HAL
open science

Cristallogenèse, caractérisation spectroscopique et potentialité laser de borates et d'oxyborates de terre rare dopés ytterbium

Marie Chavoutier

To cite this version:

Marie Chavoutier. Cristallogenèse, caractérisation spectroscopique et potentialité laser de borates et d'oxyborates de terre rare dopés ytterbium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14091 . tel-00627755

HAL Id: tel-00627755

https://theses.hal.science/tel-00627755

Submitted on 29 Sep 2011

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° D'ORDRE : 4091

T H E S E

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Marie Chavoutier**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Cristallogenèse, Caractérisation spectroscopique et Potentialité Laser de borates et d'oxyborates de terre rare dopés ytterbium

---

Directeurs de thèse : M. GARCIA Alain, Mme JUBERAVéronique
Co-Encadrant : M. VEBER Philippe

Soutenue le : **29 octobre 2010 à 14h00**

Devant la commission d'examen formée de :

M Claude Delmas	Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux	Président
M. Christophe Dujardin	Professeur, LCPML, Lyon	Rapporteur
M. Alain Garcia	Chargé de recherche, ICMCB, Bordeaux	Directeur de Thèse
Mme Véronique Jubera	Maître de Conférence, ICMCB, Bordeaux	Directeur de Thèse
M. Richard Moncorgé	Professeur, CIMAP, Caen	Examinateur
Mme Patricia Segonds	Maître de Conférence, Institut Néel, Grenoble	Examinateur
M. Laurent Servant	Professeur, ISM, Bordeaux	Secrétaire, Examinateur
M. Bruno Viana	Directeur de recherche, Chimie Paris Tech	Rapporteur

- 2010 -

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de trois années de thèse à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens tout d'abord à en remercier son directeur M. Claude Delmas pour m'avoir accueillie à l'institut et permis de réaliser ce travail. Je le remercie aussi pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et ses conseils avisés sur mon manuscrit de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Christophe Dujardin du LPCML de Lyon et M. Bruno Viana de Chimie Paris Tech pour avoir accepté d'avoir été les rapporteurs de ce travail. Je souhaite aussi remercier M. Richard Moncorgé du CIMAP de Caen, Mme Patricia Segonds de l'Institut Néel de Grenoble et M. Laurent Servant de l'ISM à Bordeaux pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Il m'est impossible d'écrire ces remerciements sans penser à Véronique Jubera et Alain Garcia qui ont encadré ce travail. Je les remercie sincèrement pour le temps qu'ils m'ont consacré et leur disponibilité. Je les remercie aussi pour m'avoir fait découvrir la luminescence et surtout l'ion ytterbium dont la spectroscopie n'a jamais cessé de me passionner.

De même, une grande partie de ce travail n'aurait pas pu être réalisée sans Philippe Veber du service de cristallogenèse de l'ICMCB et Inka Manek-Hönninger du CPMOH. Ils ont fait preuve d'une disponibilité sans faille et d'un enthousiasme débordant à propos de mes travaux de recherche. Je les en remercie chaleureusement. Merci pour tous ces moments passés ensemble.

Je voudrais aussi mentionner les différentes personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer. Toutes ces personnes ont montré de l'intérêt pour mes travaux, ont su se rendre disponible pour m'aider dans les expériences et m'expliquer toutes ces notions auxquelles je n'étais pas toujours familière. Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements aux collaborations externes à l'ICMCB : Jiri Hejtamek de l'Institut de physique de Pragues, Bertrand Ménaert, Jerôme Debray, Corinne Félix ainsi que toutes les personnes que j'ai rencontrées à l'institut Néel, elles m'ont accueilli très chaleureusement et m'ont expliqué leurs travaux. Je ne peux pas mentionner l'institut Néel sans reremercier

Patricia Segonds qui a été un modèle de disponibilité pour m'expliquer l'optique. Frédéric Adamietz, Vincent Rodriguez de l'ISM, Dominique Descamps du CELIA mais aussi le personnel du CPMOH. J'ai aussi travaillé avec de nombreuses personnes de l'ICMCB : tout d'abord Jean-Pierre Chaminade, M. Oudomsack Viraphong, Matias Velàzquez et Prakasam Mythili du service de cristallogenèse. Pierre Gravereau, Eric Lebraud, Stanislav Pechev du service rayons X. Laëtitia Etienne pour les mesures ICP. Jean-Pierre Manaud pour les mesures de dureté et les dépôts de couche mince. Pour terminer le « rez-de-chaussée » de l'ICMCB, je ne peux pas oublier Rodolphe Decourt qui malgré la petitesse de mes échantillons à réussi à réaliser les mesures de conductivité thermique non sans quelques commentaires sur leur taille. Dans la partie « étage », je remercie Alla Artemenko pour les mesures de RPE et son investissement sur notre problématique sur l'ytterbium B des borates et Dominique Denux pour les mesures d'expansion thermique.

Un grand merci aussi à toutes les personnes de l'ICMCB : accueil, secrétariat, gestion, confetti,… qui font du labo un lieu très convivial.

Je souhaite enfin remercier l'ensemble du groupe 3 dans lequel j'ai passé ses trois années. Merci aux permanents pour votre disponibilité, vos conseils et tous ces bons moments. Merci aux étudiants pour ces moments de détente à la pause café, les repas au CAES et surtout vos blagues pourries (surtout Alex). Une pensée à mes deux principaux collègues de bureau, Nicolas et Kevin, avec qui j'ai passé de très bons moments et enrichi ma culture générale avec « quelques » parties de TLMVSP. Et un dernier remerciement pour Clément qui a été présent pour moi pendant ses trois années.

Table des matières

Introduction générale ……..5

Chapitre I : Préparation et caractérisation des matériaux…….....9

I. Introduction 13

II. Propriétés physiques, chimiques et structurales des composés $Li_6Ln(BO_3)_3$, $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 14

1. Généralités sur les borates 14
2. Diagramme de phases quasi-ternaire Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 et Na_2O-B_2O_3-La_2O_3.....15
3. Le borate $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y).....17
4. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ 20
5. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$.....21

III. Synthèse des poudres.....23

1. Synthèse des borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y).....23
2. Synthèse du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ 25
3. Synthèse du composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 26

IV. Rappels sur les mécanismes fondamentaux de la croissance cristalline.28

1. Nucléation dans un bain fondu.....29
a. Nucléation homogène 29
b. Nucléation hétérogène 31
2. Nucléation dans une solution 32
a. Notion de solubilité.....32
b. Nucléation 33
3. Mécanisme microscopique de la cristallisation 34
4. Bilan thermodynamique et cinétique du système 36
a. Production d'énergie : chaleur latente de cristallisation.....36
b. Transport d'énergie et de matière 36

V. Les techniques de croissance cristalline 39

1. Croissance à partir du bain fondu.....39
1.1. La technique Czochralski.....39
a. Principe 39
b. Paramètres de la croissance 40
c. Les différentes étapes d'une croissance par la méthode Czochralski. 40
1.2. La méthode Kyropoulos 42
2. La technique du flux 43
a. Principe 43
b. Amorçage de la croissance 44
c. Le choix du solvant.....44
3. Défauts dans les cristaux 45
a. Inclusions 45
b. Les clivages dus aux contraintes internes 47

VI. Protocoles de croissance 48

1. Croissance de $Li_6Ln(BO_3)_3$ 48
a. Synthèse bibliographique 48
b. Présentation des compositions réalisées 48
c. Protocole de croissance 48
2. Croissance cristalline de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ 55
a. Synthèse bibliographique 55
b. Choix du solvant 55
c. Premiers essais 56
d. 4ème et dernier essai 58
3. Croissance de $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 60
a. Synthèse bibliographique 60
b. Choix du solvant 61
c. Premiers essais 61
4. Conclusion 62

VII. Caractérisations 63

1. Caractéristiques générales 63
a. Etat du creuset 63
b. Aspect des cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$ 63
c. Aspect du cristal de LGOB 64
d. Aspect du cristal de NLOB 65
2. Analyse de la concentration en ions terres rares 65
a. Les cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$ 65
b. Cristal LGOB 68
c. Cristal NLOB 68
d. Concentration en ions ytterbium dans d'autres matrices 69
3. Paramètres de maille et masse volumique 69
a. Paramètre de maille à température ambiante 69
b. Evolution des paramètres de maille avec la température 70
c. Masse volumique 73
4. Caractérisation mécanique : test de dureté 73
5. Propriétés thermiques 75
a. Conductivité thermique dans les matériaux inorganiques isolants 75
b. Capacité calorifique 80

Conclusion 82

Références bibliographiques 83

Chapitre II : Étude spectroscopique de l'ion Yb^{3+} 87

I. Introduction 91

II. Généralités 92

1. Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie 92
2. Le couplage électron – phonon 93

3. **Transferts d'énergie** **94**
4. **Application : le laser à ions ytterbium** **97**
5. **Intérêt de la basse température pour l'étude spectroscopique** **98**

III. Dispositifs expérimentaux **99**

1. **Mesures d'absorption** **99**
2. **Mesures de luminescence : spectres d'émission et d'excitation** **99**
3. **Durées de vie** **100**

IV. Spectroscopie de l'ytterbium **101**

1. **Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln= Gd, Y) dopés ytterbium** **101**
   a. **Etude à température ambiante** **101**
   b. **Etude à basse température** **103**
      i. *Composé pulvérulent faiblement concentré* 103
      ii. *Etude des cristaux LLnB dopé Yb 22 %.* 105
      iii. *Etude de l'émission liée aux ions ytterbium de type B* 108
   c. **Conclusion** **117**
2. **L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium** **118**
   a. **Etude à température ambiante** **118**
   b. **Etude à basse température** **121**
      i. *Composé pulvérulent faiblement concentré* 121
      ii. *Etude du cristal LGOB dopé ytterbium 4,4 %* 124
   c. **Conclusion** **126**
3. **L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium** **128**
   a. **Etude à température ambiante** **128**
   b. **Etude à basse température** **130**
   c. **Conclusion** **133**

V. Durée de vie **135**

1. **Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln=Gd,Y) dopés ytterbium** **137**
   a. **Evolution en concentration** **137**
   b. **Durées de vie des cristaux de LLnB** **138**
2. **Les oxyborates dopés ytterbium** **139**
   a. **L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium** **139**
   b. **L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium** **140**

VI. Émission dans le visible **141**

1. **Emission des poudres** **142**
2. **Emission des cristaux** **144**
3. **Modélisation** **146**

Conclusion **147**

Références bibliographiques **148**

Chapitre III : Propriétés LASER ……151

I. Introduction 154

1. Fonctionnement laser 154
2. Paramètres laser 155
a. Paramètres spectroscopiques 155
b. Paramètres physiques.....156
3. Particularité des systèmes anisotropes.....158

II. Propriétés optiques..... 160

1. Introduction.....160
2. Détermination du repère principal 161
3. Mesure d'indice.....165
4. Sections efficaces d'absorption et d'émission.....166
a. Section efficace d'absorption.....166
b. Section efficace d'émission stimulée.....166
c. Section efficace de gain 169

III. Application aux matériaux 170

1. Détermination du repère principal 170
2. Mesure d'indice.....171
3. Sections efficaces 172
a. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ 172
b. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$:Yb.....173
c. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: Yb 174

IV. Mesure de gain..... 175

V. Tests laser 178

1. Présentation de la cavité laser.....178
2. Résultats.....179
a. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$:Yb 179
b. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb.....182
c. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: Yb 184
d. Conclusion et Comparaison aux matériaux de référence.....186

Conclusion..... 188

Références bibliographiques 189

Conclusion générale……191

Introduction générale

Ce travail de recherche, effectué au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe Matériaux pour l'optique, est consacré à la croissance, à la caractérisation physique, optique et spectroscopique de borates de lithium dopés par l'ion terre rare Yb^{3+} pour application laser.

L'effet laser, lumière spatialement et temporellement cohérente, a été observé pour la première fois en 1960 sur un cristal de rubis (oxyde d'aluminium dopé par l'ion Cr^{3+}). Depuis, la recherche sur les dispositifs à effet laser n'a cessé de se développer ainsi que le nombre de leurs applications. Ils sont utilisés dans des domaines variés tels que la recherche, la télécommunication, l'industrie et la médecine. Pour des applications plus courantes, on les trouve au supermarché (lecture des code-barres), dans les lecteurs CD et DVD, dans les imprimantes laser… Ces diverses applications utilisent différentes propriétés du laser : directivité, monochromacité, puissance, continu ou impulsionnel, … Cependant il n'existe pas qu'« un seul laser » pour toutes ses applications mais différents dispositifs à effet laser pour chaque application d'où la recherche sur de nouveaux milieux amplificateurs. Le milieu amplificateur peut être un gaz (ex : laser He-Ne), un liquide (ex : laser à colorant) ou un solide (ex : titane saphir). La tendance actuelle est au laser tout solide pour des raisons de compacité, de robustesse, d'efficacité et de sécurité. Les matériaux solides sont, dans ce cas, excités par des diodes laser. La faible qualité de faisceau de ces diodes conduit à les utiliser plutôt en tant que source de pompage optique. Les diodes laser InGaAs émettent autour de $\lambda = 980$ nm permettant ainsi le développement des matériaux laser à ions ytterbium.

Le principal concurrent du laser à ytterbium est le laser à néodyme, lui aussi émettant dans le proche infrarouge [1]. Le choix de l'ion ytterbium plutôt que l'ion néodyme provient de la simplicité de son diagramme énergétique. L'ion ytterbium ne donne lieu à aucune absorption dans l'état excité ni de relaxation croisée. L'extinction par concentration a donc lieu pour un taux de dopage plus important. Les longueurs d'onde de pompe et laser étant proches, l'énergie cédée à la matrice par échauffement est plus faible que dans le cas du néodyme, ce qui permet d'obtenir des puissances laser plus importantes. De plus, le spectre d'émission de l'ion ytterbium est de manière générale plus large que celui de l'ion néodyme. Ainsi des pulses laser de quelques femtosecondes peuvent être obtenus pour le laser à ytterbium alors que le laser à néodyme permet d'obtenir des pulses de quelques picosecondes. Par ailleurs, la durée de vie élevée du niveau excité permet de stocker avec efficacité la population sur ce niveau, ce qui est favorable à la production d'émission laser intense. Cependant l'inconvénient principal de l'ion Yb^{3+} est la proximité énergétique des sous-niveaux Stark (quelques cm^{-1}). Le laser fonctionne alors en régime quasi-4 (ou 3) niveaux. Afin d'améliorer l'efficacité, il est

préférable de travailler avec des matrices au sein desquelles l'éclatement des multiplets fondamental et excité est maximal [2].

Le choix de la matrice est donc primordial. Un matériau laser doit être caractérisé par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, thermiques et optiques spécifiques. Le choix de l'application (laser pulsé, forte puissance,…) conditionne donc le type de matériau. Toutefois, viser des propriétés thermiques et optiques optimales peut être difficiles. Par exemple dans le cas de verres phosphate dopé ytterbium [3], les propriétés thermiques sont mauvaises avec une conductivité thermique autour de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Cependant les propriétés optiques sont intéressantes : la largeur spectrale d'émission permet par exemple l'obtention d'impulsions de 58 fs. Un autre facteur à prendre en compte dans le choix du matériau est la méthode de synthèse du composé. Par exemple, dans le cas des sesquioxydes qui sont de bons candidats en tant que matériau laser grâce à leurs excellentes propriétés thermiques (13,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour Y_2O_3) [4], la croissance cristalline est difficile en raison de leur température de fusion élevée. Seuls de petits cristaux sont obtenus ce qui limite les tests en cavité laser. Une alternative est la préparation du composé sous forme de céramique transparente [5]. Un compromis est donc à trouver entre les différentes propriétés visées tout en prenant en compte les problèmes d'élaboration du matériau. Parmi les matrices à effet laser les plus connues, on peut citer les sesquioxydes (Y_2O_3, Gd_2O_3 [6,7]), le grenat d'aluminium et d'yttrium, appelé YAG [8], le fluorure CaF_2 [9,10], le tungstate $KGd(WO_4)_2$ (KGW) [11], le vanadate YVO_4 [12], l'oxyde $CaGdAlO_4$ (CALGO) [13] et aussi les borates $Sr_3Y(BO_3)_3$ (BOYS) [14] et $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ (GdCOB) [15].

Dans le cadre des recherches présentées ici, le choix des matrices d'accueil s'est porté sur des borates. Ceux sont de bons candidats pour des applications laser car ils possèdent un fort seuil de dommage optique [16] et sont transparents sur une large gamme allant de l'ultraviolet (200 nm) au lointain infrarouge. De plus, ils présentent une diversité de structures, offrant une variété de sites cristallographiques pour la terre rare. Par exemple, le composé $Sr_3Y(BO_3)_3$ a une structure de symétrie rhomboédrique avec deux sites d'insertion pour la terre rare. Quant au $Ca_4Gd(BO_3)_3O$, il est de symétrie monoclinique avec un seul site pour la terre rare. Ces deux composés présentent un point de fusion congruent et sont généralement obtenus par la méthode de Czochralski [17]. Ils ont montré d'intéressantes performances laser. Pour le GdCOB, la puissance obtenue est de $P_{out} = 190$ mW pour une excitation de 600 mW, soit un rendement de 47,5 % [11]. Pour le composé BOYS en régime mode bloqué, des impulsions de 69 fs ont été obtenues [10]. Toutefois l'inconvénient principal des borates est leur faible conductivité thermique (autour de 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Trois borates des diagrammes Li_2O - B_2O_3 - Ln_2O_3 (Ln : Gd, Y) et Na_2O - B_2O_3 - La_2O_3 sont étudiés : les phases $Li_6Ln(BO_3)_3$ (avec Ln : Gd, Y), $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$. Dans le cas de la phase $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y), la solution solide gadolinium / yttrium est étudiée. Ces travaux font suite à ceux réalisés lors de la thèse de Jean Sablayrolles sur la phase à l'yttrium. Les résultats obtenus

étant prometteurs, l'influence de la substitution de l'yttrium par le gadolinium sur les propriétés optiques et thermiques est étudiée. En ce qui concerne la phase $LiGd_6O_5(BO_3)_3$, ce composé comporte six sites d'insertion pour la terre rare avec différentes coordinences. Du fait de la variété de sites cristallographiques, les propriétés optiques résultantes peuvent être intéressantes pour des applications de laser continu accordable ou de laser impulsionnel à courte durée. Finalement, le composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ présente deux sites d'insertions pour la terre rare et est non centrosymétrique (groupe d'espace P-62m). De même que pour l'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$, ce composé peut être intéressant pour des applications de laser continu accordable ou de laser impulsionnel à courte durée, mais aussi pour des applications de doublage de fréquence.

Plan du mémoire

Ce mémoire s'articulera sur les différentes parties qui jalonnent la mise en œuvre des composés de la caractérisation du matériau au test laser.

La première partie sera consacrée à la croissance cristalline des matériaux. L'objectif est d'obtenir des cristaux transparents, sans fracture ni clivage et de taille suffisante qui seront utilisés pour les tests en cavité laser. Cette partie détaillera les techniques et les protocoles de croissance utilisés ainsi que les cristaux obtenus. De plus, des caractérisations physiques et chimiques seront aussi abordées. Ces caractérisations sont la concentration en ions ytterbium au sein des cristaux, l'analyse par diffraction des rayons X, mais aussi les propriétés mécaniques (dureté) et thermiques (conductivité thermique, de capacité calorifique et d'expansion volumique) des cristaux.

La deuxième partie détaillera les propriétés spectroscopiques de l'ytterbium dans les différentes matrices. Ces propriétés seront étudiées par le biais des mesures d'absorption, d'émission et de durée de vie à température ambiante ainsi qu'à basse température. Une attention particulière sera portée sur les mesures basse température afin de mieux comprendre les relations structure - propriétés optiques de chaque matrice, ainsi que sur l'étude de poudre afin de connaître le seuil d'extinction par concentration.

Dans la troisième et dernière partie, les matériaux sont testés en cavité laser linéaire pour évaluer leurs performances.

Références bibliographiques

[1] S. J. Matthews, *Laser Focus World*. **12** (2001) 115

[2] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* **29 (4)** (1993) 1179

[3] F. Druon, F. Balembois, P. Georges, *C.R. Physique* **8** (2007) 153

[4] V. Peters, A. Bolz, K. Petermann, G. Huber, *J. Cryst. Growth*. **237-239** (2002) 879

[5] A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79 (2)** (2005) 359

[6] V. Peters, "*Growth and spectroscopy of ytterbium doped sesquioxides*", Th. Doct. : Université de Hamburg : 2001

[7] J. Kong, D. Y. Tang, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, *Opt. Lett*. **29 (11)** (2004) 1212

[8] B. Zhou, Z. Wei, Y. Zou, Y. Zhang, X. Zhong, G. L. Bourdet, J. Wang, *Opt. Lett*. **35 (3)** (2010) 288

[9] M. Siebold, S. Bock, U. Schramm, B. Xu, J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, *Appl. Phys. B Lasers and Optics* **97 (2)** (2009) 327

[10] Sana HRAIECH, "*Monocristaux cubiques de sesquioxydes Ln2O3 (Ln = Y, Lu et Sc) et de fluorures CaF2 dopés par l'ion terre rare laser Yb3+: croissance, caractérisations structurale et spectroscopique*", Th. Doct. : Université Claude-Bernard-Lyon I : 2007

[11] A. A. Lagatsky, N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, *Opt. Commun.* **165 (1-3)** (1999) 71

[12] V. E. Kisel, A. E. Troshin, N. A. Tolstik, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, *Opt. Lett* **29 (21)** (2004) 2491

[13] J. Petit, P. Goldner, B. Viana, *Opt. Lett* **30 (11)** (2005) 1345

[14] F. Druon, S. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, S. Mohr, D. Kopf, *Opt. Lett.* **27 (3)** (2002) 197

[15] F. Augé, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, *Appl. Opt*., **38 (6)** (1999) 976

[16] P. Becker, *Adv. Mater.* **10 (13)** (1998) 979

[17] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J.P. Damelet, *J. Opt .Soc. Am. B* **14 (9)** (1997) 2238

Chapitre I

Préparation et caractérisation des matériaux

Chapitre I :

Préparation et caractérisation des matériaux

I. Introduction 13

II. Propriétés physiques, chimiques et structurales des composés $Li_6Ln(BO_3)_3$, $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 14

1. Généralités sur les borates 14
2. Diagramme de phases quasi-ternaire Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 et Na_2O-B_2O_3-La_2O_3 15
3. Le borate $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y) 17
4. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ 20
5. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 21

III. Synthèse des poudres 23

1. Synthèse des borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y) 23
2. Synthèse du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ 25
3. Synthèse du composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 26

IV. Rappels sur les mécanismes fondamentaux de la croissance cristalline 28

1. Nucléation dans un bain fondu 29
a. Nucléation homogène 29
b. Nucléation hétérogène 31
2. Nucléation dans une solution 32
a. Notion de solubilité 32
b. Nucléation 33
3. Mécanisme microscopique de la cristallisation 34
4. Bilan thermodynamique et cinétique du système 36
a. Production d'énergie : chaleur latente de cristallisation 36
b. Transport d'énergie et de matière 36

V. Les techniques de croissance cristalline 39

1. Croissance à partir du bain fondu 39
1.1. La technique Czochralski 39
a. Principe 39
b. Paramètres de la croissance 40
c. Les différentes étapes d'une croissance par la méthode Czochralski. 40
1.2. La méthode Kyropoulos 42
2. La technique du flux 43
a. Principe 43
b. Amorçage de la croissance 44
c. Le choix du solvant 44
3. Défauts dans les cristaux 45
a. Inclusions 45
b. Les clivages dus aux contraintes internes 47

VI. Protocoles de croissance 48

1. Croissance de $Li_6Ln(BO_3)_3$ 48
a. Synthèse bibliographique 48
b. Présentation des compositions réalisées 48
c. Protocole de croissance 48
2. Croissance cristalline de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ 55
a. Synthèse bibliographique 55
b. Choix du solvant 55
c. Premiers essais 56
d. 4ème et dernier essai 58
3. Croissance de $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ 60
a. Synthèse bibliographique 60
b. Choix du solvant 61
c. Premiers essais 61
4. Conclusion 62

VII. Caractérisations 63

1. Caractéristiques générales 63
a. Etat du creuset 63
b. Aspect des cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$ 63
c. Aspect du cristal de LGOB 64
d. Aspect du cristal de NLOB 65
2. Analyse de la concentration en ions terres rares 65
a. Les cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$ 65
b. Cristal LGOB 68
c. Cristal NLOB 68
d. Concentration en ions ytterbium dans d'autres matrices 69
3. Paramètres de maille et masse volumique 69
a. Paramètre de maille à température ambiante 69
b. Evolution des paramètres de maille avec la température 70
c. Masse volumique 73
4. Caractérisation mécanique : test de dureté 73
5. Propriétés thermiques 75
a. Conductivité thermique dans les matériaux inorganiques isolants 75
b. Capacité calorifique 80

Conclusion 82

Références bibliographiques 83

I. Introduction

Ce premier chapitre aborde la préparation et la caractérisation des matériaux. En premier lieu, un état de l'art de ces matériaux est présenté. Ensuite la préparation des matériaux, que ce soit sous forme pulvérulente ou massive (monocristaux), est détaillée avec quelques rappels sur la croissance cristalline (théorie et techniques). L'objectif est d'obtenir des matériaux purs pour l'étude spectroscopique et des cristaux transparents, sans fracture ni clivage et de taille suffisante pour les tests en cavité laser. Finalement, les matériaux obtenus ont été caractérisés : concentration en ions ytterbium au sein des cristaux, l'analyse par diffraction des rayons X, mais aussi les propriétés mécaniques (dureté) et thermiques (conductivité thermique, de capacité calorifique et d'expansion volumique) des cristaux. Ces résultats seront présentés en fin de chapitre.

II. Propriétés physiques, chimiques et structurales des composés $Li_6Ln(BO_3)_3$, $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$

1. Généralités sur les borates

Les borates sont des composés chimiques stables. Le bore peut par exemple former avec l'oxygène des unités triangulaires planes $(BO_3)^{3-}$ ou tétraédriques $(BO_4)^{5-}$. La possibilité de modifier la coordinence du bore permet d'obtenir de nombreuses structures où les groupements borates peuvent être isolés, former des chaînes voire des réseaux tridimensionnels. Au final, *Filatov et al* [1] relate l'existence de plus de 500 structures cristallines connues.

Propriétés optiques

Les borates sont transparents sur une large partie du spectre électromagnétique (UV-visible jusqu'à 250 nm environ) et possèdent de manière générale un seuil élevé à l'endommagement optique. De plus, quand le composé est non centro-symétrique, le matériau peut parfois être utilisé en optique non linéaire pour du doublage de fréquence (comme les cas de β-BaB_2O_4 appelé aussi BBO et de LiB_3O_5 appelé LBO). Les borates sont aussi utilisés en tant que matériau hôte pour les matériaux lasers, les luminophores pour éclairage ou bien les scintillateurs.

Propriétés thermodynamiques

Les borates ont une faible conductivité thermique κ, c'est-à-dire que le transport de la chaleur par conduction en leur sein n'est pas rapide. Par exemple le cristal $Li_6Y(BO_3)_3$, appelé LYB, ou encore les borates $Sr_3Y(BO_3)_3$, appelé BOYS et $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ appelé GdCOB ont une conductivité thermique autour de 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [2] à température ambiante.

La diffusivité thermique D d'un matériau de masse volumique ρ et de capacité calorifique Cp définie par $D=\kappa/\rho Cp$ permet de déterminer le temps nécessaire à un matériau pour uniformiser sa température. Dans le cas du LYB et comme pour la plupart des borates, la diffusivité thermique est d'environ 1.10^{-6} $m^2.s^{-1}$. Pour donner un ordre de grandeur, l'or a, quant à lui, une diffusivité thermique de 120.10^{-6} $m^2.s^{-1}$ [3]. Par conséquent le transport de la chaleur par conduction est un phénomène lent dans les matériaux étudiés.

Les borates à l'état liquide ont une forte viscosité [4,5]. L'ajout d'alcalin tels que le lithium ou le sodium sous forme d'oxyde permet de diminuer la viscosité. En effet, l'introduction de ces oxydes d'alcalins brisent le réseau des ions borates et diminuent la rigidité du système (fig.1).

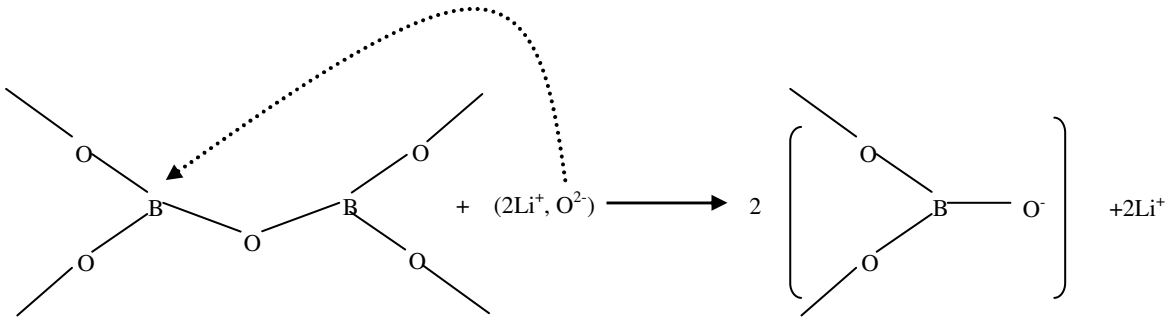


Figure 1 : Exemple d'évolution du réseau de bore après ajout d'oxyde d'alcalin (ici Li_2O)

Par exemple, dans le cas du système Li_2O-B_2O_3 [4,5], la viscosité η peut être supérieure à 20 Pa.s pour des faibles concentrations en Li_2O (≤ 5 % massique) et peut être diminuée autour de 1-2 Pa.s après un fort ajout de Li_2O (10 % massique). Nos systèmes étant riches en ions alcalins, nous considérerons en première approximation que nous avons une viscosité autour de 1 Pa.s.

Ces composés peuvent présenter à l'état fondu un comportement rhéo-fluidifiant [6], c'est-à-dire que leur viscosité diminue lorsque la contrainte de cisaillement, induite par la rotation du germe par exemple, augmente. Ainsi, l'évacuation de la chaleur latente de cristallisation par convection naturelle est donc difficile lors du processus de croissance. Par conséquent, les matériaux étudiés possèdent une forte inertie thermique [5].

Les matériaux étudiés sont formés à partir de composés à base d'éléments légers, tels que le lithium/sodium et le bore. Ces éléments sont connus pour s'évaporer à haute température. On s'attachera donc à ne pas travailler à des températures supérieures aux températures de fusion ou de saturation des borates considérés afin de préserver leur stœchiométrie et celle du bain.

2. Diagramme de phases quasi-ternaire Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 et Na_2O-B_2O_3-La_2O_3

Dans le cadre de cette étude, trois borates des diagrammes Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 (Ln = Gd, Y) et Na_2O-B_2O_3-La_2O_3 sont considérés. Les diagrammes ternaires des systèmes étudiés sont représentés ci-dessous (fig 2 et 3)

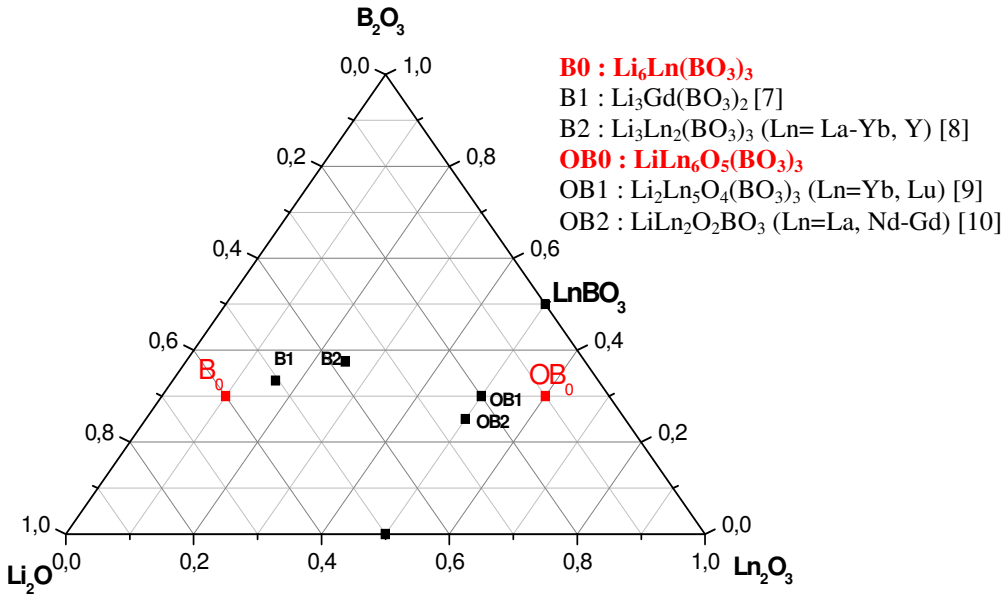


Figure 2: Diagramme ternaire Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 [7,8,9,10]

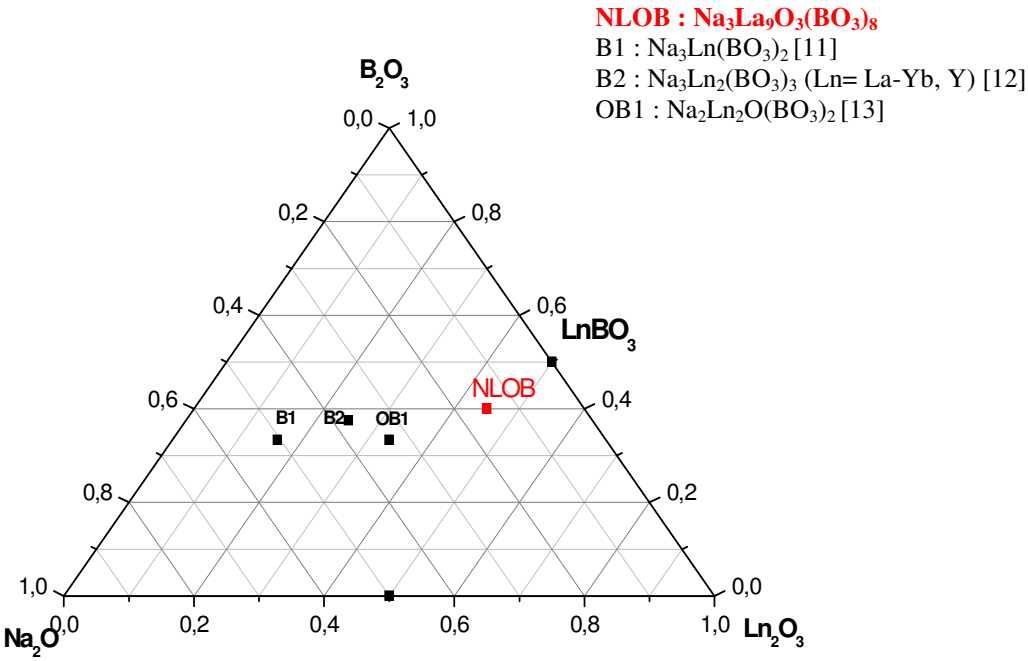


Figure 3 : Diagramme ternaire Na_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 [11,12,13]

Les trois composés étudiés sont $Li_6Ln(BO_3)_3$, $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$. Les paragraphes suivants présentent leur structure cristallographique ainsi que leurs caractéristiques physiques connues.

3. Le borate $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y)

La structure de ce composé (fig. 4) a été déterminée par Abdullaev *et al.* [14,15] dans le cas de la phase à l'ytterbium et à l'holmium. Les phases avec Ln=Nd -Yb, Y sont isostructurales [16]. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$, Z = 4 avec une maille de type monoclinique. Dans le cas de la phase au gadolinium $Li_6Gd(BO_3)_3$, les paramètres de maille sont : a = 7,228 Å, b = 16,506 Å, c = 6,693 Å et β = 105,37 ° et la masse volumique est de 3,24 $g.cm^{-3}$. Cette structure ne présente **qu'une position générale de coordinence 8** pour la terre rare LnO_8 (cube fortement distordu). Les polyèdres partagent deux arrêtes communes et s'alignent **selon l'axe c en formant des chaînes**. Les oxygènes sont exclusivement pontants (Ln-O-B) et s'organisent autour d'atomes de bore sous forme de groupements triangulaires $(BO_3)^{3-}$.

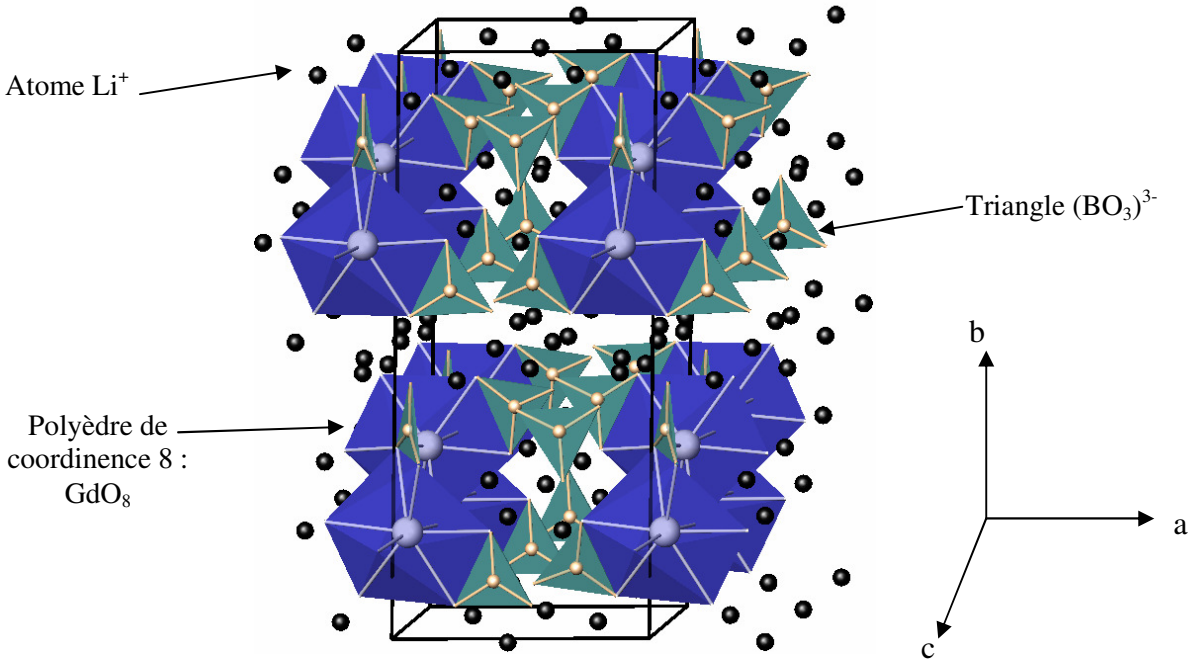


Figure 4: Structure du composé $Li_6Gd(BO_3)_3$. En noir l'alcalin Li^+, en vert les groupements borates triangulaire et en bleu les polyèdres de terre rare GdO_8 formant des chaînes selon l'axe c

Propriétés optiques

Diverses applications sont possibles pour les phases au gadolinium ou à l'yttrium :

- dopés Ce^{3+} dans le cas d'une application dans les détecteurs de neutron ou les scintillateurs [24],
- dopés Eu^{3+} pour des dosimètres thermoluminescents,
- dopés Nd^{3+} [17] ou Yb^{3+} [18] pour les laser infrarouges de puissance,
- dopés Tm^{3+} [19] ou Er^{3+} [20] pour les laser infrarouges sans danger pour les yeux.

Les travaux sur ces différents composés ont permis d'obtenir des informations répertoriés dans la littérature sur leurs propriétés spectroscopiques ainsi que sur leurs propriétés optiques : système biaxe avec des indices de réfraction autour de 1,65 pour les composés LYB :Er [20] et LGB :Nd [17]. Des premiers tests en cavité laser ont été effectués pour le composé LYB :Yb montrant sa potentialité laser aussi bien en régime continu [21] qu'en régime pulsé [22]).

Compositions étudiées

Pour ce composé, différentes compositions ont été étudiés. Trois ions terres rares ont été introduits simultanément dans la matrice. L'ion activateur est l'ytterbium. La proportion de ce denier a été fixée pour les cristaux à 25 % de substitution molaire [23]. Les ions du réseau hôte (gadolinium et yttrium) ont été introduits en différentes proportions. La formule chimique est :

$$Li_6(Gd_{1-x}Y_x)_{0,75}Yb_{0,25}(BO_3)_3 \text{ où } x=1 ; x = ¼ ; x = ½ \text{ et } x = ¾ .$$

Les compositions sur lesquelles nous avons travaillé et pour lesquelles nous avons obtenu des monocristaux sont :

$Li_6(Gd_{0,75}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LGB : Yb ; $Li_6(Gd_{0,5625}Y_{0,1875}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LG¾Y¼B : Yb ;
$Li_6(Gd_{0,375}Y_{0,375}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LG½Y½B : Yb ; $Li_6(Gd_{0,1875}Y_{0,5625}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LG¼Y¾B : Yb.

Pour parler de l'ensemble de ces compositions, l'abréviation LLnB :Yb sera utilisée. Ces notations seront utilisées sur l'ensemble du manuscrit.

La phase à l'yttrium a déjà été étudiée lors de la thèse de Jean Sablayrolles [23]. Les résultats obtenus sur les phases au gadolinium et mixte gadolinium/yttrium seront comparés aux résultats de la phase à l'yttrium.

Comportements thermiques

La conductivité thermique des phases au gadolinium n'est pas connue, toutefois la conductivité thermique du LYB :Yb comme la plupart des borates est faible, autour de 2,9 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [21]

Des études sur les phases LGB : Ce [24] et LYB : Yb ont montré que ces composés sont à fusion congruente avec une température de fusion autour de 860 °C. Une analyse par enthalpie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée afin de connaître pour les compositions étudiées les données relatives à la fusion et à la cristallisation. Deux compositions ont été analysées, et deux vitesses de chauffe ont été appliquées sur l'une d'entre elles (LGB : Yb). L'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour le composé LGB : Yb est représentée figure 5. En vert est représentée la courbe de montée en température et en bleu, la courbe de descente en température. Un écart significatif est visible entre le pic de cristallisation et le pic de fusion.

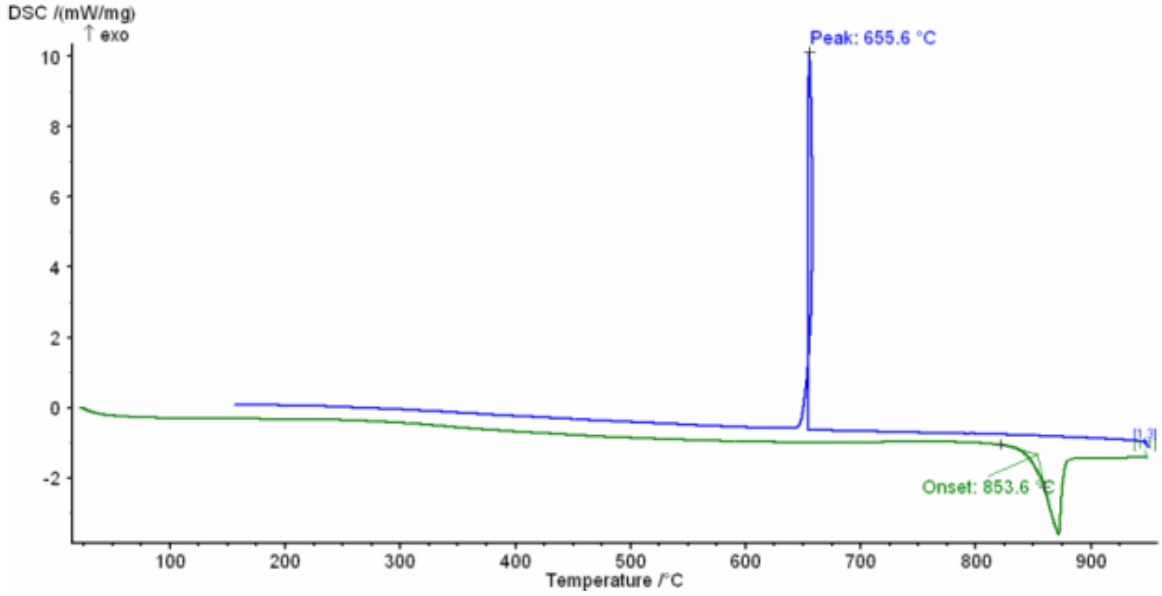


Figure 5 : Analyse DSC de la poudre LGB : Yb 25 % à 20 °.min^{-1}

Les résultats pour les deux compositions sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Température de fusion et de cristallisation des composés LGB : Yb et LG½Y½B : Yb.

	Tf (°C)	Tcri (°C)	ΔT(°C)	ΔH_f (kJ.mol^{-1})	Vitesse (°C.min^{-1})
LGB: Yb 25 %	854	656	198	36,8	20
LG½Y½B : Yb 25 %	857	668	189	34,7	
LGB: Yb 25 %	840	694	146	31,1	5

La température de fusion des deux compositions avoisine **860 °C**, valeur proche de celle annoncée pour LGB : Ce et pour LYB : Yb. La température de cristallisation est dépendante de la vitesse de refroidissement. Les variations de température de cristallisation observées sont liées au temps d'induction. Celui-ci correspond au délai entre le moment où les conditions de nucléation sont créées et celui où la cristallisation est effectivement observée. Ce temps est de l'ordre de 1 à 10 µs. Ainsi, plus le refroidissement est lent, plus les nucléi ont le temps de se former. La cristallisation s'amorce alors pour des températures plus élevées lors d'un refroidissement plus lent. Pour des vitesses de 20 °C.min^{-1}, la surfusion, définie comme la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation, avoisine les 200 °C. Cette valeur tombe à 150 °C en réduisant par quatre la vitesse de refroidissement. Cette **surfusion importante** est due à la faible conductivité thermique des borates considérés (~2 W.m^{-1}.K^{-1}) qui limite les échanges de chaleur par conduction.

La chaleur latente est égale à ΔH_f= 36,8 kJ.mol^{-1} et ΔS_f= 43 J.K^{-1}.mol^{-1}. À partir de ces données, il est possible de prédire la rugosité de l'interface de croissance par la théorie de Jackson. Le facteur de Jackson α_J est donné par l'équation 1 :

Équation 1 :

$$\alpha_J = \frac{\Delta H_f}{kT_f} f$$

où f est le rapport entre le nombre de plus proches voisins dans le plan d'interface sur le nombre total des plus proches voisins [25]. Si le facteur α_J est inférieur ou égal à α_c critique, alors la surface est rugueuse. Dans le cas contraire, elle est lisse et le cristal peut alors présenter des facettes (α_c =2 pour la théorie 2D de Bragg-Williams et α_c =3,2 pour la théorie 3D d'Ising [25]). Dans le cas du borate $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé ytterbium, $\alpha_J = 3{,}9f$. De manière générale, f est de l'ordre de grandeur de 0,5 [26] et inférieur à 5/6 et donc $1{,}9 < \alpha_J < 3{,}2$. Nous constatons que les matériaux étudiés se trouvent dans la zone critique, il est donc possible d'observer des facettes sur les cristaux (page 63).

4. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$

La détermination de la structure de ce composé a été réalisée sur la phase au gadolinium en 1999 par Chaminade *et al.* [27] (fig.6). Comme pour le borate précédent, le groupe d'espace de ce composé est $P2_1/c$, Z = 4, avec une maille de type monoclinique (pour la phase au gadolinium a = 8,489 Å, b = 15,706 Å, c = 12,117 Å et β = 132,27 °). La masse volumique est de 6,71 $g.cm^{-3}$. Ce composé est un **oxyborate**. Cette appellation provient du fait qu'une partie des atomes d'oxygène ne sont pas liés au groupement borate (Gd-O-B), mais seulement aux terres rares (Gd-O-Gd) formant des tétraèdres (OGd_4).

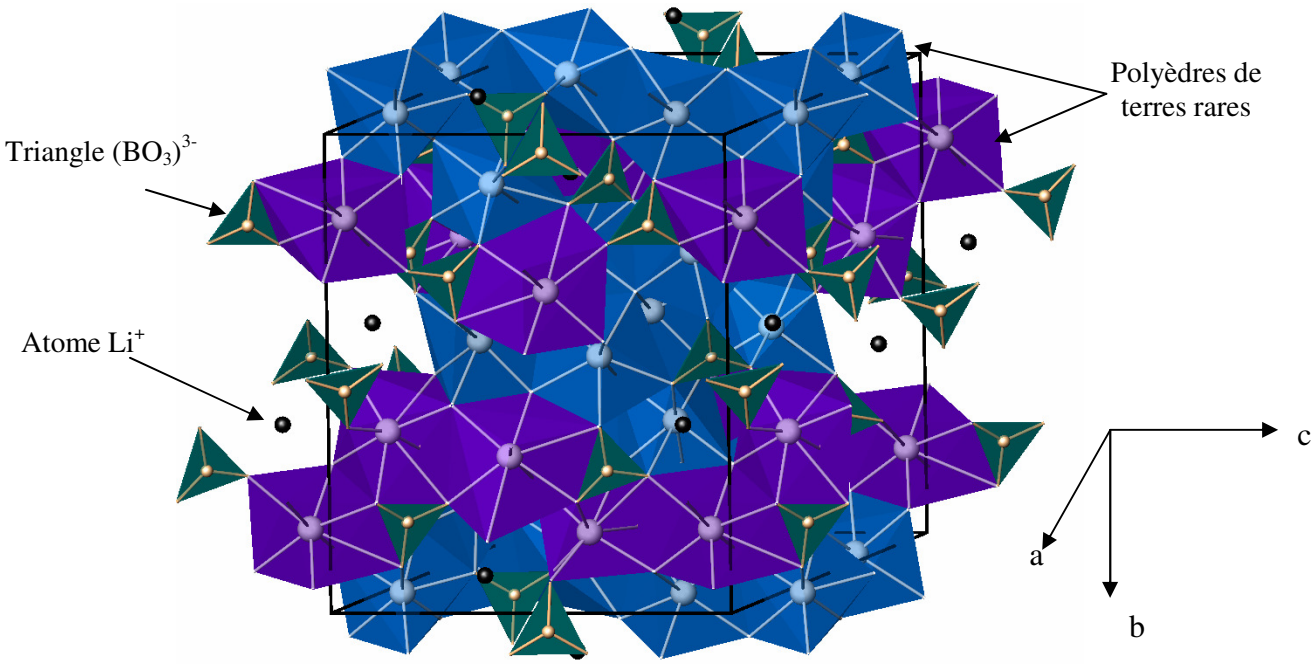


Figure 6: **Structure du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ montrant le réseau 3D formé par les polyèdres de terre rare. En noir, est représenté l'alcalin Li^+, en vert les groupements borates triangulaires, en bleu les polyèdres de terre rare de coordinence 7 et en violet les polyèdres de terre rare de coordinence 8**

Cet oxyborate possède **six positions générales de la terre rare avec deux coordinences possibles** : quatre sites sont en coordinence sept (octaèdre monocapé) et deux en coordinence huit (cubes distordus). Ces polyèdres s'enchaînent suivant des arrêtes ou des sommets communs pour former un réseau tridimensionnel. Les différentes positions cristallographiques des terres rares accroissent la possibilité d'obtenir une largeur spectrale intéressante pour des applications d'accordabilité ou de génération de pulses ultra courts.

Propriétés optiques

La spectroscopie de l'ytterbium a été regardée à température ambiante dans l'infrarouge sur la phase à l'yttrium par Jubera *et al* [28]. Elle révèle un spectre d'émission complexe dont l'éclatement total est de 1080 cm^{-1}. D'autre part, ce composé présente une émission de transfert de charge des ions ytterbium pour une excitation dans l'ultraviolet.

Comportements thermiques

Il n'existe que très peu de données relatives aux propriétés thermiques de ce composé. La seule information donnée par la littérature est la **nature non congruente de la fusion** de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$. En effet, il se décompose selon une transformation péritectique vers 1080 °C [10].

5. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$

La structure de cet oxyborate a été déterminée par Gravereau *et al*. en 2002 [29,30] (fig.7). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-62m, Z=1, dans une maille de type hexagonale. Les paramètres de maille sont a = 8,903 Å et c = 8,7131 Å et la masse volumique est 5,10 $g.cm^{-3}$. À la différence des deux phases précédentes, les groupements $(BO_3)^{3-}$ forment des plans parallèles au plan (ab). Deux environnements sont possibles pour la terre rare, soit en coordinence 8, soit en coordinence 9.

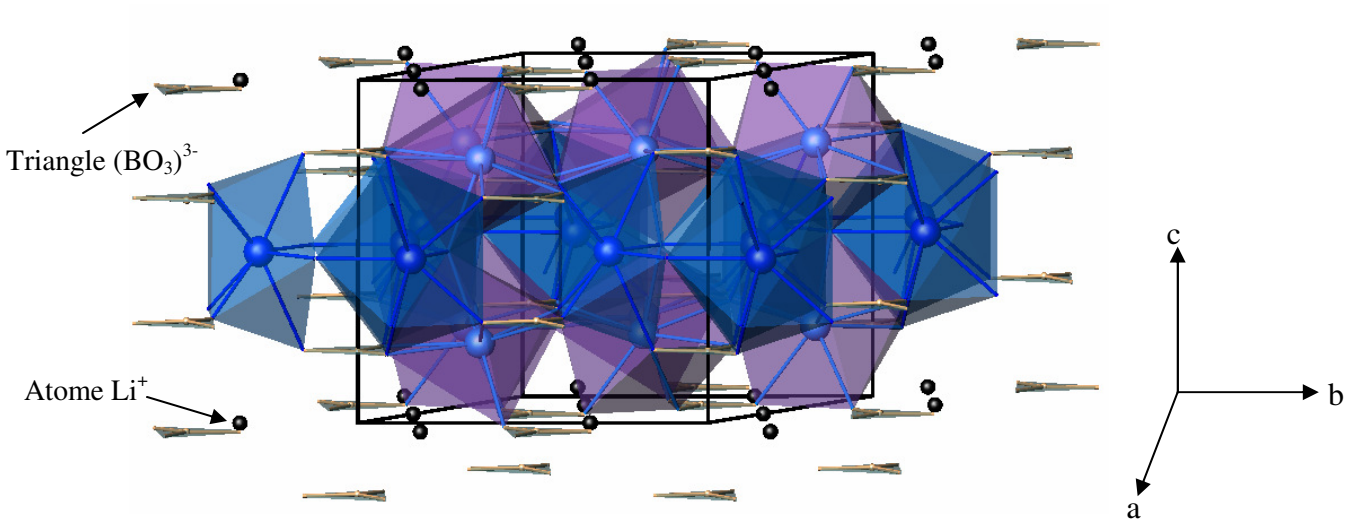


Figure 7: Structure de $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$. En noir, est représenté l'alcalin Na^+, en vert les groupements borates triangulaires et en bleu et violet les polyèdres de terre rare de coordinence 8 (bleu) et 9 (violet)

Propriétés optiques

Ce composé, de part son groupe d'espace, est **non centrosymétrique** et est donc potentiellement doubleur de fréquence [31]. D'après des simulations théoriques, ce matériau possèderait des propriétés optiques non-linéaires importantes avec des coefficients de génération de seconde harmonique (SHG) trois à cinq fois supérieurs à ceux du KH_2PO_4 (KDP) qui est un des matériaux de référence [32]. L'étude de l'optique linéaire de ce composé (matrice non dopée) a déjà été réalisée par le biais des mesures d'indice de réfraction et a donné des valeurs autour de 1,79 dans le visible. Le couplage du doublage de fréquence avec un effet laser permettrait de compacter davantage les systèmes laser. L'étude spectroscopique de ce composé dopé néodyme a déjà été publiée [33]. La luminescence de l'europium trivalent a aussi fait l'objet d'une étude ayant pour objectif une meilleure compréhension de la localisation des ions dopants dans cette matrice [34].

Comportements thermiques

Malgré la quantité plus importante de publications sur ce composé par rapport à $LiGd_6O_5(BO_3)_3$, il n'existe que peu d'informations sur son comportement thermique. Seule la nature **non congruente de sa fusion** est mentionnée [35].

III. Synthèse des poudres

Afin d'étudier les effets de la concentration sur les propriétés spectroscopiques (intensité,…), les composés sont synthétisés par réaction à l'état solide à différentes concentrations d'ytterbium.

