( $8 \cdot 10^{19}$  atomes.cm<sup>-3</sup> pour l'ion Er<sup>3+</sup>,  $2 \cdot 10^{21}$  atomes.cm<sup>-3</sup> pour l'ion Yb<sup>3+</sup>). Les composés frittés polycristallins des matrices CALGO, SGGM, YSO, CAS dopées terres rares sont synthétisés par mélange des poudres en proportions stoechiométriques (les réactifs de départ sont des oxydes, à l'exception du calcium et du strontium présents sous forme de carbonates), pressage puis frittage à haute température (Tableau 28).

Concernant les silicates, il est apparu intéressant d'étudier des matrices voisines à celles de départ, en particulier des dérivés des matrices YSO et CAS. La matrice YSO présentant des propriétés très favorables pour une émission laser à 1,5 μm, une matrice proche, Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (GSO), a été synthétisée.

De plus, comme nous le verrons, les cristaux de CAS présentent des stries et des centres diffusants et leur qualité cristalline perfectible est défavorable pour les expériences laser. Une des voies d'amélioration proposée est une modification partielle de la matrice pour supprimer ces défauts. Il est alors envisagé de substituer une partie de l'aluminium par du bore pour abaisser le point de fusion et améliorer la qualité cristalline [51]. Le bore pourrait aussi permettre d'augmenter les fréquences de phonons de la matrice et donc d'améliorer le transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>. Des composés de formule Ca<sub>2</sub>Al<sub>(2-x)</sub>B<sub>x</sub>SiO<sub>7</sub> (CABS) ont donc été synthétisés. On peut également envisager d'effectuer une substitution partielle ou totale de l'aluminium par du gallium et ainsi abaisser le point de fusion et améliorer la qualité cristalline. En effet, dans les travaux de thèse de N. Faure [52] consacrés aux monocristaux dopés Nd<sup>3+</sup>, un grand nombre de matrices est étudié sur des aspects de croissance cristalline, spectroscopie et laser. En particulier, il est mentionné que la matrice Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CGS) ne semble pas présenter de striations contrairement au CAS et paraît donc intéressante à étudier malgré des propriétés un peu moins favorables (en termes de valeurs de sections efficaces d'absorption et d'émission, de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>...). L'abaissement de la température de fusion est également bénéfique car celle du CAS est de 1580°C, soit proche de la limite d'utilisation des creusets Pt-Rh. La température de fusion du composé CGS étant située à 1480°C, les synthèses de composés Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CGS) et Ca<sub>2</sub>AlGaSiO<sub>7</sub> (CAGS) ont été réalisées.

Concernant les céramiques transparentes, nous avons fait le choix de ne pas élaborer ces matériaux mais d'entreprendre une collaboration avec A. Ikesue (Japan Fine Ceramic Center, Nagoya). Cela a permis d'obtenir des échantillons de céramiques transparentes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> afin d'étudier les efficacités de transfert de ces matériaux. Enfin, des essais de tridopage à l'ion Ce<sup>3+</sup> et à l'ion Eu<sup>3+</sup> ont été réalisés dans le but d'obtenir des temps de vie plus favorables (pour notamment diminuer le temps de vie du niveau Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> émetteur à 1 μm).

Les conditions expérimentales des traitements thermiques sont données dans le Tableau 28 pour chaque type de composé. Un exemple des compositions synthétisées est donné dans le Tableau 29 pour le cas du CALGO.

Les composés synthétisés sont relativement connus et leur synthèse par réaction à l'état solide ne pose pas de problème particulier avec l'obtention de phases pures après frittage pour les composés CALGO, SGGM, CAS, CGS et CAGS (Figure 59, Figure 60). Dans ces trois derniers cas, on peut cependant noter l'apparition d'une phase minoritaire de CeO<sub>2</sub> lorsque les taux de dopage en Ce<sup>3+</sup> dépassent 3,3% (Figure 60).

Matériau	Rapport Yb/Er- Ce/Er	% Er	% Yb	% Ce
CALGO-1	1/0-0/0	0	1	0
CALGO-2	0/1-0/0	1	0	0
CALGO-3	0 /0.5-0	0,5	0	0
CALGO-4	5/0-0	0	5	0
CALGO-5	5-0	0,5	2,5	0
CALGO-6	10-0	0,5	5	0
CALGO-7	15-0	0,5	7,5	0
CALGO-8	20-0	0,5	10	0
CALGO-9	25-0	0,5	12,5	0
CALGO-10	30-0	0,5	15	0
CALGO-11	0-3,3	0,5	0	1,65
CALGO-12	0-5	0,5	0	2,5
CALGO-13	0-6,6	0,5	0	3,3
CALGO-14	5-3,3	0,5	2,5	1,65
CALGO-15	5-5	0,5	2,5	2,5
CALGO-16	5-6,6	0,5	2,5	3,3
CALGO-17	5-10	0,5	2,5	5
CALGO-18	10-3,3	0,5	5	1,65
CALGO-19	10-5	0,5	5	2,5
CALGO-20	10-6,6	0,5	5	3,3
CALGO-21	15-6,6	0,5	7,5	3,3
CALGO-22	20-6,6	0,5	10	3,3
CALGO-23	30-6,6	0,5	15	3,3

**Tableau 29 : Dopage en terres rares Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> des composés frittés polycristallins de CALGO.**

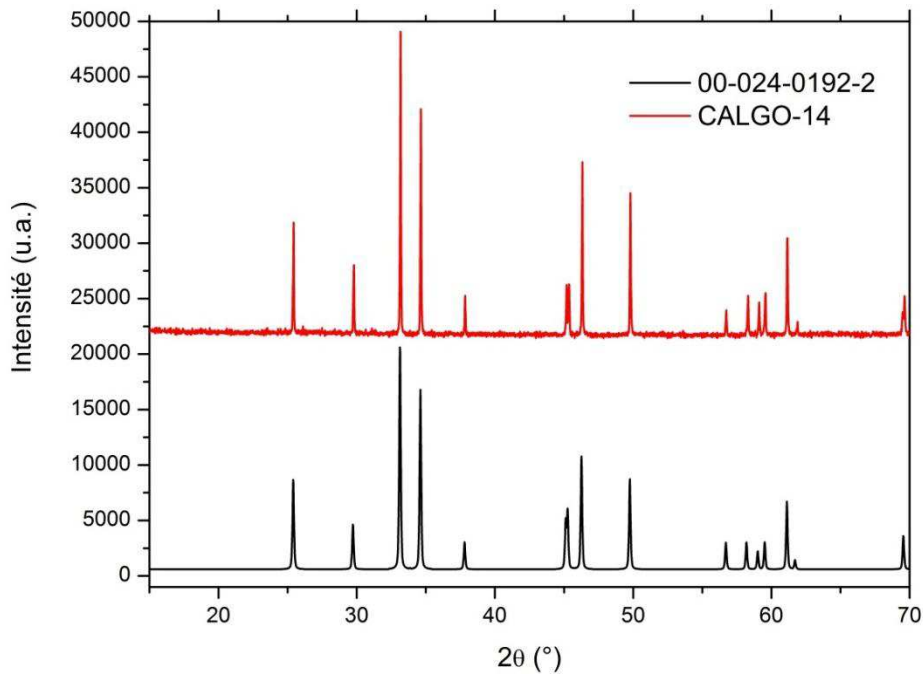


Figure 59 : Diffractogramme sur poudre du composé fritté CALGO : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 1,65% $\text{Ce}^{3+}$  (CALGO-14) ainsi que la référence 00-024-0192-2

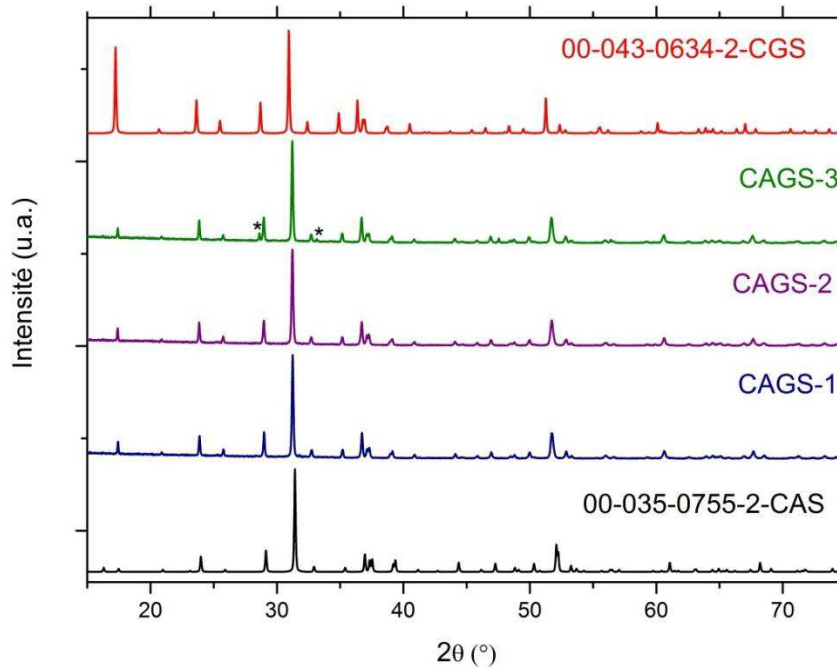
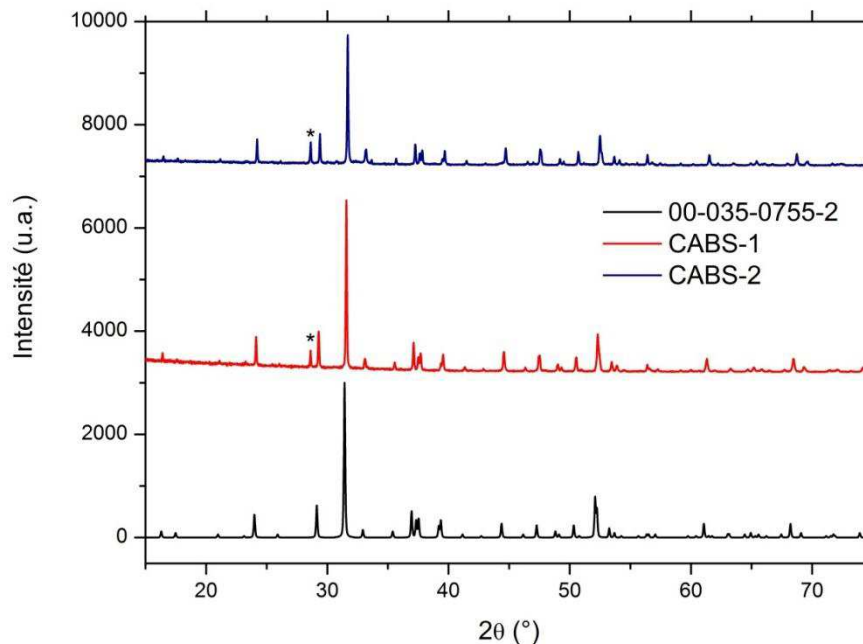


Figure 60 : Diffractogrammes sur poudre des composés frittés CAGS : 1% $\text{Er}^{3+}$  (CAGS-1), CAGS : 1% $\text{Yb}^{3+}$  (CAGS-2) et CAGS : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$  (CAGS-3) ainsi que les références 00-035-0755-2 et 00-043-0634-2 (étoiles : impuretés  $\text{CeO}_2$ ).

Pour les composés CABS, nous nous sommes inspirés des travaux de thèse d'Emmanuel Véron [51]. Dans son travail de thèse, Emmanuel Véron étudie les solutions solides de gehlénite substituées au bore par recristallisation des verres de même composition. Une étude complète des structures cristallographiques est ensuite réalisée par DRX, diffraction des neutrons, RMN, microscopie électronique en transmission.

Dans notre cas, la méthode de synthèse utilisée est différente : trois composés sont synthétisés par réaction à l'état solide pour des taux de substitution en bore de 0%, 12,5% et 25% :  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CABS-0),  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,75}\text{B}_{0,25}\text{SiO}_7$  (CABS-1),  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{B}_{0,5}\text{SiO}_7$  (CABS-2) avec un même dopage en terres rares de 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$ . Plusieurs températures de frittages sont testées : 1000°C, 1150°C et 1200°C. A 1000°C, on obtient un mélange de phases de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5,5}$ ,  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  et  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  mal cristallisé. La température optimum de frittage pour les composés CABS-1 et CABS-2 est située à 1150°C (Figure 61). Cependant, l'apparition de phases parasites ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  et  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ ) pour des températures supérieures (1200°C) laisse présager d'un comportement à la fusion peu adapté à la croissance de monocristaux. Plus la quantité de bore augmente dans la matrice, plus les pics de diffraction se décalent vers les grands angles et donc cela prouve l'insertion de tout ou partie du bore dans la matrice gehlénite.



**Figure 61 : Diffractogrammes sur poudre des composés frittés polycristallins CABS-1 et CABS-2 après traitement thermique à 1150°C et référence 0003507552 (CAS) (étoile : phase  $\text{CeO}_2$ ).**

Pour les composés YSO, la température de frittage est limitée à 1550°C du fait de l'utilisation de feuilles de platine pour l'étape de frittage (pour une température de fusion de YSO de 2000°C). Par conséquent, pour certaines compositions, une phase parasite pyrosilicate minoritaire  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se forme (Figure 62).

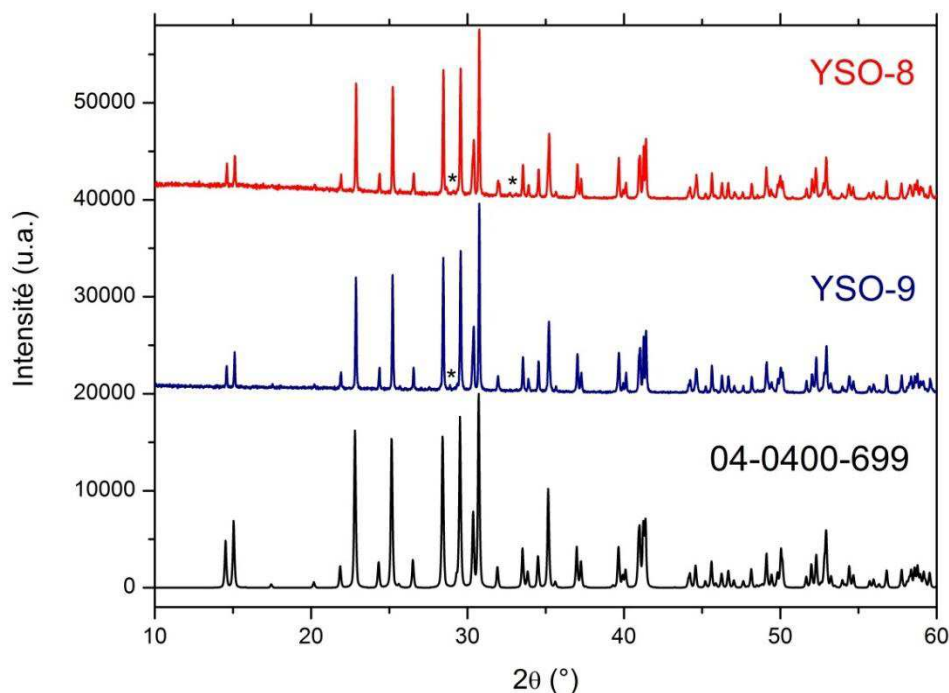


Figure 62 : Diffractogrammes sur poudre des composés frittés YSO : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$  (YSO-8) et YSO : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$ , 1,65% $\text{Ce}^{3+}$  (YSO-9) ainsi que la référence 04-040-699 (étoiles : impuretés  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

## 2.2. Comportement à la fusion des matériaux synthétisés

Dans la perspective de potentielles croissances cristallines (four à image et méthode Czochralski), il est nécessaire de déterminer le caractère congruent ou non des composés synthétisés. Pour cela, la technique d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) a été employée : elle permet en effet de mettre en évidence d'éventuelles transformations de phases thermodynamiques lors du chauffage et du refroidissement d'un composé. L'appareillage utilisé (Netzsch STA 409) est constitué d'un four tubulaire vertical à l'intérieur duquel se trouvent deux creusets. Le premier est celui de référence et est rempli de quelques centaines de mg d'alumine inerte thermiquement sur la gamme de température du four (20-1600°C). Dans le second est placée une quantité équivalente du composé à étudier. Chaque creuset est relié à un thermocouple et la différence de potentiel entre les deux est mesurée pendant les cycles de chauffage et de refroidissement. Lorsqu'une transformation endothermique (respectivement exothermique) a lieu, celle-ci devient négative (respectivement positive). Ainsi, si plusieurs pics apparaissent à des températures différentes, on peut en déduire que le composé possède un caractère non congruent. Le cas échéant (un pic unique de fusion et de cristallisation), le composé est congruent.

Les composés étudiés sont connus depuis plusieurs années, par conséquent leur comportement à la fusion est déjà détaillé dans la littérature. Par contre, les propriétés thermiques des composés CABS et CAGS ne sont pas connues et ont pu être étudiées par cette méthode.

Ainsi, des expériences d'ATD sont effectuées sur les composés CABS et CAGS avec 2 cycles de chauffage montée/descente successifs sur la plage de température [20-1600°C] avec une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>. Le composé CAGS présente une fusion congruente vers 1500°C (Figure 63).

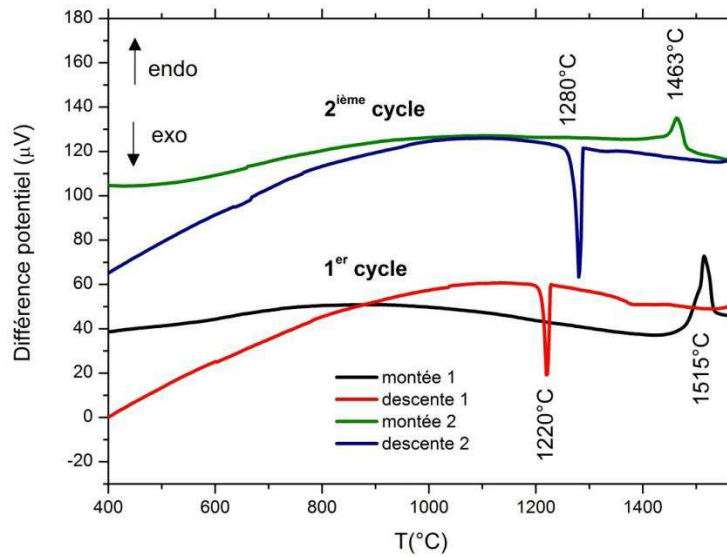


Figure 63 : Analyse Thermique Différentielle du composé CAGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce (2 cycles de montée/descente à 10°C/min).

En revanche, les composés CABS-1 et CABS-2 présentent un comportement à la fusion peu clair, avec un pic large et peu intense vers 1500°C lors de la première montée de température et aucun pic lors de la seconde (Figure 64). Ces matériaux présentent cependant un unique pic de cristallisation lors de la descente en température.

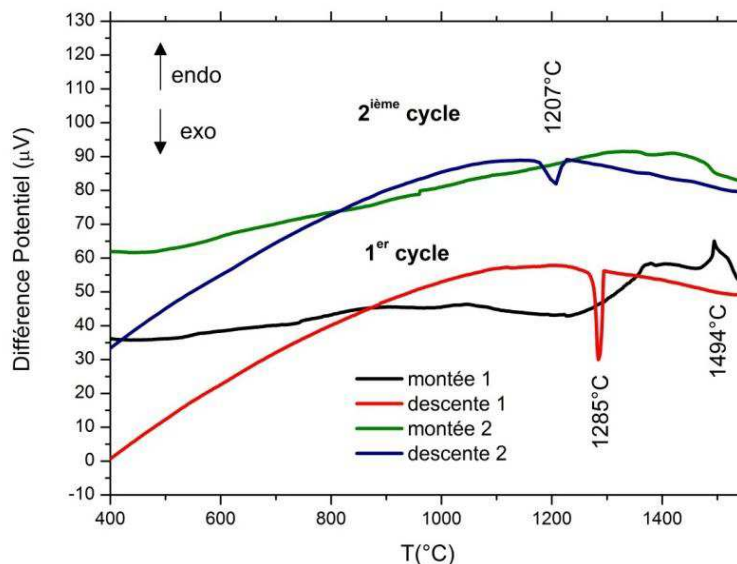


Figure 64 : Analyse Thermique Différentielle du composé CABS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce (CABS-1) (2 cycles de montée/descente à 10°C.min<sup>-1</sup>).

L'ensemble des propriétés thermiques des matériaux est regroupé dans le Tableau 30. A l'issue de cette étude, tous les matériaux envisagés (à l'exception du CABS dont le comportement est peu clair) présentent une fusion congruente à des températures accessibles lors de croissances par la méthode Czochralski.

**Tableau 30 : Comportement à la fusion des matériaux étudiés.**

Matériau [ref]	Comportement à la fusion
CALGO [38]	Fusion congruente à 1860°C
SGGM [53]	Fusion congruente à 1630°C
YSO [54]	Fusion congruente à 2070°C
GSO [54]	Fusion congruente à 1980°C
CAS [42]	Fusion congruente à 1580°C
CABS	Comportement à la fusion peu clair (Figure 64)
CGS [42]	Fusion congruente à 1480°C
CAGS	Fusion congruente à 1510°C

## 2.3. Détermination des temps de vie et du transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> dans les composés polycristallins

### 2.3.1. Mesures des temps de vie expérimentaux à 1 μm et 1,5 μm

La mesure des déclin de fluorescence en fonction du temps permet d'accéder aux temps de vie expérimentaux des niveaux d'énergie excités des dopants Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Dans le cas le plus simple, le déclin de luminescence suit une loi en exponentielle :

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau_{\text{exp}}} \quad (33)$$

Avec  $I(0)$  : intensité initiale et  $\tau_{\text{exp}}$  : temps de vie expérimental.

Les mesures de temps de vie sont généralement rendues délicates par des phénomènes d'interactions entre ions optiquement actifs (notamment dans le cas de l'Yb<sup>3+</sup>, où la structure énergétique simple (1 niveau fondamental et 1 niveau excité) favorise les phénomènes de réabsorption [55]).

Plusieurs phénomènes peuvent se produire : les transferts d'énergie non-radiatifs Yb-Yb (ou interaction inter-ionique de nature multipolaire électrique), se produisent lorsque la concentration en ions Yb<sup>3+</sup> augmente [56]. Les temps de vie sont alors allongés artificiellement car l'énergie transférée n'est pas émise. De même, les transferts d'énergie radiatifs par émission-réabsorption entre ions Yb<sup>3+</sup> allongent les temps de vie mesurés. Un autre transfert d'énergie possible est le piégeage de l'énergie d'excitation par migration de l'énergie à travers le solide par des processus résonants puis extinction de la fluorescence par des défauts cristallins ou par des impuretés. Les impuretés luminescentes sont par exemple d'autres terres rares (Eu, Tm,



Tb, Ho, Dy, présentes dans le matériau à la concentration typique de quelques ppm [57]), des centres colorés [55], des groupes hydroxydes [58]... Les valeurs des temps de vie expérimentaux augmentent d'abord avec la concentration en ions Yb<sup>3+</sup> (phénomènes de réabsorption prédominants) puis diminuent faiblement ensuite (piégeages vers les impuretés). D'une manière générale les temps de vie mesurés sont généralement surestimés pour l'ion Yb<sup>3+</sup> du fait des phénomènes de réabsorption. Il faut donc être prudent quant aux interprétations qu'on pourrait en tirer. Les mesures sont cependant plus fiables pour l'ion Er<sup>3+</sup> (plus faible concentration en ions Er<sup>3+</sup>).

La connaissance des temps de vie expérimentaux à 1µm dans les composés dopés Yb<sup>3+</sup> et codopés Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> permet d'évaluer l'efficacité du taux de transfert d'énergie apparent Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>  $\eta$ :

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{Yb}}{\tau_{Yb}^0} \quad (34)$$

$\tau_{Yb}$  : temps de vie de Yb<sup>3+</sup> en présence d'ions Er<sup>3+</sup>, i.e. le temps de vie thermalisé englobant les contributions des ions Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> à 1 µm

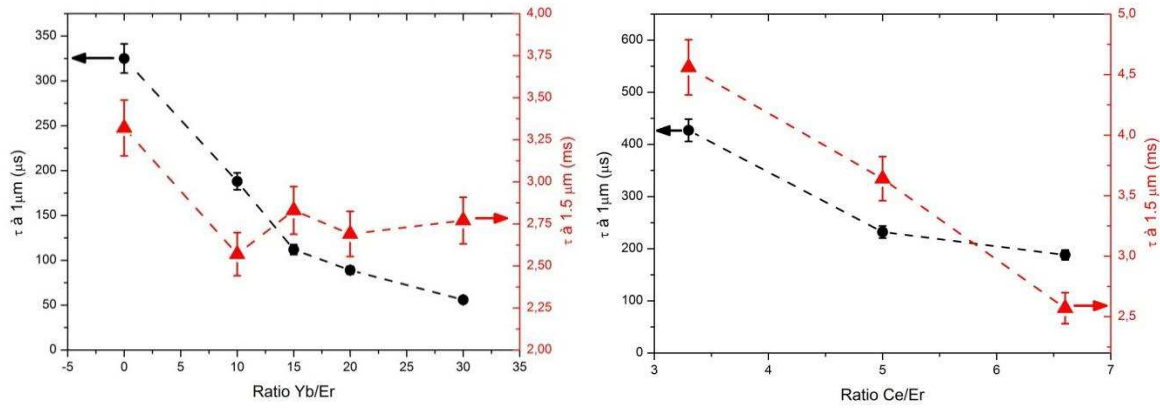
$\tau_{Yb}^0$  : temps de vie de Yb<sup>3+</sup> en l'absence d'ions Er<sup>3+</sup> à 1 µm

Par conséquent, une forte diminution du temps de vie de l'ion Yb<sup>3+</sup> à 1 µm lors de l'ajout des ions Er<sup>3+</sup> permet en théorie d'obtenir un transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> efficace.

Dans ce travail, les temps de vie expérimentaux à 1 µm et 1,5 µm ont été mesurés sur des composés polycristallins monodopés Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>, codopés Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> (voire Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>) et tridopés Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> ainsi que sur les céramiques transparentes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les mesures sont réalisées sur les poudres obtenues par broyage des composés et déposées sur une plaque de verre. La longueur d'onde d'excitation est de 970 nm. L'influence des rapports Yb/Er et Ce/Er sur les temps de vie expérimentaux est ensuite analysée. La composition en dopants idéale est celle qui permet de diminuer le plus possible le temps de vie à 1 µm (permettant un transfert d'énergie efficace) tout en gardant une valeur élevée de temps de vie à 1,5 µm (pour une inversion de population aisée et un bon stockage de l'énergie).

### 2.3.1.1. Composés polycristallins CaGdAlO<sub>4</sub> : Er, Yb, Ce

Les temps de vie expérimentaux des composés CaGdAlO<sub>4</sub> : 0,5%Er<sup>3+</sup>, yYb<sup>3+</sup>, 3,3%Ce<sup>3+</sup> (y=0 à 15%) sont présentés Figure 65. L'introduction croissante d'ions Yb<sup>3+</sup> fait diminuer fortement le temps de vie à 1 µm de 330 µs à 60 µs et dans une moindre mesure le temps de vie à 1,5 µm (de 3,3 à 2,7 ms). Un fort dopage en ions Yb<sup>3+</sup> (typiquement 10%) paraît intéressant à tester pour un transfert d'énergie efficace.



**Figure 65 : Gauche : Influence du ratio Yb/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1 µm et 1,5 µm des composés polycristallins  $\text{CaGdAlO}_4$  : 0,5%Er, yYb, 3,3%Ce (y=0 à 15%). Droite : Influence du ratio Ce/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1 µm et 1,5 µm des composés polycristallins  $\text{CaGdAlO}_4$  : 0,5%Er, 5%Yb, zCe (z=1,65% à 3,3%).**

Les temps de vie expérimentaux des composés  $\text{CaGdAlO}_4$  : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$ , z $\text{Ce}^{3+}$  (z=1,65% à 3,3%) sont présentés Figure 65. Les valeurs de temps de vie à 1,5 µm diminuent de 4,5 ms à 2,5 ms avec l'introduction des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Les temps de vie à 1 µm diminuent également (jusqu'à 200 µs) lorsque le ratio Ce/Er augmente. L'introduction d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  en quantité modérée (jusqu'à 3,3%) paraît donc favorable pour abaisser le temps de vie à 1 µm et donc améliorer le transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  tout en maintenant un temps de vie suffisamment long à 1,5 µm.

### 2.3.1.2. Composés polycristallins SGGM : Er, Yb, Ce

Les temps de vie expérimentaux des composés SGGM : 1% $\text{Er}^{3+}$ , y $\text{Yb}^{3+}$  (y=0 à 20%) et des composés SGGM : 1% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$ , z $\text{Ce}^{3+}$  (z=0 à 10%) sont présentés Figure 66.

Comme aucune donnée de temps de vie des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  n'est disponible dans cette matrice, on peut seulement se reporter aux valeurs données dans une matrice de structure proche  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  (SLG) ( $\tau(\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}) = 5,8$  ms,  $\tau(\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}) = 780$  µs [44]) qui semblent globalement en accord avec nos valeurs expérimentales.

L'ajout d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  jusqu'à 20% permet de faire chuter le temps de vie à 1 µm de 50% (de 780 à 450 µs) tout en maintenant le temps de vie à 1,5 µm à une valeur élevée de 6 ms. De même, l'ajout d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  (jusqu'à 10%) fait chuter les temps de vie à 1 µm et 1,5 µm qui passent respectivement de 830 à 250 µs et de 7,2 ms à 6,2 ms. Cela permet donc de diminuer le temps de vie à 1 µm de 70% tout en maintenant le temps de vie à 1,5 µm élevée (autour de 6 ms).

Un ajout combiné d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  (typiquement 5%  $\text{Yb}^{3+}$  et 10%  $\text{Ce}^{3+}$ ) permet donc d'optimiser le taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  sans trop diminuer le temps de vie du niveau laser  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ .

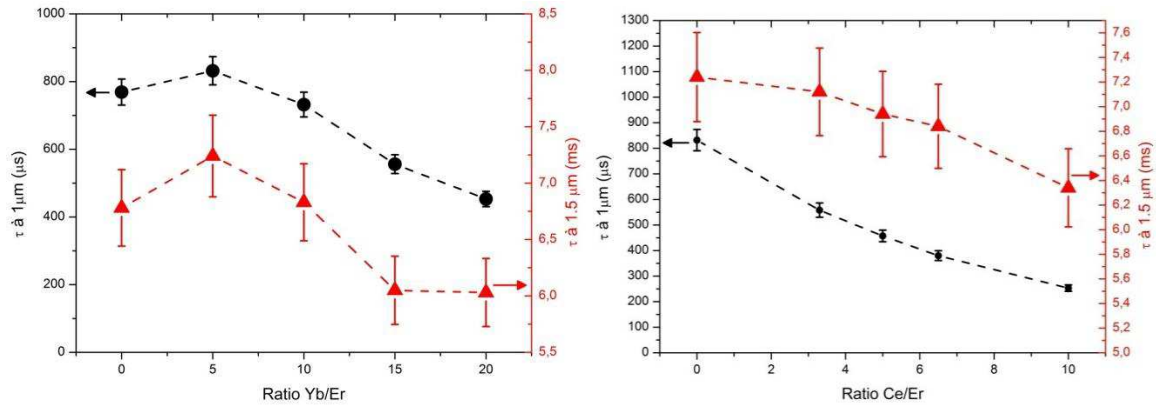


Figure 66 : Gauche : Influence du ratio Yb/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des composés polycristallins SGGM : 1%Er, yYb (y=0 à 20%). Droite: Influence du ratio Ce/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des composés polycristallins SGGM : 1%Er, 5%Yb, zCe (z=0 à 10%).

### 2.3.1.3. Composés polycristallins CAS : Er, Yb, Ce, CABS : Er, Yb, Ce, CGS : Er, Yb, Ce et CAGS : Er, Yb, Ce

Les temps de vie expérimentaux des composés CAS : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , y $\text{Yb}^{3+}$  (y=0 à 10%) et des composés CAS : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$ , z $\text{Ce}^{3+}$  (z=0 à 3,3%) sont présentés Figure 67.

L'ajout d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  (jusqu'à 10%) fait diminuer les temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  qui passent respectivement de 225 à 150  $\mu\text{s}$  et de 7,5 ms à 5,5 ms. Un codopage aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  (jusqu'à 3,3%) fait également diminuer les temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  mais de manière plus favorable pour l'application visée. En effet, le temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  chute fortement (de 225 à 100  $\mu\text{s}$ ) tandis que le temps de vie à 1,5  $\mu\text{m}$  se maintient à 7 ms (de 7,7 ms à 7,2 ms). Une composition en dopants intéressante dans la matrice CAS privilégiera donc un codopage  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  avec l'introduction d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  en quantité supérieure à celle d'ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

De manière similaire, l'étude en composition des composés CGS :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et CAGS :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  donne des temps de vie favorables (par exemple 200-250  $\mu\text{s}$  à 1  $\mu\text{m}$  et 7-8 ms à 1,5  $\mu\text{m}$ ) pour des compositions typiques de 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce.

Les temps de vie ont été mesurés sur les composés CABS mais les valeurs obtenues sont erratiques. Cela confirme le problème d'obtention de la phase pure : il faudrait probablement essayer une voie de synthèse différente (section 2.1).

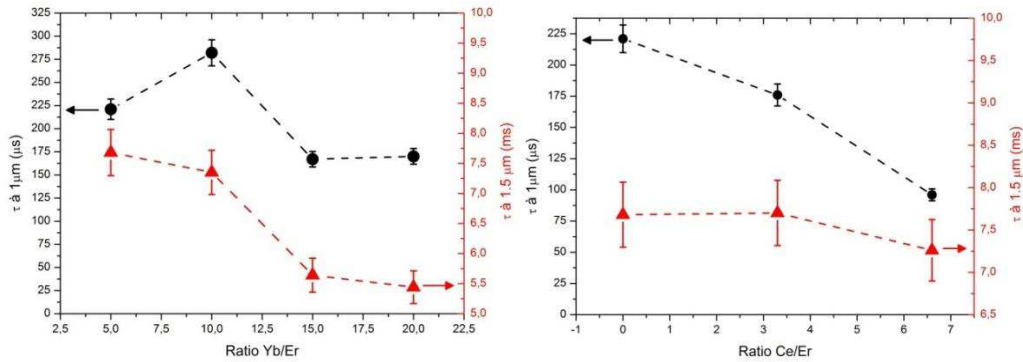


Figure 67 : Gauche : Influence du ratio Yb/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des composés polycristallins CAS : 0,5%Er, yYb (y=0 à 10%). Droite : Influence du ratio Ce/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des composés polycristallins CAS : 0,5%Er, 5%Yb, zCe (z=0 à 3,3%).

#### 2.3.1.4. Composés polycristallins YSO : Er, Yb, Ce et GSO : Er, Yb, Ce

Les temps de vie expérimentaux des composés YSO : 0,5%Er<sup>3+</sup>, 2,5%Yb<sup>3+</sup>, zCe<sup>3+</sup> (z=0 à 5%) et YSO : 0,5%Er<sup>3+</sup>, 5%Yb<sup>3+</sup>, zCe<sup>3+</sup> (z=0 à 5%) sont présentés Figure 68. L'ajout combiné d'ions Yb<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup> diminue très fortement le temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  (jusqu'à 130  $\mu\text{s}$  pour 0,5%Er, 5%Yb, 3,3%Ce) alors que la valeur dans l'échantillon dopé 1% Yb est de 484  $\mu\text{s}$ .

On observe que les échantillons dopés au-delà de 3,3 % en Ce<sup>3+</sup> présentent des propriétés moins favorables (pas de diminution du temps de vie pour la transition à 1  $\mu\text{m}$  et une faible diminution pour la transition à 1,5  $\mu\text{m}$  pour un dopage de 5% en Ce<sup>3+</sup>). Par conséquent, un codopage jusqu'à 3,3% en Ce<sup>3+</sup> s'avère être suffisant pour un transfert d'énergie Yb-Er efficace. De manière similaire, l'étude en composition du composé GSO donne des valeurs de temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  plutôt faibles : 130  $\mu\text{s}$  dans le composé GSO : 0,5%Er, 2,5%Yb et 100  $\mu\text{s}$  dans GSO : 0,5%Er, 2,5%Yb, 1,65%Ce. Les temps de vie à 1,5  $\mu\text{m}$  se situent vers 5-6 ms. Les valeurs obtenues sont donc très proches de celles de la matrice YSO et a priori favorables à une émission laser à 1,5  $\mu\text{m}$ .

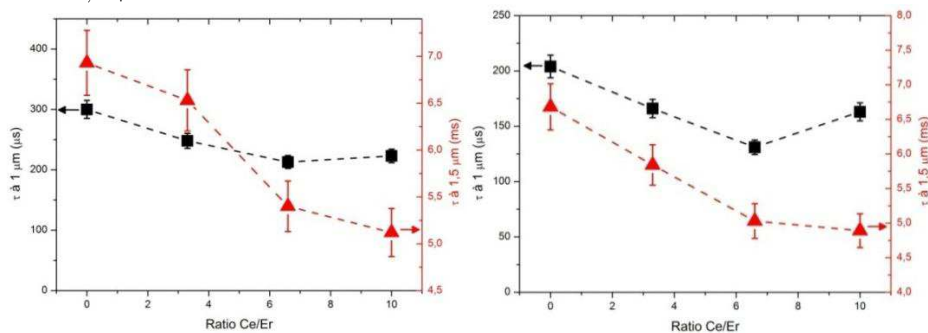


Figure 68 : Gauche : Influence du ratio Ce/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des composés polycristallins YSO : 0,5%Er, 2,5%Yb, zCe (z=0 à 5%).

Droite : Influence du ratio Ce/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des composés polycristallins YSO : 0,5%Er, 5%Yb, zCe (z=0 à 5%).

### 2.3.1.5. Céramiques transparentes $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ , $\text{Yb}$ , $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ , $\text{Yb}$ , $\text{Ce}$ et $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ , $\text{Yb}$ , $\text{Eu}$

Les temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  ont été mesurés sur les composés  $\text{Y}_2\text{O}_3$  codopés 0,5%Er, yYb (y=5 à 15%) et sont présentés Figure 69. L'introduction d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  diminue nettement le temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  et relativement peu celui à 1,5  $\mu\text{m}$  (jusqu'à 330  $\mu\text{s}$  à 1  $\mu\text{m}$  tout en maintenant une valeur de temps de vie autour de 7 ms à 1,5  $\mu\text{m}$ ).

Les échantillons tridopés Er, Yb, Ce synthétisés ne permettent pas de conserver le cérium sous forme  $\text{Ce}^{3+}$  et par conséquent, aucune mesure de temps de vie n'a été réalisée. Par contre, cela est possible pour ceux tridopés Er, Yb, Eu et les temps de vie associés sont présentés Figure 69. L'introduction d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  fait fortement diminuer les temps de vie à la fois à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  (valeurs respectives de 50  $\mu\text{s}$  et 1,2 ms pour un dopage en ions  $\text{Eu}^{3+}$  de 1%). Par conséquent, une composition favorable doit privilégier un fort taux de dopage en ions  $\text{Yb}^{3+}$  (typiquement 10%) ainsi qu'un faible taux en ions  $\text{Eu}^{3+}$  (0,2% par exemple).

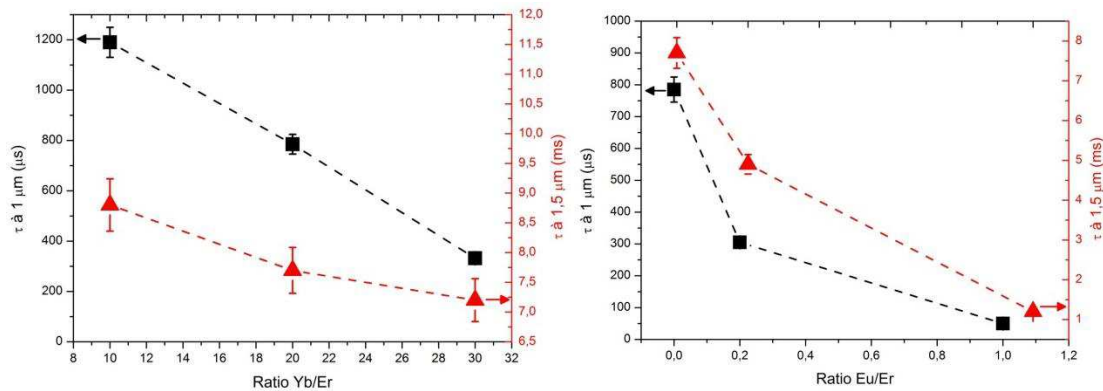


Figure 69 : Gauche : Influence du ratio Yb/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3 : 0,5\%\text{Er}$ , yYb (y=5 à 15%). Droite : Influence du ratio Eu/Er sur les temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3 : 0,5\%\text{Er}$ , 10%Yb, zEu (z=0 à 2%).

### 2.3.2. Quantification du transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ en utilisant les temps de vie mesurés expérimentalement

Le transfert d'énergie non radiatif entre deux ions peut être mis en évidence par la mesure de temps de vie de l'ion sensibilisateur ( $\text{Yb}^{3+}$ ) en présence ou non de l'ion activateur ( $\text{Er}^{3+}$ ) (Section 2.3.1).

Par conséquent, les efficacités des taux de transfert  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  correspondant aux compositions optimales en dopants ont été calculées dans les différentes matrices étudiées en utilisant la relation indiquée dans la section 2.3.1 (Tableau 31). Les meilleures valeurs de transfert obtenues oscillent entre 60 et 85% d'efficacité de transfert, ce qui est évidemment plus faible que dans le verre phosphate (99%). Elles sont cependant supérieures aux valeurs obtenues dans d'autres matrices cristallines de référence telles que YAG et  $\text{YVO}_4$  (efficacité de transfert d'environ 55% [22]).

A l'issu de cette étude, il apparaît que la famille des composés silicates CAS, CGS, CAGS, YSO, GSO et SGGM est très prometteuse, en raison de transferts d'énergie efficaces mais également de valeurs de temps de vie à  $1,5 \mu\text{m}$  très proches de celle du verre phosphate (6-8 ms).

**Tableau 31 : Compositions optimales en dopants et efficacités de transfert d'énergie dans les matrices étudiées.**

Matériau dopé	Temps de vie thermalisés à $1 \mu\text{m}$ ( $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2}$ + $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2}$ ) ( $\mu\text{s}$ )	Temps de vie à $1,5 \mu\text{m}$ $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2}$ (ms)	$\eta$ (%)
Verre phosphate commercial	3	8	99%
CALGO : 0,5%Er, 7,5%Yb, 3,3% Ce	110	2,8	74%
CALGO : 0,5%Er, 15%Yb, 3,3% Ce	60	2,7	86%
SGGM : 1%Er, 5%Yb, 10% Ce	250	6,3	70%
CAS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	200	7,5	75%
CGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	225	7,2	70%
CGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 6,6% Ce	165	7,1	78%
CAGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	225	8,1	57%
YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce	165	5,8	70%
YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 3,3%Ce	130	5	74%
GSO : 0,5%Er, 2,5%Yb, 1,65%Ce	100	5	80%
$\text{Y}_2\text{O}_3$ : 0,5%Er, 10%Yb, 0,1%Eu	305	4,1	70%

## 2.4. Synthèses des monocristaux par technique de fusion de zone

La croissance par méthode Czochralski des composés CALGO, SGGM, YSO et CAS est relativement détaillée dans la littérature et largement développé au LCMCP depuis quelques années. En revanche, les conditions de croissance pour les composés CABS et CGS sont peu connues et par conséquent, des essais de croissance préliminaires par technique de fusion de zone ont été réalisés. Cette méthode (décrite Annexe 1) permet l'obtention rapide (en quelques heures) de monocristaux de petites dimensions (cylindre de 3 à 5 mm de diamètre sur 5 à 30 mm de long) de qualité suffisante pour faire des études optiques. Cependant, du fait des forts gradients thermiques inhérents à la méthode, les monocristaux obtenus sont en général très fracturés.

Des essais de croissance de cristaux de CABS ( $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.75}\text{B}_{0.25}\text{SiO}_7$  : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce) et de CGS ( $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce) ont été réalisés par cette technique. La composition en dopants correspond au transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  le plus efficace (déterminé sur les composés polycristallins, Tableau 31).

Des croissances de YSO de compositions 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce et 0,5%Er, 5%Yb, 3,3%Ce (compositions en dopants identifiées comme optimales sur les composés frittés, Tableau 31) ont également été réalisées afin de confirmer le potentiel de tels matériaux.

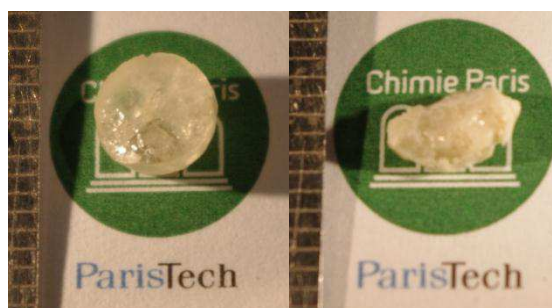
Les conditions expérimentales des croissances réalisées sont décrites dans le Tableau 32 et les résultats sont discutés dans les parties suivantes.

**Tableau 32 : Paramètres de croissance, qualité cristalline et composition des cristaux de CABS, CGS et YSO réalisés au Four à Image.**

Matériau	Dopage théorique	Germe	Vitesse de croissance ( $\text{mm.h}^{-1}$ )	Vitesse de rotation (tpm)	Atmosphère	Aspect du cristal obtenu
CABS	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ 3,3% $\text{Ce}^{3+}$	CAS // $\vec{a}$	2	10	Air	Cristal opaque, 5 mm de long
CGS	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ 3,3% $\text{Ce}^{3+}$	CAS // $\vec{a}$	2	25	Air	Cristal fracturé, jaune pâle, 7 mm de long, peu de zones exploitables
YSO	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 5% $\text{Yb}^{3+}$ 1,65% $\text{Ce}^{3+}$	YSO // $\vec{b}$	2	15	$\text{N}_2$	Cristal fracturé mais zones monocristallines exploitables, de couleur rose, 13 mm
YSO	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 5% $\text{Yb}^{3+}$ 3,3% $\text{Ce}^{3+}$	YSO // $\vec{b}$	3	15	$\text{N}_2$	Cristal très fracturé, rose orangé, 15 mm

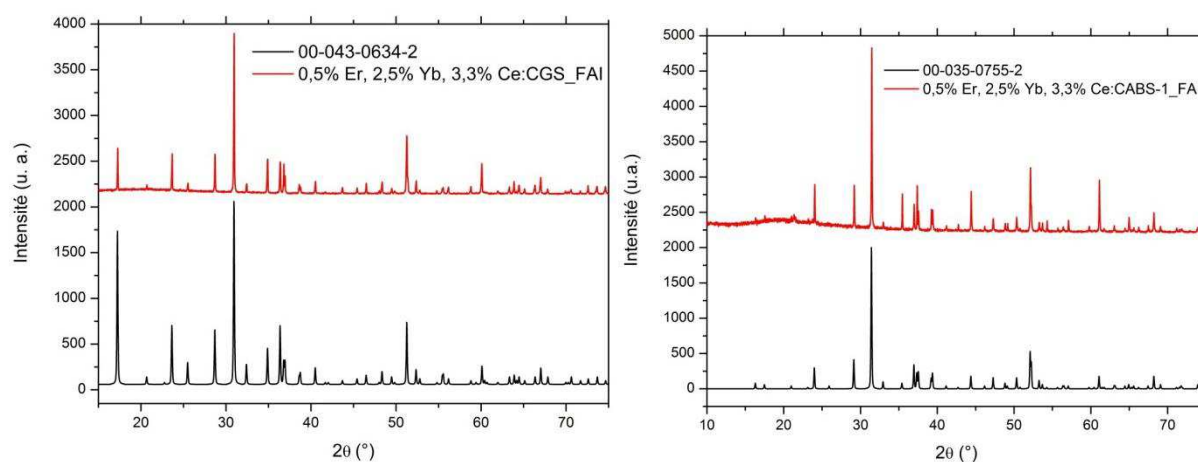
#### 2.4.1. Croissance par four à image des composés CABS : Er, Yb, Ce et CGS: Er, Yb, Ce

Malgré une vitesse de croissance peu élevée ( $2 \text{ mm.h}^{-1}$ ), le cristal de CABS-1 obtenu (de longueur 5 mm) est plutôt opaque. Celui de CGS-9 présente quelques domaines monocristallins malgré de nombreuses fractures (Figure 70). Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent l'obtention d'une phase unique dans les deux cas (Figure 71).



**Figure 70 : Gauche : tranche du cristal de CGS élaboré au Four à Image perpendiculaire à l'axe de croissance non poli. Droite : fragment du cristal de CABS élaboré au Four à Image.**

Les paramètres de maille de ces composés sont alors déterminés par affinement des diffractogrammes sur poudre par la méthode d'affinement de Le Bail (affinement de profil avec contrainte de maille) et sont présentés dans les Tableaux 33 et 34.



**Figure 71** : Gauche : Diffractogrammes sur poudre du cristal de CGS : Er, Yb, Ce ainsi que la référence 00-043-0634-2.

**Droite** : Diffractogrammes sur poudre du cristal de CABS : Er, Yb, Ce ainsi que la référence 00-035-0755-2.

La diminution du volume de la maille attendue (substitution d'un ion  $\text{Al}^{3+}$  par un ion  $\text{B}^{3+}$ , de rayons ioniques respectifs en coordinance 4  $0,39\text{\AA}$  et  $0,12\text{\AA}$  [59]) n'est que faiblement observée dans nos composés CABS synthétisés par voie solide et par fusion de zone (Tableau 33). Ces deux techniques de synthèse paraissent donc moins bien adaptées à l'incorporation du bore dans la structure que la technique employée par [51] (fusion-recristallisation). Cela n'est pas trop favorable à la poursuite de l'étude de ce matériau, du moins par ces techniques de synthèses.

**Tableau 33** : Paramètres de maille obtenus par affinement de Le Bail des composés CAS et CABS synthétisés par voie solide et par fusion de zone et comparaison aux paramètres de maille de référence [51].

Matériau	Dopage théorique	Substitution Al/B (théorique)	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (fritté)	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ 3,3% $\text{Ce}^{3+}$	0	7,6968 (1)	5,0696 (1)	300,33 (1)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,75}\text{B}_{0,25}\text{SiO}_7$ (cristal obtenu par fusion de zone)	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ 3,3% $\text{Ce}^{3+}$	12,5%	7,6924 (1)	5,0687 (1)	299,93 (1)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,75}\text{B}_{0,25}\text{SiO}_7$ (fritté)	0,5% $\text{Er}^{3+}$ 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ 3,3% $\text{Ce}^{3+}$	12,5%	7,6691 (4)	5,0557 (5)	297,35 (1)
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [51]	Non dopé	0	7,6834	5,0651	299,022 (2)
$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_7$ [51]	Non dopé	10%	7,6365	5,0415	294,000 (2)



**Tableau 34 : Paramètres de maille obtenus par affinement de Le Bail des composés CGS synthétisés par voie solide et par fusion de zone.**

Matériau	Dopage théorique	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
CGS (fritté)	0,5%Er <sup>3+</sup> 2,5%Yb <sup>3+</sup> 3,3% Ce <sup>3+</sup>	7,8148 (1)	5,1481 (1)	314,403 (4)
CGS (cristal obtenu par fusion de zone)	0,5%Er <sup>3+</sup> 2,5%Yb <sup>3+</sup> 3,3% Ce <sup>3+</sup>	7,8154 (1)	5,1467 (1)	314,119 (9)

Les composés CGS : Er, Yb, Ce synthétisés par réaction à l'état solide et par fusion de zone présentent des paramètres de maille assez similaires (Tableau 34). Des mesures de déclin de luminescence à 1 µm et 1,5 µm sur le cristal broyé donnent des valeurs de 300 µs et 8,6 ms respectivement. Ces valeurs, bien qu'un peu supérieures à celles obtenues sur le composé fritté de même composition, sont néanmoins assez intéressantes pour la poursuite de l'étude de ce matériau. La variation observée peut être expliquée par un phénomène d'extinction de la fluorescence par des défauts cristallins et des impuretés (en proportions plus importantes dans les composés polycristallins), ce qui va alors faire diminuer les temps de vie expérimentaux.

#### 2.4.2. Croissance par four à image des composés YSO: Er, Yb, Ce

Le composé YSO: 0,5%Er, 5%Yb, 3,3%Ce est extrêmement fracturé, probablement à cause d'une vitesse de croissance trop élevée (3 mm.h<sup>-1</sup>). En réduisant celle-ci à 2 mm.h<sup>-1</sup> pour le cristal de YSO: 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce, on obtient un cristal beaucoup moins fracturé avec des zones monocristallines de bonne qualité (Figure 72).



**Figure 72 : Cristal de YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce élaboré au four à image.**

Les diffractogrammes des RX montrent que le cristal de YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 3,3%Ce est monophasé Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Figure 73b) tandis que celui de YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce présente une phase minoritaire Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Figure 73a). Notons que ce problème n'est pas rencontré lors des croissances par procédé Czochralski.

Des mesures de déclin de luminescence à 1 µm et 1,5 µm sur les cristaux broyés de YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce et YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 3,3%Ce donnent des valeurs moyennes de 250 µs et 6 ms respectivement. La valeur du temps de vie à 1 µm est plus élevée que dans le composé fritté correspondant, ce qui peut être expliquée par un phénomène d'extinction de la

fluorescence par des défauts cristallins et des impuretés, comme dans le composé CAGS, mais aussi par les différences d'insertion entre les trois ions dopants  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ . L'ion  $\text{Ce}^{3+}$  s'insère plus difficilement dans la matrice YSO car il est plus gros que l'ion  $\text{Y}^{3+}$  (rayons ioniques respectifs de 1,034 Å et 0,892 Å en coordination 6 [59]) et cela peut expliquer les valeurs de temps de vie plus élevées obtenues.

Ce phénomène de ségrégation devra être pris en compte lors du choix de la composition en dopants pour une future croissance Czochralski. En effet, d'après Brandle *et al* [54], le coefficient de ségrégation  $k_i$  dans la matrice YSO s'exprime selon:

$$k_i = -5,45(R_i - R_h) + 0,99 \quad (35)$$

Avec  $R_i$  : rayon ionique de l'ion dopant et  $R_h$  : rayon ionique de l'ion hôte (ici,  $\text{Y}^{3+}$ ).

On obtient alors des valeurs de  $k_i$  proches de l'unité pour les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  (en coordination 6, rayons ioniques proches des ions  $\text{Y}^{3+}$  (0,892 Å),  $\text{Yb}^{3+}$  (0,858 Å),  $\text{Er}^{3+}$  (0,881 Å) [59]) tandis que la valeur du coefficient de ségrégation est d'environ 0,2 pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  qui est plus gros que l'ion  $\text{Y}^{3+}$ .

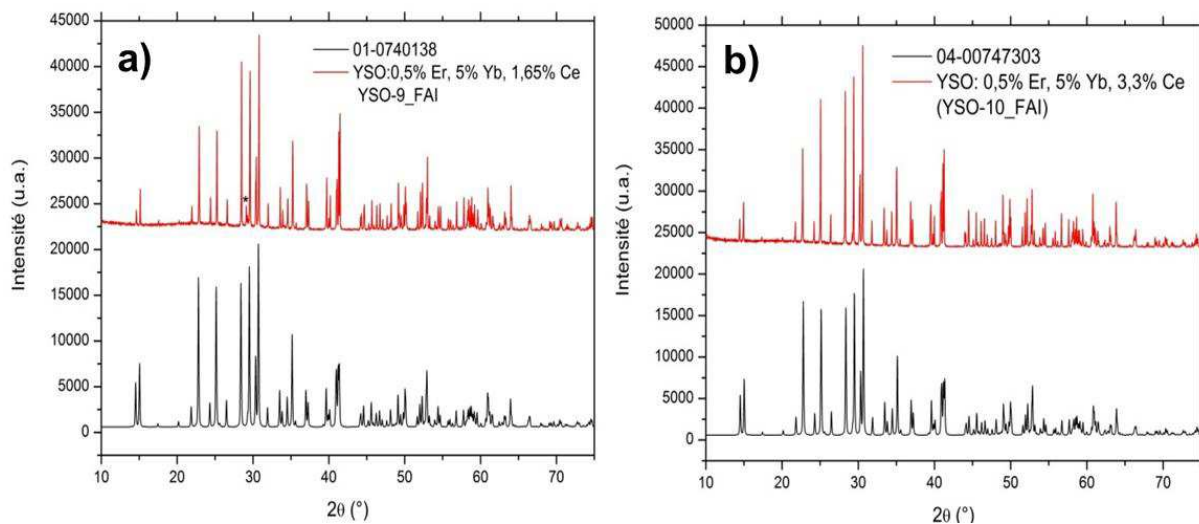


Figure 73 : a) Diffractogramme sur poudre du cristal de YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 1.65%Ce ainsi que la référence 01-074-0138-2 (étoiles : impuretés  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

b) Diffractogramme sur poudre du cristal de YSO : 0,5%Er, 5%Yb, 3.3%Ce ainsi que la référence 04-007-4730-3.

## 2.5. Conclusion des études en composition

Une étude des compositions en ions dopants  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  a été réalisée de manière systématique dans les matrices CAS, CABS, CGS, CAGS, CALGO, YSO, GSO et SGGM ainsi que dans les céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Après synthèse par réaction à l'état solide, les temps de vie expérimentaux à 1 µm et 1,5 µm ont été déterminés ainsi que les taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  associés. Une dizaine de couples matrices-compositions en dopants présentant un transfert d'énergie favorable entre 70 et 80% ont été identifiés pour de futures croissances par la méthode Czochralski dans les composés CALGO, SGGM, CAS, CGS et YSO (Tableau 31).

Les composés silicates CAS, CGS, SGGM, YSO apparaissent comme les matrices à plus fort potentiel pour notre étude, en raison de leurs transferts d'énergie efficaces mais également de leurs valeurs de temps de vie à  $1,5 \mu\text{m}$  très proches de celle du verre phosphate (6-7 ms). Les composés CAGS et GSO présentent des temps de vie intéressants mais nécessiteraient de réaliser une étude plus complète, par four à image par exemple. Enfin, les essais exploratoires de croissance au four à image montrent que les composés CABS sont peu adaptés à notre étude et que l'insertion de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la matrice YSO est relativement limitée.

### 3. Cristallogénèse des matériaux

La croissance cristalline par la méthode Czochralski des composés sélectionnés dans la section 2 est décrite ici. Nos efforts se sont concentrés sur les matrices CALGO, YSO, CAS, CGS et SGGM et les taux de dopage ont été choisis en accord avec les résultats de la section 2.3.2.

#### 3.1. Croissance cristalline de CALGO:Er, Yb et CALGO:Er, Yb, Ce

Les composés de formule générale  $\text{ABCO}_4$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  ;  $B=\text{Y}$  ou  $\text{Ln}$  ;  $C=\text{Al}, \text{Ga}$ ) ont fait l'objet de très nombreuses publications depuis les années 1990. Ils étaient à l'origine étudiés comme substrats pour supraconducteurs du fait de leurs bonnes propriétés diélectriques. On peut notamment citer des matériaux tels que  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG) [60] et  $\text{SrPrGaO}_4$  (SPG) [61].

La matrice  $\text{CaGdAlO}_4$  cristallise dans le groupe d'espace quadratique  $I4/mmm$  avec deux groupements formulaires par maille [62] (Tableaux 35 et 36). Sa structure cristalline est constituée de couches de  $\text{AlO}_6$  formées dans le plan ( $ab$ ), chaque octaèdre étant relié aux autres par les sommets (Figure 74). Ces couches  $\text{AlO}_6$  sont séparées par des couches constituées d'atomes de Ca et Gd distribués aléatoirement dans des sites de symétrie  $C_{4v}$  en coordinence 9 et reliés par les faces (Figure 74). On distingue deux types d'oxygène non équivalents dans ces sites : le premier type  $\text{O}_1$  est constitué des oxygènes basals en rouge et le second  $\text{O}_2$  regroupe les oxygènes équatoriaux et l'oxygène apical en rose sur la Figure 74. Par conséquent, la base de l'octaèdre  $\text{AlO}_6$  est constituée de quatre oxygènes de type  $\text{O}_1$  et les sommets sont de type  $\text{O}_2$  et sont partagés avec les atomes de Ca et Gd.

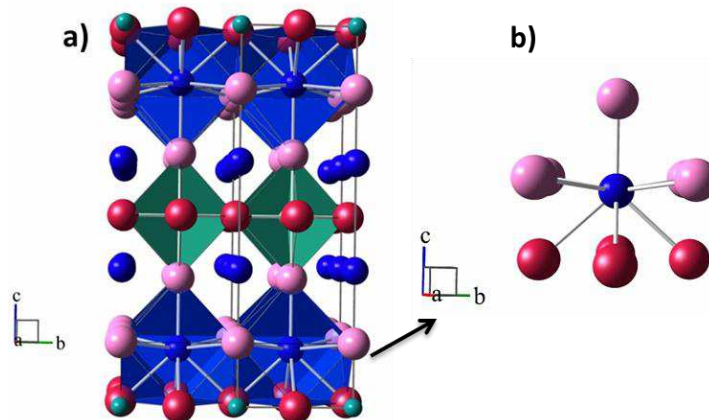


Figure 74 : a) Représentation schématique de la structure cristalline de  $\text{CaGdAlO}_4$  perpendiculairement à  $\vec{a}$  (octaèdres  $\text{AlO}_6$  en vert, le site mixte  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Gd}^{3+}$  (de coordinence 9) est bleu, les oxygènes de type  $\text{O}_1$  en rouge, les oxygènes de type  $\text{O}_2$  en rose).

b) Représentation schématique d'un site mixte  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Gd}^{3+}$  (de coordinence 9) perpendiculairement à  $\vec{a}$ .

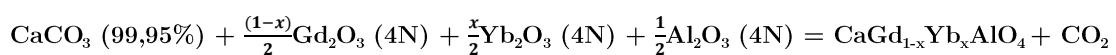
**Tableau 35 : Données structurales du composé CaGdAlO<sub>4</sub> [38].**

Matériau	CaGdAlO <sub>4</sub> (CALGO)
Groupe d'espace	I4/mmm
Système cristallin	Quadratique uniaxe
a (Å)	3,66
c (Å)	12,01
V (Å <sup>3</sup> )	161,15
Z	2
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	288,31
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	5,94
Site d'insertion Ln <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup> /Ca <sup>2+</sup> (C <sub>4v</sub> )
T <sub>fusion</sub> (°C)	1860

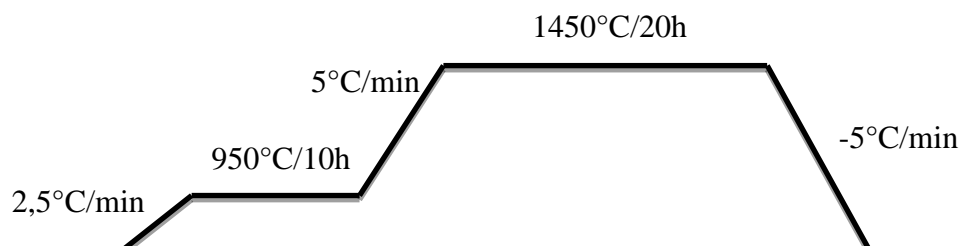
**Tableau 36 : Coordonnées des atomes et symétrie ponctuelle des sites dans la maille de CaGdAlO<sub>4</sub> [63].**

Atome	Wyckoff	Symétrie		Position		
		Hermann-Mauguin	Schoenflies	x	y	z
Ca	4e	4mm	C <sub>4v</sub>	0	0	0,35863
Gd	4e	4mm	C <sub>4v</sub>	0	0	0,35863
Al	2a	4/mmm	D <sub>4h</sub>	0	0	0
O <sub>1</sub>	4c	mmm	D <sub>2h</sub>	0	0,5	0
O <sub>2</sub>	4e	4mm	C <sub>4v</sub>	0	0	0,1677

La matrice CALGO présente une fusion congruente à 1850°C. L'élaboration de monocristaux par la méthode Czochralski est donc possible. La préparation de la charge est réalisée selon l'équation suivante :



Les réactifs de départ sont pesés, mélangés pendant 20 min manuellement puis pendant 20 min dans un mélangeur mécanique de marque Turbula. Le mélange est ensuite compressé en un barreau grâce à une presse isostatique (650 kg.cm<sup>-2</sup>) qui subit le traitement thermique suivant :

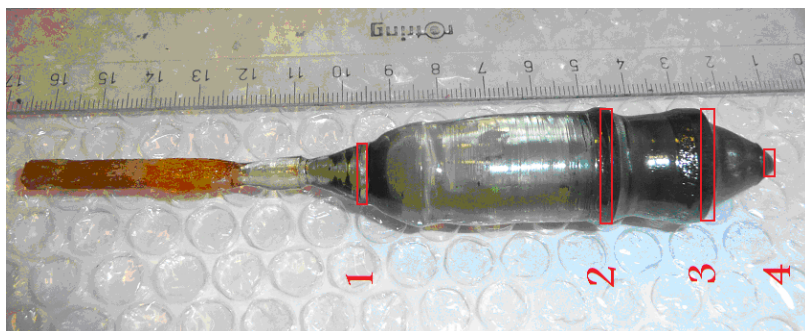
**Figure 75 : Traitement thermique des charges de CALGO.**

Un barreau de couleur brun clair est alors obtenu et la pureté de la phase est vérifiée par DRX.

- Croissance de CALGO-1

Une première croissance Czochralski de  $\text{CaGdAlO}_4 : 0,5\%\text{Er}, 15\%\text{Yb}, 3,3\%\text{Ce}$  (CALGO-1) a été réalisée dans un creuset en iridium (de diamètre 50 mm et de hauteur 50 mm) sous azote à partir d'un germe désorienté par rapport à l'axe  $\vec{c}$  de  $30^\circ$  avec une vitesse de croissance de  $0,6 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$  et une vitesse de rotation de 30 tpm. La composition en dopants est issue de la section 2 : les mesures sur le composé fritté analogue donnent une valeur de temps de vie à  $1 \mu\text{m}$  particulièrement faible ( $60 \mu\text{s}$ ) et une efficacité de transfert d'énergie de 86%.

Le cristal obtenu présente un profil accidenté (dû à un problème d'instabilité du système de refroidissement d'eau) et une couleur verdâtre (Figure 76). Le cristal est ensuite recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 40h sous atmosphère réductrice (mélange Noxal Ar/ $\text{H}_2$  10%) pour éliminer les centres colorés inhérents à la matrice. Après découpe, orientation et polissage, des pièces pour les caractérisations spectroscopiques et laser sont obtenues et leur qualité cristalline est évaluée par microscopie optique et ombroscopie. Des centres diffusants parallélépipédiques rectangles orientés sont observés en microscopie optique. La composition du cristal est vérifiée par analyses chimiques (par technique ICP (Inductively Coupled Plasma) effectuées au Service des Analyses du CNRS, Lyon) sur des prélèvements à différents endroits du cristal ainsi que dans le bain. Les résultats montrent une forte évolution des compositions notamment en ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  de la tête au pied du cristal (Tableau 37). Les coefficients de ségrégation sont 0,6 pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , 0,53 pour l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  et 0,24 pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Cela peut s'expliquer par la différence de taille entre les dopants : les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  sont légèrement plus petits que l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r(\text{Er}^{3+}) = 1 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Yb}^{3+}) = 0,98 \text{ \AA}$  pour  $r(\text{Gd}^{3+}) = 1,06 \text{ \AA}$ ) tandis que l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est plus volumineux ( $r(\text{Ce}^{3+}) = 1,14 \text{ \AA}$ , en coordinence 9 [59]).

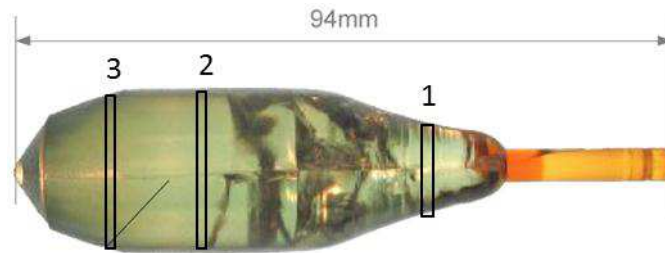


**Figure 76 : Monocristal de CALGO-1 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en rouge.**

- Croissance de CALGO-2

Une deuxième croissance Czochralski de CALGO :  $0,5\%\text{Er}, 7,5\%\text{Yb}, 3,3\%\text{Ce}$  (CALGO-2) a ensuite été réalisée au sein de l'entreprise FEE GmbH à partir d'une charge élaborée au LCMCP en diminuant d'un facteur 2 la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$  par rapport à CALGO-1 (Figure 77). Les mêmes paramètres de croissance ont été utilisés à l'exception du germe orienté selon  $\vec{a}$  et de la vitesse de rotation abaissée à 12 tpm sous azote. Cette nouvelle composition en dopants a été identifiée lors de l'étude systématique de composés frittés comme présentant des

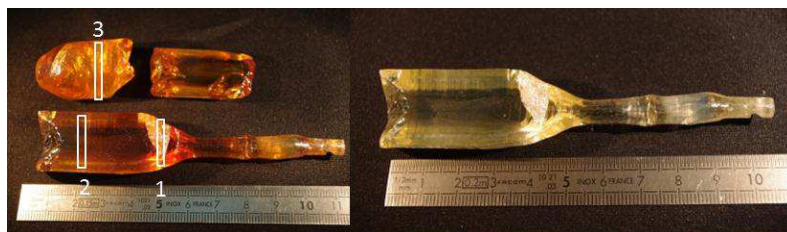
temps de vie favorables tout en permettant de diviser par 2 le taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  par rapport au CALGO-1. Concernant la qualité cristalline, les mêmes types de défauts sont observés que dans le CALGO-1, à savoir des centres diffusants et des centres colorés. De même que pour CALGO-1, la composition du cristal est vérifiée par analyses chimiques (ICP) sur des prélèvements à différents endroits du cristal ainsi que sur le bain. Les résultats montrent une forte évolution des compositions notamment en ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  de la tête au pied du cristal. Les coefficients de ségrégation sont 0,8 pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , 0,52 pour l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  et 0,39 pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Notons qu'ils sont différents de ceux calculés pour le CALGO-1. En effet, il est possible que les valeurs de compositions trouvées pour la tête du cristal diffèrent entre ces deux cristaux car les échantillons analysés ont été prélevés à des endroits un peu différents dans la tête.



**Figure 77 : Monocristal de CALGO-2 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en noir.**

- Croissance de CALGO-3

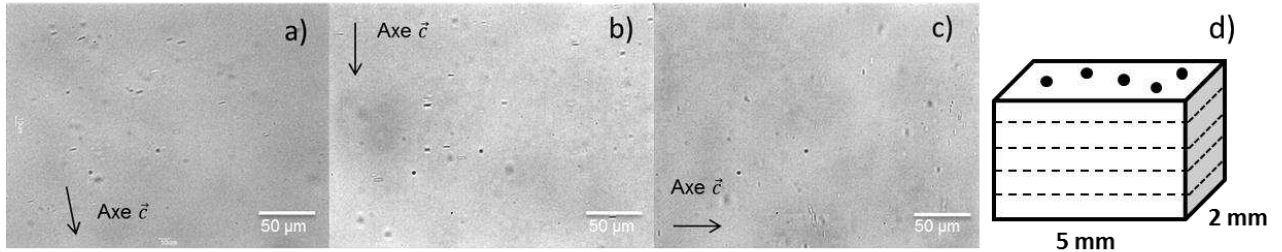
Enfin une dernière croissance (CALGO-3) est réalisée dans le but d'étudier l'influence de la présence de cérium sur la qualité cristalline. Pour cela, la composition en dopants est de 0,5%Er, 7,5%Yb avec une vitesse de croissance de  $0,4 \text{ mm.h}^{-1}$  et une vitesse de rotation de 30 tpm. Le germe est orienté perpendiculairement à  $\vec{c}$ . Le cristal obtenu, de couleur orange, présente un plan de clivage perpendiculaire à  $\vec{c}$  en son milieu et le dernier tiers s'est détaché du reste du corps (Figure 78). Une moitié du cristal obtenu est recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 40h sous atmosphère réductrice pour obtenir un cristal légèrement jaune/rose. Après observation sous microscopie optique, des centres diffusants sont observés (Figure 79). Les analyses chimiques effectuées donnent des résultats en compositions similaires à ceux obtenus pour le CALGO-2.



**Figure 78 : Monocristal de CALGO-3 obtenu par méthode Czochralski (Gauche : brut de croissance/Droite : après recuit réducteur), les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en blanc.**

Dans les trois cristaux, les centres diffusants présents ont la même géométrie, à savoir parallélépipédique rectangle. Ils sont observés préférentiellement dans le plan (a, c) ou (b, c) et sont orientés tels que l'axe  $\vec{c}$  soit perpendiculaire à la longueur du rectangle (Figure 79). Dans

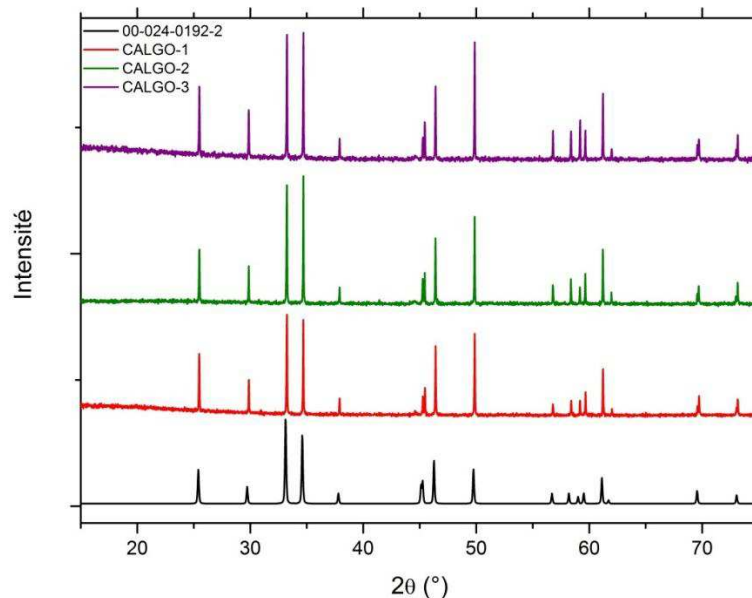
un échantillon de dimensions  $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ , sur 20 zones d'observation (4 plans d'observation, 5 points par plan, représentés Figure 79d), on dénombre environ 200 centres diffusants de longueur caractéristique 5-10  $\mu\text{m}$ . Ces défauts peuvent être aussi caractérisés par l'observation d'une forte diffusion lors du passage d'un laser He-Ne dans le volume des échantillons.



**Figure 79 : Observation de centres diffusants en volume au microscope optique (grossissement  $\times 40$ ) dans des échantillons polis de a)CALGO-1 b)CALGO-2 et c)CALGO-3.**

**d)Schéma des zones d'observations.**

Le Tableau 37 résume les conditions de croissance ainsi que les compositions chimiques des cristaux de CALGO-1, -2 et -3 et la Figure 80 présente leurs diagrammes de diffraction des RX. Une phase pure est obtenue pour les trois cristaux, sans détection d'éventuels pics parasites associés aux centres diffusants, même lorsque les temps d'acquisition sont allongés à 15h.



**Figure 80 : Diffractogrammes sur poudre des cristaux de CALGO-1, -2 et -3 ainsi que la référence 00-024-0192-2.**



**Tableau 37 : Paramètres de croissance, qualité cristalline et composition des cristaux CALGO-1, 2 et 3.**

Cristal	Dopage théorique	Préparation de la charge	Conditions de croissance	Qualité cristalline	Analyses chimiques
CALGO-1 LCMCP	0,5%Er 15%Yb 3,3%Ce	CaGd <sub>0,812</sub> Er <sub>0,005</sub> Yb <sub>0,15</sub> Ce <sub>0,033</sub> AlO <sub>4</sub>  Charge stoechiométrique	Germe désorienté de 30°/ $\vec{c}$ Creuset Ir Sous N <sub>2</sub> $v_{\text{corps}}=0,6 \text{ mm.h}^{-1}$ 30 tpm	-Centres diffusants -Centres colorés	CaGd <sub>0,901</sub> Er <sub>0,003</sub> Yb <sub>0,08</sub> Ce <sub>0,008</sub> AlO <sub>4</sub> (tête-1) CaGd <sub>0,881</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,103</sub> Ce <sub>0,012</sub> AlO <sub>4</sub> (corps-2) CaGd <sub>0,872</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,11</sub> Ce <sub>0,014</sub> AlO <sub>4</sub> (corps-3) CaGd <sub>0,845</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,129</sub> Ce <sub>0,022</sub> AlO <sub>4</sub> (pied-4) CaGd <sub>0,789</sub> Er <sub>0,005</sub> Yb <sub>0,175</sub> Ce <sub>0,031</sub> AlO <sub>4</sub> (bain)  Cristal de composition très variable de la tête au pied du cristal, notamment en Gd/Yb et Ce
CALGO-2 FEE	0,5%Er 7,5%Yb 3,3%Ce	CaGd <sub>0,887</sub> Er <sub>0,005</sub> Yb <sub>0,075</sub> Ce <sub>0,033</sub> AlO <sub>4</sub>  Charge stoechiométrique	Germe // $\vec{a}$ Creuset Ir Sous N <sub>2</sub> $v_{\text{corps}}=0,6 \text{ mm.h}^{-1}$ 12 tpm	-Centres diffusants -Centres colorés	CaGd <sub>0,944</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,039</sub> Ce <sub>0,013</sub> AlO <sub>4</sub> (tête-1) CaGd <sub>0,942</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,041</sub> Ce <sub>0,013</sub> AlO <sub>4</sub> (corps-2) CaGd <sub>0,938</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,044</sub> Ce <sub>0,014</sub> AlO <sub>4</sub> (pied-3) CaGd <sub>0,84</sub> Er <sub>0,006</sub> Yb <sub>0,112</sub> Ce <sub>0,042</sub> AlO <sub>4</sub> (bain)  Cristal de composition très variable de la tête au pied du cristal, notamment en Gd/Yb et Ce
CALGO-3 LCMCP	0,5%Er 7,5%Yb	CaGd <sub>0,92</sub> Er <sub>0,005</sub> Yb <sub>0,075</sub> AlO <sub>4</sub>  Charge stoechiométrique	Germe $\perp \vec{c}$ Creuset Ir Sous N <sub>2</sub> $v_{\text{corps}}=0,4 \text{ mm.h}^{-1}$ 30 tpm	-Centres diffusants -Centres colorés	CaGd <sub>0,958</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,038</sub> AlO <sub>4</sub> (tête-1) CaGd <sub>0,953</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,043</sub> AlO <sub>4</sub> (corps-2) CaGd <sub>0,948</sub> Er <sub>0,004</sub> Yb <sub>0,048</sub> AlO <sub>4</sub> (pied-3) CaGd <sub>0,867</sub> Er <sub>0,007</sub> Yb <sub>0,126</sub> AlO <sub>4</sub> (bain)  Cristal de composition très variable de la tête au pied du cristal, notamment en Gd/Yb

### 3.2. Croissance cristalline de YSO : Er, Yb

La littérature reporte des croissances de monocristaux de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  depuis 1965 [64]. La première technique employée était une croissance en flux puis par four à image. Plus tard, des techniques de croissance hydrothermale [65] puis par technique Czochralski furent reportées. Deux publications [54] [66] présentent une étude détaillée de la croissance et de la qualité cristalline de cette matrice par technique Czochralski. Depuis, de nombreux articles ont étudié cette matrice notamment dopée à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (information quantique) [67], à l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  (scintillateurs) [68], à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (laser) [69]...

La structure cristallographique de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  est monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . Le cation  $\text{Si}^{4+}$  est dans un site tétraédrique distordu (4 oxygènes non-équivalents) tandis que les cations  $\text{Ln}^{3+}$  occupent deux sites distordus non-équivalents de symétrie  $C_1$  de coordinence 6 et 7 [70] (Figure 81). Dans le premier site, l'yttrium est entouré de 6 oxygènes (4 oxygènes liés à un  $\text{Si}^{4+}$  et 2 oxygènes en site interstitiel liés seulement à des ions  $\text{Y}^{3+}$ ). Dans le second site, l'yttrium est entouré de 7 oxygènes (5 oxygènes liés à un  $\text{Si}^{4+}$  et 2 oxygènes en site interstitiel) (Tableaux 38 et 39). Ces sites sont rassemblés en chaînes compactes qui s'allongent selon  $\vec{c}$  et sont liées entre elles par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ainsi que par partage d'arêtes entre les polyèdres des cations  $\text{Ln}^{3+}$ .

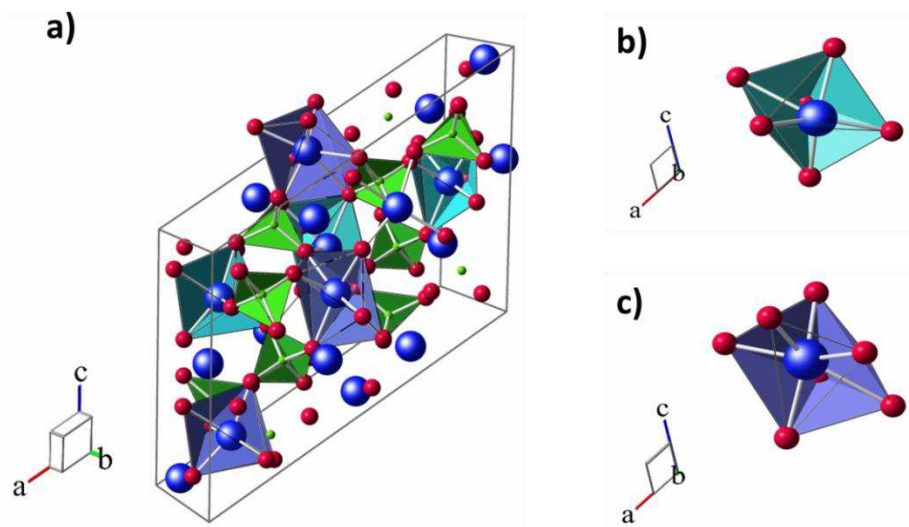


Figure 81 : a) Représentation schématique de la structure cristalline de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Les tétraèdres sont en vert, les polyèdres de coordinence 6 en bleu, les polyèdres de coordinence 7 sont en violet, les oxygènes sont en rouge.

- b) Représentation schématique des polyèdres de coordinence 6 (en bleu) perpendiculairement à  $\vec{b}$ .
- c) Représentation schématique des polyèdres de coordinence 7 (en violet) perpendiculairement à  $\vec{b}$ .

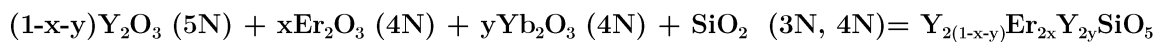
Tableau 38 : Données structurales du composé Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO) [71].

Matériau	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (YSO)
Groupe d'espace	C2/c
Système cristallin	Monoclinique biaxe
a (Å)	10,41
b (Å)	6,726
c (Å)	12,49
β (°)	102,65
V (Å <sup>3</sup> )	874,52
Z	8
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	285,89
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,45
Site d'insertion Ln <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup> (C <sub>1</sub> ) (6) et (7)
T <sub>fusion</sub> (°C)	2000

Tableau 39 : Coordonnées des atomes et symétrie ponctuelle des sites dans la maille de YSO [72].

Atome	Wyckoff	Symétrie		Position		
		Hermann-Mauguin	Schoenflies	x	y	z
Y <sub>1</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,037	0,257	0,466
Y <sub>2</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,359	0,122	0,165
Si	8f	1	C <sub>1</sub>	0,181	0,093	0,308
O <sub>1</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,089	0,002	0,143
O <sub>2</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,118	0,287	0,318
O <sub>3</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,297	0,429	0,06
O <sub>4</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,298	0,157	0,33
O <sub>5</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,485	0,102	0,103

La matrice YSO présente une fusion congruente à 2000°C. L'élaboration de monocristaux par la méthode Czochralski est par conséquent possible. La préparation de la charge se fait selon l'équation suivante :



Après pesée, mélange et pressage, le barreau formé subit le traitement thermique suivant :

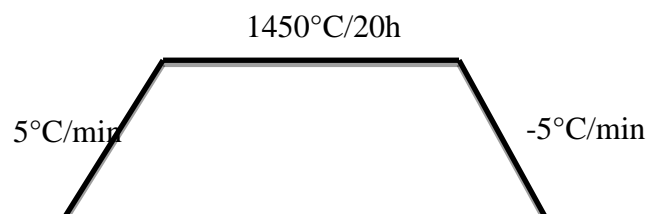


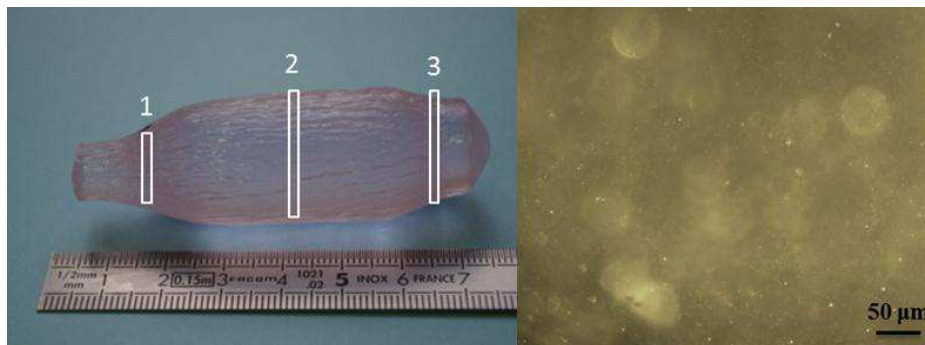
Figure 82 : Traitement thermique des charges de YSO-1 et -2.

Un barreau blanc homogène est alors obtenu et la pureté de la phase est vérifiée par DRX : comme obtenu précédemment sur les composés frittés (section 2), une phase minoritaire de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  est détectée en plus de la phase majoritaire  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ .

- Croissance de YSO-1

Une première croissance Czochralski de YSO : 0,36%Er, 3,6%Yb (YSO-1) a été réalisée dans un creuset en iridium (diamètre 50 mm, hauteur 50 mm) sous azote en reprenant la composition en dopants de [22] avec un germe non orienté et avec une vitesse de croissance de  $0,6 \text{ mm.h}^{-1}$  et une rotation fixée à 30 tpm. Le choix en ions dopants est fait à partir des travaux de Schweizer *et al* [22] ayant mené à un effet laser. En effet, il s'agit tout d'abord d'optimiser les conditions de croissance et de confronter nos résultats aux travaux précédents avant de tester les compositions identifiées dans la section 2.

Un cristal de couleur rose est obtenu, avec une surface légèrement ridée (Figure 83). Après découpe, orientation et polissage, des pièces pour les caractérisations spectroscopiques et laser sont obtenues et leur qualité cristalline est évaluée par microscopie optique et ombroscopie. De nombreux centres diffusants sont observés en microscopie optique. Ils ne sont pas détectés sur les diffractogrammes sur poudre, même pour des temps d'acquisition allongés à 15 h (Figure 83). Ces défauts peuvent être aussi caractérisés par l'observation d'une forte diffusion lors du passage d'un laser He-Ne dans le volume des échantillons. La composition du cristal est vérifiée par analyses chimiques (ICP) sur des prélèvements à différents endroits du cristal (tête, corps et pieds) ainsi que sur le bain. Les résultats montrent une composition homogène dans le cristal et le bain ainsi que des coefficients de ségrégation proche de l'unité pour les dopants.

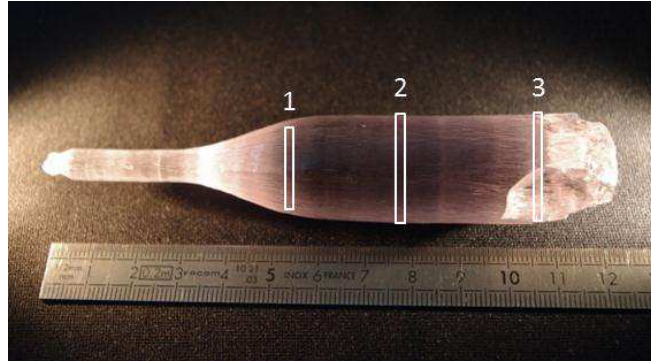


**Figure 83 : Gauche : Monocristal de YSO-1 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en blanc. Droite : Observation de centres diffusants en volume au microscope optique (grossissement  $\times 40$ ) dans un cristal poli de YSO-1.**

- Croissance de YSO-2

Une deuxième croissance Czochralski YSO-2 (de même composition que YSO-1) a ensuite été réalisée en reprenant les mêmes paramètres de croissance pour tenter d'éliminer les centres diffusants observés. Cette fois-ci, le germe est orienté selon l'axe  $\vec{b}$ . Une silice de pureté 4N est employée (au lieu de 3N) et la charge est préparée avec un excès de 1% de  $\text{SiO}_2$  (pour pallier les pertes au feu). Une coupure d'électricité a eu lieu à la fin de la croissance si bien que le cristal est refroidi brutalement, provoquant sa fracture et sa chute dans le bain en cours de

solidification. Les deux tiers du cristal sont récupérés et paraissent exploitables. De même que pour YSO-1, le cristal obtenu est rose et sa surface est ridée (Figure 84). Un recuit est effectué à 1500°C pendant 20h. Concernant la qualité cristalline, aucun centre diffusant n'a été observé en microscopie optique, de même qu'un laser He-Ne n'est pas diffusé lors de son passage dans les échantillons. La pureté des matières premières semble donc être un paramètre-clé pour la croissance de monocristaux de YSO: Er, Yb de bonne qualité.



**Figure 84 : Monocristal de YSO-2 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en blanc.**

Le Tableau 40 résume les conditions de croissance des cristaux de YSO-1 et -2 et la Figure 85 présente leurs diagrammes de diffraction des RX (obtention d'une phase pure pour les deux cristaux).

**Tableau 40 : Paramètres de croissance, qualité cristalline et composition des cristaux YSO-1 et 2.**

Cristal	Dopage	Composition théorique de la charge	Conditions de croissance	Qualité cristalline	Analyses chimiques
YSO-1	0,36%Er 3,6%Yb	$Y_{1,9208}Er_{0,0072}Yb_{0,072}SiO_5$  Charge stoechiométrique	Germe non orienté Creuset Ir Sous N <sub>2</sub> $v_{corps}=0,6 \text{ mm.h}^{-1}$ 30 tpm	Centres diffusants	$Y_{1,9208}Er_{0,0072}Yb_{0,072}SiO_5$  Cristal homogène en composition sur l'ensemble des zones analysées
YSO-2	0,36%Er 3,6%Yb	$Y_{1,9208}Er_{0,0072}Yb_{0,072}SiO_5$  1% excès en silice (4N)	Germe // $\vec{b}$ Creuset Ir Sous N <sub>2</sub> $v_{corps}=0,6 \text{ mm.h}^{-1}$ 30 tpm Refroidissement brutal (1h) (coupure électricité) Recuit à 1500°C (20h)	Pas de centres diffusants observés	$Y_{1,9208}Er_{0,0072}Yb_{0,072}SiO_5$  Cristal homogène en composition sur l'ensemble des zones analysées

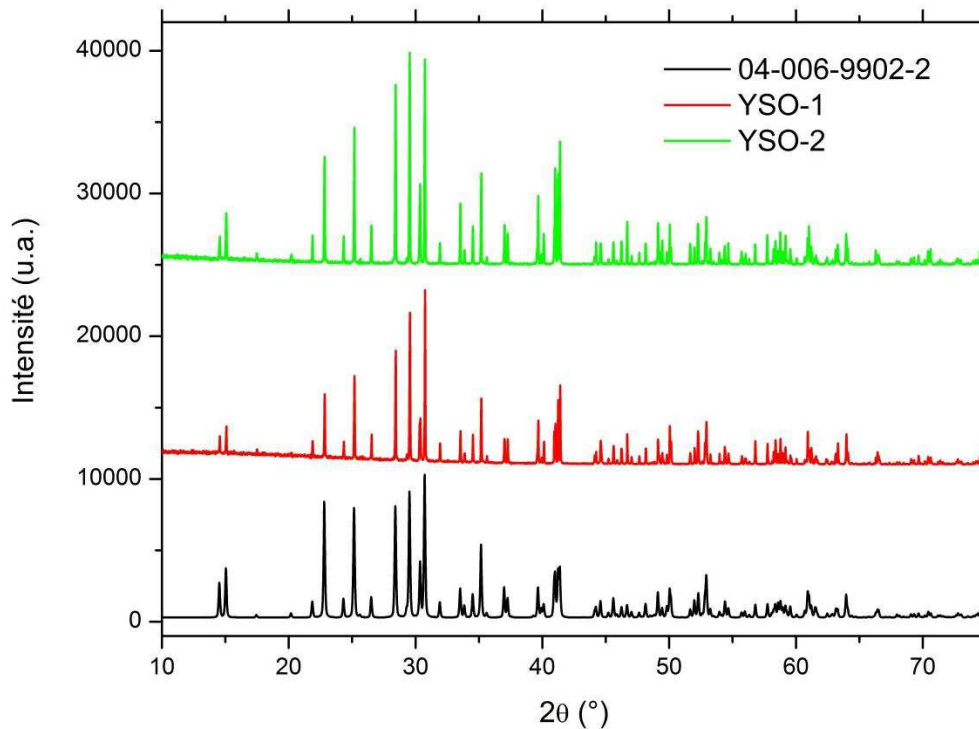


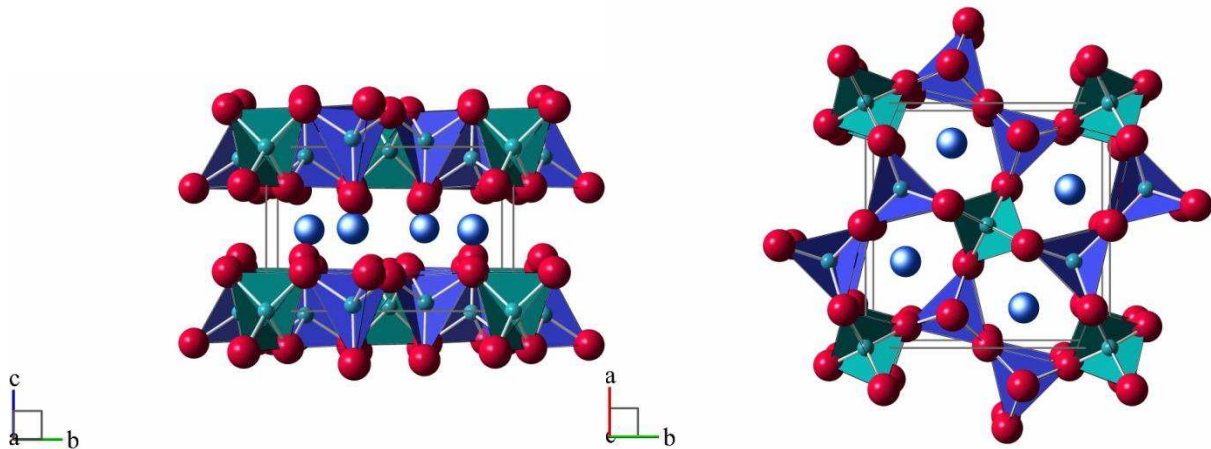
Figure 85 : Diffractogrammes sur poudre des cristaux de YSO-1 et -2 ainsi que la référence 04-006-9902-2.

### 3.3. Croissance cristalline de CAS : Er, Yb, Ce

La littérature concernant la croissance cristalline de la matrice CAS est relativement restreinte : un premier article de croissance d'un monocristal non dopé est paru en 1981 suite aux travaux de F.L.Ball [73] puis la matrice a été étudiée dopée  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  [74]  $\text{Nd}^{3+}$  [75],  $\text{Yb}^{3+}$  [76] pour des applications laser dans les années 1990.

Les premiers cristaux de CAS dopés  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  sont reportés par B.Simondi-Tesseire *et al* [41] Deux thèses ont notamment été effectuées au LCMCP sur la matrice CAS : Er, Yb : la thèse de Béatrice Simondi-Tesseire [42] reporte notamment l'effet favorable d'un tridopage au Cérium sur les transferts d'énergie Yb-Er qui permet d'abaisser favorablement le seuil laser de 100 mW absorbés à 20 mW (sous pompage par  $\text{Sa}:\text{Ti}$ ). Le travail de Cyrille Varona [77] reprend la composition optimale identifiée par Béatrice Simondi-Tesseire (0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce) mais une des croissances est alors réalisée sous air et dans un creuset de platine (sous atmosphère d'azote et dans un creuset en iridium dans le cas précédent). La qualité cristalline s'en trouve améliorée ainsi que les performances laser obtenues. Enfin, la thèse de Nathalie Faure [52] mentionne la présence de striations inhérentes à cette matrice observées dans des monocristaux de CAS dopés  $\text{Nd}^{3+}$ . Le même type de défauts est reporté par N.Britos [74] pour des monocristaux de CAS dopés  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et dopés  $\text{Yb}^{3+}$  [78]. La première référence [52] décrit des striations sous forme de filaments dont l'analyse MEB révèle un enrichissement en Ca, Si et ions terres rares. La seconde [78] attribue ces striations à la présence de

dislocations qui s'assemblent pour former des joints de grain faiblement désorientés (visibles sous polariseur/analyseur croisés).



**Figure 86** : Représentation schématique de la structure cristalline de la ménilite (à gauche perpendiculairement à  $\vec{a}$ , à droite perpendiculairement à  $\vec{c}$ ). Les tétraèdres  $T_1$  sont en violet, les tétraèdres  $T_2$  sont en vert, les ions divalents (de coordination 8) sont en bleu foncé, les oxygènes sont en rouge.