Toutes les synthèses des poudres ont été réalisées par réaction à l'état solide avec préparation préalable de la solution solide d'oxydes de terre rare. Le protocole consiste à dissoudre les oxydes en proportions stœchiométriques (Gd_2O_3, Y_2O_3, Yb_2O_3, La_2O_3, pureté minimale 99,998%) dans de l'acide nitrique puis, après séchage au bain de sable, à calciner le solide au Mecker. Le résidu solide est alors traité thermiquement sous air à 450 °C pendant 5 h pour permettre le dégagement des vapeurs nitrées puis à 900 °C pendant 15 h pour obtenir l'oxyde de terres rares $(Ln_{1-x}Yb_x)_2O_3$ (Ln = Gd, Y). Le passage par voie liquide assure une bonne homogénéisation de l'ion dopant dans la matrice.

1. Synthèse des borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln : Gd, Y)

Les synthèses par réaction solide ont été réalisées pour les composés $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé ytterbium, de 0,25 % à 30 % de substitution molaire et $Li_6Gd_{0,5}Y_{0,5}(BO_3)_3$ dopé ytterbium à 0,25 % et à 20 % de substitution molaire selon la réaction :

$$3Li_2CO_3 + 3H_3BO_3 + \frac{1}{2}(Ln_{1-x}Yb_x)_2O_3 \rightarrow Li_6Ln_{1-x}Yb_x(BO_3)_3 + 3CO_2 \uparrow + \frac{9}{2}H_2O \uparrow$$

avec Ln = Gd, Y.

La solution solide d'oxyde préalablement préparée est ensuite mélangée à l'acide orthoborique H_3BO_3 et au carbonate de lithium Li_2CO_3 en quantité stœchiométrique et traitée à 450 °C pendant 5 h puis à 750 °C pendant 15 h pour former les composés $Li_6Ln_{1-x}Yb_x(BO_3)_3$.

La pureté des échantillons est analysée par diffraction des rayons X (diffractomètre de type Bragg-Brentano, anticathode Cu Kα) (fig.8). Les paramètres de maille ont été affinés au moyen du programme Fullprof [36].

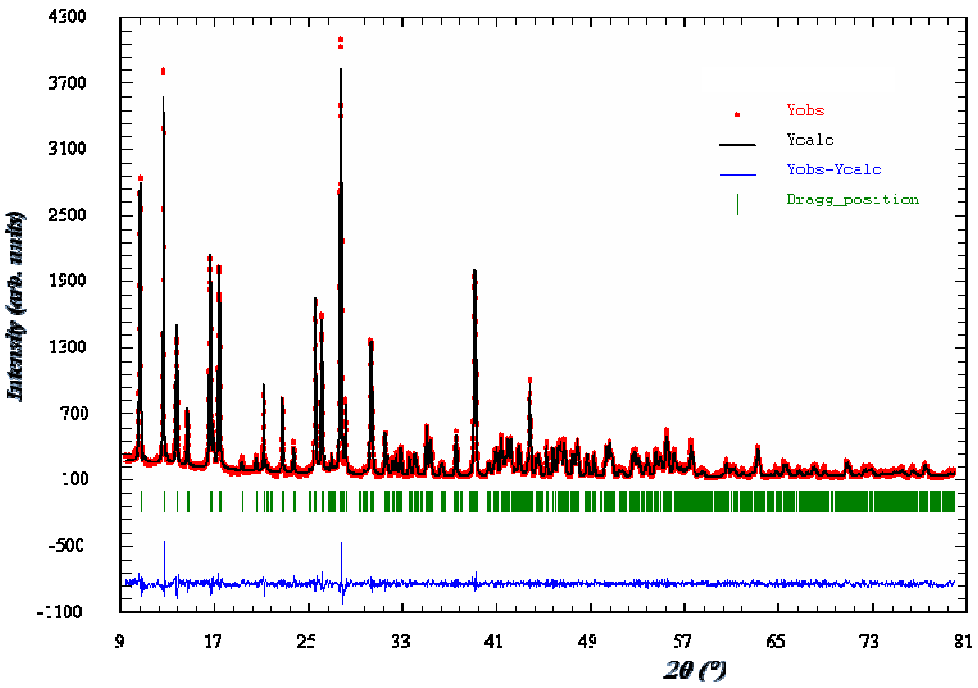


Figure 8 : Diffractogramme de la poudre $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé Yb 1% à température ambiante

Les résultats obtenus pour la phase au gadolinium sont détaillés dans le tableau 2. Une diminution du volume de maille a été observée après substitution du gadolinium par l'ytterbium. Cette diminution est due au plus faible rayon ionique de l'ytterbium par rapport à celui du gadolinium.

Tableau 2 : Paramètres de maille des poudres $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopés Yb obtenues par réaction solide

Dopage (%mol Yb)	masse molaire ($g.mol^{-1}$)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	volume maille (A^3)
0	375,32	7,230(1)	16,516(1)	6,689(1)	105,39(1)	770,08
1	375,48	7,230(1)	16,515(1)	6,695(1)	105,41(1)	770,63
2	375,64	7,228(1)	16,514(1)	6,694(1)	105,40(1)	770,41
5	376,11	7,224(1)	16,500(1)	6,687(1)	105,36(1)	768,53
10	376,90	7,221(1)	16,499(2)	6,683(1)	105,37(1)	767,77
15	377,69	7,218(1)	16,495(1)	6,681(1)	105,39(1)	766,87
20	378,48	7,216(1)	16,494(1)	6,679(1)	105,39(1)	766,38
25	379,27	7,208(1)	16,476(1)	6,670(1)	105,33(1)	763,95
30	380,06	7,205(1)	16,473(1)	6,666(1)	105,31(1)	763,17
100	391,11	7,143(1)	16,369(2)	6,600(1)	105,28(1)	744,54

Le volume de la maille est présenté figure 9 en fonction du taux de substitution molaire en ytterbium.

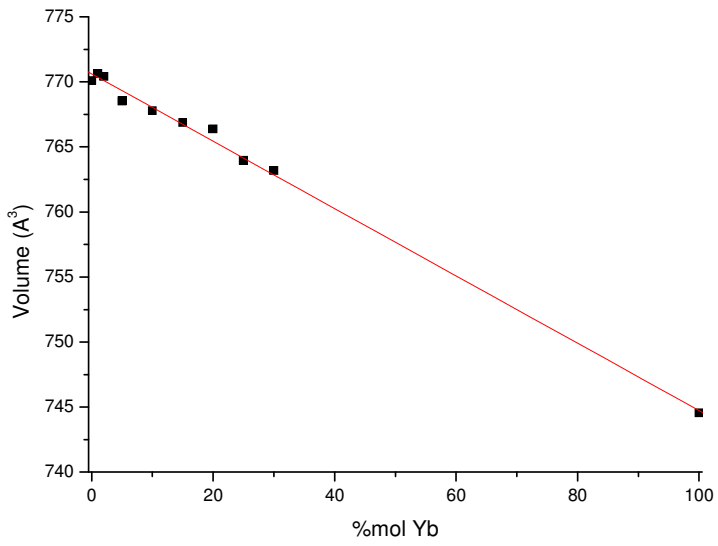


Figure 9 : Volume de la maille du composé $Li_6Gd(BO_3)_3$ en fonction du taux de substitution du gadolinium par l'ytterbium

On observe une variation linéaire du volume de maille avec la concentration en ytterbium. L'évolution des paramètres de maille a, b, c suit une loi linéaire type loi de Végard. Connaissant a, b ou c, il est alors possible de remonter à la concentration en ion ytterbium de la phase au gadolinium dopée ytterbium.

2. Synthèse du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$

La synthèse du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium a été réalisée pour des concentrations de 0,25 %, 1 %, 5 % et 10 % molaires à partir des solutions solides d'oxyde de gadolinium et d'ytterbium selon la réaction :

$$\frac{1}{2}Li_2CO_3 + 3H_3BO_3 + 3(Gd_{1-x}Yb_x)_2O_3 \rightarrow Li(Gd_{1-x}Yb_x)_6O_5(BO_3)_3 + \frac{1}{2}CO_2 \uparrow + \frac{9}{2}H_2O \uparrow$$

La solution solide d'oxydes de terres rares est ensuite mélangée à l'acide orthoborique H_3BO_3 et au carbonate de lithium Li_2CO_3 en quantité stœchiométrique et traitée à 450 °C pendant 5 h puis à 900 °C pendant 15 h pour former le composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$.

La pureté des échantillons est analysée par diffraction des rayons X comme précédemment. Selon les cas, de faibles quantités de $GdBO_3$ ont été identifiées. De nouveaux traitements thermiques ont alors été appliqués jusqu'à disparition de cette phase secondaire repérée sur les diffractogrammes. La figure 10 présente l'affinement obtenu pour le composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé Yb 0,25 % mol.

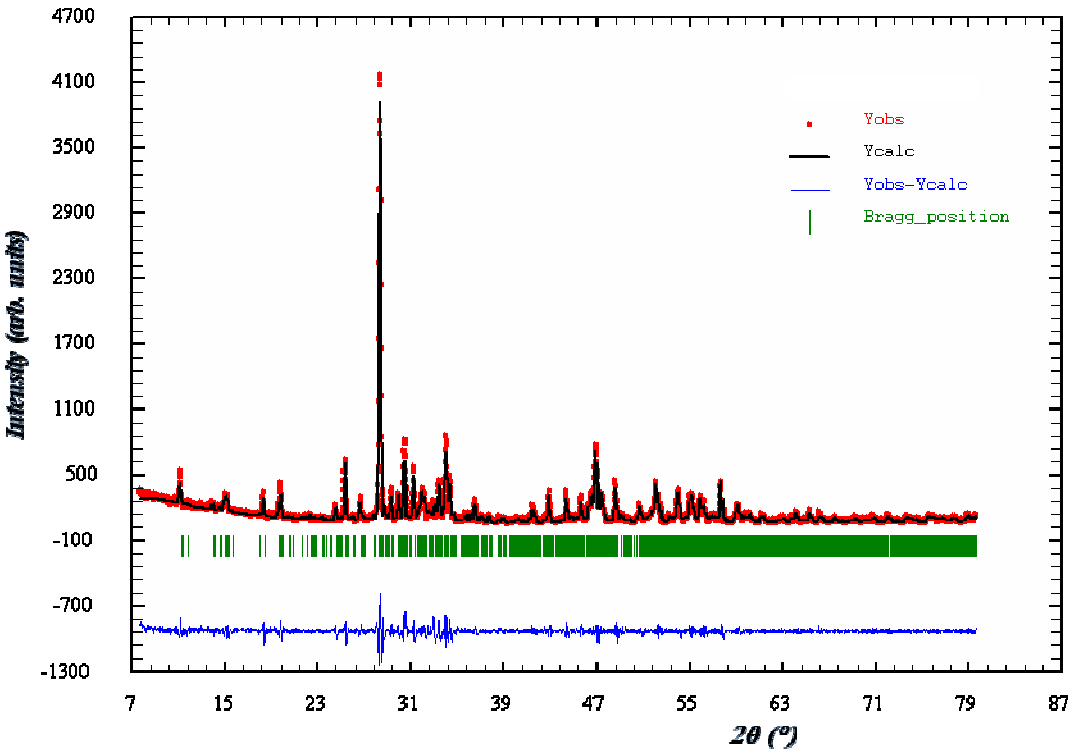


Figure 10 : Diffractogramme de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé Yb 0,25 % à température ambiante

3. Synthèse du composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$

La synthèse du composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé par l'ytterbium est réalisée pour des concentrations variant de 0,25 % à 30 % de substitution molaire à partir des solutions solides d'oxyde de lanthane et d'ytterbium, d'acide orthoborique et de carbonate de sodium en quantité stœchiométrique. L'ensemble est traité à 750 °C pendant 5 h puis à 1050 °C pendant 48 h pour former le composé suivant la réaction suivante :

$$\frac{3}{2}Na_2CO_3 + 8H_3BO_3 + \frac{9}{2}(La_{1-x}Yb_x)_2O_3 \rightarrow Na_3(La_{1-x}Yb_x)_9O_3(BO_3)_8 + \frac{3}{2}CO_2 \uparrow + 12.H_2O \uparrow$$

La figure 11 présente le diffractogramme obtenu pour le composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé Yb 1 %. Par cette voie de synthèse, des phases parasites sont obtenues en plus du composé en concentration importante : le composé $LaBO_3$ et des dérivés carbonatés et hydratés de La_2O_3 ont été identifiés.

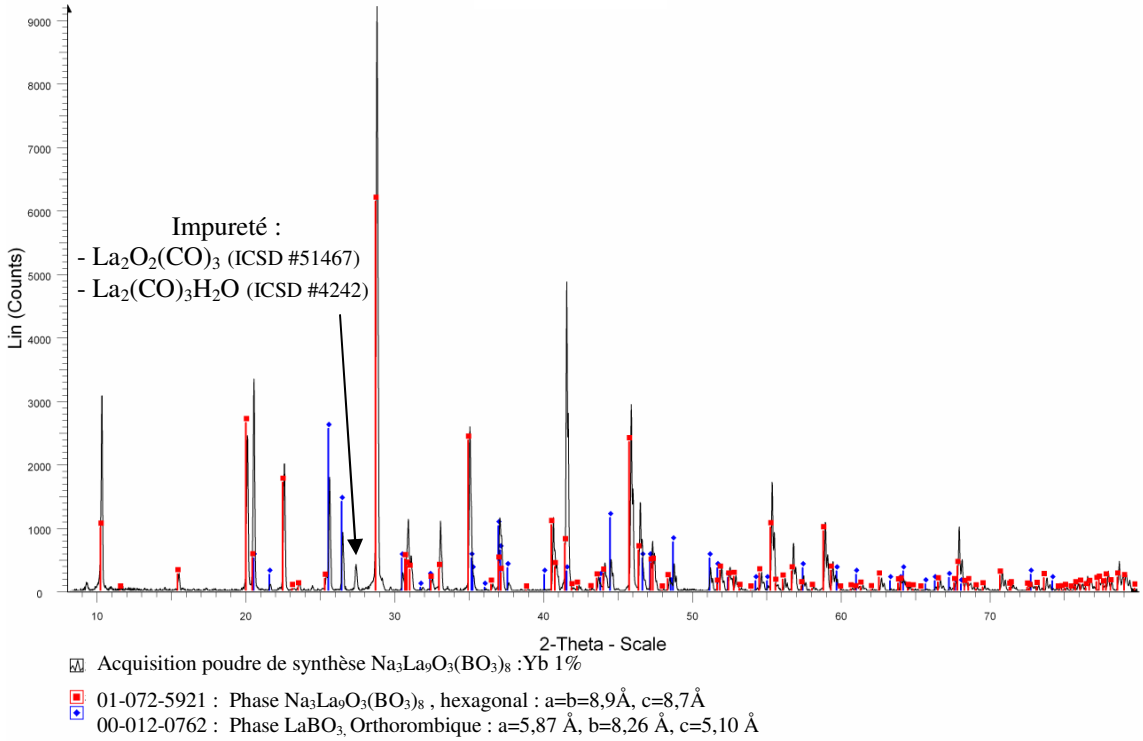


Figure 11 : Diffractogramme de la poudre $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé Yb 1 % à température ambiante et indexation des phases $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ et $LaBO_3$.

L'oxyde de lanthane est très sensible à l'atmosphère. La présence des formes carbonatées de l'oxyde de lanthane ($La_2O_2(CO)_3$ ou $La_2(CO)_3H_2O$) est visible autour de $2\theta = 25°$ malgré les prétraitements thermiques effectués sur l'oxyde La_2O_3. Au vu de ces résultats, il semble très difficile d'obtenir un composé pulvérulent pur.

Ainsi **des poudres de $Li_6Ln(BO_3)_3$ où Ln = Gd ou $Gd_{0,5}Y_{0,5}$ et $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopés à différents taux d'ytterbium ont été obtenues**. Ces poudres seront utilisées lors de l'étude spectroscopique. Par contre, la faible pureté des poudres obtenues par voie solide du composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium ne permettra pas de faire une étude spectroscopique sur sa luminescence, les phases secondaires pouvant elles aussi contenir des ions ytterbium et présenter une luminescence. Il faudra alors envisager d'autres voies de synthèse qui pourrait faciliter la précipitation de la phase désirée. Les voies sol-gel pourraient par exemple être mises en œuvre. Dans le cas présent, nous avons préféré laisser de côté la synthèse des composés pulvérulents et nous concentrer sur la croissance cristalline des composés.

IV. Rappels sur les mécanismes fondamentaux de la croissance cristalline

Pour les applications optiques tels que les milieux amplificateurs lasers tout solide, il est nécessaire d'utiliser des matériaux massifs (monocristaux, verres, céramiques transparentes, …) de grande qualité optique de façon à ce que les pertes par diffusion soient minimisées. Dans notre cas, l'étude des propriétés laser se fera sur monocristaux. Pour sélectionner la méthode de croissance adéquate d'un matériau, il faut connaître la nature congruente ou non congruente de sa fusion. La connaissance du diagramme de phase du composé donne des informations utiles pour la croissance. En effet, le diagramme de phase en température permet d'évaluer directement la faisabilité de mise en œuvre des techniques classiques de croissance pour l'élaboration d'un composé. Dans la pratique, la probabilité de trouver un diagramme de phase fiable dans la littérature décroît très rapidement avec le nombre de constituants des composés. Dans notre cas, étude d'un diagramme à 4 éléments chimiques, peu de données sont référencées.

Par exemple, le diagramme binaire Li_2O-B_2O_3 (fig.12) donne des informations pour la croissance des composés $Li_2B_4O_7$ et LiB_3O_5 qui trouvent leur application dans les matériaux pour l'optique.

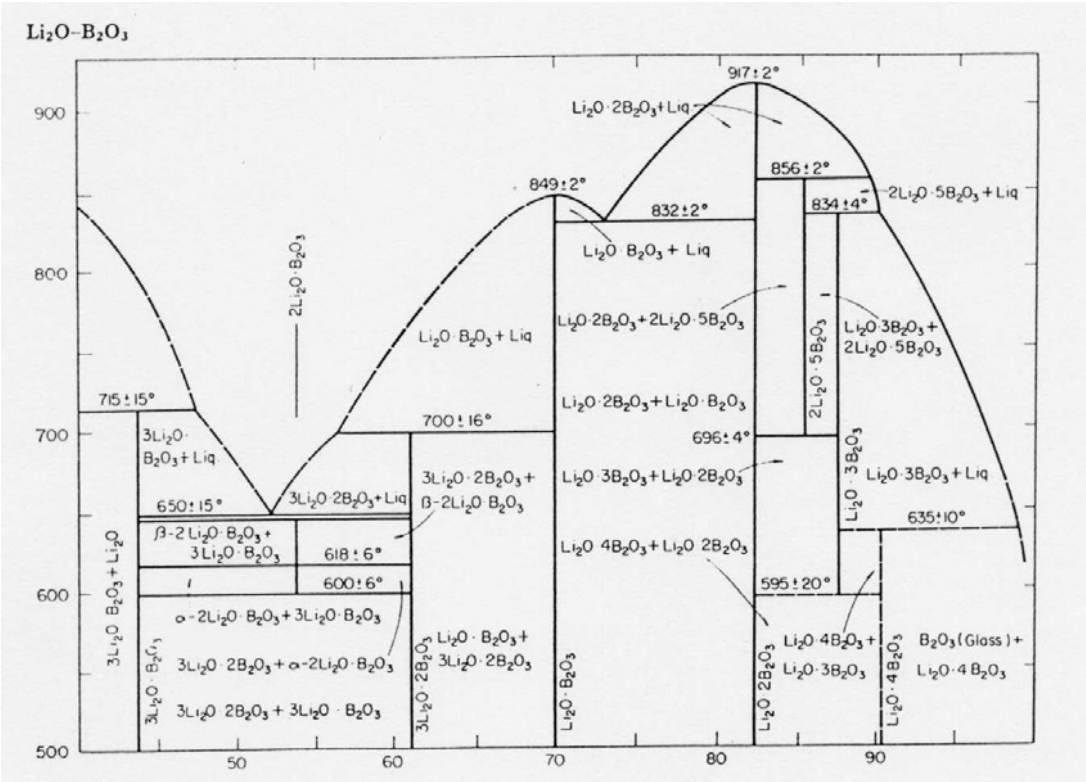


Figure 12 : Diagramme des phases du système quasi-binaire Li_2O-B_2O_3 permettant d'évaluer la faisabilité de mise en œuvre des techniques de croissance pour des composés définis [37].

Le composé $Li_2B_4O_7$ a un point de fusion congruente à 917 °C. La croissance est alors réalisée à partir de l'état fondu dont les méthodes les plus connues sont celles de Bridgman et de Czochralski. La méthode Czochralski, que nous utiliserons, a aussi été utilisée pour les cristaux lasers tels que CaF_2 [38], YAG [39] ou BOYS [40]. Quant à LiB_3O_5, il se décompose selon une transformation péritectique à 834 °C. Ce composé nécessite une méthode de croissance à partir d'un solvant (méthode du flux) car il ne peut pas être obtenu directement à partir de sa phase liquide. La méthode du flux est aussi utilisée pour les cristaux doubleurs de fréquence KDP, mais aussi pour les cristaux laser tels que KGW [41,42] et YAB [43].

Les matériaux à fusion congruente, c'est-à-dire dans le cadre de notre étude les borates de type $Li_6Ln(BO_3)_3$, seront tirés par la technique conventionnelle dite de Czochralski ou bien celle de Kyropoulos. La croissance des matériaux à fusion non congruente, tels que les oxyborates, se fera en solution à haute température.

Fondamentalement, la croissance cristalline comporte deux étapes. La première étape est la formation d'agrégats solides microscopiques, aussi appelé nuclei, qui permet d'amorcer la croissance (deuxième étape). Dans le cas d'un composé à fusion congruente, cette nucléation intervient à partir de l'état fondu, alors que dans le cas d'une fusion non congruente, celle-ci a lieu en solution.

1. Nucléation dans un bain fondu

Dés que la température d'une phase liquide est inférieure à sa température de fusion, un nucléus peut se former. Celui-ci est instable : il peut grossir ou se dissoudre pour contribuer à la croissance des autres nucléi. Afin d'étudier la stabilité du nucléus formé, il est nécessaire d'étudier la variation d'enthalpie libre du système liée à la formation du nucléus. Deux cas se présentent alors : la nucléation homogène dans un milieu continu, ou la nucléation hétérogène favorisée par des impuretés, défauts.

a. Nucléation homogène

Dans le cas d'une nucléation homogène, la variation d'enthalpie libre du système liée à la formation du nucléus supposé sphérique et de rayon *r* peut se mettre alors sous la forme :

Équation 2 :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi.r^3\Delta G_v + 4\pi.r^2\gamma_{LS}$$

ΔG_v est la variation d'enthalpie libre par unité de volume. Pour une température inférieure à la température de fusion, ΔG_v est toujours négative et correspond à un terme moteur pour le processus de solidification. γ_{LS} est la tension de surface spécifique de l'interface solide-liquide et est, par définition,

toujours positive. Il s'agit d'un terme frein pour la germination. Il y a compétition entre les termes de volume ΔG_v et de surface γ_{LS}. La figure 13 présente l'évolution de ΔG en fonction du rayon de la particule pour une nucléation homogène.

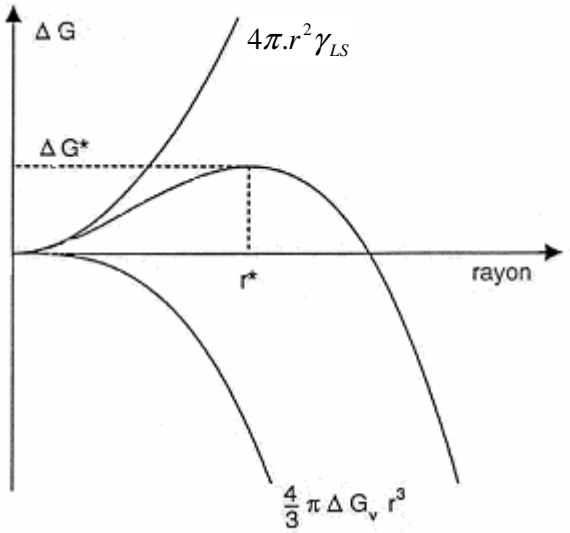


Figure 13 : Evolution de ΔG en fonction du rayon de la particule pour une nucléation homogène

Le nucléus est stable lorsque d(ΔG)/dr = 0. On peut ainsi déduire un rayon critique de nucléation r* au dessus duquel le nucléus, composé d'un nombre n* minimal d'unités structurales (atomes ou molécules) composant le nucléus, devient stable :

Équation 3 $$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V}$$

Le rayon critique comprend typiquement de cent à mille unités structurales n* [44].

Il est à noter qu'on peut relier ΔG_v à la différence (T_F – T), qui correspond à la surfusion, et à ΔH_v la chaleur latente de solidification. En effet, on montre que l'équilibre thermodynamique entre les phases solide et liquide est atteint lorsque $T=T_f$ et on a alors :

Équation 4 $$\Delta G_v = \Delta H_v - T_F \Delta S_v = 0$$

Ainsi pour une température $T < T_F$, il vient :

Équation 5 $$\Delta G_v = \Delta H_v - T\,\Delta S_v = (T_F - T)\,\Delta S_v = \frac{(T_F - T)}{T_F}\,\Delta H_v$$

où la variation d'entropie volumique ΔS_v est négative dans le cas d'une transformation d'une phase liquide vers une phase solide plus ordonnée. Cette expression a été obtenue en considérant ΔH_v et ΔS_v constantes dans l'intervalle (T_F-T). La surfusion apparaît donc ici dans un rôle moteur de la transformation liquide-solide.

b. Nucléation hétérogène

Dans le cas de la nucléation hétérogène, des impuretés ou les parois du creuset peuvent être des points de départ de nucléation. En effet, ils abaissent l'énergie libre de surface occasionnée par le contact du nucleus avec son support ou son substrat. La variation d'enthalpie libre de formation du nucléus est alors :

Équation 6 $$\Delta G_{hét} = \frac{4}{3}\pi.r^3 \Delta G_V .f_1(\theta) + 4\pi.r^2 \gamma_{LS} .f_2(\theta) + \pi.r^2 \sin^2 \theta.(\gamma_{S-Sub} - \gamma_{L-Sub})$$

γ est la tension de surface et θ est l'angle de mouillage du liquide sur le substrat. Les fonctions $f_1(\theta)$ et $f_2(\theta)$ sont respectivement définies par :

Équation 7 $f_1(\theta) = ¼ (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta)$ et $f_2(\theta) = ½ (1 - \cos\theta)$.

Les paramètres γ et θ sont définis suivant la figure 14.

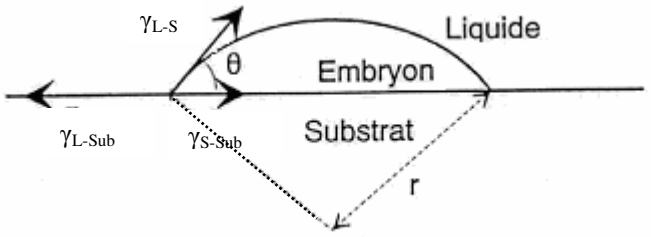


Figure 14 : Angle de mouillage θ et représentation des diverses tensions d'interface γ pour une configuration de germination hétérogène d'un embryon solide déposé sur un substrat solide dans un liquide

L'équation 7 peut être simplifiée suivant la relation de Young pour l'angle de contact :

Équation 8 $\gamma_{S-Sub} + \gamma_{LS} \cos\theta = \gamma_{L-Sub}$

L'expression de ΔG_{het} devient alors :

Équation 9 $$\Delta G_{hét} = \left(\frac{4}{3}\pi.r^3 \Delta G_V . + 4\pi.r^2 \gamma_{LS}\right).f_1(\theta)$$

Des résultats qualitativement similaires à la nucléation homogène peuvent alors être obtenus.

Le rayon critique, donné par la relation $d(\Delta G_{het})/dr = 0$, est toujours $r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V}$, mais il est important de noter que le nombre critique d'atomes d'un germe stable est maintenant réduit d'un facteur $f_1(\theta)$ par rapport au cas homogène : $n_{het}^* = n^* f_1(\theta)$

Ce facteur peut prendre des valeurs très faibles si le solide mouille bien le substrat. En revanche, pour le cas d'un solide non mouillant (θ =180 °), on retrouve $f_1(\theta) = 1$ et la configuration de la germination homogène puisque le substrat ne joue aucun rôle dans l'apparition d'un embryon solide.

Il sera privilégié, si c'est possible, d'utiliser des creusets peu mouillants afin d'éviter les nucléations parasites sur les parois du creuset. C'est le cas par exemple des creusets en graphite pour les borates. Ceux-là ne seront utilisés que pour les borates de type LLnB car l'atmosphère pourra être contrôlée dans l'enceinte de four Czochralski.

2. Nucléation dans une solution

Le principe de la nucléation en solution repose sur la notion de limite de solubilité d'une espèce dans une autre. Elle est représentée par les courbes ou les nappes liquidus des diagrammes de phases.

a. Notion de solubilité

Lorsque la température est fixée, le potentiel chimique du composé A à l'état solide prend une valeur fixe $\mu°_{A(solide)}$ (P, T) qui dépend uniquement de son état physique (amorphe ou cristallisé).

Lorsqu'une solution est diluée, le potentiel chimique d'un composé A dissous dans un solvant S s'exprime sous la forme :

Équation 10

$$\mu\left(A_{dissous}\right) = \mu^0\left(A\right)_L + RT\ln\left(\frac{C_A}{C°}\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, C_A est la concentration de l'espèce A dans la solution, C° est une concentration de référence et le paramètre $\mu^0(A)_L$ est appelé « potentiel chimique standard de l'espèce A en solution dans le solvant S ».

Lorsqu'on dissout des quantités croissantes de A dans S, son potentiel chimique croît jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondant à l'équilibre de solubilité.

L'équation chimique décrivant l'équilibre de solubilité d'un composé A dissous dans un solvant S à une température T_{sat} et une pression constante P^0 s'écrit :

Équation 11

$$A_{(solide)} \xleftrightarrow[solvant]{P^0, T_{sat}} A_{(dissous)}$$

La condition d'équilibre à T_{sat} et P constant, $\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$, s'exprime par le fait que le potentiel chimique de A est le même, qu'il soit dissous ou sous forme solide :

Équation 12

$$\mu°\left(A_{solide}\right) = \mu^0\left(A\right)_L + RT\ln\left(\frac{c_{Asat}}{c°}\right)$$

On a alors :

$$\Delta H_{sol} = T_{sat}\Delta S_v$$

où ΔH_{sol} représente l'enthalpie de dissolution du soluté dans le solvant et ΔS_v la variation d'entropie due à la dissolution. Celle-ci, dans les milieux liquides est généralement positive (transformation vers un état plus désordonné).

On définit ainsi la solubilité C_{Asat} qui correspond à la concentration maximale de A dans S. La solubilité est une fonction croissante de la température quand l'enthalpie de dissolution ΔH_{sol} du soluté est positive (réaction endothermique). Ainsi, si on augmente la température, la solubilité du composé A dans le solvant S augmentera.

Les considérations précédentes ont été réalisées à température fixée. Réciproquement à une concentration c_A donnée, il existe une température T_{sat} où $c_A=c_{Asat}$. Pour $T>T_{sat}$, le composé A est complètement dissous dans le solvant S. En dessous de cette température, c'est le domaine de sursaturation où le composé A peut précipiter.

b. Nucléation

De manière analogue à la nucléation à partir d'un bain fondu, on peut déterminer le rayon critique *r** de nucléation d'un nucleus dans une solution sursaturée à haute température. Dans ce cas, la variation d'enthalpie de volume relative à la formation du nucleus s'exprime en fonction de la sursaturation relative du soluté dans le solvant :

Équation 13

$$\Delta G_v = \frac{RT\sigma_{SS}}{V_M}$$

où V_M est le volume molaire de la solution et σ_{SS} est la sursaturation relative déduite de la relation de Van't Hoff :

Équation 14

$$\sigma_{SS} = \frac{\Delta C}{C_{eq.}} = \frac{\Delta H_{sol}\Delta T}{RT^2}$$

où ΔH_{sol} est l'enthalpie de dissolution du soluté dans le solvant, $\Delta T = (T_{sat}-T)$ l'écart de température entre la température de saturation (liquidus) et la température de travail T (avec $T < T_{sat}$)

Le rayon critique r* d'un germe stable vaut alors :

Équation 15

$$r^* = \frac{2\gamma_{LS}V_M}{RT\sigma_{SS}}$$

Plus la sursaturation σ_{SS} est élevée, plus le rayon critique pour obtenir un nucleus stable est petit, plus les nucléi se forment facilement et plus leur nombre augmente.

Dans notre cas, pour éviter des nucléations parasites, nous veillerons à ajuster des rampes faibles de décroissance de température de manière à rester dans un domaine de sursaturation raisonnable.

3. Mécanisme microscopique de la cristallisation

Après la formation d'un nucleus stable, la croissance peut commencer. Plusieurs modèles dont ceux de Kossel, Stranski et Volmer [45,46] permettent de décrire schématiquement le processus de cristallisation à l'échelle microscopique dans le cas des cristaux cubiques. Le cristal de Kossel est une approximation permettant d'expliquer les anisotropies de croissance des cristaux. Les modèles cités considèrent que la croissance se fait sur une surface et non plus sur une sphère. La surface peut être alors parfaitement plane ou rugueuse, c'est-à-dire présentant une structure en forme de gradins.

Il existe trois sortes de sites d'intégration des unités de croissance sur un plan compact. Ces sites sont caractérisés par le nombre de liaisons que l'unité établit avec la surface du cristal. Dans les sites A (surface), l'unité de croissance établit une liaison avec la surface. Dans les sites B (marche), l'unité de croissance établit deux liaisons (avec la surface en croissance et la marche). Finalement dans les sites C (nœud), elle se lie à trois surfaces différentes (fig.15).

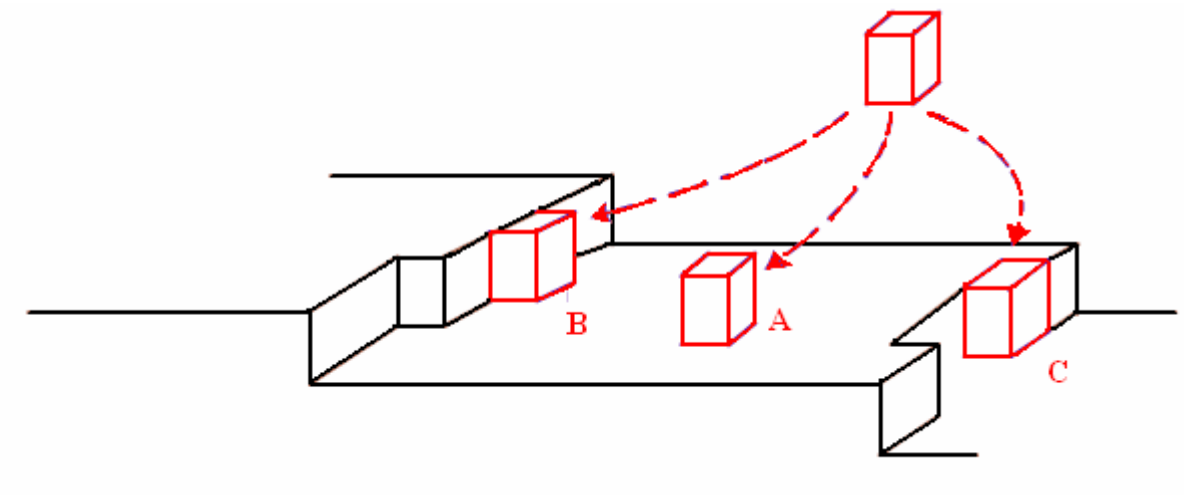


Figure 15 : Sites d'intégration des unités : A – surface, B – marche et C – nœuds [45]

D'un point de vue énergétique, les sites A, B et C ont différentes énergies de liaison. Plus l'unité de croissance établit de liaisons avec la couche en croissance et plus son énergie sera minimale. En conclusion, les sites C sont plus favorables que les sites B qui le sont à leur tour vis-à-vis des sites A.

Le mécanisme d'intégration d'une unité structurale de croissance à l'interface solide-liquide se décompose en deux étapes [47]:

- une étape de diffusion vers la surface (transport de matière)
- une étape d'intégration à la surface du cristal : soit par adsorption et intégration sur un site A, soit par adsorption, diffusion sur la surface et finalement incorporation dans un site B ou C.

Il est à noter que la vitesse de croissance sera ajustée de façon à laisser le temps aux unités de croissance de trouver un minimum d'énergie libre local. En effet, si celle-ci est trop rapide, plusieurs nuclei peuvent croître en compétition conduisant à un solide maclé voire polycristallin.

Dans la réalité, l'interface solide-liquide est plus ou moins rugueuse. La transition liquide-solide se fait sur une zone dont l'épaisseur est typiquement de quelques unités structurales. En effet, une interface présente souvent des défauts de structure (terrasses, marches, décrochements, trous ou unités adsorbées) (fig.16). Ces rugosités locales jouent en fait un grand rôle dans le processus de solidification car elles se comportent comme des sites d'incorporation préférentiels.

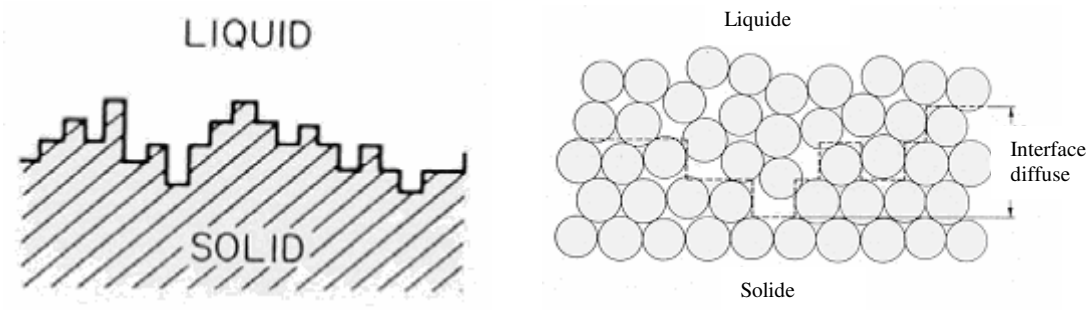


Figure 16 : a) Interface liquide solide rugueuse ; b) zone diffuse de la transition liquide-solide

L'avancée du front de solidification se réalise alors par superposition de surfaces d'unités de croissance, couche par couche. Les faces rugueuses, ayant beaucoup plus de sites préférentiels d'attache que les faces planes, auront tendance à croître plus vite que ces dernières. Par la suite et au fur et à mesure de la croissance, les plans de croissance rapides auront tendance à disparaître au profit des plans de croissance lents (fig.17). Ceux-ci sont généralement caractérisés par de relativement bas indices (hkl) car la vitesse de croissance peut être considérée en première approximation comme inversement proportionnelle à la distance interréticulaire d'une famille de plans (hkl) donnés.

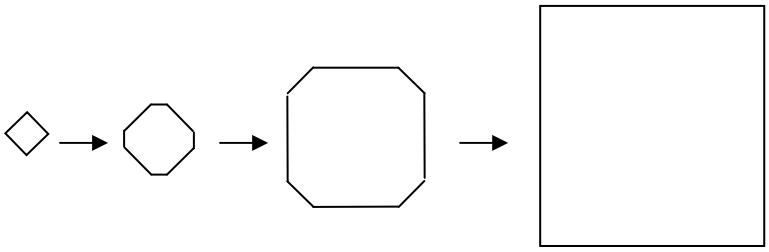


Figure 17 : Représentation schématique de l'évolution de la croissance des faces cristallographiques d'un cristal

Au niveau macroscopique, les cristaux que nous avons obtenus (page 57, fig.29. b), en particulier par la méthode du flux, présentent de nombreuses facettes ainsi que des marches de croissance dans certains cas.

4. Bilan thermodynamique et cinétique du système

Le phénomène de cristallisation exothermique produit de la chaleur au niveau de l'interface liquide-solide. De plus, la croissance cristalline se déroule généralement en présence de gradients de température. Par conséquent, les propriétés de transport de chaleur et de masse nécessitent d'être étudiées afin de procéder à une croissance contrôlée des monocristaux. Il est à noter que ces propriétés sont interdépendantes.

La variation temporelle d'enthalpie H dans un volume est égale à la somme des énergie échangées Q(flux) sur les surfaces et des énergies produites Q(P) dans le volume. Ainsi, la conservation de l'énergie s'écrit :

Équation 16

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \rho.C_P.V\frac{\partial T}{\partial t} = \sum_S Q(Flux) + \sum_V Q(P)$$

C_p est la capacité calorifique ($J.K^{-1}$) à pression constante, ρ la masse volumique ($kg.m^{-3}$) et V le volume.

a. Production d'énergie : chaleur latente de cristallisation

La cristallisation est un phénomène exothermique caractérisée par sa chaleur latente ΔH_v.

En négligeant les phénomènes de conduction à l'interface et au contact du creuset, la conservation de l'énergie à l'interface liquide-solide s'écrit [25] :

Équation 17

$$\kappa_{sol}(gradT)_{sol} - \kappa_{liq}(gradT)_{liq} = \rho\Delta H_v v$$

où $\kappa_{liq/sol}$ sont les conductivités thermiques de la phase liquide/solide, ρ la masse volumique du solide, ΔH_v la chaleur latente et ν la vitesse de croissance (en $m.s^{-1}.kg^{-1}$). Nous voyons ici que pour un gradient thermique donné, la valeur de la vitesse de tirage devra être adaptée en fonction des propriétés du matériau de façon à bien évacuer l'excédent de chaleur due à la cristallisation.

b. Transport d'énergie et de matière

Il existe trois modes de transport de la chaleur : le rayonnement, la conduction et la convection, ce dernier mode faisant intervenir le transport de matière. En parallèle, il existe deux modes de transport de la matière : la diffusion solutale et la convection.

Le rayonnement

Tout corps communique à son environnement de l'énergie par rayonnement thermique. C'est un transfert radiatif de chaleur. Ce mode de transport est non négligeable pour des températures supérieures à 500°C.

Un corps noir (coefficient d'émissivité ε=1) absorbe parfaitement toutes les radiations. Le rayonnement émis par un corps noir est donné par la loi de Stefan-Boltzmann : $\varphi = \varepsilon.\sigma.S.T^4$

où S est la surface du corps rayonnant (en m²), σ (=5,68.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}) la constante de Stefan-Boltzmann et T la température (en K).

En réalité, les composés étudiés peuvent être considérés comme des corps gris, c'est-à-dire que leur absorption n'est pas parfaite. Dans ce cas, on considère l'émission du corps noir avec un coefficient d'émissivité ε compris entre 0 et 1.

La conduction de chaleur

Le transport conductif représente l'effet global du transport d'énergie par les porteurs élémentaires. Dans le cas des solides, ces porteurs sont les phonons (quanta de vibration du réseau) et les électrons libres. Ces derniers ne sont pas considérés car les matériaux étudiés sont des isolants électriques. Pour les liquides, les porteurs (molécules, atomes, ions) sont caractérisés par des énergies de translation, de vibration et de rotation. La conduction n'implique aucun transport macroscopique de matière.

Le transfert de chaleur par conduction est régi par l'équation de Fourier : $\varphi = -\kappa(T).\overrightarrow{grad(T)}$

On définit par la suite la diffusivité thermique $D = \dfrac{\kappa}{\rho.C_P}$ qui tend à diminuer la différence de température entre deux éléments d'un fluide soumis à un gradient thermique.

Comme les borates ont une faible conductivité thermique et une faible diffusivité thermique, les paramètres de la croissance tels que les gradients thermiques devront être choisis de façon à réaliser une bonne cristallisation des monocristaux. Dans le cas des borates, ces gradients sont plutôt élevés.

Diffusion solutale

Par analogie avec la conduction de chaleur, la loi de Fick exprime la diffusion solutale d'une espèce dans un solvant proportionnellement au gradient de sa fraction molaire : $\vec{J} = -D\overrightarrow{grad(n)}$

D (en $m^2.s^{-1}$) est la constante de diffusion de l'espèce dans le liquide et n le nombre de particules diffusantes par m^3. D peut être exprimée selon la relation de Stokes-Einstein : $D = \frac{k_B.T}{6\pi\eta r}$

où k_B (=$1,38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$) est la constante de Boltzmann, r le rayon de la particule diffusante (en m) et η la viscosité (en Pa.s). Nous voyons ici que plus le fluide est visqueux, plus la constante de diffusion est faible. Ainsi, le phénomène de diffusion solutale est supposé faible pour les matériaux étudiés.

La convection

La convection implique un transport macroscopique de matière qui résulte en un transport de chaleur. Ainsi la convection n'a lieu que dans les liquides et les gaz. On distingue deux types de convection : la convection naturelle lorsque les mouvements sont induits par des différences de température et des différences de concentration solutale et la convection forcée si le fluide est mis en mouvement de rotation.

L'action de l'utilisateur via la convection forcée s'additionne aux phénomènes de convection naturelle (cas du bain fondu) et de diffusion solutale (cas de la croissance en flux) en vue de réaliser un cristal dans des délais raisonnables (de quelques jours à quelques semaines). La rotation du germe dans le bain fondu ou de la solution devra être adaptée de façon à faciliter l'apport de matière nécessaire pour la cristallisation.

V. Les techniques de croissance cristalline

1. Croissance à partir du bain fondu

1.1. La technique Czochralski

a. Principe

Cette méthode consiste à faire croître un cristal à partir de sa phase liquide sur un germe orienté placé dans un gradient thermique. Elle est adaptée pour des matériaux à point de fusion congruente. La cristallisation selon une direction privilégiée est réalisée lors de la translation et de la rotation du germe mis en contact avec le bain liquide contenu dans le creuset.

L'isotherme de la température de fusion (T_f) du matériau définit alors une interface solide-liquide (germe-bain en fusion). En dessous de cette interface, la température est supérieure à la T_f. A l'inverse au dessus du bain liquide, la température est inférieure à T_f. La figure n°18 présente les profils thermiques schématiques typiques d'un four Czochralski. Ainsi la mise en contact du germe avec la surface est effectuée au point froid du liquide, c'est-à-dire au centre de la surface du bain en fusion.

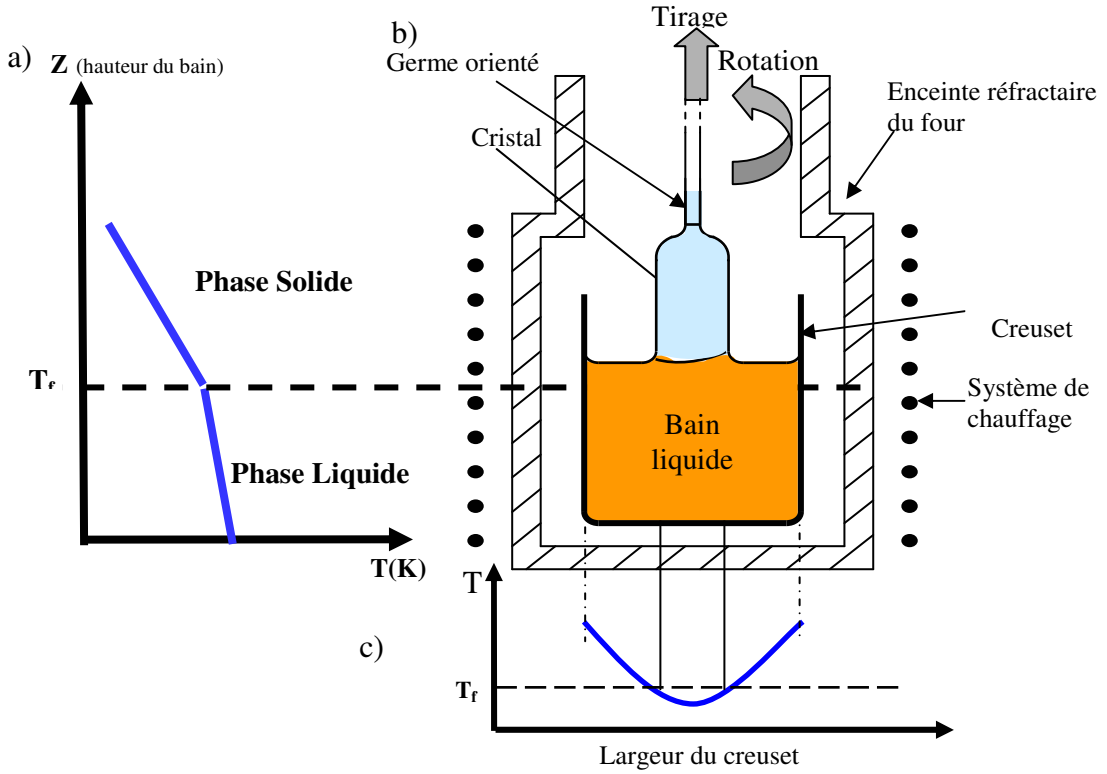


Figure 18 : Profils thermiques caractéristiques dans un four Czochralski : a) Profil thermique longitudinal; b) Schéma d'un four Czochralski; c) Profil thermique transversal

b. Paramètres de la croissance

Les paramètres prépondérants du contrôle d'une croissance Czochralski sont la vitesse de rotation, la vitesse de tirage, la pente de la rampe de refroidissement et les gradients thermiques.

o La vitesse de rotation (6 à 7 $tr.min^{-1}$) facilite l'apport de matière nécessaire pour la cristallisation ainsi que le transfert de la chaleur vers une zone froide afin d'évacuer l'excédent de chaleur latente due à la cristallisation.

o La vitesse de tirage est reliée à la vitesse de croissance. Plus celle-ci sera rapide, plus la croissance le sera. Toutefois, celle-ci doit être lente afin d'évacuer correctement l'excédent de chaleur latente d'après l'équation de Stefan, mais aussi de laisser le temps aux unités de croissance de s'intégrer dans la matrice. Des vitesses de tirage de 0,3 à 0,5 $mm.h^{-1}$ ont été choisies dans le cas des croissances des borates.

o La pente de la rampe de refroidissement permet de contrôler la géométrie du cristal. Dans le cas des borates des pentes de 0,3 $°C.h^{-1}$ à 1 $°C.h^{-1}$ ont été choisies. Un contrôle de la prise de masse et un suivi visuel permettent la régulation du diamètre en temps réel.

o Les gradients thermiques sont liés aux transferts de chaleur dans le bain liquide, dans le cristal et dans l'atmosphère environnante. Dans le cas des borates, les gradients thermiques au dessus et dans le bain liquide doivent être suffisamment élevés afin de favoriser l'évacuation de la chaleur. De plus, la taille de la zone de cristallisation est liée à la surfusion et aux gradients thermiques. Dans le cas des matériaux étudiés qui ont une forte surfusion, la zone de cristallisation est importante. Des gradients thermiques élevés permettent de la réduire. Les gradients longitudinaux établis au-dessus et dans le bain liquide sont de l'ordre de 20 $°C.cm^{-1}$. Un gradient thermique transversal du même ordre de grandeur (10 $°C.cm^{-1}$) est appliqué pour contrôler le diamètre du cristal.

c. Les différentes étapes d'une croissance par la méthode Czochralski.

La méthode Czochralski nécessite l'utilisation d'un germe monocristallin permettant d'amorcer la croissance. Dans le cas où il n'existe pas de germe du composé à croître, une croissance sur fil de platine est réalisée. La nucléation hétérogène de germe puis la croissance de ceux-ci sont alors effectuées sur le fil de platine. Par la suite, les nuclei obtenus sur le fil de platine servent de germes de croissance.

Après la mise en contact du germe avec le bain liquide au point froid, quatre étapes sont distinguées lors de la formation d'un cristal, tel qu'il est décrit dans la figure n°19.

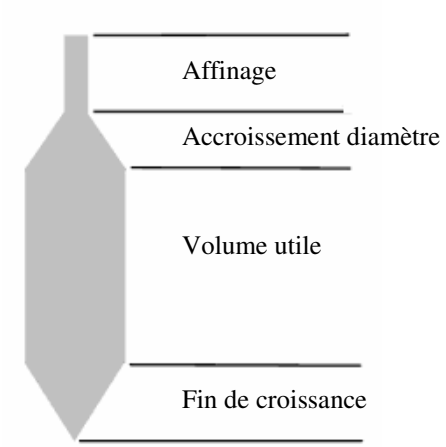


Figure 19 : Schéma de la géométrie d'un cristal tiré par la méthode Czochralski

– Affinage : La croissance s'effectue de manière constante avant d'élargir le diamètre, de façon à éliminer les centres de nucléations parasites apparus lors de la mise en contact du germe avec le bain et aussi de façon à supprimer les dislocations à la surface du germe. Si la croissance est réalisée sans germe, l'affinage est alors primordial pour éliminer le maximum de nuclei à l'interface et de ne conserver que le plus gros grain afin d'éviter les croissances parasites.

– Accroissement du diamètre : Le diamètre du cristal est augmenté progressivement en contrôlant les paramètres tels que la vitesse de refroidissement et de tirage de façon à obtenir un volume utile suffisant.

– Volume utile : Les paramètres comme la vitesse de tirage, de rotation et de refroidissement sont régulés par le contrôle de la prise de poids de façon à obtenir un diamètre constant avec une forme de révolution plus ou moins cylindrique (due à la rotation). Ce volume, comme l'indique son nom, détermine le volume utile à partir duquel il sera possible de sélectionner des zones de bonne qualité pour de futures applications (ex : barreau laser).

– Fin de croissance: Le diamètre du cristal est diminué progressivement par une augmentation lente de la température. Cette diminution permet un décrochement plus aisé du cristal avec un minimum de tension de surface. Ainsi la création et la propagation des dislocations dans le cristal sont minimisées lors de l'extraction.

Une fois le cristal séparé du bain, il est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante de façon homogène afin d'éviter clivages et fractures.

1.2. La méthode Kyropoulos

Une autre méthode de croissance à partir d'un bain fondu est la méthode Kyropoulos. Cette méthode s'apparente à la méthode Czochralski sur le principe (croissance du cristal à partir de sa phase liquide sur un germe orienté placé dans un gradient thermique). Toutefois, la cristallisation est réalisée sans translation, ni rotation du germe mis en contact avec le bain liquide, mais par un simple abaissement de la température. La croissance se réalise donc dans le liquide et l'interface solide-liquide est moins sensible à l'évaporation des éléments légers. Du fait qu'il n'y ait pas de rotation du germe, il n'y a pas de convection forcée et par conséquent l'apport de matière se fait par convection naturelle. L'apport de matière est donc plus lent que pour la méthode Czochralski dans le cas des borates considérés comme visqueux.

L'amorce de la croissance est réalisée par la méthode Czochralski avec utilisation de la rotation et de la translation du germe. Une fois la partie d'affinage terminée, la rotation et la translation du germe est arrêtée. Ainsi, les seuls paramètres de croissance mis en jeu sont la rampe de la pente de refroidissement et les gradients thermiques.

La géométrie et par conséquent le volume utile du cristal sont déterminés par la forme de l'isotherme correspondant à la T_f dans le creuset tout au long du refroidissement qui est représentée figure 20.