La matrice CAS cristallise dans le groupe d'espace quadratique  $P-42_1m$  avec une structure de type ménilite (Tableaux 41 et 42). Cette structure est commune aux trois matériaux CAS, CGS et SGGM et est représentée Figure 86. Elle est constituée d'un empilement de couches denses de tétraèdres en alternance avec des couches de cubes de Thomson (CT) empilées selon l'axe  $\vec{c}$ . Ces derniers sont des sites de coordination 8 accueillant les cations les plus gros (représentés par des sphères bleues sur la Figure 86). Les tétraèdres sont divisés en deux sortes : ceux de type  $T_1$  sont réguliers et occupent les sommets et le centre de la maille (en vert sur la Figure 86). Les tétraèdres de type  $T_2$  sont déformés (représentés en violet sur la Figure 86). Les tétraèdres  $T_1$  et  $T_2$  sont reliés entre eux par les sommets.

Dans le cas de la matrice CAS (respectivement CGS), les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  occupent les cubes de Thomson, la moitié des cations  $\text{Al}^{3+}$  (respectivement  $\text{Ga}^{3+}$ ) occupe le site tétraédrique  $T_1$  tandis que l'autre moitié et les cations  $\text{Si}^{4+}$  occupent l'autre site  $T_2$ . La répartition des cations est un peu différente pour le composé SGGM : les cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  occupent les cubes de Thomson tandis que les atomes de gallium occupent les deux types de sites tétraédriques. L'occupation partagée des sites  $T_2$  par les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  (respectivement des cubes de Thomson par les cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ ) dans les composés CAS et CGS (respectivement SGGM) leur confère un caractère désordonné.

Les gros cations situés dans les CT assurent la liaison entre deux couches de tétraèdres et par conséquent le caractère lamellaire de la structure est plus ou moins marqué suivant la matrice considérée. Ainsi, dans la matrice CAS, le clivage a lieu au niveau des couches de cubes de Thomson où les liaisons Ca-O sont faibles et peuvent plus facilement se rompre.

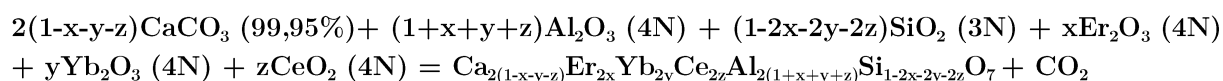
Tableau 41 : Données structurales du composé Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CAS) [42].

Matériau	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
Groupe d'espace	P-42 <sub>1</sub> m
Système cristallin	Quadratique uniaxe
a (Å)	7,684
c (Å)	5,065
V (Å <sup>3</sup> )	299
Z	2
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	288,31
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,1
Site d'insertion Ln <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
T <sub>fusion</sub> (°C)	1580

Tableau 42 : Coordonnées des atomes et symétrie ponctuelle des sites dans la maille de CAS [79].

Atome	Wyckoff	Symétrie		Position		
		Hermann-Mauguin	Schoenflies	x	y	z
Ca	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,3375	0,1625	0,511
Al <sub>1</sub>	2a	-4..	S <sub>4</sub>	0	0	0
Al <sub>2</sub>	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,1431	0,3569	0,9528
Si	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,1431	0,3569	0,9528
O <sub>1</sub>	2c	2.mm	C <sub>2v</sub>	0,5	0	0,1884
O <sub>2</sub>	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,1418	0,3582	0,2832
O <sub>3</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,0872	0,1706	0,8033

La matrice CAS présente une fusion congruente à 1580°C, permettant ainsi son élaboration sous forme monocristalline par la méthode Czochralski. Le site d'insertion des terres rares étant le site du calcium, une compensation de charges est nécessaire lors de la préparation de la charge selon l'équation suivante :



Les réactifs de départ sont pesés, mélangés pendant 20 min manuellement puis pendant 20 min dans un mélangeur automatique. Le mélange est ensuite compressé en un barreau grâce à une presse isostatique qui subit le traitement thermique présenté ci-dessous :



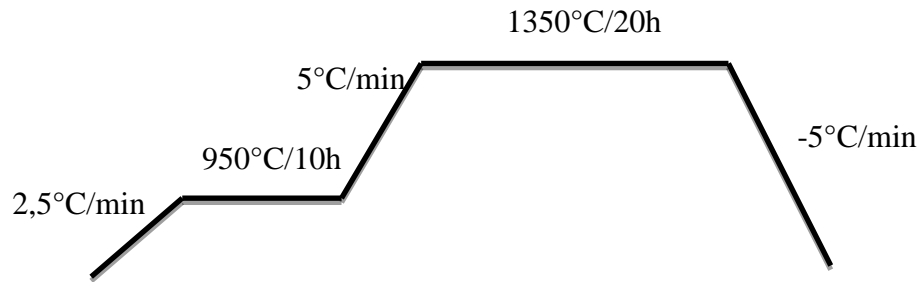


Figure 87 : Traitement thermique des charges de CAS.

Un barreau de couleur beige est alors obtenu et la pureté de la phase est vérifiée par DRX.

- Croissance de CAS-1

Une première croissance Czochralski de CAS : 0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce (CAS-1) a été réalisée dans un creuset en platine (diamètre 50 mm, hauteur 50 mm) sous air en reprenant la composition en dopants optimale étudiée dans les travaux de thèses de B. Simondi-Tesseire et C. Varona à partir d'un germe orienté selon  $\vec{c}$  et avec une vitesse de croissance de  $0,2 \text{ mm.h}^{-1}$ . Le cristal obtenu présente de nombreuses fractures dans la deuxième moitié du corps (dû à un problème de refroidissement du circuit d'eau) mais le dernier tiers du corps reste néanmoins exploitable (Figure 88). Notons qu'au refroidissement, le bain a moussé et est sorti du creuset jusqu'à toucher le dernier tiers du cristal. La composition du cristal est vérifiée par analyses chimiques (ICP) sur des prélèvements à différents endroits du cristal ainsi que sur le bain. Les résultats montrent une composition homogène dans le cristal et le bain ainsi que des coefficients de ségrégation proche de l'unité pour tous les dopants (Tableau 43).

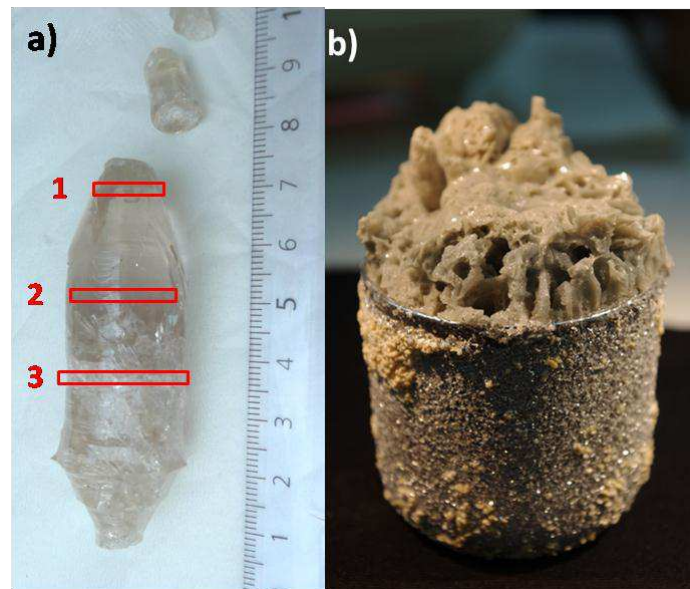


Figure 88 : a) Monocristal de CAS-1 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en rouge.

b) Bain résultant obtenu à la fin d'une croissance Czochralski de CAS sous air.

Après découpe, orientation et polissage, des pièces pour les caractérisations spectroscopiques et laser sont obtenues et leur qualité cristalline est évaluée par microscopie optique et ombroscopie. Deux principaux types de défauts sont observés : tout d'abord des défauts étendus de type striations attribués à des instabilités dans le bain lors de la croissance (Figure 89) comme reporté dans les références [74] [78] [80]. Ces striations sont étendues dans le volume du cristal, on peut les déceler à l'œil ou par ombroscopie (Figure 89) dans le plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  (axe de croissance). Dans les autres plans, elles ne sont pas visibles. De plus, l'orientation des stries ne semble pas correspondre à une direction cristallographique simple de la structure. Sur une distance de 5 mm, on dénombre environ 15 stries espacées de 300  $\mu\text{m}$ . Quelques centres diffusants sont également observés en microscopie optique (Figure 89) mais le faisceau d'un laser He-Ne est très peu diffusé lors de son passage dans le cristal.

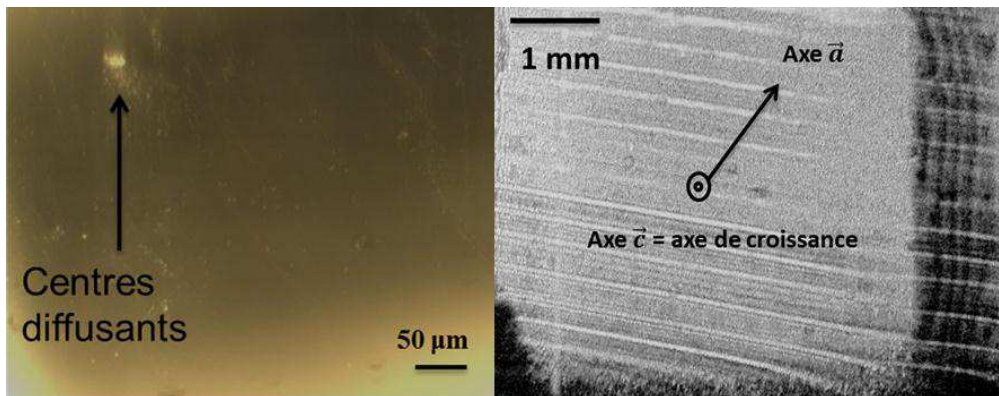


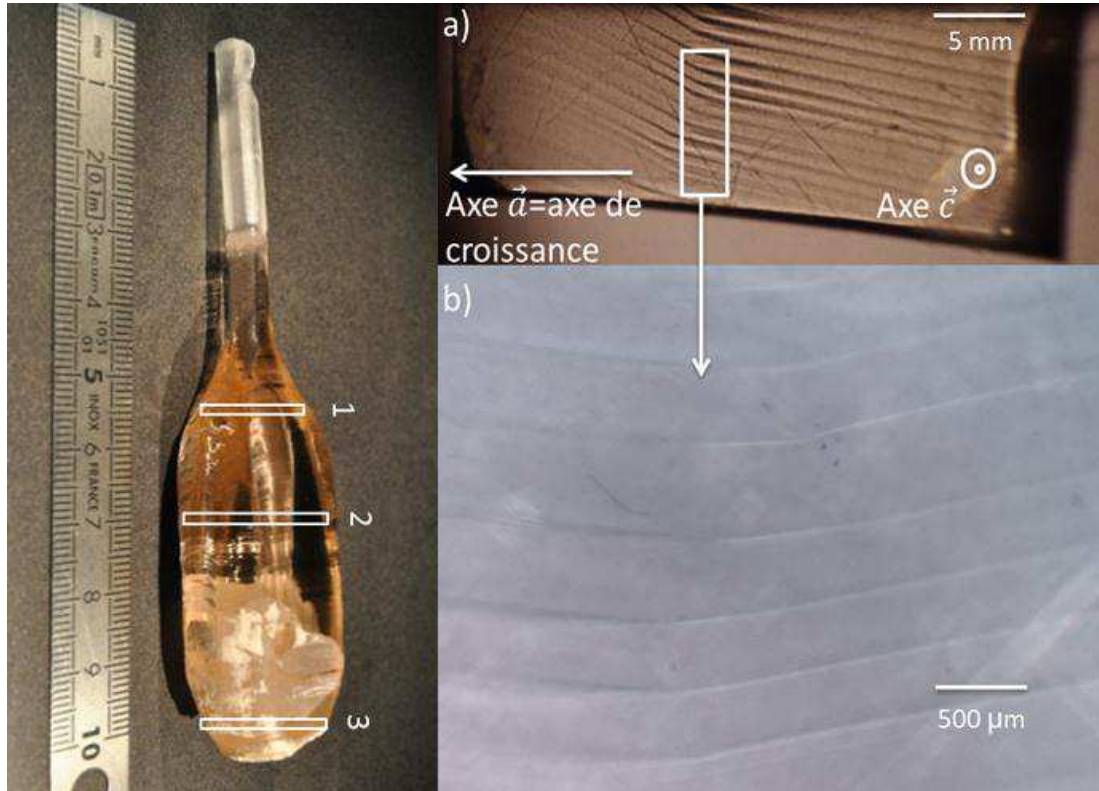
Figure 89 : Gauche : Centres diffusants observés en microscopie optique (grossissement  $\times 40$ ) sur un échantillon de CAS-1 orienté  $\sigma$ . Droite : Stries en volume dans le cristal de CAS-1 orienté  $\sigma$  visibles par ombroscopie.

- Croissance de CAS-2

Une deuxième croissance Czochralski de CAS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce (CAS-2) a ensuite été réalisée en reprenant les mêmes paramètres de croissance à l'exception du germe orienté selon  $\vec{a}$ . Ce changement d'orientation du germe va permettre d'étudier son influence sur la présence et l'orientation des stries de croissance observées. De plus, la nouvelle composition en dopants plus riche en ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  a été identifiée lors de l'étude systématique de composés frittés comme présentant des temps de vie légèrement plus favorables que la première. Le cristal obtenu semble a priori de qualité cristalline satisfaisante et présente des facettes (Figure 90). De même que pour CAS-1, les résultats d'analyses chimiques montrent une composition homogène dans le cristal et le bain ainsi que des coefficients de ségrégation proche de l'unité pour les dopants (Tableau 43).

Concernant la qualité cristalline, les mêmes types de défauts sont observés que dans le CAS-1, à savoir striations étendues et une faible quantité de centres diffusants. Le cristal CAS-2 présente ainsi des striations étendues dans le volume du cristal, qui se prolongent le long de l'axe  $\vec{a}$  (correspondant à l'axe de croissance) (Figure 90). Là aussi, elles ne sont pas visibles lorsque l'axe  $\vec{c}$  est dans le plan de l'échantillon. Sur une distance de 5 mm, on dénombre environ 15 stries espacées de 300  $\mu\text{m}$ , soit une valeur identique à celle trouvée dans le CAS-1.

Comme ces stries ne sont observables à l'œil que dans le plan perpendiculaire à  $\vec{c}$ , il est assez difficile d'avoir une représentation claire de leur répartition volumique dans le cristal. On peut seulement conclure que l'orientation du germe ( $\vec{a}$  ou  $\vec{c}$ ) n'a pas d'influence sur leur présence et leur nombre.



**Figure 90 : Gauche : Monocristal de CAS-2 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en blanc. Droite : Stries en volume dans le cristal de CAS-2 visibles a) par ombroscopie b) par microscopie optique sous lumière polarisée (grossissement  $\times 4$ ).**

- Croissance de CAS-3

Enfin une dernière croissance (CAS-3) est réalisée dans le but d'éliminer les défauts de striation observés. Pour cela, la vitesse de croissance est divisée par 2 et la vitesse de rotation est augmentée à 30 tpm contre 20 tpm avant. La composition en dopants est conservée à 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce. Le germe était orienté selon  $\vec{c}$ , pour pouvoir comparer au cristal de CAS-1. Cependant à l'issue de la croissance, il semble plutôt que le cristal ait poussé de manière désorientée (environ  $30^\circ$ ) par rapport à cet axe. Le cristal obtenu semble a priori de qualité cristalline satisfaisante et est recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 40h sous air (Figure 91). Néanmoins, lors de la découpe et du polissage des cubes laser, le cristal apparaît particulièrement fragile. De même que pour les cristaux de CAS-1 et -2, la composition en dopants est homogène au sein du cristal (Tableau 43).

Le cristal CAS-3 présente également un faible nombre de centres diffusants et des inhomogénéités optiques, sous forme de stries étendues (Figure 92). Leur géométrie est cependant différente de celles présentes dans les cristaux de CAS-1 et CAS-2 : ce sont plutôt

des filaments, qui sont moins visibles par les techniques d'ombroscopie et de microscopie optique que les défauts des cristaux précédents. Il est donc assez difficile de quantifier leur nombre dans les échantillons observés. Là encore, cela est néfaste pour les applications laser, la puissance du faisceau laser obtenu varie en effet fortement lorsqu'on se déplace dans le cristal. Nous détaillerons cet aspect des choses dans la section 5 de cette partie.

En conclusion, ces défauts sont observés dans les trois cristaux de CAS synthétisés et sont indépendants de l'orientation du germe utilisé. Ce ne sont donc pas des défauts de type mâcles. De plus, ces défauts ne présentent pas de différences d'extinction sous polariseur-analyseur croisés et leurs observations au MEB réalisées dans le cristal de CAS-3 n'ont pas révélé de différences de composition entre les différentes stries. Ces observations expérimentales sont en contradiction avec la référence [74] qui attribue ces défauts à des filaments enrichis en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{RE}^{3+}$ . Elles ne correspondent pas non plus aux joints de grain faiblement désorientés reportés dans la référence [78]. A partir de nos observations, ces défauts sont plutôt attribués à des stries de croissance.

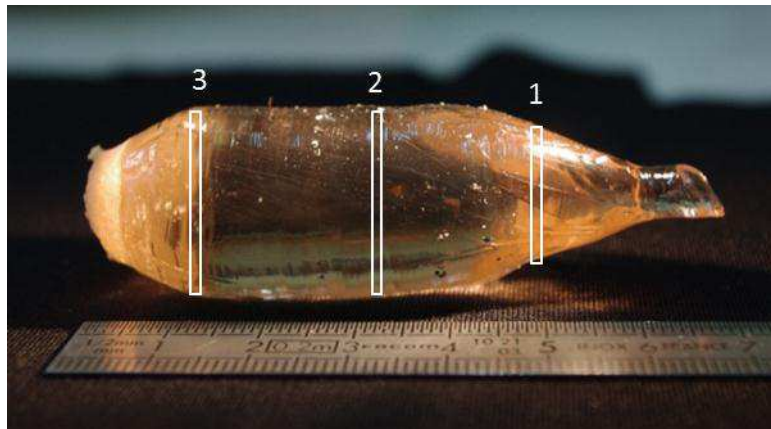


Figure 91 : Monocristal de CAS-3 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en blanc.

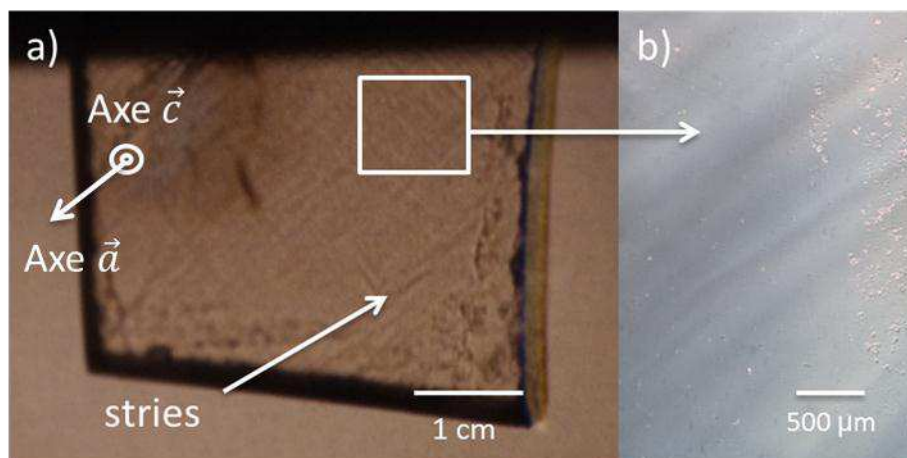
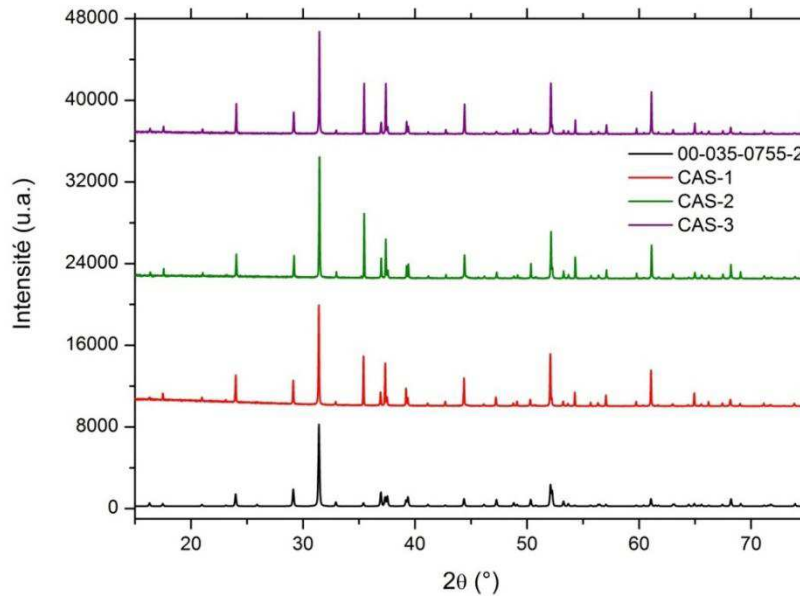


Figure 92 : Stries en volume dans le cristal de CAS-2 visibles a) par ombroscopie b) par microscopie optique sous lumière polarisée (grossissement  $\times 4$ ).

Le Tableau 43 résume les conditions de croissance des cristaux de CAS-1, -2 et -3 et la Figure 93 présente leurs diffractogrammes (obtention d'une phase pure pour les trois cristaux).

**Tableau 43 : Paramètres de croissance, qualité cristalline et composition des cristaux CAS-1, 2 et 3.**

Cristal	Dopage	Composition théorique de la charge	Conditions de croissance	Qualité cristalline	Analyses chimiques
CAS-1	0,5%Er 2,25%Yb 2,5%Ce	$\text{Ca}_{1,895}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,045}\text{Ce}_{0,05}\text{Al}_{2,105}\text{Si}_{0,895}\text{O}_7$	Germe // $\vec{c}$ Creuset Pt-Rh Sous air $v_{\text{corps}}=0,2 \text{ mm.h}^{-1}$ 20 tpm	-Striations (15 stries sur 5 mm) -Centres diffusants (en faible quantité)	$\text{Ca}_{1,895}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,045}\text{Ce}_{0,05}\text{Al}_{2,105}\text{Si}_{0,895}\text{O}_7$  Cristal homogène en composition sur l'ensemble des zones analysées
CAS-2	0,5%Er 2,5%Yb 3,3%Ce	$\text{Ca}_{1,874}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{Ce}_{0,066}\text{Al}_{2,126}\text{Si}_{0,874}\text{O}_7$	Germe // $\vec{a}$ Creuset Pt-Rh Sous air $v_{\text{corps}}=0,2 \text{ mm.h}^{-1}$ 20 tpm	-Striations (15 stries sur 5 mm) -Centres diffusants (en faible quantité)	$\text{Ca}_{1,874}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{Ce}_{0,066}\text{Al}_{2,126}\text{Si}_{0,874}\text{O}_7$  Cristal homogène en composition sur l'ensemble des zones analysées
CAS-3	0,5%Er 2,5%Yb 3,3%Ce	$\text{Ca}_{1,874}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{Ce}_{0,066}\text{Al}_{2,126}\text{Si}_{0,874}\text{O}_7$	Germe // $\vec{c}$ Creuset Pt-Rh Sous air $v_{\text{corps}}=0,1 \text{ mm.h}^{-1}$ 30 tpm Recuit sous air	-'Filaments' -Centres diffusants (en faible quantité)	$\text{Ca}_{1,874}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{Ce}_{0,066}\text{Al}_{2,126}\text{Si}_{0,874}\text{O}_7$  Cristal homogène en composition sur l'ensemble des zones analysées



**Figure 93 : Diffractogrammes sur poudre des cristaux de CAS-1, -2 et -3 ainsi que la référence 00-035-0755-2.**

### 3.4. Croissance cristalline de CGS : Er, Yb, Ce

Afin d'éliminer les stries de croissance observées dans la matrice CAS, la croissance d'une matrice voisine Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CGS) a été réalisée. En effet, il est reporté dans [52] que les stries sont largement diminuées lors de la substitution de Al<sup>3+</sup> par Ga<sup>3+</sup>. Ses paramètres structuraux sont donnés dans les Tableaux 44 et 45. Afin de pouvoir comparer aux cristaux de CAS, la composition en dopants favorable 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce est reprise ainsi que des paramètres de croissance identiques à ceux du cristal CAS-2, à l'exception du germe qui est orienté selon  $\vec{c}$ . Il existe peu de littérature sur cette matrice : elle a été étudiée dopée Nd<sup>3+</sup> [52] et Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> [42] mais sans donner d'effet laser.

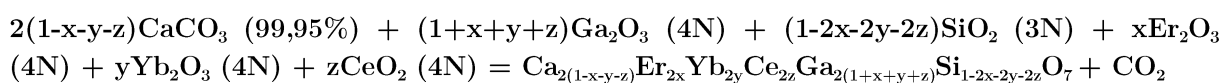
**Tableau 44 : Données structurales du composé Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> [42].**

Matériau	Ca <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
Groupe d'espace	P-421m
Système cristallin	Quadratique uniaxe
a (Å)	7,793
c (Å)	5,132
V (Å <sup>3</sup> )	311,67
Z	2
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	379,45
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,83
Site d'insertion Ln <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
T <sub>fusion</sub> (°C)	1480

**Tableau 45 : Coordonnées des atomes et symétrie ponctuelle du site dans la maille de CGS [81].**

Atome	Wyckoff	Symétrie		Position		
		Hermann-Mauguin	Schoenflies	x	y	z
Ca	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,1616	0,6616	0,4906
Ga <sub>1</sub>	2a	-4..	S <sub>4</sub>	0	0	0
Ga <sub>2</sub>	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,358	0,858	0,0391
Si	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,358	0,858	0,0391
O <sub>1</sub>	2c	2.mm	C <sub>2v</sub>	0	0,5	0,8158
O <sub>2</sub>	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,3578	0,8578	0,7136
O <sub>3</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,0874	0,1696	0,7976

La matrice CGS présente une fusion congruente à 1480°C et la préparation de la charge utilisée lors de la croissance se fait selon l'équation suivante :





**Figure 94 : Monocristal de CGS-1 obtenu par méthode Czochralski**

Compte tenu de l'évaporation facile de l'oxyde de gallium, un excès de 2% de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est ajouté lors de la pesée des réactifs. Sinon, la préparation de la charge est identique à celle des cristaux de CAS.

Une croissance Czochralski de CGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce (CGS-1) a été réalisée dans un creuset en platine (de diamètre 50 mm et d'hauteur 50 mm) sous air à partir d'un germe orienté selon  $\vec{c}$  et avec une vitesse de croissance de 0,2 mm.h<sup>-1</sup>. Le cristal obtenu est de couleur jaune et présente de nombreuses fractures en volume (Figure 94). De plus, le cristal a poussé de manière désorientée (environ 30°) par rapport à l'axe  $\vec{c}$  du germe et le plan de clivage est dans la diagonale du cristal. Le diagramme de diffraction par RX donne comme phase unique Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (Figure 95). A l'évidence, un problème de composition au départ probablement lié à la volatilité du gallium est en jeu. Des pièces extraites du cristal ont été coupées et polies pour les caractérisations. Le Tableau 46 résume les conditions de croissance du cristal CGS-1.

**Tableau 46 : Paramètres de croissance et qualité cristalline du cristal CGS-1.**

Cristal	Dopage	Composition théorique de la charge	Conditions de croissance	Qualité cristalline
CGS-1	0,5%Er 2,5%Yb 3,3%Ce	Ca <sub>1,874</sub> Er <sub>0,01</sub> Yb <sub>0,05</sub> Ce <sub>0,066</sub> Ga <sub>2,126</sub> Si <sub>0,874</sub> O <sub>7</sub> 2% excès Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Germe // $\vec{c}$ Creuset Pt-Rh Sous air v <sub>corps</sub> =0,2 mm.h <sup>-1</sup> 20 tpm	-Striations (présentes localement) -Inclusions

Le cristal de CGS-1 présente le même type de défauts striés que dans les cristaux de CAS. Cependant, il faut noter que ces défauts ne sont pas présents dans le volume entier du cristal et qu'il existe des parties du cristal tout à fait exemptes de ces défauts (Figure 96). Des inclusions sont également visibles à l'œil nu et par ombroscopie, qui diffusent lors du passage d'un laser He-Ne dans le volume des échantillons. (Figure 96). Il n'a été possible de ne réaliser qu'un seul essai de croissance, par conséquent il faudrait envisager d'autres essais pour améliorer la qualité cristalline de ce matériau.

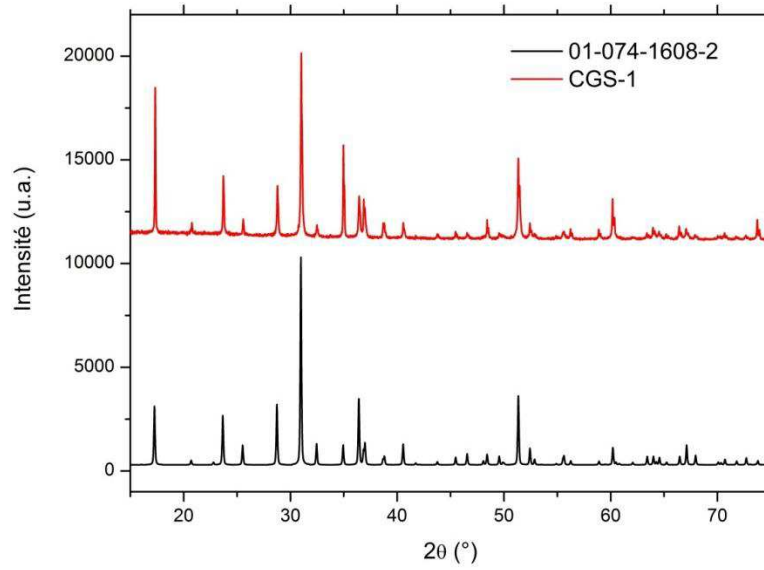


Figure 95 : Diffractogramme sur poudre du cristal de CGS-1 ainsi que la référence 01-074-1608-2.

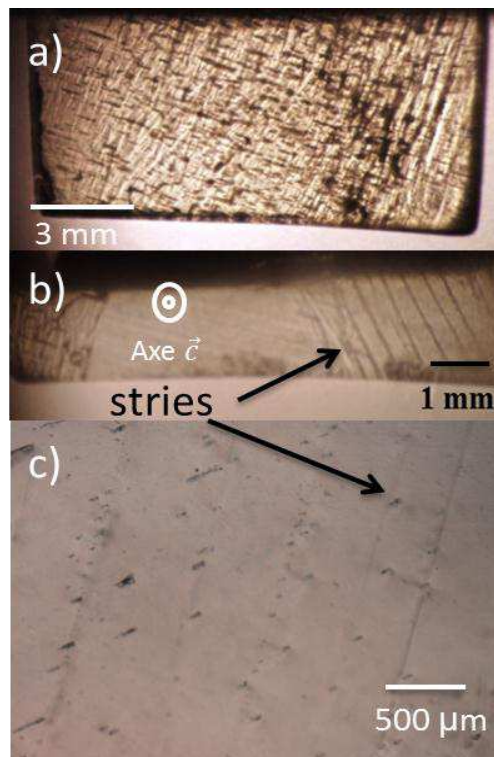


Figure 96 : a) Inclusions et stries dans un échantillon issu du cristal CGS-1, Stries en volume dans le cristal de CGS-1 visibles b) par ombroscopie c) par microscopie optique sous lumière polarisée (grossissement  $\times 4$ )



### 3.5. Croissance cristalline de SGGM : Er, Yb, Ce

La croissance cristalline par procédé Czochralski du composé SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SGGM) a été étudiée pour des dopages au Nd<sup>3+</sup> [82], Tm<sup>3+</sup> [52] [80], Cr<sup>4+</sup> [53][80] et Er<sup>3+</sup> [83]. Les articles reportent une fusion congruente ainsi que l'obtention de monocristaux présentant parfois des centres diffusants [83] ou des striations [53]. Des performances laser ont également été obtenus avec le SGGM : Nd<sup>3+</sup> [43] [84]. Ses paramètres structuraux sont donnés dans les Tableaux 47 et 48.

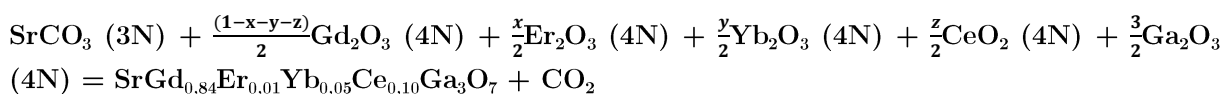
**Tableau 47 : Données structurales du composé SGGM [80].**

Matériau	SGGM
Groupe d'espace	P-42 <sub>1</sub> m
Système cristallin	Quadratique uniaxe
a (Å)	7,963
c (Å)	5,255
V (Å <sup>3</sup> )	333
Z	2
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	566,026
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	5,634
Site d'insertion Ln <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
T <sub>fusion</sub> (°C)	1600

**Tableau 48 : Coordonnées des atomes et symétrie ponctuelle des sites dans la maille de SGGM [85].**

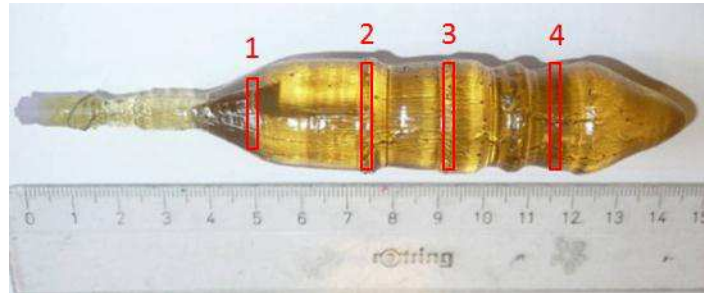
Atome	Wyckoff	Symétrie		Position		
		Hermann-Mauguin	Schoenflies	x	y	z
Sr	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,1522	0,6522	0,5047
Ga <sub>1</sub>	2a	-4..	S <sub>4</sub>	0	0	0
Ga <sub>2</sub>	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,6474	0,1474	0,9563
Gd	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,1522	0,6522	0,5047
O <sub>1</sub>	2c	2.mm	C <sub>2v</sub>	0	0,5	0,2081
O <sub>2</sub>	4e	..m	C <sub>1v</sub>	0,6417	0,1417	0,3106
O <sub>3</sub>	8f	1	C <sub>1</sub>	0,0808	0,16	0,2373

La matrice SGGM présente une fusion congruente à 1630°C et la préparation de la charge utilisée lors de la croissance se fait selon l'équation suivante :



Compte tenu de l'évaporation facile de l'oxyde de gallium, un excès de 2% en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est ajouté lors de la pesée des réactifs. Sinon la préparation de la charge est identique aux croissances

précédentes. Une croissance Czochralski de SGGM : 1%Er, 5%Yb, 10%Ce (SGGM-1) a été réalisée dans un creuset en iridium sous azote à partir d'un germe orienté selon  $\vec{c}$  et avec une vitesse de croissance de 0,6 mm.h<sup>-1</sup>. Le cristal obtenu est de couleur jaune et présente un profil accidenté lié à des défaillances du système de refroidissement du dispositif de tirage (Figure 97).



**Figure 97 : Monocristal de SGGM-1 obtenu par méthode Czochralski, les zones prélevées pour les analyses chimiques sont indiquées en rouge.**

Le Tableau 49 résume les conditions de croissance du cristal de SGGM-1 et la Figure 99 présente son diagramme de diffraction des RX (obtention d'une phase pure).

Concernant sa qualité optique, le SGGM présente de très nombreux centres diffusants qui sont très facilement visibles en microscopie optique et lors du passage d'un laser He-Ne dans le volume des échantillons. (Figure 47). Leur nature n'a pas pu être déterminée. Les analyses chimiques montrent une évolution de la composition au fur et à mesure de la croissance, en particulier pour l'ion Yb<sup>3+</sup>. Ainsi, la composition réelle du corps du cristal est plutôt de 1%Er<sup>3+</sup>, 2%Yb<sup>3+</sup>, 10%Ce<sup>3+</sup> (au lieu de 1%Er<sup>3+</sup>, 5%Yb<sup>3+</sup>, 10%Ce<sup>3+</sup> théorique) (Tableau 49).

**Tableau 49 : Paramètres de croissance, qualité cristalline et composition du cristal SGGM.**

Cristal	Dopage	Composition théorique de la charge	Conditions de croissance	Qualité cristalline	Analyses chimiques
SGGM	1%Er 5%Yb 10%Ce	$\text{SrGd}_{0,84}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{Ce}_{0,10}\text{Ga}_3\text{O}_7$ 2% excès $\text{Ga}_2\text{O}_3$	Germe // $\vec{c}$ Creuset Ir Sous azote $v_{\text{corps}}=0,6 \text{ mm.h}^{-1}$ 20 tpm	Centres diffusants	$\text{SrGd}_{0,87}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,02}\text{Ce}_{0,10}\text{Ga}_3\text{O}_7$ (tête) $\text{SrGd}_{0,87}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,02}\text{Ce}_{0,10}\text{Ga}_3\text{O}_7$ (corps) $\text{SrGd}_{0,88}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,02}\text{Ce}_{0,09}\text{Ga}_3\text{O}_7$ (pied) $\text{SrGd}_{0,86}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{Ce}_{0,08}\text{Ga}_3\text{O}_7$ (bain)  Cristal de composition légèrement variable de la tête au pied du cristal, avec un bain nettement enrichi en ions Yb <sup>3+</sup>

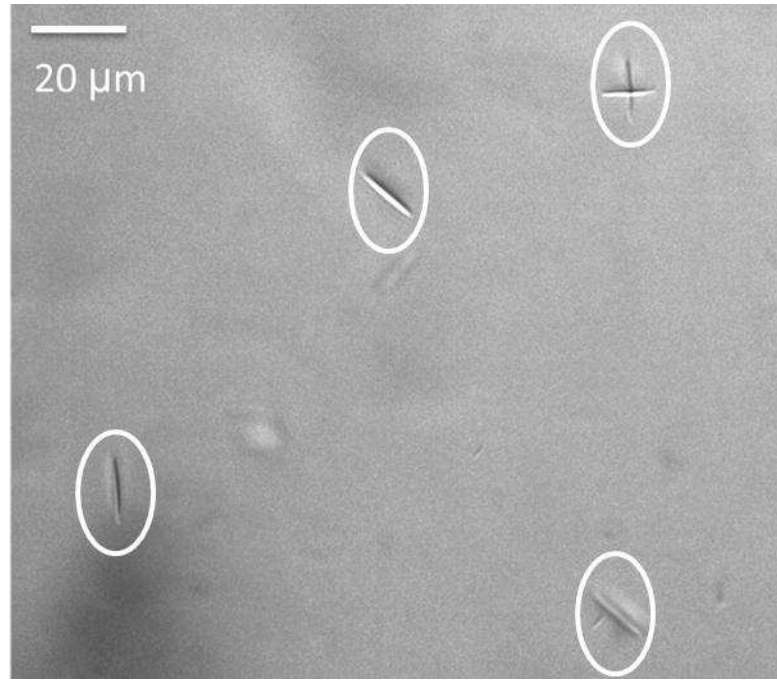


Figure 98 : Observation de centres diffusants en volume au microscope optique (grossissement  $\times 40$ ) dans un échantillon poli de SGGM orienté  $\sigma$ .

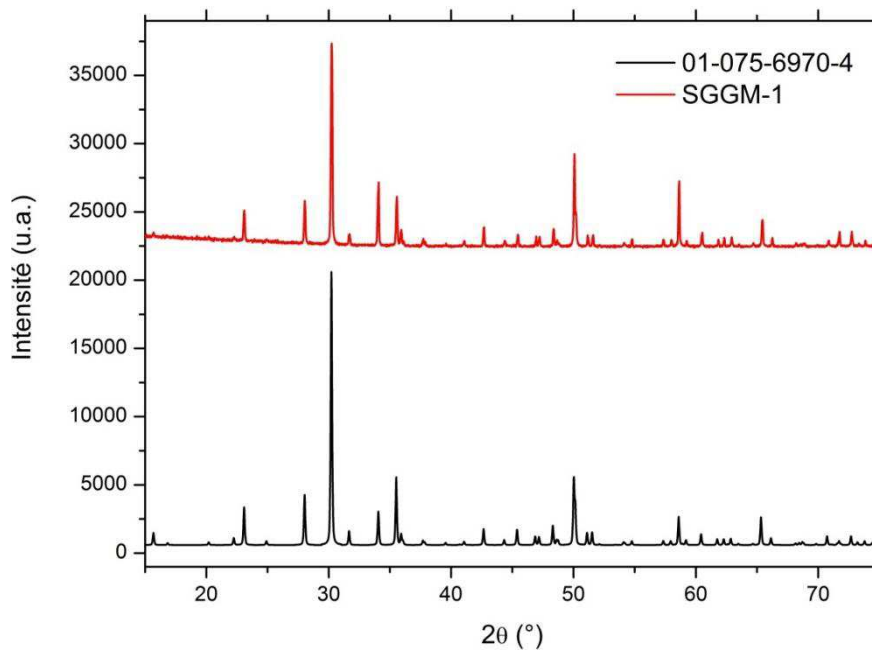


Figure 99 : Diffractogramme sur poudre du cristal de SGGM-1 ainsi que la référence 01-075-6970-4.

### 3.6. Conclusion sur les matériaux élaborés

La croissance cristalline par la méthode Czochralski des matériaux sélectionnés (CALGO, YSO, CAS, CGS, SGGM) dopés  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  a été étudiée dans cette partie.

Trois cristaux de CALGO (CALGO-1, -2 et -3) ont été élaborés par cette méthode, de compositions théoriques respectives en ions dopants 0,5%Er, 15%Yb, 3,3%Ce, 0,5%Er, 7,5%Yb, 3,3%Ce et 0,5%Er, 7,5%Yb. Si la croissance de monocristaux de CALGO s'avère relativement aisée, les cristaux présentent des défauts diffusants et des centres colorés en volume. La diminution du taux de dopage en terres rares et la suppression de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  n'ont aucune influence sur la présence de ces défauts qui semblent inhérents à cette matrice. De plus, la forte évolution en composition (pour les trois dopants  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) dans ces cristaux n'est pas très favorable à l'obtention d'un transfert d'énergie aussi efficace que prévu dans la section 2.1.

Deux monocristaux de YSO (YSO-1 et -2) ont été élaborés, de composition théorique en ions dopants 0,36%Er, 3,6%Yb. La croissance de ces cristaux est assez aisée et permet d'aboutir à des cristaux de bonne qualité optique à la condition d'utiliser des réactifs de haute pureté. Enfin, les bonnes propriétés thermomécaniques de ces deux matériaux (CALGO et YSO) rendent la découpe et le polissage aisés comme attesté par les échantillons présentés Figure 100.

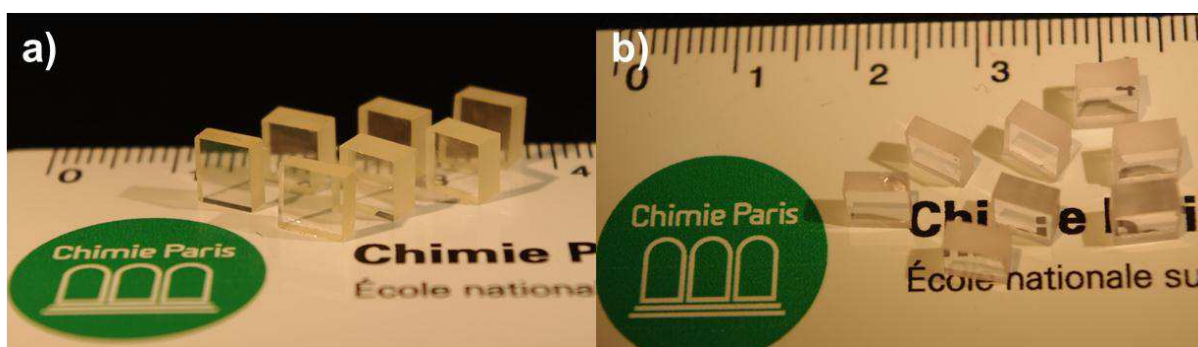


Figure 100 : Echantillons laser de a) CALGO-3 et b) YSO-2.

Concernant les cristaux de CAS, trois croissances ont été effectuées par la méthode Czochralski. La composition en ions dopants du cristal CAS-1 est de 0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce, celle des cristaux de CAS-2 et CAS-3 de 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce. Les stries observées au sein de ces cristaux restent présentes, même en changeant l'orientation du germe (CAS-2) ou en diminuant la vitesse de croissance par deux (CAS-3). Cependant, dans ce dernier cas, les stries présentent une géométrie différente (plutôt sous la forme de filaments) moins visibles que dans les cristaux de CAS-1 et CAS-2.

Un unique cristal de CGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce a été élaboré. La substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  par l'ion  $\text{Ga}^{3+}$  permet d'obtenir quelques zones libres de stries dans ce cristal mais le processus de croissance cristalline doit encore être optimisé. Notons que la structure en feuillets de ces composés ménilites CAS et CGS rend la découpe et le polissage plus délicats pour ce type de cristaux.

Enfin, un cristal de SGGM de composition théorique en ions dopants 1%Er, 5%Yb, 10%Ce a été élaboré. Celui-ci ne présente pas une très bonne qualité cristalline (observation d'une forte diffusion lorsqu'un laser He-Ne le traverse). De plus, la différence entre taux de dopage théorique et réel en  $\text{Yb}^{3+}$  (respectivement 5% et 2%) laisse présager des temps de vie moins favorables que prévu dans la section 2.1. Il faudrait probablement revoir les paramètres de composition et de croissance, en adoptant par exemple une vitesse de cristallisation faible comme pour le CAS.

## 4. Caractérisations des matériaux

### 4.1. Détermination de la conductivité thermique

La conductivité thermique des matériaux est un paramètre important permettant de quantifier leur résistance vis-à-vis des chocs thermiques. Les valeurs trouvées dans la littérature sont parfois assez différentes pour une même matrice, selon le taux de dopage employé [86] [87]. Par conséquent, des mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur nos cristaux, dans la mesure du possible, puis ces mesures sont comparées aux valeurs de référence de la littérature. Les mesures ont été réalisées en utilisant l'appareil commercial Thermal Conductivity Analyzer C-Therm TCi (Setaram). Les conditions expérimentales de cet appareil seront données Partie 2, Section 2. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante. Les valeurs de conductivité thermique obtenues sont présentées dans le Tableau 50.

**Tableau 50 : Conductivités thermiques expérimentales obtenues sur les cristaux et comparaison aux valeurs de référence de la littérature.**

Matériau	Dopage	Orientation	k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Variation relative des masses entre le cation substitué et l'ion dopant		
				Er <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>
CALGO [38]	1,1%Yb <sup>3+</sup>	// $\vec{a}$	6,3	6%	9%	12%
		// $\vec{c}$	6,9			
CALGO-2	4,1%-Yb <sup>3+</sup> 0,4%-Er <sup>3+</sup> 1,3%- Ce <sup>3+</sup>	// $\vec{a}$	5,4			
CAS [52]	2% Nd <sup>3+</sup>	// $\vec{c}$	2,2	76%	77%	71%
CAS-2	2,5%-Yb <sup>3+</sup> 0,5%-Er <sup>3+</sup> 3,3%- Ce <sup>3+</sup>	// $\vec{c}$	1,5			
CAS-3	2,5%-Yb <sup>3+</sup> 0,5%-Er <sup>3+</sup> 3,3%- Ce <sup>3+</sup>	// $\vec{c}$	1,6			
YSO [88]	Non dopé	n.c.	4,4	47%	49%	37%
YSO-2	3,6%-Yb <sup>3+</sup> 0,36%-Er <sup>3+</sup>	// $\vec{b}$	3,7			
SGGM [89]	1% Nd <sup>3+</sup>	// $\vec{a}$	1,6	48%	49%	37%
		// $\vec{c}$	1,4			
SGGM-1	5%-Yb <sup>3+</sup> 1%-Er <sup>3+</sup> 10%- Ce <sup>3+</sup>	// $\vec{c}$	1,3			
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non dopé (monocristal)[90]		13,5	47%	49%	37%
	10%Yb (céramique) [91]		5,7-6,3			

D'une manière générale, les valeurs de conductivité thermique mesurées sur nos cristaux sont inférieures aux valeurs de référence de la littérature. En effet, celles-ci sont données pour des composés assez peu dopés (environ 1%) voire non dopés. Or, la conductivité thermique chute d'autant plus brutalement avec le taux de dopage que la différence de masse ion dopant-ion substitué est importante [88]. Ici, les taux de dopage impliqués sont relativement élevés (5% ou plus) et, à l'exception du CALGO, les différences de masses relatives ion dopant-ion substitué sont importantes : autour de 45% (respectivement 75%) pour les composés dont les ions substitués sont l'yttrium et le strontium (respectivement calcium). Par conséquent, cela justifie les différences observées entre mesures et références.