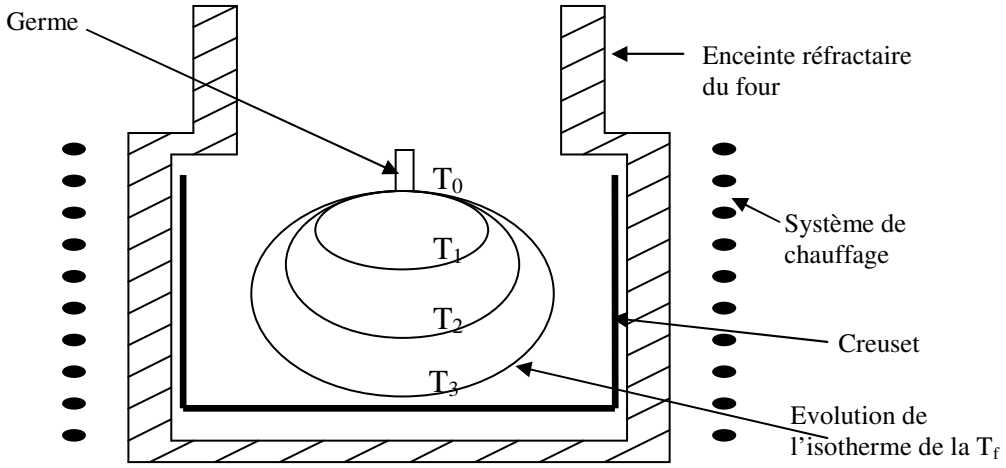


Figure 20 : Evolution schématique de la géométrie du cristal obtenu par la méthode Kyropoulos à différentes températures de régulation (T_0, T_1, T_2, T_3)

2. La technique du flux

a. Principe

Comme expliqué au paragraphe III page 28, les techniques de croissance à partir du bain fondu ne peuvent pas être utilisées pour les composés à fusion non congruente, il est alors nécessaire d'utiliser d'autres techniques telles que celle de la croissance en solution à haute température. Celle-ci repose sur la notion de solubilité d'un soluté dans un solvant. Afin de contrôler la nucléation, il est nécessaire de rester dans le domaine où le rayon r du nucleus est inférieur au rayon critique r*. En effet, si r>r*, il peut y avoir alors cristallisation spontanée donc non contrôlable du soluté. La zone où $T<T_{sat}$ et r<r* est une zone métastable appelée région d'Ostwald-Miers (fig. 21). En travaillant dans cette zone, il est possible de contrôler la nucléation en maîtrisant une sursaturation donnée afin d'obtenir par la suite des monocristaux. On distingue alors trois chemins thermodynamiques possibles afin de procéder à la cristallisation du soluté (visualisés sur la figure n°21). Considérons une solution initialement au point X.

- <u>Chemin n°1 : refroidissement lent en température</u>. (X→Y→S) Lors de l'abaissement contrôlé de la température (de l'ordre de 1-0,5 $°C.h^{-1}$), il y a nucléation en Y avec apparition des premiers cristaux de A. La solution s'enrichit en solvant S. L'évolution de la fraction molaire du soluté en fonction de la diminution de la température revient à effectuer la cristallisation suivant le chemin thermodynamique décrit par la courbe liquidus.
- <u>Chemin n°2 : évaporation du solvant.</u> (X→ Z) Cette technique ne peut être utilisée qu'avec des solvants volatils. La solution s'enrichit en composé défini A, déplaçant ainsi l'équilibre thermodynamique de la solution dans la région métastable de croissance. Il y a nucléation en Z et croissance à température constante.
- <u>Chemin n°3 : gradient de température.</u> (X→Y) Cette technique concerne les composés dont la densité est plus faible que celle du solvant. L'existence d'un gradient de température et de concentration induit une convection naturelle des particules des zones chaudes aux zones froides : le fond du creuset, plus chaud, est plus concentré en composé A et tend à monter dans le haut du creuset froid par convection et diffusion solutale. La concentration devenant sursaturée, l'apparition d'un nucleus et sa croissance sont favorisées.

Pour les composés étudiés, le refroidissement lent en température (chemin n°1) a été utilisé car cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre techniquement en terme de contrôle et de régulation de la température.

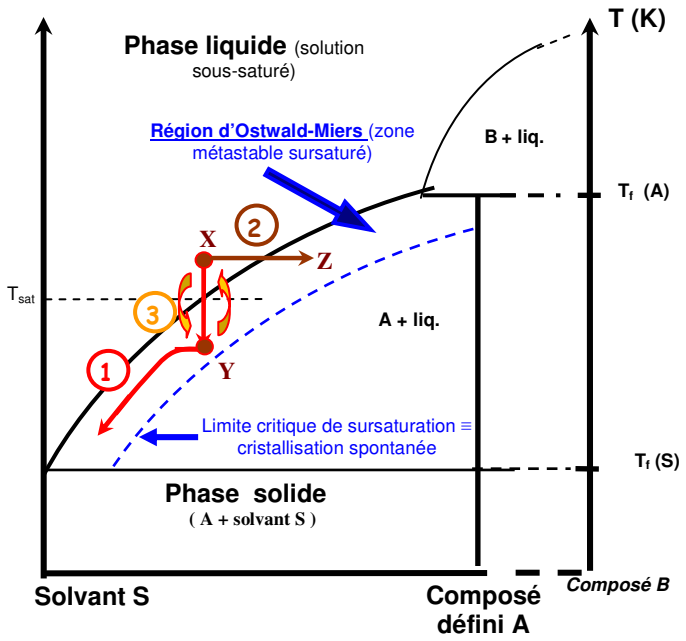


Figure 21 : Principe de croissance par flux : le diagramme de phase (S, B) est représenté où S est le solvant et A le composé défini à faire croître. Les différents chemins thermodynamiques possibles pour la cristallisation y sont schématiquement représentés.

b. Amorçage de la croissance

La croissance en solution à haute température peut être réalisée avec ou sans germe dans une zone où la nucléation est favorisée, c'est-à-dire au niveau de la zone froide localisée au voisinage du centre de la surface de la solution. Dans le cas où il n'existe pas de germe de croissance, l'utilisation d'un fil de platine permet de faciliter la germination et la croissance d'un nucleus sur celui-ci (nucléation hétérogène), de réguler la croissance par contrôle visuel puis de le récupérer aisément par extraction hors du liquide.

Dans le cas où des germes du composé à croître existent, il est possible de réaliser une croissance sur germe en rotation. Deux méthodes sont à distinguer : Top-Seeded Solution Growth (TSSG) et Submerged-Seeded Solution Growth (SSSG). La différence entre ces deux méthodes réside dans le fait que lors de la TSSG, le germe est situé à l'interface solide-liquide et le cristal est tiré depuis la surface du liquide, contrairement à la SSSG où le germe est complètement immergé dans le flux où le cristal peut croître.

c. Le choix du solvant

Le choix d'un bon solvant est primordial pour les croissances en flux. Celui-ci doit avoir les propriétés suivantes quant à la solubilisation du soluté [48]:

• Seule phase solide stable susceptible de cristalliser.

• Changement appréciable de solubilité avec la température. Cette notion est reliée à la pente de la courbe liquidus en fonction de la température afin de permettre le contrôle de la croissance. En effet, si la pente est trop faible, le moindre changement en température favorisera la polynucléation et il sera difficile d'obtenir qu'un seul monocristal. A l'inverse, une pente importante de la solubilité avec la température n'est pas adéquate non plus car il faut une forte variation de température pour obtenir la nucléation puis la croissance.

• Faible température de saturation (<1100°C pour les fours résistifs classiques) pour éviter une volatilisation trop importante du solvant.

• …

Deux types de solvant /flux sont généralement utilisés [48] :

- les flux répertoriés (PbO, halogénures, borates, molybdates, tungstates, vanadates), ceux-ci sont choisis en fonction des diagrammes de phases s'ils sont connus ou en fonction des différents essais relatés dans la littérature sur des composés similaires.
- les auto-flux constitués de composés comportant les mêmes éléments que le soluté.

3. Défauts dans les cristaux

Les différentes méthodes de croissance qui ont été relatées précédemment (Czochralski, Kyroupoulos et flux) présentent en général l'inconvénient majeur de produire des cristaux contenants des défauts comme des inclusions ou des clivages.

a. Inclusions

Les inclusions que l'on peut observer dans les cristaux peuvent être dues à la présence d'impuretés présentes au sein du liquide. Dans le cas de la croissance en solution, il peut s'agir également du flux qui s'est incorporé dans le cristal. Ces impuretés peuvent provenir du manque de pureté des réactifs mais aussi de la réactivité entre le bain fondu et le creuset. Elles peuvent aussi correspondre à un changement de composition locale du bain, au niveau de la couche diffusante à l'interface, due par exemple à l'évaporation des éléments les plus volatils. En effet, au cours de la croissance, la concentration en impuretés et / ou de flux au proche voisinage de l'interface solide-liquide est beaucoup plus élevée que dans le reste du liquide. Cette différence provient des différents coefficients de ségrégation des impuretés entre la phase solide et la phase liquide du matériau à faire croître. Généralement, ils sont considérés inférieurs à 1 pour des impuretés étrangères aux systèmes

étudiés. Il en résulte une baisse significative de la température d'équilibre du liquidus dans le diagramme Composé-Impuretés (fig.22). Cette baisse significative peut entraîner une cristallisation spontanée et non contrôlée du mélange au voisinage de l'interface en cas de fluctuation thermique ou d'une vitesse de croissance trop rapide. On parle alors de surfusion constitutionnelle.

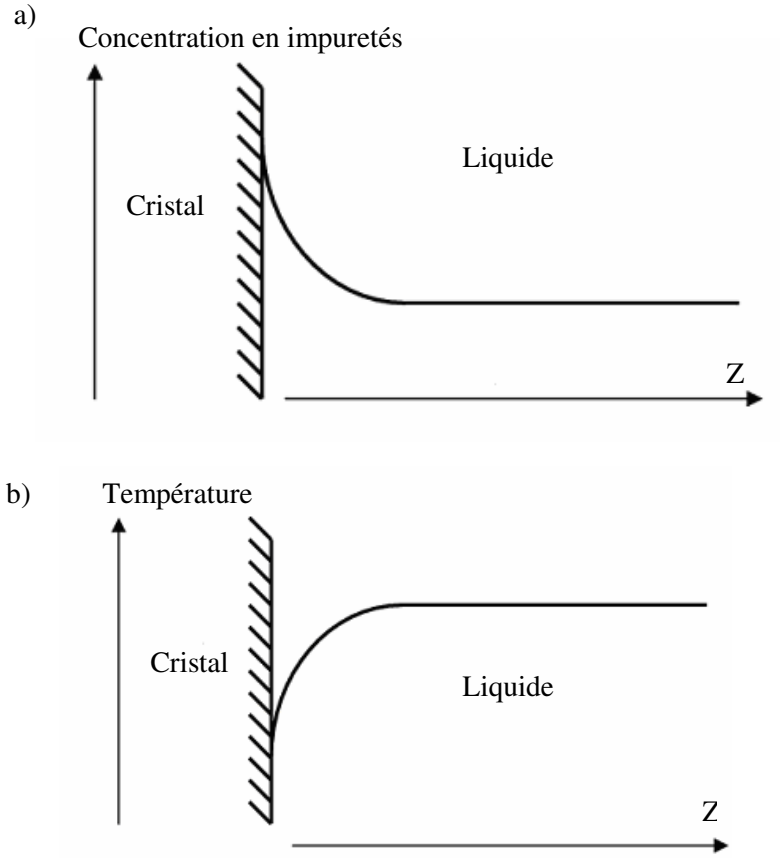


Figure 22: a) Évolution de la concentration en impuretés au voisinage de l'interface cristal-liquide

b) Évolution de la température au voisinage de l'interface cristal-liquide

Différentes études [25,49,50] ont montré que pour ne pas avoir de surfusion constitutionnelle, il faut que le rapport gradient thermique sur vitesse de tirage soit supérieur à une valeur définie par les caractéristiques du composé.

Les inclusions peuvent provoquer l'apparition de voiles nuisibles à la qualité optique des cristaux voire des contraintes internes pouvant entraîner leur clivage lors de leur refroidissement. Dans le cas des cristaux laser, la qualité des cristaux influe directement sur l'efficacité laser (cf chapitre III). Ainsi, pour les croissances en solution, un auto-flux a été choisi. Les matériaux étudiés étant composés de bore, d'ions alcalins et d'ions terres rares, le flux contiendra donc ces éléments-là.

b. Les clivages dus aux contraintes internes

La méthode Czochralski intervient dans des gradients importants (plusieurs dizaines de $°C.cm^{-1}$) et plus particulièrement pour les bains visqueux. Ces forts gradients thermiques entraînent de fortes contraintes lors de la croissance. Après l'arrêt du processus de croissance, le cristal est placé dans une zone où il peut subir de fortes contraintes lors du refroidissement, dues à l'anisotropie de ses coefficients de dilatation. Par conséquent, il est nécessaire de diminuer au mieux le gradient thermique dans la zone de refroidissement afin de minimiser les contraintes lors du retour à la température ambiante. Toutefois, cette condition n'est pas toujours réalisée. Une solution alternative est de recuire le cristal dans un four à mouffle où la température est homogène. Pour des matériaux tels que les borates, un recuit de 24 h à (Tf -100 °C) est généralement effectué afin de s'affranchir de ce problème.

VI. Protocoles de croissance

1. Croissance de $Li_6Ln(BO_3)_3$

a. Synthèse bibliographique

Le borate $Li_6Ln(BO_3)_3$ est un composé à fusion congruente. La croissance de ce matériau a déjà été étudiée au laboratoire pour des applications dans le domaine des scintillateurs avec un dopage au cérium [24,51] et pour des applications laser avec un dopage à l'ytterbium. Ces croissances ont été réalisées par la méthode Czochalski dans des creusets en platine ou en carbone graphitique. Par conséquent, nous bénéficions d'un savoir-faire pour la croissance de ce cristal. Le cristal LYB : Yb a été obtenu avec les paramètres moyens suivants : vitesse de tirage 0,3 $mm.h^{-1}$, vitesse de rotation 6-7 $tr.min^{-1}$ et vitesse de refroidissement 0,3-0,5 $°C.h^{-1}$.

Ce matériau a aussi été étudié par d'autres laboratoires. A chaque fois, la croissance de ce matériau a été réalisée par la méthode Czochralski dans des creusets en platine sous air. Différentes orientations du germe sont rapportées : une orientation quelconque [54], une direction de croissance fixée telle la direction [010] [52,53], [122] [51] ou encore [4-32] [54],... L'orientation la plus utilisée est la direction [010]. La gamme des vitesses de tirage utilisée est comprise entre 0,3 et 1 $mm.h^{-1}$ et la vitesse de rotation autour de 10 $tr.min^{-1}$. Par contre, aucune information concernant les vitesses de refroidissement n'est donnée.

b. Présentation des compositions réalisées

Pour cette matrice, différentes compositions ont été étudiées. L'ion activateur, l'ytterbium, est introduit avec un taux fixe de 25 % molaire dans le bain de départ, l'extinction de luminescence ayant été observée pour des taux de dopage supérieurs à 30 % [18]. Les ions du réseau hôte (gadolinium et yttrium) ont été introduits en différentes proportions suivant la formule chimique $Li_6(Gd_{1-x}Y_x)_{0,75}Yb_{0,25}(BO_3)_3$ où x = 1 ; x = ¼ ; x = ½ et x = ¾. De plus, pour les besoins spécifiques à cette étude, trois compositions supplémentaires ont été élaborées : des cristaux purs de $Li_6Y(BO_3)_3$ et $Li_6Gd(BO_3)_3$, ainsi que le cristal $Li_6Y(BO_3)_3$: Eu 25 %.

c. Protocole de croissance

Un protocole général a été utilisé pour toutes les compositions. Toutefois, des ajustements de paramètres ont été appliqués pour chaque composition afin de regarder leur influence sur la qualité des cristaux obtenus.

La première étape consiste en la synthèse du composé. Des charges de 100 g et 200 g ont été préparées. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) de pureté 99,999 %, l'acide orthoborique (H_3BO_3) de pureté 99,8 % et les oxydes de terre rare (Y_2O_3, Gd_2O_3 et Yb_2O_3) de pureté minimale 99,99 %, sont mélangés en quantités stœchiométriques puis traités à 450 °C pendant 12 h et à 750 °C pendant 15 h. La pureté du produit est contrôlée par diffraction des rayons X. De manière générale, des traces d'oxydes de terre rare restent présentes après traitement de ces charges, la réaction n'ayant pas été totale. Les charges sont ensuite placées dans des creusets à l'intérieur d'un four résistif. Deux types de creuset sont utilisés : un creuset platine cylindrique (diamètre : 5 cm ; charge 100 g) ou un creuset graphite parabolique (diamètre bas : 3 cm ; diamètre haut : 6 cm ; charge 200 g). La nature de ce dernier impose de travailler sous atmosphère d'argon. L'orientation du germe a été choisie d'après les travaux réalisés au laboratoire sur la composition $Li_6Gd(BO_3)_3$: Ce [24] et $Li_6Y(BO_3)_3$: Yb [23]. Celle-ci correspond à l'axe cristallographique c, axe le long duquel est observé l'enchaînement des chaînes de polyèdres LnO_8. La charge est ensuite portée à fusion. Du fait de la forte viscosité de notre matériau à l'état fondu, l'air environnant la poudre peut être piégé dans le creuset lors de la fusion et former des bulles d'air au sein du liquide. Une homogénéisation du bain est donc nécessaire avant d'amorcer le processus de croissance. Celle-ci est réalisée en augmentant la température de la phase liquide ce qui diminue la viscosité du bain et favorise l'évacuation des bulles par les mouvements de convection naturelle. Les cristaux sont ensuite obtenus selon la méthode Czochralski ou Kyropoulos suivant les matériaux. La méthode a été choisie de manière arbitraire. De manière générale, la vitesse de rotation est de 6-7 $tr.min^{-1}$ pour toutes les croissances et elle reste constante pendant tout le processus de croissance. Les paramètres tels que la vitesse de tirage et de refroidissement sont adaptés lors de la croissance pour contrôler la croissance et le diamètre du cristal. Un recuit est réalisé après croissance pour diminuer les contraintes internes du matériau.

Le tableau (page 54) regroupe les différents protocoles de croissance.

Cristal LGB pur

La croissance a été effectuée dans un creuset en carbone graphitique sous atmosphère inerte d'argon. N'ayant pas initialement de germe pur de ce composé, un premier tirage, par la méthode de Czochralski, a été réalisé sur une tige en platine. Un solide polycristallin présentant de gros grains monocristallins a été obtenu. À partir de celui-ci nous avons pu extraire un germe qui a permis de réaliser une deuxième croissance cristalline Czochralski. Les caractéristiques de cette deuxième croissance sont une vitesse de refroidissement de 0,3 $°C.h^{-1}$ jusqu'à la fin du tirage puis de 6 $°C.h^{-1}$ jusqu'à 750 °C. Le cristal est recuit à cette température pendant 24 h puis il est refroidi avec une rampe de 12 $°C.h^{-1}$ jusqu'à 450 °C et finalement avec une rampe de 6 $°C.h^{-1}$ jusqu'à la température ambiante. La vitesse de tirage est de 0,3 $mm.h^{-1}$.

Le cristal obtenu (fig.23) mesure 5,5 cm de long et a un diamètre variant entre 3 et 3,3 cm. Il ne présente aucune fracture, ni inclusion. Des facettes naturelles sont visibles. Elles ont été identifiées par DRX comme étant selon le plan (010). Un recuit a été réalisé dans un four à mouffle pour évacuer des contraintes internes résiduelles.

a) b)

Figure 23 : Photographies a) du solide polycristallin d'où a été extrait un germe et b) du cristal LGB pur.

Cristal LYB pur

Une charge de 50 g a été utilisée pour cette croissance sous air. Un germe LYB pur orienté dans une direction quelconque a été utilisé pour amorcer la croissance selon la méthode Czochralski. La vitesse de refroidissement utilisée lors de la croissance est de 0,3-0,4 °C.h^{-1}. Le retour à la température ambiante est effectué avec une rampe de 40 °C.h^{-1} à la fin de la croissance pour amener le cristal à température ambiante. La vitesse de tirage utilisée est de 0,3 mm.h^{-1}.

Le cristal obtenu est translucide et mesure un centimètre de long et présente un diamètre moyen de 1 cm.

Cristal LG¾Y¼B : Yb

Un germe de LGB : Yb, orienté dans la direction c, a été utilisé pour cette croissance sous atmosphère d'argon dans un creuset en carbone graphitique. Les caractéristiques de cette croissance sont une vitesse de refroidissement de 0,5 °C.h^{-1} jusqu'à la fin du tirage puis de 6 °C.h^{-1} jusqu'à 540 °C, puis de 18 °C.h^{-1} jusqu'à la température ambiante. La vitesse de tirage est de 0,5 mm.h^{-1}.

Le cristal obtenu (fig. 24) mesure 5,5 cm de long et a un diamètre de 3 cm. Les trois premiers centimètres du cristal sont translucides, la fin du cristal présentant des zones blanches avec un aspect opaque. Le cristal présente un plan de clivage suivant la direction [010] survenu dès sa sortie du four

avant de pouvoir procéder à un recuit. Le cristal présente des facettes naturelles suivant la famille de plans (010), des arêtes sont visibles sur le dessus du cristal. Le centre du cristal présente des zones blanches et la fin du cristal a une apparence opaque.

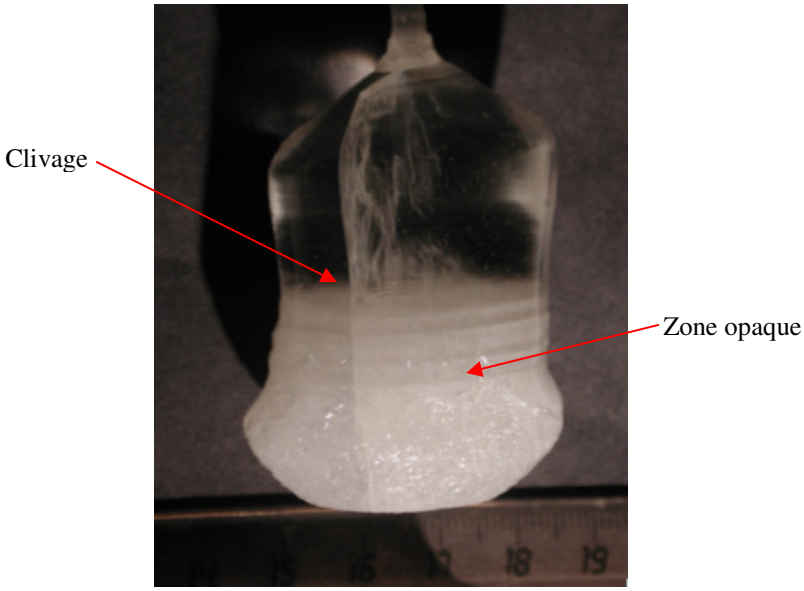


Figure 24 : Photographie du cristal LG¾Y¼B :Yb dopé Yb 25 %

Cristal LG½Y½B: Yb

Un germe, orienté selon l'axe c, a été utilisé pour amorcer la croissance qui a été effectuée sous atmosphère d'argon dans un creuset en carbone graphitique. Les caractéristiques de la croissance sont : vitesse de translation de 0,3 mm.h^{-1} ; vitesse de refroidissement de 0,3 °C.h^{-1} jusqu'à 860 °C puis 9 °C.h^{-1} jusqu'à 650 °C suivi d'un palier de 10 h et finalement descente jusqu'à la température ambiante à 30 °C.h^{-1}.

Le cristal obtenu (fig. 25) mesure 8,8 cm avec des zones translucides et des zones opaques. Son diamètre varie entre 2,5 et 3,5 cm. Il s'est fracturé lors du refroidissement qui a été trop rapide. Sa forme évasée traduit un changement des rampes de refroidissement lors du processus de croissance afin d'essayer de réguler le diamètre du volume utile. En effet, la zone d'affinage du cristal est quasiment inexistante : un trop gros diamètre de volume utile a été obtenu rapidement après 1 cm de croissance. Ceci nous a conduit à modifier le processus de refroidissement conduisant à la fluctuation du diamètre tout au long de la croissance.

Figure 25 : Photographie du cristal LG½Y½B : Yb après sortie du four

Cristal LG¼Y¾B : Yb

Un germe de LGB : Yb, orienté suivant la direction c, a été utilisé pour amorcer cette croissance en tirage Czochralski. La croissance a été réalisée sous air dans un creuset en platine. Les caractéristiques de cette croissance sont une vitesse de refroidissement de 0,4 °C.h^{-1} jusqu'à la fin du tirage puis de 6 °C.h^{-1} jusqu'à la température ambiante et une vitesse de tirage de 0,4 mm.h^{-1}.

Le cristal obtenu mesure 4 cm de long, dont 2 cm de zone translucide et il a un diamètre compris entre 2,7 et 3,6 cm. Celui-ci présente une facette selon le plan (010) et des arêtes sont visibles sur le dessus du cristal. Une autre facette présentant un angle de 90 ° à la facette (010) est identifiée comme étant le plan (100).

Cristal LGB : Yb

La croissance de ce cristal a été réalisée par la méthode Kyropoulos dans un creuset en carbone graphitique à partir d'un germe orienté selon c sous atmosphère d'argon. Les caractéristiques de cette croissance par la méthode Kyropoulos sont : une vitesse de refroidissement de 0,3 °C.h^{-1} jusqu'à 860 °C puis de 9 °C.h^{-1} jusqu'à 650 °C, suivi d'un palier de 10 h et refroidi ensuite à 30 °C.h^{-1}.

Le cristal obtenu s'est fracturé lors du refroidissement, car ce dernier a été trop rapide. Le cristal obtenu a un diamètre moyen de 5 cm et une hauteur de 3,3 cm. Il a une forme de révolution quasi sphérique plutôt que cylindrique, forme caractéristique d'une croissance par méthode Kyropoulos.

Cristal LYB : Eu

La croissance de ce composé a été amorcée sur un fil de platine dans un creuset platine sous air. La suite de la croissance a été réalisée selon la méthode Kyropoulos. Le cristal a été obtenu avec une vitesse de refroidissement de 0,4 °C.h^{-1}. Un recuit a aussi été réalisé avec une montée à 0,5 °C.min^{-1} jusqu'à 750 °C, un palier de 25 h et une descente de 0,2 °C.min^{-1}.

Le cristal obtenu mesure 2 cm de long et 5,5 cm de diamètre. L'axe de croissance est [010]. Le cristal est translucide et de couleur rose. La figure 26 présente le cristal sous excitation UV à 254 nm. La luminescence rouge est caractéristique de l'ion Eu^{3+} dans cette matrice.

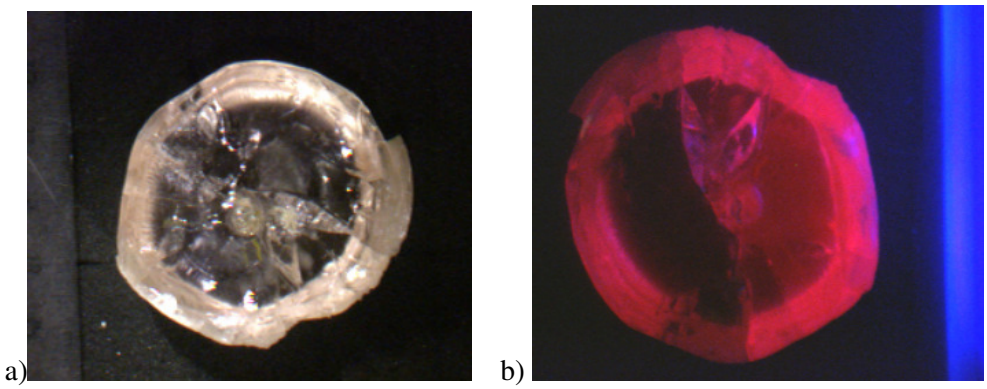


Figure 26 : a) Photographies du cristal $Li_6Y(BO_3)_3$ dopé Eu 25 % et b) sous excitation UV

La couleur du cristal est inattendue car l'europium n'a pas d'absorption dans le visible. Elle provient probablement d'impuretés introduites lors du processus de croissance.

Tableau 3 : Résumé des caractéristiques de croissance

	LGB : Yb	**LG ¾ Y ¼ B : Yb**	**LG ½ Y ½ B :Yb**	**LG ¼ Y ¾ B : Yb**	**LYB : Yb [16]**	**LGB pur**	**LYB pur**	**LYB : Eu**
Creuset/ air	Graphite/ argon	Graphite/ argon	Graphite/ argon	Platine/ air	Platine/ air	Graphite/ argon	Platine /air	Platine/ air
germe	LGB : Yb	LGB : Yb	LGB pur	LGB : Yb	LYB : Yb15%	Fil platine	Fil platine	Fil platine
Cz / Ky	Ky	Cz	Cz	Cz	Cz	Cz	Cz	Ky
Vitesse de tirage (mm/h)	---	0,5	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	---
Vitesse de rotation (tr/min)	---	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	8	---
descente en T°C lors croissance	0,3 °C/h	1,0 °C/h	0,3-0,5 °C/h	0,8 °C/h	0,3-0,5 °C/h	0,3 °C/h	0,3-0,4°C/h	0,4 °C/h
Descente en T°C refroidissement	9°C/h→650°C palier de 10h 30°C/h→20°C	6°C/h→540°C 18°C/h→20°C	9°C/h→650°C palier de 10h 30°C/h→20°C	6°C/h→20°C	20°C/h→700°C palier de 10h 40°C/h→20°C	6°C/h→750°C palier 24h 12°C/h→450°C 6°C/h→20°C	40°C/h→20°C gradient moins important	9°C/h→650°C palier de 10h 30°C/h→20°C
diamètre	5 cm	3 cm	3,5-2,5 cm	3,6-2,7 cm	2,2 cm	3,15 cm	1 cm	5,5 cm
recuit	non	0,25°C/min →800°C palier 25h 0,1°C/min →20°C	non	0,5°C/min →800°C palier 25h 0,1°C/min →20°C	600°C Palier 4h	0,5°C/min →750°C palier 25h 0,1°C/min →20°C	non	0,2°C/min →750°C palier 25h 0,1°C/min →20°C
Transparence	translucide	Zones opaques	Bas du cristal opaque	Zones opaques	Zones opaques	translucide	Zones opaques	Rose translucide

2. Croissance cristalline de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$

a. Synthèse bibliographique

Ce composé a un point de fusion non congruent. Une des méthodes de croissance adaptée à ce matériau est donc une technique de croissance à partir d'une solution à haute température. À l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule publication relatant la croissance du composé $LiY_6O_5(BO_3)_3$ utilisant un flux à base de borate et de carbonate de césium [55]. La composition du bain est Li_2CO_3, Cs_2CO_3, Y_2O_3 et H_3BO_3 avec les taux molaires 3 : 3 : 1 : 8. La plage de température de travail est [800 °C-1000 °C] et la vitesse de refroidissement est de 5 °C.h^{-1}. Des cristaux de tailles millimétriques (0,2 x 0,2 x 0,3 mm^3) ont été obtenus. La qualité des cristaux n'est pas optimale pour des tests laser et la taille n'est pas non plus suffisante. Nous nous sommes donc orientés sur un autre flux d'autant plus que nous ne souhaitons pas introduire d'éléments extérieurs.

b. Choix du solvant

Lors des différentes croissances cristallines de $Li_6Ln(BO_3)_3$, de petits cristaux de l'ordre du millimètre se sont formés dans le fond du bain de croissance. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la structure de ces cristaux correspondait à la phase $LiLn_6O_5(BO_3)_3$. La formation de ces cristaux s'explique par l'évaporation lente des composés à base d'éléments volatils tels que le lithium et bore, conduisant à une non-stœchiométrie du bain. Ces cristaux sont observés au fond du creuset en raison de la forte différence de masse volumique qui a engendré leur sédimentation sous l'effet de la gravité ($\rho(Li_6Gd(BO_3)_3)$ = 3,24 g.cm^{-3} ; $\rho(LiGd_6O_5(BO_3)_3)$ = 6,71 g.cm^{-3}). **Le choix du solvant s'est donc naturellement porté sur le borate $Li_6Gd(BO_3)_3$.**

Nous avons travaillé dans le **domaine de composition compris entre $Li_6Gd(BO_3)_3$ (LGB) (T_f = 860 °C), Gd_2O_3 (T_f ~ 2400 °C) et $GdBO_3$ (T_f = 1590 °C) et plus particulièrement sur la ligne de composition LGB - LGOB** (fig. 27). La substitution du gadolinium par l'ytterbium a été fixée à 4,5 % molaire car une étude préliminaire a montré que l'extinction de luminescence par concentration se situait aux environs de 5 % [56]. A cause de l'évaporation des composés à base d'éléments légers (lithium et bore), la composition du bain s'écarte de la ligne de composition initialement fixée. Nous avons considéré que cette évaporation était relativement faible et que notre composition de départ restait proche de la ligne de composition LGB - LGOB. Durant ces travaux, nous n'avons fait aucune mesure quantitative portant sur l'évaporation des composés à base de lithium et de bore pour venir confirmer cette hypothèse. Toutefois, les composés susceptibles de se former ont été répertoriés. Les composés $Li_3Gd(BO_3)_2$ [7] et $Li_3Ln_2(BO_3)_3$ (Ln = La-Yb, Y) [8] sont en limite de domaine. L'oxyborate $Li_2Ln_5O_4(BO_3)_3$ (Ln = Yb, Lu) [9] qui est sur la ligne de composition, n'existe que pour

les phases à l'ytterbium et au lutétium. Finalement l'oxyborate $LiLn_2O_2BO_3$ [10] n'a été répertorié que pour de terres rares de rayon ionique plus élevé (Ln = La, Nd-Gd).

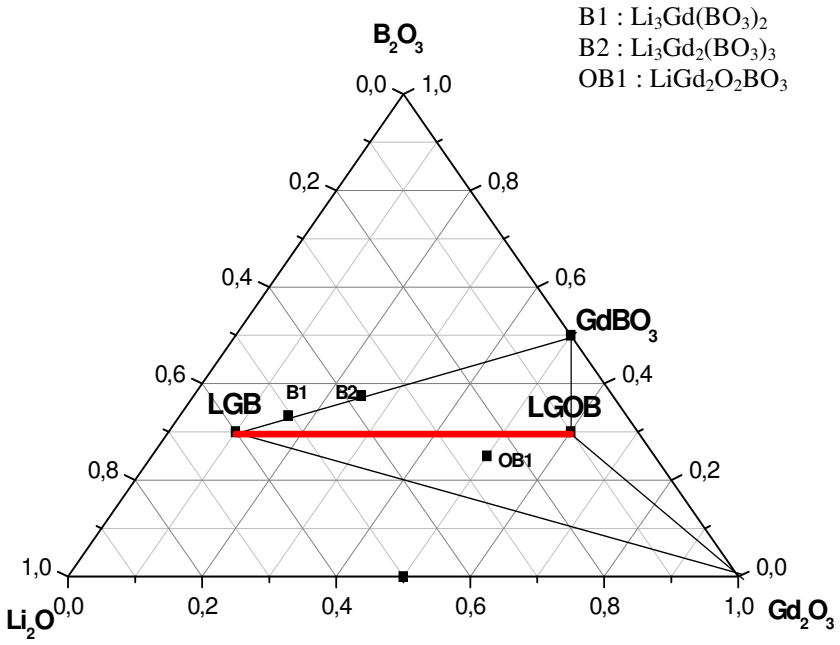


Figure 27 : Diagramme ternaire Li_2O-Gd_2O_3-B_2O_3. En rouge, la ligne de composition LGB-LGOB

c. Premiers essais

Plusieurs concentrations de soluté $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ (20 %, 10 % et 5 % molaire) dans le solvant $Li_6Gd(BO_3)_3$ sur la ligne de composition LGB-LGOB ont été testées afin d'identifier la gamme de concentration où la croissance de LGOB peut être réalisée. Lors de ces premiers essais, nous constatons que le soluté ne s'est pas dissous dans la partie basse du bain dû au **phénomène de sédimentation du soluté**. Cette sédimentation rend difficile le contrôle de la croissance. La présence de deux types de gradients en est responsable :

- un gradient de température dans le creuset, facteur lié à la configuration même du four,
- un gradient de composition avec, au fond du creuset, une sur-concentration de LGOB par rapport au taux théorique, conséquence de sa masse volumique élevée.

Afin d'homogénéiser la concentration en soluté, la solution a été agitée à l'aide d'une spatule en platine tournant à une vitesse de 40 $tr.min^{-1}$. Différents essais ont alors été réalisés et ont permis de déterminer la température de saturation pour différentes fractions molaires de soluté (fig. 28).

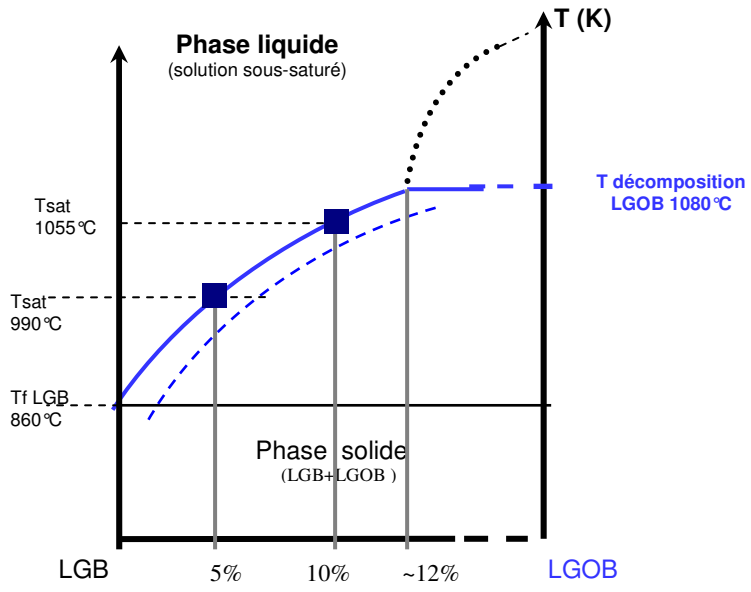


Figure 28 : Diagramme de phase prédictif LGB /LGOB (% molaire) dopé Yb 4,5 %

Par extrapolation avec les températures de saturation mesurée à 5 % et 10 % molaire de LGOB dans LGB, il est possible de déduire la concentration de LGOB pour laquelle $T_{sat} = T_{décomposition}$: ~12 %. Au-delà de cette concentration, il n'est plus possible de réaliser la croissance de LGOB avec le solvant considéré.

→Les premiers cristaux obtenus sur la spatule en platine étaient plus ou moins translucides (fig.29) selon la vitesse de croissance imposée. Certains cristaux présentaient des « marches » de croissance (cf page 34).

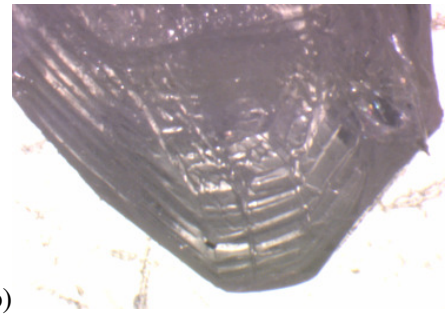
a) b) 

Figure 29 : a) Cristal translucide sur l'agitateur ;b) observation de « marches » de croissance.

Un de ces premiers cristaux a été par la suite utilisé en tant que germe de croissance SSSG.

→Le cristal obtenu n'était pas transparent (fig 30).

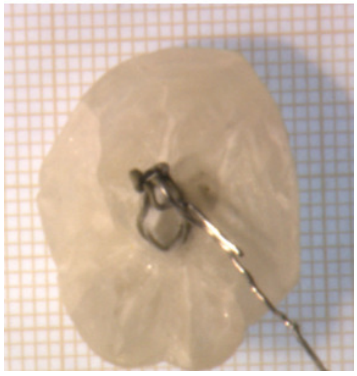


Figure 30 : Cristal obtenu lors du 3ième essai de cristallogenèse de LGOB

Les cristaux obtenus par flux présentent généralement des facettes en raison des vitesses lentes de croissance. Sur ce tirage, on arrive à en distinguer mais la délimitation de celles-ci est difficile. Ceci témoigne d'une érosion des facettes due à la redissolution du cristal en cours de croissance. Le fort gradient de température en surface mesuré (de l'ordre de 15 °C.cm^{-1}) a permis une croissance rapide du cristal en fonction de la rampe décroissante de température. Il en a résulté un cristal de taille importante mais opaque à cause des inclusions de flux.

Un réflecteur thermique est disposé au dessus du creuset pour l'essai suivant afin d'abaisser le gradient thermique à 5 °C.cm^{-1} dans le but de mieux contrôler la croissance.

d. 4ème et dernier essai

Le 4ème essai de croissance a été réalisé avec une composition en soluté de 8 % molaire. La composition des réactifs est : 42 % mol. de Li_2CO_3, 46 %mol. de H_3BO_3 et 12 %mol. du mélange Gd_2O_3 / Yb_2O_3. Afin de s'affranchir de problèmes de gradient de concentration en LGOB dans le creuset et de diminuer les phénomènes de polynucléation, deux germes ont été utilisés. Le premier germe était disposé au voisinage de la surface et le second au cœur du bain. De plus un système avec une spatule en forme d'hélice intégrée au support des germes (fig.31) a été utilisé afin d'améliorer l'homogénéisation de la solution pendant tout le processus de croissance.

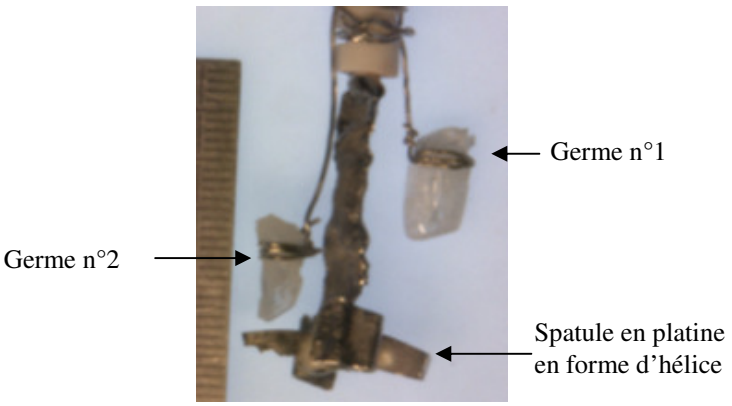


Figure 31 : Montage des deux germes de croissance sur leur support

Les conditions de croissance étaient une vitesse de rotation de l'hélice de 40 tr.min^{-1}, une vitesse de refroidissement de 0,1 °C.h^{-1} sur une plage de température de 10 °C pour amorcer la croissance puis une rampe décroissante de température de 0,2 °C.h^{-1}.

Nous constatons à la fin du processus de croissance (fig.32) que le cristal complètement immergé (germe n°2) a gêné la rotation de l'hélice. Ce cristal présente quelques zones translucides sur sa périphérie. Le cristal issu du germe n°1 s'est dissous sur sa partie basse et la croissance a eu lieu dans le liquide en direction de la surface du bain. **Ce cristal présente de nombreuses facettes et des zones translucides**.

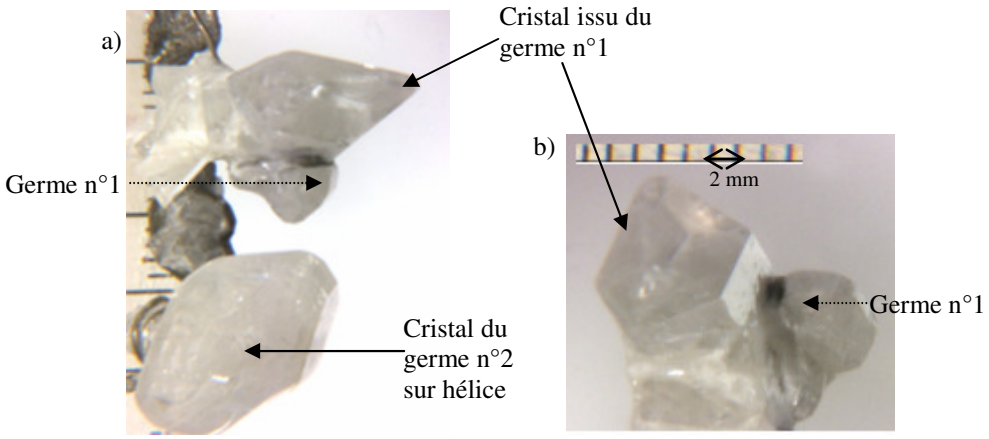


Figure 32 : a) Cristaux issus du 4ème tirage et b) zoom sur le cristal issu du 1° germe

3. Croissance de $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$

a. Synthèse bibliographique

La croissance de ce matériau a fait l'objet de travaux antérieurs [30]. Les travaux réalisés par *Chaminade et al*. concernent des flux à base Na_2O - B_2O_3 - La_2O_3 avec un taux constant en B_2O_3 à 33,3 %mol. et différents taux de Na_2O dans la gamme [33,3 %mol. – 40 %mol.]. La température de saturation est située entre 1100 °C et 1150 °C. Aucune taille de cristaux n'est donnée.

En parallèle, les travaux de Zhang et al. [35] ont porté sur la croissance de ce composé non dopé. Leurs premiers essais sont réalisés avec une solution enrichie en Na_2CO_3 et en H_3BO_3. Le domaine étudié est en jaune dans le diagramme ternaire de la figure 33. La méthode TSSG est utilisée dés l'obtention de germes. La température de saturation est de 1145 °C, la vitesse de refroidissement est de 0,2 °C.j^{-1} et une vitesse de rotation de 10 tr.min^{-1}. La taille maximale des cristaux obtenus est de 9x7x3 mm^3.

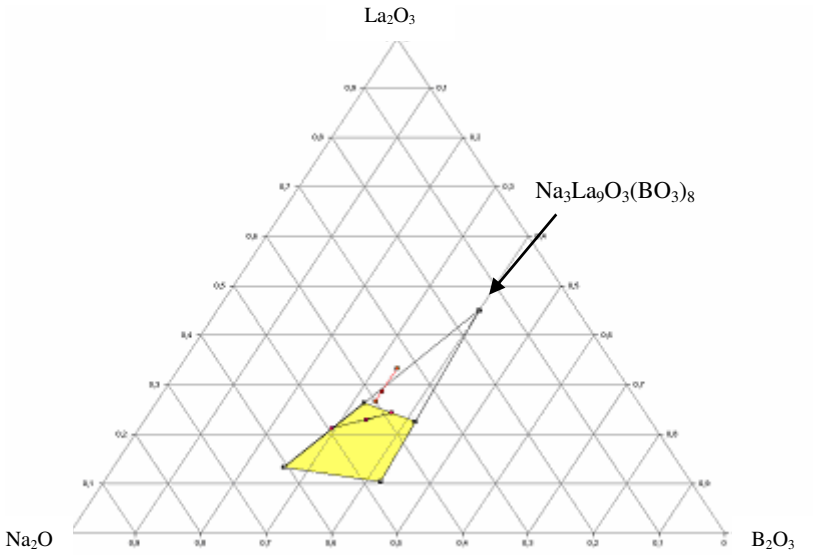


Figure 33 : Diagramme ternaire Na_2O, B_2O_3, La_2O_3 (en jaune la zone donnée par Zhang et al. [35])

Par la suite, ils proposent l'utilisation de différents flux plus complexes à base entre autres de fluorures tels que Na_2O-B_2O_3-NaF, Na_2O-B_2O_3-NaF-LiF et Na_2O-B_2O_3-Li_2O avec le même protocole de croissance [57,31]. Il est constaté que l'introduction de fluorures permet d'abaisser la température de saturation de ~1100 °C à ~950 °C. Les cristaux obtenus sont plus grands (35x22x10 mm^3) que pour les essais sans fluorures. Cependant, ils sont de couleur jaune, vraisemblablement due à l'incorporation d'éléments étrangers dans la matrice. Les compositions optimales de flux sont $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$, Na_2CO_3, H_3BO_3 et NaF avec les taux molaires 1 : (7,5 - 5) : (6,5 – 5) : (8,8-35).

Les essais de croissance montrent que le cristal croît en plaquettes de faibles épaisseurs et perpendiculairement au plan (001).

b. Choix du solvant

Les flux à bases de fluorures ne sont pas utilisés car nous ne souhaitons pas introduire d'éléments extérieurs. La croissance est effectuée avec un flux enrichi en oxyde de sodium et de bore avec des compositions proches de celles des travaux de *Chaminade et al*. [30]. La composition de la charge est 33,3 % mol. de B_2O_3, 40 % mol. de Na_2O et 26,7 % mol. de Ln_2O_3. La substitution des ions lanthane par les ions ytterbium est réalisée à la concentration de 10 % molaire d'ytterbium.

c. Premiers essais

Un premier essai a été réalisé avec une descente en température à 0,5 °C.h^{-1} entre 1160 °C – 1090 °C sans germe ni fil de platine. La température de sursaturation dans ces conditions a été estimée à 1140 °C. L'extraction du cristal est délicate et les inclusions de flux nombreuses car la concentration en flux n'est pas totalement optimisée. Les cristaux obtenus sont nettoyés dans une solution d'acide nitrique attaquant préférentiellement le flux. Nous constatons qu'il est délicat de nettoyer les cristaux qui présentent de petites dimensions selon l'axe c.

Les premiers cristaux obtenus ont ensuite été utilisés comme germe afin de réaliser une croissance SSSG. Comme il a été vu en introduction (p.35), certains plans cristallographiques ont une vitesse de croissance plus élevée que d'autres favorisant ainsi une morphologie cristalline particulière. Ici l'une des familles de plans associée à une croissance lente est (001). Par la suite, les germes ont été orientés perpendiculairement à (001) afin de favoriser la croissance des faces (001) dans la direction transverse à l'axe du creuset. L'objectif est l'obtention de plaquettes plus épaisses. Une fois la croissance terminée sur la plage de température mentionnée ci-dessus, le cristal est extrait du bain par translation et est refroidit lentement jusqu'à la température ambiante. Une plaquette monocristalline quasi-hexagonale et de quelques millimètres d'épaisseur a été obtenue (fig.34).

a) b)

Figure 34 : a) Cristal NLOB sur fil de platine et b) zoom sur la tranche du cristal

Une modification dans la vitesse de rotation a montré qu'en diminuant la vitesse de rotation, la qualité optique des cristaux était améliorée par réduction d'inclusion de flux au sein du matériau (fig.35).

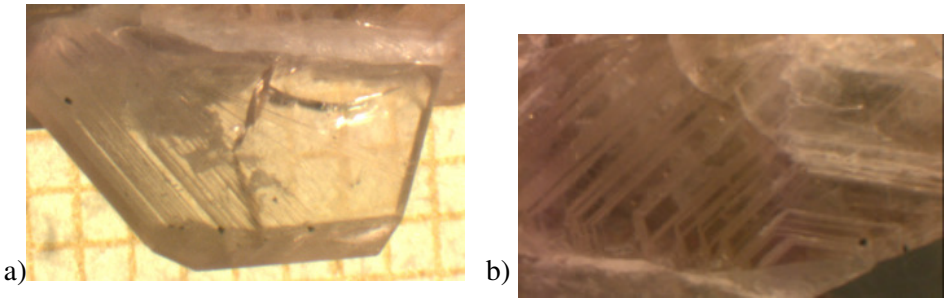


Figure 35 : a) Plaquette translucide hexagonale et b) zoom du cristal : croissance par « marche » de croissance

4. Conclusion

Au final, nous avons obtenu une panoplie de cristaux présentant des zones utiles centimétriques pour les tests laser. Sept différentes compositions de borates ont été obtenues :

- Quatre cristaux dopés ytterbium : $Li_6(Gd_{0,75}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LGB : Yb ; $Li_6(Gd_{0,5625}Y_{0,1875}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LG¾Y¼B : Yb ; $Li_6(Gd_{0,375}Y_{0,375}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LG½Y½B : Yb ; $Li_6(Gd_{0,1875}Y_{0,5625}Yb_{0,25})(BO_3)_3$ noté LG¼Y¾B : Yb.
- Deux cristaux purs : $Li_6Y(BO_3)_3$ et $Li_6Gd(BO_3)_3$
- Un cristal dopé europium $Li_6Y(BO_3)_3$: Eu 25 %

En ce qui concerne les oxyborates $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopés ytterbium, des cristaux ont été obtenus pour chaque composition.

Différentes caractérisations vont être réalisées pour les cristaux dopés ytterbium (borates et oxyborates) :

- les caractérisations physico-chimiques : concentration en ions ytterbium, paramètre de maille et masse volumique, mesure de dureté et propriétés thermiques (chapitre 1, pages suivantes)
- les caractérisations spectroscopiques (chapitre 2)
- les mesures d'indices et les performances laser (chapitre 3)

Pour les cristaux borates purs, seules les caractérisations thermiques (évolution des paramètres de maille, conductivité thermique) sont présentées.

Pour le cristal $Li_6Y(BO_3)_3$: Eu 25 %, il sera étudié au chapitre 2 pour l'étude spectroscopique à basse température des borates.

VII. Caractérisations

1. Caractéristiques générales

a. Etat du creuset

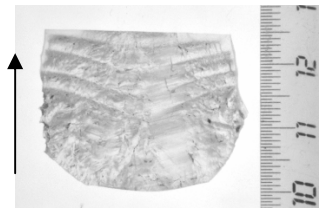
Après croissance, les creusets en platine présentent des signes d'attaques chimiques dus à la réactivité avec le liquide. Nous constatons, à l'inverse, que les creusets en carbone graphitique ne présentent aucun signe d'altération en raison de la faible mouillabilité du creuset vis-à-vis des composés.

b. Aspect des cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$

Tous les cristaux obtenus sont de taille centimétrique (> 3 cm^3). Dans le cas de la méthode Kyropoulos, ceux-ci ont une forme ovoïdale et dans le cas de la méthode Czochralski, les cristaux sont globalement de forme cylindrique. Il n'est pas observé visuellement de différences significatives sur la qualité des cristaux entre les différents protocoles de croissance et les différentes sortes de creuset.

Après polissage, ils présentent **tous des zones transparentes d'au moins 1 cm^3**, utiles pour les tests lasers. Comme nous l'avons vu précédemment, la plupart d'entre eux présente des **facettes selon le plan (010)** mais également selon le plan (100) pour la composition LG¼Y¾B : Yb. De plus, ces matériaux se clivent majoritairement selon le plan (010).

Certains cristaux présentent des opacités dans la zone de fin de croissance caractérisées par des stries de couleur blanche. La figure 36 présente une coupe longitudinale de la zone opaque selon le plan (010) du cristal LG¾Y¼B : Yb.



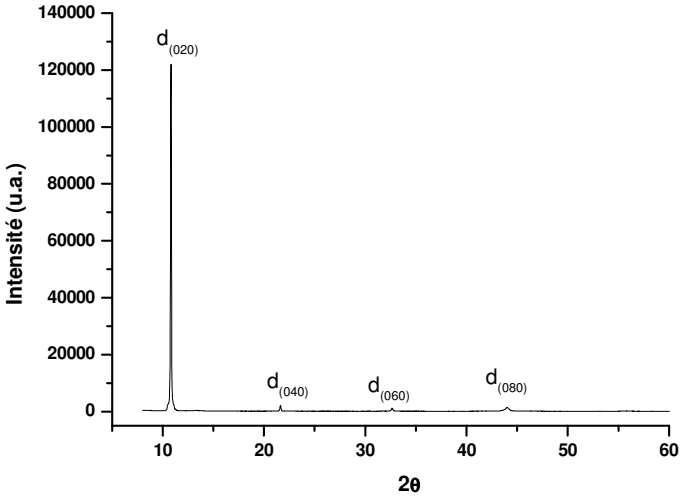


Figure 36 : Photographie d'une plaquette (coupe longitudinale) issue de la zone de fin de croissance du cristal LG¾Y¼B dopé Yb 25 % et son diffractogramme

Une analyse par diffraction des rayons X d'une plaquette découpée perpendiculairement à l'axe de croissance montre la présence des pics associés aux plans ($0\ell0$). Ainsi cette zone du cristal a précipité avec une structure correspondant à celle du borate et selon la direction de croissance imposée. **L'opacité est attribuée à la surfusion constitutionnelle**. En effet, l'évaporation des composés à base d'éléments volatils tels que le lithium et le bore a modifié la composition du bain, s'écartant ainsi de sa composition stœchiométrie nominale. Ceci a provoqué l'emprisonnement des impuretés nouvellement formées dans le cristal. L'opacité est notamment plus marquée pour des vitesses de tirage de l'ordre de 0,6 $mm.h^{-1}$ ou plus.

c. Aspect du cristal de LGOB

Plusieurs cristaux ont été obtenus. **Le cristal obtenu lors du 4ème essai a pour dimension 10 x 5x 2 mm^3 et présente de larges zones transparentes** observables après polissage. Il présente aussi des **facettes naturelles** de croissance.

Identification de l'orientation cristallographique des facettes

Les indices de Miller de chaque face ont été déterminés par diffraction des rayons X par la méthode de Laue. La figure n°37 présente le cristal issu du germe n°1 (cf page 59) et l'indexation des différentes facettes.