Parmi tous les matériaux, les cristaux de CALGO et YSO sont ceux qui présentent les valeurs de conductivité les plus élevées :  $5,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $3,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement. Les composés de structure méliélite (CAS, CGS et SGGM) présentent des valeurs plus faibles, autour de  $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cela reste néanmoins deux fois supérieure à la valeur de la conductivité thermique du verre ( $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Enfin, il n'a pas été possible d'obtenir de valeurs expérimentales de conductivité thermique pour la céramique  $\text{Y}_2\text{O}_3$  car les échantillons disponibles ont des tailles inférieures à celles requises pour les mesures. La valeur de la conductivité thermique pour nos échantillons  $\text{Y}_2\text{O}_3: 0,5\%\text{Er}^{3+}$ ,  $10\%\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3: 0,5\%\text{Er}^{3+}$ ,  $10\%\text{Yb}^{3+}$ ,  $0,1\%\text{Eu}^{3+}$  doit s'approcher de celle mesurée sur une céramique  $\text{Y}_2\text{O}_3: 10\%\text{Yb}^{3+}$ , i.e. autour de  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [91].

## 4.2. Caractérisations spectroscopiques

Dans le cas d'un matériau laser émettant à  $1,55 \mu\text{m}$ , il est nécessaire de connaître les sections efficaces d'absorption et d'émission des dopants  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  dans la zone de pompage optique (autour de  $980 \text{ nm}$ , associée à la transition majoritaire  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  et contribution minoritaire de  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ ) et dans la zone d'émission laser (autour de  $1,55 \mu\text{m}$ , transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ ).

La détermination des sections efficaces permet une comparaison des différents matériaux d'un point de vue spectroscopique. Ce sont en effet des grandeurs normalisées (par rapport à l'épaisseur de l'échantillon et à la concentration en dopants) traduisant la probabilité d'absorption et d'émission des photons dans le matériau. Pour les matériaux isotropes (symétrie cubique), la détermination des sections efficaces peut se faire en lumière non-polarisée car elle est indépendante de l'orientation du matériau. Pour les matériaux anisotropes (cristaux uniaxes pour les symétries hexagonale, quadratique et trigonale, cristaux biaxes pour les symétries orthorhombique, monoclinique et triclinique) il est nécessaire de faire des mesures en lumière polarisée selon chaque axe diélectrique qui vont ainsi donner des informations sur les conditions de pompage et d'émission dans chaque polarisation.

Pour les cristaux uniaxes, deux polarisations sont possibles (Figure 101): la polarisation  $\pi$  correspond à un champ électrique  $E$  parallèle à l'axe optique du matériau (coïncidant avec l'axe cristallographique  $\vec{c}$ ). La polarisation  $\sigma$  est utilisée dans le cas d'un champ électrique perpendiculaire à l'axe optique.

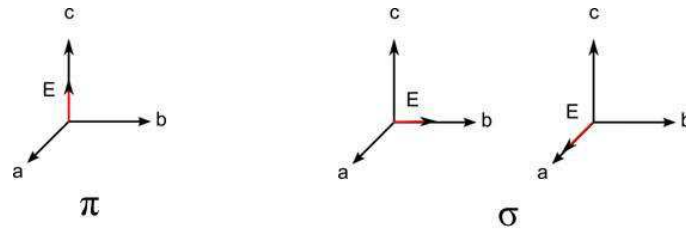


Figure 101 : Définition des polarisations  $\pi$  et  $\sigma$  dans un système uniaxe.

Dans le cas particulier des systèmes biaxes monocliniques auquel appartient la matrice YSO, on définit deux repères orientés  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  (repère cristallographique) et  $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  (repère cristallographique) tels que l'axe diélectrique  $\vec{X}$  corresponde à l'axe cristallographique  $\vec{b}$  et  $n_X < n_Y < n_Z$ . Les trois polarisations associées X (respectivement Y, Z) sont telles que le champ électrique  $\vec{E}$  soit parallèle à  $\vec{X}$  (respectivement  $\vec{Y}, \vec{Z}$ ) (Figure 102).

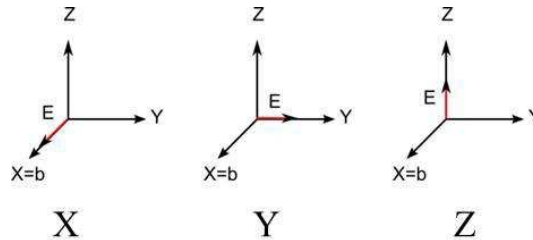


Figure 102 : Définition des polarisations X, Y et Z dans un système monoclinique.

La section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  se déduit directement du spectre d'absorption :

$$I = I_0 e^{-\sigma_{\text{abs}} N l} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{abs}} = \frac{\ln 10}{N l} \text{ Abs}$$

où  $N$  est la concentration en ions actifs par  $\text{cm}^3$  de l'élément absorbant le faisceau incident d'intensité  $I_0$ , et  $l$  l'épaisseur du matériau traversé par le faisceau. Les valeurs de sections efficaces d'absorption permettent d'estimer le pourcentage de puissance de pompe qui sera absorbée par le matériau ainsi que la longueur d'onde de pompage la plus adaptée. En pratique, cela déterminera l'épaisseur de l'échantillon laser ainsi que son orientation par rapport aux axes optiques.

Deux méthodes complémentaires peuvent être utilisées pour la détermination des sections efficaces d'émission: la méthode de réciprocité (RM) et la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL)<sup>6</sup>. Une combinaison des deux a donc été utilisée pour construire les sections efficaces d'émission.

Connaissant les sections efficaces d'absorption et d'émission sur une même gamme de longueurs d'onde (celle de la transition laser), il est possible de calculer les sections efficaces de gain  $\sigma_g$  définies par :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_e(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_a(\lambda) \quad (36)$$

<sup>6</sup> Plus de détails sur ces méthodes sont donnés dans l'Annexe 3.



Où  $\beta$  représente le taux d'inversion de population. Un effet laser peut être attendu à la longueur d'onde  $\lambda$  si  $\sigma_g(\lambda) > 0$ . En général, l'effet laser est observé à la longueur d'onde  $\lambda$  pour laquelle  $\sigma_g(\lambda)$  présente la valeur positive la plus élevée. Le calcul des sections efficaces de gain permet d'estimer les longueurs d'onde laser potentielles ainsi que de déterminer le taux minimal d'inversion de population  $\beta_{\min}$  pour lequel un effet laser peut être établi à  $\lambda$  donnée. Cela permet également de déterminer une polarisation préférentielle de l'émission laser et d'estimer la valeur du seuil (en considérant que plus la valeur de  $\beta$  permettant d'obtenir un gain positif est grande, plus le seuil sera élevé). L'accordabilité de l'émission laser peut aussi être évaluée grâce à la géométrie du gain. Ainsi, un gain 'plat' sera favorable à une émission laser accordable.

Les propriétés spectroscopiques des matériaux considérés ont été étudiées sur des lames orientées et polies optiquement issues des différents cristaux synthétisés. Comme l'allure des spectres est identique pour une même série de cristaux, un seul exemple est donné à chaque fois et l'ensemble des valeurs de sections efficaces d'absorption et d'émission est regroupé dans le Tableau 51.

#### 4.2.1. Sections efficaces d'absorption à $1\mu\text{m}$

Les spectres d'absorption autour de  $1\mu\text{m}$  en lumière polarisée des cristaux de CAS: Er, Yb, Ce, CALGO: Er, Yb, Ce, YSO: Er, Yb, SGGM: Er, Yb, Ce et des céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er, Yb, Eu ont été mesurés à température ambiante sur des lames orientées. Les spectres sont présentés dans la Figure 103.

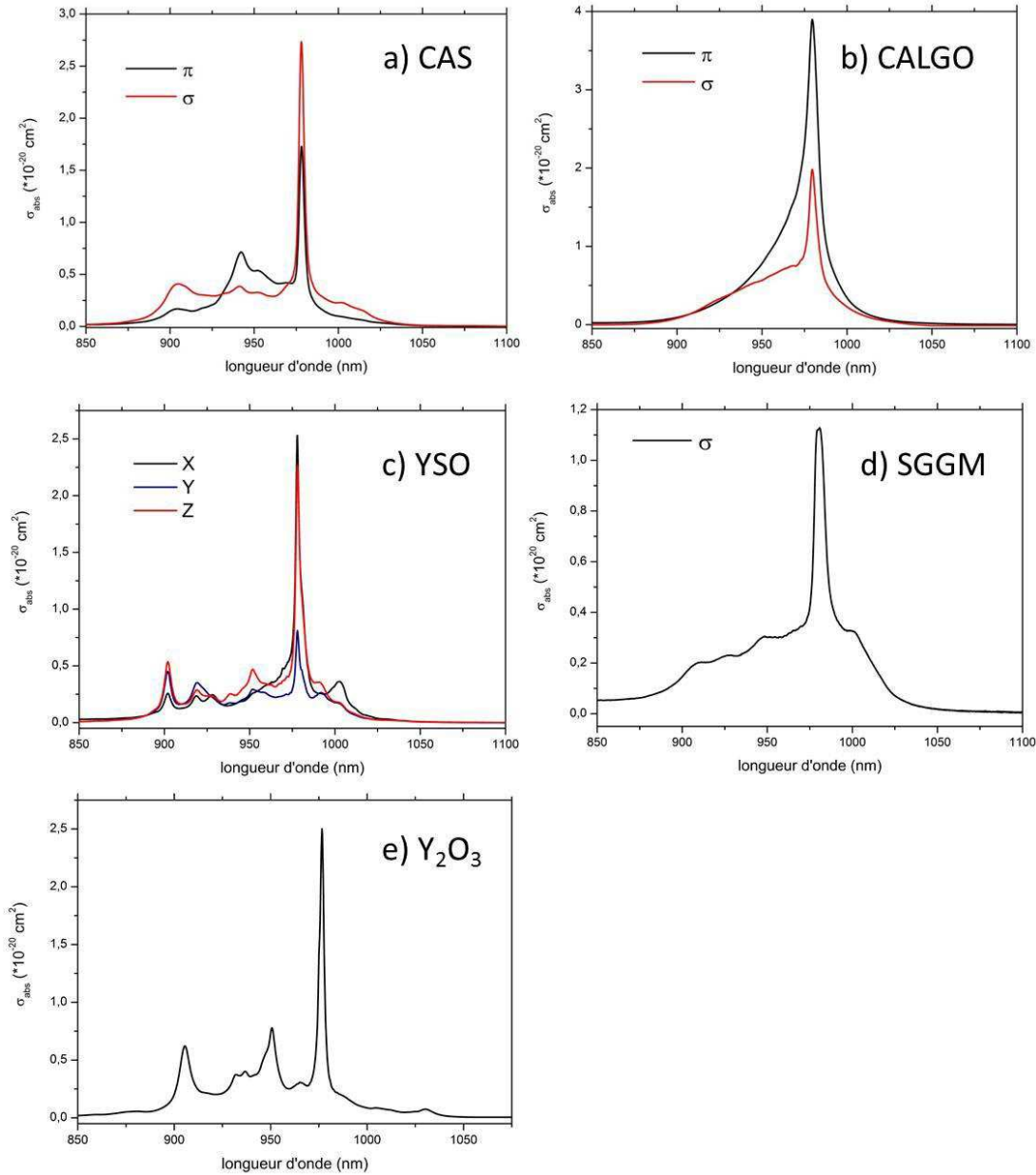
Les sections efficaces de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  à 980 nm des matrices CALGO<sup>7</sup>, CAS et YSO présentent des valeurs élevées (Tableau 51), respectivement  $2,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $3,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  dans les polarisations les plus favorables. Cela conduit à absorber 90% de la puissance de pompe pour des épaisseurs d'échantillons relativement faibles (entre 1,5 et 2,5 mm suivant les matrices). Les échantillons devront être taillés selon la polarisation maximisant l'absorption, à savoir une orientation  $\sigma$  pour le CAS,  $\pi$  pour le CALGO et X ou Z pour YSO. Le cristal de SGGM présente une section efficace d'absorption bien inférieure ( $1,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) pour une épaisseur optimale de 1,8 mm en polarisation  $\sigma$ . Enfin, la céramique transparente  $\text{Y}_2\text{O}_3$  présente une section efficace analogue à celle de la matrice YSO, mais du fait de son plus fort taux de dopage (10% $\text{Yb}^{3+}$ ), l'épaisseur optimale de l'échantillon est autour de 0,5 mm.

Les largeurs à mi-hauteur de la bande d'absorption de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  sont suffisamment élevées pour convenir à un pompage par diode laser : elles sont autour de 8 nm pour le CALGO et le SGGM et de 3-4 nm pour le CAS, YSO et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Enfin, les valeurs de sections efficaces d'absorption obtenues à 980 nm dans nos matériaux sont au moins deux fois supérieures à celles reportées pour le verre phosphate et le YAG (à

<sup>7</sup> Nous n'avons pas retrouvé la valeur de section efficace de  $5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  présentée Partie 1 dans le cas du CALGO:Yb<sup>3+</sup>, probablement à cause de la variation importante en composition de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  au cours de la croissance. Ainsi, la composition de l'échantillon utilisé pour le spectre d'absorption doit être un peu différente de la composition donnée par l'analyse chimique.

l'exception du cristal de SGGM). Cela permet de diminuer les effets thermiques dans les cristaux, soit en réduisant l'épaisseur de l'échantillon laser, soit en utilisant des taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  moins importantes. D'après les données de la section 4.1, les valeurs de conductivité thermique sont alors moins dégradées.



**Figure 103 : Sections efficaces d'absorption des différents matériaux en lumière polarisée à température ambiante.**

- a) CAS : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma$  et  $\pi$ )
- b) CALGO : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 7,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma$  et  $\pi$ )
- c) YSO : 0,36% $\text{Er}^{3+}$ , 3,6% $\text{Yb}^{3+}$  (X, Y, Z)
- d) SGGM : 1% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$ , 10% $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma$ )
- e)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 10% $\text{Yb}^{3+}$

#### 4.2.2. Evaluation des potentialités laser des matériaux étudiés : sections efficaces de gain à 1,5 $\mu\text{m}$

Les spectres d'émission à 1,5  $\mu\text{m}$  en lumière polarisée des cristaux de CAS: Er, Yb, Ce, CALGO: Er, Yb, Ce, YSO: Er, Yb, SGGM: Er, Yb, Ce et des céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er, Yb, Eu ont été mesurées à température ambiante sur des lames orientées. Les sections efficaces de gain ont alors été calculées pour différents taux d'inversion de population ( $\beta=0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  et 1) et sont présentées dans la Figure 104.

Concernant les sections efficaces d'émission à 1,5  $\mu\text{m}$  pour les matrices CALGO, CAS et YSO, les valeurs maximales sont autour de  $1.10^{-20} \text{ cm}^2$ , soit du même ordre de grandeur que dans le verre phosphate ( $0,8.10^{-20} \text{ cm}^2$ ) et un peu inférieures à celles du cristal de YAG ( $1,5.10^{-20} \text{ cm}^2$ ). Elles présentent une anisotropie assez faible pour les cristaux de CALGO et YSO (Tableau 51).

Les sections efficaces d'émission du cristal de SGGM : Er, Yb, Ce en polarisation  $\sigma$  sont plus faibles, autour de  $0,6.10^{-20} \text{ cm}^2$ . Cependant, ne connaissant pas les diagrammes de niveaux d'énergie des ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  dans ce matériau, seule la méthode FL a été employée pour estimer les sections efficaces d'émission vers 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  et donc les valeurs sont sans doute un peu sous-estimées à cause de la réabsorption.

Enfin, la section efficace d'émission maximale de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 10% $\text{Yb}^{3+}$  présente une valeur particulièrement élevée de  $2.10^{-20} \text{ cm}^2$  à 1535 nm.

De manière générale, les courbes de gain deviennent positives pour une valeur d'inversion de population de 60%. Les maxima correspondent alors aux longueurs d'onde laser potentielles les plus probables et sont indiqués par des flèches sur la Figure 104. La géométrie des courbes de gain permet d'envisager une gamme de longueurs d'onde laser potentielles comprises entre 1535 nm et 1600 nm.

Tableau 51 : Valeurs maximales de sections efficaces d'absorption à 980 nm et d'émission sur la plage 1550 nm-1650 nm pour les différents cristaux étudiés.

Matériau	$\sigma_{\text{abs}}/\lambda_{\text{abs}}$ (cm <sup>2</sup> /nm) Yb	$\sigma_{\text{em}}/\lambda_{\text{em}}$ (cm <sup>2</sup> /nm) Er	$\lambda_{\text{laser}}$ potentielles
CaGdAlO <sub>4</sub> (CALGO)	3,9.10 <sup>-20</sup> ( $\pi$ ) 2.10 <sup>-20</sup> ( $\sigma$ )/980 nm	1.10 <sup>-20</sup> ( $\pi$ )/1535 nm 1.10 <sup>-20</sup> ( $\sigma$ )/1520 nm	1535/1560/1595/1630 nm $\beta=60\%$
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> (CAS)	2,8.10 <sup>-20</sup> ( $\sigma$ ) 1,7.10 <sup>-20</sup> ( $\pi$ )/978 nm	1,3.10 <sup>-20</sup> ( $\pi$ )/1535 nm 0,8.10 <sup>-20</sup> ( $\sigma$ )/1545 nm	1535/1550/1595 nm $\beta=60\%$
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (YSO)	2,5.10 <sup>-20</sup> (X) 0,8.10 <sup>-20</sup> (Y) 2,2.10 <sup>-20</sup> (Z)/978 nm	1,3.10 <sup>-20</sup> (X) /1535 nm 1.10 <sup>-20</sup> (Y) /1535 nm 1.10 <sup>-20</sup> (Z)/1535 nm	1535/1545/1560/1615/1665 nm $\beta=60\%$
SrGdGa <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (SGGM)	1,1.10 <sup>-20</sup> ( $\sigma$ )/ 980 nm	0,6.10 <sup>-20</sup> ( $\sigma$ )/ 1535 nm	1535/1545/1600 nm $\beta=60\%$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5.10 <sup>-20</sup> /977 nm	2.10 <sup>-20</sup> /1535 nm	1535/1545/1555/1575/1645 nm $\beta=60\%$
Verre Phosphate	1,4.10 <sup>-20</sup>	0,8.10 <sup>-20</sup> /1535 nm	1535-1600 nm
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG)	0,9.10 <sup>-20</sup> /941 nm et 968 nm	1,5.10 <sup>-20</sup> /1535 nm 0,5.10 <sup>-20</sup> /1645 nm	1535/1570/1620/1645/1655 nm

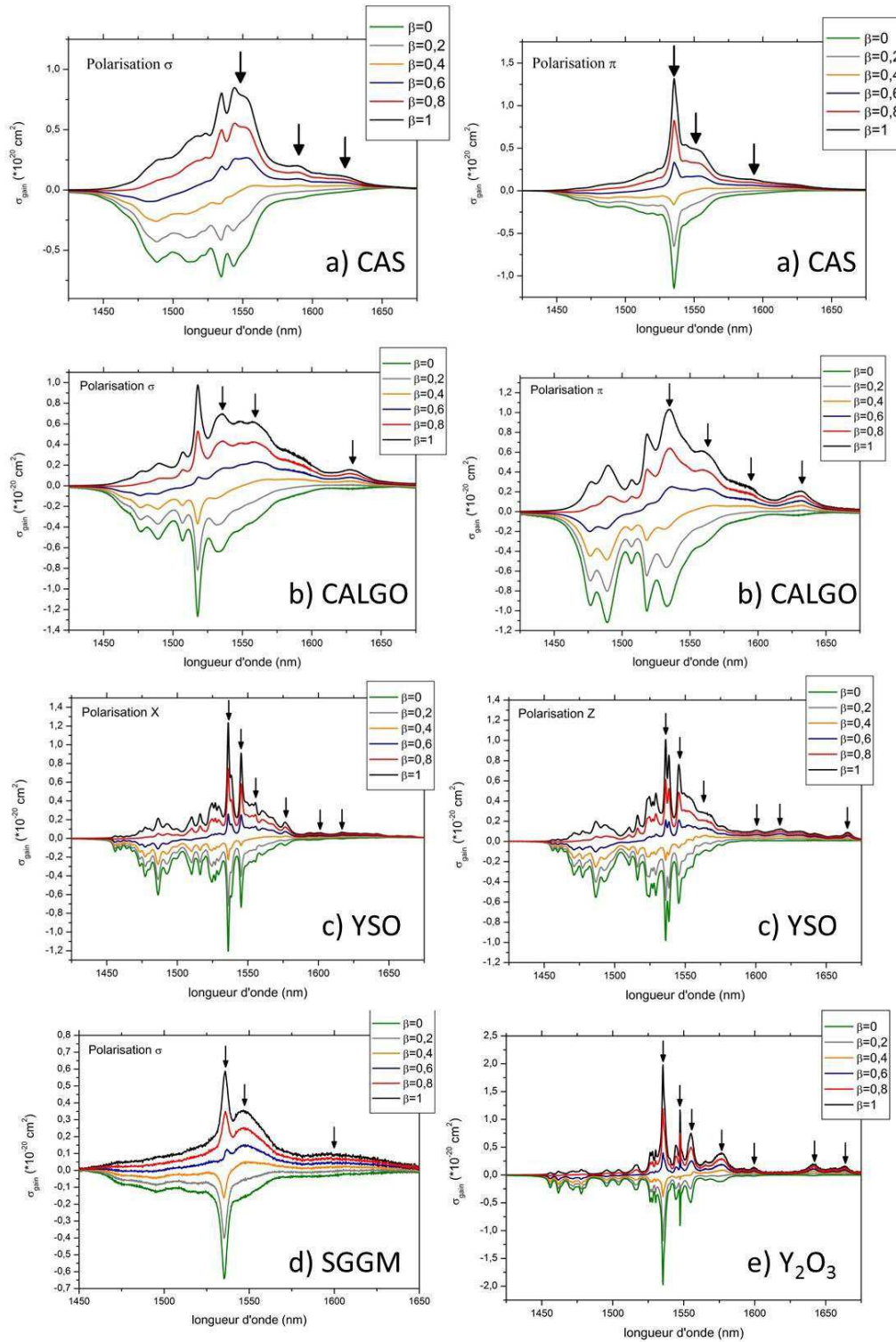


Figure 104 : Sections efficaces de gain des différents matériaux en lumière polarisée à température ambiante pour différents taux d'inversion de population  $\beta$ .

a) CAS : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 2,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$  ( $\pi$ )

b) CALGO : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 7,5% $\text{Yb}^{3+}$ , 3,3% $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma$ ) ( $\pi$ )

c) YSO : 0,36% $\text{Er}^{3+}$ , 3,6% $\text{Yb}^{3+}$  (X) (Z)

d) SGGM : 1% $\text{Er}^{3+}$ , 5% $\text{Yb}^{3+}$ , 10% $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma$ )

e)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 0,5% $\text{Er}^{3+}$ , 10% $\text{Yb}^{3+}$

La Figure 105 représente la comparaison des profils de gain de nos matériaux avec celui du verre phosphate de référence pour un même taux d'inversion de population ( $\beta=60\%$ ).

Le cristal CALGO présente un profil de gain assez similaire à celui du verre phosphate i.e. large et peu structuré, avec des valeurs élevées de gain ( $0,15\text{-}0,25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ ) sur une plage de 50 nm (1550-1600 nm). Cela est dû à la structure particulière désordonnée du CALGO avec un unique site cristallographique partagé par les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ . On observe une géométrie similaire, bien que plus structurée dans le cas du CAS, qui possède également une structure cristallographique désordonnée. Les valeurs élevées de gain vers  $0,25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$  sont alors situées sur une plage plus réduite de longueur d'onde, entre 1535 et 1560 nm.

Par contre, les profils de gain de YSO et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont beaucoup plus 'piqués' et sont alors plus proches de celui du YAG. Ils présentent une forte valeur de section efficace d'émission à 1545 nm (zone où les pertes par réabsorption sont importantes) et plusieurs pics d'émission à partir de 1615 nm. Dans ce cas, on atteint la limite de la zone de sécurité oculaire.

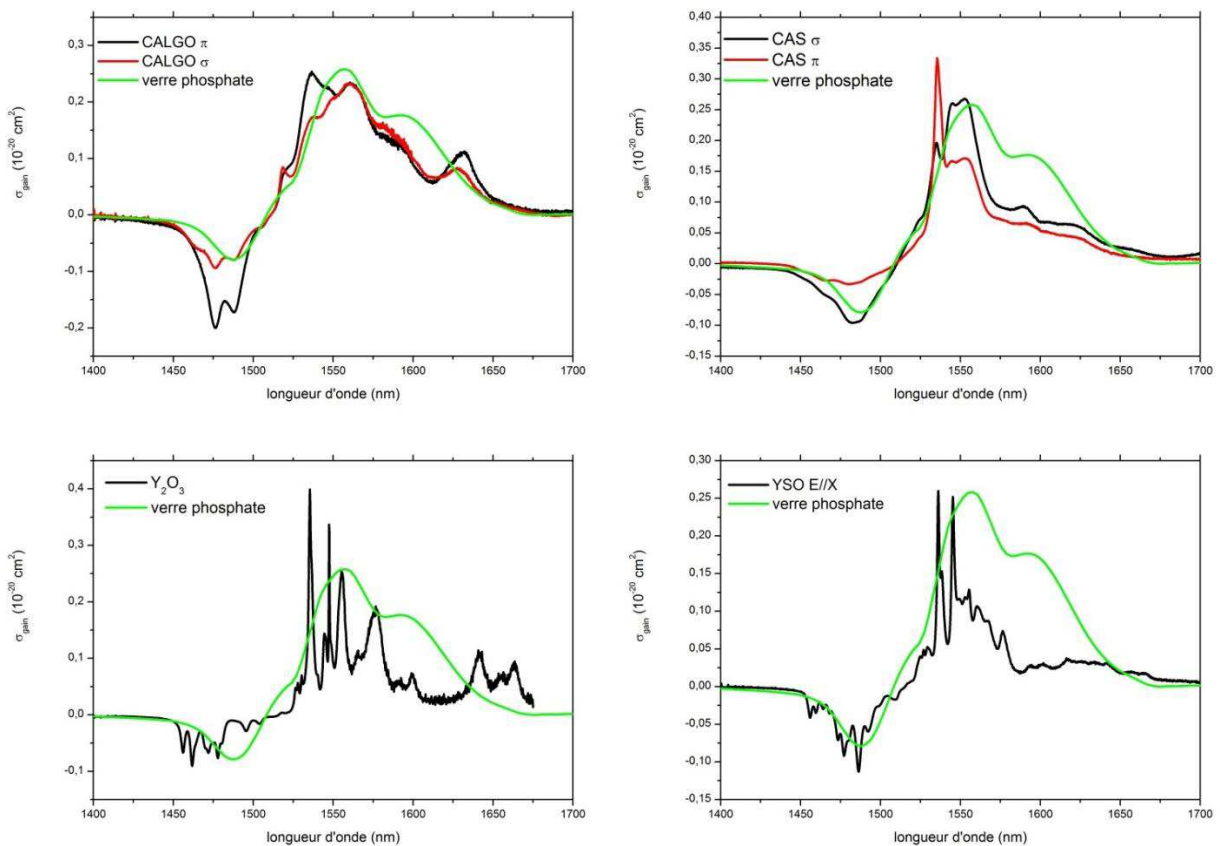


Figure 105 : Sections efficaces de gain ( $\beta=60\%$ ) des cristaux de CALGO, CAS et YSO et céramique transparente  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et comparaison à celles du verre phosphate.

### 4.2.3. Temps de vie et transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>

La quantification du transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> est cruciale pour évaluer les potentialités de la matrice comme système laser à 1,5  $\mu\text{m}$ . Pour cela, plusieurs critères sont à considérer : tout d'abord, la distance entre ions Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> doit être faible pour que le transfert Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> soit efficace. Les distances minimales entre deux dopants sont autour de 3,5 Å dans les matrices étudiées (Tableau 52), celles-ci sont donc a priori adaptées à un transfert Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>.

**Tableau 52 : Distances minimales entre dopants dans les matrices étudiées.**

Cristal	Distance minimale entre deux Ln <sup>3+</sup> (Å)	Nombre de proches voisins Ln <sup>3+</sup> possibles (1 <sup>ère</sup> voisins)
CALGO	3,7	5 Ln <sup>3+</sup> /6
CAS	3,5	5 Ln <sup>3+</sup> /15
YSO	3,4	6 Ln <sup>3+</sup> /9
SGGM	3,5	5 Ln <sup>3+</sup> /15
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	15 Ln <sup>3+</sup> /15

Pour comprendre les différents mécanismes d'excitation et de relaxation dans le système Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>, on utilise les équations de populations (traduisant l'évolution de la population sur un niveau d'énergie donné) ainsi que les coefficients de transfert  $C_{ij}$  (représentant le transfert d'énergie d'un ion  $i$  vers un ion  $j$  [92] [93]). Les différents mécanismes possibles entre l'ion Yb<sup>3+</sup> et l'ion Er<sup>3+</sup> sont représentés Figure 106. Une fois le niveau  $n_1$  de l'ion Yb<sup>3+</sup> peuplé, deux mécanismes de transfert d'énergie sont possibles vers les niveaux  $^4I_{11/2}$  et  $^4F_{7/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> et caractérisés par les coefficients de transferts  $C_{12}$  et  $C_{13}$ . Notons qu'un mécanisme de transfert en retour du niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> vers le niveau  $^2F_{5/2}$  de l'ion Yb<sup>3+</sup> ( $C_{21}$ ) est possible. Un dernier phénomène possible est une émission radiative du niveau  $^2F_{5/2}$  vers le niveau  $^2F_{7/2}$  de l'ion Yb<sup>3+</sup> autour de 1  $\mu\text{m}$ , quantifiée par la probabilité d'émission radiative  $A_{10}$ .

Pour un transfert d'énergie efficace Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>, le coefficient de transfert  $C_{12}$  doit être maximisé et celui du transfert en retour  $C_{21}$  minimisé. Avant tout calcul, l'étude des recouvrements spectraux des transitions impliquées des ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> permet de prévoir si le transfert Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> sera efficace. La Figure 107 présente le recouvrement spectral entre l'émission de l'ion Yb<sup>3+</sup> et l'absorption de l'ion Er<sup>3+</sup> dans la matrice CAS à titre d'exemple. Pour minimiser le transfert retour Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, le recouvrement entre l'émission de l'ion Er<sup>3+</sup> et l'absorption de l'ion Yb<sup>3+</sup> doit aussi être le plus faible possible.

Les temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  ont été mesurés dans nos matériaux puis les transferts d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> ont été quantifiés, soit par la mesure des temps de vie expérimentaux, soit par la comparaison relative des intensités à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ .

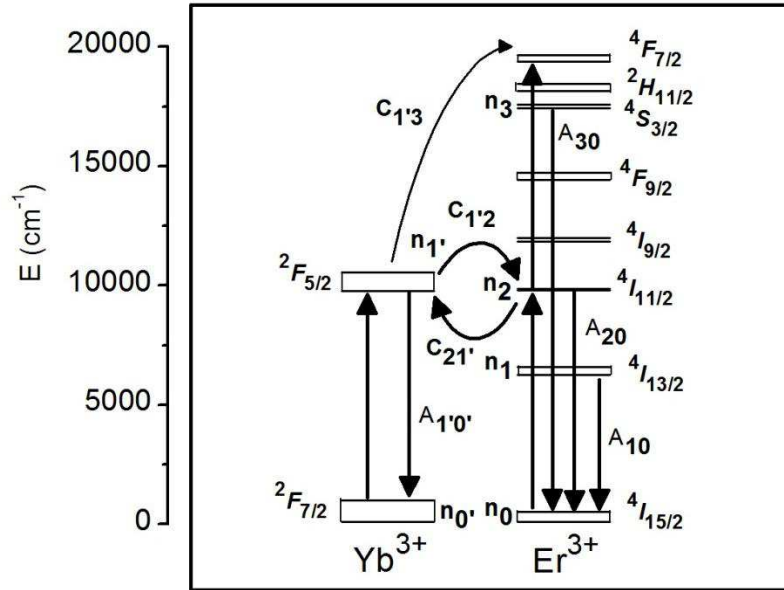


Figure 106 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans le système  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ . Pour un niveau d'énergie  $i$  avec une population  $n_i$ , on définit  $A_{ij}$  la probabilité d'émission radiative du niveau  $i$  vers le niveau  $j$  et  $C_{ij}$  le coefficient de transfert d'un niveau  $i$  vers un niveau  $j$ .

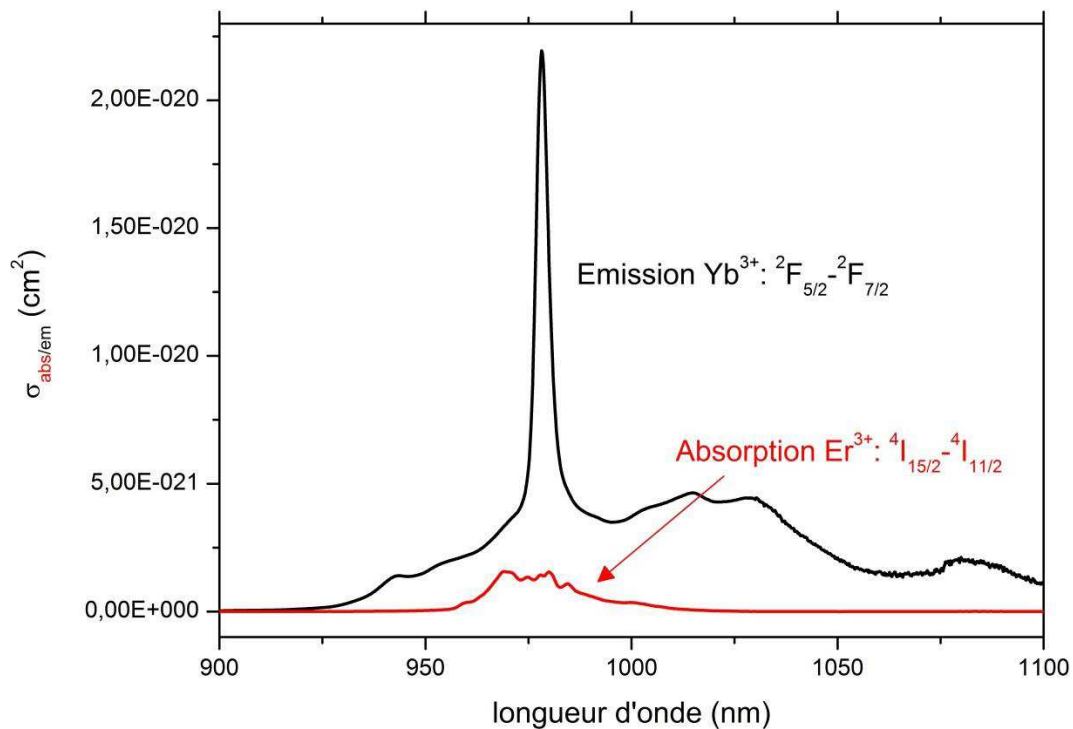


Figure 107 : Recouvrement spectral entre le spectre d'émission de  $\text{CAS:Yb}^{3+}$  et le spectre d'absorption de  $\text{CAS:Er}^{3+}$  à  $1 \mu\text{m}$  en polarisation  $\pi$ .



#### 4.2.3.1. Détermination des temps de vie expérimentaux

L'analyse des valeurs des temps de vie expérimentaux lors d'un codopage permet d'accéder à la quantification du transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>. En l'absence d'ions Er<sup>3+</sup>, le déclin de fluorescence mesuré à 1 μm dans un composé monodopé permet d'obtenir la valeur du temps de vie expérimental de la transition <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup>. Celle-ci est susceptible d'être diminuée lors d'un codopage avec Er<sup>3+</sup> s'il y a interaction efficace entre les deux ions Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup>. En réalité, le temps de vie mesuré à 1 μm dans les composés codopés Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> est dû aux deux contributions des déclins des transitions <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup>. Mais comme l'ion Er<sup>3+</sup> absorbe et émet faiblement à cette longueur d'onde, on considère sa contribution comme négligeable.

En principe, à taux d'ions Yb<sup>3+</sup> constant, une diminution du temps de vie à 1 μm est observée lorsque le taux de dopage en ions Er<sup>3+</sup> augmente car la probabilité de transfert Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> augmente. A taux d'ions Er<sup>3+</sup> constant, une diminution analogue du temps de vie est observée lorsque le pourcentage en ions Yb<sup>3+</sup> augmente, dû à une augmentation de l'efficacité de transfert mais aussi à un phénomène de migration de l'énergie d'excitation entre les ions Yb<sup>3+</sup> puis un piégeage de cette énergie par un ion Er<sup>3+</sup>. Dans le cas d'un transfert Yb-Er, la modélisation du déclin à 1 μm se fait par une exponentielle simple.

Les valeurs des temps de vie expérimentaux à 1 μm et 1,5 μm des cristaux étudiés sont regroupés Tableau 53 (Figure 108, Figure 109). Les mesures sont réalisées sur des poudres broyées issus des cristaux et déposés en couche fine sur une plaque de verre pour limiter au maximum la réabsorption

.Si on compare les temps de vie obtenus sur monocristaux à ceux des composés polycristallins obtenus dans la section 2.3, les valeurs sur monocristaux sont globalement plus élevées à 1 μm et 1,5 μm. Les temps de vie des cristaux de CAS-1, -2 et -3 (respectivement YSO-1 et -2) présentent des valeurs autour de 220 μs à 1 μm et 8 ms à 1,5 μm (respectivement 240 μs à 1 μm et 7,5-8 ms à 1,5 μm). Les valeurs des temps de vie des composés frittés correspondants sont de 200 μs à 1 μm et de 7,5 ms à 1,5 μm pour le CAS (6,7 ms pour YSO). La variation observée peut être expliquée par un phénomène d'extinction de la fluorescence par des défauts cristallins et des impuretés (en proportions plus importantes dans les composés polycristallins), ce qui va alors faire diminuer les temps de vie expérimentaux.

On observe un écart plus important entre composés monocristallins et polycristallins pour les matrices CALGO et SGGM. Par exemple, pour le composé CALGO-1, le temps de vie à 1 μm (respectivement à 1,5 μm) est de 60 μs sous forme polycristalline (respectivement 2,7 ms) et 125 μs sous forme monocristalline (respectivement 3,7 ms). En plus du phénomène d'extinction de fluorescence, ces différences peuvent être expliquées par les différences entre concentrations théoriques et réelles en dopants dans ces cristaux (pour le CALGO-1, 15%Yb théorique et 11%Yb réel).

**Tableau 53 : Temps de vie expérimentaux à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  dans les cristaux étudiés.**

Matériau	Sous forme de	Compositions en dopants	Temps de vie expérimental à 1 $\mu\text{m}$ ( $\mu\text{s}$ )	Temps de vie expérimental à 1,5 $\mu\text{m}$ (ms)
CALGO-1	Poudre polycristalline	0,5%Er, 15%Yb, 3,3% Ce	60	2,7
	Monocristal broyé	0,5%Er, 15%Yb, 3,3% Ce	125	3,7
CALGO-2	Poudre polycristalline	0,5%Er, 7,5%Yb, 3,3% Ce	110	2,8
	Monocristal broyé	0,5%Er, 7,5%Yb, 3,3% Ce	150	4,1
CALGO-3	Poudre polycristalline	0,5%Er, 7,5%Yb	530	4,3
	Monocristal broyé	0,5%Er, 7,5%Yb	190	4,5
CAS-1	Poudre polycristalline	0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5% Ce	200	7,5
	Monocristal broyé	0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5% Ce	220	7,9
CAS-2	Poudre polycristalline	0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	200	7,5
	Monocristal broyé	0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	200	8,2
CAS-3	Poudre polycristalline	0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	200	7,5
	Monocristal broyé	0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3% Ce	220	7,9
YSO-1	Poudre polycristalline	0,36%Er, 3,6%Yb	200	7
	Monocristal broyé	0,36%Er, 3,6%Yb	240	8,1
YSO-2	Poudre polycristalline	0,36%Er, 3,6%Yb	200	7
	Monocristal broyé	0,36%Er, 3,6%Yb	240	7,6
SGGM-1	Poudre polycristalline	1%Er, 5%Yb, 10% Ce	250	6,3
	Monocristal broyé	1%Er, 5%Yb, 10% Ce	365	7,3
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Céramique broyée	0,5%Er, 10%Yb, 0,1%Eu	305	4,1

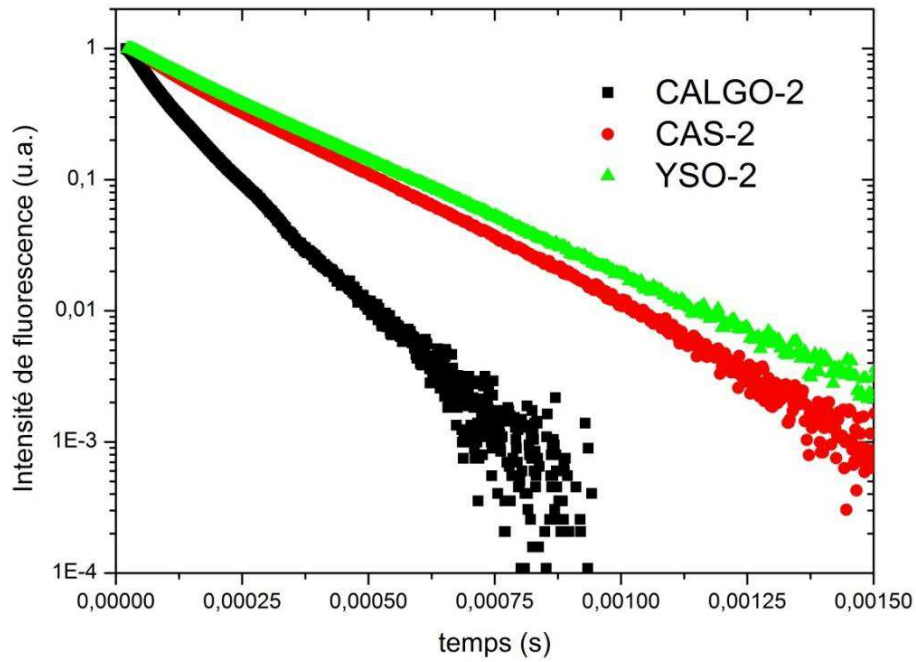


Figure 108 : Déclins de fluorescence des niveaux thermalisés  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$  et  $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$  à 1030 nm dans les cristaux CALGO-2, CAS-2 et YSO-2 (excitation à 970 nm).

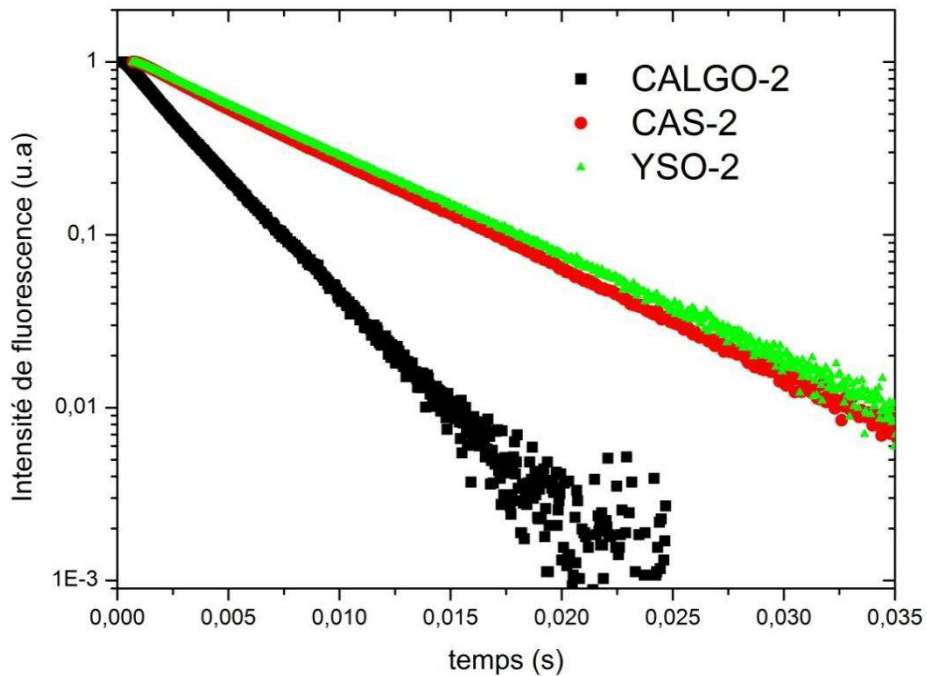


Figure 109 : Déclins de fluorescence du niveau  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$  à 1530 nm dans les cristaux CALGO-2, CAS-2 et YSO-2 (excitation à 970 nm).

#### 4.2.3.2. Quantification du transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>

On peut évaluer l'efficacité du transfert d'énergie soit par mesures des déclin de fluorescence soit par comparaison des intensités de fluorescence à 1 μm et 1,5 μm.

##### 4.2.3.2.1. Quantification en utilisant les temps de vie mesurés expérimentalement

Le transfert d'énergie non radiatif entre deux ions peut être mis en évidence par la mesure de temps de vie de l'ion sensibilisateur (Yb<sup>3+</sup>) en présence ou non de l'ion activateur (Er<sup>3+</sup>). On définit le taux de transfert apparent P<sub>tr</sub> comme :

$$P_{tr} = C_{1'2} N_{Er} - C_{21'} N_{Yb} \frac{n_2(t)}{n_1(t)} = \frac{1}{\tau_{Yb}} - \frac{1}{\tau_{Yb}^0} \quad (37)$$

L'efficacité du taux de transfert apparent Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> η s'exprime ainsi:

$$\eta = P_{tr} \tau_{Yb} = 1 - \frac{\tau_{Yb}}{\tau_{Yb}^0} \quad (38)$$

τ<sub>Yb</sub> : temps de vie de Yb<sup>3+</sup> en présence d'ions Er<sup>3+</sup>

τ<sub>Yb</sub><sup>0</sup> : temps de vie de Yb<sup>3+</sup> en l'absence d'ions Er<sup>3+</sup>

Les efficacités de transfert ont été calculées grâce aux temps de vie obtenus expérimentalement pour tous les matériaux et sont regroupées dans le Tableau 54.

##### 4.2.3.2.2. Quantification par comparaison des intensités relatives d'émission à 1 μm et 1,5 μm

Le rapport des intensités de fluorescence à 1 μm et 1,5 μm permet d'évaluer également l'efficacité du transfert d'énergie Yb-Er. En effet, lorsque celle-ci augmente, l'intensité de fluorescence à 1,5 μm due à l'ion Er<sup>3+</sup> progresse au détriment de la fluorescence de l'ion Yb<sup>3+</sup> à 1 μm (on néglige la fluorescence due à l'ion Er<sup>3+</sup> à 1 μm). Ainsi, le transfert d'énergie Yb-Er sera d'autant plus efficace que le rapport des intensités de fluorescence à 1,5 μm et 1 μm est élevé. On peut également évaluer les coefficients de transfert et de transfert en retour C<sub>1'2</sub> et C<sub>21'</sub> par cette méthode mais dans ce cas, les spectres doivent être effectués sur une série d'échantillons de différentes concentrations, ce qui n'était pas possible dans notre cas.

Les spectres de fluorescence ont donc été obtenus sur les matériaux étudiés ainsi que sur un verre commercial Kigre comme référence, par excitation des échantillons par une diode laser fibrée de diamètre 200 μm émettant à 964 nm (puissance continue moyenne de 500 mW). L'intensité de fluorescence à 1,5 μm est normalisée à l'unité et on compare ensuite les intensités de fluorescence à 1 μm entre les différents matériaux. Plus cette intensité est élevée, moins le transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> est efficace. Notons que du fait de la longueur d'onde d'excitation assez proche de la longueur d'onde d'émission de l'ion Yb<sup>3+</sup>, l'intensité à 1 μm est probablement sous-estimée à cause de la réabsorption. Le rapport des intensités de fluorescence donne donc une estimation grossière de l'efficacité de transfert. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 54.

Sous excitation à 964 nm, le verre phosphate dopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ne présente aucune émission à 1  $\mu\text{m}$  et une fluorescence intense à 1,5  $\mu\text{m}$ . Ceci est cohérent avec l'efficacité du taux de transfert calculé de 99%. Concernant nos échantillons, une fluorescence d'intensité variable est observée à 1  $\mu\text{m}$  en plus de la fluorescence due à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à 1,5  $\mu\text{m}$ .

Les cristaux de CAS et YSO présentent des temps de vie et des efficacités de transfert assez similaires (environ 75%). Pour une fluorescence à 1,5  $\mu\text{m}$  normalisée, les intensités de fluorescence à 1  $\mu\text{m}$  sont du même ordre de grandeur dans tous les cas, autour de 10-15%. Ces échantillons semblent donc présenter un transfert d'énergie efficace. Dans le cristal de SGGM, un bon accord est observé entre le taux de transfert d'énergie calculé de 55% et le pourcentage de fluorescence émise à 1  $\mu\text{m}$  de 65%. Le transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  est alors médiocre dans cet échantillon.

Pour les échantillons de CALGO, l'adéquation entre les spectres de fluorescence et les taux de transfert calculés n'est pas évidente. Alors que les temps de vie à 1  $\mu\text{m}$  mesurés sont parmi les plus faibles obtenus dans toute la série de matériaux (150  $\mu\text{s}$  pour CALGO-2 par exemple), on observe une fluorescence à 1  $\mu\text{m}$  sous excitation à 964 nm dont l'intensité approche celle à 1,5  $\mu\text{m}$  ! A l'évidence, les valeurs de temps de vie obtenues sont en désaccord avec les résultats d'intensité relative d'émission et ne semblent pas rendre compte du véritable rendement de transfert. Par conséquent, le taux de transfert d'énergie est moins efficace qu'attendu, on peut l'estimer approximativement à 50%.