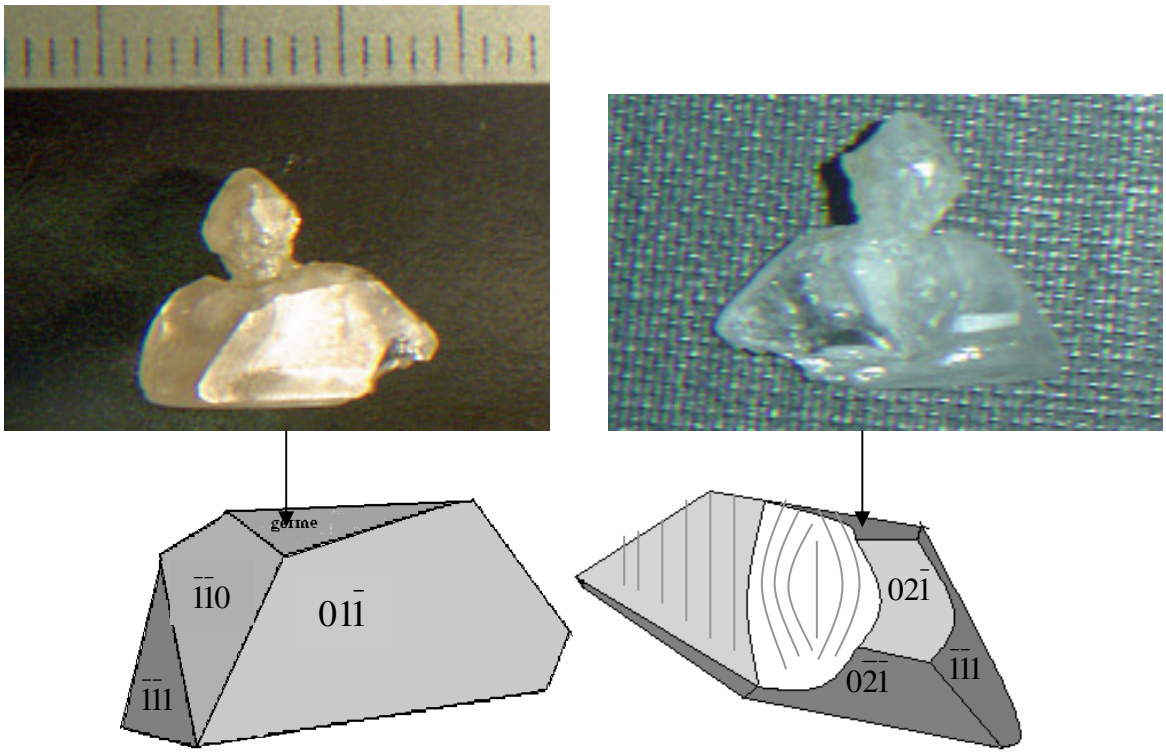


Figure 37 : Face avant et arrière du cristal de LGOB issu du 4ème essai de croissance et identification des indices (hkl) correspondants aux faces naturelles du cristal.

Cinq plans ont pu être identifiés. La facette de plus grande dimension correspond au plan ($01\bar{1}$).

d. Aspect du cristal de NLOB

Les cristaux obtenus présentent des **zones translucides** et sont légèrement colorés en rose. Les cristaux présentent une **forme hexagonale** caractéristique de la symétrie de la maille élémentaire. Le cristal le plus épais a une **épaisseur de 4 mm** (page 61).

2. Analyse de la concentration en ions terres rares

Les croissances ont été réalisées pour des composés contenant plusieurs éléments terres rares. Il est donc nécessaire de vérifier la quantité en ions gadolinium, yttrium, lanthane et ytterbium réellement introduite. L'analyse par Induced Coupled Plasma (ICP) est une méthode chimique de détermination quantitative de la concentration de ces éléments. Le principe de cette méthode repose sur l'émission caractéristique de chaque élément lorsqu'il est ionisé. Des solutions étalons permettent de tracer la courbe d'étalonnage et ainsi d'obtenir des informations quantitatives sur les éléments à doser. Les éléments analysés dans le cas présent sont le lithium, le sodium, le bore et les éléments terres rares (yttrium, lanthane, gadolinium, ytterbium).

a. Les cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$

Les cristaux de composition $Li_6Ln(BO_3)_3$ obtenus par la méthode Czochralski ou Kyropoulos, dépasse des tailles de 3 cm de diamètre et de longueur. Dans un cristal de cette dimension, la concentration des différents ions terres rares n'est pas homogène dans le matériau pour des raisons stériques en relation avec leur coefficient effectif de ségrégation. En effet, les rayons ioniques de Y, Yb et Gd sont respectivement de 1,02 Å, 0,98 Å et 1,06 Å en coordinence 8 [58].

Les quantités relatives mesurées en lithium, en bore et en terres rares sont en bon accord avec la stœchiométrie attendue pour ces composés. Seules les concentrations en ions terres rares sont discutées ici. L'évolution de la concentration le long du cristal est étudiée. Les cristaux LGB : Yb, LG¾Y¼B : Yb, LG½Y½B : Yb et LG¼Y¾B : Yb sont quadrillés dans un plan parallèle à l'axe de croissance, de sorte à obtenir l'évolution de la concentration en ions terres rares en fonction de la hauteur et de la largeur. Les cristaux sont découpés, broyés, dissous dans une solution d'acide chlorhydrique diluée puis analysés par ICP. Les taux théoriquement attendus sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4: Pourcentage molaire théorique des différents ions terres rares présents dans les cristaux

% molaire	**LGB : Yb**	**LG¾Y¼B : Yb**	**LG½Y½B : Yb**	**LG¼Y¾B : Yb**	**LYB : Yb**
Gd	75	56,25	37,5	18,75	0
Y	0	18,75	37,5	56,25	70
Yb	25	25	25	25	30

La figure 38 présente les évolutions des taux d'ytterbium par rapport à la distance germe/point de mesure pour les différents cristaux. Tout d'abord, on observe que la concentration en ytterbium est plus faible que celle attendue : elle est à proximité du germe autour de **22 % mol.** au lieu de 25 % mol. De plus la concentration en ion ytterbium augmente dans la zone de fin de croissance jusqu'à dépasser les 25 % initialement calculés.

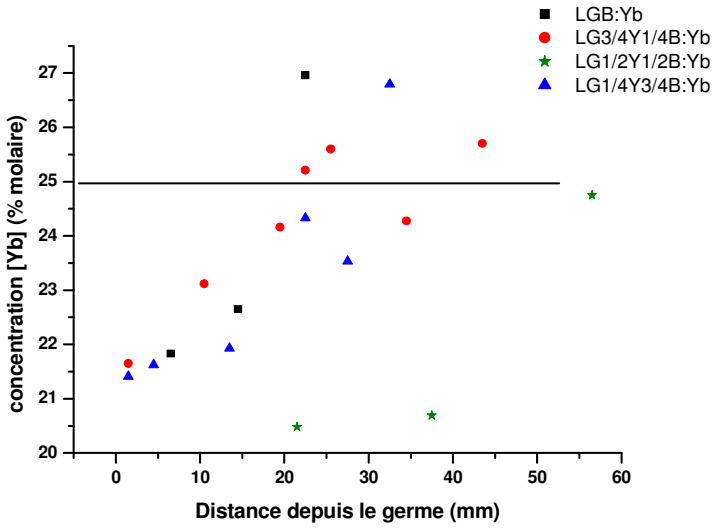


Figure 38 : Évolution de la concentration en ytterbium dans les cristaux LGB, LG¾Y¼B, LG½Y½B et LG¼Y¾B

L'évolution de la concentration en gadolinium et en yttrium est semblable pour tous les cristaux quelles que soient les compositions initiales. La concentration en gadolinium est généralement plus élevée que prévue dès le début de la croissance puis reste relativement stable le long du cristal. La concentration en yttrium est elle aussi supérieure à la valeur attendue près du germe de croissance et diminue fortement par la suite, jusqu'à être inférieure aux valeurs théoriques. Elle varie donc à l'inverse de la concentration en ytterbium. Ce comportement est nettement visible sur le cristal LG¾Y¼B : Yb dont la concentration en fonction de la distance au germe est présentée à la figure 39.

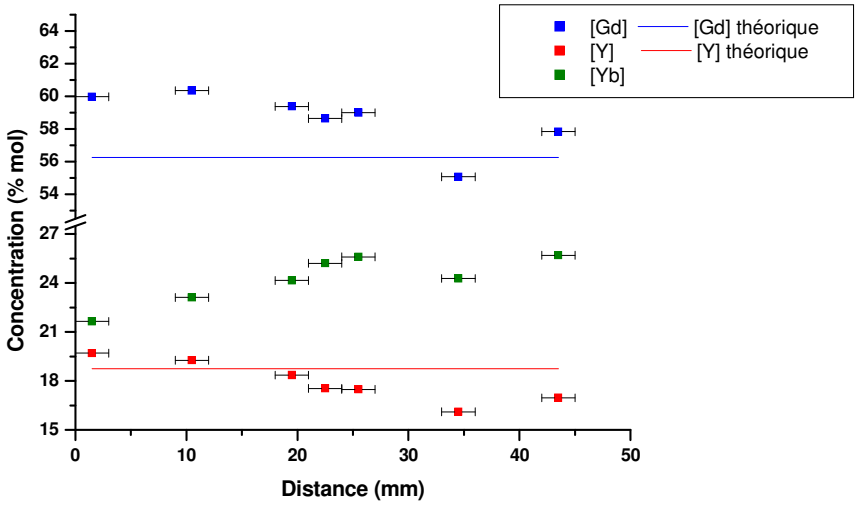


Figure 39 : Evolution de la concentration en ions yttrium, gadolinium et ytterbium en fonction de la distance germe/point de mesure du cristal de LG¾Y¼B :Yb

En ce qui concerne les zones striées et opaques de certains cristaux (fig. 40), l'analyse par ICP n'a pas révélé de différences notables de composition.

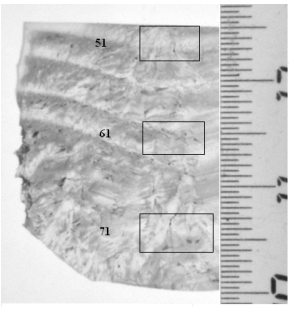


Figure 40 : Position des points d'analyse sur les stries de croissance

Une analyse supplémentaire par microsonde n'a pas révélé non plus de différences de concentration entre les zones opaques et translucides.

En conclusion, la cristallisation semble être favorisée pour le composé fortement concentré en yttrium. Par la suite lorsque le bain s'appauvrit en yttrium, le cristal s'enrichit en ytterbium.

Dans le tableau 5 ci-dessous, sont représentées les concentrations finales relatives aux zones utiles dans lesquelles sont extraits les échantillons monocristallins.

Tableau 5 : Concentration mesurée en Gd, Y et Yb (% molaire)

	LGB : Yb	LG¾Y¼B : Yb	LG½Y½B : Yb	LG¼Y¾B : Yb	LYB : Yb
Gd	78,5	59	39	20	0
Y	0	19	40,6	58	74
Yb	21,5	22	20,4	22	26

b. Cristal LGOB

Les oxyborates obtenus par la méthode du flux, sont plus petits en taille que les borates obtenus par la méthode Czochralski. Il est considéré en première approximation que la concentration des différents éléments est homogène dans l'ensemble du volume des cristaux. Afin de conserver les cristaux de plus grande taille pour les tests laser, des petits monocristaux adjacents aux plus gros ont été utilisés pour effectuer les mesures de concentration par ICP. Les analyses ont montré que les cristaux étaient dopés à 4,4 % de substitution molaire en ytterbium pour les premiers essais et à 5,3 % de substitution molaire en ytterbium pour le 4ème essai. **La concentration en ions ytterbium mesurée est donc proche de celle souhaitée,** c'est-à-dire de la concentration en ions terres rares introduite dans la solution de départ **(4,5%).**

c. Cristal NLOB

De même que pour $LiGd_6O_5(BO_3)_3$, l'analyse de la concentration dans $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ a été mesurée sur des petits cristaux adjacents aux plus gros monocristaux. Les analyses des cristaux dopés ytterbium ont montré qu'ils sont **peu concentrés en ytterbium : 3,3 % molaire** au lieu des 10% attendus. De plus, l'observation des concentrations des autres éléments (tableau 6) a montré des écarts à la stœchiométrie du cristal par rapport à sa formule chimique : une forte concentration en lanthane et une faible concentration en bore par rapport à celle attendue.

Tableau 6 : Tableau comparatif entre composition réelle et théorique

	Na	B	La	Yb
Composition attendue (atomique)	3	8	8,1	0,9
Composition obtenue (atomique)	2,9	6,7	10,1	0,3

Au vu des résultats obtenus en analyse chimique et à l'issue des synthèses de matériaux pulvérulents, il semblerait donc que le domaine de solution solide entre le lanthane et l'ytterbium soit limité à de très faible quantité d'ions ytterbium.

d. Concentration en ions ytterbium dans d'autres matrices

Pour la comparaison des matériaux lasers, il est nécessaire de connaître la concentration en nombre d'ions ytterbium par unité de volume (tableau 7).

Tableau 7 : Concentration en ytterbium en nombre d'ions par cm^3 de matériaux laser.

	LGB	LGOB	NLOB	GdCOB [59]	BOYS [60]	YAG [61]	CaF_2 [62]	CALGO [63]
Substitution Yb	22%	4,4%	3,3%	15%	20%	-	5%	2%
N(10^{20}ions/cm^3)	11,5	9,1	5,0	6,6	9,6	8,97	12	2,27

Les concentrations en ions ytterbium pour les borates type $Li_6Ln(BO_3)_3$ et l'oxyborate LGOB sont situées autour de 10^{21} ions.cm^{-3}. Elles sont similaires à celles observées dans d'autres cristaux laser connus. Par contre, la concentration en ytterbium dans l'oxyborate NLOB est plus faible (5.10^{20} ions.cm^{-3}) mais demeure supérieure à celle du CALGO, matériau avec lequel un effet laser a été enregistré.

3. Paramètres de maille et masse volumique

a. Paramètre de maille à température ambiante

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur tous les cristaux à température ambiante. Un affinement a permis d'obtenir leurs paramètres de maille donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Affinement des paramètres de maille

	Groupe d'espace	Dopage (%molaire)	masse molaire ($g.mol^{-1}$)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (en A^3)
LGB	$P2_1/c$	22%	378,794	7,208(1)	16,475(1)	6,672(1)	105,32(1)	764,15
LG¾Y¼B	$P2_1/c$	22%	365,467	7,198(1)	16,460(1)	6,659(1)	105,32(1)	761,05
LG½Y½B	$P2_1/c$	21%	351,641	7,192(1)	16,446(1)	6,653(1)	105,30(1)	759,03
LG¼Y¾B	$P2_1/c$	22%	338,813	7,182(1)	16,430(1)	6,641(1)	105,29(1)	755,94
LGOB	$P2_1/c$	4,4%	1211,031	8,483(1)	15,697(1)	12,119(1)	132,37(1)	1192,29
NLOB	P-62m	3,3%	1847,575	8,880(1)	8,880(1)	8,695(1)	120	593,84

L'évolution du volume de la maille en fonction du taux théorique de substitution de l'yttrium par le gadolinium dans les borates LLnB est présentée figure 41 (le point à 0 % de Gd a été calculé par extrapolation des résultats obtenus pour le $Li_6Y_{(1-x)}Yb_x(BO_3)_3$ [23]).

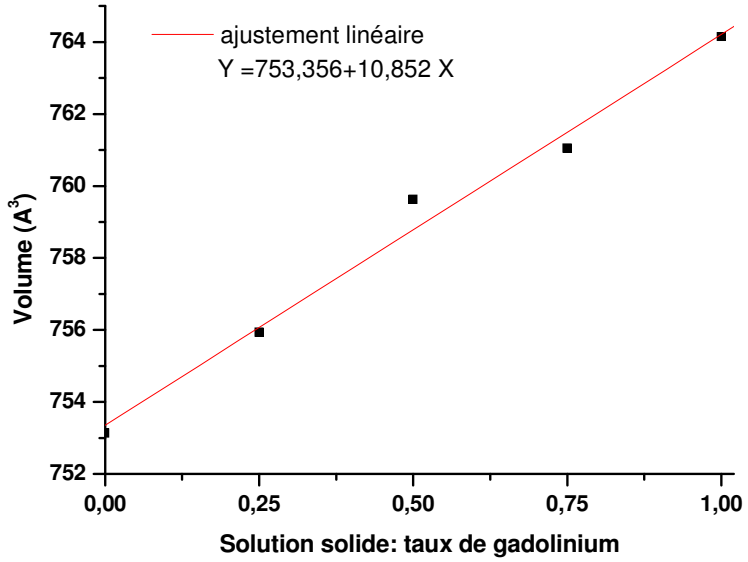


Figure 41 : Évolution du volume de maille des borates LLnB en fonction du taux de substitution de l'yttrium par le gadolinium à taux d'ytterbium fixe.

Il est observé que la substitution de l'yttrium par le gadolinium augmente le volume de la maille. Cette variation est expliquée par la différence de rayon ionique entre le gadolinium et l'yttrium (r(Gd) = 1,06 Å, r(Y) = 1,02 Å, r(Yb) = 0,98 Å). L'évolution du volume de la maille en fonction du taux de substitution du gadolinium semble linéaire aux incertitudes près. En effet, la substitution a été réalisée en considérant un taux d'ytterbium fixé. Or les différents cristaux possèdent autour de 22 % mol. d'ytterbium. Le cristal LG½Y½B : Yb est le moins concentré en ytterbium (21 %mol.) parmi tous les cristaux analysés.

b. Evolution des paramètres de maille avec la température

Les borates LLnB

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée pour tous les matériaux entre 300 K et 973 K. Dans le cas des borates, la mesure a été effectuée sur le LGB pur pour la gamme 300-973 K ainsi que sur le cristal LYB : Yb pour la gamme 20-300 K. La figure 42 présente les diffractogrammes du LYB : Yb pour les températures 20 et 300 K ainsi que du LGB pur à 300 et 973 K.

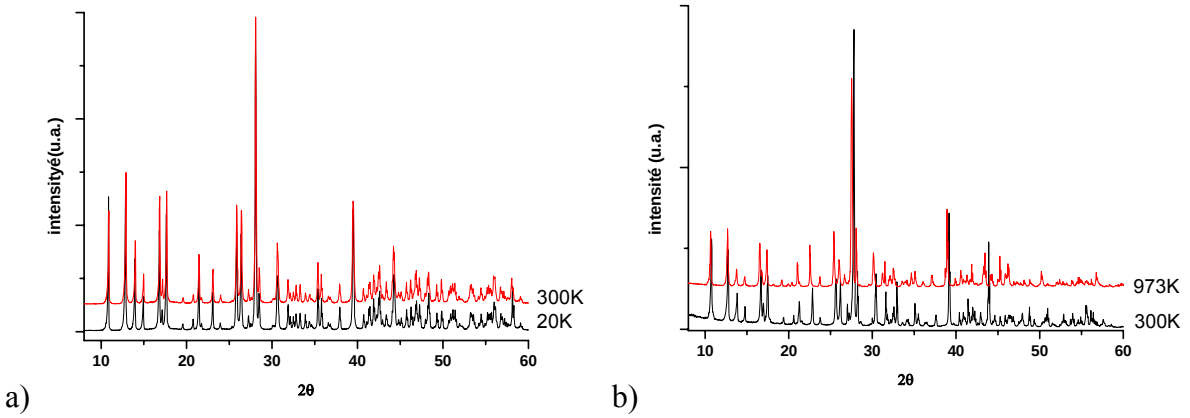


Figure 42 : Diffractogrammes des rayons X a) pour le composé LYB : Yb à 20 K et 300 K et b) pour le composé LGB pur à 300 K et 973 K

Aucun changement de phase n'est observé à basse ou haute température. La figure 43 présente l'évolution avec la température de l'angle β et du volume du cristal LGB pur.

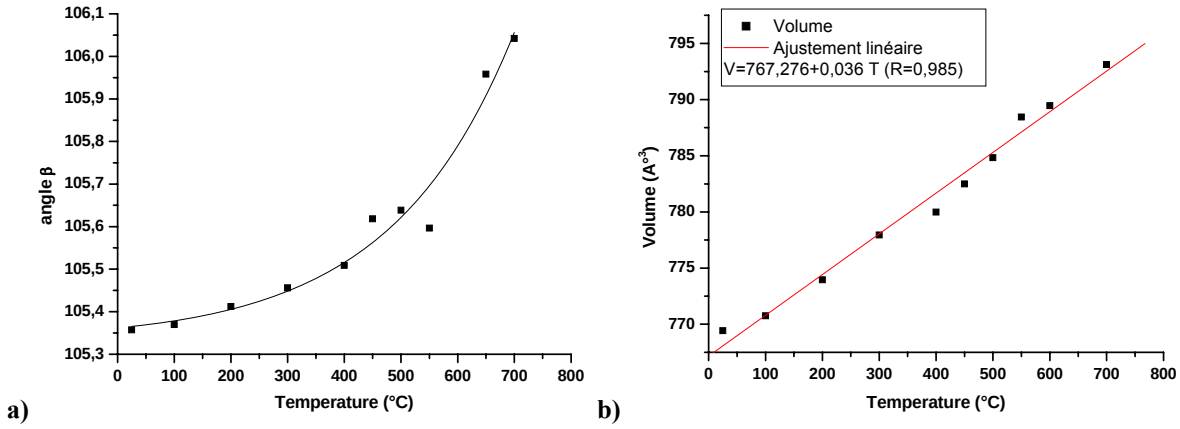


Figure 43 : a) Evolution de l'angle β en fonction de la température et b) évolution du volume de la maille du cristal LGB pur en fonction de la température.

L'évolution de l'angle β avec la température n'est pas linéaire.

En parallèle, des mesures physiques de dilatation ont été réalisées en température sur des cristaux orientés selon les axes cristallographiques. Les résultats obtenus ne sont pas exploitables en raison de l'évolution non linéaire de l'angle β qui modifie la position des axes a et c.

L'oxyborate LGOB :Yb

L'affinement des paramètres de maille du cristal LGOB : Yb en fonction de la température a été réalisé. L'évolution de la variation du volume de la maille est présentée figure 44.

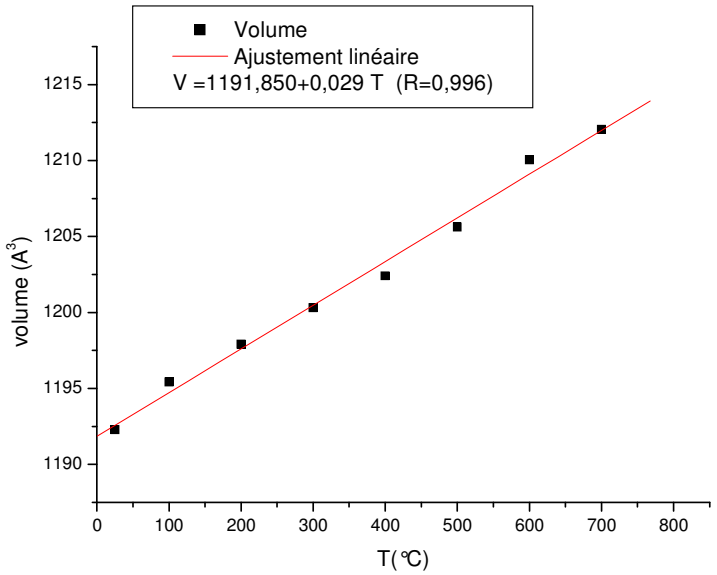


Figure 44 : Evolution du volume de la maille du composé LGOB :Yb en fonction de la température

On constate dans le cas de ce cristal monoclinique, **une expansion linéaire du volume de maille**.

L'oxyborate NLOB :Yb

L'affinement des paramètres de maille de NLOB : Yb en fonction de la température a été réalisée dans la gamme 300 K-973 K. L'évolution des paramètres de maille est, dans ce cas aussi, linéaire avec la température. L'expansion volumique en température de NLOB : Yb est présentée à la figure 45.

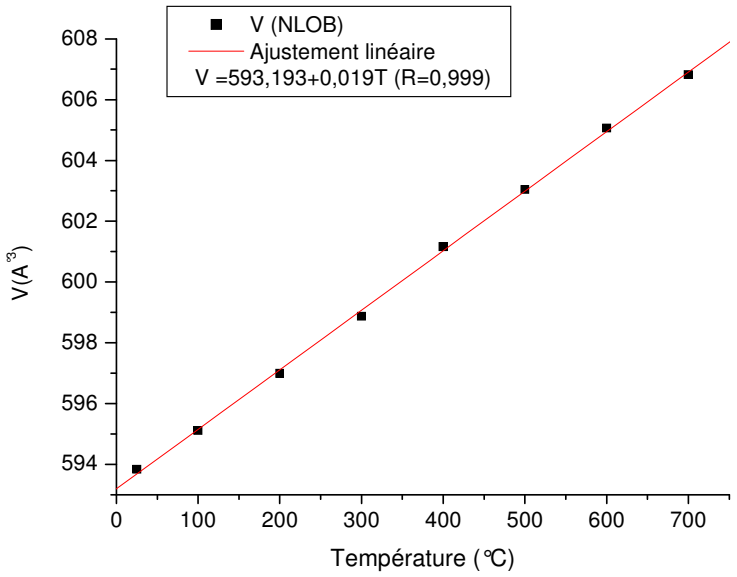


Figure 45 : Evolution du volume de la maille du cristal NLOB : Yb en fonction de la température

c. Masse volumique

A partir des paramètres de maille, il est possible de déterminer la masse volumique des cristaux. Toutefois celle-ci est très dépendante de la concentration en ions ytterbium. Par conséquent une analyse complémentaire a été réalisée en utilisant la loi d'Archimède. Les matériaux sont pesés dans l'air et dans une solution de diéthylphtalate (μ= 1,118067 g.cm^{-3} à 21 °C) :

$$d = \frac{m_{air}\mu}{m_{air} - m_{diéthylphtalate}}$$

Les résultats obtenus par le biais des deux méthodes sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Densité des composés étudiés obtenue soit par la théorie d'Archimède soit par l'affinement des paramètres de mailles.

Echantillon	Masse volumique (g.cm^{-3}) Archimède	Masse volumique (g.cm^{-3}) obtenue par RX
LYB pur	2,68(2)	-
LGB pur	3,24(1)	3,238
LGB : Yb	3,29(2)	3,292
LG¾Y¼B : Yb	3,185(3)	3,188
LG½Y½B : Yb	3,052(3)	3,081
LG¼Y¾B : Yb	2,959(4)	2,978
LYB : Yb	2,89(4)	2,902
LYB : Eu	2,799(3)	2,82
LGOB : Yb	6,36(2)	6,62
NLOB : Yb	5,12(2)	5,17

Les mesures de masse volumique obtenues par affinement des paramètres de maille sont proches de celles obtenues par la méthode d'Archimède, les différences observées sont contenues dans l'incertitude de la mesure. Ainsi **la concentration en ions ytterbium mesurée par ICP est confirmée par la mesure de la masse volumique du cristal.**

4. Caractérisation mécanique : test de dureté

Le concept de dureté est principalement caractérisé par le fait qu'un matériau peut être plus ou moins « rayable ». La dureté peut aussi être définie comme l'aptitude d'un matériau à être marqué par un autre. Par conséquent, il est aisé de comprendre qu'elle définit la facilité de mise en forme d'un matériau. Plus celui-ci sera mou, plus il sera facilement rayable. Au contraire, un composé dur sera plus résistant à la rayure mais sera plus difficile à couper et à polir. Cette notion peut être dépendante de la direction cristallographique, en particulier pour les monocristaux anisotropes. Ici, les tests de dureté sont effectués pour des raisons pratiques sur les tous cristaux, suivant une seule direction

cristallographique. Dans le cas des borates LLnB :Yb, la mesure a été réalisée perpendiculairement à b ; dans le cas de l'oxyborate LGOB :Yb perpendiculairement au plan $(\bar{1}1\bar{2})$ et dans le cas de NLOB :Yb perpendiculairement à c.

Plusieurs méthodes de mesures existent pour déterminer la dureté. Pour les matériaux fragiles, l'essai de Knoop est principalement utilisé. Il est caractérisé par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée pendant 10 secondes. L'indenteur a une forme pyramidale à base rectangulaire en diamant (fig. 46).

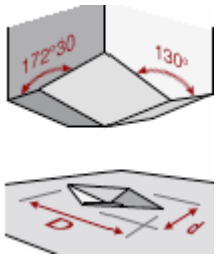


Figure 46 : Schéma d'un indenteur pour test Knoop [64]

Les charges appliquées sont inférieures à 1 kgf (où 1 kilogrammeforce est équivalent à 9,80665 N en unité SI). La dureté Knoop est reliée à l'aire de l'empreinte (D^2/14,229 en mm^2) et à la charge (F en kgf) suivant l'équation :

Équation 18 : $HK= 14,229F/D^2$

De manière générale, on parle de micro-dureté car l'empreinte réalisée est de taille microscopique.

Les mesures sont réalisées sur des matériaux plans et polis. Le tableau 10 ci-dessous présente les résultats obtenus pour les différentes compositions du borate sous une charge de 25 gf.

Tableau 10 : Dureté Knoop des cristaux borates sur le plan (010)

Dureté Knoop en kgf/mm² (HK0.025)	**LGB**	**LG¾Y¼B**	**LG½Y½B**	**LG¼Y¾B**
	430 ± 30	400 ± 30	390 ± 30	460 ± 30

Une grande incertitude de la mesure est observée. Il est possible de constater de faibles écarts entre les différentes compositions. Rappelons que le protocole de croissance n'est pas exactement le même pour chaque composition (différentes vitesses de refroidissement et de tirages) et peut induire des différences plus ou moins grandes au niveau de la qualité cristallographique des cristaux et donc induire des variations de contraintes internes, expliquant les différences de dureté mesurées.

La charge appliquée pour le test de dureté du matériau LGOB :Yb était de 100 gf et sa dureté évaluée à 930 HK 0,1.

La charge appliquée sur le composé NLOB :Yb était de 50 gf et sa dureté évaluée à 980 HK 0,05.

Pour comparaison, **l'oxyborate LGOB :Yb est le plus dur car la charge utilisée pour rayer le matériau est la plus importante. Le borate LLnB :Yb est le plus mou**.

De manière générale, peu de tests de dureté sont référencés sur les matériaux laser et dans ces cas-là, la dureté est exprimée en échelle de Mohs. Le tableau 11 présente les duretés de quelques matériaux lasers. En général, le dopage influe peu sur la dureté dans l'échelle de Mohs : même ordre de grandeur pour un dopage au néodyme ou à l'ytterbium ou au chrome.

Tableau 11 : Dureté Mohs de cristaux laser connus [3] et des composés LGB, LGOB et NLOB

Composé	KGW	LGB	YVO4	BOYS	NLOB	LGOB	YAG	Saphir
Dureté (Mohs)	4	5	5	5,4	6-7	7	8-8.5	9

Les borates font partie des composés les plus mous comme le KGW mais sont plus aisés à polir. L'oxyborate LGOB fait partie des cristaux les plus durs comme le YAG et le saphir.

5. Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques par le biais des mesures de conductivité thermique et de capacité calorifique n'a été réalisée que dans le cas des borates LLnB. Nous attacherons une attention particulière à caractériser l'évolution du comportement de ces cristaux en fonction du taux de substitution de l'yttrium par le gadolinium.

a. Conductivité thermique dans les matériaux inorganiques isolants

Généralités

La conductivité thermique κ (en $W.m^{-1}.K^{-1}$), dans un matériau isolant, est liée à sa capacité calorifique C_v (en $J.K^{-1}$), à la vitesse ν du son dans le matériau (en $m.s^{-1}$) et au libre parcours moyen ℓ des phonons (en m). Une approximation de la conductivité thermique dans un solide est donnée ci-dessous :

Équation 19 $$\kappa = \frac{1}{3} C_v v \ell$$

On a $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ [65] où S est l'entropie (en $J.K^{-1}$). C_V tend vers 0 pour T→ 0 K et par conséquent la conductivité thermique κ aussi.

Le libre parcours moyen ℓ des phonons augmente lorsque la température diminue. A très basse température, le libre parcours moyen dépend de la taille des grains. Ainsi dans le cas des monocristaux, le libre parcours moyen doit tendre vers l'infini or ceux-ci ne sont jamais parfaits (défauts, dislocations, …). Ainsi, la conductivité thermique augmente lorsque la température diminue jusqu'à atteindre une valeur maximale en relation avec la densité de défauts puis diminue jusqu'à tendre vers 0.

En considérant l'équation 19, il est aisé de comprendre les paramètres régissant la conductivité thermique à température ambiante. Le libre parcours moyen est lié à la structure cristallographique du matériau et à la masse molaire des éléments le composant. Plus la structure permettra la propagation des phonons, plus la conductivité thermique sera élevée.

La propagation des phonons peut ne pas être isotrope dans l'espace. L'anisotropie de la conductivité thermique avait déjà été observée sur les borates lors des travaux de Jean Sablayrolles [23]. Elle serait due à l'enchaînement des groupements LnO_8 selon l'axe c. Cette anisotropie de la conductivité thermique est faible à température ambiante et devient plus importante à basse température.

De manière générale, les cristaux de structures complexes et contenant un grand nombre d'atomes par maille ont généralement de faibles conductivités thermiques (<10 $W.m^{-1}.K^{-1}$). De plus, pour des composés isostructuraux, plus la masse molaire du motif augmente, plus la conductivité thermique diminue. La conductivité thermique est aussi liée à la différence de masse molaire entre les éléments. Les différences de fréquence d'oscillation entre les ions du réseau sont un frein à la propagation des phonons. On parle alors d'effets anharmoniques. En conclusion, il y a trois caractéristiques fondamentales pour obtenir des cristaux diélectriques de grande conductivité thermique : une **faible masse molaire, une structure cristalline simple avec peu d'éléments chimiques différents, et une faible différence de masse entre les éléments.**

Les matériaux lasers solides étudiés sont des matrices dopées. Cette introduction d'un nouvel élément entraîne des effets anharmoniques qui peuvent diminuer fortement la conductivité thermique. Gaumé et al. [66] relatent l'influence du dopage sur la conductivité thermique et ils ont observé que la conductivité thermique diminue proportionnellement à la différence de masse entre les éléments chimiques de la matrice (M) et l'élément dopant (M_i) selon l'équation 20.

Équation 20

$$\kappa = \frac{1}{\pi a_0}\sqrt{\frac{2k_B \nu \kappa_0}{\delta}} A \tan\left(\pi a_0 \sqrt{\frac{\kappa_0 \delta}{2k_B \nu}}\right)$$

où κ_0 est la conductivité thermique du composé pur, ν la vitesse du son, k_B la constante de Boltzmann, a_0 est la distance interatomique moyenne.

$\delta \propto \sum_i c_i \left(\frac{M_i - M}{M}\right)^2$ représente la variance de la masse du site de substitution d'une masse moyenne M qui a une probabilité d'occupation c_i d'être occupé par les ions i de masse M_i. Pour garder une conductivité élevée, même avec dopage, les ions substituant les cations doivent avoir une masse molaire comparable. Plus la différence de masse est importante, plus l'écart de conductivité thermique entre le composé pur et substitué sera important à une température donnée.

Un exemple significatif donné par R. Gaumé [3] est le cas du grenat d'aluminium et d'yttrium de composition $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) et du grenat de gallium et de gadolinium (GGG) (fig.47). La conductivité thermique du composé GGG pur est plus faible que celle du YAG pur car la masse molaire du GGG est plus élevée que celle du YAG. Par contre, la différence de masse molaire entre les différents éléments du YAG et l'ytterbium induit une chute de la conductivité thermique du YAG avec la concentration en ytterbium (courbe verte dans la courbe fig. 47) (M(yttrium) = 88,9059 $g.mol^{-1}$ et M(ytterbium) = 173,04 $g.mol^{-1}$). Cette chute n'est pas observée dans le cas du GGG dopé à l'ytterbium (courbe noire ; M(gadolinium) = 157,25 $g.mol^{-1}$). Ainsi au-delà de 5 % d'ytterbium, le composé GGG a une conductivité thermique plus élevée que le YAG. La substitution de l'yttrium par le gadolinium a permis ici, pour des concentrations en ytterbium supérieur à 5 %, de diminuer les effets anharmoniques résultant de l'introduction d'un élément dopant.

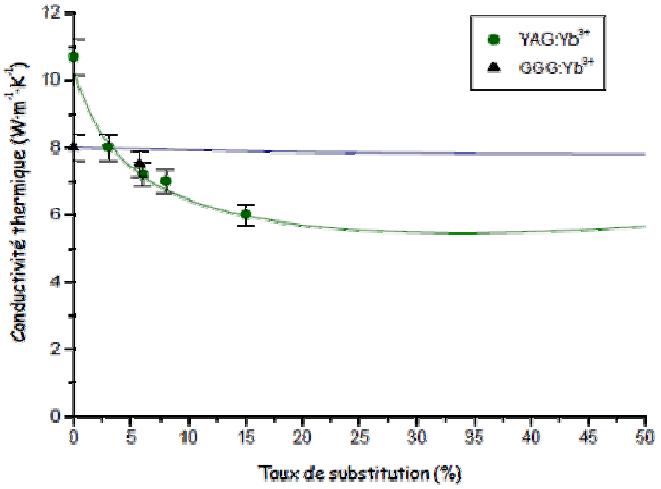


Figure 47 : Evolution de la conductivité thermique du YAG et du GGG en fonction de la concentration en Yb [67]

Dans notre cas, les composés étudiés sont des borates. Ceux-ci sont des composés ternaires de symétrie monoclinique contenant des éléments chimiques avec des différences de masse molaire importantes. D'après les critères cités précédemment, ces composés devraient avoir une faible conductivité thermique. Les borates sont par ailleurs connus pour être de mauvais conducteurs de chaleur.

Le borate $Li_6Ln(BO_3)_3$ a été étudié pour différentes compositions en gadolinium et en yttrium. La substitution par le gadolinium dans le cas du YAG présenté précédemment a permis d'augmenter la conductivité thermique du composé pour un dopage supérieur à 5 % en ytterbium. Nous allons voir si la substitution de l'yttrium par le gadolinium permet là aussi d'améliorer la conductivité thermique des composés étudiés pour une substitution en ytterbium de 25 %.

Mesures expérimentales

Les mesures de conductivité thermique en fonction de la température ont été réalisées en collaboration avec le Professeur Jiri Hejtmanek de l'Institut de Physique à l'Académie des Sciences de la République Tchèque, ainsi que par Monsieur Rodolphe Decourt du département mesures électriques et thermiques de l'ICMCB.

Le principe de la mesure consiste à mesurer la différence de température ΔT(K) entre deux points d'un cristal séparés par une longueur L(m). Une quantité de chaleur Q(W) est apportée à une des extrémités du cristal de section A(m^2) par une résistance chauffante, tandis qu'à l'autre extrémité est collée à un thermostat dont la température T(K) est fixée. La conductivité thermique κ (en $W.K^{-1}.m^{-1}$) est alors donnée par la relation :

Équation 21 :

$$\kappa = \frac{Q.L}{A.\Delta T}$$

Le montage utilisé par le Pr. J. Hejtmanek est présenté figure 48.

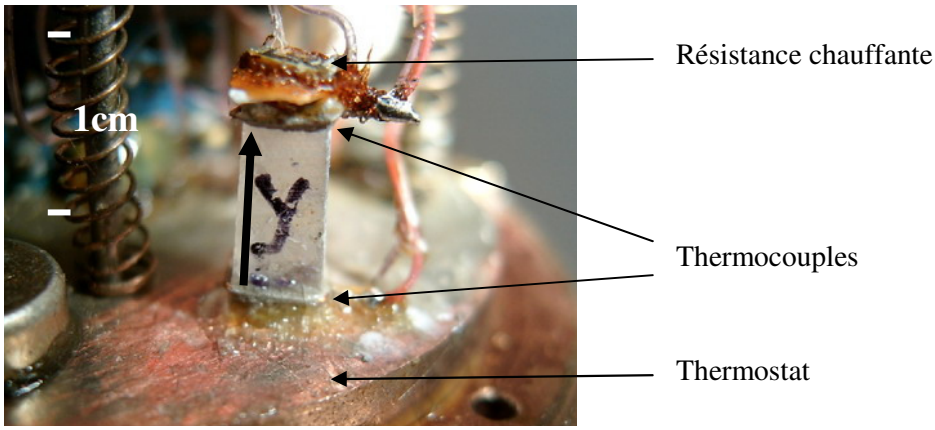


Figure 48 : Montage de la mesure de la conductivité thermique pour un cristal orienté selon l'axe principal Y.

Les mesures ont été réalisées entre 80 K et 300 K pour des raisons expérimentales pratiques (ex : tenue des contacts) et parce que le refroidissement des cavités laser peut se faire de manière relativement aisée jusqu'à 77 K (température de l'azote liquide). A la température ambiante la radiation de la résistance chauffante supérieure n'est pas très bien prise en compte dans le modèle et une forte incertitude est à prendre en compte sur la mesure : ± 0,7 $W.K^{-1}.m^{-1}$ vers 300 K. L'incertitude à 80 K diminue à 0,2 $W.K^{-1}.m^{-1}$. Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées seulement pour les cristaux orientés selon l'axe b. Les mesures de diffraction des rayons X en température ont montré une dilatation non linéaire de l'angle β rendant complexe la mesure de conductivité thermique selon les axes a et c (cf page 71).

Résultats

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température de 80 K à 300 K est donnée à la figure 49 pour les cristaux LYB :Yb, LG½Y½B :Yb et LGB :Yb.

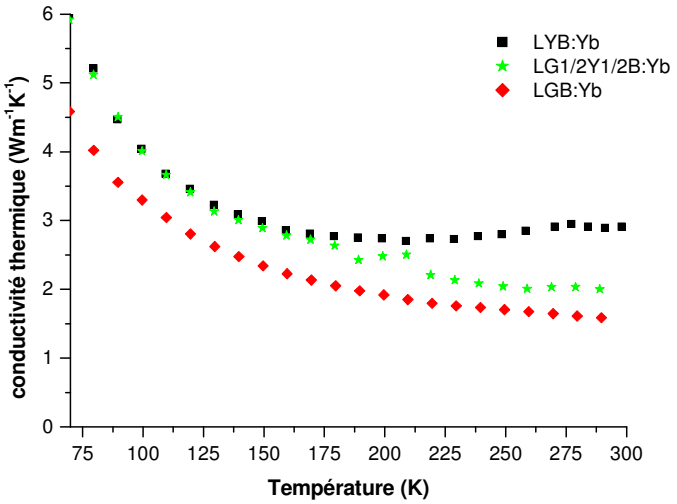


Figure 49 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour les cristaux LYB :Yb, LG½Y½B :Yb et LGB :Yb selon la direction b.

Il est observé une augmentation de la conductivité thermique avec la diminution de la température conformément à la théorie.

Le tableau 12 reprend les valeurs de conductivité thermique à température ambiante et à 80 K.

Tableau 12 : Conductivité thermique à température ambiante et à basse température

κ (en $W.K^{-1}.m^{-1}$)	LYB :Yb	LG½Y½B :Yb	LGB :Yb
293K	2,9 ± 0,7	2,0 ± 0,7	1,6 ± 0,7
80K	5,2 ± 0,2	5,1± 0,2	4,0 ± 0,2

La conductivité thermique du LGB est légèrement plus faible que celle du LYB. La substitution de certains éléments de la matrice par des éléments plus lourds (yttrium par gadolinium dans notre cas) entraîne une diminution générale de la conductivité thermique du composé. Ces valeurs sont toutefois très proches. Elles ont été confirmées par des mesures supplémentaires réalisées à l'ICMCB. Des valeurs de conductivité thermique à température ambiante ont alors été obtenues autour de 2,4 $W.K^{-1}.m^{-1}$ pour les cristaux dopés LGB :Yb, LG¾Y¼B :Yb, LG½Y½B :Yb et LG¼Y¾B :Yb.

Des mesures sur les composés LGB et LYB purs (fig. 50) ont aussi été réalisées pour confirmer ces résultats.

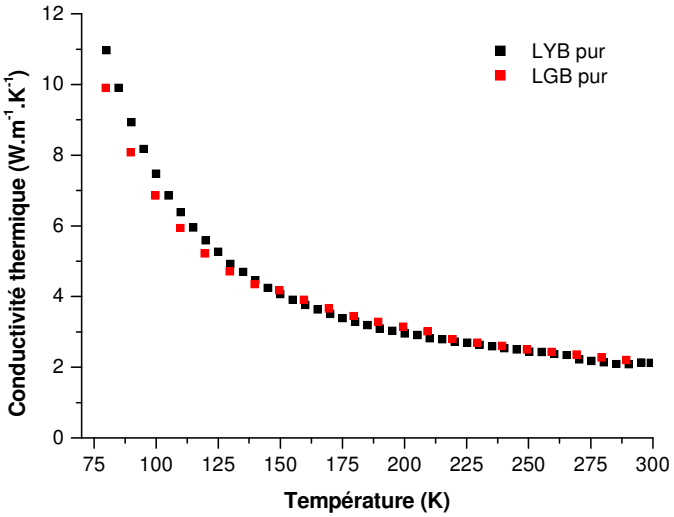


Figure 50 : Conductivité thermique des composés LYB et LGB purs

À température ambiante, les deux composés ont une conductivité thermique du même ordre de grandeur que les composés dopés, autour de 2,1 ± 0,7 $W.K^{-1}.m^{-1}$. L'influence du dopage est faible dans le cas des matériaux étudiés.

b. Capacité calorifique

Une mesure de capacité calorifique en température a été effectuée à l'ICMCB par Dr R. Decourt sur des cristaux LGB et LG½Y½B dopés ytterbium. Les valeurs en fonction de la température sont présentées figure 51.

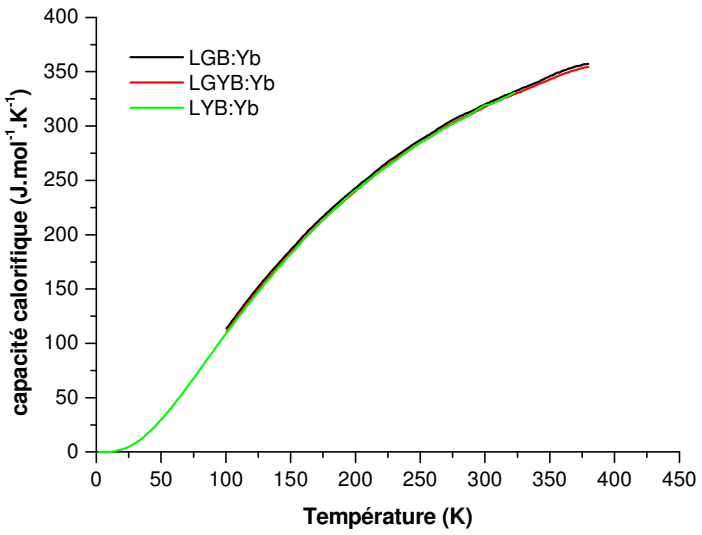


Figure 51 : Capacité calorifique des cristaux LYB :Yb, LG½Y½B :Yb et LGB :Yb

Nous ne constatons aucune modification de la capacité calorifique des cristaux par substitution de l'yttrium par le gadolinium. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus précédemment pour la conductivité thermique : **les matériaux considérés ont des propriétés thermiques très semblables**.

En comparaison à d'autres matériaux, la conductivité thermique du LYB est faible mais semblable voir légèrement supérieure à d'autres borates tels que $Sr_3Y(BO_3)_3$ (1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et $Ca_4GdO(BO_3)_3$ (2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [2] (tableau 13).

Tableau 13 : Conductivité thermique de composés laser connus [3]

Composé	**KGW**	**LYB**	**YVO_4**	**BOYS**	**YAG**	**Y_2O_3**
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	3,8	2,4	6	1,5	10,7	12,8

Conclusion

Dans ce chapitre ont été abordées les différentes méthodes d'élaboration des composés étudiés : les synthèses par voie solide de poudres pulvérulentes et la croissance cristalline. Une attention particulière a été portée sur la croissance cristalline afin d'obtenir des matériaux de bonne qualité pour les tests laser. Plusieurs méthodes de croissance ont été utilisées : la méthode Czochralski ou Kyropoulos pour les borates de type LLnB :Yb, la méthode du flux pour les oxyborates LGOB :Yb et NLOB :Yb. Différents protocoles ont été mis en place pour la croissance des borates mais au final, il n'a été observé visuellement aucune différence dans la qualité des cristaux. Ainsi, des cristaux transparents de taille supérieure à 3 cm^3 ont été obtenus. En ce qui concerne les oxyborates, les choix de flux adéquats ont permis la croissance de monocristaux transparents de l'ordre du cm^3. Ces cristaux, bien que plus petits que les borates LLnB :Yb, sont suffisamment grands pour permettre la réalisation de premiers tests laser qui seront abordées au chapitre III. Finalement, des cristaux transparents de taille centimétrique ont été obtenus pour tous les composés étudiés.

De premières caractérisations ont été réalisées sur ces cristaux telles que la diffraction des rayons X, et l'analyse ICP. Il a été mesuré pour les borates de type LLnB :Yb une concentration en ions ytterbium de 22% de substitution molaire (soit 11,5 10^{20}ions/cm^3) et pour les oxyborates LGOB :Yb et NLOB :Yb une concentration en ions ytterbium de 4,4% de substitution molaire (soit 9,1 10^{20}ions/cm^3) et de 3,3 % de substitution molaire (soit 5 10^{20}ions/cm^3) respectivement. Cette dernière mesure en concentration du cristal NLOB :Yb met en évidence que le domaine de solution solide entre le lanthane et l'ytterbium est limité et peut être un facteur limitant l'obtention d'un effet laser.

Les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux ont aussi été abordées par l'essai Knoop de dureté, la diffraction des rayons X en température et les mesures de conductivité thermique et de capacité calorifique. Les mesures de dureté ont montré que les borates de type LLnB :Yb sont plutôt mous et les oxyborates durs. Les mesures des propriétés thermiques n'ont été effectuées que pour les borates de type LLnB :Yb. Elles ont donné une conductivité thermique autour de 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et ont montré que la substitution de l'yttrium par le gadolinium ne semble modifier que très peu les propriétés thermiques du borate LLnB :Yb.

Références bibliographiques

[1] S. K. Filatov, R. S. Bubnova, *Phys. Chem. Glasses* **41 (5)** (2000) 216

[2] J. Luo, S.J. Fan, H.Q. Xie, K.C. Xiao, S.X. Qian, Z.W. Zhong, G.X. Qian, R.Y. Sun, J.Y. Xu, *Cryst. Res. Technol.* **36 (11)** (2001) 1215

[3] 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*" Th. Doct : Université Pierre et Marie Curie-Paris VI : 2002

[4] D.P. Shumov, V.S. Nikolov, A. T. Nenov, *J. Cryst. Growth* **144** (1994) 218

[5] H. Liu, G. Shen, X. Wang, J. Wei, D. Shen, *Prog. Cryt. Growth Charact. Mater.* (2000) 235

[6] I.M. Coe, D. Elwell, *J. Cryst. Growth* **23** (1974) 345

[7] V. Jubera, P. Gravereau, J.P. Chaminade, *Solid State Sci.* **3** (2001) 469

[8] G.K. Abdullaev, K.S. Mamedov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22** (1977) 389

[9] V. Jubera, P. Gravereau, J.P. Chaminade, C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **156** (2001) 161

[10] V. Jubera," *Etudes structurales et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3 (Ln= terres rares)* » Th. Doct. : Université Bordeaux I : 2001

[11] J. Mascetti, M. Vlasse, C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **39** (1981) 288

[12] G. Zhang, Y. Wu, P. Fu, G. Wang, S. Pan, C. Chen, *Chem. Lett.* (2001) 456

[13] G. Corbel, M. Leblanc, E. Antic-Fidancev, M. Lemaître-Blaise, *J. Solid State Chem.* **144** (1999) 35

[14] G.K. Abdullaev, K.S. Mamedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **22** (1977) 1765

[15] G.K. Abdullaev, K.S. Mamedov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **22 (2)** (1977) 220

[16] Y.F. Lou, W.Y.Wang, G.M.Cai, Y.P. Sun, C. Wang, *Powder Diffraction* **23 (1)** (2008) 3

[17] X. Gong, Y.Lin, Y.Chen, Z. Luo, Q. Tan, Y. Huang, *J. Opt. Soc. Am. B* **23(10)** (2006) 2059

[18] J. Sablayrolles, V.Jubera, J.P. Chaminade, I. Manek-Hönninger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia, F. Salin, *Opt. Mater.* **27** (2005) 1681

[19] X. Ma, J. Li, Z.Zhu, Z. You, Y. Wang, C. Tu, *J. Lumin.* **128** (2008) 1660

[20] Y.W. Zhao, X.H. Gong, Y.J. Chen, L.X. Huang, Y.F. Lin, G. Zhang, Q.G. Tan, Z.D. Luo, Y.D. Huang, *Appl. Phys. B* **88** (2007) 51

[21] J. Sablayrolles, V. Jubera, M. Delaigue, I. Manek-Hönninger, J.-P. Chaminade, J. Hejtmanek, R. Decourt, A. Garcia, *Mater. Chem. Phys.* **115** (2009) 512

[22] M. Delaigue, V. Jubera, J. Sablayrolles, J.-P. Chaminade, A. Garcia, I. Manek-Hönninger, *Appl. Phys. B* **87** (2007) 693

[23] J. Sablayrolles "*De l'ultraviolet à l'infrarouge: caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent* », Th. Doct. : Université Bordeaux I : 2006

[24] J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen, C. Fouassier, B. Czirr, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48 (4)** (2001), 1158

[25] G.Mûller, J.-J. Métois, P. Rudolph, «*Crystal Growth from fundamentals to technology* », Elsevier (2004)

[26] X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu, C. Tu, *Solid State Commun.* **146** (2008) 287

[27] J.P. Chaminade, P. Gravereau, V. Jubera, C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **146** (1999) 189

[28] V. Jubera, J. Sablayrolles, F. Guillen, R. Decourt, M. Couzi, A. Garcia, *Opt. Commun*. **28** (2009) 53

[29] P. Gravereau, J.P. Chaminade, S. Pechev, V. Nokolov, D. Ivanova, P. Peshev, *Solid State Sci.* **4** (2002) 993

[30] P. Peshev, S. pechev, V. Nikolov, P. Gravereau, J.P. Chaminade, D. Binev, D. Ivanova, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 2834

[31] J. Zhang, G. Wang, Z. Liu, L. Wang, G. Zhang, X. Zhang, Y. Wu, P. Fu, Y. Wu, *Opt. express*, **18 (1)** (2010) 237

[32] A. H. Reshak, S. Auluck, I. V. Kityk, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 145209

[33] R. Balda, V. Jubera, C. Frayret, S. Pechev, R. Olazcuaga, P. Gravereau, J.-P. Chaminade, M. Al-Saleh, J. Fernandez, *Opt. Mater.* **30** (2007) 122

[34] C. Cascales, R. Balda, V. Jubera, J.P. Chaminade, J.Fernandez, *Opt. Express* **16** (2008) 2653

[35] G. Zhang, Y Wu, Y Li, F. Chang, S. Pan, P. Fu, C. Chen, *J. Cryst. Growth* **275** (2005) e1997

[36] J. Rodriguez-Carjaval, « *Fullprof : a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis* » in collected abstract of powder diffraction meeting, Toulouse, France, **127** (1990)

[37] E. Brück, R.J. Raymakers, R.K. Route et R.S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 933

[38] A. Jouini, A. Brenier, Y. Guyot, G. Boulon, H. Sato, A. Yoshikawa, K. Fukuda, T. Fukuda *Cryst. Growth Des.* **8 (3)** (2008) 809

[39] P. Yang, P. Deng, J. Xu, Z. Yin, *J. Cryst. Growth* **216** (2000) 348

[40] M. Maczka, A. Waskowska, A. Majchrowski, J. ksielewski, W. Szyrski, J. Hanuza, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 3211

[41] A. Senthil Kumaran, S. Moorthy Babu, S. Ganesamoorthy, I. Bhaumik, A.K. Karnal, *J. Cryst. Growth*, **292** (2006) 368

[42] S. Bjurshagen, P. Brynolfsson, V. Pasiskevicius, I. Parreu, M.C. Pujol, A. Peña, M. Aguiló, F. Diaz, *Appl. Opt*. **47 (5)** (2008) 656

[43] L.V. Nekrasova, N.I. Leonyuk, *J. Cryst. Growth*, **311 (1)** (2008) 7

[44] J.-P. Garandet ; *« Croissance cristalline en phase liquide : éléments théoriques »* Collection SFO **Vol. 8** (2003) 23

[45] M. Volmer, W. Kossel, *Mat. Phys. Klasse* (1927) 135

[46] I.N. Stranski, *Phys. Chem.* **136** (1928) 259

[47] http://nte.enstimac.fr/CristalGemme/co/uc_Description.html le 4/05/10

[48] D. Elwell, H.J. Scheel, "*Crystal growth from high temperature solutions*", London NewYork San Francisco Academic Press (1975)

[49] P. Veber, "*Cristallogenèse de TeO2 par la méthode de Bridgman : Mise en évidence d'un processus catalytique de dissociation et solution apportée*" Th. Doct.: Université de Bourgogne : 2005

[50] J. G. Grabmaier, R. D. Plättner, M. Shieber, *J.Cryst.Growth*, **20** (1973) 82

[51] J.P. Chaminade, O. Viraphong, S. Miyazawa, *J. Cryst. Growth* **237-239** (2002) 864

[52] A. Brenier, A. Yoshikawa, K. lebbou, A. Jouini, O. Aloui-Lebbou, G. Boulon, T. Fukuda, *J. Lumin.*, **126**, (2007) 547

[53] A.N. Shekhovtsov, A.V. Tolmachev, M.F. Dubivik, E.F. Dolzhenkova, T.I. Korshikova, B.V. Grinyov, V.N. Baumer, O.V. Zelenskaya, *J. Cryst. Growth* **242** (2002) 167

[54] R. Yavetskiy, M. Dubovik, A. Tolmachev, V. Tarasov, *Phys. Stat. Sol.* **(c) 2, N°1** (2005) 268

[55] G. Jian-Hua, *Chinese J. Struct. Chem.* **25(10)** (2006) 1175

[56] V. Jubera, J. Sablayrolles, F. Guillen, R. Decourt, M. Couzi, A. Garcia, *Opt. Commun.* **282** (2009) 53

[57] Y. Li, Y. Wu, G. Zhang, P. Fu, X. Bai, *J. Cryst. growth* **292** (2006) 468

[58] R.D. Shannon, *Acta. Crystallogr.* **A32** (1976) 751

[59] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, P. georges, A. Brun, M. Zavelani-Rossi, F. Augé, J.P. Chambaret, G. Aka, D. Vivien, *Appl. Phys. B* **72** (2001) 389

[60] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, P. H. Haumesser, B. Viana, G. Aka and D. Vivien, *J. Opt. Soc. Am. B* **19** (2002) 1083

[61] A. Brenier and G. Boulon, *Europhys. Lett.* **55 (5)** (2001) 647

[62] A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, *Opt. Lett.* **29 (16)** (2004) 1879

[63] Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner and B. Viana, *Opt. Lett.* **31 (1)** (2006) 119

[64] http://www.utc.fr/%7Etthomass/Themes/Unites/ le 18/04/2010

[65] J. Vidal, *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Ed Technip (1997)

[66] D.Vivien, *Proc. SPIE,* **5581** (2004) 56

[67] R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, J-P. Roger, D. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* **83 (7)** (2003) 1355

Chapitre II

Etude spectroscopique de l'ion Yb^{3+}

Chapitre II :

Étude spectroscopique de l'ion Yb^{3+}

I. Introduction 91

II. Généralités 92

1. Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie 92
2. Le couplage électron – phonon 93
3. Transferts d'énergie 94
4. Application : le laser à ions ytterbium 97
5. Intérêt de la basse température pour l'étude spectroscopique 98

III. Dispositifs expérimentaux 99

1. Mesures d'absorption 99
2. Mesures de luminescence : spectres d'émission et d'excitation 99
3. Durées de vie 100

IV. Spectroscopie de l'ytterbium 101

1. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln= Gd, Y) dopés ytterbium 101
a. Etude à température ambiante 101
b. Etude à basse température 103
i. Composé pulvérulent faiblement concentré 103
ii. Etude des cristaux LLnB dopé Yb 22 %. 105
iii. Etude de l'émission liée aux ions ytterbium de type B. 108
c. Conclusion 117
2. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium 118
a. Etude à température ambiante 118
b. Etude à basse température 121
i. Composé pulvérulent faiblement concentré 121
ii. Etude du cristal LGOB dopé ytterbium 4,4 % 124
c. Conclusion 126
3. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium 128
a. Etude à température ambiante 128
b. Etude à basse température 130
c. Conclusion 133

V. Durée de vie 135

1. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln=Gd,Y) dopés ytterbium 137
a. Evolution en concentration 137
b. Durées de vie des cristaux de LLnB 138
2. Les oxyborates dopés ytterbium 139
a. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium 139
b. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium 140

VI. Émission dans le visible **141**

1. Emission des poudres **142**
2. Emission des cristaux **144**
3. Modélisation **146**

Conclusion **147**

Références bibliographiques **148**

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, la synthèse et certaines caractérisations physiques des matériaux ont été présentées. Ces études sont complétées dans le chapitre 2 par l'étude des propriétés spectroscopiques, données primordiales pour la détermination des paramètres laser. Ceux-ci se déduisent des spectres d'émission, d'excitation et d'absorption et des mesures de durée de vie. Ce chapitre est consacré uniquement à la spectroscopie de l'élément ytterbium dans son environnement : position et répartition spectrale de l'émission / l'excitation, évolution de l'intensité d'émission en fonction de la concentration, position des niveaux d'énergie, durée de vie, transferts énergétiques. Ces études spectroscopiques sont réalisées sur poudre puis sur cristaux.

II. Généralités

1. Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie

L'ion ytterbium fait partie de la famille des lanthanides (La – Lu) dont les propriétés résultent de leur configuration électronique particulière ([Xe] $4f^n$). En effet, la couche 4f présente une spécificité : celle-ci est plus proche du noyau que les orbitales 5s et 5p et est par conséquent écrantée par ces dernières. Leurs comportements se rapprochent donc de celui d'électrons de cœur. Ainsi contrairement aux métaux de transition dont les niveaux d'énergies sont fortement sensibles au champ cristallin, les électrons 4f y sont peu sensibles et l'influence du couplage spin-orbite sera prépondérante.

La configuration électronique de l'ion ytterbium trivalent correspond à [Xe] $4f^{13}$. La dégénérescence de ces niveaux est levée sous l'effet successif de plusieurs interactions [1] (fig. 1) :

- la répulsion coulombienne entre électrons, qui conduit aux termes de l'ion libre ^{2S+1}L, chacun étant (2S+1)(2L+1) fois dégénéré. Pour l'ytterbium trivalent (L = 3 et S = 1/2), il n'y a qu'un seul terme ^2F. C'est le même terme que pour le cérium, le calcul étant identique pour un seul électron ou un seul trou.
- le couplage spin-orbite, qui résulte de l'interaction entre les moments angulaire orbital et de spin. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre en états $^{2S+1}L_J$ soit pour l'ytterbium : $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$, les états fondamental et excité respectivement.
- le champ cristallin peut, dans certains cas, lever la dégénérescence des états précédents, formant ainsi des niveaux Stark. Si J est entier, il y aura ainsi (suivant la géométrie du site de substitution de l'ion terre rare) au plus (2J+1) niveaux, et si J est demi-entier, il y aura (J+1/2) niveaux. Dans notre cas, les niveaux fondamental et excité possèdent 4 et 3 composantes Stark respectivement. Par mesure de commodité, ces niveaux seront numérotés de 1 à 4 pour le niveau fondamental et de 5 à 7 pour le niveau excité par ordre d'énergie croissante et la transition entre les niveaux de plus basse énergie des niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ (5 et 1) sera appelée transition zéro phonon.

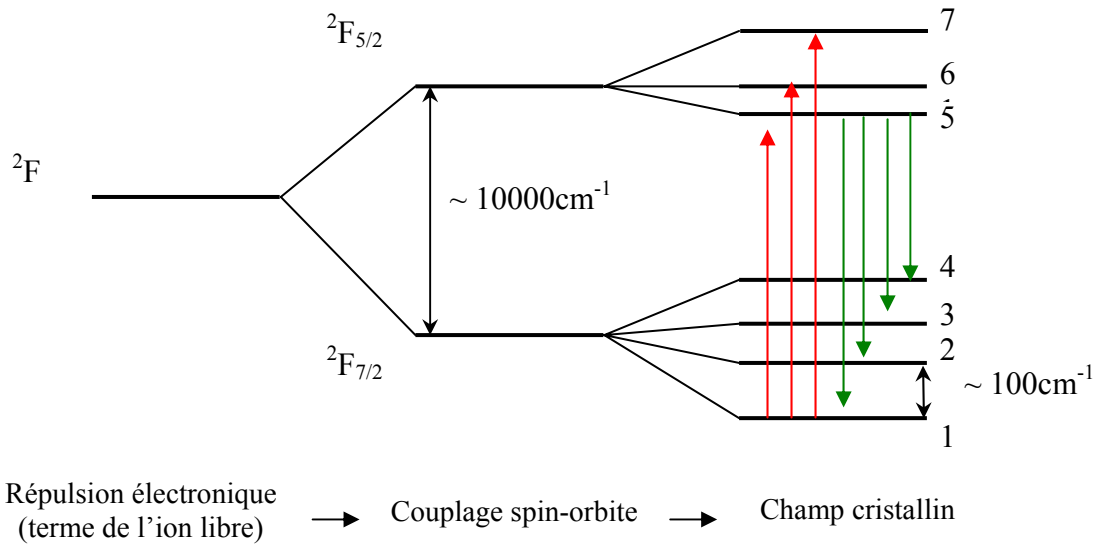


Figure 1: **Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium trivalent en sept niveaux Stark dans le cas d'une symétrie différente de la symétrie cubique [2].**

L'écart d'énergie entre les niveaux Stark ne dépassent pas quelques centaines de cm^{-1}, ce qui est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique (k_BT ~ 200 cm^{-1} à 300 K). Par conséquent, les niveaux sont peuplés thermiquement à température ambiante. Ainsi les spectres d'absorption et d'émission sont composés théoriquement chacun d'un maximum de douze transitions électroniques possibles. Les transitions partant des niveaux fondamentaux sont les plus probables et donc les plus intenses. Ces dernières sont représentées sur la figure 1.

La liaison chimique métal-ligand n'est que peu affectée, comparativement aux éléments de transition, lors des transitions électroniques entre les niveaux 4f et par conséquent les raies d'absorption et d'émission observées sont très fines (quelques cm^{-1}). Toutefois, les raies sont en réalité élargies par différents phénomènes : la multiplicité des transitions électroniques à température ambiante ainsi que le couplage électron-phonon.

2. Le couplage électron – phonon

La levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ytterbium trivalent a été réalisée en considérant que le mouvement des noyaux est négligeable. En effet, l'inertie des noyaux est plus grande que celles des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Toutefois, les ions du réseau oscillent et le mouvement des ions crée un champ cristallin dynamique. Les modes de vibration de la matrice sont alors susceptibles de se coupler aux états électroniques. On parle de couplage électron-phonon [3,4,5]. Cet effet est observé malgré l'écrantage des orbitales 4f qui isole les électrons de l'influence du ligand et de la matrice. L'intensité du couplage, représentée par le paramètre $\bar{\alpha}$, varie

le long de la série des lanthanides [6]. La figure 2 montre l'évolution de ce paramètre au sein de la matrice $LiYF_4$.

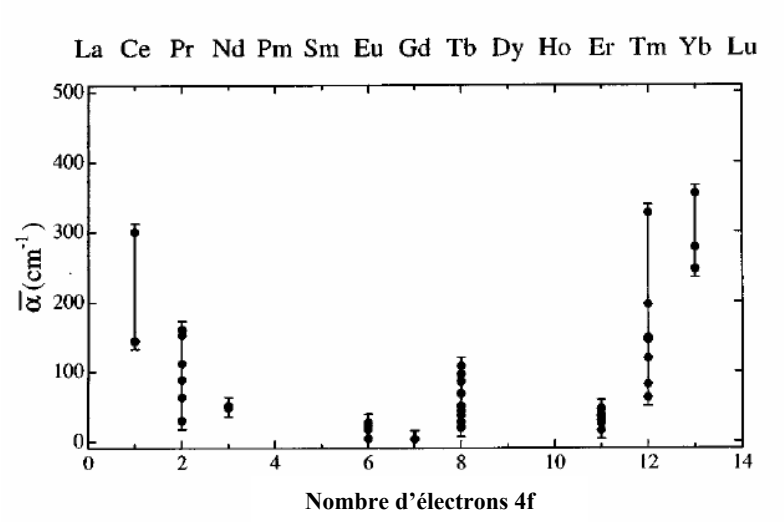


Figure 2 : **Variation du paramètre de couplage électron – phonon le long de la série des lanthanides à l'état trivalent dans la matrice $LiYF_4$. [6]**

L'évolution de ce paramètre serait la conséquence de deux contributions inverses [4, 7] :

- la contraction lanthanidique : la distance entre les électrons 4f et le noyau diminue lorsque Z augmente. Cet effet diminue les interactions entre électrons et phonons.
- l'écrantage des électrons des couches externes (5s et 5p) est de moins en moins effectif le long de la série, ce qui implique une interaction plus forte entre la terre rare et son environnement.

L'ion ytterbium possède donc un fort couplage électron – phonon. Ce couplage est responsable de l'élargissement des raies et peut même donner lieu à des raies satellites appelées transitions vibroniques. Cet effet est très dépendant de la température. Une possibilité pour les identifier est d'effectuer les mesures d'absorption et d'émission à basse température, l'intensité des vibrations de la matrice étant alors limitée.

3. Transferts d'énergie

Lors de l'étude des propriétés d'excitation, d'émission et de durée de vie de l'ion Yb^{3+} dans un matériau, il est nécessaire de prendre en compte le fait qu'il peut y avoir des transferts d'énergie entre les ions de la matrice. Ces phénomènes sont sensibles à la concentration en ions dopants. En effet, la proximité des ions va favoriser les phénomènes de transferts d'énergie. Suivant la nature de la structure cristalline, il n'est d'ailleurs pas nécessaire que le taux de substitution soit élevé pour observer de tels effets. Ceux-ci peuvent être de deux sortes :

- des transferts non-radiatifs où l'énergie d'un ion ytterbium est transférée de manière non-radiative à un ion ytterbium voisin ou à des impuretés tels que l'erbium ou le thulium qui peuvent alors piéger l'excitation.

- des transferts radiatifs où l'émission d'un ion ytterbium peut être réabsorbé par un ion ytterbium voisin : on parle alors de réabsorption.

Le phénomène de réabsorption provient du recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission. Un rayonnement émis peut alors être réabsorbé (figure 3).

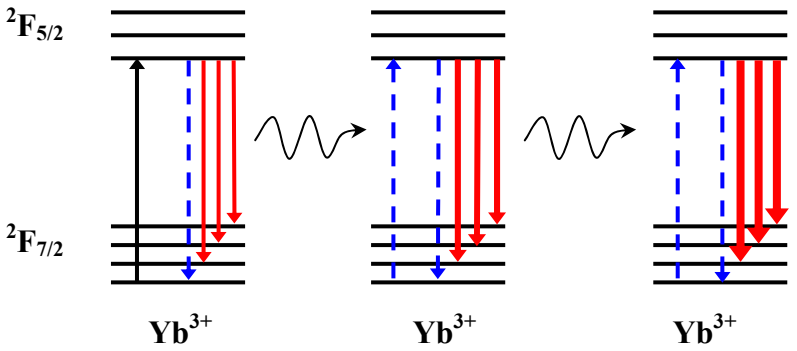


Figure 3 : Représentation du phénomène de réabsorption entre ions Yb^{3+}.

Ce phénomène induit des modifications des spectres d'émission avec une diminution apparente de l'intensité des raies les plus sensibles (niveaux proches de l'énergie d'absorption) et par voie de conséquence une augmentation de celles à plus faible énergie (où l'absorption est minimale). Ces transferts radiatifs ont aussi pour conséquence de rallonger la durée de vie apparente. Ce phénomène peut être mis en évidence de deux manières : soit par la concentration, soit par le choix de la longueur d'onde d'excitation. Le phénomène de réabsorption est sensible à la concentration car la probabilité pour un rayonnement émis au sein du matériau d'être réabsorbé par un autre ion ytterbium à l'état fondamental s'accroît avec l'augmentation de la quantité d'ions par cm^3. Ce phénomène est nettement visible sur les spectres d'émission enregistrés pour diverses concentrations en ions dopants, pour une excitation dans les niveaux 4f.

Le lien entre la réabsorption et le choix de la longueur d'onde d'excitation est un peu moins évident. Il existe deux moyens d'exciter la terre rare:

- soit en en excitant directement dans les niveaux 4f (excitation par un rayonnement infrarouge),

- soit en excitant dans des bandes d'absorption du matériau localisées à haute énergie telles que les bandes de transfert de charge Yb-O [8,9]. Ces bandes d'absorption sont associées au transfert d'un électron des orbitales du ligand sur la terre rare. Elles se situent pour l'élément ytterbium dans l'ultraviolet (200-250 nm).

Le coefficient d'absorption du matériau est beaucoup plus fort pour une absorption dans la bande de transfert de charge (BTC) localisé dans l'UV que dans les raies interdites 4f-4f. Dans le cas d'une configuration en réflexion, les photons émis suite à une excitation dans l'ultraviolet seront issus des ions proches de la surface. Au contraire, une excitation dans les niveaux 4f induira une émission plus en profondeur. La probabilité des photons émis d'être réabsorbé par d'autres ions ytterbium avant de s'extraire du matériau sera alors plus élevée. Pour visualiser le phénomène, il faut comparer le spectre d'émission d'un composé fortement concentré sous excitation dans la bande de transfert de charge à celui sous excitation IR. Deux répartitions spectrales différentes sont observées. Dans le cas d'une excitation dans la bande de transfert de charge, le spectre sera plus représentatif de l'émission initiale d'ions isolés alors que dans le cas d'une excitation dans les niveaux 4f, celui-ci sera représentatif d'une émission après de multiples réabsorptions par des ions ytterbium. Ceci a été illustré dans le cas du borate d'yttrium dopé ytterbium (fig. 4)

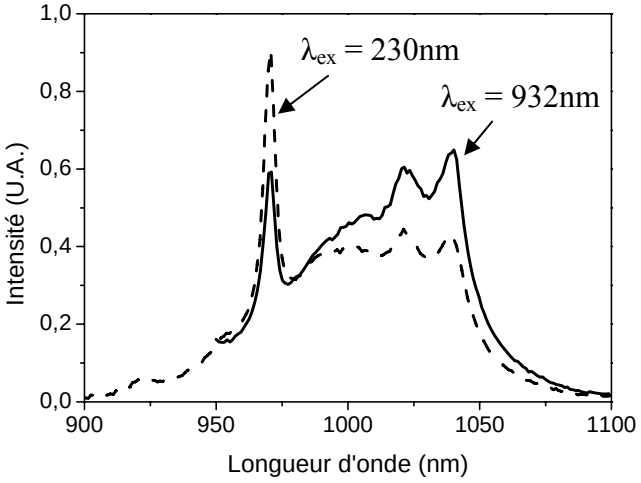


Figure 4 : Spectres d'émission de $Li_6Y(BO_3)_3$: Yb^{3+} 20% en fonction de la longueur d'onde d'excitation (T=298K) [24]

Dans une cavité laser, le matériau est excité par une diode laser infrarouge dans les niveaux 4f de l'ytterbium afin de limiter les pertes liées au défaut quantique (différence entre l'énergie d'excitation ou de pompe et celle d'émission). Les spectres réalisés sous excitation IR seront donc plus représentatifs de l'émission à l'intérieur d'une cavité laser.

4. Application : le laser à ions ytterbium

Pour obtenir l'émission stimulée (photons cohérents entre eux) à l'origine de l'émission laser, il est nécessaire de réaliser une inversion de population entre deux niveaux (niveau émetteur et niveau terminal). Cette condition d'inversion de population ne peut être réalisée que dans le cas de système à 3 ou 4 niveaux (fig.5).

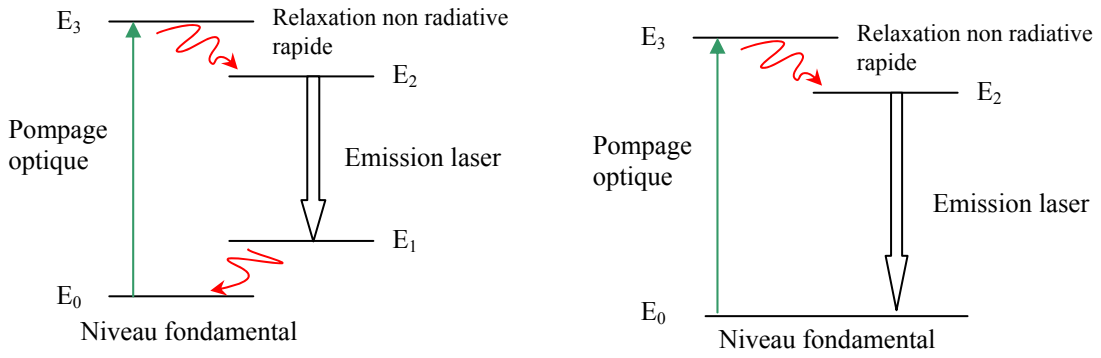


Figure 5 : Laser à quatre niveaux (gauche), et à trois niveaux (droite).

Considérant le diagramme d'énergie simple de l'ytterbium et le peuplement thermique des niveaux Stark à température ambiante, on ne parle plus de système quatre niveaux ou trois niveaux mais de quasi quatre niveaux ou de quasi trois niveaux. Il existe différentes possibilités de fonctionnement laser pour l'ytterbium (fig. 6). Le choix du type de fonctionnement dépend des longueurs d'onde de pompe λ_p et laser λ_l utilisées.

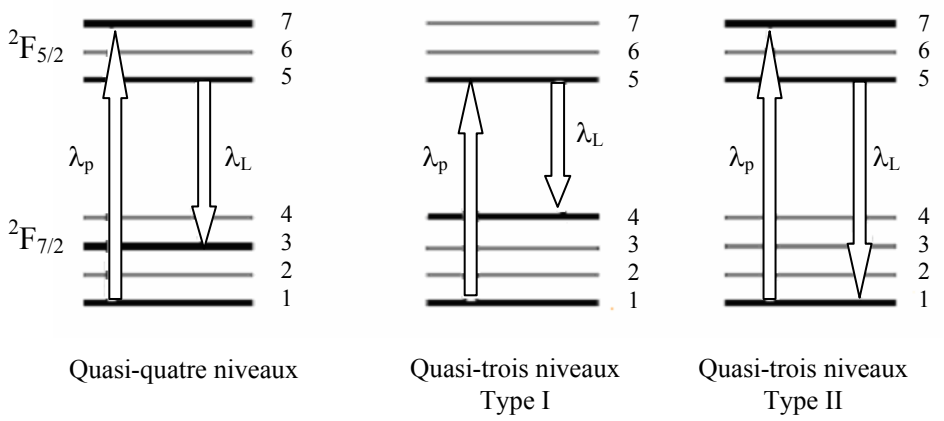


Figure 6 : Différents fonctionnements laser pour l'ytterbium.

Dans le cadre de cette étude, le pompage est réalisé à $\lambda_p=\lambda_{1\rightarrow 5}$. Nous avons donc un système quasi-trois niveaux de type I.

5. Intérêt de la basse température pour l'étude spectroscopique

L'étude à température ambiante est complexe. En effet, dû au peuplement thermique des niveaux Stark à température ambiante et à l'interaction avec les phonons, les raies d'émission et d'absorption sont nombreuses et élargies. En travaillant à basse température, les composantes Stark ne sont plus toutes peuplées et l'action des phonons est réduite. Ainsi, le nombre de raies diminue et celles-ci s'affinent. Quatre transitions sont observées en émission (5→ 1 (zéro-phonon), 5→2, 5→3 et 5→4) et trois en absorption (1→7, 1→6 et 1→5). L'étude spectroscopique de l'ion ytterbium en est simplifiée et l'ion ytterbium peut être alors utilisé en tant que **sonde structurale** [10]. L'influence du champ cristallin sur l'éclatement énergétique peut aussi être déterminée. A partir de cette étude, la méthode de réciprocité peut être utilisée pour estimer les sections efficaces d'émission [11].

Comme il a été signalé au paragraphe précédent, le peuplement thermique des niveaux Stark de plus hautes énergies à température ambiante ne facilite pas l'obtention de l'inversion de population et augmente le seuil de fonctionnement laser du matériau. A basse température, les composantes Stark de plus hautes énergies ne sont pas peuplées thermiquement facilitant l'inversion de population, notamment dans le cas du quasi trois-niveaux de type I. L'efficacité laser est alors améliorée. De plus, comme il a été vu au chapitre précédent, la conductivité thermique, facteur limitant pour obtenir des dispositifs à effet laser à forte puissance, augmente à basse température. Ces avantages expliquent le récent regain d'intérêt pour le **laser cryogénique** fonctionnant à T<100K [12,13].

III. Dispositifs expérimentaux

1. Mesures d'absorption

Pour réaliser les mesures d'absorption, nous enregistrons l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon. Des matériaux transparents sont nécessaires afin d'obtenir des résultats expérimentaux de qualité. Ces acquisitions sont effectuées sur monocristaux taillés et polis.

Ces mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre à double faisceau CARY 5000 UV-VIS-NIR. Une attention particulière est portée au choix du pas de la mesure en fonction de la largeur de la bande passante en détection afin de ne pas élargir artificiellement les spectres. Pour les mesures à basse température, le spectrophotomètre est équipé d'un cryostat Oxford à hélium liquide pompé en dynamique sous vide secondaire. Il est à noter que l'ensemble de ces spectres d'absorption n'a pas été réalisé en lumière polarisée afin d'obtenir l'ensemble de la répartition spectrale.

2. Mesures de luminescence : spectres d'émission et d'excitation

Les spectres de fluorescence sont réalisés sur des échantillons pulvérulents :

- soit les poudres cristallines obtenues par réaction à l'état solide (les synthèses ont été présentées au chapitre I),
- soit les poudres obtenues par broyage des cristaux issus de la cristallogenèse.

Les spectres ainsi réalisés ne reflètent pas les effets de la polarisation, en raison de l'orientation statistique des cristallites dans une poudre. De plus, tous les spectres d'émission et d'excitation sont réalisés en configuration « réflexion », c'est-à-dire que le rayonnement d'excitation fait un angle de 90° au niveau de l'échantillon avec la direction de la collecte de l'émission. L'excitation se fait sous une incidence de l'ordre de 40°.

Les spectres de fluorescence sont enregistrés sur un spectrofluorimètre Fluorolog 3 équipé d'un imageur iHR couplé à un détecteur InGaAs refroidi à l'azote liquide. Le rayonnement visible est enregistré, quant à lui, à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu P955R. Deux sources d'excitation sont utilisées : une lampe xénon XBO 450W pour une excitation dans la bande de transfert de charge ou un jeu de diodes fibrées Profile Laser 2000 permettant des excitations à 932nm et à 980nm.

Les mesures d'excitation dans l'infrarouge sont réalisées sur un spectrofluorimètre Edinburgh Instrument FL900CDT équipé d'un monochromateur M30 en émission suivi d'un détecteur au

germanium AD 403L refroidi à l'azote liquide. Plusieurs sources d'excitation sont utilisées : une lampe xénon XBO 450W ou une lampe tungstène.

Pour les mesures à basse température, les spectrofluorimètres sont équipés d'un cryostat Oxford à hélium liquide pompé en dynamique sous vide secondaire.

3. Durées de vie

Un montage expérimental a été mis en œuvre afin d'enregistrer les déclins d'émission. Le principe de la manipulation est le suivant : la source excitatrice est une diode laser (émettant à 980 nm) continue modulée par un générateur de fonction (HM 8030) pour créer un signal carré de fréquence 10Hz. Le rayonnement excitateur modulé est focalisé sur l'échantillon par le biais de lentilles. Le rayonnement de fluorescence émis en réflexion passe à travers un monochromateur HR640 (Jobin-Yvon) afin de sélectionner la longueur d'onde de la transition étudiée et est converti en signal électrique à l'aide d'un détecteur rapide au germanium AD 403HS qui est enregistré en fonction du temps sur un oscilloscope digital (LeCroy Waverunner LT 342). Les durées de vie sont obtenues après traitement informatique du signal enregistré.

IV. Spectroscopie de l'ytterbium

L'étude spectroscopique de la luminescence a été réalisée sur des échantillons pulvérulents. Les poudres synthétisées par voie solide ont principalement été utilisées à température ambiante pour évaluer l'influence de la concentration en ions dopants et ainsi déterminer la concentration optimale (maximum d'intensité) au sein de la matrice. Les compositions optimisées ont été réalisées sous forme monocristalline (chapitre 1) pour les tests laser. L'étude spectroscopique de l'ytterbium a aussi été réalisée à basse température sur les composés avec une faible concentration en ions ytterbium ainsi que sur les cristaux broyés, afin de déterminer l'influence du champ cristallin.

1. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln= Gd, Y) dopés ytterbium

a. Etude à température ambiante

Le spectre d'émission du composé $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 20 % a été enregistré pour des excitations dans l'ultraviolet et l'infrarouge (fig.7). Un composé fortement dopé (20 % molaire) a été sélectionné de façon à obtenir un écart significatif entre les deux répartitions spectrales.

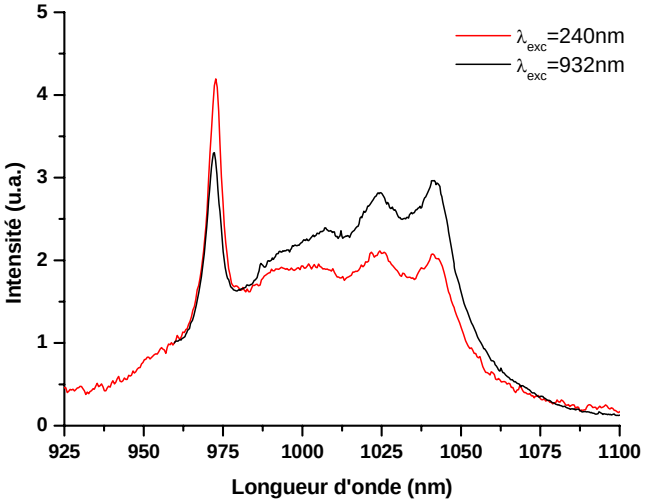


Figure 7 : Spectres d'émission du composé $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 20 % sous excitation IR (λ=932 nm) et UV (λ=240 nm)

Les répartitions observées sont tout à fait comparables à ce qui a été rapporté pour la phase à l'yttrium pour des concentrations similaires [14]. Pour une excitation dans l'infrarouge, l'intensité de l'émission de la raie principale à 972 nm diminue considérablement aux profits des transitions de plus basse énergie. Les intensités des raies à 972 nm et 1042 nm deviennent alors comparables.

Le phénomène de réabsorption lié au mode d'excitation et à la quantité d'ions activateurs par cm^3, permet d'obtenir une intensité plus importante aux grandes longueurs d'onde. Mais cette énergie peut être absorbée par des impuretés, telles que d'autres ions terres rares (Er, Tm) ou piégée sur des défauts, arrêtant la propagation des transitions radiatives de réabsorption (on parle d'extinction de luminescence). Afin d'optimiser l'intensité d'absorption et d'émission, il est nécessaire de connaître la concentration optimale en ions ytterbium. La figure 8 présente les différents spectres d'émission à différentes concentrations en ytterbium sous excitation IR au moyen d'une diode laser à 932 nm.

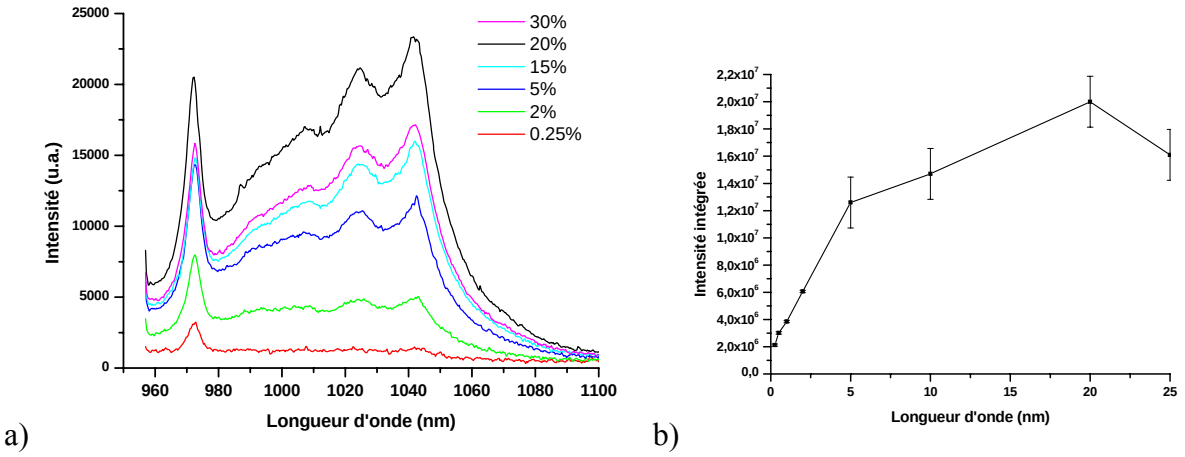


Figure 8 : a) Spectres d'émission du composé $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb à différents dopages sous excitation IR (λ=932 nm). b) Intensité intégrée en fonction de la concentration en ytterbium.

Le spectre d'émission sous excitation diode à 932 nm comporte une transition intense à 972 nm, la transition zéro phonon, suivi par un plateau d'émission, qui correspond à la désexcitation sur les différentes composantes Stark. Ces raies ne sont pas différenciables en raison de l'élargissement des raies à température ambiante. Les spectres d'émission associés aux plus fortes concentrations montrent une inversion d'intensité entre les raies localisées à 972 nm et 1042 nm. **L'intensité globale atteint son maximum autour de 20 % (substitution molaire) c'est-à-dire environ 10^{21} ions / cm^3 avant de diminuer. Cette décroissance indique que le seuil d'extinction par concentration est atteint.**

Les spectres d'émission des cristaux correspondant aux différentes solutions solides Gd/Y (pour un même taux d'ytterbium : ~22 % molaire) ont été enregistrés à partir des cristaux broyés ayant pour effet de moyenner les phénomènes d'orientation et de polarisation (fig.9). Les positions des raies sont similaires à celles de la poudre fortement dopée (20 %) obtenue par réaction à l'état solide. **Les modifications de compositions (taux Y/Gd) n'engendrent aucun changement significatif des répartitions spectrales des différentes solutions solides.** Les variations d'intensité observées peuvent être expliquées par de légers écarts de concentration (cf chapitre I page 65).

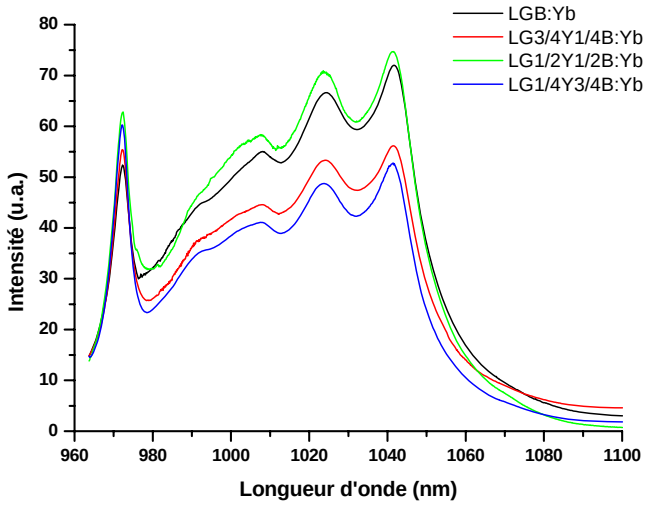


Figure 9 : Spectres d'émission à λ_{exc}=932 nm des cristaux broyés LGB :Yb, LG¾Y¼B :Yb, LG½Y½B :Yb, LG¼Y¾B :Yb (dopage 22 %)

b. Etude à basse température

i. Composé pulvérulent faiblement concentré

Un premier échantillon faiblement dopé synthétisé par voie solide a été sélectionné pour étudier la position des différents niveaux énergétiques de l'ytterbium dans le borate de gadolinium. La figure 10 présente le spectre d'émission enregistré d'une poudre de $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopée Yb à 0,25 % à 10 K.

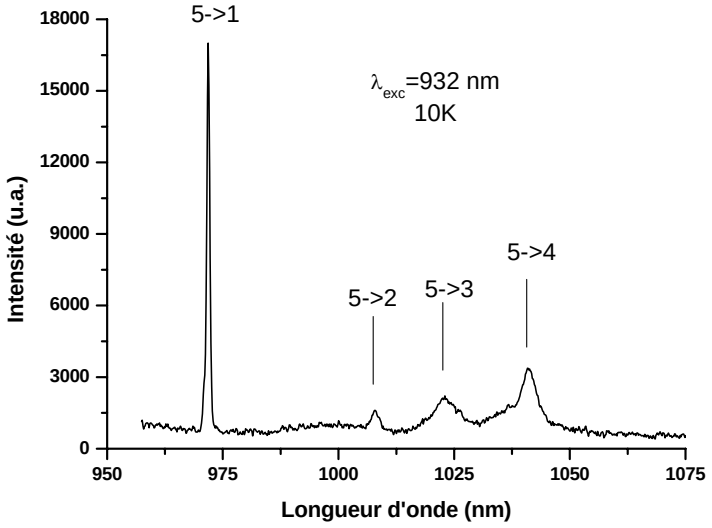


Figure 10 : Spectre d'émission de $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 0,25 % sous une excitation par diode à 10 K

Les quatre pics relatifs aux transitions électroniques 5→ 1 (zéro-phonon), 5→2, 5→3 et 5→4 sont observés à 972, 1008, 1023 et 1042 nm respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus pour une poudre de $Li_6Gd_{0,5}Y_{0,5}(BO_3)_3$ dopée Yb 0,25 % et une poudre de $Li_6Y(BO_3)_3$ dopé Yb 1 %.

Sur le composé $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé Yb à 0,25 %, différents spectres d'excitation des raies d'émission observées ont été enregistrés pour déterminer les niveaux d'énergie 5, 6 et 7. Le spectre d'excitation pour λ_{em}=1042 nm est présenté figure 11.

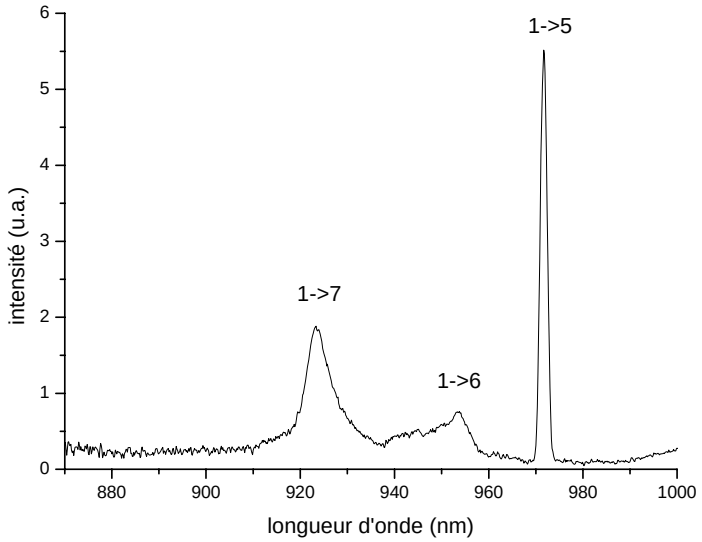


Figure 11 : Spectre d'excitation de $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé Yb 0,25 % à 10 K pour λ_{em}=1042 nm

Les trois transitions attendues sont clairement visibles à 925, 955 et 972 nm. Les pics observés sont donc associés aux transitions 1→7, 1→6 et 1→5 respectivement [16].

Les niveaux d'énergie relatifs à l'éclatement des niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Niveaux d'énergies pour l'ytterbium du composé $Li_6Gd(BO_3)_3$:Yb 0,25%

		Energie (cm^{-1})
$^2F_{5/2}$	7	10834
	6	10488
	5	10290
$^2F_{7/2}$	4	687
	3	515
	2	368
	1	0

Cette attribution est en accord avec l'attribution réalisée pour le $Li_6Y(BO_3)_3$: Yb [16,24]. La substitution de l'yttrium par le gadolinium ne semble pas induire de modifications significatives du champ cristallin autour des ions ytterbium.

ii. Etude des cristaux LLnB dopé Yb 22 %.

Absorption à basse température des cristaux LLnB (Ln=Gd,Y)

Les spectres d'absorption ont été enregistrés pour l'ensemble des solutions solides Y/Gd préparées. Ces mesures permettent d'observer les transitions 1→7, 1→6 et 1→5 à basse température (fig.12). Les spectres sont décalés en intensité afin d'observer d'éventuelles variations de position des raies d'absorption (fig.12.b).

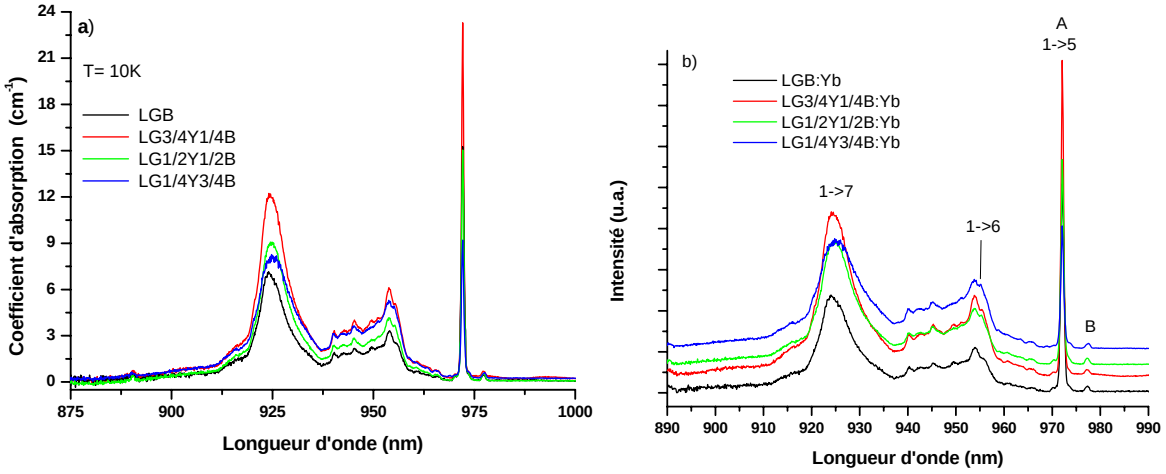


Figure 12 : Spectres d'absorption à 10 K des plaquettes perpendiculaire à l'axe b : LGB :Yb, LG¾Y¼B :Yb, LG½Y½B :Yb et LG¼Y¾B :Yb. a) coefficient d'absorption et b) décalage arbitraire en intensité des spectres

Les raies d'absorption se superposent pour les différentes compositions. L'éclatement est comparable au borate d'yttrium et à la poudre $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 0,25 % précédemment reportée. Une différence est toutefois observée : une nouvelle raie (B) de faible intensité est visible à 977 nm et cela pour tous les composés (même rapport d'intensité). Elle avait déjà été observée dans le cas du cristal de $Li_6Y(BO_3)_3$ dopé Yb (LYB) [15 ;16].

Emission à basse température des cristaux LLnB (Ln=Gd,Y)

Les spectres d'émission (fig.13) ont été réalisés sous excitation par une diode laser (λ_{exc}= 932 nm) à 16,0 K ± 0,5 K sur les cristaux broyés de LGB : Yb, LG¾Y¼B : Yb, LG½Y½B : Yb et LG¼Y¾B : Yb et LYB : Yb.

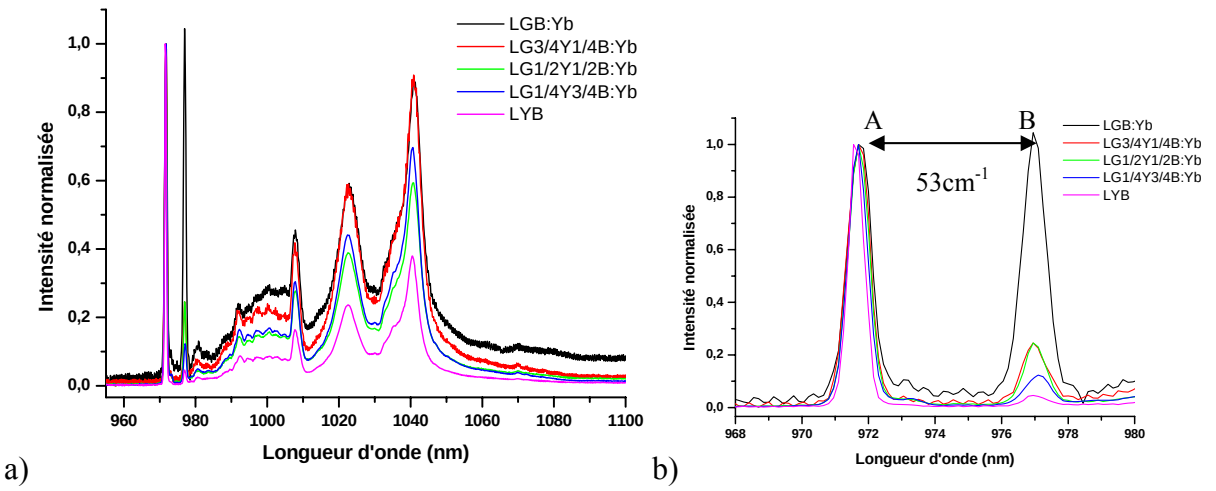


Figure 13 : a) Spectres d'émission des cristaux broyés LGB :Yb, LG¾Y¼B :Yb, LG½Y½B :Yb, LG¼Y¾B :Yb et LYB :Yb sous excitation diode à 16 K et b) Zoom sur les raies zéro-phonon.

Les spectres d'émission se superposent en longueurs d'onde pour tous les cristaux broyés : l'environnement autour des ions ytterbium ne semble pas être perturbé par les substitutions gadolinium/yttrium. L'éclatement résultant du champ cristallin au site de l'ion ytterbium est le même quelque soit la composition, comme cela a été observé pour les faibles concentrations en ytterbium.

Comparativement au spectre obtenu sur une poudre ayant une concentration similaire synthétisée par réaction à l'état solide (fig.14), un second pic apparaît à 977 nm au pied de la zéro-phonon et cela pour toutes les compositions. Ce second pic coïncide avec celui détecté sur les spectres d'absorption et pourrait donc correspondre à **une seconde raie zéro-phonon de l'ytterbium.** Nous attribuons, dans un premier temps, cette raie à un ytterbium B. L'écart énergétique entre ces deux transitions (pic à 972 et 977 nm) est égal à ΔE=53 cm^{-1}.

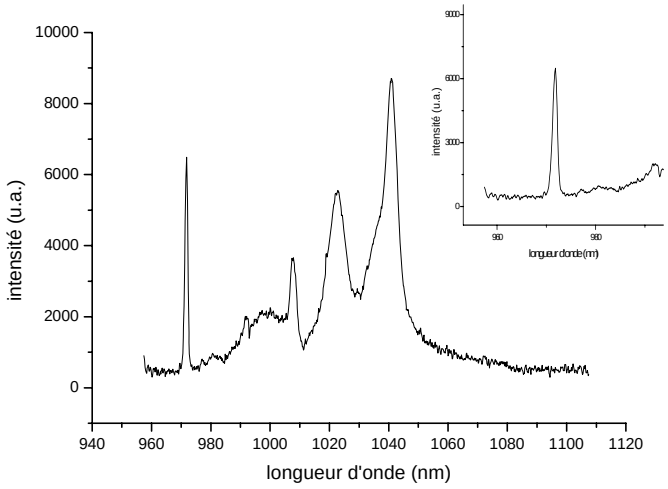


Figure 14 : Spectre d'émission de la poudre $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 20 % pour une excitation par diode à 932 nm à 10K

L'intensité du pic à 977 nm varie avec la composition en gadolinium. Le rapport I(977 nm) / I(972 nm) a été calculé pour chaque composition et reporté dans le tableau 2.

Tableau 2 : Rapport d'intensité entre les deux transitions zéro-phonon.

Exc diode/ 16 K	LGB :Yb	LG¾Y¼B :Yb	LG½Y½B :Yb	LG¼Y¾B :Yb	LYB :Yb
I (977 nm) / I (972 nm)	1,045	0,246	0,246	0,123	0,046

Nous constatons qu'**une augmentation du taux de gadolinium entraîne une exaltation de l'intensité de la raie localisée à 977 nm.** Contrairement à l'absorption où l'aire du pic est directement reliée à l'abondance en ions ytterbium, les spectres d'émission sont modifiés par les transferts. Toutefois, la probabilité de ces transferts étant liée à la concentration des ions ytterbium, le rapport d'intensité permet d'indiquer la proportion relative des ions ytterbium B dans chaque matrice, avec ici une plus grande proportion d'ytterbium B dans le cristal LGB :Yb.

Comportement thermique de l'émission des cristaux LLnB sous excitation IR par une diode laser

Le comportement thermique de l'émission des cristaux de LLnB a été regardé sous excitation infrarouge. Les spectres d'émission du cristal broyé LGB : Yb 22 % sont représentés entre 4 K et 60 K (fig.15).

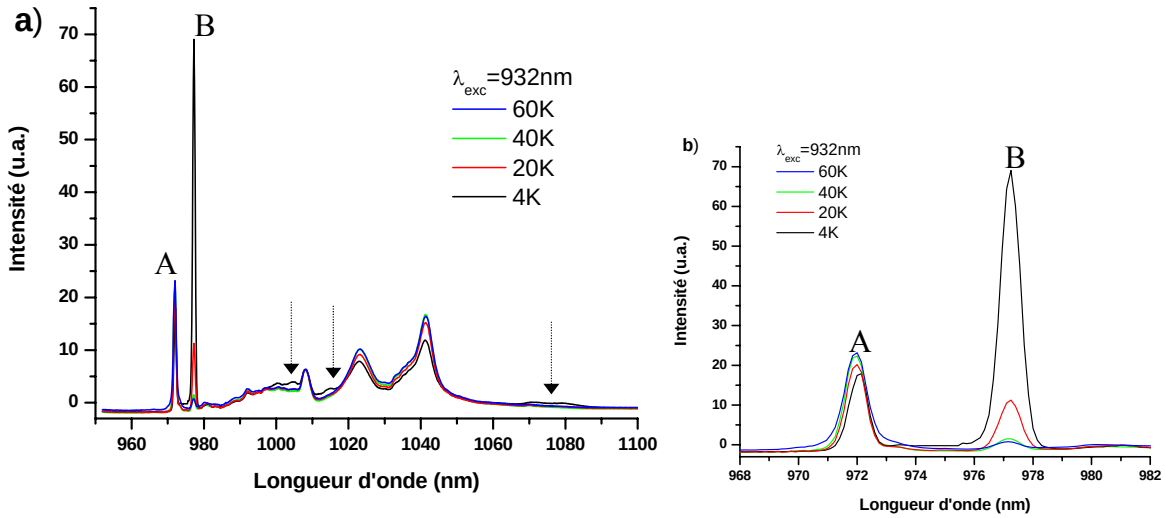


Figure 15: a) Spectre d'émission du cristal LGB :Yb broyé sous excitation IR par diode à 4 K, 20 K, 40 K et 60 K et b) Zoom sur les raies zéro-phonon

Les spectres enregistrés mettent en évidence la forte sensibilité thermique de la seconde émission à 977 nm. L'intensité de ce pic diminue fortement lorsque la température augmente. La raie n'est plus discernable au delà de 40 K. La diminution de cette raie s'accompagne d'une augmentation générale des transitions associées au site A (972, 1008, 1023 et 1042 nm) et d'une diminution des émissions à 1000 nm, 1015 nm et 1080 nm (flèches noires).

L'intensité exacerbée de l'émission B comparativement à l'absorption est expliquée par **des transferts d'énergie sur le site de plus basse énergie**. A très basse température, le niveau 5 de l'ytterbium A se dépeuple au profit du niveau 5' de l'ytterbium B dont l'émission est alors amplifiée (fig.16). En augmentant la température, un équilibre thermique s'établit entre les niveaux 5 et 5' des ytterbium A et B et l'intensité émise correspond alors aux proportions de population des ions ytterbium A et B.

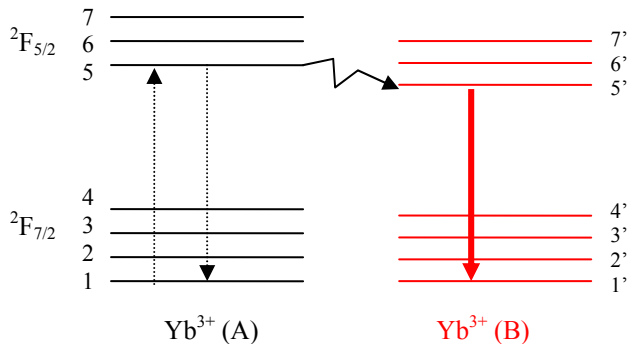


Figure 16 : Schéma des transferts à basse température

Au-delà de 60 K, le rapport d'intensité en émission semble être du même ordre de grandeur que celui observé en absorption. Le rapport d'intensité relatif indique alors que cette transition n'est associée qu'à **une très faible quantité d'ions ytterbium**. Ce phénomène d'équilibre thermique a été reporté dans de nombreux matériaux [17].

La structure du borate ne présentant qu'un seul site d'accueil favorable pour l'ytterbium, il faut alors déterminer à quoi est due cette seconde émission.

iii. Etude de l'émission liée aux ions ytterbium de type B.

Cette seconde émission a été attribuée par *Brenier et al*. [15] à un nouveau site de l'ytterbium. La localisation de l'ytterbium n'a pas été clairement annoncée. L'hypothèse avancée est une substitution de l'ion lithium avec compensation de charge. Dans une maille non distordue du composé LLnB, la distance Li-O varie entre 1,899 Å et 2,105 Å et la distance moyenne entre Yb^{3+} et O^{2-} étant de 2,351 Å, l'environnement du lithium semble peu compatible avec une substitution par un ion terre rare. Des études complémentaires nous ont semblé nécessaires à une meilleure compréhension des répartitions spectrales observées.

Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse par diffraction des rayons X réalisée sur monocristal (cristal LGB : Yb) à température ambiante ne révèle pas de nouvel environnement pour l'ytterbium. Les positions atomiques des éléments ainsi que les distances moyennes obtenues étant conformes à celles reportées dans la littérature, le résultat des affinements structuraux n'est pas repris dans ce manuscrit.

Des analyses en température de 20 K à 900 K sur cristal broyé (LYB : Yb et LGB pur) ne montre aucun changement de structure (chapitre 1). La famille de borate LLnB ne présente donc qu'une variété de type monoclinique.

Emission de la poudre $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 20% synthétisée par voie solide

Le spectre d'émission à basse température de $Li_6Gd(BO_3)_3$: Yb 20 % sous excitation par une diode laser infrarouge a été présenté figure 14. Comme pour la poudre faiblement concentrée, aucune raie d'émission à 977 nm n'est observée pour un taux d'ytterbium comparable à celui des cristaux LLnB. Par conséquent, il semblerait que la présence de l'émission B soit liée au **processus de croissance cristalline des cristaux**.

Etude de l'Europium dans le cristal LYB :Eu

Pour obtenir des informations sur la nature d'un site cristallographique, l'europium est souvent utilisé en tant que sonde structurale. L'europium trivalent possède une transition électronique unique entre deux états singulets $^5D_0$ et $^7F_0$, interdite, observable dans de nombreux composés en raison de mélanges de fonctions d'onde avec des niveaux caractérisés par J=2 ou 4. Cette transition dépend fortement de la symétrie du site. Elle est visible pour les symétries C_s, C_n et C_{nv}. Par conséquent à chaque site cristallographique différent correspond une transition unique $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. De plus, l'éclatement des raies $^5D_0$-^7F_J peut permettre de retrouver le groupe ponctuel de symétrie associé à l'environnement de la terre rare.