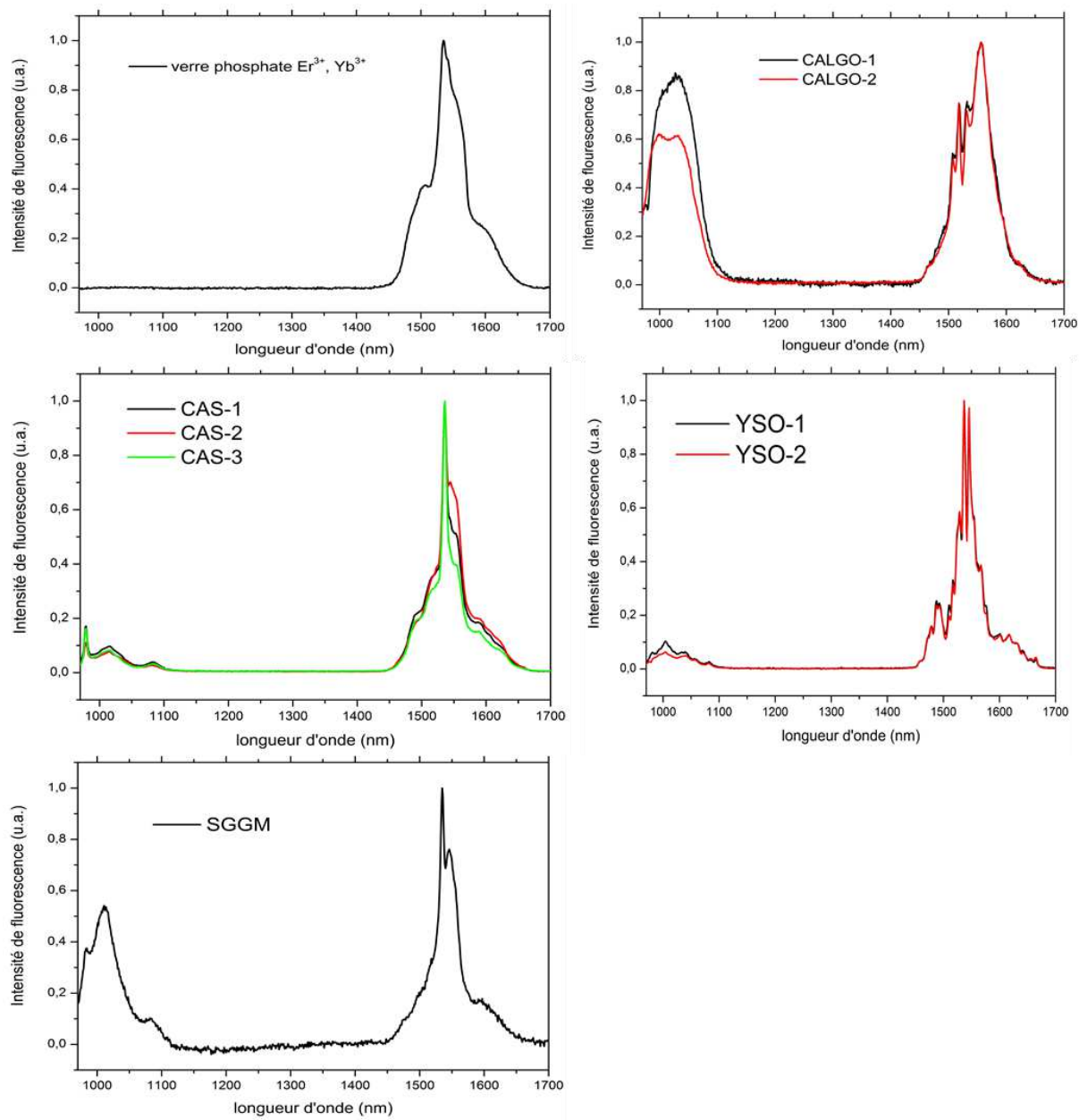


Figure 110 : Intensités de fluorescence à 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  des cristaux étudiés et du verre phosphate sous excitation à 964 nm.

**Tableau 54 : Temps de vie expérimentaux et efficacités de transferts d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> dans les matrices étudiées.**

Matériau	Dopage	Efficacité de transfert d'énergie Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup>					
		Temps de vie à 1 $\mu\text{m}$ et 1,5 $\mu\text{m}$				Intensités relatives de fluorescence à 1 $\mu\text{m}$ et 1,5 $\mu\text{m}$	
		$\tau_{\text{Er}}(1.5 \mu\text{m})$ (ms)	$\tau_{\text{Yb}}^0(1 \mu\text{m})$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Yb}}(1 \mu\text{m})$ ( $\mu\text{s}$ )	$\eta$ (%)	$\frac{\text{Aire}(1 \mu\text{m})}{\text{Aire}(1.5 \mu\text{m})}$	$\eta$ (%)
CALGO-1	10,3%-Yb <sup>3+</sup> 0,4%-Er <sup>3+</sup> 1,3%- Ce <sup>3+</sup>	3,7	430	125	71 %	100%	50%
CALGO-2	4,1%-Yb <sup>3+</sup> 0,4%-Er <sup>3+</sup> 1,3%- Ce <sup>3+</sup>	4,1	430	150	66 %	80%	55%
CALGO-3	4,3%-Yb <sup>3+</sup> 0,4%-Er <sup>3+</sup>	4,5	430	190	56%	Non évalué	Non évalué
CAS-1	2,25%-Yb <sup>3+</sup> 0,5%-Er <sup>3+</sup> 2,5%- Ce <sup>3+</sup>	7,9	925	245	73 %	16%	85%
CAS-2	2,5%-Yb <sup>3+</sup> 0,5%-Er <sup>3+</sup> 3,3%- Ce <sup>3+</sup>	8,2	925	230	75 %	12%	90%
CAS-3	2,5%-Yb <sup>3+</sup> 0,5%-Er <sup>3+</sup> 3,3%- Ce <sup>3+</sup>	7,9	925	200	79 %	16%	85%
YSO-1	3,6%-Yb <sup>3+</sup> 0,36%-Er <sup>3+</sup>	8,1	1040	265	75 %	12%	90%
YSO-2	3,6%-Yb <sup>3+</sup> 0,36%-Er <sup>3+</sup>	7,6	1040	245	76 %	10%	91%
SGGM	2%-Yb <sup>3+</sup> 1%-Er <sup>3+</sup> 10%- Ce <sup>3+</sup>	7,3	800	365	55 %	65%	60%
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%-Yb <sup>3+</sup> 0,5%-Er <sup>3+</sup> 0,1%-Eu <sup>3+</sup>	7,7	1020	785	23 %	Non évalué	Non évalué
Verre Phosphate	Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	8	180	3	99%	0%	100%

### 4.3. Conclusion

Les caractérisations thermiques et spectroscopiques des cristaux élaborés dans la section 3 ont été effectuées et présentées dans cette section. L'évaluation des conductivités thermiques donne des valeurs au moins deux fois supérieures à celle du verre phosphate pour tous les matériaux étudiés : parmi tous les matériaux, les cristaux de CALGO et YSO sont ceux qui présentent les valeurs de conductivité les plus élevées : 5,4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 3,7 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> respectivement. Les composés de structure ménilite (CAS, CGS et SGGM) présentent des valeurs plus faibles, autour de 1,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Les sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain des matériaux étudiés ont ensuite été déterminées (Tableau 51). Les matériaux CALGO, CAS, YSO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent des valeurs de sections efficaces d'absorption et d'émission supérieures à celles du verre phosphate alors que le matériau SGGM possède des sections efficaces similaires au verre. Les sections efficaces de gain donnent des longueurs d'onde laser potentielles entre 1535 et 1665 nm suivant les matériaux étudiés. L'efficacité de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> a été évaluée pour chaque composé, soit grâce aux temps de vie expérimentaux, soit par comparaison des intensités de fluorescence à 1 µm et 1,5 µm (Tableau 54).

- Pour le matériau CAS : les sections d'absorption et d'émission sont élevées, respectivement 2,8.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> et 1,3.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>. Les courbes de gain laissent présager des longueurs d'onde laser entre 1535 et 1595 nm pour un taux d'inversion de population minimal de 60%. Les temps de vie expérimentaux sont d'environ 200-250 µs à 1 µm et de 8 ms à 1,5 µm. L'efficacité du taux de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> est évaluée entre 75% et 85% suivant la méthode utilisée.
- Pour le matériau YSO : les sections d'absorption et d'émission sont élevées, respectivement 2,5.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> et 1,3.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>. Les courbes de gain laissent présager des longueurs d'onde laser entre 1535 et 1665 nm pour un taux d'inversion de population minimal de 60%. Les temps de vie expérimentaux sont d'environ 250 µs à 1 µm et de 8 ms à 1,5 µm. L'efficacité du taux de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> est évaluée entre 75% et 90% suivant la méthode utilisée.
- Pour le matériau CALGO : les sections d'absorption et d'émission sont élevées, respectivement 3,9.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> et 1.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>. Les courbes de gain laissent présager des longueurs d'onde laser entre 1535 et 1630 nm pour un taux d'inversion de population minimal de 60%. Les temps de vie expérimentaux sont entre 100 et 200 µs à 1 µm et autour de 4 ms à 1,5 µm. Cependant, l'efficacité du taux de transfert déterminée à partir de ces valeurs est assez élevée (60-70%) en comparaison de celle déterminée par comparaison des intensités relatives de fluorescence (50%). Compte tenu de l'incertitude sur les temps de vie expérimentaux, il est préférable de retenir cette dernière valeur d'efficacité de transfert.



- Pour le matériau SGGM : les sections d'absorption et d'émission sont similaires à celles du verre phosphate, respectivement  $1,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $0,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Les courbes de gain laissent présager des longueurs d'onde laser entre 1535 et 1600 nm pour un taux d'inversion de population minimal de 60%. Les temps de vie expérimentaux sont d'environ 360  $\mu\text{s}$  à 1  $\mu\text{m}$  et de 7 ms à 1,5  $\mu\text{m}$ . L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  est évaluée entre 55% et 60% suivant la méthode utilisée.
- Pour le matériau  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : les sections d'absorption et d'émission sont élevées, respectivement  $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Les courbes de gain laissent présager des longueurs d'onde laser entre 1535 et 1595 nm pour un taux d'inversion de population minimal de 60%. Les temps de vie expérimentaux sont d'environ 800  $\mu\text{s}$  à 1  $\mu\text{m}$  et de 8 ms à 1,5  $\mu\text{m}$ . L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  est évaluée à 25% à partir des valeurs de temps de vie.

## 5. Performances laser

Des pièces laser issues des cristaux synthétisés dans la section 3 (Tableau 55) ont d'abord été testées sur un banc laser en régime continu (CW) au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) (section 5.1). Les échantillons les plus prometteurs en termes de résultats laser ont ensuite été testés sur un banc laser monté à Thales Research and Technology à Palaiseau (TRT), cette fois-ci en régime quasi-continu (QCW) et déclenché (Q-Switch) (section 5.2).

**Tableau 55 : Caractéristiques des échantillons laser issus des cristaux de CAS, YSO, CALGO et SGGM et des céramiques transparentes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Echantillon	Orientation	Dopage réel	Traitement AR [1,5-1,6] $\mu$ m	Epaisseur (mm)
CAS-1	$\sigma$	0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce	n=1,65	3
CAS-2	$\sigma$	0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce	n=1,65	2
				2,8
				3,4
CAS-3	$\sigma$	0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce	n=1,65	3,1
YSO-1	$\perp n_m=Y$	0,36%Er, 3,6%Yb	n=1,82	1,1
	$\perp n_g=Z$			5
YSO-2	$\perp n_m=Y$	0,36%Er, 3,6%Yb	n=1,82	1,8
				2,4
				2,8
CALGO-1 LCMCP	$\pi$	0,4%Er, 10,3%Yb, 1,3%Ce	n=1,82	1,3
CALGO -2 FEE	$\sigma$	0,4%Er, 4,1%Yb, 1,3%Ce	n=1,82	2
	$\pi$			4
CALGO-3 LCMCP	$\pi$	0,4%Er, 4,3%Yb	n=1,82	2
				2,8
				5
SGGM-1	$\sigma$	1%Er, 2%Yb, 10%Ce	n=1,8	2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,5%Er, 10%Yb	n=1,82	0,6
		0,5%Er, 10%Yb, 0,1%Eu		0,6

## 5.1. Performances laser en régime continu

Deux campagnes de tests laser en régime continu ont été effectuées. La première sur les cristaux de CALGO-1, CALGO-2, CAS-1, CAS-2, SGGM-1, YSO-1,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en 2011 et la deuxième sur les cristaux de CALGO-3, CAS-3 et YSO-2 en 2013. Le Tableau 55 regroupe les caractéristiques des différents échantillons laser testés. Seuls les cristaux de CAS (CAS-1, -2 et -3) et les cristaux de YSO-2 ont produit un effet laser. Les résultats obtenus lors de la première série de mesures sur les cristaux de CAS-1 et -2 n'ont pas été retrouvés lors de la deuxième campagne de tests.

### 5.1.1. Première série de tests laser sur les cristaux de CALGO-1, CALGO-2, CAS-1, CAS-2, YSO-1, SGGM-1 et sur les céramiques transparentes $\text{Y}_2\text{O}_3$ en régime continu

Les performances laser des cristaux ont tout d'abord été testées en régime continu dans une cavité biconcave composée d'un miroir d'entrée de rayon de courbure 5 mm (HR @ 1500-1650 nm, HT @ 950-980 nm,  $0^\circ$ ) et d'un coupleur de sortie de rayon de courbure 5 mm également ( $T_{\text{OC}}$  @ 1500-1650 nm,  $>70\%R$  950-980 nm,  $0^\circ$ ) (Figure 111). Deux valeurs de transmissions  $T_{\text{OC}}$  sont disponibles : 1% et 2% à 1550 nm. La distance entre les miroirs d'entrée et de sortie est approximativement de 10 mm. Le système de pompage utilisé est une diode laser fibrée (diode de référence LIMO30-F100-DL977-LM et fibre de référence LIMO-SMA905-F100-1.5, diamètre de fibre de 100  $\mu\text{m}$ ,  $\text{NA}=0,22$ ) émettant à 977 nm (FWHM : 4 nm). La puissance maximale disponible est de 30 W, cependant pour ne pas endommager trop rapidement nos cristaux, nous nous sommes limités à 5 W de puissance incidente.

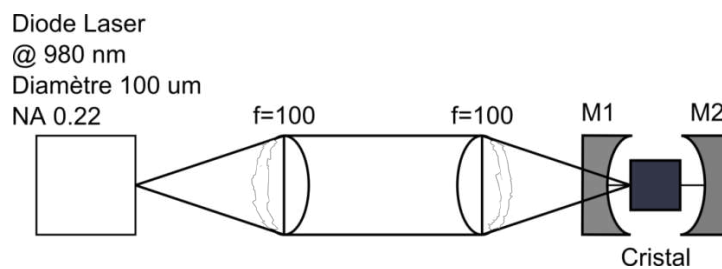


Figure 111 : Montage utilisé pour les tests laser en régime continu sous pompage par diode. M1 : miroir d'entrée concave  $r=5$  mm, M2 : miroir de sortie concave  $r=5$  mm,  $T_{\text{OC}}=1\%$  ou  $2\%$  à 1550 nm, Distance M1-M2 : 10 mm

Les cristaux sont entourés d'indium et insérés dans une monture en cuivre qui est elle-même refroidie par effet Peltier. Le faisceau de pompe est focalisé dans le cristal avec un diamètre de 100  $\mu\text{m}$ . Le waist du faisceau laser est estimé à 30  $\mu\text{m}$  grâce au logiciel reZonator (en prenant  $M^2$  égal à 1 à 1600 nm et une longueur de cavité laser de 10 mm).

### 5.1.1.1. Tests laser sur les cristaux de CALGO-1, CALGO-2, YSO-1, SGGM-1 et sur les céramiques transparentes $\text{Y}_2\text{O}_3$ en régime continu

Malgré toutes nos tentatives, les échantillons issus des cristaux de CALGO-1 et -2, YSO-1 et SGGM-1 et des céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'ont pas donné d'effet laser dans cette cavité. Plusieurs explications peuvent être proposées pour expliquer ces échecs.

Concernant les cristaux de CALGO, la qualité optique insuffisante des échantillons est très certainement une des causes de l'absence d'oscillation laser à 1550 nm. En effet, de nombreux centres diffusants étaient observables lors de la mise en forme des cristaux, et cela quelle que soit la composition en dopants (même après diminution par deux du taux de dopage en  $\text{Yb}^{3+}$  dans le cristal CALGO-2 par exemple). De plus, la section 4.2.3 a montré que les taux de transfert  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  impliqués étaient assez faibles (environ 50%). Enfin, l'observation d'une fluorescence verte très intense lors des tests laser montre que les phénomènes de pertes par APTE et AEE sont significatifs et sont en accord avec les taux de transferts entre ions dopants peu favorables.

Malgré une croissance assez aisée, le cristal YSO-1 comporte de très nombreux centres diffusants responsables de pertes délétères inhibant toute propriété laser. Par contre, les propriétés spectroscopiques favorables de ce cristal ne sont pas en cause.

Le cristal de SGGM n'a pas présenté d'effet laser du fait de sa qualité cristalline insuffisante (présence de centres diffusants). De plus, le taux de transfert Yb-Er est inférieur à 60% et la composition chimique du cristal élaboré est assez différente de la composition retenue (et visée) après les études sur les composés frittés.

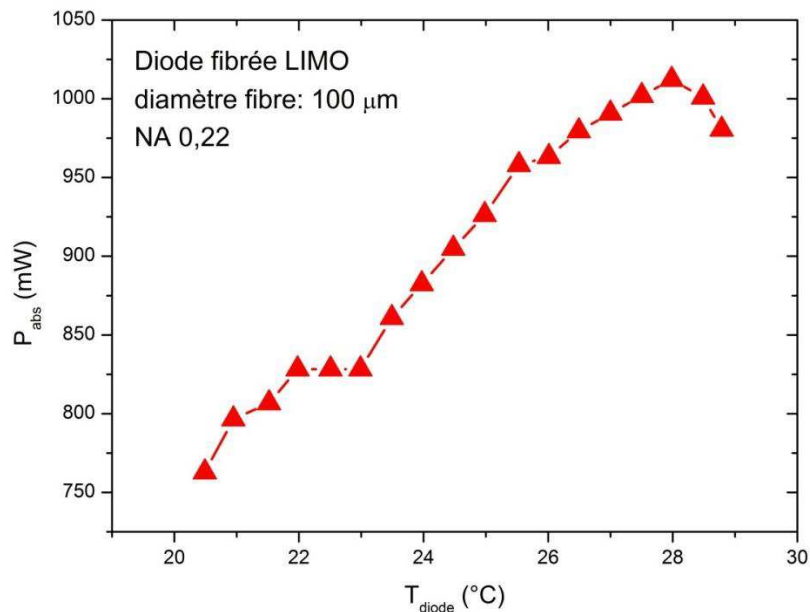
La qualité optique des céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Eu}$  n'est pas la cause de l'absence d'effet laser sur les matrices sesquioxides car un échantillon de  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}$  (1%) a généré plus de 2,5W de puissance laser infrarouge à 1030 nm (pour environ 10W de puissance absorbée) dans une cavité plano concave ( $R_c=100$  mm) sous pompage par diode fibrée à 977 nm. Cela permet par conséquent de conclure que l'absence d'effet laser sur ces échantillons est plutôt liée à des taux de transfert relativement médiocres (30%), et/ou à des miroirs non optimisés pour la longueur d'onde laser. En effet, les études réalisées dans la section 4.2.2 permettent de prévoir des oscillations laser potentielles à 1600 et 1645 nm.

### 5.1.1.2. Performances laser des cristaux de CAS-1 et CAS-2 en régime continu

Les cristaux de CAS-1 et -2 testés sont présentés dans le Tableau 55 : ils ont une ouverture de  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup> et sont orientés en polarisation  $\sigma$ . Ceux de CAS-1 ont une épaisseur de 3 mm, les échantillons de CAS-2 présentent plusieurs épaisseurs : 2 mm, 2,8 mm (la plus favorable en termes d'absorption, d'après les calculs effectués à partir des sections efficaces d'absorption) et 3,4 mm. Les deux faces sont polies optiquement et traitées anti-reflets sur la plage [1,5-1,6  $\mu\text{m}$ ]. Le pourcentage de puissance absorbée est mesuré en l'absence d'effet laser avec un Wattmètre. Il est évalué à 76% pour CAS-1 ( $e=3$  mm) et 71%, 82% et 92% pour CAS-2 (pour des

épaisseurs respectives de  $e=2$  mm,  $e=2,8$  mm et  $e=3,4$  mm) pour une température de diode de  $27^\circ\text{C}$ .

La longueur d'onde de la diode laser de pompe peut varier légèrement avec la température ( $0,4$  nm.K<sup>-1</sup> selon la notice de LIMO). C'est pourquoi la puissance absorbée par le cristal est mesurée en fonction de la température de la diode pour déterminer l'optimum où se placer. La température de  $28^\circ\text{C}$  semble conduire à l'absorption maximale (Figure 112). Dans la suite, nous effectuerons donc les tests laser dans cette gamme de température (entre  $26$  et  $28^\circ\text{C}$ ).

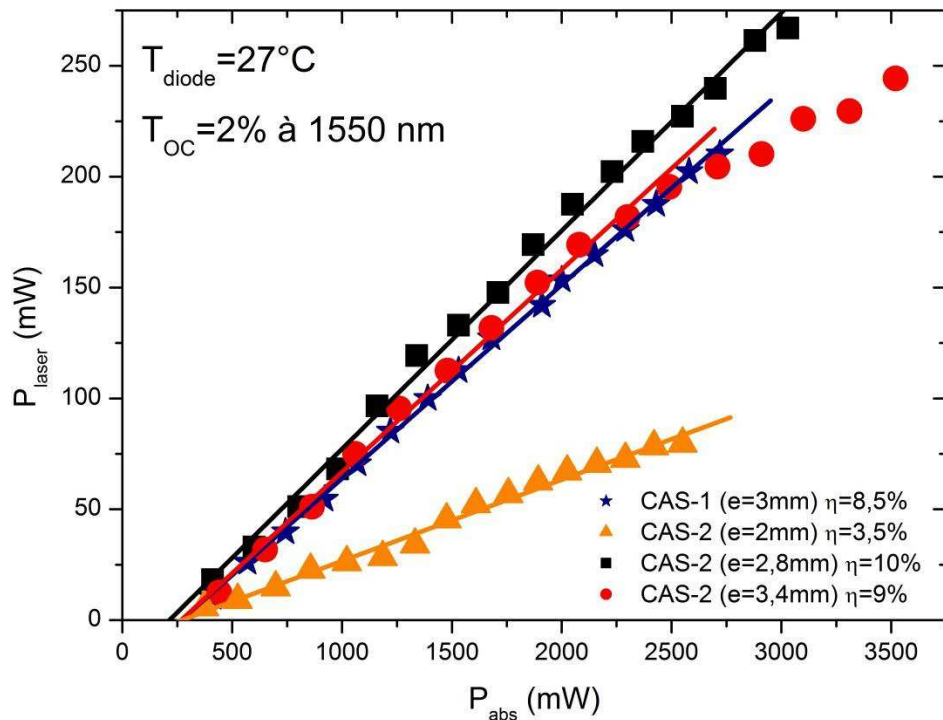


**Figure 112 : Etude de l'absorption du cristal CAS-1 par la diode de pompe en fonction de la température.**

Les échantillons de CAS-1 et CAS-2 testés ont tous présenté un effet laser dans notre cavité biconcave sous pompage en régime continu. Plusieurs paramètres ont été testés : la température de la diode i.e. la longueur d'onde de pompage, la transmission du coupleur de sortie ( $T_{\text{OC}}=1\%$  et  $2\%$  à  $1550$  nm) et dans le cas du cristal CAS-2, l'épaisseur de l'échantillon i.e. le pourcentage de pompe absorbée.

Les meilleurs résultats pour tous les échantillons ont été obtenus pour les températures de diode de  $27^\circ\text{C}$  et  $28^\circ\text{C}$  situant ainsi l'optimum d'absorption à  $978$  nm.

Les performances laser de tous les échantillons ont d'abord été testées avec un coupleur de sortie  $T_{\text{OC}}=2\%$  puis les échantillons de CAS-2 ( $e=2,8$  mm et  $e=3,4$  mm) ont été testés avec un coupleur  $T_{\text{OC}}=1\%$ .



**Figure 113 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{\text{diode}}=27^{\circ}\text{C}$  et  $T_{\text{OC}}=2\%$  à 1550 nm obtenues pour les échantillons de CAS-1  $e=3\text{mm}$ , CAS-2  $e=2\text{mm}$ , CAS-2  $e=2,8\text{mm}$  et CAS-2  $e=3,4\text{mm}$  dans la cavité laser biconcave en régime continu (première série de mesures).**

Dans le cas d'un coupleur  $T_{\text{OC}}=2\%$  à 1550 nm, les meilleures performances ont été obtenues avec les échantillons CAS-2 ( $e=2,8\text{ mm}$  et  $e=3,4\text{ mm}$ ) avec une puissance laser maximale en sortie de plus de 250 mW obtenue de manière reproductible (Figure 113). Le seuil se situe vers 250 mW de puissance absorbée et des pentes d'efficacité de 9% et 10% sont obtenues pour les températures de diode de  $27^{\circ}\text{C}$  et  $28^{\circ}\text{C}$ . La longueur d'onde laser se situe vers 1555 nm. L'échantillon de CAS-2 ( $e=2\text{ mm}$ ) présente des performances moindres par rapport aux épaisseurs plus grandes avec, au mieux, l'obtention d'une puissance maximale de 115 mW et une pente d'efficacité de 5% pour  $T_{\text{diode}}=28^{\circ}\text{C}$ . Cela peut être expliqué soit par une absorption moindre de cet échantillon (72% pour CAS-2 ( $e=2\text{ mm}$ ) et environ 80-90% pour les échantillons  $e=2,8/3,4\text{ mm}$ ) soit par un problème technique (mauvais refroidissement de l'échantillon, problème de réglage dans la cavité...). L'échantillon de CAS-1 ( $e=3\text{ mm}$ ) présente des performances laser un peu en deçà de celles obtenues avec CAS-2 ( $e=2,8/3,4\text{ mm}$ ) avec la génération d'au maximum 225 mW en sortie (Figure 113). Cependant les pentes d'efficacité (environ 9%) sont similaires pour les 2 tirages CAS-1 et -2. Les différences en terme de puissance laser et pente d'efficacité entre les cristaux CAS-1 et CAS-2 peuvent s'expliquer par un transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  légèrement supérieur pour le CAS-2 (73% pour l'échantillon CAS-1 versus 75% pour le CAS-2).

Les meilleurs échantillons CAS-2 ( $e=2,8$  et  $3,4\text{ mm}$ ) ont également été testés avec un coupleur de sortie de  $T_{\text{OC}}=1\%$  à 1550 nm. Là encore, les performances sont similaires pour les 2 échantillons avec l'obtention au maximum de 120 mW en sortie et une pente d'efficacité de 4%

(Figure 114). Comme attendu avec un coupleur de sortie de transmission inférieure, le seuil diminue de 250 mW à 200 mW.

Cependant, on peut remarquer que l'échantillon le plus épais CAS-2 ( $e=3,4$  mm) est sujet aux effets thermiques (présence d'un 'plateau' dans l'allure de la courbe  $P_{\text{laser}}=f(P_{\text{abs}})$ ) à partir de 2,5 W absorbés, Figure 113, Figure 114) lorsque les puissances de pompe deviennent conséquentes. Néanmoins, même pour des puissances de pompe élevées (3 W absorbés), les cristaux de CAS-1 et -2 ne présentent aucune fracture ou détérioration de la surface.

Notons que les tailles respectives des diamètres de faisceau de pompe et du faisceau laser sont suffisamment faibles (respectivement 100  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$ ) pour passer entre les stries observées dans les cristaux de CAS-1 et -2 car celles-ci sont espacées de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  (section 3.6). Cependant, les performances laser sont variables d'un endroit à l'autre des cristaux et le profil du faisceau laser évolue périodiquement lors d'un 'mapping' du cristal. La présence des stries n'empêche donc pas l'obtention de bonnes performances laser dans cette cavité, par contre cela pourrait être néfaste dans une cavité laser où les diamètres de pompe et laser seraient plus élevés.

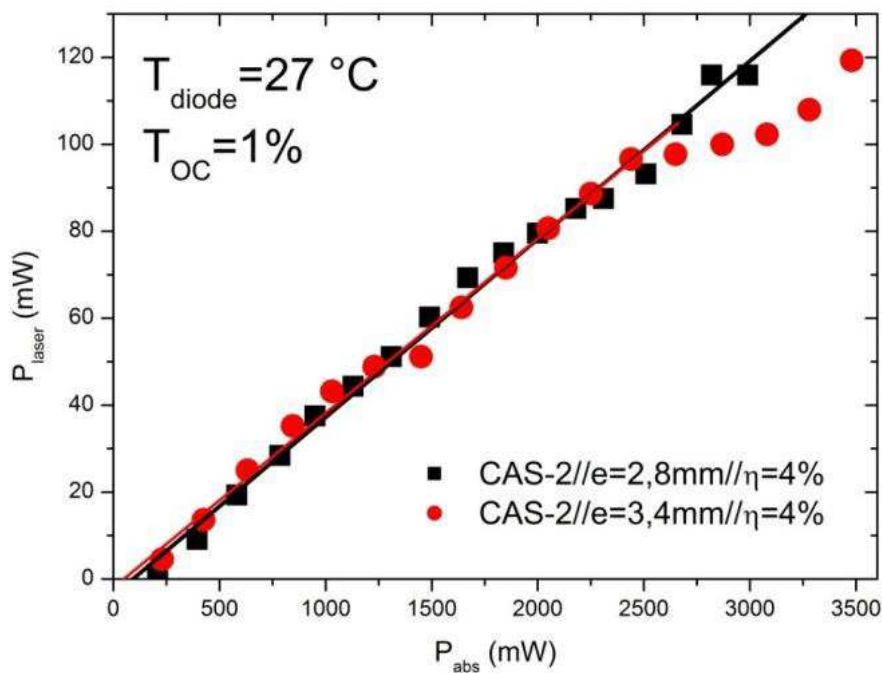


Figure 114 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{\text{diode}}=27^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{OC}}=1\%$  à 1550 nm obtenues pour les échantillons de CAS-2 ( $e=2,8$  mm) et CAS-2 ( $e=3,4$  mm) dans la cavité laser biconcave en régime continu (première série de mesures).

### 5.1.2. Deuxième série de tests laser des cristaux de CAS-3, YSO-2 et CALGO-3 en régime continu

Pour la seconde série de tests laser réalisée en 2013, la cavité laser utilisée est la même, à savoir une cavité biconcave (rayon de courbure des miroirs de 5 mm) pompée par la même diode fibrée de référence LIMO-SMA905-F100-1.5. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 56. Ils présentent tous une ouverture  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Les cristaux de CALGO-3 ont des épaisseurs de 2,1, 2,8 et 5 mm et sont orientés  $\pi$  tandis que les cristaux de CAS-3 orientés  $\sigma$  ont une épaisseur de 3,1 mm. Les cristaux de YSO-2 sont orientés perpendiculairement à l'axe Y (Figure 115, Tableau 55). Ils présentent plusieurs épaisseurs de 1,8, 2,4 et 2,8 mm. Enfin, un cristal de CAS-2 orienté  $\sigma$  et d'épaisseur 3,4 mm (testé précédemment lors de la première série de tests) est utilisé comme référence pour les valeurs de puissances laser obtenues. Les deux faces de chaque échantillon laser sont polies optiquement et traitées anti-reflets sur la plage  $[1,5-1,6 \text{ }\mu\text{m}]$ .

Les échantillons issus des cristaux de CALGO-3 n'ont pas donné d'effet laser dans cette cavité. Les mêmes arguments peuvent être invoqués que pour les cristaux de CALGO-1 et -2 pour expliquer cette absence d'effet laser, à savoir une qualité optique médiocre, un transfert d'énergie insuffisant et des pertes par up-conversion.

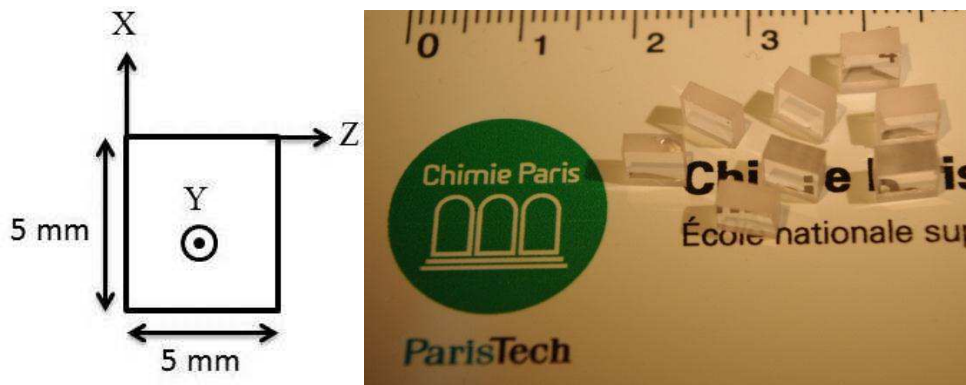


Figure 115 : Orientation des axes diélectriques  $\vec{X}$ ,  $\vec{Y}$  et  $\vec{Z}$  dans les cristaux de YSO-2.

En revanche, les échantillons issus des cristaux de CAS-3 et YSO-2 ont donné lieu à un effet laser. Le pourcentage de puissance absorbée est mesuré en l'absence d'effet laser avec un Wattmètre. Il est évalué à 85% pour CAS-3 ( $e=3,1 \text{ mm}$ ) et à 90% pour CAS-2 ( $e=3,4 \text{ mm}$ ) pour une température de diode de  $27^\circ\text{C}$ . Dans les mêmes conditions, le pourcentage de puissance absorbée est évalué à 85% pour les trois échantillons de YSO-2 (d'épaisseurs respectives 1,8, 2,4 et 2,8 mm), ce qui traduit une saturation de l'absorption de pompe.

Dans un premier temps, le cristal de référence CAS-2 est testé dans des conditions identiques aux premiers tests laser. Cependant, malgré de nombreuses tentatives et réglages, la puissance laser maximum obtenue en sortie pour cet échantillon est de 170 mW pour 5,3 W de puissance absorbée et la pente d'efficacité est de 4%, soit moitié moins que les résultats obtenus



précédemment (Figure 116). Par conséquent, il sera difficile d'établir une comparaison avec la première série de mesures effectuées sur les cristaux de CAS-1 et -2. Les meilleures performances obtenues sur les cristaux de CAS-3 sont l'obtention d'une puissance laser maximale de 230 mW pour 7,3 W absorbés et une pente d'efficacité de 4,6% (Figure 116). Les performances laser des échantillons issus de CAS-3 sont globalement similaires à celle du cristal de référence de CAS-2. La longueur d'onde laser est identique pour les trois échantillons ( $\lambda_{\text{laser}}=1555$  nm) et est également similaire aux précédentes mesures. La différence dans les résultats observée entre les deux campagnes de tests laser n'est donc pas imputable à des pertes supplémentaires dans la cavité. Pour obtenir des puissances laser équivalentes aux premiers tests, il a donc fallu augmenter la puissance incidente (jusqu'à 9 W de puissance de pompe soit environ 8 W absorbées). Les cristaux de CAS-2 et -3 restent intacts pour de telles puissances, cependant on peut observer un effet thermique sur les courbes laser avec une rupture de pente après 5,5 W absorbées (Figure 116).

Un effet laser a également été observé dans les échantillons issus de YSO-2, confirmant la meilleure qualité optique de ce cristal par rapport au premier cristal YSO-1 obtenu dans ce travail (Figure 117). Les premiers échantillons testés (YSO-2, d'épaisseurs 1,8 et 2,4 mm) génèrent une puissance laser d'environ 20 mW à 1545 nm. Après optimisation sur l'échantillon d'épaisseur 2,8 mm, plus de 100 mW de puissance laser sont obtenus (pour 7 W absorbés). La pente d'efficacité est de 1,6%. Cependant, au-delà de 7,5 W de puissance absorbée, le cristal se fracture partiellement. On peut aussi remarquer la différence de comportement des cristaux de CAS-3 et YSO-2 sous de fortes puissances de pompe (supérieures à 7 W en continu) qui est en désaccord avec leurs conductivités thermiques respectives ( $1,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le cristal de CAS et  $3,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour celui de YSO, section 4.1).

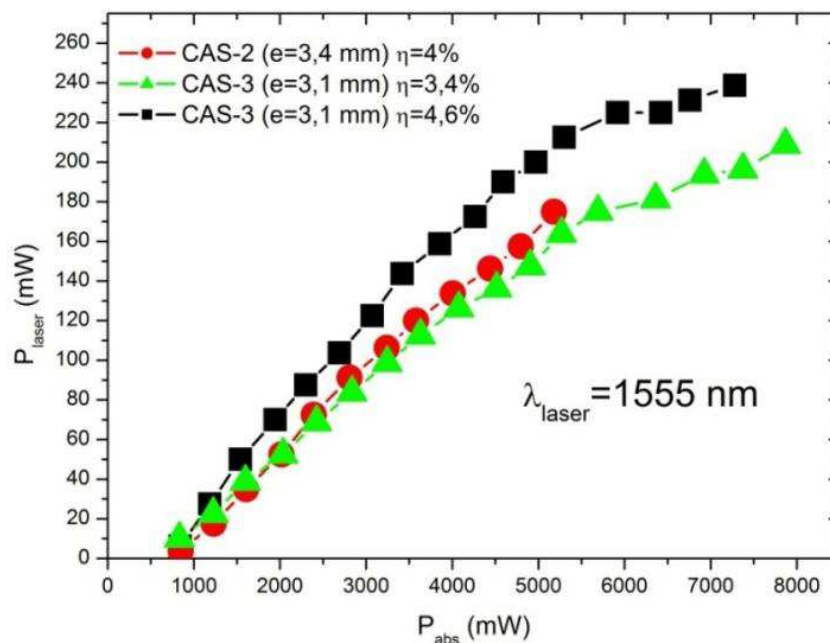


Figure 116 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{\text{diode}}=27^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{OC}}=2\%$  à 1550 nm obtenues pour les échantillons de CAS-2 ( $e=3,4$  mm) et CAS-3 ( $e=3,1$  mm) dans la cavité laser biconcave en régime continu (deuxième série de mesures).

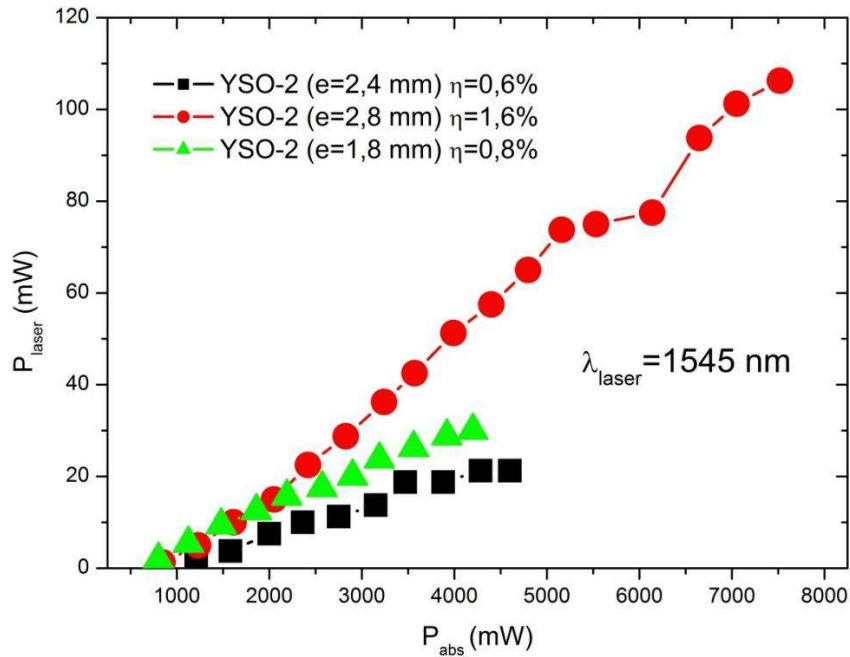


Figure 117 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{\text{diode}}=27^{\circ}\text{C}$  et  $T_{\text{OC}}=2\%$  à 1550 nm obtenues pour les échantillons de YSO-2 (e=1,8 mm, 2,4 mm et 2,8 mm) dans la cavité laser biconcave en régime continu (deuxième série de mesures).

### 5.1.3. Conclusion sur les tests laser en régime continu

Malgré une qualité cristalline moyenne, les échantillons issus des cristaux CAS-1, -2 et -3 ont généré des puissances laser d'environ 200-300 mW suivant les conditions (Tableau 56). Cela est dû à des propriétés spectroscopiques très favorables et à une composition homogène en dopants dans le cristal. De plus, les propriétés thermomécaniques du CAS sont favorables à la montée en puissance (jusqu'à 9 W de puissance absorbée). La tentative d'amélioration de la qualité cristalline (croissance du cristal CAS-3 avec une vitesse réduite de moitié par rapport à CAS-2) n'a pas été très fructueuse. Les stries observées restent certes présentes mais elles sont moins visibles et de géométrie un peu différente pour le cristal CAS-3 (elles se présentent plutôt sous forme de filaments). Peu de différences dans les performances laser sont observées entre le cristal CAS-2 et le cristal CAS-3.

**Tableau 56 : Bilan des performances laser obtenues en régime continu dans la cavité laser biconcave pour les échantillons de CAS-1, CAS-2, CAS-3 et YSO-2 pour différentes températures de diode et transmissions de sortie.**

	T <sub>diode</sub> (°C)		26°C			27°C			28°C			
			P <sub>max</sub> (mW)	η	Seuil (mW)	P <sub>max</sub> (mW)	η	Seuil (mW)	P <sub>max</sub> (mW)	η	Seuil (mW)	
<b>Première série de mesures (CAS-1, CAS-2)</b>	T <sub>oc</sub> =1% à 1550 nm	CAS-2	e=2,8 mm	115	4%	200	115	4%	200	120	4%	200
			e=3,4 mm	85	3,5%	200	120	4%	200	115	4%	200
	T <sub>oc</sub> =2% à 1550 nm	CAS-1	e=3 mm	155	6%	250	210	8,5%	250	225	9%	250
		CAS-2	e=2 mm	80	3,5%	250	80	3,5%	250	115	5%	250
			e=2,8 mm	245	9%	250	<b>265</b>	<b>10%</b>	<b>250</b>	245	9%	250
			e=3,4 mm	230	8,5%	250	<b>245</b>	<b>9%</b>	<b>250</b>	240	9%	250
<b>Deuxième série de mesures (CAS-3, YSO-2)</b>	T <sub>oc</sub> =2% à 1550 nm	CAS-2	e=3,4 mm				170	4%	670			
		CAS-3	e=3,1 mm				230	4,6%	480			
		YSO-2	e=2,8 mm				105	1,6%	950			

Si on compare les meilleurs résultats obtenus dans notre cavité biconcave aux résultats laser du CAS mentionnés par le passé dans la littérature (Tableau 57), les performances laser des cristaux CAS-1 et CAS-2 sont au moins dix fois supérieures en termes de puissance de sortie (270 mW par rapport à 20 mW) et la pente d'efficacité est doublée (10% versus 5%) [23] (Figure 118). Ces différences s'expliquent principalement par une amélioration de la qualité cristalline par l'utilisation de réactifs de plus haute pureté et par un changement des conditions de croissance (tirage dans un creuset de Pt-Rh sous air pour CAS-1, -2 et -3).

A titre de comparaison, un échantillon de verre phosphate commercial Kigre© QX/Er (ouverture 3×3 mm<sup>2</sup> et épaisseur 2 mm) est introduit dans la cavité biconcave. Cependant, à cause de la forte focalisation de la pompe (sur un diamètre de 100 μm) et des mauvaises propriétés thermo-mécaniques du verre, l'échantillon commence à fondre même pour la puissance minimale de la diode de pompe (environ 500 mW) et par conséquent ne présente pas d'effet laser dans cette cavité. La littérature mentionne cependant une puissance maximale de 350 mW avec une pente d'efficacité de 26% et un seuil de 50 mW obtenue dans une cavité plan-concave avec un pompage par diode fibrée [17] (diamètre de fibre de 200 μm, émettant une puissance de 3,7 W à 970 nm). Les auteurs mentionnent néanmoins que le verre présente des effets thermiques et que la surface de l'échantillon est endommagée pour les puissances de pompe les plus élevées.

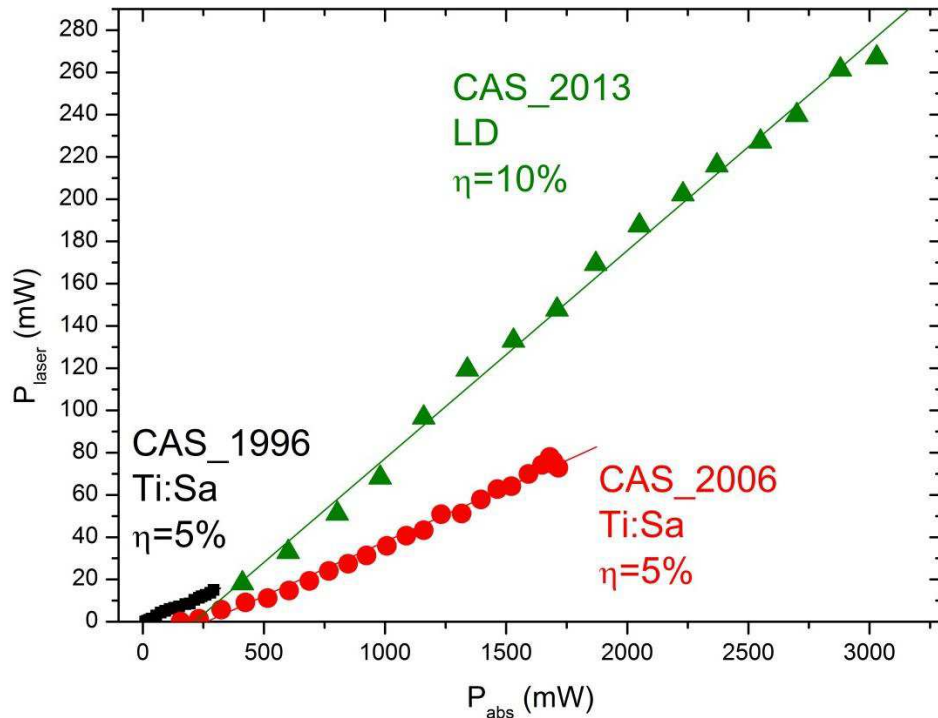


Figure 118 : Comparaison des différentes performances laser obtenues sur le cristal de CAS au LCMCP, en 1996 [42], 2006 [77] et 2013 (Ti :Sa : saphir dopé titane, LD : diode laser,  $\eta$  : rendement différentiel).

Si l'on compare les résultats obtenus aux performances laser des matrices cristallines reportées dans la littérature (Tableau 57), les échantillons de CAS-1 et -2 présentent des puissances laser dix fois supérieures à celles reportées pour les matrices YAG : Er, Yb et YSO : Er, Yb. Les performances obtenues sont également du même ordre de grandeur que celles obtenues dans YCOB : Er, Yb et YVO<sub>4</sub> : Er, Yb (250 mW et 125 mW obtenues dans ces matrices hôtes respectivement). Le seul cristal générant des puissances laser supérieures à notre connaissance est un cristal de YAB : Er, Yb avec 1 W de puissance laser à 1555 nm. Par conséquent le cristal CAS permet d'atteindre des puissances laser du même ordre que les matrices borates (quelques centaines de mW) mais avec un seuil plus bas (250 mW contre 400 mW pour le YAB par exemple). Cependant, les transferts d'énergie ne sont pas aussi favorables et donc les pentes d'efficacité sont limitées à 10% (contre 20-30% pour les borates). Un autre avantage de la matrice CAS par rapport aux borates est le temps de vie long du niveau  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4\text{I}_{13/2}$  (environ 8 ms, proche de la valeur obtenue dans le verre commercial) qui est particulièrement favorable pour un fonctionnement laser Q-Switch.

Les cristaux de CAS présentent donc plusieurs avantages lors d'une utilisation en régime laser continu : une bonne tenue thermomécanique sous une puissance de pompe importante (pas de fracture jusqu'à 8 W absorbés), des puissances laser conséquentes de l'ordre de quelques centaines de mW et une longueur d'onde laser idéalement placée dans la zone de sécurité oculaire à 1555 nm.