Le borate $Li_6Y(BO_3)_3$ dopé Eu^{3+} a déjà été étudié à de faibles concentrations (5 % mol.) [18,19]. Un seul site avait été observé. Le borate $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé Eu 5 % molaire a aussi été étudié et présente quant à lui des petits satellites autour de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ provenant de défauts proches sans que les auteurs aient précisé le type de défaut [18]. Il faut noter que ces spectres ont été réalisés sur poudres synthétisées par voie solide pouvant donc présenter des impuretés non détectées par les analyses de diffraction des rayons X. Ces études ont été réalisées à de faibles taux de substitution molaire de l'europium. Or les matériaux étudiés ont des taux de substitution plus élevés en ytterbium. Nous avons donc regardé le cristal $Li_6Y(BO_3)_3$: Eu^{3+} 25 % (LYB :Eu). Dans le cas de l'ytterbium, l'écart énergétique entre les deux pics observés dans l'infrarouge est de 53 cm^{-1}. D'après la littérature, la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ liée aux ions europium de type A se situe à 580,2 nm [18] donc celle qui serait associée aux ions europium de type B devrait être observée aux environs de 581,9 nm, en supposant que l'écart est du même ordre de grandeur (action comparable du champ cristallin sur l'éclatement). Or le spectre d'émission à basse température (fig.17) ne montre pas de dédoublement de cette transition

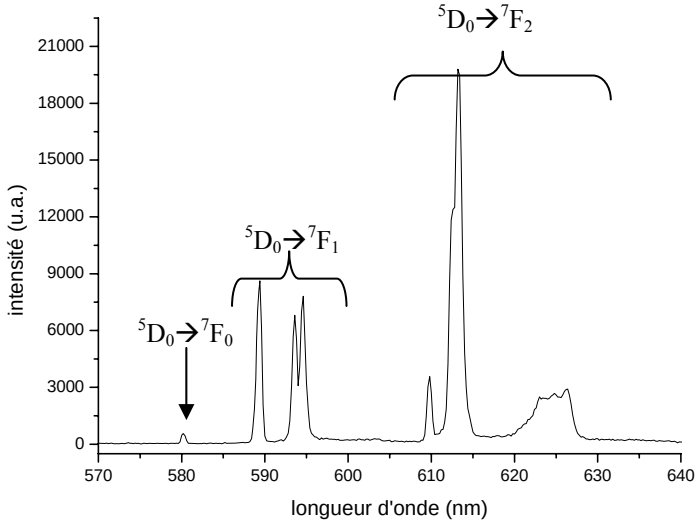


Figure 17 : Spectre d'émission (excitation à 260 nm) à 10K du cristal LYB : Eu 25 %

D'après les mêmes travaux, les trois transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ doivent se situer à 589,45 nm, 593,4 nm et 594,35 nm. Expérimentalement, celles-ci sont bien observées à ces longueurs d'onde au nombre de trois (dégénérescence du niveau $^7F_1$). Les transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sont en nombre inférieur à 5. L'europium ne s'insère donc que dans un seul site.

De même, le spectre d'absorption enregistré (fig.18) ne présente pas de dédoublement de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

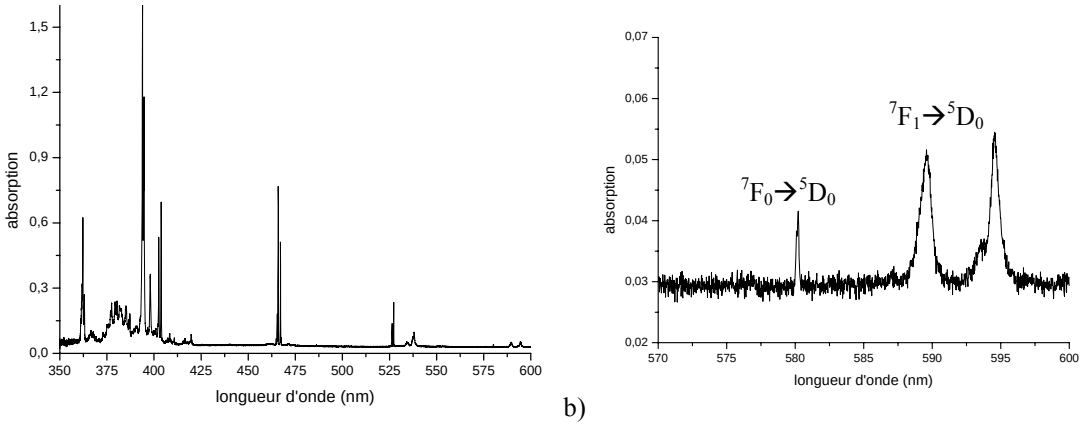


Figure 18 : a) Spectre d'absorption par transmission du cristal de LYB : Eu 25 % cristal et b) Zoom sur la zone 570-600 nm.

Un seul site pour la terre rare est observé dans le composé LYB : Eu, même lorsqu'il est fortement dopé. On peut alors penser que comparativement à l'ion ytterbium (r(Yb)= 0,98 Å) ; **l'ion europium trivalent (r(Eu)= 1,07 Å) de plus grande taille n'a qu'un site de substitution dans cette matrice**.

Spectre d'excitation de l'ion ytterbium dans l'ultraviolet

Les spectres d'excitation (fig.19) enregistrés dans l'ultraviolet permettent de donner quelques informations sur l'environnement de cet ion. **Cette bande est étroitement liée à la nature et la liaison du ligand avec l'ion terre rare.** Il a été observé des différences notables de positions énergétiques des bandes de transfert de charge Yb-O dans des borates et oxyborates. Des liaisons courtes Yb-O donnent lieu à des bandes de transfert de charge à plus faible énergie [20].

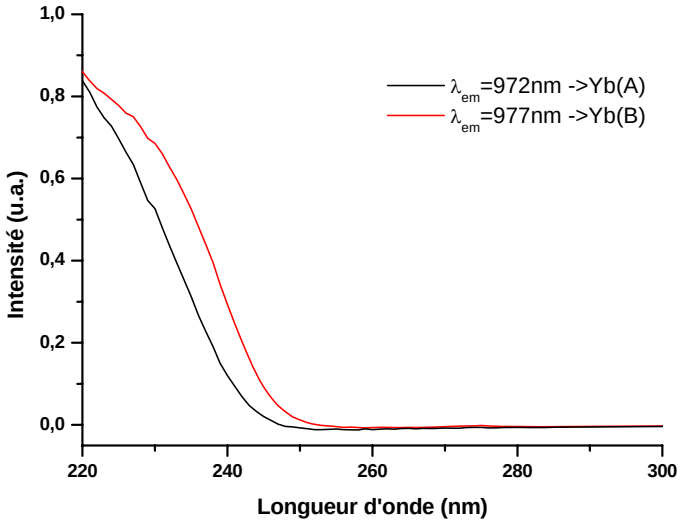


Figure 19 : Spectre d'excitation dans l'UV du cristal broyé LGB : Yb 25 % à 10 K, pour des longueurs d'onde d'émission : 972 nm et 977 nm correspondant aux deux raies A et B.

Les bandes de transfert de charge observées sur la figure 19 se situent autour de 220 nm, conformément à ce qui a pu être observé pour des matériaux oxygénés dopés ytterbium [9,21,22,23]. Les spectres réalisés indiquent un léger décalage de la bande de transfert de charge des ions ytterbium B vers les plus basses énergies. Les positions relatives de ces deux bandes sembleraient indiquer que **les distances Yb - O moyennes autour du site B sont plus courtes**. Il est à noter que du fait des transferts non radiatifs, les spectres d'excitation sont eux aussi modifiés et nous observons ainsi une bande de transfert de charge aussi intense pour l'ion ytterbium B que pour l'ytterbium A.

Excitation et émission sélectives : illustration sur le cristal LGB :Yb

Le spectre d'absorption du cristal LGB : Yb (fig.12) ne nous donne aucune information sur la position des niveaux d'énergies des ions ytterbium B. Celles-ci peu intenses ou superposées avec les raies d'absorption des ions du type A ne sont pas discernables. De même pour le spectre d'émission (fig.13), l'excitation n'étant pas sélective, les deux émissions sont observées. Des spectres d'émission (fig.20) ont été réalisés à 10 K pour une excitation dans les transitions 1→5 et 1'→5', c'est-à-dire respectivement à 972 et 977 nm, au moyen d'une lampe Xenon XBO et d'un monochromateur avec une bande passante de 1 nm.

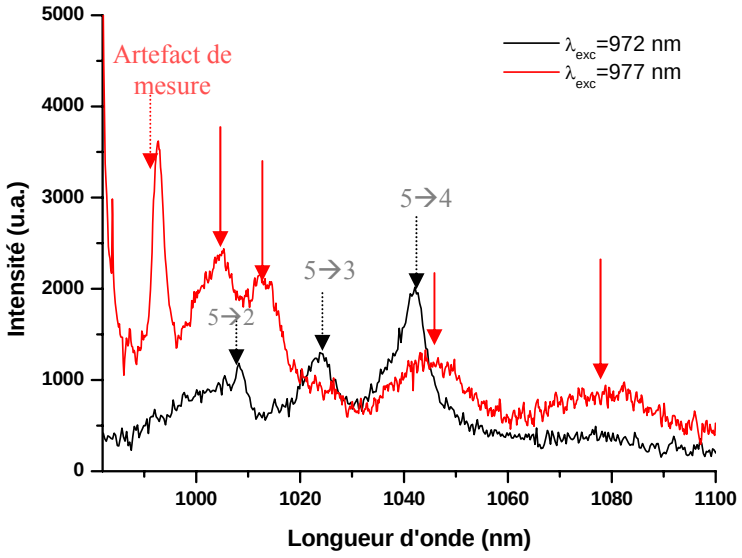


Figure 20 : Spectres d'émission pour une excitation à 972 et 977 nm à 10K du cristal LGB :Yb

Les spectres d'émission de chaque type d'ions ytterbium sont observés. Le spectre d'émission en trait noir correspond à l'ytterbium A. Les transitions 5→2, 3 et 4 sont représentées (flèches grises). De grandes différences sont observées. Plusieurs raies sont visibles pour la seconde émission (ytterbium de type B) : 1005, 1012, 1045 et 1080 nm (flèches rouges). Les deux dernières sont particulièrement larges pour des mesures à basse température. Les émissions à 1005, 1012 et 1080 nm correspondent aux zones du spectre qui présentent des variations en température (fig.15).

Les spectres d'excitation ont été réalisés à différentes longueurs d'onde d'émission 972 nm, à 977 nm, à 1042 nm et à 1075 nm. La figure 21 représente celui pour λ_{em}= 1042 nm.

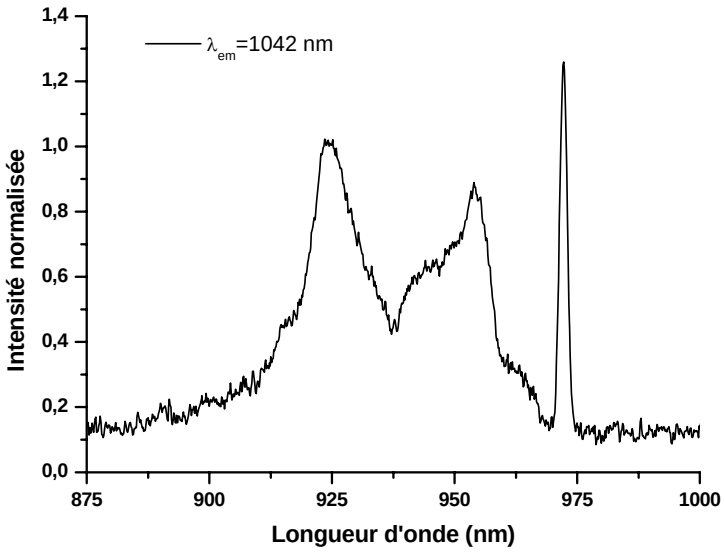


Figure 21 : Spectre d'excitation pour $\lambda_{ém}$= 1042 nm du cristal LGB :Yb (22%) à 10 K

Les spectres d'excitation obtenus sont tous identiques bien que les longueurs d'onde d'émission aient été sélectives. Comme il a été expliqué précédemment (page 108), il existe des transferts à basse température du niveau 5 des ions ytterbium A vers les niveaux 5' des ions ytterbium B. Ainsi l'excitation des ions ytterbium B peut se faire par les niveaux d'énergie des ions ytterbium A.

Afin de différencier les transitions électroniques des répliques vibroniques, le spectre d'émission (λ_{exc}= 977 nm) à 10 K est comparé aux spectres Raman réalisés sur le LYB : Yb [24]. Les spectres sont tracés en énergie à partir de la transition de référence : la raie zéro-phonon de type B et présentés à la figure 22.

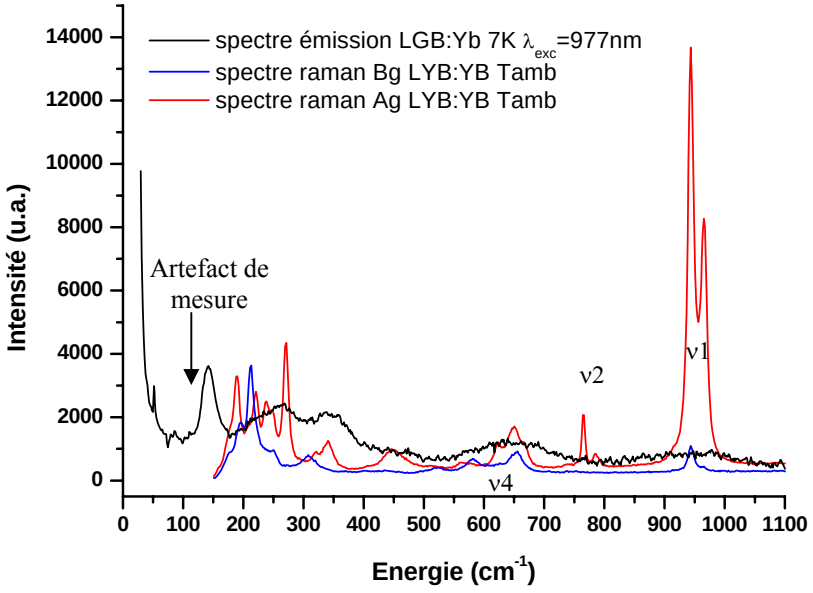


Figure 22 : Spectre d'émission (noir) du cristal LGB :Yb à 10K à λ_{exc}=977 nm et spectre Raman (Ag et Bg) du cristal LYB :Yb

Le mode ν_1 est très intense et se situe au niveau de la raie à 1080 nm (950 cm^{-1}), de même pour la bande à 1045 nm (650 cm^{-1}) qui correspond au mode de vibration ν_4. Les raies d'émission larges correspondent donc à des modes de vibration intense. Pour les autres raies, il est difficile de déterminer quelles transitions sont les transitions purement électroniques en particulier dans la zone 200-400 cm^{-1}. Même si deux répartitions spectrales ont été observées, il est difficile de proposer à ce stade l'éclatement des niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ des ions ytterbium B.

Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

En collaboration avec Alla Artemenko (Institute for Problems of Material Science of National Academy of Science of Ukraine), des mesures de RPE ont été réalisées pour déterminer l'environnement donnant lieu à l'émission B. Cette méthode de caractérisation est très sensible pour les éléments paramagnétiques et donc adaptée pour détecter des impuretés.

Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre X-band Bruker à une fréquence fixe de 9,4 GHz. Une modulation du champ magnétique à 100 kHz a été utilisée. Un système cryogénique a été utilisé pour étudier le comportement du borate entre 4 et 300 K.

Les ions gadolinium et ytterbium sont paramagnétiques et peuvent donc présenter un signal RPE. Afin de différencier aisément sur les spectres la contribution du gadolinium et celle de l'ytterbium, seules les phases à l'yttrium (non paramagnétique) ont été étudiées. Les mesures de RPE ont donc été réalisées sur la poudre $Li_6Y(BO_3)_3$:Yb 1 % et sur le cristal broyé LYB :Yb 26 %. L'orientation des axes magnétiques des ions paramagnétiques est distribuée aléatoirement dans les poudres et seules les raies les plus probables sont observées.

La configuration électronique de l'ion ytterbium Yb^{3+} est $4f^{13}$, terme ^2F. Il y a trois isotopes de l'ion ytterbium : le plus abondant ^{170}Yb (spin nucléaire I=0, abondance naturelle 69,5 %), ^{171}Yb (I=1/2, facteur g nucléaire g_n=0,988, abondance naturelle 14,4 %) et ^{173}Yb (I=5/2, facteur g nucléaire g_n=-0,272, abondance naturelle 16,2 %) [25]. Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde peuvent être obtenus en utilisant l'Hamiltonien : $\hat{H} = \hat{H}_{free} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_Z + \hat{H}_{hf}$. Le terme de l'ion libre $\hat{H}_{free}$ contient les interactions de Coulomb et celles du couplage spin-orbit. Le terme $\hat{H}_{CF}$ contient l'interaction du champ cristallin. L'interaction Zeeman peut être exprimée en terme de facteur de Lande g_J et l'opérateur du moment orbital angulaire $\hat{J}$ comme $\hat{H}_Z = g_J \mu_B \hat{H}\hat{J}$ [26]. Le terme de l'interaction hyperfine (électron-noyau) peut être écrit comme $\hat{H}_{hf} = PN_J\hat{N}$, où $\hat{N}$ est l'opérateur équivalent de la structure hyperfine (avec l'élément diagonal N_J) et P est le paramètre de la structure hyperfine dipolaire. De manière analogue au couplage hyperfin entre le spin électronique et le spin nucléaire, il existe un couplage super-hyperfin qui correspond au couplage avec le spin nucléaire de l'atome adjacent. Ce couplage ne peut être observé que dans le cas d'atomes proches, typiquement pour des distances inférieures à 5 Å [27].

Le signal RPE de l'ytterbium est observé en dessous de 90 K. En effet, à température ambiante, l'ion ytterbium, comme la plupart des terres rares, a un temps T_1 de relaxation spin-réseau court, ce qui induit à température ambiante des raies très larges qui ne peuvent pas être détectées par RPE. Cependant à basse température, ce temps T_1 augmente fortement réduisant la largeur des raies d'absorption et permettant d'observer le signal RPE. Il est à noter que ce n'est pas le cas du gadolinium qui présente des raies larges même à basse température.

La figure 23 présente le spectre RPE de la poudre $Li_6Y(BO_3)_3$:Yb 1 % à 4K.

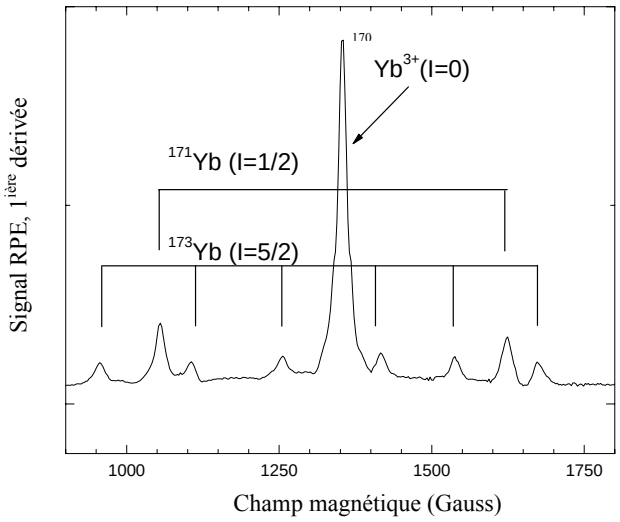


Figure 23 : Spectre RPE de la poudre $Li_6Y(BO_3)_3$:Yb 1% enregistré à 4K

Le spectre RPE est composé d'une raie centrale intense à g=4,98, correspondant aux isotopes pairs de l'ion ytterbium (^{170}Yb) et de plusieurs satellites très fins bien résolus dus aux isotopes ^{171}Yb et ^{173}Yb. Les paramètres d'éclatement des deux isotopes sont $A^{171}=590.10^{-4}cm^{-1}$ et $A^{173}=147.10^{-4}cm^{-1}$. Le rapport des paramètres hyperfins $\left|\frac{A(^{171}Yb)}{A(^{173}Yb)}\right| = 3{,}653$ est cohérent avec le rapport des facteurs g nucléaires de ces isotopes $\frac{g_n(^{171}Yb)}{g_n(^{173}Yb)} = -3{,}63$. Le rapport des intensités H pic-à-pic des satellites hyperfins de ^{171}Yb et ^{173}Yb $\left|\frac{H(^{171}Yb)}{H(^{173}Yb)}\right| = 2{,}63$ est aussi en bon accord avec la valeur théorique calculée à partir de la relative abondance des deux isotopes (2,625). Ceci nous permet d'identifier sans ambiguïté que la résonance observée provient de l'ion Yb^{3+} et de confirmer les attributions faites à la figure 23.

Il est à noter que dans la région des champs magnétiques plus élevés (2000-3000 Gauss) le spectre ne présente aucune raie supplémentaire.

Le spectre RPE du cristal broyé LYB : Yb 26% est présenté à la figure 24.

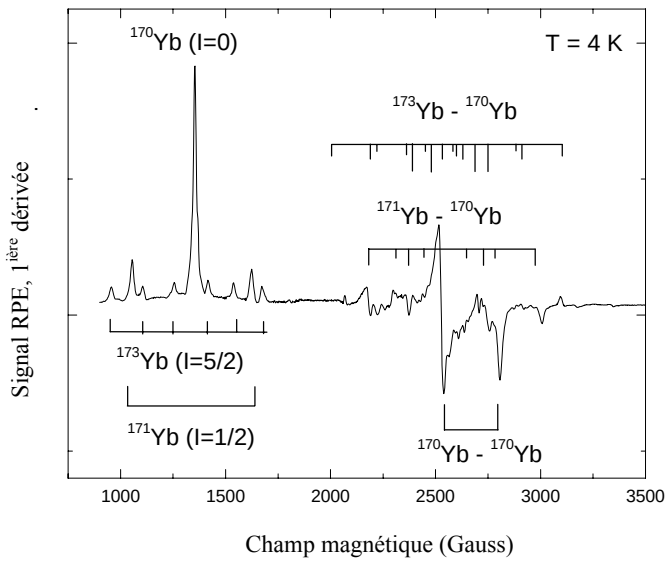


Figure 24 : Spectre RPE du cristal broyé LYB :Yb 26% enregistré à 4K

Ce spectre RPE présente dans la zone faible champ magnétique les résonances observées pour la poudre $Li_6Y(BO_3)_3$:Yb 1 % et dans la zone fort champ magnétique des raies supplémentaires. Celles-ci correspondent au **couplage entre deux ions ytterbium proches** (structure super-hyperfine). Du fait que le spectre RPE du cristal correspond, dans la zone champ magnétique faible à celui de la poudre synthétisée par voie solide, nous pouvons déduire qu'il n'existe pas de deuxième environnement pour l'ytterbium. Toutefois, la présence des raies super-hyperfines met en évidence une proximité des ions ytterbium formant ainsi des paires. En tenant compte des données structurales (d_{Yb-Yb}=3,8 Å à l'intérieur de la chaîne, d_{Yb-Yb}= 6-8 Å entre les chaînes), **ces interactions se font vraisemblablement entre deux ions localisés sur une même chaîne de polyèdres**.

Nouvelle hypothèse

Les spectres de luminescence réalisés sur le cristal LGB : Yb montrent :

- deux répartitions spectrales de l'ytterbium
- un seul site d'accueil de l'ion europium dans le LYB
- des distances Yb-O moyennes autour de l'ytterbium B plus courtes que celles de l'ytterbium A (cf. excitation dans la bande de transfert de charge).
- que l'émission de l'ytterbium B semble être favorisée lorsqu'il existe une grande différence de rayon ionique entre l'élément dopant et l'élément hôte (cf rapport d'intensité d'ytterbium B/A pour les différentes compositions Gd/Y).

Des études sur différents oxydes dopés [28] ont montré que la différence de rayon ionique entre l'élément dopant et l'élément hôte peut conduire à la présence de raies satellites (modification du

champ cristallin) dont la plupart sont dues à la présence de paires R^{3+} -R^{3+}. Il apparaît donc que l'émission 5'→1' à 977 nm (ytterbium B) correspondrait à des interactions à courtes distances de deux ions ytterbium.

Il est possible de calculer pour un matériau dopé ytterbium à 22 % mol. que la probabilité d'avoir deux ions ytterbium occupant les plus proches positions dans les sites Y est d'environ 2,9 %. Le rapport d'intensité des raies en absorption indique qu'en réalité nous sommes plus proches de 3,8 %. On aurait ainsi une mauvaise homogénéisation des ions terre rare lors de la croissance qui favoriserait la proximité des ions ytterbium entre eux. Cette mauvaise homogénéisation des ions terres rares dans le cristal serait favorisée par les fortes concentrations en ions ytterbium et gadolinium incorporés dans le bain de départ. Lors de la croissance, il serait alors possible d'obtenir une alternance d'ions terres rares dans les chaînes de polyèdres LnO_8 de la forme Gd-O-Yb-O-Yb-O-Gd au sein desquelles des paires Yb-Yb seraient créées. Les distances Yb-Yb courtes seraient à l'origine des interactions observées en RPE mais aussi des plus courtes distances terres rares - oxygène à l'origine de l'apparition du décalage de la deuxième bande de transfert de charge dans les spectres d'excitation (fig.19). Cette proximité entraînerait probablement une modification dans l'agencement des polyèdres le long de la chaîne et par conséquent une modification du champ cristallin. Ce phénomène serait d'autant plus visible sur les cristaux dont la taille des cristallites est plus grande que pour les poudres.

c. Conclusion

Le borate $Li_6Gd(BO_3)_3$ atteint le seuil d'extinction de luminescence pour une concentration en ytterbium de 20 %. Les niveaux énergétiques ont été déterminés sur la poudre $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopé Yb à 0,25 % et ceux-ci sont proches de ceux déterminés pour la phase à l'yttrium. La substitution de l'yttrium par le gadolinium ne modifie donc pas l'éclatement des niveaux d'énergie. Toutefois, une deuxième raie zéro-phonon est pointée à 977 nm sur les spectres d'absorption et d'émission. Une étude approfondie de la structure du composé et de la spectroscopie de l'ytterbium dans cette matrice a mis en évidence une proximité des ions ytterbium à l'origine de cette raie à 977 nm. Ces deux ions ytterbium proches distordraient la chaîne de polyèdres modifiant ainsi le champ cristallin. En comparaison avec la substitution de l'yttrium par le gadolinium qui résulte en l'expansion du polyèdre de la terre rare (le champ cristallin continue d'agir de manière équivalente), les paires d'ions ytterbium auraient une action plus prononcée sur les distances Yb-O ayant un impact sur l'action du champ cristallin.

2. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium

a. Etude à température ambiante

La luminescence de l'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ a été étudiée pour différentes concentrations et longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Le spectre d'émission d'une poudre dopée à 1 % d'ytterbium, pour une excitation par une diode laser à 932 nm est présenté figure 25. Il comporte un groupement de transitions intenses et larges centré autour de 974-975 nm. Ces dernières correspondent aux différentes raies zéro phonon (5→1) associées aux divers sites cristallographiques des ions ytterbium dans cette matrice qui en comporte six (encart fig.25).

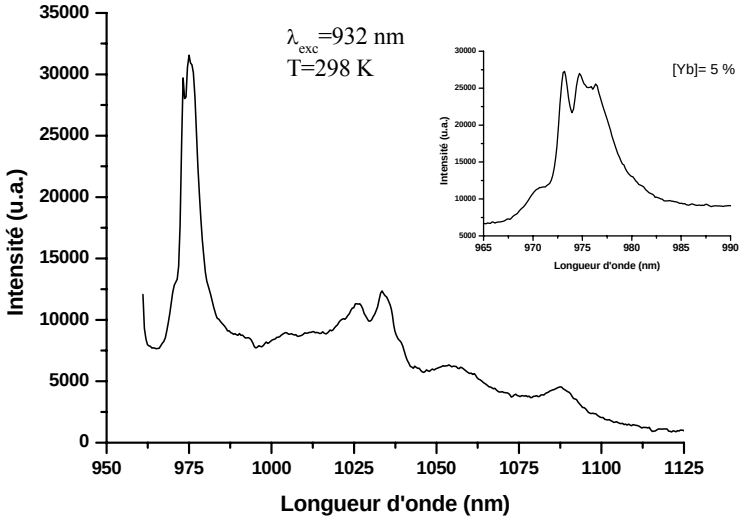


Figure 25 : Émission de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopée Yb 1% excitée par une diode à 932 nm, encart : zoom du spectre d'émission du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopée 5% sur les raies zéro-phonon

Il est possible de distinguer clairement trois raies zéro-phonon à 973,2 nm, 974,7 nm et 976,5 nm. Le spectre d'émission est assez large et s'étend de 975 à environ 1080 nm. Comparativement à ceux déjà obtenus sur poudres du composé $LiY_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium [29], il présente la même répartition spectrale.

En augmentant la concentration (fig.26) ou en modifiant la longueur d'onde d'excitation (fig.27), le phénomène de réabsorption modifie les intensités relatives des raies d'émission de l'oxyborate.

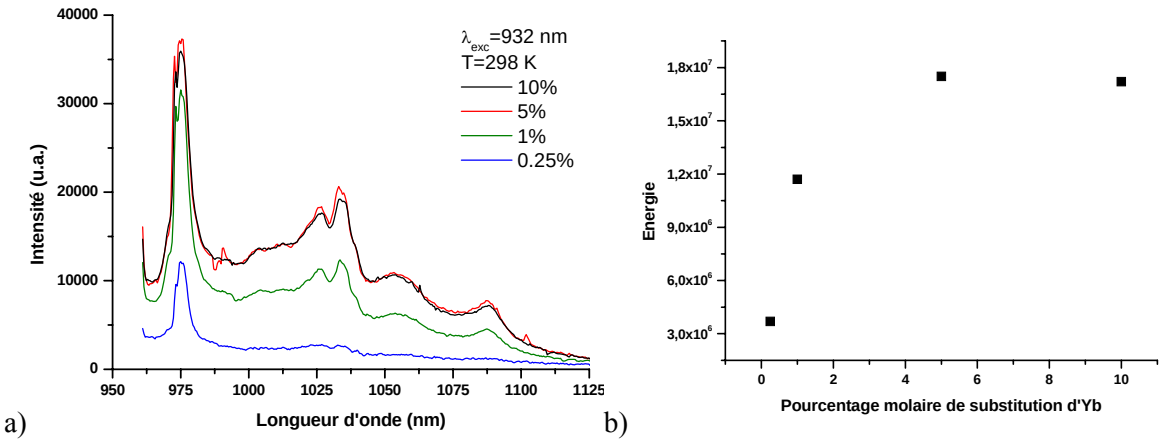


Figure 26 : a) Spectres d'émission des poudres $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ pour les dopages de 0,25 %, 1 %, 5 % et 10 % à λ_{exc}= 932 nm ; b) Évolution de l'intensité intégrée en fonction du dopage

Sur la figure 26, le maximum d'intensité de luminescence est observé pour un dopage en ions ytterbium autour de 5 % molaire de substitution d'ytterbium soit $9{,}9.10^{20}$ ions/cm^3.

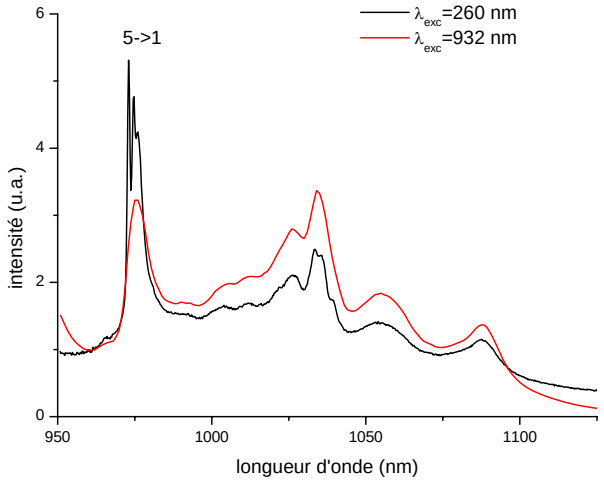


Figure 27 : Spectres d'émission du cristal LGOB : Yb 4,4 % sous excitation UV (260 nm) et sous excitation IR (932 nm).

La figure 27 présente les spectres d'émission obtenus sur le cristal de LGOB : Yb 4,4 % pour une excitation dans les niveaux 4f de l'ytterbium (courbe rouge) et pour une excitation dans la bande de transfert de charge (courbe noire). Par rapport à l'émission issue d'une excitation dans la bande de transfert de charge, l'intensité de l'émission des raies zéro-phonon à 975 nm, issue d'une excitation infrarouge, diminue au profit des transitions de plus basse énergie. L'intensité des raies à 975 nm et 1034 nm est alors comparable.

Des spectres d'excitation dans la bande de transfert de charge (fig.28) ont été réalisés sur la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium à 5 % pour différentes longueurs d'onde d'émission.

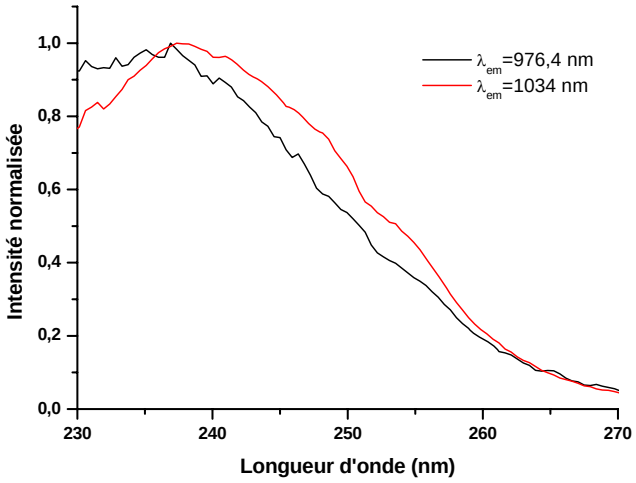


Figure 28 : Spectres d'excitation du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb 5 % pour des émissions à 976,5 nm et à 1034 nm.

Les spectres d'excitation mettent en évidence l'existence de plusieurs bandes de transfert de charge, comme le laisse prévoir la présence de plusieurs raies zéro-phonon. Pour les deux longueurs d'onde d'émission sélectionnées, on observe deux bandes d'excitation distinctes. La bande associée à l'émission à 1034 nm est légèrement décalée vers les plus basses énergies, ce qui laisse penser qu'elle n'appartient pas au même site de l'ytterbium que la raie à 976,5 nm.

Domaine de transparence et spectre de transmission

La transmission du cristal (fig.29) en fonction de la longueur d'onde a été mesurée sur la plaquette LGOB : Yb (e=1,2 mm) orientée selon $(\bar{1}1\bar{2})$(chapitre I).

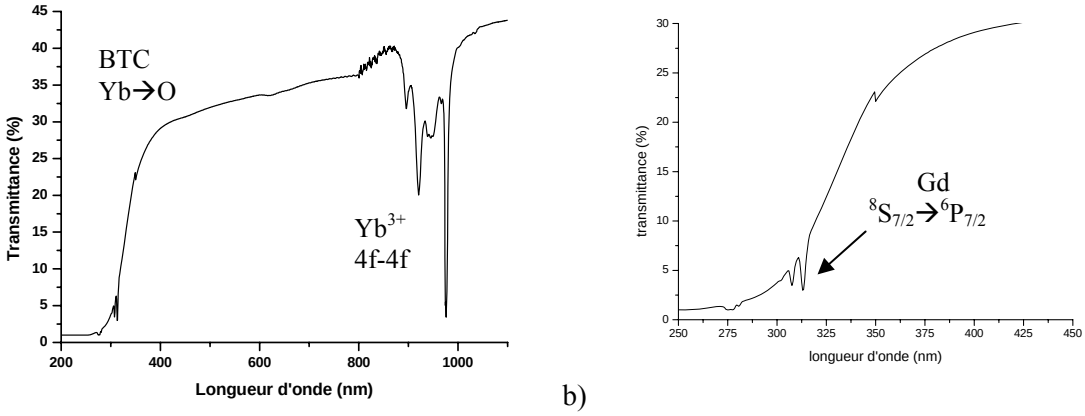


Figure 29 : a) Spectre de transmission du cristal de LGOB dopé Yb 4,4 % et b) zoom sur le domaine 250-450 nm

Le maximum de transmission obtenue est proche de 50 %. Cette faible transmission est due aux différentes inclusions, fissures que contient le cristal. Le domaine de transparence du cristal LGOB dopé Yb commence à 330 nm. À 313 nm, les raies d'absorption observées sont attribuées au gadolinium de la matrice ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$). Au-delà de 900 nm nous avons les raies d'absorption 4f-4f de l'ytterbium. Quatre raies bien distinctes sont observées à 896 nm, 920 nm, 949 nm et 975 nm.

b. Etude à basse température

i. Composé pulvérulent faiblement concentré

De même que pour le borate de gadolinium, une poudre de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ faiblement dopée Yb 0,25 % a été étudiée à basse température. Les spectres d'émission ont été réalisés à 10 K sur cette poudre pour une excitation par une diode laser infrarouge à 932 nm (fig.30).

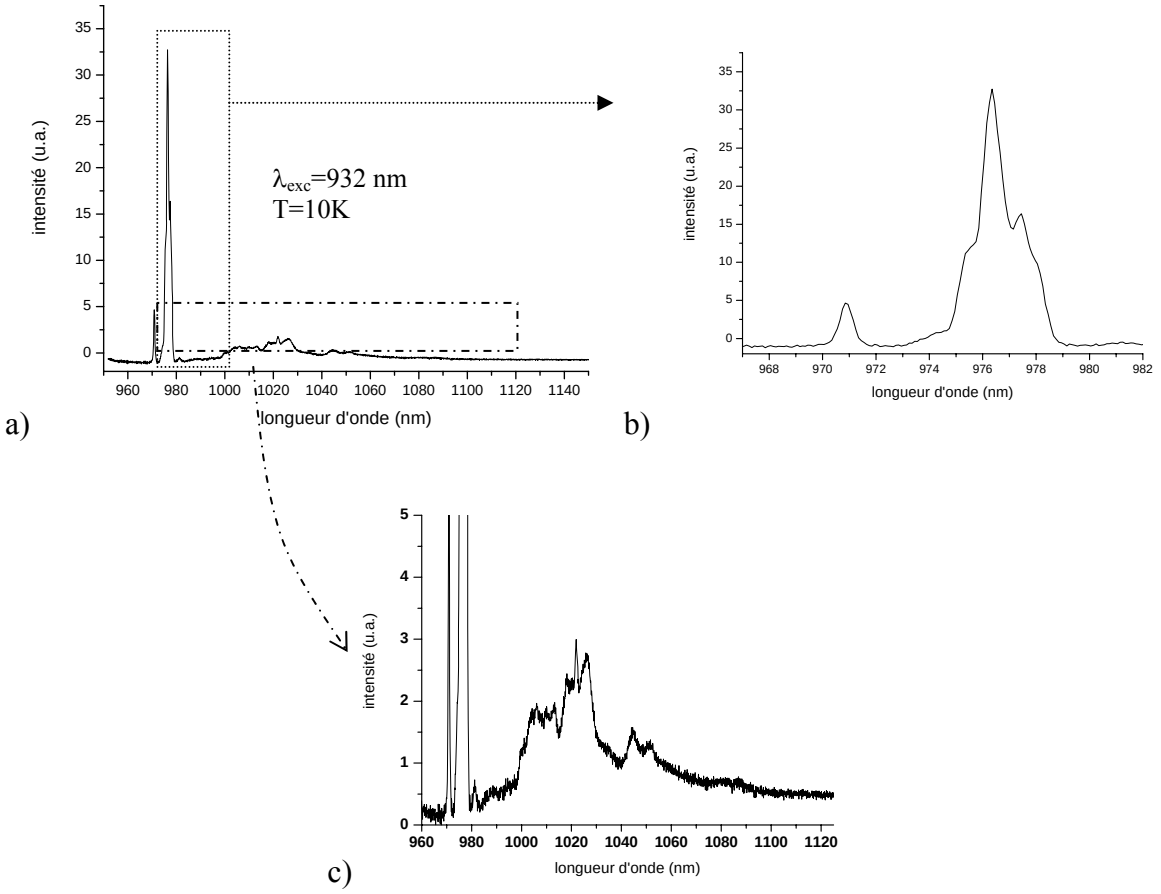


Figure 30 : a) Spectre d'émission de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb 0,25 % à 10 K sous excitation à 932 nm ; b) Zoom autour des raies zéro-phonon ; c) Zoom de la partie basse énergie

Le spectre d'émission présente plusieurs raies intenses de 970 à 980 nm correspondant aux différentes raies zéro-phonon ainsi que des groupements de raies d'émission centrés à 1005, 1020 et 1050 nm

d'intensité plus faible. Bien que réalisé à basse température, ce spectre laisse apparaître de nombreuses transitions en raison des différentes positions cristallographiques de l'ytterbium dans cette matrice. Cette multiplicité des raies rend difficile l'attribution des niveaux d'énergie.

Afin de mieux caractériser les répartitions spectrales de l'ytterbium dans les différents sites de cette matrice, nous avons essayé, par le choix de la longueur d'onde d'excitation, de déterminer les répartitions spectrales associées à un site particulier. Les spectres d'émission les plus sélectifs ont été obtenus pour les excitations à 897 nm et 953 nm (fig. 31).

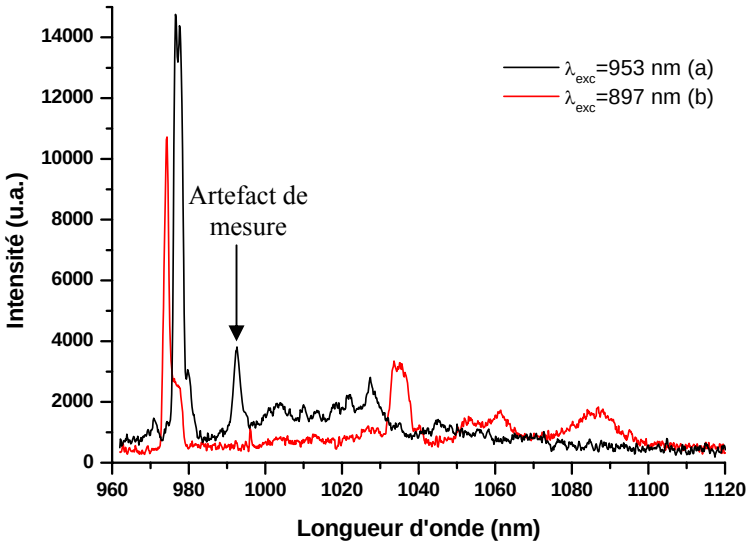


Figure 31 : Spectres d'émission de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé Yb 0,25 % à 953 nm (a) et λ= 897 nm (b) à 6 K

Deux répartitions spectrales bien distinctes sont observées. Le spectre d'émission pour λ_{exc}= 953nm présente une raie à 976,5 nm, une large bande de 990 nm à 1025 nm et un pic de faible intensité à 1045 nm. Le pic observé à 993 nm correspond à un artefact expérimental. Ce spectre est proche de celui observé fig.30 pour une excitation à 932 nm. Le spectre d'émission pour λ_{exc}= 897 nm présente cinq raies : 974,4 nm, 1034 nm, 1053 nm, 1062 nm et 1087 nm. Ces dernières raies sont ici exaltées comparativement à ce qui a été observé pour une excitation à 932 nm. Cette **seconde répartition spectrale (b) présente un éclatement des composantes Stark bien plus important**, d'environ 1100 cm^{-1} (au lieu de 700 cm^{-1}). De même pour les spectres d'excitation, nous avons sélectionné deux raies d'émission spécifiques à chacune des répartitions spectrales. Les spectres d'excitation réalisés à 6 K sont présentés à la figure 32 pour $\lambda_{ém}$= 1087 nm et 1045 nm.

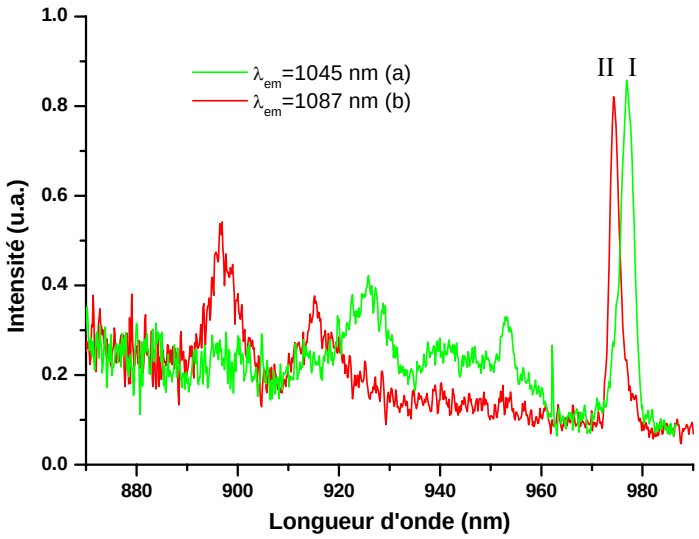


Figure 32 : Spectres d'excitation de $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé Yb 0,25 % à 1045 nm (a) et λ= 1087 nm (b) à 6 K

Comme pour les spectres d'émission, deux spectres d'excitations bien distincts sont observés. Le spectre d'excitation pour λ=1045 nm présente quatre raies à 925,5 nm, 940 nm, 953 nm et à 976,5 nm. Le spectre d'excitation pour λ=1087 nm présente principalement trois raies à 897 nm, 915 nm et 974,4 nm. De même que pour l'émission, on observe un éclatement plus important des raies d'absorption sur le spectre b (environ 870 cm^{-1} au lieu de 570 cm^{-1}).

Il est donc possible d'observer à basse température **deux types d'environnement** l'un centré sur la raie zéro-phonon à 974,4 nm (II) et l'autre autour de 976,5 nm (I). **L'éclatement des raies révèle un champ cristallin plus fort pour l'environnement II** (spectres b).

Des mesures à basse température ont été réalisées sur la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé Yb 0,25 % dans la bande de transfert de charge (fig.33) à 10 K.

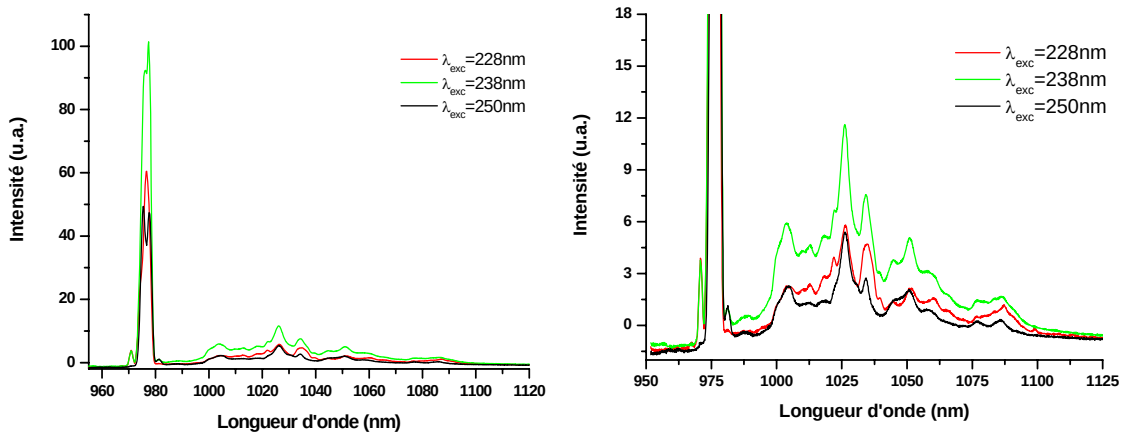


Figure 33 : Spectres d'émission de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb 0.25% à 10K dans la bande de transfert de charge

Les spectres d'émission présentent de nombreuses raies. Les raies intenses autour de 975 nm correspondent aux raies zéro-phonon. Ces différentes raies correspondent aux raies observées précédemment avec excitation sélective IR. Par excitation dans la bande de transfert de charge, l'ensemble des ions ytterbium dans les deux principaux types d'environnement est observé. Des variations d'intensité sont observées pour les différentes excitations sans qu'elles soient complètement sélectives. D'après les variations spectrales, l'excitation à 228 nm permettrait plutôt d'exciter les ions ytterbium de l'environnement II (environnement pour lequel l'influence du champ cristallin serait la plus importante) et l'excitation à 250 nm de l'environnement I. Sur la base des conclusions faites par *Sablayrolles et al*. sur les positions relatives des bandes de transfert de charge, une excitation à 228 nm correspondrait à des liaisons Yb-O plus longues. **L'environnement I excité à 250 nm correspondrait donc à des distances Yb-O plus courtes.**

ii. Etude du cristal LGOB dopé ytterbium 4,4 %

Absorption à basse température du cristal LGOB :Yb

Le spectre d'absorption du cristal dopé à 4,4 % a été réalisé à basse température (fig.34).

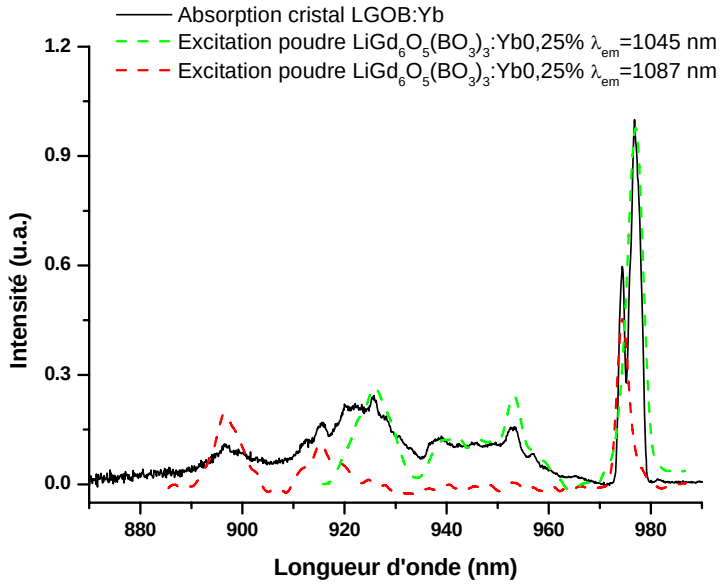


Figure 34 : Spectre d'absorption du cristal LGOB dopé Yb à 17 K et les spectres d'excitation de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb 0,25 % à 1045 nm et 1087 nm

La basse température permet l'obtention d'un spectre plus résolu qui laisse cependant apparaître de nombreuses transitions associées aux deux types de répartitions spectrales mentionnées précédemment. A titre indicatif, celles-ci ont été reportées sur le spectre d'absorption. Les intensités ont été ajustées au spectre d'absorption expérimental. D'après les intensités des spectres, on peut

remarquer que **l'environnement I comporte deux fois plus d'ions ytterbium que l'environnement II** (en considérant des probabilités de transition quasiment identiques).

Emission à basse température des cristaux LGOB : Yb

Un spectre d'émission (fig. 35) sous excitation par une diode laser infrarouge a été réalisé à basse température (11K) sur le cristal LGOB : Yb.

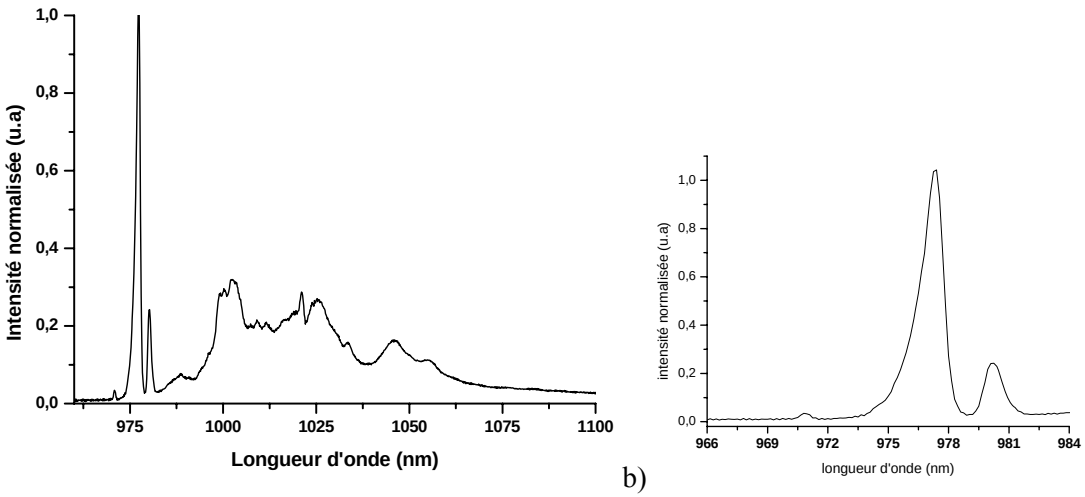


Figure 35 : a) Spectre d'émission du cristal LGOB dopé 4,4 % à 11 K sous excitation par diode et b) Zoom sur les raies zéro-phonon

Le spectre d'émission est cohérent avec celui obtenu pour un composé pulvérulent de faible concentration. Il semblerait toutefois que la part de l'émission liée à des ions ytterbium de l'environnement I ait augmenté. La forme asymétrique de la raie est due en fait à l'existence de plusieurs raies zéro-phonon avec des transferts à basse température entre les ions ytterbium vers ceux de plus basse énergie, conformément à ce qui a été observé sur le borate. Ceci se vérifie en étudiant le comportement thermique de l'émission.

La figure 36 présente les résultats obtenus pour différentes températures. Des variations d'intensité sont clairement observées. Les flèches reportées sur la figure indiquent l'évolution du spectre lorsque la température augmente.

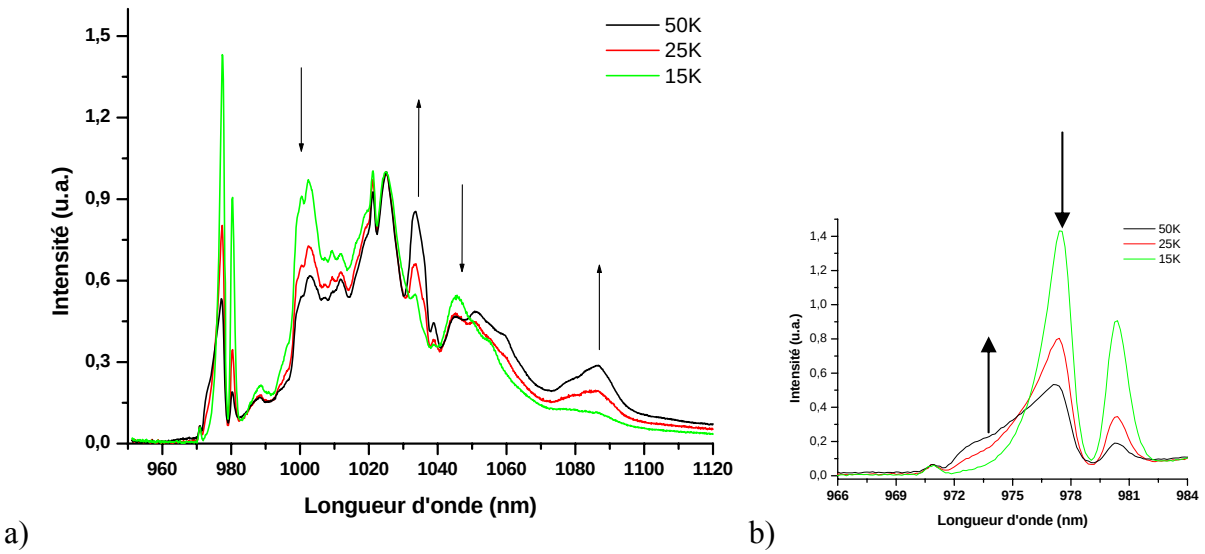


Figure 36 : a) Spectres d'émission du cristal LGOB dopé 4,4 % à 15, 25 et 50 K sous excitation par diode et b) zoom sur les raies zéro-phonon

En augmentant la température, un élargissement spectral est visible : les raies à 974 nm, 1034 nm, 1053 nm, 1062 nm et 1087 nm s'intensifient. Celles-ci correspondent à l'environnement II observé précédemment, c'est-à-dire l'environnement pour lequel le champ cristallin est le plus grand. La variation d'intensité indique que la contribution thermique des ions de l'environnement II est faible à très basse température (<15 K) et augmente avec la température. (p108).

L'intensité de la raie à 980 nm diminue de façon similaire à celle du borate LGB :Yb à 977 nm. Considérant la structure et le nombre d'ions/cm^3, il est envisageable qu'il se forme des paires Yb-Yb comme dans le cas du borate LLnB. Il est difficile de discerner leur contribution au spectre d'émission total.

c. Conclusion

L'étude en concentration indique que l'extinction de luminescence débute pour des concentrations en ytterbium supérieures à 5 %. Les éclatements totaux des spectres d'absorption et d'émission sont de 870 et 1100 cm^{-1} respectivement. L'étude à basse température n'a pas permis de déterminer les niveaux d'énergie mais nous a fourni quelques informations qui peuvent être corrélées à la structure cristallographique. Celle-ci prévoit six sites pour la terre rare dont deux en coordinence huit et quatre en coordinence sept. Les distances Yb-O des polyèdres de coordinence sept sont plus petites en moyenne que les distances Yb-O des polyèdres de coordinence huit. Les mesures spectroscopiques ont montré qu'il existe deux groupes d'environnements distincts (I et II) pour l'ytterbium. L'environnement II a un champ cristallin plus fort que celui du I et l'environnement I a des liaisons Yb-O plus courtes. **Il semble donc que l'environnement I correspond aux ions**

ytterbium en coordinence sept et que l'environnement II correspond aux ions ytterbium en coordinence huit. Le rapport d'intensité des raies zéro-phonon d'absorption du cristal LGOB indique que l'environnement I est deux fois plus peuplé que l'environnement II, correspondant au rapport de positions générales de la terre rare dans les deux types de polyèdres de coordination.

Comme dans le cas du borate, à basse température, on observe un transfert d'énergie des sites de plus hautes énergies vers les sites de plus basses énergies. Une augmentation de la température permet un transfert retour (contribution thermique) résultant en une augmentation de la seconde contribution à l'émission totale.

3. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium

Les études spectroscopiques de ce composé n'ont pu être réalisées que sur le cristal obtenu par flux, les poudres préparées présentant une quantité trop importante de phases secondaires.

a. Etude à température ambiante

Domaine de transparence et spectre de transmission

Le spectre de transmission d'une plaquette de NLOB : Yb 3,3 % (e=2,5 mm) dont l'orientation est perpendiculaire à c est présenté figure 37.

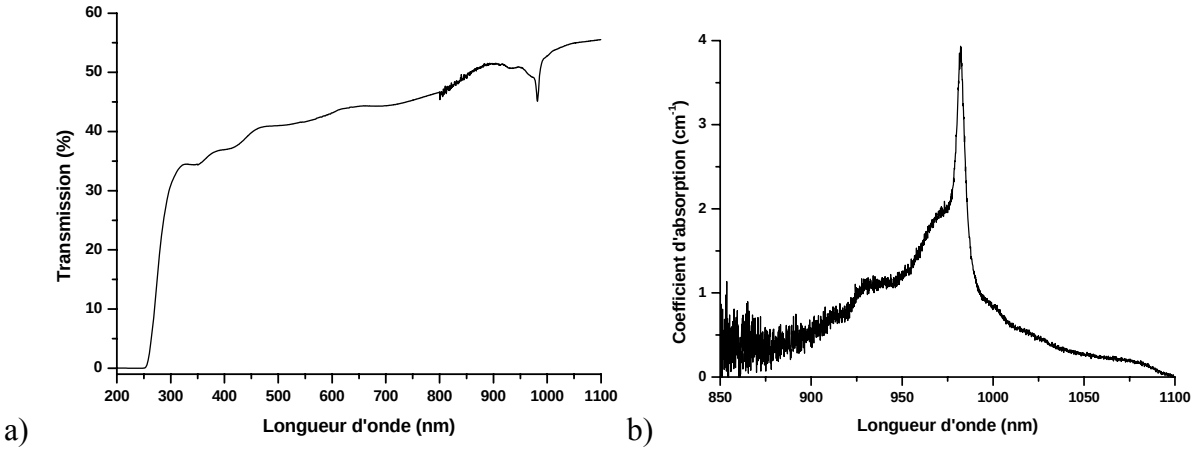


Figure 37 : a) Transmission d'une plaquette de NLOB : Yb entre 200 et 1100 nm et b) coefficient d'absorption correspondant entre 850 et 1100 nm à température ambiante

Un faible taux de transmission est obtenu en raison des inclusions de flux qui opacifient le cristal et induisent des pertes par diffusion lors de la réalisation du spectre. La bande de transparence du matériau commence à 260 nm. Au-delà de 900 nm on observe les raies d'absorption 4f-4f de l'ytterbium. Une seule transition zéro-phonon est observée à 982 nm à température ambiante.

Spectre d'émission du cristal NLOB dopé Yb 3,3%

Le spectre d'émission (fig.38) du cristal NLOB : Yb 3,3 % a été réalisé sous excitation infrarouge par une diode laser à 932 nm et sous lampe UV à 246,80 nm.

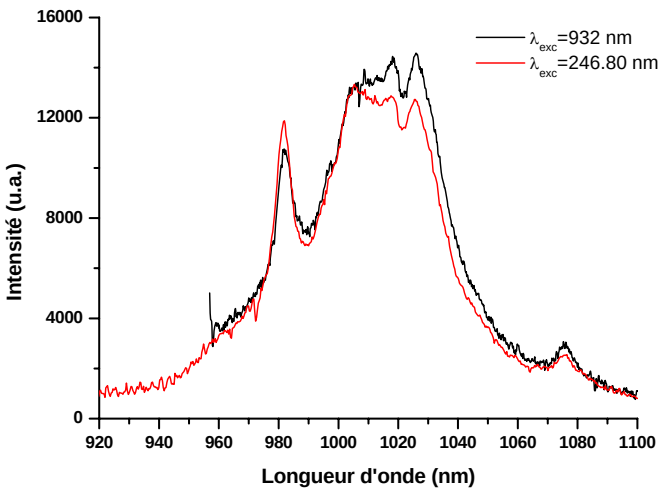


Figure 38 : Spectre d'émission du composé NLOB : Yb 3,3 %, λ_{exc}= 246,80 nm et 932 nm à 293 K.

Les spectres d'émission comportent une transition intense vers 982 nm, correspondant à la transition zéro phonon (5→1), suivi par un plateau d'émission d'intensité comparable entre 1000 et 1030 nm. Peu de différences sont observées entre les différentes excitations, le phénomène de réabsorption est visible mais faible en raison du faible taux d'ytterbium dans ce composé. Les cristaux ont un taux de dopage de 3,3 %, soit $5{,}0.10^{20}$ ions.cm^{-3}. En considérant les difficultés d'obtention des poudres de pureté satisfaisante (cf chapitre I page 26), on peut supposer que la solution solide La-Yb s'étend sur un faible domaine de composition.

Les spectres d'excitation ont été réalisés pour différentes longueurs d'onde d'émission. La figure 39 présente celui pour λ_{em}= 1026 nm, les autres étant identiques.

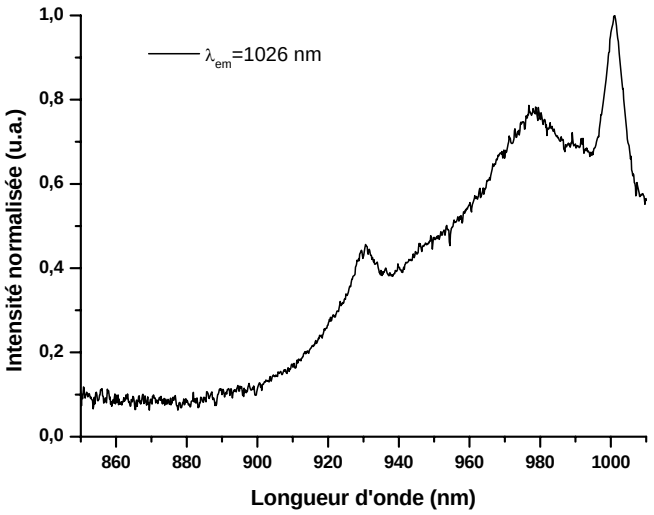


Figure 39 : Spectre d'excitation à température ambiante du cristal NLOB :Yb à $\lambda_{ém}$=1026 nm

Les spectres d'excitation présentent 3 raies à 912 nm, 960 nm et 982 nm que l'on peut associer aux transitions du niveau 1 vers les 3 composantes Stark du multiplet $^2F_{5/2}$.

Les spectres d'excitation dans l'ultraviolet ont été réalisés pour les deux raies d'émission suivantes 982 nm et 1026 nm (fig.40):

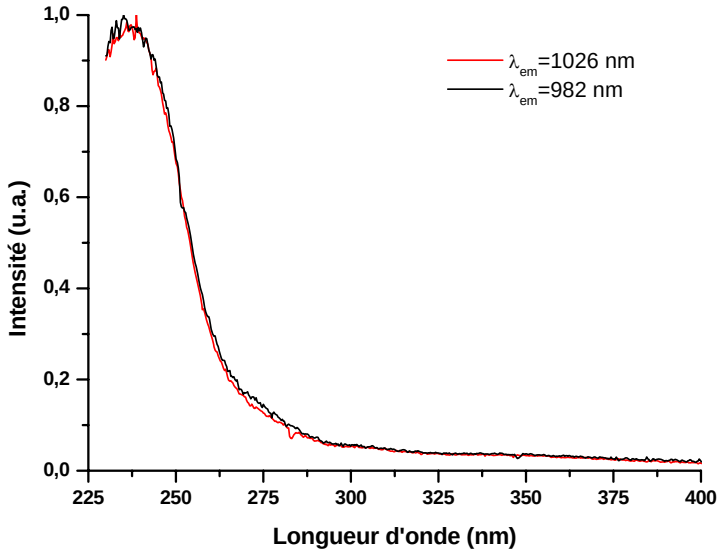


Figure 40 : Spectres d'excitation du composé NLOB : Yb 3,3 %, $\lambda_{ém}$ = 982 et 1026 nm

Ce graphe n'indique pas de différences significatives entre les deux spectres d'excitation, ce qui signifie que les deux émissions correspondent au même site ou qu'il existe un transfert d'énergie entre les sites.

b. Etude à basse température

Absorption à basse température du cristal NLOB :Yb 3,3%

Les mesures d'absorption (fig.41) à basse température du cristal NLOB : Yb 3,3 % sont bruitées mais il laisse apparaître de nouvelles transitions.

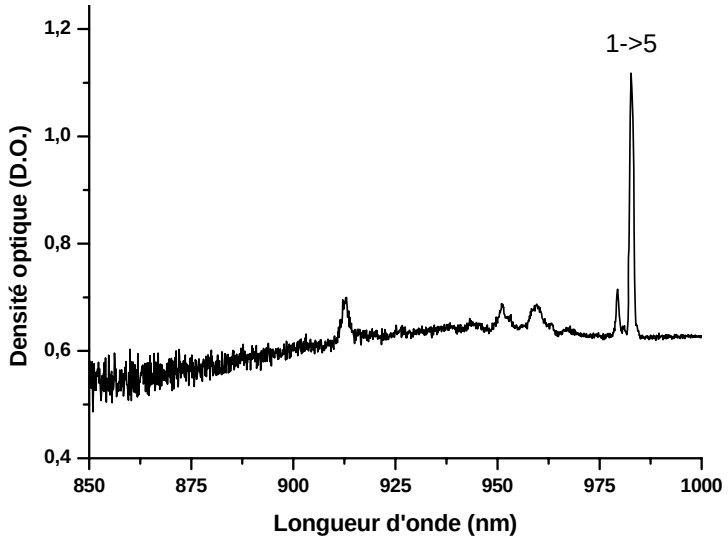


Figure 41 : Spectre d'absorption du cristal NLOB à basse température

Deux raies zéro-phonon sont observées à 979 nm et 982,7 nm en accord avec les deux sites de la structure cristallographique du composé. Plusieurs autres raies peuvent être pointées à 912,4 nm, 951,4 nm et 959 nm (transition vers les niveaux du multiplet $^2F_{5/2}$).

Spectres d'émission du cristal NLOB dopé Yb 3,3 % sous excitation infrarouge

Le spectre d'émission (fig.42) du cristal broyé de NLOB : Yb a été réalisé à 10 K sous excitation par une diode laser à 932 nm.

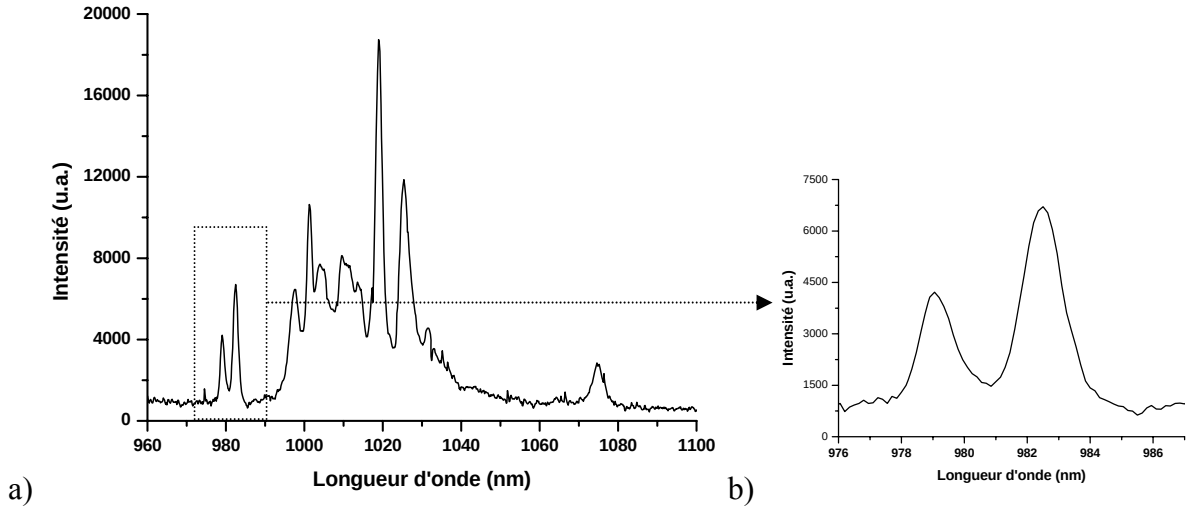


Figure 42 : a) Spectre d'émission du cristal broyé NLOB :Yb sous excitation diode (932 nm) à basse température (10 K) et b) Zoom sur les raies zéro-phonon

La basse température associée à la puissance de la diode a permis d'obtenir un spectre résolu comportant de nombreuses transitions rendant l'attribution des transitions électroniques complexes. Les deux pics observés sur le spectre d'absorption sont à nouveau visibles et centrés à 979 nm et à 982,5 nm. Ils correspondent donc bien aux transitions zéro-phonon.

Des spectres d'excitation (fig.43) ont ensuite été réalisés à 6 K de façon à voir si l'on pouvait isoler chacune des répartitions spectrales associées aux deux sites de la structure.

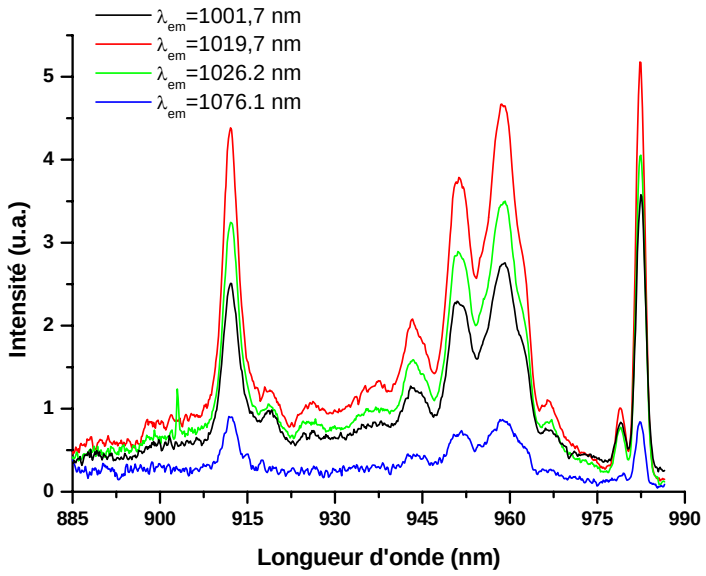


Figure 43 : Spectres d'excitation à 6K du cristal NLOB pour λ_{em}= 1001,7 nm, 1019,7 nm, 1026,2 nm et 1076,1 nm

Les spectres d'excitation mettent en évidence des raies positionnées à 912,4 nm, 943,3 nm, 951,4 nm et 959 nm, en accord avec les spectres de transmission (fig.41). Tous ces spectres se ressemblent beaucoup, et dans ces conditions il est très difficile de sélectionner des raies d'excitation pouvant être sélectives. Nous avons cependant réalisés des spectres d'émission à 5 K (fig.44) pour les excitations suivantes λ= 912,4 nm, 943,3 nm, 951,4 nm et 959 nm.

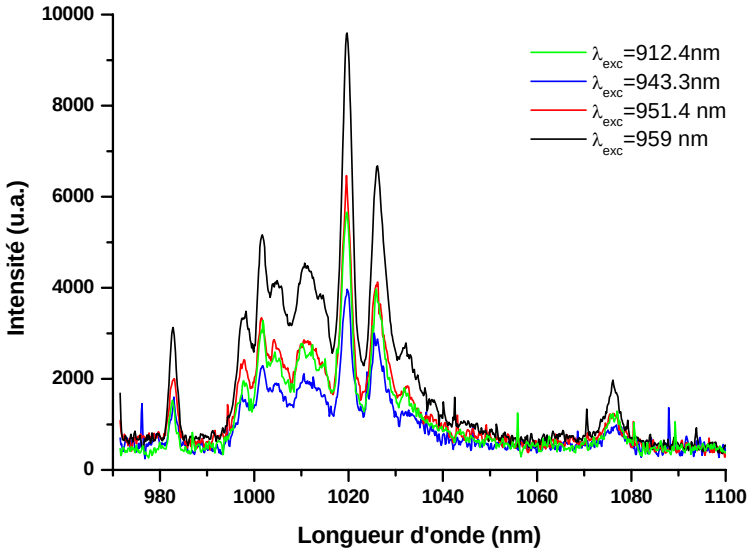


Figure 44 : Spectres d'émission à 5 K pour des excitations à λ= 912,4 nm, 943,3 nm, 951,4 nm et 959 nm

Tous les spectres d'émission se superposent pour les différentes excitations et aucune modification du rapport d'intensité d'une raie à l'autre n'est visible. La difficulté d'obtenir des spectres d'émission et d'excitation sélectifs provient de l'existence de transferts d'énergie entre les deux sites. De plus, une seule raie zéro-phonon est observée à 982,8 nm. Ceci indique un transfert total sur le site de plus basse énergie. Les principales raies d'émission sont observées à 1001,7 nm, 1019,7 nm, 1026,2 nm et 1076,1 nm.

c. Conclusion

Il n'a pas été possible de réaliser l'étude en concentration en raison de la faible pureté des poudres. Il est donc difficile de savoir si l'on a atteint le seuil d'extinction par concentration, le domaine de solution solide La-Yb n'étant pas déterminé.

Les études à basse température ont permis d'observer deux types d'émission de l'ytterbium. Cette matrice a déjà été étudiée dans le cas de dopage à l'europium trivalent [30] et au néodyme trivalent [31]. Ces études avaient montré par la complexité des spectres la présence d'au moins deux sites. L'étude du composé dopé europium obtenu par flux a mis en évidence la présence de quatre sites pour la terre rare dont la symétrie a été annoncée et la position cristallographique identifiée. De ces quatre sites, les deux sites du lanthane sont aisément identifiés par leur symétrie: la dégénérescence partielle du premier site suppose une symétrie élevée de type C_{4v} et correspond au site du lanthane de coordinence huit ($La(1)O_8$, cube distordu) ; le deuxième complètement dégénéré a une symétrie plus faible C_{2v} qui correspond au lanthane en coordinence neuf ($La(2)O_9$, prisme monocapé distordu). Les deux autres sites (moins favorables) mentionnés sont :

- une substitution du sodium (NaO_6) : l'éclatement des raies de l'europium et la dégénérescence partielle des composantes Stark suppose une symétrie C_{3v} correspondant à l'environnement du sodium avec une extension des oxygènes considérés ($NaO_6 \rightarrow NaO_{10}$).

- un défaut d'empilement dont la symétrie du site correspond au polyèdre d'oxygène autour de $B(3)O_3$: la dégénérescence partielle des composantes Stark de ce site suppose une symétrie élevée C_{4v}.

Considérant les degrés d'oxydation et les rayons ioniques, l'ytterbium se substitue très probablement au lanthane. On ne peut toutefois pas exclure sa location au sein d'un autre polyèdre tel que celui du sodium. Des études spectroscopiques plus détaillées sur des cristaux de meilleure qualité seraient nécessaires.

V. Durée de vie

La durée de vie est le temps où l'ion se trouve dans l'état excité. Cette durée de vie est le temps moyen au bout duquel l'ion se désexcite. Dans le cas d'un matériau, où les ions ne sont plus isolés, cette durée de vie peut être rallongée ou raccourcie par différents transferts radiatifs ou non radiatifs, tels que le phénomène de réabsorption. En effet ce dernier va rallonger le temps de propagation du rayonnement et ainsi allonger la durée de vie. Une analogie avec des processus de diffusion peut être faite [32,33,34] (fig. 45).

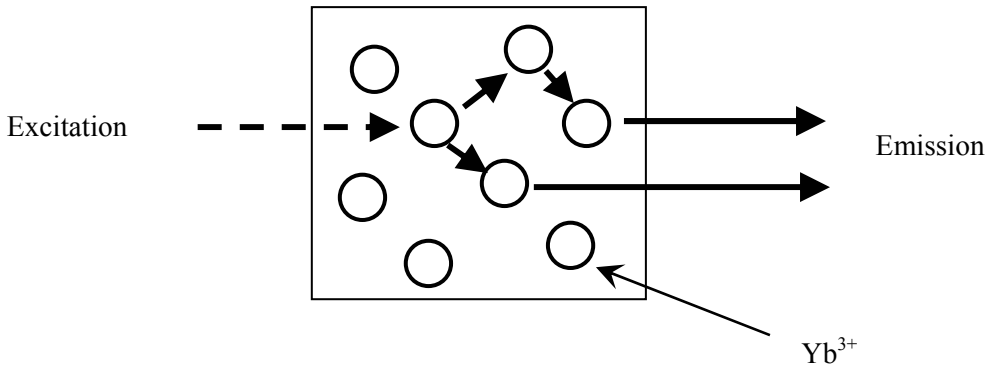


Figure 45: Schéma de propagation d'une émission d'un ion Yb^{3+} réabsorbée (transfert radiatif).

Les durées de vie peuvent donc être rallongées par le biais de la géométrie du matériau ou par la température. En effet, la population des niveaux Stark augmente avec la température et de plus en plus de transitions sont susceptibles d'être réabsorbées. Pour s'affranchir des variations de durée de vie liée à la géométrie et à la température, toutes les mesures ont été réalisées sur des matériaux pulvérulents issus des synthèses par voie solide ou sur des poudres de cristaux broyés à température ambiante. Deux phénomènes compétitifs ont lieu après passage dans l'état excité : une augmentation de la durée de vie due à la réabsorption (transfert radiatif), et une diminution due aux transferts non radiatifs résonnants (et absorption par des impuretés). Ces deux phénomènes ont été mis en évidence par l'étude en concentration en ytterbium.

La réabsorption a été mise en cause pour l'allongement de la durée de vie par F. Auzel [34,35]. Ce phénomène a été étudié et mis en équation par E. A. Milne en 1926 dans le cas de la diffusion d'un rayonnement réabsorbé au sein d'un gaz le long d'un axe de propagation [36]. Le même type de calcul a été appliqué au cas de matériaux solides dopés avec l'ytterbium. Lorsque la concentration augmente, la distance entre deux ions ytterbium (R) diminue et il peut y avoir un transfert d'énergie non radiatif résonnant (fig. 46).

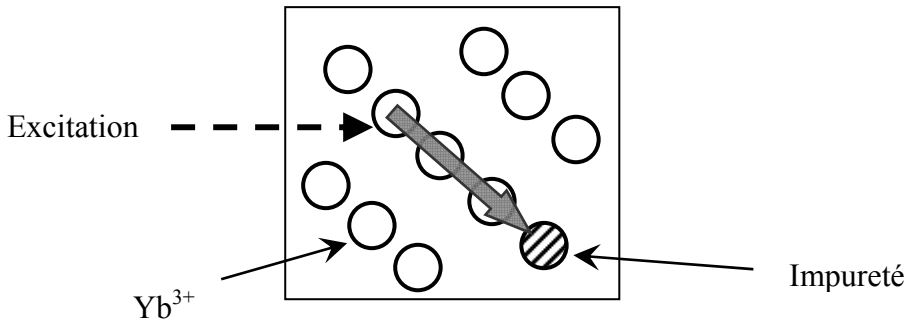


Figure 46 : Schéma du transfert non radiatif après absorption par un ion ytterbium vers une impureté responsable de l'extinction par concentration.

Ce type de transfert varie en fonction du type de l'interaction de la manière suivante : pour une interaction dipôle – dipôle la probabilité varie en R^{-6}, pour une interaction de type dipôle – quadripôle en R^{-8} et en R^{-10} pour une interaction quadripôle – quadripôle [37,38]. Ce phénomène se traduit alors par une migration d'énergie entre les ions ytterbium jusqu'à des centres piégeurs, que ce soit des impuretés (Tm^{3+}, Er^{3+}...) ou des défauts cristallins. Il en résulte une diminution de la durée de vie qui rentre en compétition avec le phénomène précédent à partir d'une certaine concentration.

La prise en compte de ces deux phénomènes et l'expression de leur influence sur la durée de vie en fonction de la concentration a permis à F. Auzel d'établir l'expression suivante [39] :

Équation 1

$$\tau(N) = \frac{\tau_0(1+\sigma\ell N)}{1+(9/2\pi)(N/N_0)^2}$$

avec :
- τ_0 (ms) la durée de vie de l'état excité (non affectée par un des phénomènes cités),
- σ (cm^2) la section efficace d'absorption,
- ℓ (cm) la dimension de l'échantillon,
- N_0 ($ions.cm^{-3}$) la concentration critique à partir de laquelle la probabilité d'un transfert d'énergie non radiatif est égale à celle d'une émission de photons (désexcitation radiative),
- N ($ions.cm^{-3}$) la concentration en ions ytterbium dans l'échantillon.

Cette équation est établie dans le cadre d'un processus appelé « diffusion limitée ». Le transfert d'énergie sur des centres piégeurs se fait par des mécanismes résonnants entre niveaux 4f. La forte probabilité de ces mécanismes avoisine alors celle du transfert responsable de la diffusion de l'énergie. Dans le cas de matériaux de grande pureté d'autres voies d'extinction ont été proposées mais possèdent des probabilités inférieures à celle de la diffusion d'énergie. Une autre équation reliant la durée de vie à la concentration peut alors être établie cette fois dans le cadre de processus de « diffusion rapide ». Ainsi, dans notre cas, la présence d'impuretés (Tm^{3+}, Er^{3+}...) nous conduit à choisir la modélisation correspondant à la diffusion limitée. La même hypothèse a été appliquée et la

modélisation réalisée avec succès, à des matrices dopées avec l'ion ytterbium telles que des sesquioxydes, le YAG ou encore CaF_2 [39,40,41].

1. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ (Ln=Gd,Y) dopés ytterbium

a. Evolution en concentration

La mesure de durée de vie des états excités (fig.47) a été réalisée grâce à une diode laser λ_{exc}=980 nm. La mesure est effectuée à λ_{em}=1040nm sur la transition 5→4.

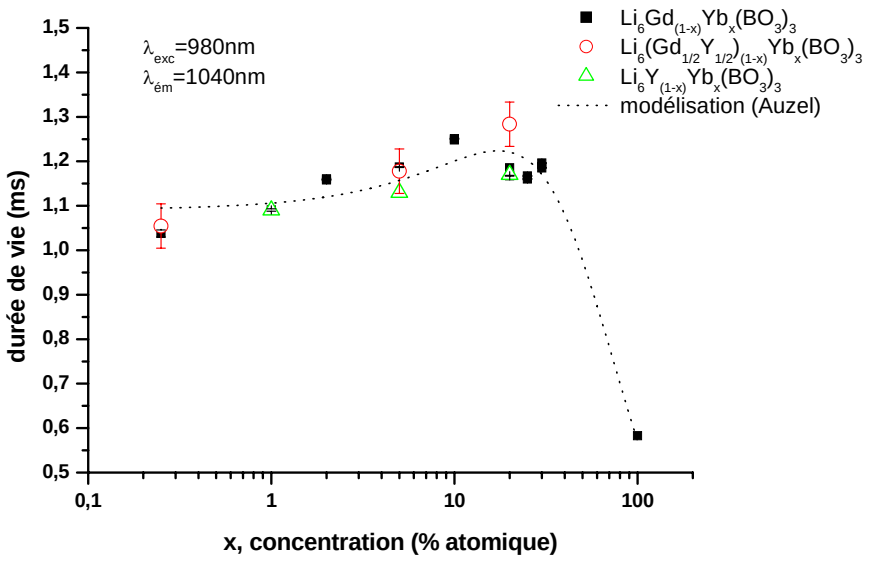


Figure 47 : Évolution de la durée de vie de l'état excité 5 (émission 5→4) en fonction de la concentration d'ytterbium dans les matrices $Li_6Gd(BO_3)_3$, $Li_6(Gd½Y½)(BO_3)_3$ et $Li_6Y(BO_3)_3$. (x= taux de substitution)

Les courbes expérimentales montrent bien l'évolution décrite précédemment à savoir une augmentation (transferts radiatifs, réabsorption) puis une diminution de la durée de vie (transferts non radiatifs vers impuretés, extinction en concentration) lorsque la concentration augmente. L'évolution de la durée de vie de l'état excité en fonction de la concentration est semblable pour la phase au gadolinium et la phase à l'yttrium, ainsi que la phase mixte gadolinium / yttrium. L'évolution observée suit bien le modèle décrit par Auzel avec des paramètres identiques pour l'ensemble des composés : τ_0 = 1,1 ms, N_0 = 3,3. 10^{21} ions.cm^{-3}.

b. Durées de vie des cristaux de LLnB

Les mesures de durée de vie ont aussi été réalisées sur chacun des cristaux broyés (fig.48) afin d'étudier l'influence de la substitution entre yttrium et gadolinium.

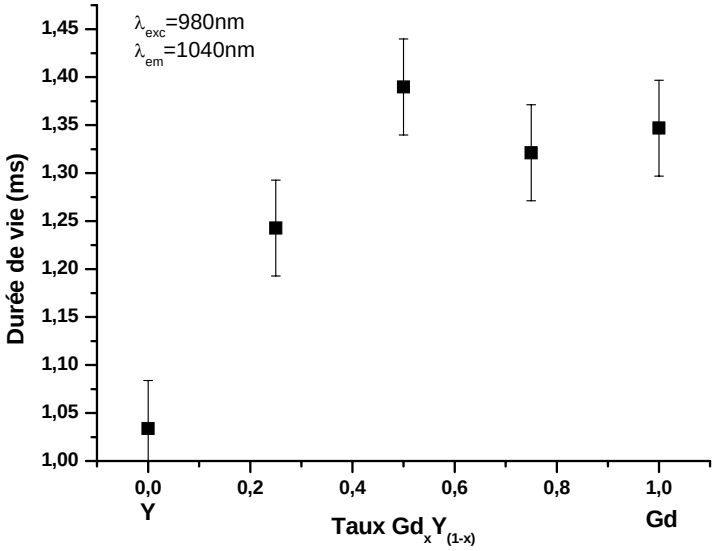


Figure 48 : Durée de vie des cristaux broyés de LLnB :Yb

Des valeurs proches de 1,3 ms sont observées pour chacune des compositions contenant du gadolinium. Les écarts peuvent être expliqués par les légères différences de concentration en ions ytterbium, en particulier pour le LYB :Yb (position x=0) qui contient près de 26 % (substitution molaire) d'ions ytterbium comparativement aux cristaux contenant du gadolinium pour lesquels le taux d'ytterbium avoisine les 22 %. Expérimentalement, les mesures doivent être réalisées après broyage des cristaux préalablement nettoyés à l'acétone. En effet, la durée de vie d'un même composé après broyage et un mois après n'est pas la même. Celle-ci a chuté d'au moins 10 % (tableau 3).

Tableau 3 : Effet du vieillissement sur la durée de vie des composés

	LGB	**LG½Y½B**
Broyage t < 1 semaine	1,35	1,40
Broyage t > 1 mois	1,20	1,13

Cette diminution serait probablement due au caractère hygroscopique des matériaux. En effet, il a déjà été observé que les groupements hydroxydes étaient des centres piégeurs de l'émission [42,43].

2. Les oxyborates dopés ytterbium

a. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé ytterbium

La structure cristallographique du composé $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ prévoit six sites pour la terre rare. Les mesures spectroscopiques à température ambiante et à basse température ont montré que les spectres correspondaient à deux types principaux d'environnement. Chaque environnement a sa propre durée de vie. Il est donc probable qu'on puisse ici également regrouper les mesures de durées de vie selon deux principaux environnements. Ainsi, en fonction des longueurs d'onde sélectionnées, deux contributions devraient être observées sur les courbes de déclin de luminescence.

La figure 49 représente la courbe de déclin de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopé Yb à 1 % pour une émission à 1025,5 nm, plutôt représentative de l'émission des ions en coordinence 7.

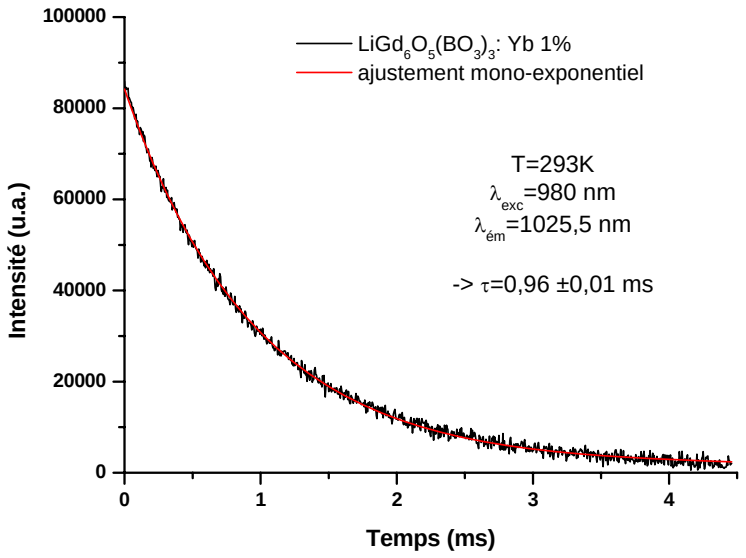


Figure 49 : Déclin exponentiel avec son fit de la poudre $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb 1 % à 1025,5 nm

En première approximation, un ajustement de la courbe selon une loi mono-exponentielle semble satisfaisant (R^2 = 0,99807) avec τ=0,96±0,01 ms. Ceci semblerait indiqué que les durées de vie associées aux deux types d'environnement sont très proches ou que le montage actuel ne permet pas de distinguer les durées de vie à température ambiante (élargissement des raies). La diode laser présente une largeur à mi-hauteur de 20 nm, il n'est donc pas possible d'exciter de manière sélective chacun des environnements. Toutefois, les transitions issues d'un même niveau émetteur doivent donner la même valeur de durée de vie. On peut ainsi espérer sélectionner la longueur d'onde d'émission associée à un site plutôt qu'un autre. Leur contribution respective pourrait alors entraîner des différences sur les valeurs obtenues. Les mesures sont réalisées à différentes longueurs d'onde d'émission. La figure 50 présente les durées de vie pour $\lambda_{ém}$ = 1025,5 nm et 1087 nm. Quatre

compositions différentes ont été regardées (taux de Yb égaux à 0,25, 1, 5 et 10). Le cristal dopé à 4,4 % est aussi reporté sur le graphique.

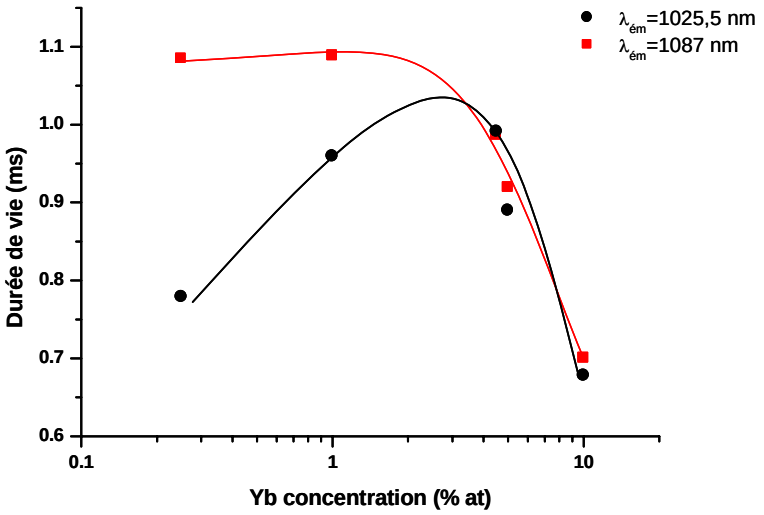


Figure 50 : Durée de vie de l'ytterbium en fonction de la concentration dans l'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$,

*** les courbes rouges et noires sont mises ici à titre indicatif afin d'améliorer la lisibilité : elles ne correspondent pas à un ajustement mathématique d'un modèle physique**

Deux évolutions distinctes des durées de vie sont observées. Les durées de vie les plus courtes sont associées à la longueur d'onde λ=1025,5 nm qui correspondrait à la répartition spectrales des ions ytterbium en coordinence sept, les durées de vie les plus longues étant alors représentatives de l'émission localisée à 1087 nm donc aux ions ytterbium en coordinence huit. L'évolution globale de la durée de vie avec la concentration présente une augmentation, un plateau puis une chute. Toutefois, le modèle de F. Auzel n'a pas été appliqué pour ajuster les courbes en raison du caractère multi-sites du composé.

En raison de la faible sélectivité du montage actuel, il n'est pas possible de donner une durée de vie précise pour chacun des environnements. De futures mesures de durée de vie avec une acquisition plus sélective seront à mener afin de pouvoir déterminer plus précisément les durées de vie.

b. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ dopé ytterbium

Etant donné que les synthèses par réaction à l'état solide pour ce matériau n'ont pas donné de poudre de pureté suffisante, les mesures ont été réalisées seulement sur le cristal broyé. Il a été obtenu une valeur moyenne égale à 0,76 ms pour une excitation à 980 nm et des émissions à 1026 et 1018 nm.

VI. Émission dans le visible

Une luminescence bleue-verte sous excitation infrarouge dans les niveaux de l'ytterbium a déjà été observée et étudiée sur le composé LYB :Yb [16] ainsi que dans des matrices telles que des phosphates [44], des vanadates [45], des sesquioxydes [46,47], $CsCdBr_3$ [48], des grenats d'aluminium ou de gallium ou encore CaF_2 [41]. Ce phénomène, dit d'« up–conversion », est observable dans des matériaux centro-symétriques et n'est donc pas la conséquence d'un doublage de fréquence, mais de deux processus différents : a) **la présence d'impuretés telles que l'erbium ou le thulium,** et/ou b) **le phénomène d'émission coopérative**.

a) L'origine principale de cette luminescence bleue-verte est due à l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) vers des impuretés. La présence d'impuretés d'ions terres rares est inévitable dans les matériaux étudiés. En effet bien que les produits de départ soient purs à 99,998 % de pureté, l'analyse chimique donnée par les fournisseurs indique 5 ppm (partie par million) d'erbium et de thulium qui sont les principaux ions responsables de cette luminescence visible. Les mécanismes de transfert sont bien connus [33,34,49,50,51]. Les raies d'émission de l'erbium se situent à 550 nm (transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) et celles du thulium à 480 nm (transition $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) (fig.51).

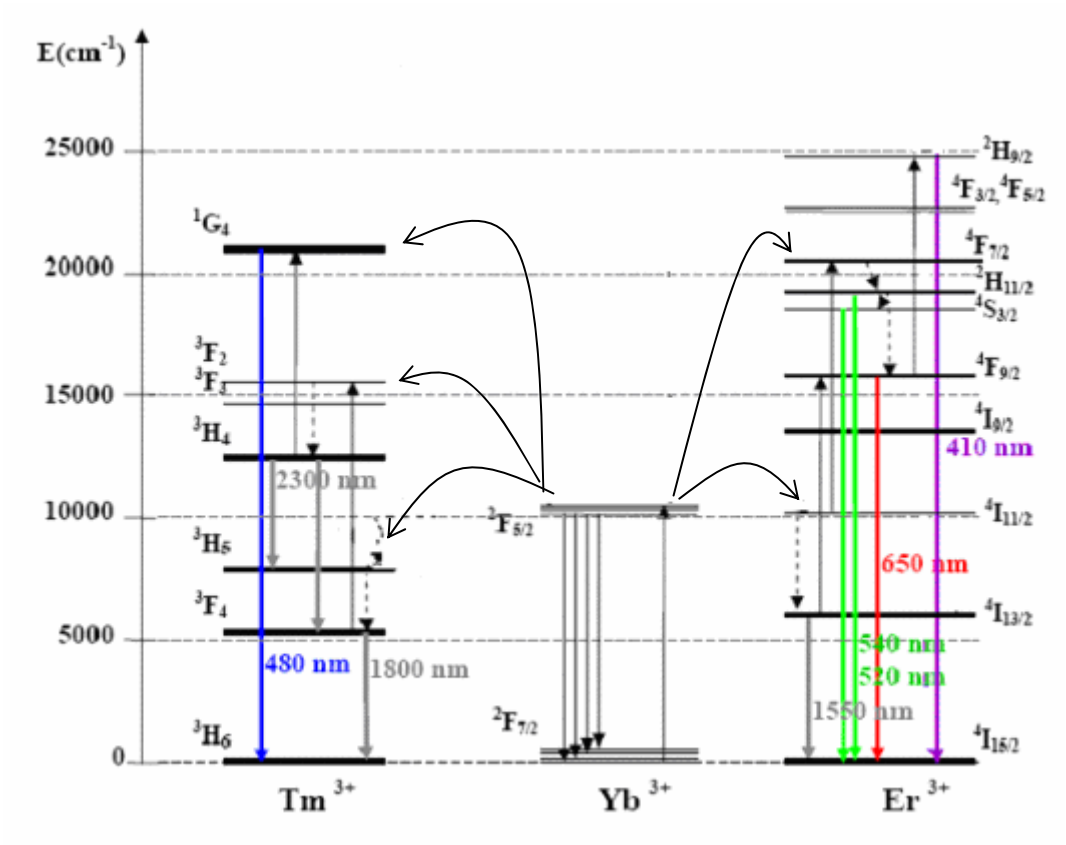


Figure 51 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+}, Er^{3+} et Tm^{3+} [51]

b) L'émission bleue peut aussi avoir une autre origine : l'émission coopérative. L'émission coopérative de l'ytterbium, a été mise en évidence quant à elle pour la première fois par Nakazawa dans le phosphate $YbPO_4$ [44] et correspond à la désexcitation simultanée de deux ions ytterbium avec émission d'un seul photon d'énergie égale à la somme de deux photons infrarouges. Cette émission est donc caractérisée par une bande d'émission centrée autour de 500 nm. De plus, l'intensité d'émission étant proportionnelle à la population de l'état excité (N_2) au carré, la durée de vie de l'émission coopérative (τ_{coop}) est égale à la moitié de celle de l'émission infrarouge (appelée ici τ_{IR}) comme le montre l'équation 2 :

Équation 2 $$I_{coop}(t) \propto \{N_2(t)\}^2 \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{coop}}\right) \quad \textbf{et} \quad N_2(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{IR}}\right) \quad \textbf{donc} \quad \tau_{coop} = \frac{\tau_{IR}}{2}$$

Le processus d'émission coopérative est dix mille fois moins efficace que l'APTE [48]. Par conséquent, la bande d'émission est peu intense.

La luminescence visible des matériaux étudiés a été enregistrée de façon à voir l'efficacité des processus d'addition de photons dans ces matrices et vérifier la pureté des cristaux (présence ou pas de luminescence associée à l'erbium ou au thulium).

1. Emission des poudres

Des spectres d'émission dans le visible (fig.52) ont été réalisés avec une excitation à λ_{exc}=985 nm sur l'ensemble des composés pulvérulents (synthèse de poudres contenant des taux d'ytterbium variant de 1 à 30 %).

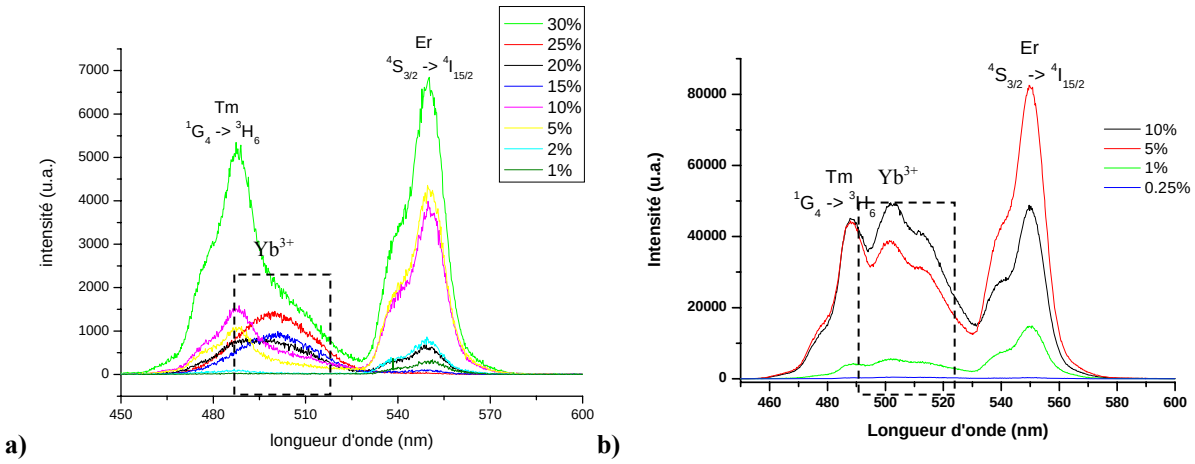


Figure 52 : Spectres d'émission dans le visible des composés a) $Li_6Gd(BO_3)_3$ dopés ytterbium et b) $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ dopés ytterbium.

On détecte pour les deux composés une luminescence intense liée à la présence d'erbium et de thulium ainsi qu'une contribution dans le bleu issue de l'émission coopérative de l'ytterbium. La luminescence du thulium n'est pas aisée à visualiser car celle-ci se superpose en partie avec l'émission coopérative de l'ytterbium.

Etude des paires / clusters

L'émission coopérative est facilitée par la proximité des ions ytterbium. En effet, l'émission coopérative sera plus intense dans le cas d'un composé contenant des agrégats d'ytterbium que dans le cas d'un composé possédant des ions ytterbium isolés. Par conséquent cette émission peut être utilisée comme technique d'analyse sur la formation d'agrégats d'ions ytterbium [45,52] : la variation du rapport des intensités d'émission infrarouge (I_{IR}) et d'émission coopérative (I_{Coop}) avec la concentration est alors considérée. Si ce rapport a une évolution linéaire passant par zéro, alors les ions ytterbium sont répartis de manière homogène. Dans le cas où ce rapport est toujours linéaire, mais avec une ordonnée à l'origine, alors le phénomène d'émission coopérative a lieu même à très faibles concentrations, indiquant la forte proximité des ions ytterbium qui sont sous forme de paires. Si une dépendance quadratique est observée alors les ions ytterbium sont sous la forme d'agrégats. Ce modèle nécessite de considérer que la durée de vie de l'état excité est constante sur le domaine de concentration [52]. Dans le cas des matériaux étudiés, l'évolution de la durée de vie est à peu près constante sur le domaine 0→20 % pour le borate $Li_6Gd(BO_3)_3$ et sur le domaine 0→5 % pour l'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$. Toutefois, du fait de la superposition des raies du thulium au spectre d'émission coopérative, **le rapport I_{Coop} sur I_{IR} présente une grande incertitude et ne permet pas de conclure quant à la non-formation de clusters**.

2. Emission des cristaux

L'émission coopérative (fig.53) a aussi été mesurée sur les cristaux broyés de borate et oxyborate.

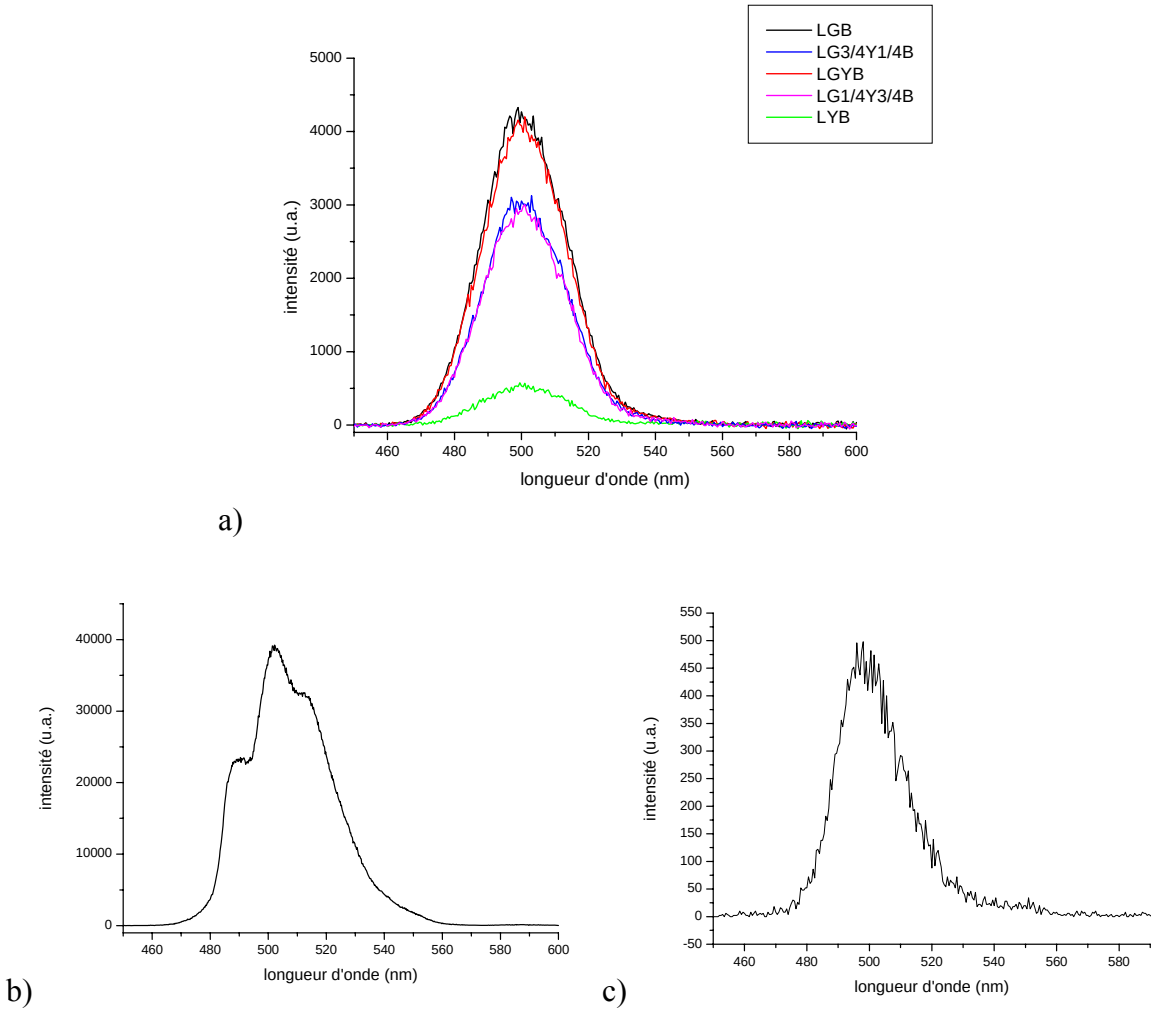


Figure 53 : Spectres d'émission dans le visible à λ_{exc}=985 nm de a) LGB, b) LGOB et c) NLOB (cristaux broyés)

Pour les différentes compositions des borates LLnB, la forme des spectres d'émission coopérative est similaire. Il n'est, de manière surprenante, observé aucune luminescence de l'erbium ou du thulium sur chaque cristal. Seule l'émission coopérative des ions ytterbium est détectée, phénomène qui est normalement dix mille fois moins efficace que l'APTE [48]. **La croissance cristalline a entraîné une purification du cristal par rapport à la composition initiale**, bien que les produits de départ utilisés pour la croissance soient moins purs (min 99,99 %) que ceux utilisés pour les synthèses de poudre. Cette purification est surprenante du fait des caractéristiques chimiques proches de l'erbium, du thulium et de l'ytterbium. Toutefois les analyses chimiques des borates ont montré une ségrégation de l'ytterbium plus importante sur le fond du cristal (cf chapitre 1). Par conséquent, il semblerait que les

éléments plus légers et de rayons ioniques plus importants tels que l'yttrium et le gadolinium soient mieux stabilisés que des éléments plus petits et plus lourds tels que l'erbium, le thulium et l'ytterbium.

De plus, on observe une variation de l'intensité entre les différentes compositions des cristaux LLnB : I(LG½Y½B :Yb > I(LGB :Yb) > I(LG¾Y¼B :Yb) > I(LG¼Y¾B :Yb) > I(LYB :Yb). Ces mêmes variations d'intensité ont aussi été observées sur les spectres d'émission infrarouge des cristaux broyés à température ambiante (page 103). Cette différence d'intensité peut avoir plusieurs origines :

- les variations de concentration : peu probable du fait que le cristal broyé LG½Y½B : Yb est le plus intense mais aussi le moins concentré en ions ytterbium,
- la présence de paires et / ou clusters en plus ou moins grande quantité selon les tirages (page 117) : mais ne correspond pas à l'influence du gadolinium sur la présence de paires
- le caractère hygroscopique de ce matériau (adsorption de groupements hydroxydes OH^-).

Zhang et al. et Krebs et al. [42,43] ont montré que les groupements OH^- peuvent être des centres d'extinction de l'émission de plusieurs centres émetteurs terres rares dont l'ion Yb^{3+}. L'énergie de vibration d'une liaison OH^- est égale à de 3300 cm^{-1}, par conséquent la désexcitation du niveau excité $^2F_{5/2}$ correspondrait à la relaxation de trois phonons des groupements OH^- (fig.54).

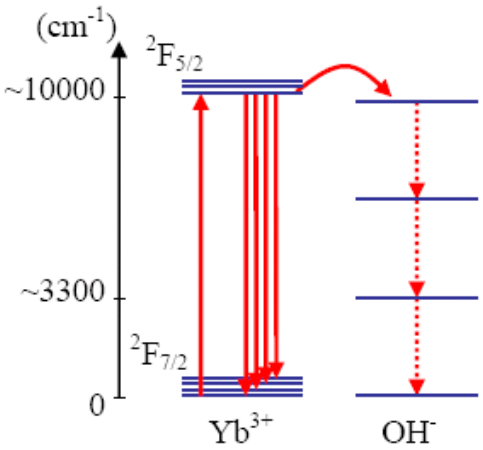


Figure 54 : Modèle spectral de l'extinction de la luminescence IR del'Yb^{3+} par des groupements OH

Les variations des intensités observées précédemment en émission coopérative correspondent à l'ordre de broyage/nettoyage. Cette explication concorde avec les résultats obtenus lors des mesures de durée de vie : la diminution de la durée de vie des cristaux après un certain temps et l'ordre des durées de vie avec la composition.

3. Modélisation

Il est possible de calculer les probabilités de transition de l'émission coopérative théoriquement en considérant toutes les interactions dipolaires électriques entre les niveaux Stark des deux ions considérés. Néanmoins Ovsyankin [50] a montré qu'une bonne approximation du spectre visible (G) était donnée par le produit de convolution du spectre infrarouge (F) sur lui – même ($\bar{\nu}$ représente le nombre d'onde) :

Équation 3 $$G(2\bar{\nu}) = \int F(\bar{\nu})F(\bar{\nu} - \bar{\nu}')d\bar{\nu}'$$

Ce produit de convolution donne directement la forme du spectre d'émission coopérative.

Les calculs ont été réalisés pour chaque composé à partir des spectres d'émission infrarouge obtenus sous excitation infrarouge ainsi que ceux obtenus par une excitation dans la bande de transfert de charge. Les courbes ainsi obtenues et normalisées sont comparables aux spectres de l'émission coopérative, comme il est possible de l'observer pour le cristal LGOB : Yb à la figure 55.