Les cristaux de YSO : Er, Yb présentent plusieurs atouts : une croissance par méthode CZ plutôt aisée, des temps de vie favorables et des sections efficaces importantes. **Une fois le processus de croissance maîtrisée et l'obtention de cristaux de YSO:Er, Yb exempts de centres diffusants, un effet laser est facilement obtenu avec 100 mW de puissance en sortie à 1545 nm.**

Un seul article mentionne l'obtention d'un effet laser dans cette matrice : sous pompage par diode InGaAs émettant à 965 nm dans une cavité hémisphérique (transmission du coupleur de sortie de 0,8%), plus de 20 mW de puissance laser à 1617 nm sont obtenus pour une pente d'efficacité de 5,4%. Ce résultat est supérieur à ceux obtenus ici. Cependant, à transmissions proches (1,5% dans [22], 2% dans notre cas), la pente laser chute à 1,4% pour une longueur d'onde laser de 1545 nm et une puissance de quelques mW. Cela est alors similaire aux résultats obtenus ici, à l'exception d'une puissance laser plus importante de 100 mW dans notre cas, due à un système de pompage plus puissant. Désormais, d'autres compositions en dopants doivent être testées pour augmenter les puissances et les rendements laser. Des tests laser avec des transmissions de sortie plus faibles paraissent aussi intéressants pour augmenter les rendements différentiels.

**Enfin, les échantillons des cristaux CALGO-1, -2 et -3, YSO-1 et SGGM-1 et des céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'ont pas donné lieu à un effet laser, soit car la qualité optique des échantillons est trop mauvaise (CALGO, YSO, SGGM), soit à cause de transferts d'énergie peu favorables (CALGO, SGGM,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).**

Tableau 57 : Comparaison des performances laser en régime continu obtenues dans ce travail à celles reportées dans la littérature.

Matériau Laser/ Références	Performances laser en régime CW				Cavité Laser	Système de pompage
	P <sub>laser</sub> (mW)	Pente d'efficacité (%)	λ <sub>em</sub> (nm)	Seuil (mW)		
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> :0,5%Er <sup>3+</sup> , 2,5%Yb <sup>3+</sup> , 3,3%Ce <sup>3+</sup> (CAS) [ce travail]	275	9,8	1555	215	Biconcave r=5mm	Diode Laser fibrée (diamètre 100 μm) 30 W à 978 nm, T <sub>OC</sub> =2% à 1550 nm
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 0,36%Er <sup>3+</sup> , 3,6%Yb <sup>3+</sup> (YSO) [ce travail]	105	1,6	1545	950	Biconcave r=5mm	Diode Laser fibrée (diamètre 100 μm) 30 W à 978 nm, T <sub>OC</sub> =2% à 1550 nm
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> :0,5%Er <sup>3+</sup> , 2,25%Yb <sup>3+</sup> , 2,5%Ce <sup>3+</sup> (CAS) [23]	20	5	1555	18	Plan-concave	Ti:Sa (diamètre 35 μm) à 940-975 nm, T <sub>OC</sub> =3% à 1550 nm
Verre Phosphate: Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> [17]	350	26	1535	50	Hémisphérique r=5 cm	Diode Laser fibrée (diamètre 200 μm) 3,7 W à 975 nm, T <sub>OC</sub> =1%
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :0,5%Er <sup>3+</sup> , 5%Yb <sup>3+</sup> (YAG) [22]	30	7	1646	46	Hémisphérique	Diode InGaAs à 965 nm, T <sub>OC</sub> =2,1%
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :0,36%Er <sup>3+</sup> ,3,6%Yb <sup>3+</sup> (YSO) [22]	21	5,6	1617	61	Hémisphérique	Diode InGaAs à 965 nm, T <sub>OC</sub> =0,8%
	5	1,4	1545	350		T <sub>OC</sub> =1,5%
Ca <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :2%Er <sup>3+</sup> , 20%Yb <sup>3+</sup> (YCOB) [94]	250	27	1554	800	Hémisphérique r=200mm	Diode Laser fibrée (diamètre 115 μm) 2,8 W à 975 nm, T <sub>OC</sub> =1%
YAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :1,5%Er <sup>3+</sup> , 11%Yb <sup>3+</sup> (YAB) [18]	1000	35	1555	400	Cavité à 3 Miroirs	Diode Laser fibrée (diamètre 110 μm) 7 W à 976 nm, T <sub>OC</sub> =2%
YVO <sub>4</sub> :0,7%Er <sup>3+</sup> , 3%Yb <sup>3+</sup> [95]	125	5,4	1604	100	Hémisphérique	Diode Laser fibrée (diamètre 110 μm) 5,5 W à 980 nm, T <sub>OC</sub> =1,5%

## 5.2. Performances laser en régime Q-Switch

Les premiers résultats obtenus lors des tests laser en régime continu au LCMCP (section 5.1), en particulier sur les cristaux de CAS-2, nous ont amenés à poursuivre leur étude sur le banc laser monté à Thalès Research and Technology (TRT, Palaiseau). L'ensemble du travail présenté ci-dessous s'est fait en collaboration avec Christian Larat de TRT.

Des premiers tests sont réalisés dans une cavité laser en L en régime quasi-continu (QCW, à une fréquence de 10 Hz) puis déclenché (Q-Switch) lorsqu'un Acousto-Optique (AO) est rajouté dans la cavité. Le système de pompage est une diode laser fibrée de diamètre 200  $\mu\text{m}$  (JOLD-30-FC-12-980). Les premiers résultats obtenus dans cette cavité mènent à l'obtention d'impulsions d'énergie maximale 1,4 mJ à 10 Hz générées par le cristal de CAS-2. Cela nous a encouragés à poursuivre cette voie. Ainsi, une nouvelle cavité en V est donc montée, dans le but d'optimiser ces résultats en testant deux modes de pompage différents et d'établir une comparaison avec le verre phosphate de référence.

Pour ne pas alourdir le manuscrit, les performances laser des échantillons de CAS-2 testés en régime QCW et Q-Switch dans la cavité en L sont résumées dans l'annexe 4. Les résultats obtenus dans la cavité en V sont décrits dans la suite.

### 5.2.1. Intérêt et description de la cavité laser en V

Dans le but de tester deux types de pompage laser différents (la diode laser de référence LIMO30-F100-DL977-LM utilisée dans la section 5.1 et la diode laser JOLD-30-FC-12-980 utilisée dans la cavité en L), une nouvelle cavité laser en V est montée (section 5.2.1). Celle-ci permet un recouvrement entre faisceau de pompe et faisceau laser (calculs des tailles de faisceau effectués grâce au logiciel Rezonator [96]) pour les deux types de pompage, ce qui n'était pas le cas dans la précédente cavité en L. En effet, dans cette dernière, le diamètre de pompe est de 160  $\mu\text{m}$ , celui du faisceau laser est entre 160 et 200  $\mu\text{m}$ . Dans la cavité en V, le diamètre du faisceau laser est diminué à 120  $\mu\text{m}$ , ce qui permet en théorie d'obtenir un recouvrement avec les deux types de pompage utilisés, i.e. la diode JOLD de diamètre 200  $\mu\text{m}$  et la diode LIMO de diamètre 100  $\mu\text{m}$ .

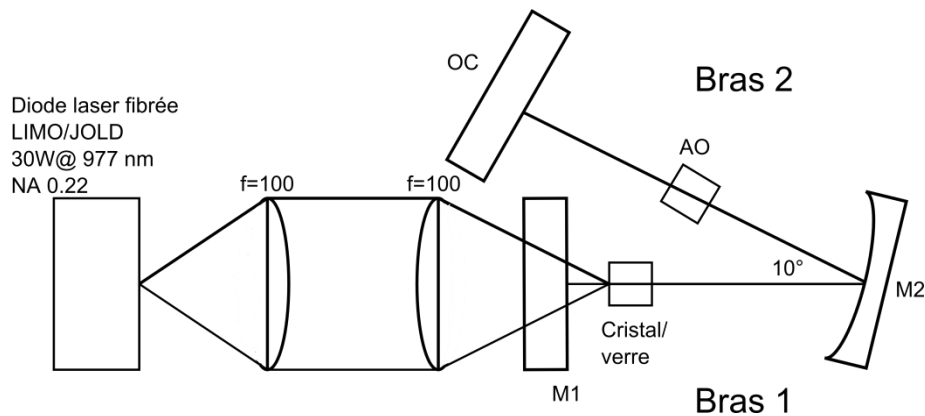
Les caractéristiques de la cavité en V sont décrites dans le Tableau 58. La cavité est en forme de V afin d'avoir deux bras distincts (un pour l'échantillon à tester (cristal ou verre) et un pour l'Acousto-Optique (AO)). Cela permet de ne pas envoyer directement le faisceau de pompe sur l'AO car celui-ci se détériore pour des intensités de pompe assez faibles. Elle est composée d'un miroir plan d'entrée (HT à 980 nm/HR à 1550 nm), d'un miroir concave ( $r=100$  mm) et d'un miroir plan de sortie de transmission variable (HR ou  $T_{\text{OC}}=4, 7, 15,5\%$  à 1550 nm) (Figure 119). L'échantillon à tester est placé dans le bras n°1 juste après le miroir d'entrée tandis que l'AO est placé dans le bras n°2 (orienté d'un angle de  $10^\circ$  par rapport au bras n°1)

L'échantillon de CAS testé possède une ouverture de  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup>, une épaisseur de 2,8 mm et est orienté  $\sigma$ . L'échantillon de verre phosphate commercial testé possède une ouverture de

dimensions  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  et une épaisseur de 2 mm. Il absorbe 95% de la puissance incidente de pompe.

**Tableau 58 : Description de la cavité en V utilisée lors des tests laser en régime QCW et Q-Switch.**

Cavité Laser	Système de pompage utilisé	Caractéristiques du système de pompage	Doublets de focalisation	$M_1$	$M_2$	Coupleur de sortie
En V	JOLD-30-FC-12-980 Fibre Diamètre 200 $\mu\text{m}$ NA = 0,22	30 W (QCW) Pulses rectangulaires de durée 2, 5, 8 ou 10 ms et de fréquence 10 Hz ( $\eta_c=2, 5, 8, 10\%$ )	100 mm:100 mm	plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm	concave $r=100 \text{ mm}$ HR à 1600 nm	plan, HR ou $T_{OC}=4, 7, 15,5 \%$ à 1550 nm
	LIMO35-F100-DL980-LM Fibre Diamètre 100 $\mu\text{m}$ NA = 0,22	30 W (CW)	100 mm:100 mm			



**Figure 119 : Schéma de la Cavité en V utilisée (2 types de pompage distincts : diode laser LIMO et diode laser JOLD)**

**$M_1$  miroir d'entrée plan, HT à 980 nm/HR à 1550 nm**

**$M_2$  miroir de repli concave  $r=100 \text{ mm}$**

**OC : coupleur de sortie plan HR ou  $T_{OC}=4, 7, 15,5\%$  à 1550 nm**

**Distance  $M_1$ - $M_2$  : 75 mm**

**Distance  $M_1$ -OC : 25 mm**

La méthode utilisée est la suivante : les cristaux sont d'abord testés en régime CW (pour un pompage par diode LIMO30-F100-DL977-LM) et QCW (pour un pompage par diode JOLD-30-FC-12-980) (section 5.2.2). Puis un Acousto-Optique est inséré dans la cavité mais n'est pas déclenché. Les réglages de la cavité sont alors optimisés pour obtenir un bon compromis entre puissance laser suffisante et profil du faisceau laser gaussien. Enfin, l'Acousto-Optique est déclenché pour obtenir le régime Q-Switch (section 5.2.3). Des courbes laser sont tracées en régime CW et QCW puis l'énergie des pulses laser est mesurée en régime Q-Switch.



## 5.2.2. Tests laser en régime CW et QCW

Dans un premier temps, les performances laser du cristal CAS dans cette cavité sont testées en régime CW (diode LIMO) et en régime QCW (diode JOLD). Le verre phosphate est seulement testé en régime QCW (diode JOLD, rapport cyclique de 10%), les premiers essais en CW (diode LIMO) ayant mené à la fracture partielle du verre. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figure 120 et Figure 121 pour deux transmissions de sortie ( $T_{\text{OC}}=4\%$  et  $7\%$  à  $1550\text{ nm}$ ).

### 5.2.2.1. Régime CW et QCW pour $T_{\text{OC}}=4\%$ à $1550\text{ nm}$

En régime CW (pompage par diode LIMO), l'échantillon de CAS-2 permet d'obtenir environ  $100\text{ mW}$  de puissance laser pour une puissance de pompe absorbée de  $3,8\text{ W}$  environ (rendement d'efficacité de  $3\%$ ).

En régime QCW (pompage par diode JOLD), pour  $T_{\text{OC}}=4\%$  à  $1550\text{ nm}$ , le verre phosphate permet d'obtenir au maximum  $60\text{ mW}$  de puissance laser pour une puissance de pompe de  $500\text{ mW}$  (rendement d'efficacité de  $15\%$ ). Pour une puissance de pompe supérieure, le verre se fracture. L'échantillon de CAS-2 permet d'obtenir environ  $90\text{ mW}$  de puissance laser pour une puissance de pompe de  $1,5\text{ W}$  environ (rendement d'efficacité de  $6\%$ ). Cette puissance correspond à la puissance maximale de la diode JOLD et contrairement au verre phosphate, l'échantillon de CAS-2 ne présente aucune fracture ou détérioration de sa surface.

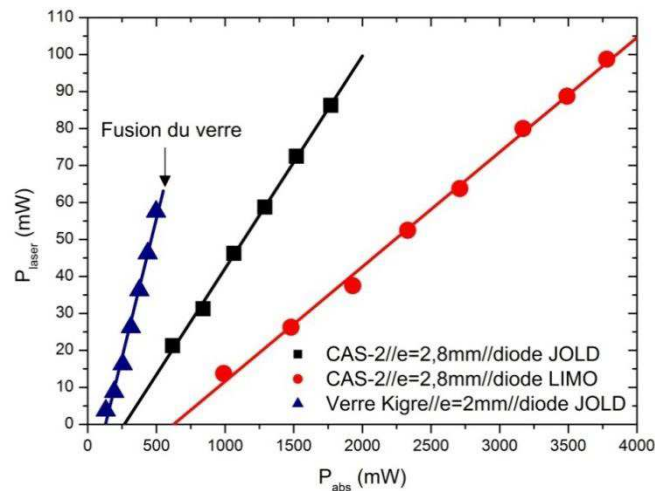
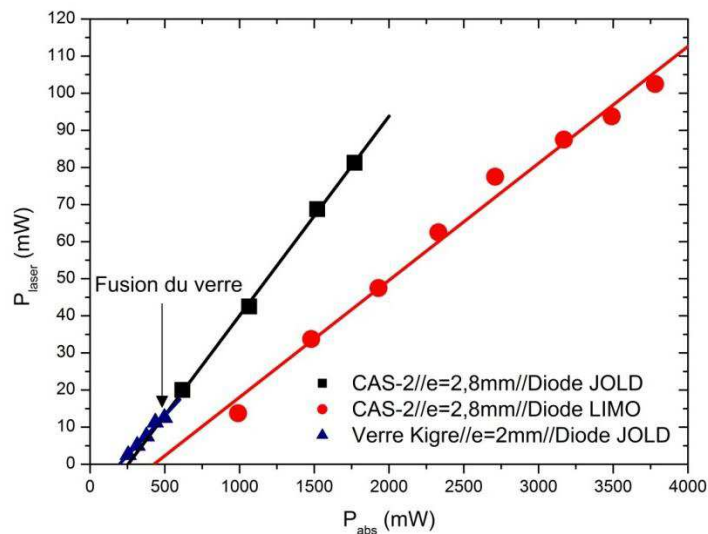


Figure 120 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{\text{OC}}=4\%$  à  $1550\text{ nm}$  obtenues pour les échantillons de CAS-2 et verre phosphate dans la cavité en V pour deux types de pompage différents : diode JOLD en régime QCW ( $\eta_c=10\%$ ) et diode LIMO en régime CW.

### 5.2.2.2. Régime CW et QCW pour $T_{\text{OC}}=7\%$ à 1550 nm

En régime CW (pompage par diode LIMO), pour  $T_{\text{OC}}=7\%$  à 1550 nm, les résultats sont de 100 mW de puissance laser pour 3,8 W de puissance de pompe absorbée pour le CAS-2 (rendement d'efficacité de 3%).

En régime QCW (pompage par diode JOLD), pour  $T_{\text{OC}}=7\%$  à 1550 nm, les résultats sont les suivants (Figure 121) : 15 mW de puissance laser pour 500 mW de puissance de pompe absorbée pour le verre phosphate (rendement d'efficacité de 4%) et 80 mW de puissance laser pour 1,7 W de puissance de pompe absorbée pour le CAS-2 (rendement d'efficacité de 5.5%). Les puissances laser maximales obtenues dans cette cavité sont de moitié inférieures à celles obtenues dans la cavité biconcave, sans doute à cause de pertes plus importantes (transmissions du coupleur plus élevées).



**Figure 121 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{\text{OC}}=7\%$  à 1550 nm obtenues pour les échantillons de CAS-2 et verre phosphate dans la cavité en V pour deux types de pompage différents : diode JOLD en régime QCW ( $\eta_c=10\%$ ) et diode LIMO en régime CW.**

Comme prévu, en régime QCW le verre phosphate présente une bonne efficacité laser (15% pour une transmission de sortie de 4%) mais au-delà de 500 mW de puissance absorbée, l'échantillon fond localement à la surface. Au contraire, le cristal CAS-2 résiste très bien à des puissances absorbées bien plus importantes (jusqu'à 4 W) mais présente une efficacité laser moindre (valeur maximum de 6%). Les différences de nature des échantillons (cristal et verre) et par conséquent leurs valeurs respectives de conductivité thermique ( $k=0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le verre phosphate et  $k=1,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le CAS) permettent d'expliquer leurs différences de tenue sous puissance de pompe importante. D'autre part, les transferts d'énergie impliqués (environ 99% pour le verre et 75-85% pour le CAS) permettent de comprendre les différences d'efficacité laser entre les deux échantillons. Enfin la qualité cristalline perfectible du CAS limite encore ses performances laser.

### 5.2.3. Tests laser en régime Q-Switch

Après les résultats laser obtenus en régime CW et QCW, l'Acousto-Optique (AO) est ajouté dans la cavité puis déclenché pour passer en régime Q-Switch, d'abord sous pompage par diode LIMO puis par diode JOLD.

#### 5.2.3.1. Régime Q-Switch (sous pompage par diode LIMO)

Des impulsions laser en régime Q-Switch ont été obtenues pour l'échantillon de CAS-2 en utilisant un pompage CW par diode LIMO. Les résultats obtenus pour différentes transmissions sont regroupés dans la Figure 122. L'énergie maximale des impulsions obtenues est d'environ 0,22 mJ pour  $T_{\text{OC}}=4\%$  à 1550 nm et une énergie absorbée de 275 mJ : les résultats obtenus en régime Q-Switch dans cette configuration sont donc bien inférieurs à ceux obtenus avec un pompage par diode JOLD. De plus, les essais pour obtenir un régime QCW sur la diode LIMO se sont révélés infructueux.

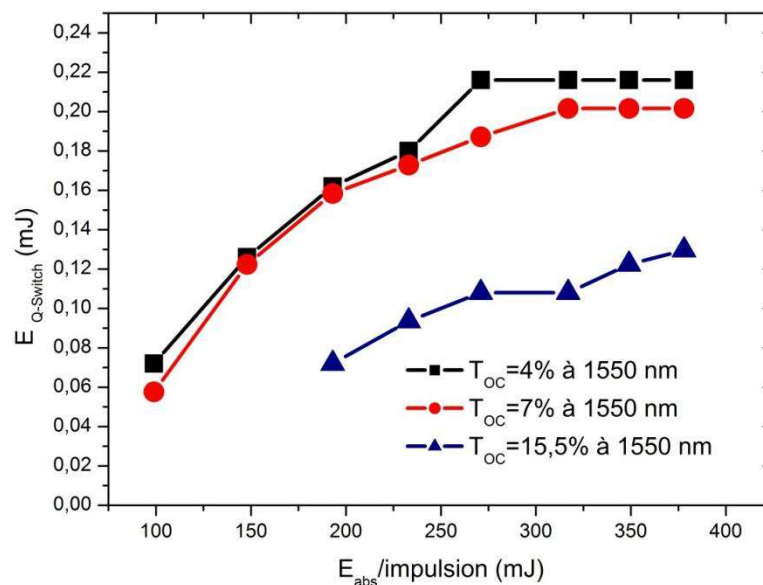


Figure 122 : Energie Q-Switch des impulsions laser en fonction de l'énergie de pompe absorbée pour le CAS-2 (diode LIMO/ $T_{\text{OC}}=4, 7$  et  $15,5\%$  à 1550 nm).

#### 5.2.3.2. Régime Q-Switch (sous pompage par diode JOLD)

En régime Q-Switch, des impulsions laser sont générées pour le cristal CAS-2 et le verre phosphate (en utilisant un miroir de  $T_{\text{OC}}=4\%$  à 1550 nm comme coupleur de sortie). La durée typique de ces impulsions est de 40 ns pour les deux échantillons (Figure 123). Les résultats obtenus sont consignés dans les Figure 124 et Figure 125 et sont obtenus avec un pompage par diode JOLD pour une fréquence de 10 Hz et des durées d'impulsions de  $t= 2, 5, 8$  et 10 ms (rapports cycliques respectifs de 2%, 5%, 8% et 10%).

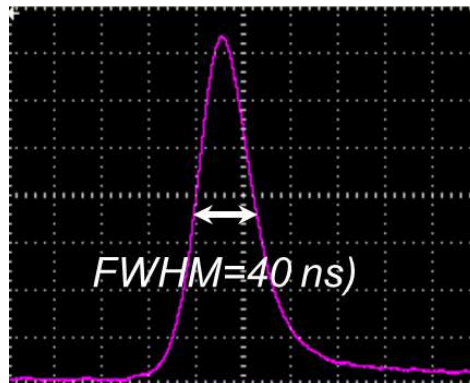


Figure 123 : Impulsion laser obtenue en régime Q-Switch pour un cristal CAS-2 ( $e=2,8$  mm) dans les conditions de pompage suivantes :  $\eta_c=10\%$ ,  $I=45\text{A}$ ,  $T_{\text{diode}}=28,5^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{cristal}}=15^\circ\text{C}$ .

Dans le cas du verre phosphate, les impulsions les plus énergétiques sont obtenues pour une durée d'impulsion de pompe de  $t=5\text{ms}$  : 1,4 mJ en sortie pour 40 mJ d'énergie absorbée. Une durée de 2 ms est trop courte pour obtenir une inversion de population optimale et donc cela explique les performances moindres dans cette configuration. Pour des valeurs de 8 et 10 ms, les effets thermiques jouent un rôle important dans le verre et limitent l'énergie des impulsions.

Dans le cas du CAS-2, des valeurs relativement similaires (environ 1,4 mJ) sont obtenues pour des rapports cycliques de 2%, 5%, 8% et 10%, preuve que le cristal est moins sensible aux effets thermiques. Les valeurs maximales en énergie des impulsions obtenues sont aussi importantes que celles du verre phosphate, par contre les énergies absorbées sont bien plus importantes : 40 mJ pour  $\eta_c=2\%$ , 90 mJ pour  $\eta_c=5\%$ , 150 mJ pour  $\eta_c=8\%$  et 180 mJ pour  $\eta_c=10\%$ .

Par conséquent, les rendements optique/optique calculés (Figure 125) traduisent cela en présentant les valeurs les plus élevées (environ 7,8%) pour le verre et pour des conditions de pompage  $f=10$  Hz et  $t=2$  ms. Pour le CAS-2, le rendement optique/optique le plus élevé (2%) est obtenu pour  $t=2$  ms alors que les autres durées de pompage ( $t=5$ , 8 et 10 ms) donnent des rendements moyens autour de 1%. Les performances laser des échantillons de CAS-2 testés en régime CW, QCW et Q-Switch dans la cavité en V sont résumées dans le Tableau 59.

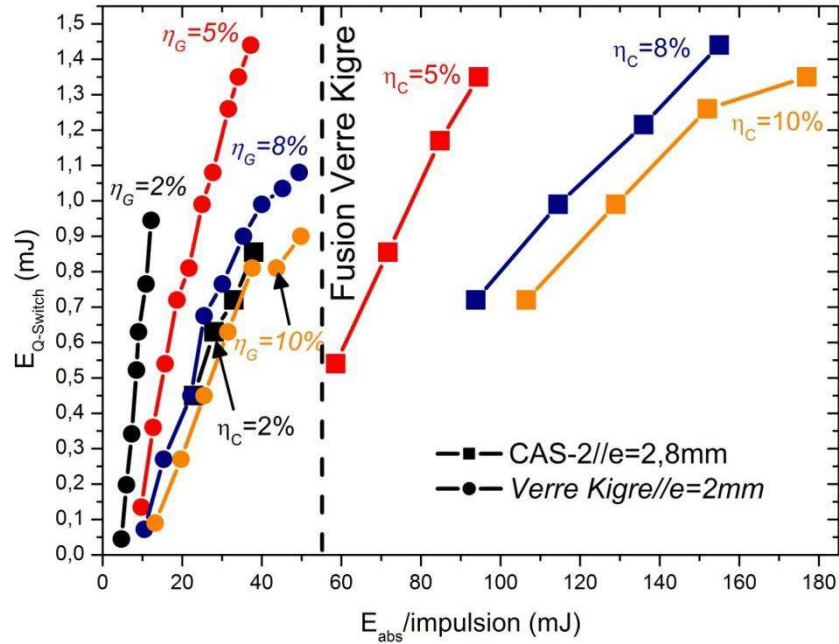


Figure 124 : Energie Q-Switch des impulsions laser en fonction de l'énergie de pompe absorbée pour le CAS-2 et le verre phosphate (diode JOLD/ $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm),  $\eta_{\text{cycle}} = \frac{\tau}{T}$  avec  $\tau$  : durée d'un pulse de pompe (2, 5, 8 ou 10 ms) et  $T$  : période des pulses de pompe (100 ms).

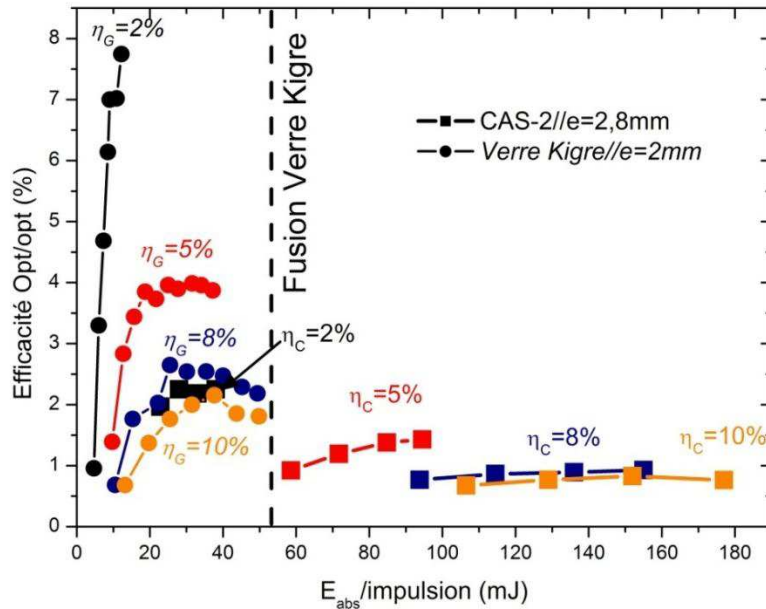


Figure 125 : Rendements optique/optique en fonction de l'énergie de pompe absorbée pour le CAS-2 et le verre phosphate (diode JOLD/ $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm),  $\eta_{\text{cycle}} = \frac{\tau}{T}$  avec  $\tau$  : durée d'un pulse de pompe (2, 5, 8 ou 10 ms) et  $T$  : période des pulses de pompe (100 ms).

### 5.2.3.3. Influence du taux de répétition sur les performances laser en régime Q-Switch

Enfin l'influence du rapport cyclique sur les performances en Q-Switch du CAS et du verre phosphate a été étudiée avec la même diode de pompage JOLD. Pour cela, l'énergie des impulsions laser a été mesurée pour différentes conditions de pompage en régime QCW: la durée des impulsions est fixée à 2 ms et le taux de répétition varie entre 10 Hz et 100 Hz. Les résultats obtenus sont reportés dans les Figure 126 et Figure 127.

Lorsque la fréquence de répétition augmente, l'énergie maximale d'impulsions Q-Switch obtenue avec le cristal CAS-2 diminue d'environ 30% : pour une fréquence de 10 Hz, les impulsions présentent des valeurs de 0,85 mJ environ tandis que pour une valeur de 100 Hz l'énergie des impulsions chute à 0,58 mJ. A noter que pour des taux de répétition plus importants ( $f=150$  Hz et 200 Hz), l'échantillon de CAS-2 s'est fracturé.

Lorsque la fréquence de répétition augmente, l'énergie maximale d'impulsions Q-Switch obtenue avec le verre phosphate est globalement constante (pour une fréquence de 10 Hz, les impulsions présentent des valeurs de 0,5 mJ environ tandis que pour une valeur de 40 Hz l'énergie des impulsions passe à 0,54 mJ). Cependant pour des taux de répétition plus importants (à partir de  $f=100$  Hz), l'échantillon de verre phosphate est sujet aux effets thermiques et ses performances laser s'en ressentent : diminution de l'énergie d'impulsion laser pour  $f=100$  Hz, absence d'effet laser pour  $f=150$  et 200 Hz.

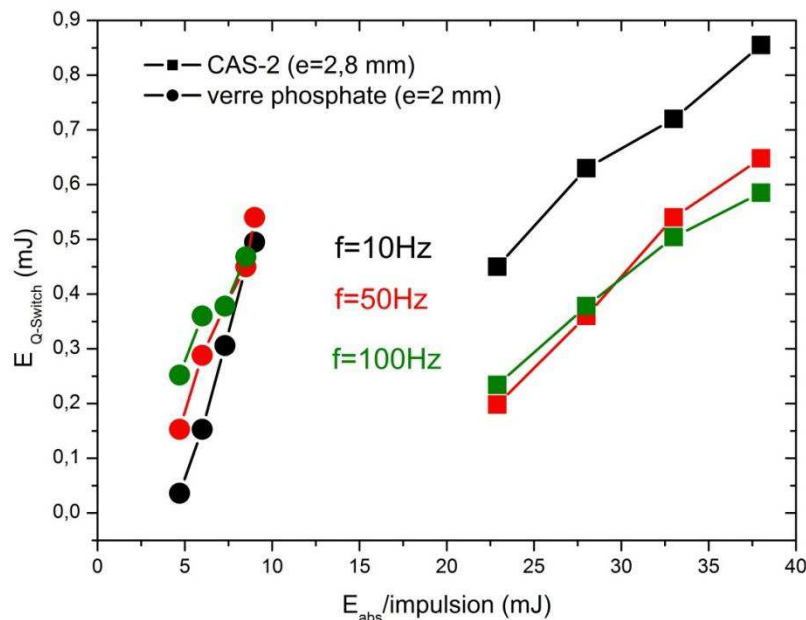


Figure 126 : Energie Q-Switch des impulsions laser en fonction de l'énergie de pompe absorbée pour le CAS-2 et le verre phosphate (diode JOLD,  $t=2$  ms,  $T_{\text{OC}}=4\%$  à 1550 nm).

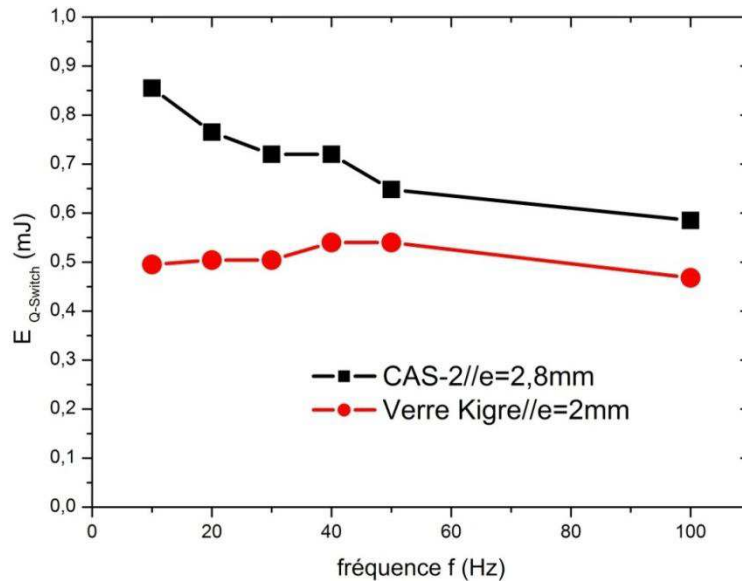


Figure 127 : Energie Q-Switch des impulsions laser en fonction de la fréquence pour le CAS-2 et le verre phosphate (diode JOLD,  $t=2$  ms,  $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm).

#### 5.2.3.4. Conclusion sur les tests laser en régime Q-Switch

Les performances laser du cristal CAS et du verre phosphate obtenues en régime Q-Switch lors de nos tests sont donc similaires en termes d'énergie et de durée (**énergie maximum de 1.4 mJ et durée du pulse de 40 ns**). Des efficacités optique-optique plus importantes sont obtenues pour le verre phosphate à cause de son meilleur transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ . Cependant, le CAS présente une meilleure résistance au pompage incident que le verre phosphate. **En effet, le cristal ne présente aucune fracture ou détérioration de sa surface même au maximum de puissance de diode disponible (3 W incident, 2,5 W absorbés) alors que le verre phosphate fond pour une puissance absorbée de 500 mW.**

Il existe un nombre important d'articles reportant l'obtention de pulses laser en régime Q-Switch (le plus souvent passif) dans des verres phosphate dopés  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . Les résultats les plus récents présentent la génération de pulses d'énergie 16 mJ et de durée 16 ns [97]. L'efficacité optique-optique est de 2% et le régime Q-Switch est obtenu grâce à un absorbant saturable  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Co}^{2+}$  (Co:MALO). Ces résultats sont supérieurs de plus d'un ordre de grandeur en termes d'énergie d'impulsion à ceux que nous avons obtenus (cristal et verre). On peut l'expliquer par une cavité laser plus compacte (plan-plan) et par un système de pompage plus efficace (pompage transverse des deux côtés de l'échantillon par stacks de diodes).

Si on compare les résultats obtenus à la littérature existante (Q-Switch dans des matrices cristallines dopées Er, Yb, Tableau 60), **le cristal de CAS : Er, Yb, Ce produit les impulsions laser en régime Q-Switch les plus énergétiques à l'exception de YAG : Er, Yb (pulse laser d'énergie 1,7 mJ) mais la longueur d'onde laser est de 1555 nm**

pour le CAS alors qu'elle est hors de la zone de sécurité oculaire (1645 nm) pour le YAG. Les efficacités optique-optique obtenues sont aussi plus élevées que dans les matrices YAG : Er, Yb, YVO<sub>4</sub>: Er, Yb, GdCOB: Er, Yb et LuAB: Er, Yb et du même ordre de grandeur que dans YAB:Er, Yb (2,3% versus 3,3%). Cependant des pulses de durée plus courte peuvent être obtenus dans GdCOB: Er, Yb et LuAB: Er, Yb (respectivement 5 ns et 14 ns versus 40 ns pour CAS). Ceci est principalement dû à l'usage de cavités laser plus courtes. (utilisation de laser microchip de 2 mm pour GdCOB [41] et cavité plan-plan de 7 mm pour LuAB [98]).

**Tableau 59 : Bilan des résultats laser obtenus sur les échantillons de CAS-2 (e=2,8 mm) et de verre phosphate (3×3×2 mm<sup>3</sup>) en régime CW, QCW et Q-Switch dans la cavité en V sous pompage par diode JOLD-30-FC-12-980 et LIMO30-F100-DL977-LM.**

Echantillon	CW (LIMO)			QCW $\eta_c=10\%$ (JOLD)			Q-Switch					
	$T_{oc}$ à 1550 nm	$P_{laser}$ (mW)	$\eta$	$T_{oc}$	$P_{laser}$ (mW)	$\eta$	LIMO		JOLD			
							$T_{oc}$ à 1550 nm	$E_{QS}$ (mJ)	$\eta_c$	$E_{QS}$ (mJ)	$\eta$	
CAS-2 e=2,8 mm	4%	100	3%	4%	90	6%	4%	0,22	2%	0,9	2,3%	
									5%	1,4	1,4%	
	7%	100	3%	7%	80	5,5%	7%	0,2	8%	1,45	0,9%	
							15,5%	0,13	10%	1,4	0,8%	
Verre phosphate	Fracture partielle			4%	60	15%	Fracture partielle			2%	1	7,7%
				5%	1,45	4%						
				7%	15	4%				8%	1,1	2,6%
				10%	0,9	2,2%						



Tableau 60 : Comparaison des performances laser en régime Q-Switch obtenues à celles reportées dans la littérature.

Matériau Laser	Performances Q-Switch				Système Q-Switch	Références
	E <sub>QS</sub> (mJ)	Efficacité Opt/Opt $\eta = \frac{E_{QS}}{E_{abs}}$ (%)	Durée Pulse (ns)	$\lambda_{laser}$ (nm)		
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> : 0,5%Er <sup>3+</sup> , 2,5%Yb <sup>3+</sup> , 3,3%Ce <sup>3+</sup> (CAS-2)	0,9	2,3	40	1530-1550	Acousto-optique	[ce travail]
	1,4	1,4	40			
	1,45	0,9	40			
	1,4	0,8	40			
Verre Phosphate: Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	1	7,7	40	1530-1550	Acousto-optique	[ce travail]
	1,45	4	40			
	1,1	2,6	40			
	0,9	2,2	40			
Verre Phosphate: Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	16,5	2	16	1535	Absorbant saturable Co:MALO	[97]
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : 1%Er <sup>3+</sup> , 5%Yb <sup>3+</sup> (YAG)	1,7	0,06	340	1645	Absorbant saturable Co:MALO	[34]
YVO <sub>4</sub> : 0,7%Er <sup>3+</sup> , 3%Yb <sup>3+</sup>	0,2	0,2	60	1603	Prisme rotatif	[99]
Ca <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : 2,5%Er <sup>3+</sup> , 28%Yb <sup>3+</sup> (GdCOB)	0,003	0,05	5	1538	Absorbant saturable Co:MALO	[100]
YAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : 1,1%Er <sup>3+</sup> , 25%Yb <sup>3+</sup> (YAB)	0,4	0,03	155	1560	Acousto-optique	[28]
LuAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : 1,1%Er <sup>3+</sup> , 24,1%Yb <sup>3+</sup> (LuAB)	0,58	0,04	110	1560	Acousto-optique	[28]
	0,016	0,002	14	1560	Absorbant saturable Co:MALO	[98]

## 6. Conclusion

Cette seconde partie est consacrée à la recherche de matrices cristallines dopées  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  pour une application laser à 1,55  $\mu\text{m}$ . Les matrices cristallines  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (CAS),  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  (SGGM),  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO),  $\text{CaGdAlO}_4$  (CALGO) et les céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont choisies pour leurs propriétés thermomécaniques et spectroscopiques favorables.

Une dizaine de couples matrices-compositions en dopants présentant un transfert d'énergie favorable  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  a été identifiée par une étude des compositions en ions dopants  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  réalisée de manière systématique sur les composés CAS, CABS, CGS, CAGS, CALGO, YSO, GSO et SGGM ainsi que dans les céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Les cristaux de CALGO, CGS et SGGM élaborés par méthode Czochralski présentent une qualité cristalline perfectible (centres diffusants, centres colorés). L'efficacité du taux de transfert Yb-Er se situe autour de 50-60% pour les matériaux CALGO et SGGM.

Les céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 0,5%Er, 10%Yb, 0,1%Eu ont été élaborées par A.Ikesue. L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  est faible et évaluée à 25% à partir des valeurs de temps de vie mesurées. Les échantillons issus des cristaux CALGO et SGGM et des céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'ont pas donné lieu à un effet laser sous pompage par diode laser, soit car la qualité optique des échantillons est médiocre (CALGO, SGGM), soit à cause de transferts d'énergie peu favorables (CALGO, SGGM,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Les cristaux de YSO : 0,36%Er, 3,6%Yb présentent plusieurs atouts : une croissance par méthode CZ plutôt aisée, des sections efficaces importantes et une efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  évaluée entre 75% et 90%. **Un effet laser est facilement obtenu avec 100 mW de puissance en sortie à 1545 nm** et une pente d'efficacité de 1,6%.

Les échantillons issus des cristaux de CAS ont généré des puissances laser d'environ 200-300 mW en régime continu sous pompage par diode laser et énergie et des durées d'impulsion d'énergie maximum de 1,4 mJ et des durées de 40 ns en régime Q-Switch. Ces bons résultats sont dus à la bonne efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  (entre 75% et 85%) et à des propriétés thermomécaniques favorables. D'autres essais de croissance doivent maintenant être réalisés pour optimiser la qualité cristalline (présence de stries).

## Bibliographie

- [1] A. J. Mcgrath, J. Munch, G. Smith et P. Veitch, "Q-switched erbium: glass laser for remote sensing," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 24, pp. 5706–5709, 1998.
- [2] J. E. Nettleton, B. W. Schilling, D. N. Barr et J. S. Lei, "Monoblock laser for a low-cost , eyesafe , microlaser range finder," *Appl. Opt.*, vol. 39, no. 15, pp. 2428–2432, 2000.
- [3] H. Philippin, S. Wilmsmeyer, N. Feltgen, T. Ness et J. Funk, "Combined cataract and glaucoma surgery: endoscope-controlled erbium:YAG-laser goniotomy versus trabeculectomy.," *Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.*, vol. 243, no. 7, pp. 684–688, 2005.
- [4] F. Bretenaker et N.Treps, "Une introduction au laser", EDP Sciences, 2010.
- [5] Documentation technique Leosphere
- [6] F. Lienhart, S. Boussen, O. Carraz, N. Zahzam, Y. Bidel et A. Bresson, "Compact and robust laser system for rubidium laser cooling based on the frequency doubling of a fiber bench at 1560 nm," *Appl. Phys. B*, vol. 89, no. 2–3, pp. 177–180, 2007.
- [7] V. Mahal, A. Arie, M.A. Arbore et M. M. Fejer, "Quasi-phase-matched frequency doubling in a waveguide of a 1560-nm diode laser and locking to the rubidium  $D^2$  absorption lines.," *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 16, pp. 1217–9, 1996.
- [8] E. Snitzer et R. Woodcock, " $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  glass laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 6, no. 3, p. 45, 1965.
- [9] T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. V. Osiko, S. E. Sverchkov et B. I. Galagan, "New mid IR (1,5-2,2  $\mu\text{m}$ ) Raman lasers based on barium tungstate and barium nitrate crystals," *Laser Phys. Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 237–238, 2005.
- [10] A. Brenier, G. Jia et C. Tu, "Raman lasers at 1,171 and 1,517  $\mu\text{m}$  with self-frequency conversion in  $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  crystal," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 49, pp. 9103–9108, 2004.
- [11] Y. T. Chang, K. W. Su, H. L. Chang et Y. F. Chen, "Compact efficient Q-switched eye-safe laser at 1525 nm with a double-end diffusion-bonded  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  crystal as a self-Raman medium.," *Opt. Express*, vol. 17, no. 6, pp. 4330–5, 2009.
- [12] D.K.Killinger, "Phonon assisted upconversion in 1,64  $\mu\text{m}$   $\text{Er}:\text{YAG}$  lasers," *CLEO Tech Dig*, pp. 240–241, 1987.
- [13] N. Ter-Gabrielyan, V. Fromzel, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz et M. Dubinskii, "Spectroscopic and laser properties of resonantly (in-band) pumped  $\text{Er}:\text{YVO}_4$  and

- Er:GdVO<sub>4</sub> crystals: a comparative study,” *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 8, p. 1040, 2012.
- [14] N. Ter-Gabrielyan, M. Dubinskii, G. A. Newburgh, A. Michael et L. D. Merkle, “Temperature dependence of a diode-pumped cryogenic Er:YAG laser,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 9, pp. 7159–69, 2009.
- [15] Nikolov et Wetenkamp, “Single frequency diode pumped erbium lasers at 1,55 and 1,64 μm,” *Electron. Lett.*, vol. 31, no. 9, pp. 731–733, 1995.
- [16] Shen, Jander, Sahu et Clarkson, “High power and ultra efficient operation of 1645 nm Er:YAG laser pumped by a 100W tunable Er, Yb fiber laser,” *Opt. Soc. Am. Adv. Solid-State Photonics 2005 Tech. Dig.*, vol. PD4–1, p. 2005, 2005.
- [17] T. Danger, G. Huber, B. I. Denker, B. I. Galagan et S. E. Sverchkov, “Diode pumped array CW laser around 1,54 μm using Yb, Er doped silico-boro-phosphate glass,” *CLEO Tech Dig*, vol. CTuM71, p. 181, 1998.
- [18] N. A. Tolstik, S. V Kurilchik, V. E. Kisel, N. V Kuleshov, V. V Maltsev, O. V Pilipenko, E. V Koporulina et N. I. Leonyuk, “Efficient 1 W continuous-wave diode-pumped Er, Yb: YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> laser,” *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 22, pp. 3233–3235, 2007.
- [19] R. Francini, F. Giovenale, U. M. Grassano, P. Laporta et S. Taccheo, “Spectroscopy of Er and Er, Yb-doped phosphate glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 13, pp. 417–425, 2000.
- [20] E. Georgiou, O. Musset et J. P. Boquillon, “High-efficiency and high-output pulse energy performance of a diode-pumped Er, Yb:glass 1,54-μm laser,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 70, pp. 755–762, 2000.
- [21] E. Georgiou, O. Musset, J. Boquillon, B. Denker et S. E. Sverchkov, “50 mJ / 30 ns FTIR Q-switched diode-pumped Er,Yb:glass,” *Opt. Commun.*, vol. 198, pp. 147–153, 2001.
- [22] T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann et G. Huber, “Spectroscopic properties and diode pumped 1,6 μm laser performance in Yb,Er:YAG and YSO,” *Opt. Commun.*, vol. 118, pp. 557–561, 1995.
- [23] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, A. Lejus, J. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier et C. Wyon, “Room-Temperature CW Laser Operation of Yb,Er,Ce:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> Crystals,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 32, no. 11, pp. 2004–2009, 1996.
- [24] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann et G. Huber, “Spectroscopic properties and laser emission of Er<sup>3+</sup> in scandium silicates near 1,5 μm,” *Opt. Mater.*, vol. 10, pp. 9–17, 1998.

- [25] J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel, C. Wyon, C. Li et R. Moncorgé, “Room-temperature diode-pumped continuous-wave SrY<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> crystal laser at 1554 nm,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 10, p. 1189, 1994.
- [26] N. A. Tolstik, V. E. Kisel, N. V. Kuleshov, V. V. Maltsev et N. I. Leonyuk, “Er,Yb:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: efficient 1,5 μm laser crystal,” *Appl. Phys. B*, vol. 97, no. 2, pp. 357–362, 2009.
- [27] K. N. Gorbachenya, V. E. Kisel, A. S. Yasukevich, V. V. Maltsev, N. I. Leonyuk et N. V. Kuleshov, “Highly efficient continuous-wave diode-pumped Er, Yb:GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> laser,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 14, pp. 2446–2448, 2013.
- [28] Y. Chen, Y. Lin, J. Huang, X. Gong, Z. Luo et Y. Huang, “1560-nm Acousto-Optic Q-Switched and Intracavity Frequency Doubling Laser Performances of Er:Yb:RAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (R = Y and Lu) Crystals,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 48, no. 5, pp. 616–621, 2012.
- [29] P. Wang, J. M. Dawes, P. Burns, J. A. Piper, H. Zhang, L. Zhu et X. Meng, “Diode-pumped cw tunable Er,Yb:YCOB laser at 1,5 – 1,6 μm,” *Opt. Mater.*, vol. 19, pp. 383–387, 2002.
- [30] B. Denker, B. Galagan, L. Ivleva, V. Osiko, S. Sverchkov, I. Voronina, J. E. Hellstrom, G. Karlsson et F. Laurell, “Luminescent and laser properties of Yb,Er:GdCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: a new crystal for eye-safe 1,5 μm lasers,” *Appl. Phys. B*, vol. 79, no. 5, pp. 577–581, 2004.
- [31] J. H. Huang, Y. J. Chen, X. H. Gong, Y. F. Lin, Z. D. Luo et Y. D. Huang, “Growth, polarized spectral properties, and 1,5–1,6 μm laser operation of Er:Yb:Sr<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal,” *Appl. Phys. B*, vol. 97, no. 2, pp. 431–437, 2009.
- [32] J. Huang, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo et Y. Huang, “High efficient 1,56 μm laser operation of Czochralski grown Er,Yb:Sr<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 22, pp. 17243–8, 2008.
- [33] Y. H. Tsang et D. J. Binks, “Record performance from a Q-switched Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> laser,” *Appl. Phys. B*, vol. 96, no. 1, pp. 11–17, 2009.
- [34] E. Georgiou, A. Kiriakidi, O. Musset et J.P. Boquillon, “1,65 μm Er-Yb:YAG diode pumped laser delivering 80 mJ pulse energy,” *Opt. Eng.*, vol. 44, no. 6, p. 064202, 2005.
- [35] Z. G. Zhu H.Y., Chen Y.J., Lin Y.F., Huang C.H., Duan Y.M., Wei Y., Huang Y.D., “Actively Q-switch operation of diode-pumped Er, Yb:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> laser at 1.5-1.6 μm,” *Laser Phys. Lett.*, vol. 115, no. 2, pp. 111–115, 2011.
- [36] J. W. Kim, J. K. Sahu et W. A. Clarkson, “High-energy Q-switched operation of a fiber-laser-pumped Er:YAG laser,” *Appl. Phys. B*, vol. 105, no. 2, pp. 263–267, 2011.

- [37] V. E. Kisel, A.E. Troshin, N. A. Tolstik, V. G. Shcherbitsky, N. V Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova et M. I. Kupchenko, "Spectroscopy and continuous-wave diode-pumped laser action of  $\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$ ," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 21, pp. 2491–3, 2004.
- [38] J. Petit, "Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances," Doctorat, Université Paris 6, 2006.
- [39] L. A. Risenberg and H. W. Moos, "Multiphonon orbit lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals," *Phys. Rev.*, vol. 174, no. 2, pp. 429–438, 1968.
- [40] J. M. F. van Dijk, "On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f–4f transitions in rare-earth ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 9, p. 5317, 1983.
- [41] B. Simondi-Tesseire, B. Viana, D. Vivien et A. M. Lejus, "Yb to Er energy transfer and rate equations formalism in the eye safe laser material  $\text{Yb,Er}:\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ," *Opt. Mater.*, vol. 6, pp. 267–274, 1996.
- [42] B. Simondi-Tesseire, "Cristallogénèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type mélilite dops Yb, Er et Yb-Er," Doctorat, Université Paris 6, 1996.
- [43] F. Hanson, D. Dick, H. R. Verdun et M. Kokta, "Optical properties and lasing of  $\text{Nd}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ ," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 8, no. 8, pp. 1668–1673, 1991.
- [44] B. Simondi-Tesseire, B. Viana, A. M. Lejus et D. Vivien, "Optimization by energy transfer of the 2,7  $\mu\text{m}$  emission in the  $\text{Er}:\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  melilite crystal," *J. Lumin.*, vol. 72–74, pp. 971–973, 1997.
- [45] T. Böttger, Y. Sun, C. Thiel et R. Cone, "Spectroscopy and dynamics of  $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  at 1,5  $\mu\text{m}$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 7, pp. 1–8, 2006.
- [46] Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. Lucas Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner et B. Viana, "47-fs diode-pumped  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaGdAlO}_4$  laser.," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 119–21, 2006.
- [47] J. P. Wells, M. Yamaga, N. Kodama et T. P. . Han, "Polarized laser spectroscopy and crystal-field analysis of  $\text{Er}^{3+}:\text{CALGO}$ ," *J. physics. Condens. matter*, vol. 11, pp. 7545–7555, 1999.
- [48] L. Vasylechko, N. Kodama et A. Matkovskii, "Crystal structure and optical spectroscopy of  $\text{CaGdAlO}_4:\text{Er}$  single crystal," *J. Alloys Compd.*, vol. 301, pp. 475–478, 2000.

- [49] L. Merkle, G. Alexnewburgh, N. Tergabrielyan, A. Michael et M. Dubinskii, "Temperature-dependent lasing and spectroscopy of  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ ," *Opt. Commun.*, vol. 281, no. 23, pp. 5855–5861, 2008.
- [50] X. Hou, S. Zhou, W. Li, Y. Li, H. Lin, H. Teng et T. Jia, "Investigation of Up-Conversion Luminescence in  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ -Codoped Yttria Transparent Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 9, pp. 2779–2782, 2010.
- [51] E. Véron, "Synthèse et caractérisation de la gehlénite substituée au bore par une approche multi-échelle," Doctorat, Université Orléans 1, 2011.
- [52] N. Faure, "Nouveaux matériaux laser dopés néodyme adaptés au pompage par diode," Doctorat, Université Grenoble 1, 1996.
- [53] M. A. Scott, D. L. Russell, B. Henderson, T. P. J. Han et H. G. Gallagher, "Crystal growth and optical characterisation of novel  $3d^2$  ion laser hosts," *J. Cryst. Growth*, vol. 183, no. 3, pp. 366–376, Jan. 1998.
- [54] C. D. Brandle, A. J. Valentino et G. W. Berkstresser, "Czochralski growth of rare earth orthosilicates," *J. Cryst. Growth*, vol. 79, pp. 308–315, 1986.
- [55] H. Yin, P. Deng, and F. Gan, "Defects in  $\text{YAG}:\text{Yb}$  crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 7, p. 3825, 1998.
- [56] E. Nakazawa et S. Shionoya, "Cooperative Luminescence in  $\text{YbPO}_4$ ," *Phy rev Lett*, vol. 25, no. 25, pp. 21–23, 1970.
- [57] R. T. Wegh et A. Meijerink, "Cooperative luminescence of ytterbium(III) in  $\text{La}_2\text{O}_3$ ," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 246, no. 4–5, pp. 495–498, 1995.
- [58] D. P. Devor, L. G. DeShazer et R. C. Pastor, "Nd:YAG quantum efficiency and related radiative properties," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 25, no. 8, pp. 1863–1873, 1989.
- [59] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 925–946, 1969.
- [60] M. Berkowski, " $\text{SrLaGaO}_4$ - $\text{SrLaO}_4$  solid solutions: new promising substrate materials for HTSc," *J. Alloys Compd.*, vol. 251, pp. 1–6, 1997.
- [61] R. Uecker, P. Reiche, S. Ganschow, P.-M. Wilde, D.-C. Uecker, H. Worzala et D. Schultze, "Growth conditions and composition of  $\text{SrPrGaO}_4$  single crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 174, no. 1–4, pp. 320–323, Apr. 1997.
- [62] A. Pajaczkowska et A. Gloubokov, "Synthesis, growth and characterization of tetragonal  $\text{ABCO}_4$  crystals," *Science*, vol. 36, pp. 123–162, 1998.

- [63] Référence 04-009-7954 ICDD.
- [64] L. A. Harris et C. B. Finch, *Am Mineral.*, vol. 50, p. 1493, 1965.
- [65] B. A. Maksimov, Y. A. Kharitonov, V. V. Ilyukhin et N. V. Belov, *Sov. Phys Dokl*, vol. 13, p. 1188, 1969.
- [66] C. L. Melcher, R. A. Manente, C. A. Peterson et J. S. Schweitzer, "Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 128, no. 1–4, pp. 1001–1005, 1993.
- [67] R. M. Macfarlane, Y. Sun, R. L. Cone, C. W. Thiel et R. W. Equall, "Optical dephasing by disorder modes in yttrium orthosilicate (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) doped with Eu<sup>3+</sup>," *J. Lumin.*, vol. 107, no. 1–4, pp. 310–313, 2004.
- [68] P. J. Marsh, J. Silver, A. Vecht et A. Newport, "Cathodoluminescence studies of yttrium silicate:cerium phosphors synthesised by a sol-gel process," *J. Lumin.*, vol. 97, no. 3–4, pp. 229–236, 2002.
- [69] M. Jacquemet, C. Jacquemet, N. Janel, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, J. Petit, B. Viana, D. Vivien et B. Ferrand, "Efficient laser action of Yb:LSO and Yb:YSO oxyorthosilicates crystals under high-power diode-pumping," *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 2, pp. 171–176, 2004.
- [70] Z. Shoudu, W. Siting, S. Xingda, W. Haobing et Z. Heyu, "Czochralski growth of rare-earth orthosilicates -Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> single crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 197, pp. 901–904, 1999.
- [71] J. Koetke, S. Kiick, K. Petermann et G. Huber, "Quasi-continuous wave laser operation of Cr<sup>4+</sup>-doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> at room temperature," *Opt. Commun.*, vol. 101, no. 1993, pp. 195–198, 2000.
- [72] Référence 04-005-8528 ICDD
- [73] F. L. Ball, "CZ growth of single crystal gehlenite CAS," *J. Cryst. Growth*, vol. 54, pp. 482–484, 1981.
- [74] N. Britos, "Les géhlénites Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> activées par des ions lanthanides Ln<sup>3+</sup>, nouveaux matériaux laser potentiels: cristallogénèse et étude spectroscopique," Doctorat, Université Paris 6, 1995.
- [75] A. M. Lejus, A. Kahn-Harari, J. M. Benitez et B. Viana, "Crystal growth characterization and structure refinement of neodymium doped gehlenite, a new laser material," *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, no. 7, pp. 725–734, 1994.



- [76] B. Simondi-Tesseire, B. Viana, D. Vivien et A. M. Lejus, "Optical Investigation of Er:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> and Yb:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> for Laser Applications in the Near Infrared," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 155, pp. 249–262, 1996.
- [77] C. Varona, "Recherche, Croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge," Doctorat, Université Paris 6, 2006.
- [78] P.-H. Haumesser, R. Gaumé, J.-M. Benitez, B. Viana, B. Ferrand et D. Vivien, "Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials," *J. Cryst. Growth*, vol. 233, pp. 233–242, 2001.
- [79] Référence 04-015-3030 ICDD
- [80] S. Gol, W. A. Pisarski et M. Berkowski, "Growth and spectroscopy of chromium doped SrXGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ( X = La , Gd ) crystals," *Spectrochim. acta. Part A*, vol. 54, pp. 2071–2075, 1998.
- [81] Référence 04-006-0827 ICDD
- [82] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier et C. Wyon, "Optical properties and laser performances of Nd doped scheelites CaWO<sub>4</sub> and NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>," *Appl. Phys. B*, vol. 63, pp. 593–598, 1996.
- [83] M. H. Randles, J. E. Creamer et R. F. Belt, "Disordered oxide crystal hosts for diode pumped lasers," *J. Cryst. Growth*, vol. 128, pp. 1016–1020, 1993.
- [84] Y. F. Chen, H. C. Liang, J. C. Tung, K. W. Su, Y. Y. Zhang, H. J. Zhang, H. H. Yu et J. Y. Wang, "Spontaneous subpicosecond pulse formation with pulse repetition rate of 80 GHz in a diode-pumped Nd:SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> disordered crystal laser," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 4, pp. 461–3, 2012.
- [85] Référence 04-001-7401 ICDD
- [86] R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, J.-P. Roger et D. Fournier, "A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 7, p. 1355, 2003.
- [87] J. Petit, B. Viana, P. Goldner et J. Roger, "Thermomechanical properties of Yb<sup>3+</sup> doped laser crystals: Experiments and modeling," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 123108, pp. 1–11, 2010.
- [88] R. Gaumé, "Relations structures - propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium . Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion .," Doctorat, Université Paris 6, 2002.

- [89] Y. Y. Zhang, H. J. Zhang, H. H. Yu, J. Y. Wang, W. L. Gao, M. Xu, S. Q. Sun, M. H. Jiang et R. I. Boughton, "Synthesis, growth, and characterization of Nd-doped  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  crystal," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, p. 063534, 2010.
- [90] R. H. Hoskins et B. H. Soffer, "Stimulated emission from  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 1, p. 22, 1964.
- [91] V. Cardinali, "Matériaux lasers dopés à l'ion ytterbium: Performances lasers en pompage par diodes lasers et étude des propriétés thermo-optiques à des températures cryogéniques", Doctorat, Ecole Polytechnique, 2011.
- [92] L. Johnson, H. Guggenheim, T. Rich et F. Ostermayer, "Infrared-to-Visible Conversion by Rare-Earth Ions in Crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 1125, 1972.
- [93] J. A. Hutchinson, R. Verdun, B. H. T. C. C, B. Zandi et D. Merkie, "Spectroscopic evaluation of  $\text{CaYAlO}_4$  doped with trivalent Er, Tm, Yb and Ho for eyesafe laser applications," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 3, no. 1994.
- [94] P. A. Burns, J. M. Dawes, P. Dekker et J. A. Piper, "Optimization of Er, Yb:YCOB for CW laser operation," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 40, no. 11, pp. 1575–1582, 2004.
- [95] N. Ter-Gabrielyan, V. Fromzel, T. Lukasiewicz, W. Ryba-Romanowski et M. Dubinskii, "High power resonantly diode-pumped  $\sigma$ -configuration  $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$  laser at 1593,5 nm," *Laser Phys. Lett.*, vol. 8, no. 7, pp. 529–534, 2011.
- [96] <http://www.rezonator.orion-project.org/>.
- [97] G. I. Ryabtsev, T. V. Bezyazychnaya, M. V. Bogdanovich, A. V. Grigorev, V. V. Kabanov, Y. V. Lebiadok, A. G. Ryabtsev et M. A. Shchemelev, "Optimized diode-pumped passive Q-switched ytterbium–erbium glass laser," *Appl. Phys. B*, vol. 108, no. 2, pp. 283–288, 2012.
- [98] Y. Chen, Y. Lin, Y. Zou, Z. Luo et Y. Huang, "Passively Q-Switched 1,5-1,6  $\mu\text{m}$  Er:Yb:LuAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> laser with  $\text{Co}^{2+}:\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$  saturable absorber," *Opt. Express*, vol. 20, no. 9, pp. 9940–9947, 2012.
- [99] N. A. Tolstik, A. E. Troshin, S. V. Kurilchik, V. E. Kisel, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova et M. I. Kupchenko, "Spectroscopy, continuous-wave and Q-switched diode-pumped laser operation of  $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$  crystal," *Appl. Phys. B*, vol. 86, no. 2, pp. 275–278, 2006.
- [100] J. E. Hellström, G. Karlsson, V. Pasiskevicius, F. Laurell, B. Denker, S. Sverchkov, B. Galagan et L. Ivleva, "Passive Q-switching at 1,54  $\mu\text{m}$  of an Er–Yb:  $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  laser with a  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  saturable absorber," *Appl. Phys. B*, vol. 81, no. 1, pp. 49–52, 2005.





## Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est attaché à la réalisation de systèmes lasers solides dopés terres rares et pompés par diode. Deux domaines spectraux d'émission laser ont été particulièrement étudiés : celui situé autour de 1  $\mu\text{m}$  pour les applications laser de puissance et laser femtoseconde et la gamme spectrale centrée autour de 1,55  $\mu\text{m}$ , qui est dite zone de sécurité oculaire.

La première partie est consacrée aux applications de lasers de puissance et de lasers ultra-brefs. Les recherches sont orientées vers le développement de lasers solides dopés à l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  et pompés par diode laser afin de remplacer les lasers à gaz majoritairement utilisés. Ces derniers sont en effet encombrants et coûteux en énergie. Le choix de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est justifié par son faible défaut quantique (favorable aux applications de forte puissance moyenne) et par son spectre d'émission large (permettant de générer des pulses de l'ordre de la dizaine de fs). Le matériau CALGO:Yb étudié et développé au LCMCP depuis 2005 apparaît comme très prometteur. Ses bonnes propriétés thermomécaniques et son spectre d'émission très large ont déjà permis d'obtenir des performances laser très intéressantes, aussi bien en termes de forte puissance moyenne que d'impulsions ultra-courtes.

La cristallo-genèse ainsi que les propriétés thermiques et spectroscopiques de la matrice CALGO:Yb<sup>3+</sup> sont tout d'abord présentées. Ce composé peut être élaboré sous forme monocristalline par méthode Czochralski. Les propriétés spectroscopiques du cristal CALGO:Yb<sup>3+</sup> sont particulièrement intéressantes: en effet, le spectre d'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  présente la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission la plus élevée de toutes les matrices cristallines connues (80 nm) ainsi qu'une section efficace d'absorption en polarisation  $\pi$  particulièrement élevée de  $5.10^{-20}$   $\text{cm}^2$  à 980 nm et une section efficace d'émission en polarisation  $\sigma$  de  $0,75.10^{-20}$   $\text{cm}^2$  entre 990 à 1060 nm. Cela est très favorable pour une bonne accordabilité et pour la génération d'impulsions ultra-courtes.

Les mesures de conductivité thermique réalisées sur des échantillons de CALGO (non dopé et présentant des taux de dopage effectifs de 3%Yb<sup>3+</sup>, 0,4%Er<sup>3+</sup>, 4,1%Yb<sup>3+</sup> et 0,4%Er<sup>3+</sup>, 11%Yb<sup>3+</sup> 1,4%Ce<sup>3+</sup>) permettent d'obtenir des valeurs entre 6 et 4,7  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ces valeurs plutôt élevées (même pour des taux de dopage conséquents) montrent les bonnes propriétés thermiques du CALGO.

La limite principale de ce matériau réside dans sa qualité cristalline variable : la présence de centres diffusants au sein du cristal limite l'obtention d'efficacités laser optique-optique maximales (40-50%). Les cristaux bruts de croissance présentent également des centres colorés, propices à l'échauffement de la matrice sous forte puissance de pompage. Ce travail de thèse fixait comme défi la caractérisation et l'élimination, par différentes voies de synthèses, de ces deux types de défauts (centres diffusants et centres colorés) dans la matrice CALGO en s'appuyant sur les résultats obtenus dans les précédents travaux de thèses de J. Petit et P.O. Petit.

A cet effet, douze cristaux de CALGO ont été synthétisés par méthode Czochralski au cours de cette thèse en jouant sur différents paramètres : la nature du dopant lanthanide ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$ ), la stoechiométrie de la composition de départ (stoechiométrique, excès

de terres rares  $RE^{3+}$  ( $RE=Gd, Yb, Er, Ce$ ), excès de calcium, solution solide  $Ca^{2+}-Sr^{2+}$ ), les conditions de croissance (vitesse (entre 0,1 et 0,7  $mm.h^{-1}$ ), rotation (12 et 30 tpm), four de croissance (au LCMCP et à FEE)).

Les tentatives de caractérisation des centres diffusants des cristaux de CALGO par DRX, MEB et FIB-MEB n'ont pas été fructueuses. Les centres de diffusants observés peuvent donc être de plusieurs natures : ce sont soit des précipités éventuellement dus à une fusion non congruente, soit des précipités qui se forment à cause d'une répartition spécifique des cations  $Ca^{2+}/Gd^{3+}$  (par analogie avec  $CaLaAlO_4$ ), soit des bulles.

Les différentes compositions au départ de la croissance (stoechiométrique, excès en terres rares, excès en calcium) donnent des cristaux comportant des centres diffusants dans tous les cas. De plus, les paramètres de croissance (vitesse de croissance entre 0,1  $mm.h^{-1}$  et 0,7  $mm.h^{-1}$ , vitesse de rotation de 12 et 30 tpm) n'ont pas de réelle influence sur le nombre de défauts, de même que le four Czochralski utilisé (celui du LCMCP et celui de FEE).

Enfin, la substitution  $Ca^{2+}-Sr^{2+}$  effectuée dans le cristal de  $Ca_{0,75}Sr_{0,25}GdAlO_4:5\%Yb^{3+}$  permet de supprimer les centres diffusants typiques des cristaux CALGO. Par contre, d'autres défauts de géométrie différente (forme globulaire de taille typique 50  $\mu m$ ) sont observés, en proportions croissantes au fur et à mesure de la croissance. Ils sont vraisemblablement associés à la formation de bulles.

Plusieurs croissances pourraient être effectuées pour compléter ces essais. Dans l'hypothèse de centres diffusants attribués à des bulles, des croissances avec des vitesses de rotation plus rapides pourraient être intéressantes à tester. De plus, suite aux premiers résultats obtenus, d'autres solutions solides  $Ca^{2+}-Sr^{2+}$  pourraient être testées, en privilégiant des taux de strontium plus faibles (entre 5 et 20%).

La présence des centres colorés confère aux cristaux de CALGO:Yb bruts de croissance une couleur ambre. Ces défauts sont attribués à des polarons  $O^-$ . Cette hypothèse est confirmée par la modélisation de la bande d'absorption, qui donne des valeurs en accord avec la théorie [5]. La création des polarons  $O^-$  est due à des défauts intrinsèques au composé CALGO : lacunes de cations, défauts d'antisite et/ou des environnements locaux déficitaires en charges positives. Par contre, les caractérisations complémentaires par spectroscopie diélectrique n'ont pas été fructueuses. Il s'avère que la concentration en polarons  $O^-$  est trop faible (autour de  $10^{18}$  par  $cm^3$ ) pour pouvoir les déceler.

La voie envisagée pour essayer d'éliminer les polarons  $O^-$  consiste en une synthèse par codopage du matériau avec des cations tétravalents substituant l'ion  $Al^{3+}$  afin d'introduire des charges positives en excès dans le matériau. La synthèse des matériaux CALGO codopés  $Yb^{3+}/X^{4+}-X^{2+}$  ( $X^{4+}$  :  $Si^{4+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}$  et  $Ge^{4+}$  et  $X^{2+}$  :  $Zn^{2+}, Mg^{2+}$ ) a été effectuée par réaction à l'état solide puis par four à image. La première voie de synthèse permet d'observer une décoloration nette associée à une phase pure pour les codopants  $Zr^{4+}, Ti^{4+}$  et  $Ge^{4+}$  à une concentration de 1%. La synthèse par fusion de zone ne permet pas d'obtenir une décoloration aussi nette que lors de la synthèse par voie solide. Néanmoins, il serait intéressant d'envisager une croissance par méthode Czochralski du composé CALGO:Yb<sup>3+</sup> codopé  $Zr^{4+}$  car ce codopant semble apporter l'effet de décoloration le plus significatif.

Si ces conclusions indiquent que tous les problèmes de qualité cristalline n'ont pas été résolus, il s'avère néanmoins que le matériau CALGO est dès à présent en phase de pré-industrialisation (par l'entreprise FEE en Allemagne) et que certaines compagnies de laser telles que High Q Laser et Montfort Laser proposent les cristaux CALGO:Yb<sup>3+</sup> comme milieu à gain dans leurs lasers.

La seconde partie de cette thèse concerne la recherche de matrices cristallines dopées Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> pour une application laser à 1,55 µm. L'étude des problématiques des lasers à sécurité oculaire permet de sélectionner des matrices favorables (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CAS), SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SGGM), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO), CaGdAlO<sub>4</sub> (CALGO)).

La matrice Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CAS) a été identifiée au LCMCP pour ses bonnes propriétés spectroscopiques et sa bonne efficacité laser à 1,55 µm en régime continu en 1996. Cependant sa qualité cristalline restait perfectible (présence de stries et de centres diffusants). Ainsi, des matrices dérivées du composé CAS (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>SiO<sub>7</sub> (CABS), Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (CGS) et Ca<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>SiO<sub>7</sub> (CAGS)) ont aussi été étudiées dans la perspective d'améliorer la qualité cristalline du CAS.

Par analogie structurale avec la matrice CAS, le cristal SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SGGM) a été identifié comme une matrice potentiellement intéressante, même si elle n'a jamais été étudiée pour des applications laser à 1,5 µm.

La matrice Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO) a été identifiée dans la littérature pour ses bonnes propriétés spectroscopiques et un effet laser à 1,55 µm en régime continu a été démontré en 1995 [7]. Une matrice voisine Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (GSO) a également été étudiée dans notre travail.

La matrice CaGdAlO<sub>4</sub> (CALGO) étudiée dans la Partie 1 a été choisie pour ses bonnes propriétés laser (dans le cas d'un dopage à l'ion Yb<sup>3+</sup>) et ses excellentes propriétés thermomécaniques.

Enfin, une étude plus prospective a été menée sur des céramiques transparentes, en particulier le composé Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, celui-ci présente de très bonnes propriétés thermomécaniques mais n'a pour l'instant pas fait l'objet d'études plus approfondies.

Une étude des compositions en ions dopants Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> a été réalisée de manière systématique dans les composés CAS, CABS, CGS, CAGS, CALGO, YSO, GSO et SGGM ainsi que dans les céramiques Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après synthèse par réaction à l'état solide, les temps de vie expérimentaux à 1 µm et 1,5 µm ont été déterminés ainsi que les taux de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> associés. Une dizaine de couples matrices-compositions en dopants présentant un transfert d'énergie favorable Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> entre 70 et 80% ont été identifiés pour de futures croissances par la méthode Czochralski dans les composés CALGO, SGGM, CAS, CGS et YSO.

Différents cristaux de CALGO ont été élaborés par cette méthode, de compositions théoriques respectives en ions dopants 0,5%Er-15%Yb-3,3%Ce, 0,5%Er-7,5%Yb-3,3%Ce et 0,5%Er-7,5%Yb. Si leur croissance s'avère relativement aisée, les cristaux présentent des défauts diffusants et des centres colorés en volume. La diminution du taux de dopage en terres rares et la suppression de l'ion Ce<sup>3+</sup> n'ont pas d'influence sur la présence de ces défauts qui semblent inhérents à cette matrice. De plus, la forte évolution en composition (pour les trois dopants Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>) dans ces cristaux n'est pas très favorable à l'obtention d'un transfert d'énergie aussi efficace que prévu lors des études en composition. Les temps de vie

expérimentaux des cristaux de CALGO présentent des valeurs entre 100 et 200  $\mu\text{s}$  à 1  $\mu\text{m}$  et autour de 4 ms à 1,5  $\mu\text{m}$ . Cependant, l'efficacité du taux de transfert déterminée à partir de ces temps de vie (60-70%) semble surestimée en comparaison de celle déterminée par comparaison des intensités relatives de fluorescence (50%).

Un seul cristal de CGS : 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce a été élaboré. La substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  par l'ion  $\text{Ga}^{3+}$  permet d'obtenir quelques zones libres de stries dans ce cristal mais le processus de croissance cristalline doit encore être optimisé.

Enfin, un cristal de SGGM (SGGM-1) de composition théorique en ions dopants 1%Er, 5%Yb, 10%Ce a été élaboré. Celui-ci ne présente pas une très bonne qualité cristalline (observation d'une forte diffusion d'un faisceau laser He-Ne). L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  est évaluée entre 55% et 60% suivant la méthode utilisée.

Les céramiques transparentes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 0,5%Er, 10%Yb, 0,1%Eu ont été élaborées par A.Ikesue. L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  est faible et évaluée à 25% à partir des valeurs de temps de vie mesurées.

Lors des tests laser en régime continu sous pompage par diode laser, les échantillons des cristaux CALGO, SGGM et des céramiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'ont pas donné lieu à un effet laser, soit car la qualité optique des échantillons est médiocre (CALGO, SGGM), soit à cause de transferts d'énergie peu favorables (CALGO, SGGM,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Des monocristaux de YSO ont été élaborés, de composition théorique en ions dopants 0,36%Er, 3,6%Yb. La croissance de ces cristaux est assez aisée et permet d'aboutir à des cristaux de bonne qualité optique à la condition d'utiliser des réactifs de haute pureté. L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  est évaluée entre 75% et 90% suivant la méthode utilisée. Une fois le processus de croissance maîtrisée et l'obtention de cristaux de YSO:Er, Yb exempts de centres diffusants, un effet laser est facilement obtenu sous pompage par diode laser, avec 100 mW de puissance en sortie à 1545 nm et une pente d'efficacité de 1,6%. Désormais, d'autres compositions en dopants doivent être testées pour augmenter les puissances et les rendements laser. Des tests laser avec des transmissions de sortie plus faibles paraissent aussi intéressants pour augmenter les rendements différentiels.

Concernant les cristaux de CAS, différentes croissances ont été effectuées par la méthode Czochralski pour des compositions en ions dopants de 0,5%Er, 2,25%Yb, 2,5%Ce et de 0,5%Er, 2,5%Yb, 3,3%Ce. Les stries observées au sein de ces cristaux restent présentes, même en changeant l'orientation du germe ou en diminuant la vitesse de croissance par deux. Cependant, pour la vitesse de croissance la plus faible de 0,1  $\text{mm.h}^{-1}$ , les stries présentent une géométrie différente (plutôt sous la forme de filaments) et sont moins visibles. L'efficacité du taux de transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  est évaluée entre 75% et 85% suivant la méthode utilisée. Les échantillons issus des cristaux de CAS ont généré des puissances laser d'environ 200-300 mW en régime continu sous pompage par diode laser. De plus, les propriétés thermomécaniques du CAS sont favorables à la montée en puissance (jusqu'à 9 W de puissance absorbée). Si l'on compare les résultats obtenus aux performances laser des matrices cristallines reportées dans la littérature, le cristal CAS permet d'atteindre des puissances laser du même ordre que les matrices borates (quelques centaines de mW) mais avec un seuil plus bas (250 mW contre 400 mW pour le YAB par exemple). Cependant, les transferts d'énergie ne sont pas aussi favorables et donc les pentes d'efficacité sont limitées à 10% (contre 20-30% pour les borates). Un



avantage de la matrice CAS par rapport aux borates est le temps de vie long du niveau  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4\text{I}_{13/2}$  (environ 8 ms, proche de la valeur obtenue dans le verre phosphate commercial) qui est particulièrement favorable pour un fonctionnement laser Q-Switch.

Les performances laser du cristal CAS et du verre phosphate commercial obtenues en régime Q-Switch lors de nos tests sont similaires en termes d'énergie et de durée d'impulsion (énergie maximum de 1,4 mJ et durée du pulse de 40 ns). Des efficacités optique-optique plus importantes sont obtenues pour le verre phosphate à cause de son meilleur transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ . Cependant, le CAS présente une meilleure résistance à la puissance de pompe que le verre phosphate. En effet, le cristal ne présente aucune fracture ou détérioration de sa surface même au maximum de puissance de diode disponible (2,5 W absorbés) alors que le verre phosphate fond pour une puissance absorbée de 500 mW. Si on compare les résultats obtenus à la littérature existante, le cristal de CAS : Er, Yb, Ce produit les impulsions laser en régime Q-Switch les plus énergétiques recensées, à l'exception de YAG : Er, Yb (pulse laser d'énergie 1,7 mJ) mais la longueur d'onde laser est de 1555 nm pour le CAS alors qu'elle est hors de la zone de sécurité oculaire (1645 nm) pour le YAG. Ces résultats sont donc tout à fait encourageants et devraient permettre de développer une technologie compacte à partir des cristaux de CAS (voire YSO) dopés Er, Yb, Ce.

Les perspectives à l'issu de ce travail de thèse sont diverses.

Concernant l'amélioration de la qualité cristalline du matériau CALGO:Yb, deux pistes principales sont à considérer :

- Les premiers essais d'un codopage par l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  sur la décoloration des monocristaux de CALGO:Yb $^{3+}$  se sont révélés encourageants. Ce travail doit être poursuivi lors de croissances par méthode Czochralski.

- La synthèse de solutions solides  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  (avec des taux de strontium entre 5 et 20% par exemple) apparaît comme une piste intéressante à tester pour éliminer les centres diffusants inhérents à la matrice CALGO.

Au-delà de ces pistes qui découlent directement des résultats obtenus dans ce travail, il apparaît aussi intéressant de décliner le matériau CALGO dans des configurations autres que celle du cristal massif : par exemple sous forme de fibre monocristalline ou de couches minces...

Pour les lasers à sécurité oculaire, deux matériaux sont apparus prometteurs : CAS et YSO.

- Pour ce dernier, il peut être intéressant de tester les taux de dopage identifiés lors de l'étude en composition effectuée dans ce travail : par exemple, un tridopage 0,5%Er, 5%Yb, 1,65%Ce, qui permettra de vérifier si l'ajout de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  améliore le transfert d'énergie Yb-Er.

- Concernant le CAS, des travaux sont actuellement en cours pour tenter d'optimiser les paramètres de croissances afin de supprimer les stries observées.

- Il est aussi apparu que des matrices similaires aux composés CAS et YSO possédaient des propriétés aussi intéressantes (par exemple les matrices GSO, CGS). Des croissances par méthode Czochralski de ces composés peuvent être envisagées, de même que les solutions solides correspondantes (CAGS, GYSO).



# Annexes



## Annexe 1. Techniques d'élaboration des matériaux

### Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse à l'état solide est faite en mélangeant les réactifs de départ (sous forme de poudres des oxydes constitutifs) qui sont introduits en quantités stœchiométriques. Ils sont tous des puretés 3N ou 4N (c'est-à-dire 99,9% ou 99,99%). Par la suite, le mélange est compacté à l'aide d'une presse à  $650 \text{ kg.cm}^{-2}$  et mis au four pour que la réaction chimique puisse se réaliser.

### Croissance cristalline

Nous avons utilisé deux techniques de croissance cristalline selon l'objectif souhaité. Pour des études spectroscopiques ou pour des études de composition qui nécessitent des cristaux de petite taille, la technique de la zone flottante par four à concentration de rayonnements (ou four à image) a été utilisée. Pour l'élaboration de monocristaux destinés aux tests laser, nous avons employé la technique Czochralski. Cette méthode, connue depuis 1918, est largement employée dans le milieu industriel pour la synthèse du silicium par exemple.

#### 1.1. Four à image

La technique du four à image réside sur la cristallisation à partir d'une zone fondue. Dans le four à image, la lumière est focalisée en un seul point focal à l'aide de 2 miroirs elliptiques et de 2 lampes halogènes de 1000 W (Figure 128). L'extrémité du barreau d'alimentation est chauffée localement par absorption d'énergie lumineuse. Lorsque l'extrémité du barreau fond en formant une goutte, le germe est alors mis en contact avec la zone fondue, qui est alors maintenue en équilibre par des forces de capillarité.

La vitesse de translation contrôle la vitesse de cristallisation et la vitesse de rotation assure l'homogénéité de la zone fondue. Cette méthode permet l'obtention rapide (quelques heures à une journée) de monocristaux (cylindre de 3 à 5 mm de diamètre sur 20 à 30 mm de long) de qualité suffisante pour faire des études optiques. Cependant, du fait des forts gradients thermiques inhérents à la méthode, les monocristaux sont en général très fracturés.

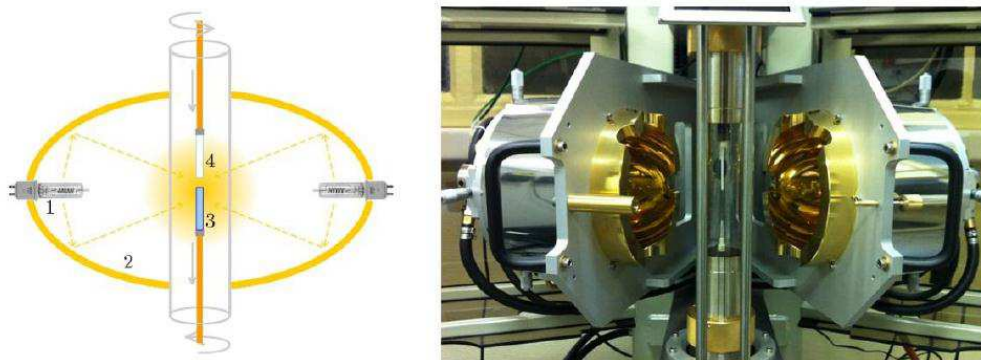
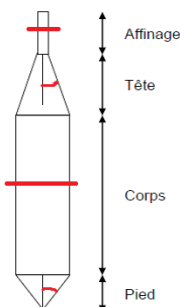


Figure 128 : Schéma de principe de la technique du four à concentration de rayonnements.

## 1.2. Technique Czochralski

La technique Czochralski consiste à faire croître des monocristaux à partir d'un matériau fondu contenu dans un creuset. La charge (mélange de poudre pré-réagi) est introduite dans un creuset de platine ou d'iridium inerte chimiquement. Le creuset contenant le matériau et un ensemble de réfractaires destinés à limiter les pertes thermiques du système sont contenues dans un cuvelage fermé refroidi à l'eau qui permet de travailler en atmosphère contrôlée (azote ou argon afin de préserver les creusets en iridium qui s'oxydent à haute température). L'ensemble est chauffé par induction (par une spire) à l'aide d'un générateur moyenne fréquence (Figure 130). Une fois la charge fondue dans le creuset, un germe cristallin fixé au bout d'un porte-germe (en platine ou iridium) est disposé au-dessus du creuset. L'ensemble porte-germe+germe est relié à un système de pesée équipé de moteurs de rotation et de translation. Le germe est approché lentement de la surface du bain fondu jusqu'à l'étape d'accrochage où le germe entre en contact avec le bain. L'étape d'accrochage correspond à une augmentation brusque de la masse indiquée sur la balance, en raison des forces de tension superficielle qui s'exercent sur le germe au moment du contact avec le bain. Il faut ensuite adapter la puissance pour éviter la dissolution de l'interface solide-liquide (dans le cas d'un bain trop chaud) ou une cristallisation trop rapide (dans le cas d'un bain trop froid).

Une fois les conditions d'équilibre du germe avec le bain établies, il est nécessaire d'établir les paramètres requis pour le bon déroulement de la croissance. Ces paramètres sont classés en deux catégories : paramètres géométriques et paramètres de tirage.



**Figure 129 : Paramètres géométriques définissant la forme du cristal.**

Les paramètres géométriques définissent la forme du cristal (représentée Figure 129). En effet, chaque croissance se déroule en quatre étapes :

1. Affinage: l'ensemble porte-germe/germe est relevé vers le haut à une vitesse caractéristique de  $0,5$  à  $1 \text{ mm.h}^{-1}$ . Le diamètre de la partie d'affinage est proche du diamètre du germe. Cette opération permet de libérer les contraintes du germe et de sélectionner l'orientation de celui-ci. Les deux paramètres importants sont le diamètre (typiquement  $6 \text{ mm}$ ) et la longueur de l'affinage ( $5-10 \text{ mm}$ ).
2. Formation de la tête : lorsque l'étape d'affinage est terminée, le diamètre du cristal est augmenté progressivement jusqu'à la valeur choisie pour le corps du cristal. C'est la formation de la tête du cristal, définie par son demi-angle conique.

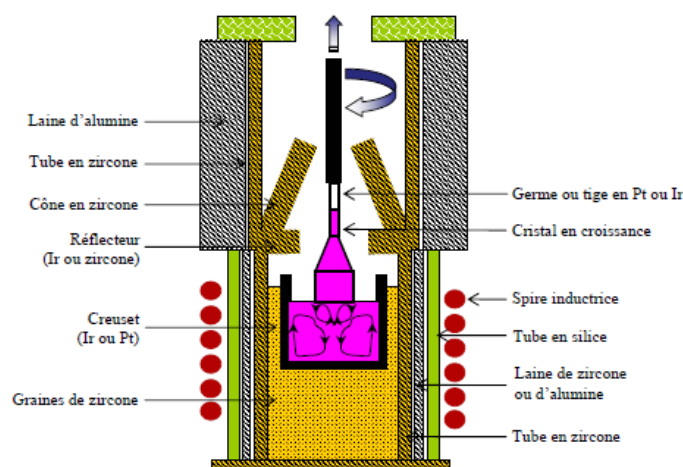
3. Corps du cristal : une fois la tête formée, le corps du cristal peut se former. C'est la partie utile du cristal. Les deux paramètres clés de cette étape sont le diamètre et la longueur du corps.

4. Fin du tirage : à la fin du tirage, le diamètre du cristal est réduit progressivement pour former le pied. Cela permet, lorsque le cristal se décrochera du bain, de réduire les chocs thermiques. Le pied est caractérisé par son demi-angle conique.

Une fois le décrochage effectué, la température du bain est abaissée progressivement jusqu'à la température ambiante en 48 h.

Afin d'obtenir un cristal conforme aux paramètres géométriques voulus, un système de régulation assisté par ordinateur est mis en place lors de la croissance. Les paramètres géométriques sont saisis dans le programme, qui va alors définir une vitesse de prise de poids consigne. Si la prise de poids du cristal est trop élevée (respectivement trop faible), le programme réagit par une augmentation (respectivement une diminution) de la puissance de chauffe du système.

Les paramètres de tirage sont la vitesse de tirage et la vitesse de rotation. Les vitesses de tirages pour les matériaux oxydes sont de quelques dixièmes de mm par heure pour obtenir des monocristaux de bonne qualité optique. La vitesse de rotation détermine la forme de l'interface de croissance (convexe, concave ou plate).



**Figure 130 : Schéma de principe du montage expérimental pour le tirage de monocristaux par la méthode CZ.**

Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de diamètre important (20 à 25 mm au Laboratoire), homogènes et avec un faible taux de défauts grâce, notamment, à l'absence de contacts entre le creuset et le solide et au contrôle des gradients thermiques radiaux et axiaux par le choix du montage thermique environnant le creuset. Cependant cette méthode ne s'applique qu'aux composés à fusion congruente ou proche de la congruence, c'est à dire aux composés dont la composition chimique des phases liquide et solide en équilibre est identique.





## Annexe 2. Spectroscopie de l'ion $\text{Yb}^{3+}$

### 1. Détermination des états spectroscopiques de l'ion ytterbium

Les états énergétiques sont régis par l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (39)$$

Avec  $\mathbf{H}$  l'Hamiltonien du système,  $\mathbf{E}$  une énergie propre de cet Hamiltonien et  $\Psi$  un état propre.

Pour un ion multiélectronique placé dans une matrice cristalline, l'Hamiltonien peut se décomposer de la façon suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' + \mathbf{H}_{\text{SO}} + \mathbf{H}_{\text{CC}} \quad (40)$$

Où  $\mathbf{H}_0$  est le terme correspondant aux contributions monoélectroniques.

$\mathbf{H}'$  correspond aux termes de répulsions électroniques.

$\mathbf{H}_{\text{SO}}$  correspond au couplage spin-orbite.

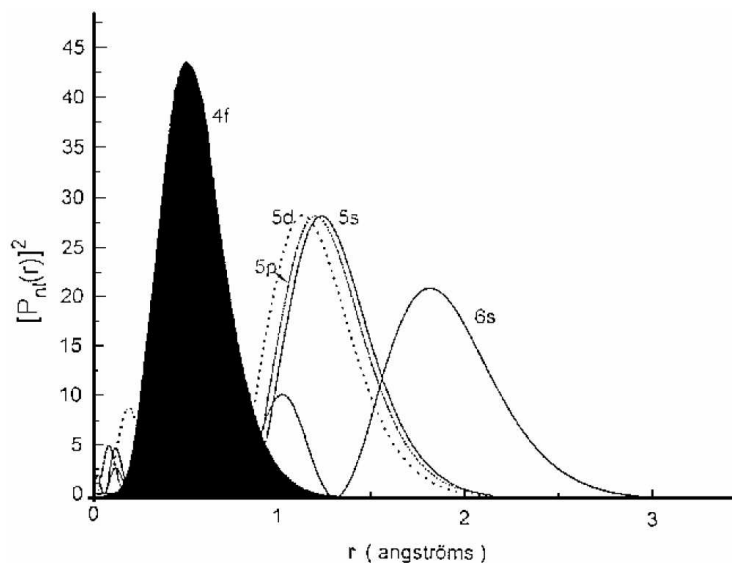
$\mathbf{H}_{\text{CC}}$  est le terme dû au champ cristallin.

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  contient 67 électrons répartis dans ses orbitales de la façon suivante :

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

La couche 4f comporte donc 13 électrons. Le trou célibataire est responsable des propriétés optiques de l'ion ytterbium.

La Figure 131 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 131 : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.**

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  de configuration  $[\text{Xe}]4f^{13}$  possède 14 niveaux dégénérés. Cette dégénérescence des niveaux électroniques peut être levée sous l'action des différents termes de l'hamiltonien  $H$ .

Le terme  $H'$  représentant les répulsions électroniques sépare les niveaux en termes de l'ion libre  $^{2S+1}L$  de dégénérescence  $(2S+1)(2L+1)$  où  $L$  représente le moment cinétique total et  $S$  le spin total. Dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $L=3$  et  $S=1/2$ , par conséquent tous les électrons se retrouvent dans l'état  $2F$ .

Le couplage spin-orbite ( $H_{SO}$ ) couple les moments orbitaux et de spin. Il est fort dans le cas des éléments de numéros atomiques élevés, comme les terres rares. Le couplage spin-orbite éclate les termes de l'ion libre en multiplets  $^{2S+1}L_J$  de dégénérescence  $2J+1$  avec  $J$  : moment cinétique total dont le nombre quantique varie entre  $|L-S|$  et  $L+S$  par pas de 1. La projection  $m_J$  de  $J$  est aussi quantifiée et prend  $2J+1$  valeurs.

Dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $J$  prend donc les valeurs  $7/2$  et  $5/2$  et le terme  $2F$  éclate en deux sous-niveaux  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  dégénérés respectivement 8 et 6 fois. Comme la couche 4f de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est plus qu'à moitié remplie, l'état fondamental est  $^2F_{7/2}$ .

Enfin, l'interaction avec le champ cristallin lève la dégénérescence de chacun des états en  $(2J+1)/2$  doublets, soit 4 pour  $^2F_{7/2}$  et 3 pour  $^2F_{5/2}$  (doublement dégénérés).

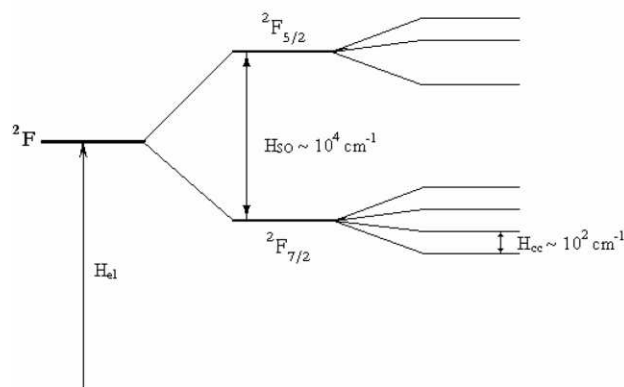


Figure 132 : Schéma de levées de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion  $Yb^{3+}$  sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien :  $H_{el}$  : répulsion coulombienne,  $H_{SO}$  : couplage spin orbite,  $H_{cc}$  : champ cristallin.

## 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 de parité puisqu'il s'agit de transitions intra-configurationnelles ( $\Delta l=0$ ). Dans le cas des niveaux 4f, l'existence de ces transitions intra-configurationnelles 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. Les transitions dipolaires électriques, dites forcées, satisfont les relations :

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

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 :

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

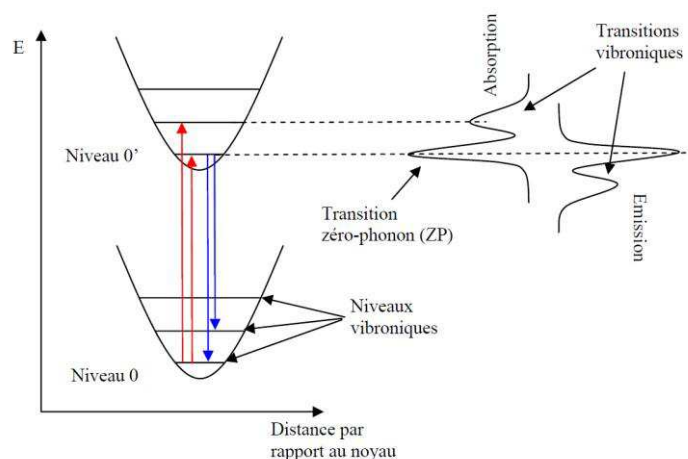
## 3. Interaction électron-phonon et forme des spectres

Les spectres sont composés des différentes transitions radiatives  $i \rightarrow j'$  avec  $i = \{0, 1, 2, 3\}$  et  $j' = \{0', 1', 2'\}$  pour l'absorption et  $j' \rightarrow i$  pour l'émission.

### 3.1. Transitions vibroniques

D'autres raies sont souvent observées en plus de ces transitions électroniques, ce sont des transitions vibroniques (Figure 133). Les niveaux vibroniques dont l'écart d'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 la figure 133, 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  $\text{cm}^{-1}$  et dépend du matériau.



**Figure 133 : Schéma en coordonnées de configuration montrant la transition zéro-phonon et une transition vibronique pour l'émission et l'absorption.**

### 3.2. Elargissement des raies

Les raies des spectres optiques des ions lanthanides sont plus fines à basse température qu'à température ambiante surtout dans le cas de l'ytterbium où le couplage électron phonon est très fort. Le développement de la théorie de la dépendance en température de la largeur des raies a été initié par Van Vleck en 1940 [1]. Son travail puis celui de Kiel [2] étaient la base pour le modèle présenté par McCumber et Sturge qui expliquent la dépendance en température de certaines raies dans le rubis [3] [4]. 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 ( $\Delta E$ ) de ces états est déterminée par le temps de déphasage ( $\tau$ ) selon :

$$\tau \cdot \Delta E = \eta \quad (41)$$

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  $\text{cm}^{-1}$ ). La source principale de cet élargissement est le changement du temps de vie à cause des procédés à un et deux phonons [3] [5] [6] [7].

La dépendance totale en température de la largeur ( $\Delta E(T)$ ) de la raie ZP est la somme de plusieurs contributions :

$$\Delta E(T) = E^{\text{inh}} + E^{\text{D}}(T) + E^{\text{R}}(T) + E^{\text{orb}}(T) + E^{\text{MR}}(T) + E^{\text{rad}}(T) \quad (42)$$

Les différents termes sont les contributions inhomogènes ( $E^{\text{inh}}$ ), le processus à un phonon ou direct ( $E^{\text{D}}$ ), le processus Raman à deux phonons ( $E^{\text{R}}$ ), le processus Orbach à deux phonons ( $E^{\text{orb}}$ ), la relaxation multi-phonon ( $E^{\text{MR}}$ ) et la relaxation radiative ( $E^{\text{rad}}$ ). 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  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  et de  $100 \text{ cm}^{-1}$  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 :

$$E^{\text{R}}(T) = \bar{\alpha} \left( \frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (43)$$

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  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$  avec  $\omega$  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  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 134 présente la variation en fonction de la température de chaque contribution de l'équation (42) pour une certaine transition de l'ion praséodyme dans la matrice  $\text{LiYF}_4$ . La largeur inhomogène est constante. A basse température ( $< 50 \text{ K}$ ), 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 augmente rapidement avec la température.

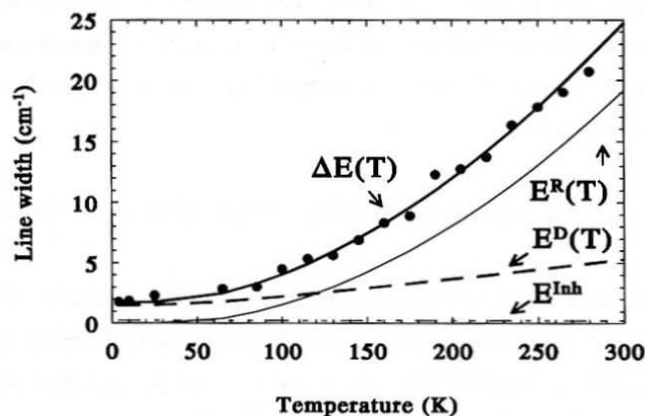


Figure 134 : Exemple d'élargissement de raie pour la transition  ${}^3P_0-{}^3H_4$  de l'ion  $Pr^{3+}$  dans  $LiYF_4$  [8].

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  $\Delta E(0'-0) < \Delta E(0'-1) < \Delta E(0'-2) < \Delta E(0'-3)$ . 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, les temps de vie des niveaux supérieurs sont de plus en plus courts 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 (présentant des bandes larges) à température ambiante pour les composés dopés ytterbium. Il y a plusieurs raisons à cela :

- Les transitions électroniques sont mêlées aux transitions vibroniques (chaque transition électronique possède ses propres satellites vibroniques).

- Le couplage électron phonon augmente de façon considérable les largeurs de raie..

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  $< 10$  K) 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. Couplage électron-phonon

La force du couplage électron-phonon, et donc les élargissements qui en découlent, dépend de la terre rare. La Figure 135 montre l'influence de la terre rare sur les valeurs du paramètre de couplage électron-phonon  $\bar{\alpha}$  de l'équation (43) (pour le processus Raman à deux phonons) des transitions intraconfigurationnelles 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'ion ytterbium) et très faible au centre.

Cette variation peut s'expliquer qualitativement par [9]:

-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 [10], 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 ligands et donc favorise le couplage électron-phonon.

La somme de ces deux contributions donnerait qualitativement une forme en U comme présenté par la Figure 135.

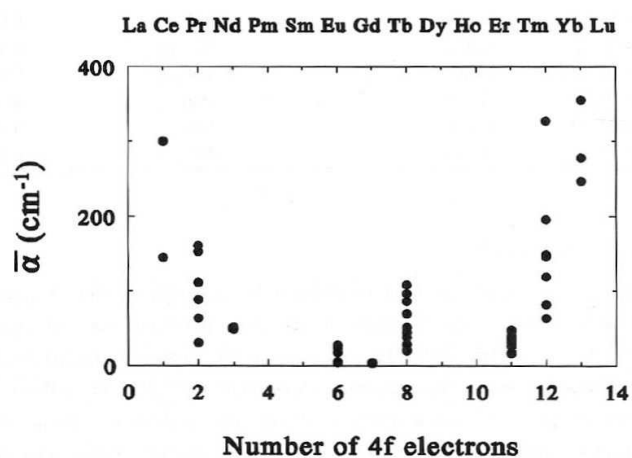


Figure 135 : Valeurs du paramètre de couplage électron-phonon pour le processus Raman à deux phonons, pour les transitions intra-configurationnelles  $4f^n$  dans  $\text{LiYF}_4$  en fonction de la terre rare.

La Figure 135 montre bien que le couplage électron-phonon dans le cas de l'ion ytterbium est l'un des plus forts de la série favorisant ainsi tous les processus phononiques explicités précédemment.





## Annexe 3. 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 ou erbium) qui traduisent la probabilité d'absorption ou d'émission de photon. L'unité utilisée est le cm. 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. Les transitions étudiées sont des transitions entre deux niveaux dégénérés :  $\text{Yb}^{3+} : {}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$  à  $1\mu\text{m}$  et  $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$  à  $1,5\mu\text{m}$ . Tout d'abord rappelons quelques notions de transitions optiques dans le cas particulier de l'ytterbium (les démonstrations seraient analogues en considérant la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ ).

### 1. Transitions optiques de l'ytterbium

#### 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 136 [15].

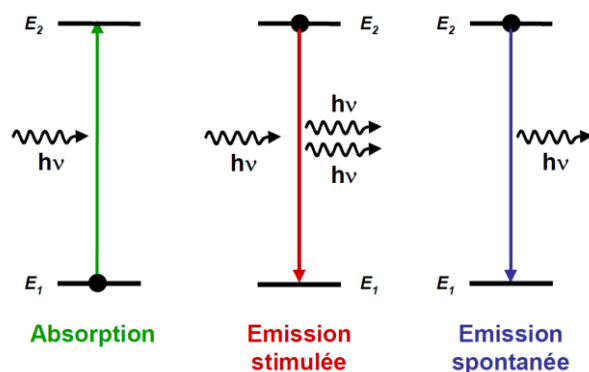


Figure 136 : Transitions optiques de l'ion ytterbium.

L'absorption, d'abord, se produit lorsque le système, initialement dans son état fondamental (niveau 1), interagit avec un photon de fréquence  $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$  pour être excité dans le niveau 2. La population des systèmes dans le niveau 2 évolue selon la relation :

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{\text{abs}} = B_{12}\rho(\nu)n_1(t) \quad (44)$$

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 :

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{st} = -B_{21}\rho(\nu)n_2(t) \quad (45)$$

Où  $B_{21}$  est le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée. Une relation très simple le lie au précédent [16] :

$$B_{12} = B_{21} \quad (46)$$

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 :

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{sp} = -A_{21}n_2(t) = -\frac{1}{\tau_{21}}n_2(t) \quad (47)$$

Où  $A_{21}$  est la probabilité de transition par seconde et par système : c'est le troisième coefficient d'Einstein.  $\tau_{21}$  est appelé temps de vie radiatif du niveau excité.  $A_{21}$  est relié aux deux autres coefficients d'Einstein par [16] :

$$A_{21} = B_{12} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} n^3 \quad (48)$$

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 :

$$\frac{dn_2}{dt} = -\left[B_{12}(n_2(t) - n_1(t))\rho(\nu) + A_{21}n_2(t)\right] \quad (49)$$

## 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 :

$$\frac{dn_j}{dt} = -\sum_{k=1}^{g_i} \sum_{l=1}^{g_j} \left[B_{kl}(n_i - n_k)\rho(\nu) + A_{lk}n_l\right] \quad (50)$$

Cette expression devient, sachant que  $n_k = \frac{n_i}{g_i}$  et  $n_l = \frac{n_j}{g_j}$ :

$$\frac{dn_j}{dt} = -\left[B_{ij}\left(\frac{n_j}{g_j} - \frac{n_i}{g_i}\right)\rho(\nu) + A_{ji}n_j\right] \quad (51)$$

Avec  $B_{ij} = \sum_{k=1}^{g_i} \sum_{l=1}^{g_j} B_{kl}$  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  $\nu_{ij} = \frac{E_j - E_i}{h}$ , 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 [17] :

$$\sigma_{ij}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \frac{B_{ij}}{g_i} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (52)$$

De la même manière, la section efficace d'émission stimulée est donnée par :

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \frac{B_{ji}}{g_j} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (53)$$

Puisque  $B_{ij} = B_{ji}$ , ces deux sections efficaces sont liées par :

$$g_j \sigma_{ji}(\nu) = g_i \sigma_{ij}(\nu) \quad (54)$$

La combinaison des équations (48), (51) et (53) donne :

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi^2 n^2 \nu^2} A_{ji} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (55)$$

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 :

$$I_{ji}(\nu) = G A_{ji} h\nu n_j g(\nu, \nu_{ij}) \quad (56)$$

Où  $G$  est un facteur de calibration représentant la fraction de fluorescence collectée par le système de détection. La combinaison des équations (55) et (56) conduit à :

$$I_{ji}(\nu) = G \frac{8\pi n^2}{c^2} h\nu^3 \sigma_{ji}(\nu) n_j \quad (57)$$

### 1.3. Transitions optiques de l'ytterbium

La structure électronique de l'ytterbium est composée de deux multiplets de niveaux doublement dégénérés (Figure 137). Considérons un milieu contenant  $N = N_f + N_e$  ions  $\text{Yb}^{3+}$  placés dans un flux  $\phi$  de photons à la fréquence  $\nu$ . L'évolution de la population  $N_e$  de ces ions dans l'état excité s'écrit, si l'on généralise :

$$\frac{dN_e}{dt} = - \sum_{i=1}^{g_f} \sum_{j=1}^{g_e} \left[ B_{ij} \left( \frac{n_j}{g_j} - \frac{n_i}{g_i} \right) \rho(\nu) + A_{ji} n_j \right] \quad (58)$$

Où  $g_f = 4$  et  $g_e = 3$ . Nous supposons que les deux populations  $N_f$  et  $N_e$  sont à l'équilibre thermique.

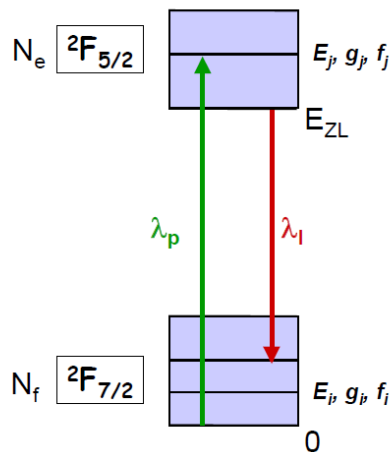


Figure 137 : Schéma de fonctionnement de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .  $f_i$  et  $f_j$  sont les fractions de population des sous-niveaux  $i$  et  $j$  des multiplets  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$ ,  $g_i$  et  $g_j$  sont les dégénérescences de ces sous-niveaux : dans notre cas,  $g_i = g_j = 2$ .

Les populations des niveaux  $i$  et  $j$  sont donc décrites par une distribution de Boltzmann :

$$f_i = \frac{n_i}{N_f} = g_i \frac{e^{\frac{E_i}{kT}}}{Z_f} \quad (59)$$

$$f_j = \frac{n_j}{N_e} = g_j \frac{e^{\frac{(E_j - E_{ZL})}{kT}}}{Z_e} \quad (60)$$

où  $Z_f$  et  $Z_e$  sont les fonctions de partitions des multiplets  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$  respectivement :

$$Z_f = \sum_i g_i e^{\frac{E_i}{kT}} \quad (61)$$

$$Z_e = \sum_j g_j e^{\frac{(E_j - E_{ZL})}{kT}} \quad (62)$$

Ainsi définies, ces fractions de population vérifient bien :

$$\sum_i f_i = \sum_j f_j = 1 \quad (63)$$

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  $\sigma_{\text{abs}}$  et  $\sigma_{\text{em}}$ :

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) = \sum_{i=1}^{g_f} \sum_{j=1}^{g_e} f_i \sigma_{ij}(\nu) \quad (64)$$

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) = \sum_{i=1}^{g_f} \sum_{j=1}^{g_e} f_j \sigma_{ji}(\nu) \quad (65)$$

Pour ce qui concerne l'émission spontanée, la probabilité de transition totale vaut :

$$A_{ef} = \sum_{i=1}^{g_f} \sum_{j=1}^{g_e} f_j A_{ji} \quad (66)$$

## 2. Détermination des sections efficaces

La section efficace d'absorption se détermine simplement à partir du spectre d'absorption mesuré. Par contre, la détermination de la section efficace d'émission est moins triviale. En particulier il faut tenir compte des phénomènes de réabsorption. Il est alors nécessaire de combiner deux méthodes différentes : la méthode de la Réciprocité et la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

### 2.1. 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 6000 à double faisceau. Pour les différentes polarisations, un polariseur peut être utilisé sur le trajet du faisceau avant l'échantillon. Une ligne de base avec le polariseur 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 :

$$DO^q = \log \frac{I_0}{I} \quad (67)$$

Où  $I_0$  et  $I$  sont respectivement les intensités incidente et résiduelle.

Le rapport de ces intensités lumineuses dépend de la concentration en ions  $Yb^{3+}$   $N$  (ion.cm<sup>-3</sup>) et de l'épaisseur  $l$  de l'échantillon, ce qui se traduit par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-(\sigma_{abs}^q N l)} \quad (68)$$

Cette relation donne accès à la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  (cm<sup>2</sup>) définie équation (52) à partir des équations (64) et (65) :

$$\sigma_{abs}^q = \frac{2,3 DO^q}{N l} \quad (69)$$

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des sections efficaces d'émission: la méthode de réciprocité (RM) et la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL).

## 2.2. 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 (équation 46). D'après la définition de  $\sigma_{\text{abs}}$  et  $\sigma_{\text{em}}$ , nous avons :

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) = \sum_i \sum_j f_i \sigma_{ij}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \sum_i \sum_j \frac{f_i}{g_i} B_{ij} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (70)$$

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) = \sum_i \sum_j f_j \sigma_{ji}(\nu) = \frac{h\nu}{c} n \sum_i \sum_j \frac{f_j}{g_j} B_{ji} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (71)$$

Pour une fréquence  $\nu$  donnée, nous supposons que seule la transition de  $\nu_{ij}$  la plus proche de  $\nu$  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 :

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) \approx \frac{h\nu}{c} n \frac{f_i}{g_i} B_{ij} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (72)$$

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) \approx \frac{h\nu}{c} n \frac{f_j}{g_j} B_{ji} g(\nu, \nu_{ij}) \quad (73)$$

Compte tenu de l'équation (59), le rapport de ces deux grandeurs vaut :

$$\frac{\sigma_{\text{em}}(\nu)}{\sigma_{\text{abs}}(\nu)} \approx \frac{Z_f}{Z_e} e^{\left[ \frac{(E_{Zf} - h\nu)}{kT} \right]} \quad (74)$$

Cette méthode permet en théorie de construire le spectre d'émission à partir du spectre des sections efficaces d'absorption. Cependant il est nécessaire de connaître les fonctions de partition (niveaux d'énergie) ainsi que l'énergie de la raie zéro (transition optique entre niveaux de plus basse énergie de chaque multiplet). Il est donc nécessaire de connaître la position exacte des sous-niveaux Stark de chaque multiplet. Cette méthode est applicable seulement dans des zones d'absorption significatives i.e. dans la zone dite de courtes longueurs d'onde (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres au-dessus de la transition zéro-line). Aux plus grandes longueurs d'onde (typiquement au-dessus de 1040 nm pour la transition  $\text{Yb}^{3+} : {}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ ), l'absorption devient faible puisque les transitions mises alors en jeu sont issues des niveaux Stark supérieurs à l'état fondamental, peu peuplés thermiquement. Le rapport signal sur bruit devient faible et les valeurs de section efficace d'émission stimulée calculées par réciprocité sont peu significatives.

Aux plus grandes longueurs d'onde, on peut utiliser la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL). Celle-ci permet de calculer la section efficace d'émission stimulée à partir du spectre de fluorescence.

### 2.3. 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  $j' \rightarrow i$  :

$$I_{ji}(\nu) = G A_{ji} h \nu f_j N_e g(\nu, \nu_{ij}) \quad (75)$$

Nous l'intégrons sur tout le domaine de fréquences, en utilisant la normalisation de  $g(\nu, \nu_{ij})$  :

$$\int_0^\infty \frac{I_{ji}(\nu)}{h\nu} d\nu = G A_{ji} f_j N_e \quad (76)$$

Si l'on considère toutes les transitions possibles entre  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$ , il vient :

$$\sum_{i,j} \int_0^\infty \frac{I_{ji}(\nu)}{h\nu} d\nu = \int_0^\infty \frac{I(\nu)}{h\nu} d\nu = G (\sum_{i,j} A_{ji} f_j) N_e = G A_{fe} N_e \quad (77)$$

En reprenant la relation liant  $I_{ji}$  et  $\sigma_{ji}$  (équation 57), et en y substituant  $GN_e$  :

$$I_{ji}(\nu) = \frac{8\pi n^2}{c^2} h \nu^3 f_j \frac{1}{A_{ef}} \left( \int_0^\infty \frac{I(\nu)}{\nu} d\nu \right) \sigma_{ji}(\nu) \quad (78)$$

En sommant à nouveau sur toutes les transitions possibles, nous obtenons, d'après la définition de  $\sigma_{em}$  (équation 65) :

$$I(\nu) = \sum_{i,j} I_{ji}(\nu) = \frac{8\pi n^2}{c^2} h \nu^3 \frac{1}{A_{ef}} \left( \int_0^\infty \frac{I(\nu)}{\nu} d\nu \right) \sigma_{em}(\nu) \quad (79)$$

Ce qui nous conduit, après passage en longueur d'onde, au résultat [18] :

$$\sigma_{em}(\lambda) = A_{ef} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \int_0^\infty \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (80)$$

Il faut ensuite établir une relation permettant de déterminer la valeur de la probabilité d'émission spontanée  $A_{ef}$  (ou son inverse, le temps de vie radiatif) à partir de la section efficace d'absorption. Dans le cas d'une transition de rapport de branchement égal à 1 (cas de  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  pour  $Yb^{3+}$  et  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  pour  $Er^{3+}$ ) :

$$\sigma_{\text{em}}(\mathbf{v}) = \sum_{i,j} f_j \sigma_{ij}(\mathbf{v}) = \frac{c^2}{8\pi^2 n \nu^2} A_{\text{ef}} g(\mathbf{v}, \mathbf{v}_{ij}) \quad (81)$$

Alors, en utilisant la normalisation de  $g(\mathbf{v}, \mathbf{v}_{ij})$ , par intégration :

$$\int_0^\infty \mathbf{v}^2 \sigma_{\text{em}}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{c^2}{8\pi^2 n^2} A_{\text{ef}} \quad (82)$$

Puis :

$$\int_0^\infty \mathbf{v}^2 \sigma_{\text{em}}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_0^\infty \mathbf{v}^3 \sigma_{\text{em}}(\mathbf{v}) \frac{d\mathbf{v}}{\mathbf{v}} = c^3 \int_0^\infty \frac{\sigma_{\text{em}}(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \approx \frac{c^3}{\lambda^4} \int_0^\infty \sigma_{\text{em}}(\lambda) d\lambda \quad (83)$$

Si l'on fait l'hypothèse que, sur le domaine spectral considéré,  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  varie plus vite que  $\lambda^4$ .

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 :

$$Z_{\text{f}} \rightarrow G_{\text{f}} = \sum_{i=1}^{g_{\text{f}}} g_i \quad (84)$$

$$Z_{\text{e}} \rightarrow G_{\text{e}} = \sum_{j=1}^{g_{\text{e}}} g_j \quad (85)$$

$$e^{\left[ \frac{(E_{ZL} - h\nu)}{kT} \right]} \rightarrow 1 \quad (86)$$

Et la relation de réciprocité devient :

$$\int_0^\infty \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \frac{G_{\text{e}}}{G_{\text{f}}} \int_0^\infty \sigma_{\text{em}}(\lambda) d\lambda \quad (87)$$

En supposant que le rapport des intégrales des sections efficaces varie peu quand la température augmente, on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau} = A_{\text{ef}} = \frac{G_{\text{f}}}{G_{\text{e}}} \frac{8\pi^2 n^2 c}{\lambda^4} \int_0^\infty \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (88)$$

En combinant les équations précédentes, la méthode FL conduit à l'expression suivante de la section efficace d'émission:

$$\sigma_{\text{e}}(\lambda) = \frac{G_{\text{f}} \lambda^5}{G_{\text{e}} \lambda^4} \int \sigma_{\text{a}}(\lambda) d\lambda \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (89)$$

Il est à noter que la méthode FL n'est valable que dans le cas où il n'y a pas de réabsorption, ce qui la rend complémentaire de la méthode de la Réciprocité. Pour les transitions qui se font vers l'état fondamental (cas de  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  pour  $\text{Yb}^{3+}$  et  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  pour  $\text{Er}^{3+}$ ), une partie de



la fluorescence est réabsorbée et l'intensité collectée est donc inférieure à l'intensité réellement émise par l'échantillon. Par conséquent, l'intégrale située au dénominateur de l'équation permettant de calculer  $\sigma_e$  est sous-estimée, ce qui conduit à une surestimation générale de la section efficace d'émission stimulée.

Les limitations des deux méthodes (RM et FL) qui viennent d'être présentées les rendent complémentaires. Afin de caractériser les performances laser, il est surtout utile de connaître les sections efficaces d'émission stimulée aux grandes longueurs d'onde : dans ce domaine, la méthode FL est préférable à la méthode de réciprocité. Toutefois, il existe un domaine de longueurs d'onde pour lequel les deux méthodes doivent conduire au même résultat : cela permet également de vérifier la validité de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (FL). Dans certains cas, pour assurer cette cohérence, il peut être nécessaire d'introduire un coefficient correctif A sur l'intégrale du spectre de fluorescence (cas d'une forte réabsorption), défini par :

$$\left(\int \lambda I(\lambda) d\lambda\right)_{\text{exp}} = A \left(\int \lambda I(\lambda) d\lambda\right)_{\text{th}} \text{ où } A \leq 1 \quad (90)$$

Cela revient à définir un temps de vie « effectif » pour le calcul de  $\sigma_e$  :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau_{\text{rad}}}{A} \quad \text{où } \tau_{\text{rad}} \leq \tau_{\text{eff}} \leq \tau_{\text{exp}} \quad (\tau_{\text{exp}} \text{ est le temps de vie mesuré sur le monocristal}).$$

Un exemple pratique de détermination des sections efficaces d'émission par ces deux méthodes ainsi que le spectre final est présentée dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (Figure 138).

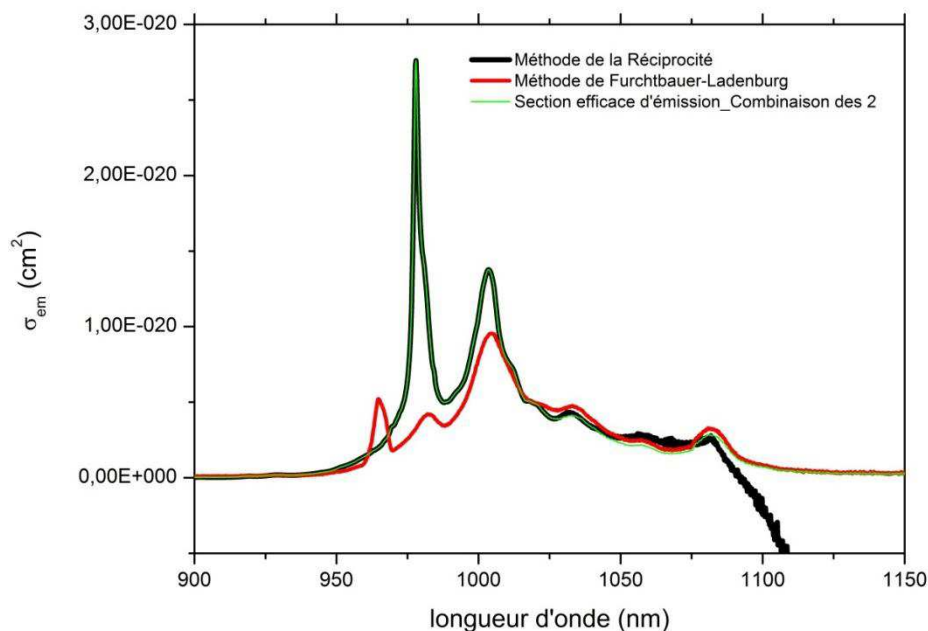


Figure 138 : Sections efficaces d'émission de YSO-1 en lumière polarisée (X) déterminées par la méthode de la Réciprocité, la méthode de Furchtbauer-Ladenburg et combinaison des deux (section efficace d'émission finale).



## Annexe 4. Performances laser en régime Q-Switch (cavité en L)

Compte tenu des premiers résultats obtenus lors des tests laser en régime continu au LCMCP, les cristaux de CAS-2 ayant donné les résultats les plus prometteurs en régime continu ont été testés sur le banc laser monté à Thalès Research and Technology (TRT, Palaiseau).

Des premiers tests sont réalisés dans une cavité laser en L en régime quasi-continu (QCW, à une fréquence de 10 Hz) puis déclenché (Q-Switch) lorsqu'un Acousto-Optique (AO) est rajouté dans la cavité. Le système de pompage est une diode laser fibrée de diamètre 200  $\mu\text{m}$  (JOLD-30-FC-12-980). Celle-ci génère des pulses rectangulaires de durée 2, 5, 8 ou 10 ms et de fréquence 10 Hz : les rapports cycliques  $\eta_c$  correspondant sont alors de 2, 5, 8, 10% (le rapport cyclique est défini comme le ratio entre la durée du pulse sur la durée totale d'une période, soit 100 ms).

La méthode utilisée est la suivante: les cristaux sont d'abord testés en régime QCW (pour un pompage par diode JOLD-30-FC-12-980). Puis un Acousto-Optique est inséré dans la cavité mais n'est pas déclenché. Les réglages de la cavité sont alors optimisés pour obtenir un bon compromis entre puissance laser suffisante et profil du faisceau laser gaussien. Enfin, l'Acousto-Optique est déclenché pour obtenir le régime Q-Switch. Des courbes laser sont tracées en régime CW et QCW puis l'énergie des pulses laser est mesurée en régime Q-Switch.

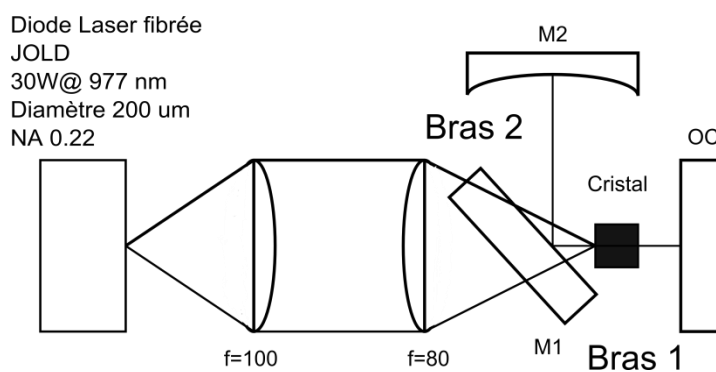
**Tableau 61 : Description de la cavité en L utilisée lors des tests laser en régime QCW et Q-Switch.**

Cavité Laser	Système de pompage utilisé	Caractéristiques du système de pompage	Doublets de focalisation (mm)	$M_1$	$M_2$	Coupleur de sortie
En L	JOLD-30-FC-12-980 Fibre de diamètre 200 $\mu\text{m}$ NA = 0,22	30 W (QCW) Pulses rectangulaires de durée 2, 5, 8 ou 10 ms et de fréquence 10 Hz ( $\eta_c=2, 5, 8, 10\%$ )	100:80	Plan dichroïque	Concave r=100 mm, HR à 1600 nm	Plan, HR ou $T_{OC}=4, 7, 15,5\%$ à 1550 nm

## 1. Cavité Laser en L

### 1.1. Tests laser en régime QCW

La cavité laser (Figure 139) est une cavité plan-concave dépliée à 2 bras (cavité en L). L'introduction d'un acousto-optique (AO) dans la partie supérieure du L permet de ne pas envoyer le faisceau de pompe directement sur l'AO : cette architecture de cavité est donc particulièrement adaptée à l'utilisation en régime Q-Switch. La source de pompage est une diode laser fibrée ( $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ ,  $\text{NA} = 0,22$ ) de puissance crête 30 W de marque JOLD et de longueur d'onde centrée autour de 977 nm. Dans un premier temps, la diode laser de pompage est utilisée en régime quasi-continu (QCW) avec la génération de pulses rectangulaires de durée 10 ms et de fréquence 10 Hz (rapport cyclique de 10%). Le miroir concave présente un rayon de courbure de 100 mm. Plusieurs types de miroirs plans ont été testés : HR,  $T_{\text{OC}}=4\%$  et  $T_{\text{OC}}=7\%$  à 1550 nm. La source de pompage est imagée avec un rapport 100 : 80. La longueur de cavité choisie est la suivante : les distances miroir de repli-miroir plan et miroir de repli-miroir concave sont de 25 mm. Le waist du faisceau laser est alors de  $w_0 = 80\text{-}100 \mu\text{m}$  ( $M^2 = 1$  pour  $\lambda = 1600 \text{ nm}$ ). Le cristal est fixé sur une monture en cuivre qui est laissée à température ambiante dans un premier temps.



**Figure 139:** Montage utilisé pour les tests laser en régime QCW sous pompage par diode (Cavité en L). M1 : miroir d'entrée plan, M2 : concave  $r=100 \text{ mm}$ , HR à 1600 nm

OC : coupleur de sortie plan, HR ou  $T_{\text{OC}}=4, 7, 15,5 \%$  à 1550 nm

Distance M1-M2 : 25 mm, Distance M1-OC : 25 mm

Les échantillons testés dans cette cavité sont issus du cristal CAS-2 et d'épaisseur respective 2,8 mm et 3,4 mm. Les premiers tests réalisés sur le cristal de CAS-2 ( $e=2,8 \text{ mm}$ ) en régime QCW (rapport cyclique  $\eta_c$  de 10%,  $T_{\text{diode}}=26,5^\circ\text{C}$ ) ont conduit à l'obtention d'émission laser avec une pente d'efficacité de 1,5% pour  $T_{\text{OC}}=4\%$  à 1550 nm et 1% pour  $T_{\text{OC}}=7\%$  à 1550 nm (Figure 140). La puissance laser maximum est de 16 mW et de 8 mW respectivement pour une puissance de pompe absorbée de 1800 mW. La longueur d'onde laser obtenue est de 1536 nm.

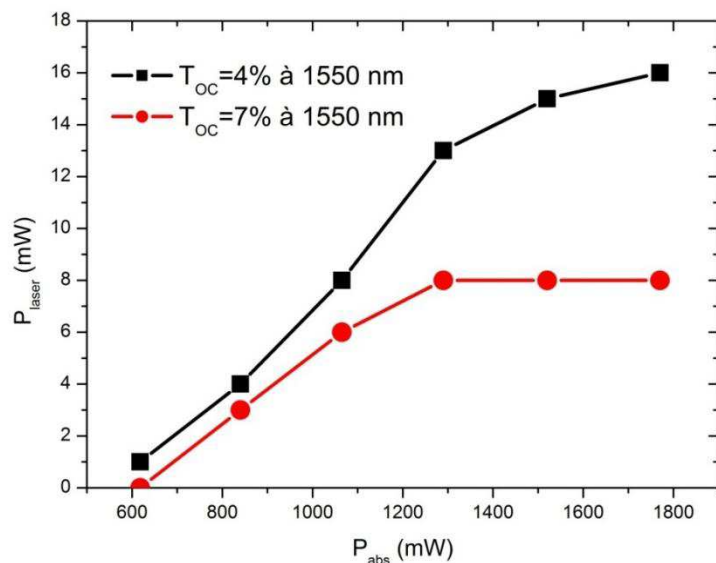


Figure 140 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{OC}=4\%$  et  $7\%$  obtenues pour l'échantillon de CAS-2 ( $e=2,8$  mm) dans la cavité en L en régime QCW ( $\eta_c=10\%$ ).

Le cristal CAS-2 ( $e=3,4$  mm) a été testé dans des conditions identiques et une émission laser a été obtenue dans un premier temps avec un miroir plan HR à 1550 nm (Figure 141). Des essais avec des miroirs de transmissions plus importantes ( $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm et  $T_{OC}=7\%$  à 1550 nm) ont mené à des rendements différentiels de 1,3% et 1% respectivement. La puissance laser obtenue maximum est de 11 mW et de 9 mW pour des puissances de pompe absorbée de 1290 mW et 1520 mW. La longueur d'onde laser obtenue est de 1536 nm

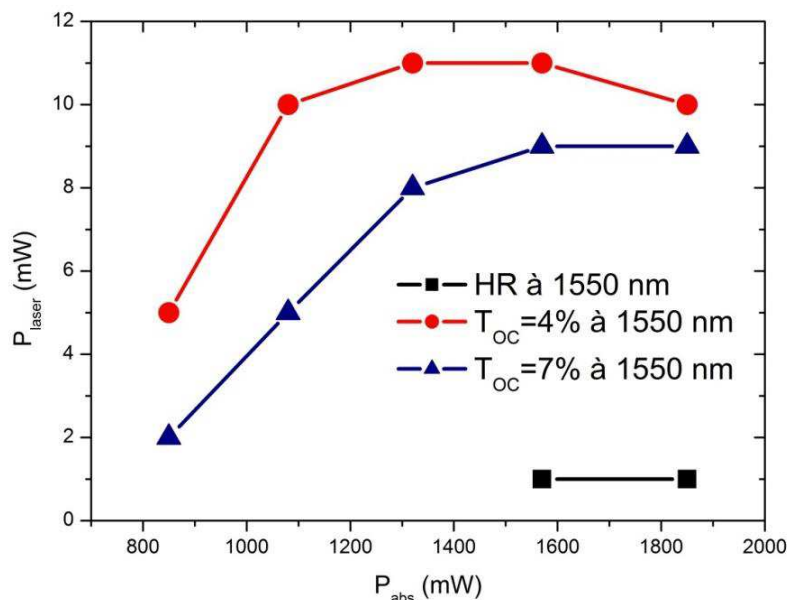


Figure 141 : Puissances laser en fonction de la puissance absorbée pour  $T_{OC}=4\%$  et  $7\%$  obtenues pour l'échantillon de CAS-2 ( $e=3,4$  mm) dans la cavité en L en régime QCW ( $\eta_c=10\%$ ).

## 1.2. Tests laser en régime Q-Switch

Après ces premiers tests laser en régime QCW, les cristaux de CAS ont été testés en régime Q-Switch. Deux étapes sont alors nécessaires : tout d'abord l'allongement du bras supérieur de la cavité laser (allongement de la distance miroir de repli-miroir concave). Ensuite, l'introduction de l'AO (sans déclencher le régime Q-Switch) entre le miroir de repli et le miroir concave (Figure 142). Après chaque étape, on vérifie que l'effet laser est conservé ainsi que le profil du faisceau laser est correct. Les tests ont été menés sur le cristal CAS-2 ( $e=2,8$  mm). Le bras supérieur de la cavité passe de 25 mm à 75 mm. Le miroir plan conservé a une transmission  $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm, la température de la diode passe de 26,5°C à 28,5°C (le gain est légèrement amélioré) et le cristal est refroidi à 15°C grâce à un refroidissement par eau. Dans ces conditions, avec une cavité longue, un AO en régime non-déclenché et pour un pompage par diode avec un rapport cyclique de 10%, la puissance laser maximum obtenue est de 30 mW (contre la moitié dans la cavité courte). Le régime Q-Switch est ensuite déclenché : le système de pompage opère toujours en régime quasi-continu en générant des pulses rectangulaires de durée 2, 5, 8 ou 10 ms et de fréquence 10 Hz (rapports cycliques respectifs de 2, 5, 8, 10%). L'AO est alimenté par un générateur basse-fréquence permettant sa synchronisation sur la pompe.

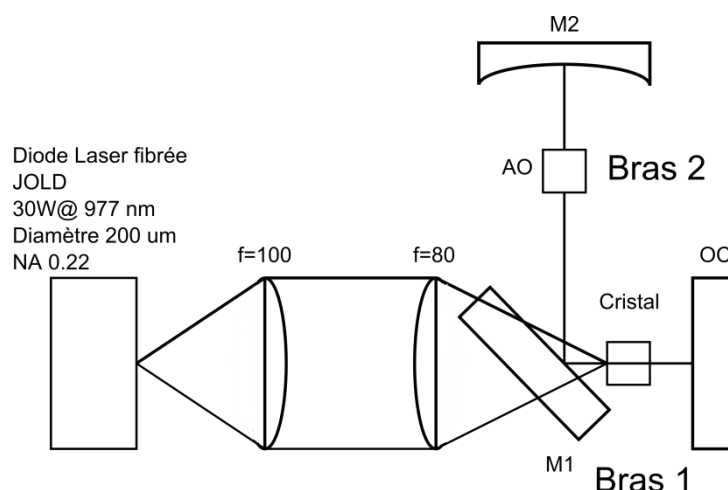


Figure 142 : Montage utilisé pour les tests laser en régime Q-Switch sous pompage par diode (TRT) (cavité en L).

M1 : miroir d'entrée plan

M2 : concave  $r=100$  mm, HR à 1550 nm

OC : coupleur de sortie plan, HR ou  $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm

Distance M1-M2 : 75 mm

Distance M1-OC : 25 mm

Nous avons fait varier les durées des impulsions de pompe i.e. le changement des rapports cycliques et réalisé des mesures méthodiques des énergies des impulsions laser ainsi obtenues grâce à un Joulemètre. Les résultats obtenus sont regroupés dans les Figure 143 et Figure 144.

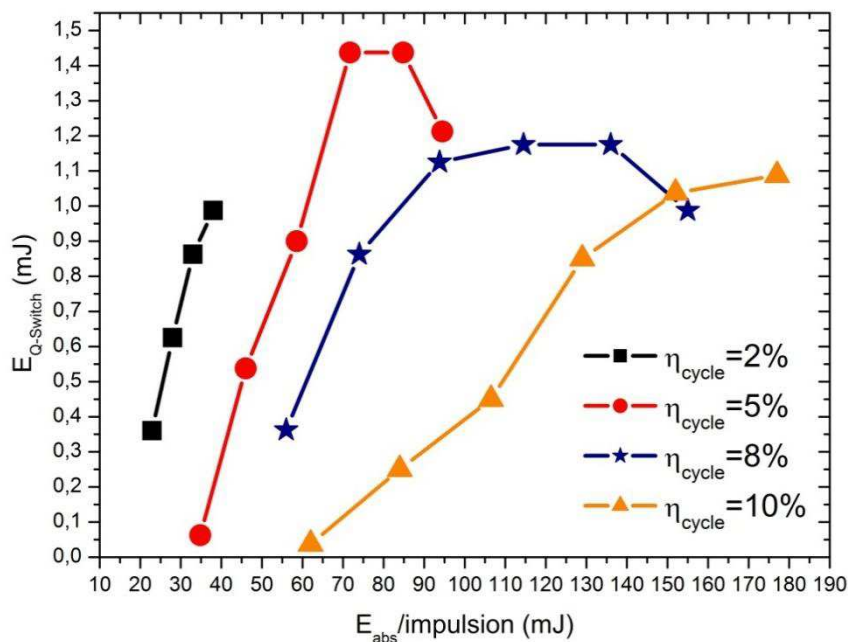


Figure 143 : Energie Q-Switch des impulsions laser en fonction de l'énergie de pompe absorbée pour  $T_{OC}=4\%$  à 1550 nm obtenues pour l'échantillon de CAS-2 ( $e=2,8$  mm) dans la cavité en L,  $\eta_c = \frac{\tau}{T}$  avec  $\tau$  : durée d'un pulse de pompe (2, 5, 8 ou 10 ms) et  $T$  : période des pulses de pompe (100 ms).

Quelle que soit la durée des impulsions de pompe choisie, l'allure des courbes est relativement similaire et suit une allure en 'cloche' plus ou moins marquée. Lorsque l'énergie de pompe absorbée augmente, l'énergie des impulsions Q-Switch augmente jusqu'à atteindre un palier puis diminue faiblement. Cela traduit probablement la présence d'effets thermiques dans le cristal, délétères pour des puissances de pompe importantes. L'énergie des impulsions laser la plus élevée est de 1,4 mJ (pour  $I=35$  et 40 A et  $\eta_c=5\%$ ). Les durées des pulses laser sont globalement les mêmes, quelle que soit la puissance, i.e. qu'elles présentent une largeur à mi-hauteur de 40 ns.

Les rendements optique/optique ont été calculés à partir de ces valeurs et sont présentés Figure 144. Les courbes obtenues présentent logiquement une allure similaire à celles de la Figure 143, c'est-à-dire en 'cloche'. Les rendements optique/optique les plus élevés sont de 2,5% pour une durée d'impulsion de pompe de 2 ms et de 2% pour une durée d'impulsion de pompe de 5 ms (rapports cycliques respectifs de 2% et 5%).

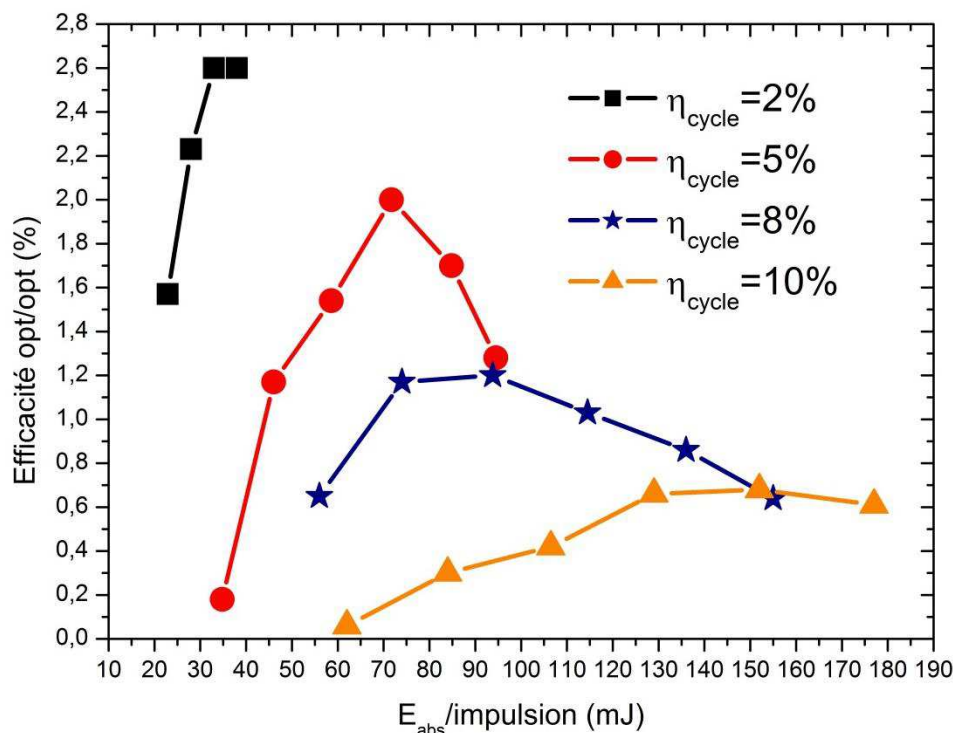


Figure 144 : Rendement optique/optique en fonction de l'énergie de pompe absorbée pour  $T_{oc}=4\%$  à 1550 nm obtenues pour l'échantillon de CAS-2 ( $e=2,8$  mm) dans la cavité en L,  $\eta_c = \frac{\tau}{T}$  avec  $\tau$  : durée d'un pulse de pompe (2, 5, 8 ou 10 ms) et  $T$  : période des pulses de pompe (100 ms).

Les performances laser en régime QCW et Q-Switch des cristaux testés dans la cavité en L sont résumées Tableau 62.

Tableau 62 : Bilan des résultats laser obtenus sur les échantillons de CAS-2 ( $e=2,8$  mm et 3,4 mm) en régime QCW et Q-Switch dans la cavité en L sous pompage par diode JOLD-30-FC-12-980.

Echantillon	QCW $\eta_c=10\%$			Q-Switch			
	$T_{oc}$ à 1550 nm	$P_{laser}$ (mW)	$\eta$	$T_{oc}$ à 1550 nm	$\eta_c$	$E_{QS}$ (mJ)	$\eta$
CAS-2 $e=2,8$ mm	4%	16	1,5%	4%	2%	1	2,6%
					5%	1,4	2%
	7%	8	1%		8%	1,15	1,2%
					10%	1,1	0,7%
CAS-2 $e=3,4$ mm	4%	11	1,3%				
	7%	9	1%				



## Bibliographie

- [1] J. H. Van Vleck, "Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum," *Physical Review*, vol. 57, pp. 426–447, 1940.
- [2] A. Kiel, "Thermal broadening of the Mossbauer line and narrow-line electronic spectra in solids," *Physical Review*, vol. 126, p. 1292, 1962.
- [3] B. Di Bartolo, *Optical interactions in solids*, Wiley. 1968, p. 356.
- [4] D. E. McCumber et M. D. Sturge, "Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. 1682, 1963.
- [5] B. Hendersen et G. F. Imbush, *Optical spectroscopy of inorganic solids*. 1989.
- [6] W. M. Yen, W. C. Scott et A. L. Schawlow, "Phonon induced relaxation in excited optical states of trivalent praseodymium in LaF<sub>3</sub>," *Physical review*, vol. 136, no. 1A, p. 271, 1964.
- [7] T. Kushida et M. Kikuchi, "R, R' and B absorption and phonon induced relaxations in ruby," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 23, p. 1333, 1967.
- [8] A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink et G. Blasse, "Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series.I. Line broadening as a probe of the electron-phonon coupling strength," *Physical Review B*, vol. 55, no. 1, pp. 173–179, 1997.
- [9] A. Ellens, "Electron-phonon coupling of lanthanide ions in solids," Debye Institute Utrecht University, 1996.
- [10] J. Blok et D. A. Shirley, "Systematic variation of quadrupole crystal-field shielding in rare-earth ethyl sulfates," *Physical review*, vol. 143, no. 1, p. 143, 1966.
- [11] F. Auzel, "On the maximum splitting of the  $^2F_{7/2}$  ground state in Yb<sup>3+</sup> -doped solid state laser materials," *Journal of Luminescence*, vol. 93, pp. 129–135, 2001.
- [12] F. Auzel, "A relationship for crystal field strength along the lanthanide series ; application to the prediction of the  $^2F_{7/2}$  of Yb<sup>3+</sup> maximum splitting," *Optical Materials*, vol. 19, pp. 89–94, 2002.
- [13] E. Antic-Fidancev, "What kind of information is possible to be obtained from  $^{2S+1}L$  terms of  $4f^N$  configurations ?," *Physics of Laser Crystals*, vol. 126, p. 75, 2003.

- [14] P. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev et D. Vivien, “Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, pp. 5427–5447, 2001.
- [15] O. Svelto, *Principles of Lasers*. 1998.
- [16] C. Ngo et H. Ngo, *Physique quantique: Introduction*. 1995.
- [17] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*. 1988.
- [18] B. Aull et H. Jenssen, “Vibronic interactions in Nd : YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emissions cross sections,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 18, no. 5, pp. 925–930, 1982.

## Résumé

De nouveaux matériaux lasers solides dopés terres rares et pompés par diode émettant soit à 1  $\mu\text{m}$  (dopage Yb) pour les applications laser de puissance et femtosecondes, soit à 1,55  $\mu\text{m}$  (codopage Er, Yb) pour la zone de sécurité oculaire ont été étudiés.

Le premier volet étudie deux types de défauts récurrents (centres colorés et diffusants) dans la matrice  $\text{CaGdAlO}_4\text{:Yb}$ . Les différentes stoechiométries et les paramètres de croissance testés ne permettent pas d'éliminer les centres diffusants. Par contre, une substitution  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  les supprime mais induit d'autres défauts sous forme de bulles. Les centres colorés sont attribués à des polarons  $\text{O}^-$ , hypothèse confirmée par la modélisation des bandes d'absorption. L'influence d'un codopage de la matrice par un ion tétravalent en substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  tend à montrer un effet bénéfique sur la diminution des centres colorés.

Le second volet concerne la recherche de matrices cristallines dopées  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . Une étude en composition permet de sélectionner les taux de dopage optimaux dans les matrices  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{CaGdAlO}_4$ . Des croissances de monocristaux sont effectuées par le procédé Czochralski. Leurs propriétés spectroscopiques, thermiques et laser sont évaluées. En régime continu, les cristaux de CAS génèrent des puissances laser d'environ 200-300 mW à 1555 nm tandis qu'en régime déclenché, des pulses d'énergie de 1,4 mJ et 40 ns sont obtenus pour la première fois. A performances équivalentes, le CAS présente une résistance au pompage incident bien supérieure à celle du verre phosphate commercial, ce qui en fait une alternative possible.

Mots clés : ytterbium, erbium, lasers solides, lasers de puissance, lasers ultra-courts, sécurité oculaire

## Abstract

This work is devoted to the study of diode-pumped rare-earth doped solid-state lasers emitting in the infrared spectral range: at 1  $\mu\text{m}$  for high-power laser and ultra-short pulses and at 1,5  $\mu\text{m}$  in the eye-safe domain.

The first part of this work describes the study of two kinds of defects occurring in  $\text{Yb:CALGO}$  crystals: diffusing centres and colour centres. The non-stoichiometric compositions and the growth parameters we investigated do not eliminate the diffusing centers, whereas a solid solution  $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$  does but presents another type of defects (bubbles). The colour centres are attributed to polaronic holes, which is confirmed by fitting the related absorption band. The study of codoped materials  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{X}^{4+}\text{:CALGO}$  tends to show a positive effect of the tetravalent codopant on the decoloration.

The second part studies Er, Yb codoped materials for eye-safe laser applications. After crystal growth of the selected Er, Yb codoped hosts ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{CaGdAlO}_4$ ), thermal, spectroscopic and laser properties are evaluated. In CW regime, Er, Yb, Ce: CAS generates output power of 200-300 mW at 1555 nm. In Q-Switch regime, pulses of 1,4 mJ energy and 40 ns-duration are obtained in Er, Yb, Ce: CAS for the first time. Hence this crystal appears as a possible alternative to the commercial phosphate glass.

Keywords: ytterbium, erbium, solid-state laser, high-power laser, ultra-short pulses, eye-safe domain