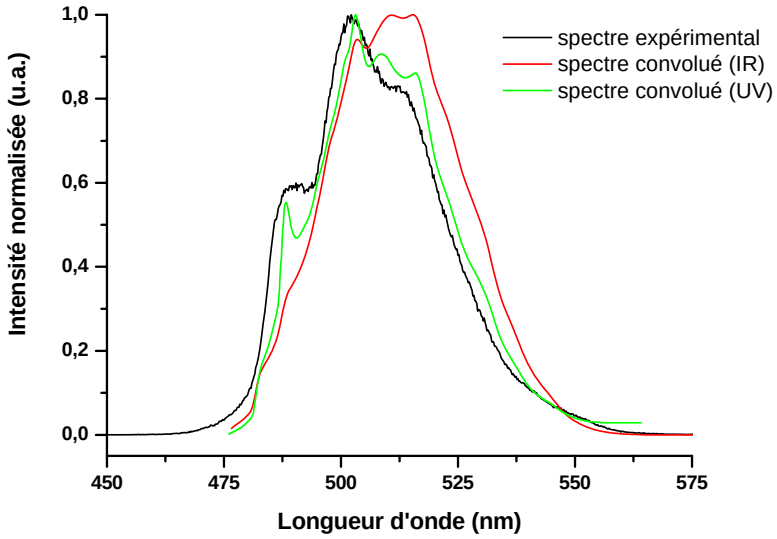


Figure 55 : Spectres d'émission coopérative et les produits de convolution des spectres infrarouge (excitation IR et UV) du cristal LGOB :Yb

La présence de la raie à 485nm (=970/2nm) dans le cas de l'oxyborate est due aux raies zéro-phonon très intenses par rapport au reste du spectre et non à la présence de thulium. Les différences observées entre les différents produits de convolution peuvent provenir de l'influence de la réabsorption sur la raie à 485nm représentative des raies zéro-phonon (plus intense dans le cas d'une excitation à 230nm que pour une excitation à 932nm) comme cela a déjà été observé [48].

Conclusion

L'étude des propriétés spectroscopiques s'est terminée par les mesures de durée de vie et de luminescence dans le visible. Deux points ont été abordés : l'étude en fonction de la concentration en ions ytterbium et l'étude des cristaux.

Tout d'abord l'étude de la durée de vie en fonction de la concentration en ions ytterbium a permis de mettre en évidence que :

- l'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration suit bien le modèle de F. Auzel [39] dans le cas du borate mono-site,
- il n'est pas possible de l'appliquer dans le cas de l'oxyborate LGOB :Yb multi-sites.

Il a été mesuré pour les cristaux LLnB :Yb, LGOB :Yb et NLOB :Yb une durée de vie de 1,3 ms (valeur moyenne sur l'ensemble des compositions), de 1 ms et 0,76 ms respectivement. Il a été par ailleurs vu que la nature hygroscopique du borate LLnB :Yb a une forte influence sur la durée de vie de l'état excité et tend à la diminuer.

Dans le cas de la luminescence dans le visible, l'étude sur poudre n'a pas permis de prédire la présence ou non de paires ou de clusters dans les composés étudiés. En effet, l'émission d'autres terres rares telles que le thulium et l'erbium se superpose en partie avec l'émission coopérative des ions ytterbium. L'étude sur cristaux a montré par l'absence d'émission du thulium et d'erbium que le processus de croissance cristalline (flux et tirage) semble purifier les cristaux de ces impuretés. Les spectres d'émission coopérative des cristaux ont pu être modélisés en réalisant le produit de convolution du spectre infrarouge sur lui-même. La meilleure simulation a été obtenue avec le spectre infrarouge issu d'une excitation UV dans la bande de transfert de charge : le phénomène d'émission coopérative a lieu entre deux ions ytterbium proches.

Bien que les cristaux ne présentent plus d'émission dans le visible par APTE, ils présentent encore une luminescence bleue verte liée à l'émission coopérative de l'ytterbium. L'excitation utilisée alors pour obtenir cette émission coopérative ne sert pas à obtenir l'émission stimulée. Ce phénomène d'émission coopérative est donc néfaste pour les tests laser.

Références bibliographiques

[1] P. Caro, in *Structure électronique des éléments de transitions, l'atome dans le cristal*, Presses Universitaires de France, Paris (1976) 177

[2] R. Moncorgé, in *Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique. Elaboration et caractérisation*, EDP Sciences (2005) 70

[3] P. C. Beker, G. M. Wiliams, N. M; Edelstein, J. A; Koenigstein, L;A; Boatner, M. M; Abraham, *Phys. Rev. B*, **45 (9)** (1992) 5027

[4] L.D. Deloach, S. A; Payne, W. L. Kway, J. B. Tassano, S. N. Dixit, W. F. Kuruple, *J. Lumin*., **62** (1994) 85

[5] A. Lupei, V. Lupei, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 2807

[6] A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **55 (1)** (1997) 173

[7] J. Blok and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **143** (1966) 278

[8] C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.* **5** (1962) 271

[9] E. Nakazawa, *Chem. Phy. Lett.* **56 (1)** (1978) 161

[10] G. Boulon, *J. Alloys Compd*, **451** (2008) 1

[11] P.-H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, *J. Opt. Soc. Am. B,* **19 (10)** (2002) 2365

[12] L. D. Merkle, G. A. Newburgh, N. Ter-Gabrieyan, A. Michael, M. Dubinskii, *Opt. Commun.* **281** (2008) 5855

[13] S. Dai, A. Sugiyama, L. Hu, Z. Liu, G. Huang, Z. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* **311** (2002) 138

[14] J. Sablayrolles, V. Jubera, J-P. Chaminade, I. Manek-Hönninger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia, F. Salin, *Opt. Mater.* **27** (2005) 1681

[15] A. Brenier, A. Yoshikawa, K. Lebbou, A. Jouini, *J. Lumin.* **126** (2007) 547

[16] J . Sablayrolles, V.Jubera, F. Guillen, R.Decourt, M.Couzi, J.P. Chaminade, A. Garcia, *Opt. Commun.* **280** (2007) 103

[17] R. Ternane, M. Ferid, Y. Guyot, M. Trabelsi-Ayadi, G. Boulon, *J. Lumin*. **128** (2008) 387

[18] J. Hölsa, M. Leskelä, *J. Lumin.* **48 & 49** (1991) 497

[19] V. Jubera, J.-P. Chaminade, A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier, *J. Lumin.* **101** (2003) 1

[20] J. Sablayrolles, V. Jubera, F. Guillen, A. Garcia, *Spectrochimica Acta Part A*, **69** (2008) 1010

[21] L. Van Pieterson, M. Heeroma, E. De Heer, A. Meijerink, *J. Lumin.* **91** (2000) 177

[22] V. Jubera, A. Garcia, J.-P. Chaminade, F. Guillen, J. Sablayrolles, C. Fouassier, *J. Lumin* **124 (1)** (2007) 10

[23] M. Nikl, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Opt. Mater.* **26** (2004) 545

[24] J. Sablayrolles "*De l'ultraviolet à l'infrarouge: caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent* », Th. Doct. : Université Bordeaux I : 2006

[25] B.Z. Malkin, A.M. Leushin, A.I. Iskhakova, J. Heber, M. Altwein, K. Moller, I.I. Fazlizhanov, V. A. Ulanov, *Phys. Rev. B* **62 (11)** (2000) 7063

[26] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarington, Oxford, (1970)

[27] O. Guillot-Noël, P. Goldner, P. Higel, D. Gourier, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) R1

[28] E. Antic-Fidancev, J. Hölsä, M. Lastusaari, A. Lupei, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 1

[29] V. Jubera, J. Sablayrolles, F. Guillen, R. Decourt, M. Couzi, A. Garcia, *Opt. Comm.* **282** (2009) 53

[30] C. Cascales, R. Balda, V. Jubera, J.P. Chaminade, J.Fernandez, *Opt. Express* **16** (2008) 2653

[31] R. Balda, V. Jubera, C. Frayret, S. Pechev, R. Olazcuaga, P. Gravereau, J.P. Chaminade, M. Al-Saleh, J. Fernandez, *Opt. Mater.* **30** (2007) 122

[32] L.G. Van Uitert, E.F. Dearborn, W.H. Grodkiewicz, *J. Chem. Phys*. **49** (1968) 4400

[33] F. Auzel, D. Pecile, *C.R. Acad. Sci. Sér. B* **277** (1973) 155

[34] F. Auzel, *Ann. Télécommun*. **24** (1969) 363

[35] F. Auzel, S. Bonfigli, S. Gagliardi, G. Baldacchini, *J. Lumin*. **94/95** (2002) 293

[36] E.A. Milne, *J. London Math. Soc.* **1** (1926) 40

[37] T. Forster, *Ann. Phys. (Leipz.)* **2** (1948) 55

[38] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836

[39] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Opt. Mater.* **24** (2003) 103

[40] C. Goutaudier, K. Lebbou, Y. Guyot, M. Ito, H. Canibano, A. El Hassouni, L. Laversenne, M. T. Cohen-Adad, G. Boulon, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28** (6) (2003) 73.

[41] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 1501

[42] L. Zhang, H. Hu, *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002) 575

[43] K. Krebs, S. P. Feolifov, A. A. Kaplyanskii, R. I. Zakharchenya, U. Hapeek, *J. Lumin*. **83-84** (1999) 209

[44] E. Nakazawa and S. Shionoya, *Phy. Rev. Lett.* **25 (25)** (1970) 1710

[45] P. Goldner, B. Schaudel, M. Prassas, *Phys. Rev. B* **65 (5)** (2002) 054103

[46] G. Boulon, L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. T. Cohen-Adad, *J. Lumin.* **102** (2003) 417

[47] Y. Guyot, R. Moncorgé, L. D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh, H. Verdun, *Opt. Mater.* **5** (1996) 127

[48] P. Goldner, F. Pellé, D. Meichenin, F. Auzel, *J. Lumin.* **71** (1997) 137

[49] F. Auzel, *C.R. Acad. Sci., Sér. B* **263** (1966) 819

[50] V. V. Ovsyankin, *in Spectroscopy of solids containing rare earth ions*, Eds.: A. A. Kaplyanskii and R. M. MacFarlane, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1987), ch. 7, 447

[51] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Spinger Series, **83** (2005)

[52] E. Montoya, L. E. Bausa, B. Schaudel, P. Goldner, *Journal of Chemical Physics* **114 (7)** (2001) 3200

Chapitre III

Propriétés LASER

Chapitre III :

Propriétés LASER

I. Introduction 154

1. Fonctionnement laser 154
2. Paramètres laser 155
a. Paramètres spectroscopiques 155
b. Paramètres physiques 156
3. Particularité des systèmes anisotropes 158

II. Propriétés optiques 160

1. Introduction 160
2. Détermination du repère principal 161
3. Mesure d'indice 165
4. Sections efficaces d'absorption et d'émission 166
a. Section efficace d'absorption 166
b. Section efficace d'émission stimulée 166
c. Section efficace de gain 169

III. Application aux matériaux 170

1. Détermination du repère principal 170
2. Mesure d'indice 171
3. Sections efficaces 172
a. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$ 172
b. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$:Yb 173
c. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: Yb 174

IV. Mesure de gain 175

V. Tests laser 178

1. Présentation de la cavité laser 178
2. Résultats 179
a. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$:Yb 179
b. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb 182
c. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: Yb 184
d. Conclusion et Comparaison aux matériaux de référence 186

Conclusion 188

Références bibliographiques 189

I. Introduction

Après la croissance, la caractérisation et l'étude spectroscopique des matériaux étudiés, nous allons nous intéresser à leurs performances laser. Ces performances peuvent être estimées au préalable par le calcul de paramètres laser. Ceux-là même permettent aussi de comparer les matériaux étudiés à des matériaux de référence. Nous allons donc tout d'abord déterminer ce que sont les paramètres laser et nous nous focaliserons sur la partie optique des paramètres laser. Nous mesurerons ensuite le gain et testerons les matériaux en cavité laser.

1. Fonctionnement laser

Un laser est constitué au minimum de 3 composants :

- d'un **milieu amplificateur** (dans notre cas un cristal dopé ytterbium),
- d'un élément de **pompage** (réalisé par exemple par une diode laser InGaAs)
- et d'une **cavité optique** (qui est une boucle de rétroaction car le signal de sortie est renvoyé sur l'entrée) qui dans le cas le plus simple est constituée de deux miroirs face à face (cavité linéaire).

Pour obtenir un régime continu de fonctionnement, il faut que le milieu amplificateur compense à chaque instant l'énergie perdue dans la cavité par son gain G(ν). Les pertes sont principalement la transmission T(ν) du miroir de fond de cavité (T > 0, en général de 1 à 5 %), l'absorption A(ν) du matériau et R(ν) les pertes par réflexion. Les autres pertes sont négligeables. Ainsi en régime stationnaire, on a la relation suivante :

Équation 1 : $$G(\nu) - 1 = T(\nu) + A(\nu) + R(\nu)$$

De plus, le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité doit être identique à lui-même en amplitude et en phase après un aller retour dans la cavité linéaire de longueur *L*. Ainsi seules les fréquences $\nu = \frac{c}{2L}$ pourront exister à l'intérieur de la cavité (fig.1 : traits roses). Le milieu amplificateur présente, quant à lui, un spectre de gain G possédant une largeur spectrale $\Delta\nu_0$ (fig.1 : courbe verte). Lors du fonctionnement laser (couplage entre la cavité et le milieu amplificateur), **seules les fréquences $\nu = \frac{c}{2L}$ comprises dans la zone où le gain est supérieur à T(ν) + A(ν) + R (ν) + 1 sont susceptibles de montrer un effet laser** (fig.1 : courbe noire**).**

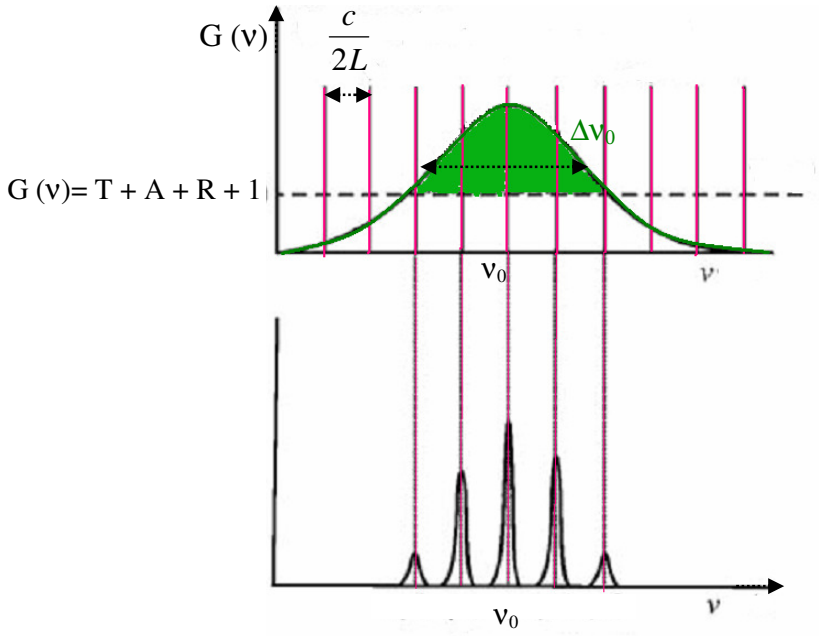


Figure 1 : Présentation des modes lasers possibles où T, R et A sont indépendants de la fréquence.

Ainsi, il est important de déterminer le gain du milieu amplificateur ainsi que les pertes liées au milieu amplificateur et à la cavité. Le gain G(ν) et les pertes A(ν) et R(ν) peuvent être déterminés d'après les propriétés du milieu amplificateur, qui sont labellées sous le nom de paramètres laser.

2. Paramètres laser

Les paramètres laser peuvent être regroupés en deux parties :

- les paramètres spectroscopiques de l'élément émetteur qui permettent de déterminer le gain G(λ=c/ν) et l'absorption A(λ),
- les paramètres physiques liés aux propriétés du matériau, permettant de déterminer les pertes par réflexion R(λ).

a. Paramètres spectroscopiques

En ce qui concerne les paramètres spectroscopiques, nous cherchons plus exactement à déterminer la capacité du matériau à absorber efficacement le rayonnement de pompe (λ_P) et à émettre à la longueur d'onde laser (λ_L). De plus, il est souhaitable d'éviter les phénomènes parasites tels que la réabsorption du faisceau laser (λ_L). Pour cela, les **sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée ($\sigma_a(\lambda)$ et $\sigma_e(\lambda)$)** sont calculées à partir des spectres expérimentaux (cf page 166). Elles représentent la « surface » utile d'un ion ytterbium pour capturer un photon et donner lieu à une

émission stimulée. Ces grandeurs, indépendantes de la concentration en terre rare et de la géométrie du cristal, sont donc directement comparables d'un matériau à l'autre.

La **durée de vie de l'état excité** (τ) est également importante car plus elle est longue, plus l'inversion de population entre niveau fondamental et excité est facile à réaliser. D'autre part, elle représente la capacité du matériau à stocker l'énergie.

La **largeur spectrale**, quant à elle, permet d'évaluer la possibilité d'une application en régime pulsé : plus celle-ci sera grande, plus la durée du pulse sera courte d'après la relation :

Équation 2 : $\Delta\nu\Delta\tau \geq \text{constante}$

Par exemple dans le cas du BOYS :Yb, l'obtention d'une largeur spectrale de 60 nm permet d'obtenir des impulsions de 69 fs à 1062 nm [1].

Enfin, la différence d'énergie entre l'énergie de pompe (E_P) et celle de l'émission laser (E_L) va être dissipée sous forme de chaleur dans le matériau. Ce phénomène, négligeable pour les faibles puissances, va devenir un facteur limitant lors du fonctionnement en régime continu à forte puissance ou en régime pulsé. Généralement dénommé « **défaut quantique** » (puisque concernant la différence d'énergie entre deux photons), ou « efficacité de conversion quantique », il est exprimé sous la forme du rapport suivant :

Équation 3

$$\eta_Q = \frac{E_P - E_L}{E_P} = 1 - \frac{\lambda_P}{\lambda_L}$$

De ce fait, la capacité de la matrice à dissiper cette chaleur va induire de nouveaux paramètres de comparaison.

b. Paramètres physiques

Le défaut quantique mentionné dans les propriétés spectroscopiques conduit à un échauffement local du matériau sur le trajet du faisceau. Il en résulte un gradient de température qui conduit à des effets thermiques parasites qui sont décrits à la figure 2.

Sous un gradient de température, deux principaux effets sont observés :

- une modification des paramètres de maille (expansion thermique)
- une modification des propriétés optiques liées à la polarisabilité du matériau.

Ces modifications ont pour effet :

- d'augmenter les contraintes dans le matériau pouvant aller jusqu'à la fracture,
- de créer des propriétés optiques inhomogènes : apparition de lentille thermique et de biréfringence induite, amenant à une dégradation de la qualité du faisceau.

Pour éviter ces effets, il est tout d'abord nécessaire que le matériau possède de bonnes propriétés thermiques pour minimiser le gradient thermique. Le premier paramètre laser pertinent est **la conductivité thermique κ du matériau.** Ensuite, il faut que le matériau ait **une bonne résistance mécanique** aux contraintes internes. Les paramètres à prendre en compte sont la dilatation thermique et la ténacité du matériau. Ainsi, il est nécessaire de considérer les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux.

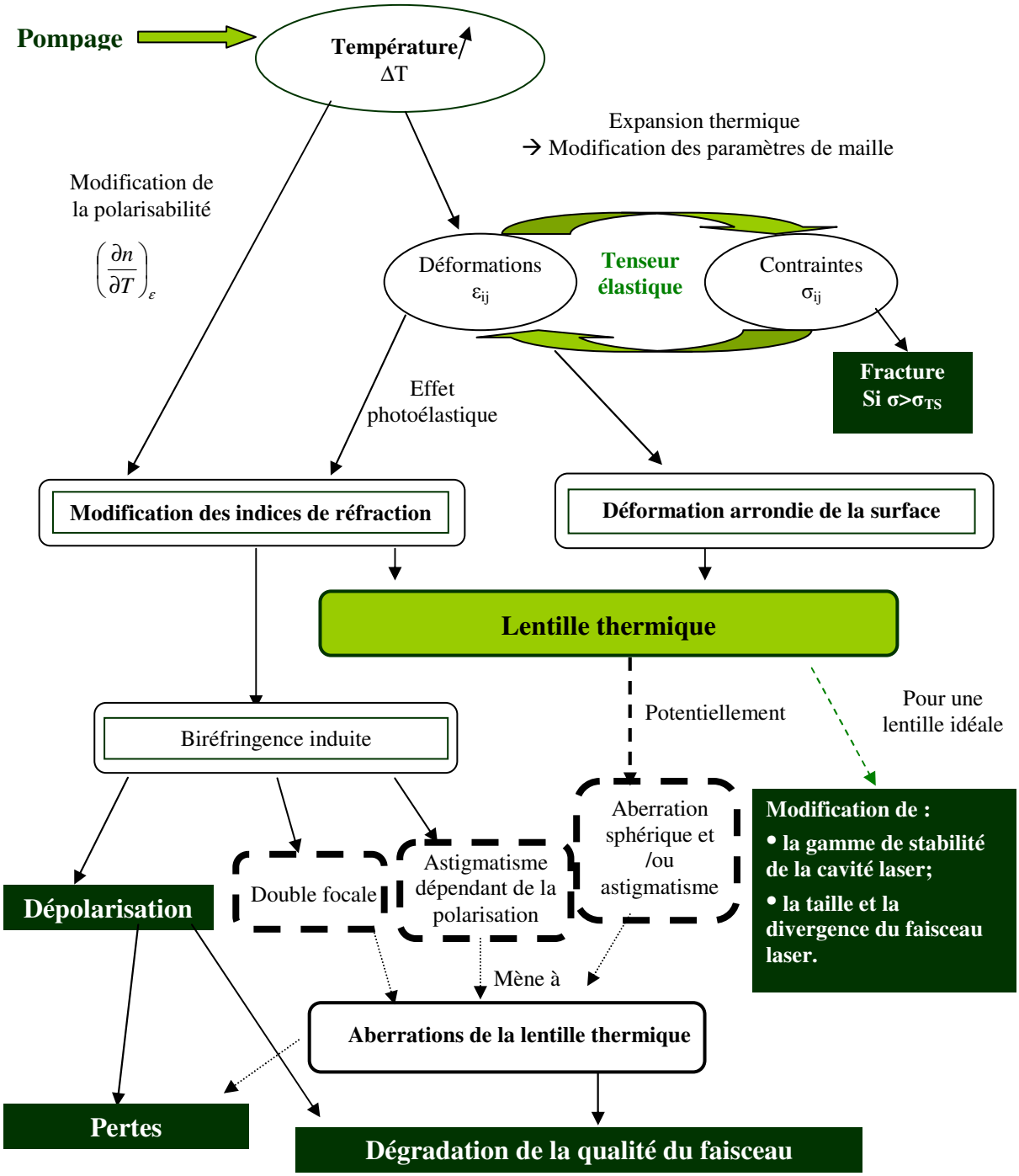


Figure 2 : Représentation des effets thermiques dans un laser tout-solide. Les conséquences observables sont dans les rectangles en vert foncé. Les aberrations peuvent être regroupées en deux catégories : celles qui ne dépendent pas de la polarisation et celles qui en dépendent. (Schéma repris de [2])

Une propriété mécanique supplémentaire peut être aussi étudiée, celle de la dureté du matériau pour sa mise en forme.

Toutefois pour prendre en compte tous les paramètres laser, il est aussi important d'étudier les propriétés optiques des matériaux. En effet, **les pertes de l'ensemble de la cavité peuvent être exprimées, en première approximation, par celles induites par réflexion à la surface d'un cristal**. Celles-ci sont reliées à l'indice de réfraction du matériau étudié. L'équation 4 présente le coefficient de réflexion à incidence normale à l'interface air-matériau.

Équation 4 :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Pour un indice n = 1,5, il est considéré 4% de pertes à la surface. Une méthode couramment utilisée pour diminuer les pertes est d'effectuer un traitement anti-reflet à la surface du cristal avec un composé de plus faible indice. Il est alors nécessaire de connaître l'indice de réfraction du matériau laser pour choisir la nature du traitement.

3. Particularité des systèmes anisotropes

Toutes les propriétés précédemment citées telles que l'absorption, la conductivité thermique, la propagation de la lumière à l'intérieur du matériau sont dépendantes de l'orientation dans un cristal anisotrope. Elles vont donc être présentées par un tenseur que l'on peut écrire sous la forme d'une matrice symétrique à 9 éléments dans un repère quelconque orthonormé [3] (éq.5).

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} = \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} = \alpha_{13} & \alpha_{32} = \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Équation 5 : Matrice 3x3 symétrique

L'orientation du cristal est alors importante afin d'obtenir les meilleures performances possibles [4]. Il faut donc travailler dans le repère où la matrice est diagonale (éq.6) : le repère principal.

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Équation 6 : Matrice diagonale dans le repère principal

De manière générale, il est possible de classer les cristaux en trois catégories selon leur symétrie.

- la *symétrie cubique*. Ces éléments sont tous égaux $a_{11}=a_{22}=a_{33}=a$ dans le repère principal qui correspond au repère cristallographique. Les propriétés ne sont pas dépendantes de l'orientation, c'est un s**ystème isotrope**.

- les *symétries quadratiques, hexagonales et rhomboédriques*. Ils ont deux coefficients indépendants $a_{11}= a_{22} =a_o \neq a_{33}= a_e$. Le repère principal n'est pas le repère cristallographique mais il lui est relié. Dans la classification optique, on parle de **système uniaxe**.

- les symétries *orthorhombiques, monocliniques et tricliniques.* Ils ont les trois coefficients indépendants $a_{11} \neq a_{22} \neq a_{33}$. Ils sont regroupés ensemble dans la classification optique sous le terme de **système biaxe**. Dans le cas de la symétrie orthorhombique, le repère principal correspond au repère cristallographique. Par contre, pour les symétries monocliniques et tricliniques, le repère principal ne correspond pas au repère cristallographique (non-orthonormé) et il faut donc chercher ce repère principal.

Deux des composés étudiés ($Li_6Ln(BO_3)_3$ et $LiGd_6O_5(BO_3)_3$) sont monocliniques et correspondent à des cristaux biaxes. Le dernier composé étudié ($Na_3La_9O_3(BO_3)_8$) est de symétrie hexagonale, il s'agit d'un cristal uniaxe. Par conséquent, toutes les propriétés de chaque matériau doivent être étudiées en fonction de l'orientation. Les propriétés thermiques et mécaniques ont déjà été étudiées au chapitre I et des valeurs moyennées ou selon une seule direction ont été données. Les propriétés optiques, qui vont être étudiées dans ce chapitre, vont l'être en fonction des axes principaux du repère principal lorsque cela est possible afin d'estimer au mieux les paramètres laser et d'améliorer les performances laser.

II. Propriétés optiques

1. Introduction

Les propriétés optiques des matériaux sont reliées à leur permittivité diélectrique relative ε=ε+jε'. Celle-ci s'exprime par un tenseur de rang 2. Comme expliqué précédemment, il existe toujours un repère orthogonal où cette matrice est diagonale. C'est le repère principal (XYZ) et les axes sont alors les axes principaux. Dans le cas des propriétés optiques, on parle de repère diélectrique. La partie réelle concerne l'indice de réfraction et la partie imaginaire l'absorption / la luminescence du matériau. On a considéré que la constante diélectrique s'écrit (éq.7) :

$$\hat{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} + j \begin{bmatrix} \varepsilon'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{zz} \end{bmatrix}$$

Équation 7 : matrice de la permittivité diélectrique du matériau dans le repère principal

Lorsqu'un faisceau incident de longueur d'onde λ traverse un cristal anisotrope, il est séparé en général en deux faisceaux qui se propagent à des vitesses différentes et qui sont polarisés orthogonalement l'un de l'autre dans les plans principaux. C'est la double réfraction. Elle résulte de la solution de l'équation de Fresnel qui forme une surface des indices. Cette équation admet deux solutions dépendant de la direction de propagation. Par conséquent la surface des indices est représentée par deux nappes (une pour chaque solution) dans le repère principal (XYZ). Dans les plans principaux (XY, XZ et YZ), la trace de la surface des indices est toujours composée d'un cercle et d'une ellipse, comme il est possible de le constater sur les figures 3 et 4. Il est à noter qu'il existe des solutions doubles (intersection des deux nappes) et que leurs directions correspondent aux axes optiques. La figure 4b représente la structure de deux nappes pour un quart de l'espace dans le cas d'un système biaxe et montre clairement un axe optique et l'ombilic qu'il occasionne.

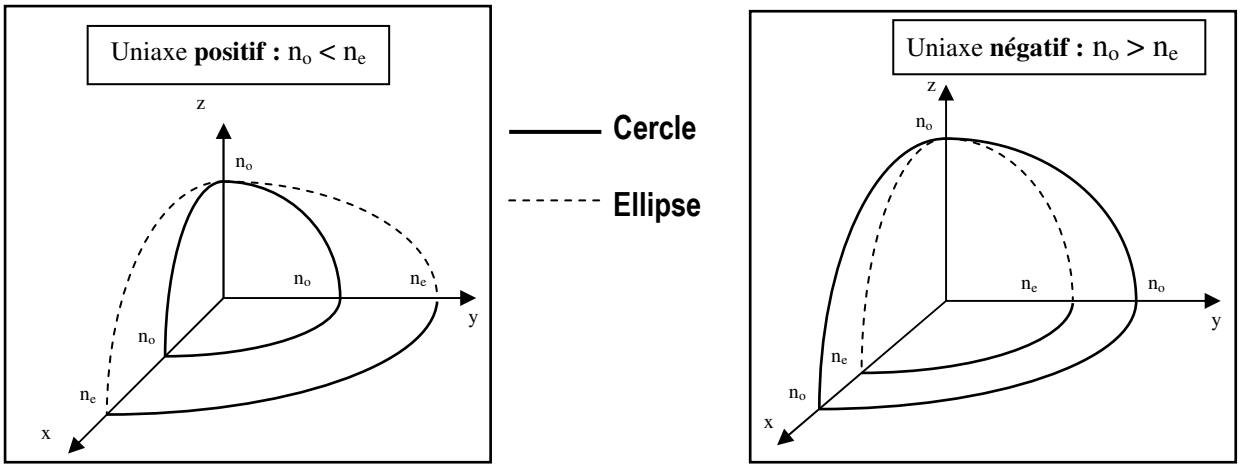


Figure 3 : Surface des indices dans le cas d'un uniaxe dans le repère principal

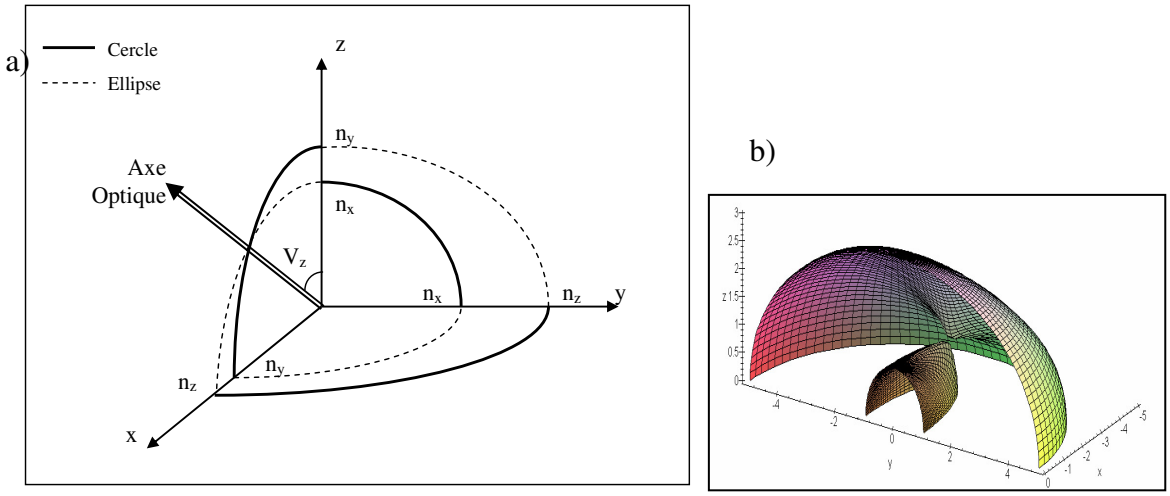


Figure 4 : a) Surface des indices dans le cas d'un biaxe dans le repère principal. b) Structure de deux nappes occasionnant un ombilic

Toutefois, il existe un cas particulier où il n'y a pas de double réfraction : c'est la **propagation selon un des axes principaux avec une polarisation selon un des autres axes principaux**. Il est donc avantageux de travailler avec des matériaux orientés selon les axes principaux du repère principal afin d'éviter la double réfraction du faisceau. Ce repère est traditionnellement utilisé pour mesurer les propriétés optiques d'un cristal anisotrope.

Les paragraphes suivants détaillent la détermination du repère principal (XYZ), l'étude de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du matériau.

2. Détermination du repère principal

Position des axes optiques et principaux par rapport aux axes cristallographiques

Les cristaux de symétrie hexagonale (cas de $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$) sont uniaxes et par définition, l'axe optique et l'axe principal Z se superposent à l'axe c cristallographique. Les axes principaux X et

Y peuvent donc soit avoir un axe commun avec un axe cristallographique (en général l'axe X avec l'axe a), soit avoir un décalage. Le composé $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ fait partie de ce dernier cas où l'axe Y est la bissectrice de l'angle (a,b) [5]. La détermination des axes principaux est alors réalisée par l'intermédiaire de la détermination du repère cristallographique.

Pour les cristaux de symétrie monoclinique (cas des composés $Li_6Ln(BO_3)_3$ et $LiGd_6O_5(BO_3)_3$), les cristaux sont biaxes : les axes optiques se trouvent dans le plan (XZ) de part et d'autre de l'axe principal Z. Quant au repère principal, l'axe principal Y est confondu par convention avec l'axe spécial (en général l'axe cristallographique b). Dans ce cas, les plans (X, Z) et (a, c) sont coplanaires dans le plan perpendiculaire à l'axe b (ou Y), et il existe entre les axes X et a un angle $\alpha(\lambda)$ (fig.5) qui dépend de la composition chimique de la matrice. Cet angle peut aussi dépendre de la longueur d'onde comme par exemple le cas du composé $Sn_2P_2S_6$ [6], ou rester constant comme par exemple le cas du composé GdCOB [7].

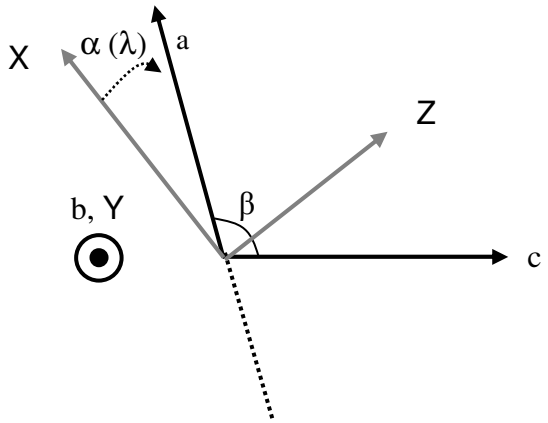


Figure 5 : Positionnement du repère principal par rapport au repère cristallographique.

Comme le repère principal diffère du repère cristallographique dans le cas des monocliniques, il faut suivre une procédure afin de déterminer l'orientation de chaque repère, ainsi que leur position relative qui peut dépendre de la longueur d'onde. Une fois ces orientations connues, il est possible de tailler les cristaux sous la forme de parallélépipèdes avec des faces perpendiculaires aux axes principaux (X, Y, Z). Cette procédure développée par Bertrand Menaert et Jêrome Debray à l'Institut Néel à Grenoble a été utilisée pour les cristaux borates de type LLnB :Yb.

Détermination du repère cristallographique

La position des axes cristallographiques a été réalisée avec une précision de +/- 0,5°, par une technique de diffraction des rayons X selon la méthode de Laue. Pour cela, le cristal exempt de toute mise en forme a été fixé sur une tête goniométrique et irradié par un faisceau de rayons X polychromatique. La figure de diffraction peut être enregistrée sur des films photographiques en configuration dite de transmission ou de réflexion. C'est cette dernière qui a été utilisée pour enregistrer nos clichés de Laue. Celui de la figure 6.a) correspond à une orientation arbitraire du cristal

LG¼Y¾B : Yb irradié. Il permet de repérer les plans cristallographiques du cristal visibles pour la configuration envisagée. Leur indexation par les indices de Miller (h, k, l) a été réalisée avec le logiciel OrientExpress : elle est représentée figure 6.b).

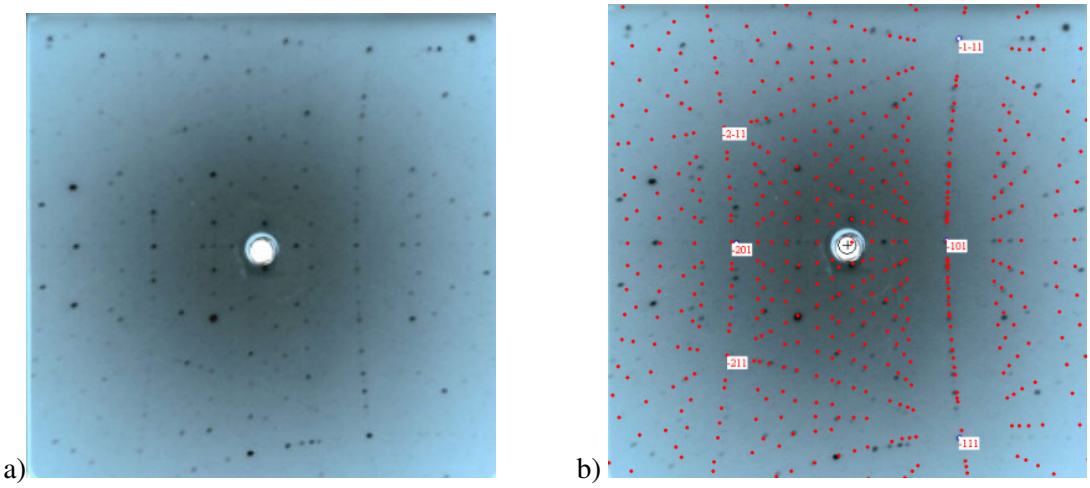


Figure 6 : Cliché de Laue pour le cristal LG¼Y¾B : Yb a) avant indexation ; b) après indexation

Dans le cas de cette procédure pour un composé monoclinique, l'objectif est de repérer la direction [0, k ,0] caractéristique de l'axe b du repère cristallographique. Les rayons X permettent de déterminer aussi l'orientation des axes a et c, ils sont dans le plan perpendiculaire à b et font entre eux un angle β de 105,3° dans le cas des borates $Li_6Ln(BO_3)_3$.

Découpe d'une face du cristal perpendiculairement à l'axe b

Une fois l'axe b du repère cristallographique repéré, il est possible de couper une lame épaisse aux deux faces orientées perpendiculaires à l'axe b (fig.7).

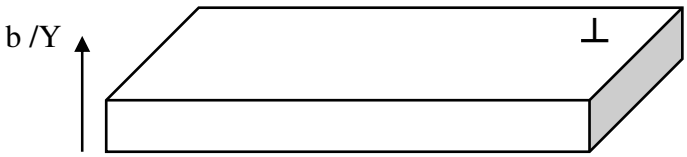


Figure 7 : Lame épaisse orientée perpendiculairement à b

La découpe est d'abord réalisée à l'aide une scie à fil. Ensuite, l'orientation de l'axe perpendiculaire à ses faces est contrôlée à l'aide d'un goniomètre 2 cercles à Rayons X de type SECASI, avec une précision de +/- 0,01°. Si la mesure indique un écart trop important par rapport à l'axe b, une rectification manuelle de l'orientation des faces de la lame est opérée à l'aide d'abrasifs. Elle est suivie par un contrôle à l'aide du diffractomètre SECASI autant de fois que nécessaire. Une fois que les deux faces de la lame sont effectivement perpendiculaires à l'axe b du repère cristallographique, qui correspond aussi à l'axe Y du repère principal par convention, elles subissent

un polissage à λ/10 qui correspond à la qualité optique. Ce polissage a été réalisé sur une polisseuse Logitech, avec une suspension de silice colloïdale sur un plateau en polyuréthane. En effet, le polissage à la qualité optique des surfaces s'avère indispensable pour les mesures de spectroscopie et de tests laser des cristaux.

Détermination du repère principal (X, Y, Z)

L'orientation du repère principal par rapport au repère cristallographique repose sur la détermination de l'orientation des axes principaux X et Z, qui sont situés dans le plan perpendiculaire à l'axe Y. La méthode consiste donc à observer la lame d'orientation (0,k,0) (préparée à l'étape précédente) par la technique classique de conoscopie, c'est-à-dire sous un microscope polarisant en lumière convergente. Celui de l'Institut Néel utilise le rayonnement d'une lampe Sodium à λ = 589 nm. Les figures de conoscopie sont des figures d'interférences dont les axes de symétries correspondent aux axes principaux. Dans le cas présenté à la figure 8, la figure de conoscopie a été obtenue avec une lame épaisse aux faces orientées perpendiculairement à l'axe b (confondu avec l'axe Y) taillée à partir du borate LG¼Y¾B :Yb. On observe à la figure 8.a) que le cœur de la figure d'interférence est centré, confirmant que la lame utilisée est bien orientée perpendiculairement à l'axe Y du repère principal. L'orientation des deux autres axes de symétrie de la figure de conoscopie donne la direction des axes X ou Z. Nous avons alors été en mesure de tailler la lame épaisse sous la forme d'un parallélépipède aux 6 faces orientées par paires perpendiculairement aux 3 axes du repère principal (X, Y, Z). La distinction entre les axes X et Z repose sur l'observation des axes optiques : ils correspondent à des cercles concentriques baptisés « yeux » qui sont situés de part et d'autre de l'axe Z, quand le cristal étudié appartient à la classe optique biaxe positive ($n_X < n_Y < n_Z$) comme le cristal borate LG¼Y¾B :Yb étudié ici [14]. La figure 8.b) présente l'observation de la lame perpendiculaire à Z, où les « yeux » sont clairement visibles.

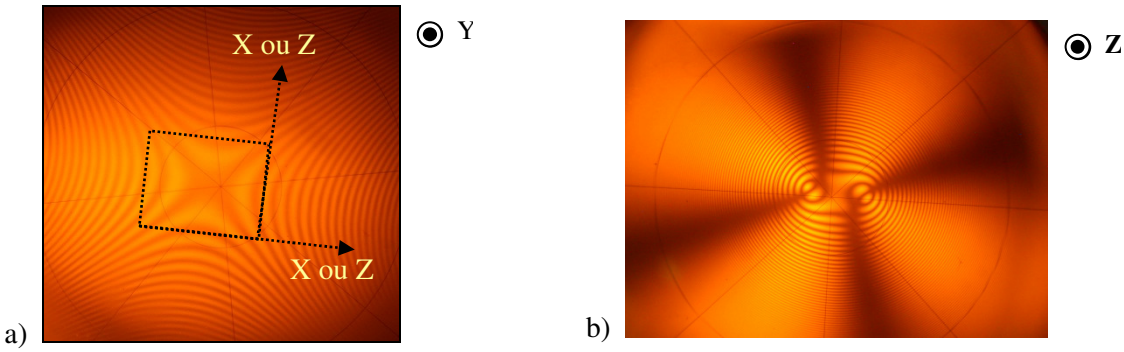


Figure 8 : Figure de conoscopie du cristal LG¼Y¾B :Yb coupé a) perpendiculairement à Y ; b) perpendiculairement à Z.

Dispersion du repère principal (X, Y, Z) par rapport au repère cristallographique (a, b, c) en fonction de la longueur d'onde

L'étape finale consiste à vérifier si l'angle α, entre les axes X et a, ne dépend pas de la longueur d'onde. Cette mesure a été réalisée à l'Institut Néel à Grenoble par Patricia Segonds et Corinne Félix.

Le parallélépipède obtenu, orienté selon l'axe Y, est placé entre polariseur et analyseur croisés et est soumis en incidence normale à un faisceau de lumière accordable entre 720 nm et 1100 nm, émis par une source OPO nanoseconde. Des variations d'extinction de la source prouveraient la modulation du repère principal en fonction de la longueur d'onde.

3. Mesure d'indice

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées à l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux I) en collaboration avec le Pr. V. Rodriguez et Mr. F. Adamietz. La principale méthode utilisée dans le cas des matériaux anisotropes est la méthode du prisme. Toutefois, cette méthode nécessite des cristaux homogènes sur de larges zones et de plus n'est pas tout à fait adaptée pour les matériaux à basse symétrie en raison de la possible variation du repère principal avec la longueur d'onde. Nous avons donc décidé d'utiliser la méthode de la mesure de l'angle de Brewster généralisée [8] qui utilise une lumière monochromatique.

L'évolution de la réflexion de la polarisation parallèle est donnée figure 9 pour un matériau isotrope. Elle présente à l'angle θ_B dit de Brewster une réflexion nulle.

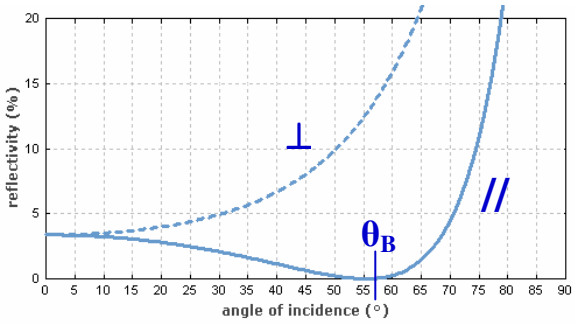


Figure 9 : Variation de la réflectivité des polarisations perpendiculaires (en pointillé) et parallèle (en gras) en fonction de l'angle d'incidence.

Cet angle θ_B est directement lié à l'indice de réfraction n du matériau isotrope :

Équation 8 :

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n}{n_{air}}\right)$$

Dans le cas d'un matériau anisotrope, l'évolution de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence est mesurée et permet aussi d'obtenir l'angle θ_B. A partir de là, il est nécessaire de prendre en compte

les nappes d'indice pour déterminer, les indices n_X, n_Y et n_Z du matériau anisotrope. Il est à noter que lors des mesures de réflexion selon la polarisation parallèle, on travaille avec la partie elliptique des nappes d'indices, où l'indice mesuré à θ_B est une combinaison des indices principaux.

4. Sections efficaces d'absorption et d'émission

a. Section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption est obtenue à partir du spectre d'absorption en transmission. Celui-ci est enregistré sur un spectrophotomètre à double faisceau qui renvoie la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde. Cette valeur est reliée aux intensités de référence (I_0) et transmise par l'échantillon (I) selon la relation suivante :

Équation 9 :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-DO} = \exp(-\alpha\ell)$$

avec : - α (cm^{-1}) le coefficient d'absorption

- ℓ (cm) la longueur de l'échantillon.

La section efficace d'absorption est donnée par la relation suivante :

Équation 10 :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{DO\ln(10)}{N\ell} = \frac{\alpha}{N}$$

avec : - DO la densité optique, calculée à partir des intensités transmise (I) et incidente (I_0)

- N ($ions.cm^{-3}$) le nombre d'ions ytterbium par centimètre cube,
- ℓ (cm) la longueur du cristal,
- α (cm^{-1}) le coefficient d'absorption.

b. Section efficace d'émission stimulée

La section efficace d'émission stimulée peut être calculée de deux manières : soit par la méthode de réciprocité [9], soit par celle de Füchtbauer – Ladenburg [10].

Méthode de réciprocité

Cette méthode est basée sur la prise en compte de la population thermique des niveaux Stark de chaque multiplet et l'équiprobabilité d'une transition entre deux niveaux Stark qu'elle ait lieu en absorption ou en émission (d'où le terme réciprocité). Il a été montré que la section efficace d'émission stimulée pouvait être déduite de celle en absorption affectée d'un coefficient représentatif de la population thermique des niveaux Stark [9]. Ce calcul est basé sur les relations qui existent entre

les coefficients d'Einstein, pour des transitions entre un niveau fondamental i (de dégénérescence g_i) et un niveau excité j (de dégénérescence g_j) :

Équation 11 : $$g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \quad \text{et} \quad A_{ji} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} n_P{}^3 B_{ji}$$

avec :

- B_{ij}, B_{ji} et A_{ji}, les coefficients d'Einstein pour l'absorption, l'émission stimulée et l'émission spontanée [11],
- h (J.s) la constante de Planck,
- ν (s^{-1}) la fréquence de la radiation,
- c ($m.s^{-1}$) la célérité de la lumière dans le vide,
- n_P, l'indice de réfraction du milieu selon un axe principal optique P.

La section efficace d'absorption entre les deux niveaux i et j et pour une polarisation P ($\sigma_{ij,P}$) est exprimée en fonction du profil normalisé de la transition g(ν) par la relation suivante [12] :

Équation 12 : $$\sigma_{ij,P}(\nu) = B_{ij} \frac{n_P}{c} h\nu g(\nu)$$

De la même manière, la section efficace d'émission stimulée est donnée par la relation suivante :

Équation 13 : $$\sigma_{ji,P}(\nu) = B_{ji} \frac{n_P}{c} h\nu g(\nu)$$

A partir des équations précédentes, il est possible de relier les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée entre elles :

Équation 14 : $$g_i \sigma_{ij,P}(\nu) = g_j \sigma_{ji,P}(\nu)$$

Les fractions de population des niveaux i et j, respectivement f_i et f_j, suivent une distribution de Boltzmann :

Équation 15 : $$\begin{cases} f_i = g_i \dfrac{\exp\left(-\dfrac{E_i}{kT}\right)}{Z_f} \\ f_j = g_j \dfrac{\exp\left(-\dfrac{E_j - E_{ZL}}{kT}\right)}{Z_e} \end{cases}$$

avec Z_f et Z_e les fonctions de partition des niveaux fondamental et excité :

Équation 16 : $$\begin{cases} Z_f = \sum_i g_i \exp\left(-\dfrac{E_i}{kT}\right) \\ Z_e = \sum_j g_j \exp\left(-\dfrac{E_j - E_{ZL}}{kT}\right) \end{cases}$$

avec :
- k ($cm^{-1}.K^{-1}$) la constante de Boltzmann,
- T (K) la température,

- E_{ZL}, E_i et E_j (cm^{-1}) respectivement l'énergie zéro – phonon et l'énergie correspondant aux niveaux Stark i du niveau $^2F_{7/2}$ et j du niveau $^2F_{5/2}$,

Les sections efficaces d'absorption (σ_a) et d'émission (σ_e) des deux niveaux sont données par les relations suivantes :

Équation 17 : $$\sigma_{a,P}(\nu) = \sum_{i,j} f_i \sigma_{ij,P}(\nu) \approx f_i \sigma_{ij,P}(\nu) \quad \text{et} \quad \sigma_{e,P}(\nu) = \sum_{i,j} f_j \sigma_{ji,P}(\nu) \approx f_j \sigma_{ji,P}(\nu)$$

Les approximations sont justifiées par le fait qu'il s'agit de raies fines d'absorption et d'émission et donc que seuls les niveaux i et j tels que $E_j - E_i = h\nu$ participent à la transition de fréquence ν. Ainsi en exprimant le rapport entre les deux expressions de l'Équation 17 et en tenant compte de l'Équation 13 et Équation 14, il vient :

Équation 18 : $$\frac{\sigma_{e,P}(\nu)}{\sigma_{a,P}(\nu)} = \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(-\frac{E_j - E_i - E_{ZL}}{kT}\right)$$

Comme E_j-E_i=hυ, la relation suivante est obtenue :

Équation 19 : $$\boxed{\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(\frac{(E_{ZL} - hc/\lambda)}{kT}\right)}$$

Cette relation est valable pour les transitions issues de niveaux Stark du multiplet $^2F_{7/2}$ peuplés thermiquement et perd donc de sa véracité pour les niveaux d'énergie supérieurs, faiblement peuplés. De plus, elle nécessite la connaissance exacte des niveaux d'énergie. Cette méthode ne pourra donc s'appliquer que dans le cas des borates $LiLn_6(BO_3)_3$.

Méthode de Füchtbauer – Ladenburg

La méthode de Füchtbauer – Ladenburg est, quant à elle, basée sur le spectre d'émission de l'ytterbium et sur les coefficients d'Einstein pour des transitions radiatives. La section efficace d'émission stimulée est donnée par la relation suivante [10] :

Équation 20 : $$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n^2 c\tau} \frac{I(\lambda)}{\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda}$$

avec :
- I(λ) l'intensité d'émission en nombre de photons par seconde et par unité d'intervalle de longueur d'onde à la longueur d'onde λ,
- n l'indice de réfraction du milieu,
- c (3.10^8 $m.s^{-1}$) la célérité de la lumière dans le vide,
- τ (s) la durée de vie de l'état excité.

Cette méthode de calcul de la section efficace d'émission stimulée est pertinente lorsque le spectre d'émission n'est pas modifié. Or, comme il a été vu dans le chapitre II, la réabsorption joue un rôle important dans les cristaux dopés ytterbium et modifie l'intensité des transitions d'émission aboutissant à des niveaux peuplés thermiquement qui, de ce fait, peuvent être réabsorbées. Cette méthode est donc complémentaire de la précédente puisqu'elle est valable essentiellement pour les transitions aboutissant sur des niveaux faiblement peuplés, c'est-à-dire la partie des faibles énergies du spectre d'émission.

c. Section efficace de gain

La section efficace de gain prend en compte l'absorption et l'émission stimulée en fonction du taux d'inversion β.

Équation 21 :

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

Où β représente la fraction d'ions dans l'état $^2F_{5/2}$:

Équation 22 :

$$\beta = \frac{N_2}{N}$$

où N_2 et N (ions.cm^{-3}) sont respectivement la population du niveau excité $^2F_{5/2}$ et la population totale des ions ytterbium.

III. Application aux matériaux

1. Détermination du repère principal

La procédure de détermination du repère principal, décrite pages 161-165, a été uniquement réalisée dans le cas des cristaux de type LLnB :Yb. En ce qui concerne les oxyborates (LGOB et NLOB), les cristaux obtenus ne sont pas assez grands pour être orientés selon des axes particuliers. Par conséquent, les mesures sont réalisées dans un plan quelconque. Toutefois dans le cas de l'oxyborate NLOB, l'orientation cristallographique peut se réaliser simplement à partir des facettes dues à la direction de croissance privilégiée en plaquette perpendiculaire à c.

Détermination du repère principal pour les cristaux de type LLnB

La position des axes principaux X et Z dépend de la composition chimique du composé. En effet, le composé LYB : Er (10^{20} ions/cm^3) présente un décalage α= 63 ° entre l'axe X du repère principal et l'axe a du repère cristallographique [13], et pour le composé LGB : Nd (0,5.10^{20} ions/cm^3) un décalage de α= -10 ° [14]. La détermination de la position du repère principal a donc été réalisée aussi pour toutes les compositions du borate de type $Li_6Ln(BO_3)_3$. Le décalage α entre l'axe principal X et l'axe cristallographique a (cf fig.5 page 162) a été obtenu en réalisant des mesures de rayons X par la méthode de Laue sur les faces X et Z. La valeur α est indiquée dans le tableau 1 pour les différentes compositions en terre rare.

Tableau 1: Angle entre le repère optique et cristallographique à 589 nm

cristal	LGB : Yb	LG¾Y¼ B : Yb	LG½Y½B : Yb	LG¼Y¾ B : Yb
α (±0,5°)	-39,4°	-40,6°	-38,5°	-38,8°

La substitution du gadolinium par l'yttrium ne semble pas modifier l'angle entre le repère cristallographique et le repère principal. Ce résultat est surprenant car il a été cité précédemment le cas du LYB : Er (10^{20} ions/cm^3) [13] et du LGB : Nd (0,5.10^{20} ions/cm^3) [14] pour lesquels des valeurs très différentes ont été observées.

Dispersion du repère principal (X, Y, Z) par rapport au repère cristallographique (a, b, c) en fonction de la longueur d'onde

L'étape finale de la procédure consiste à vérifier si l'angle α, entre les axes X et a, dépend de la longueur d'onde. Le cristal LG¼Y¾B :Yb a été testé selon la méthode décrite page 165 entre 720 nm et 1100 nm et aucune variation n'a été observée. Par conséquent, le repère principal est fixe par rapport aux longueurs d'onde d'excitation dans l'infrarouge.

2. Mesure d'indice

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées à l'aide d'une diode à 532 nm. Pour les cristaux de type $Li_6Ln(BO_3)_3$, la mesure a été réalisée sur les cubes orientés afin de déterminer les indices pour chaque axe principal selon la méthode décrite page 165. Pour une mesure sur une face donnée, deux polarisations parallèles sont possibles. Par exemple pour la face X, la mesure peut être faite avec la polarisation Y ou la polarisation Z (fig.10). Les mesures ont été réalisées sur toutes les faces avec toutes les polarisations.

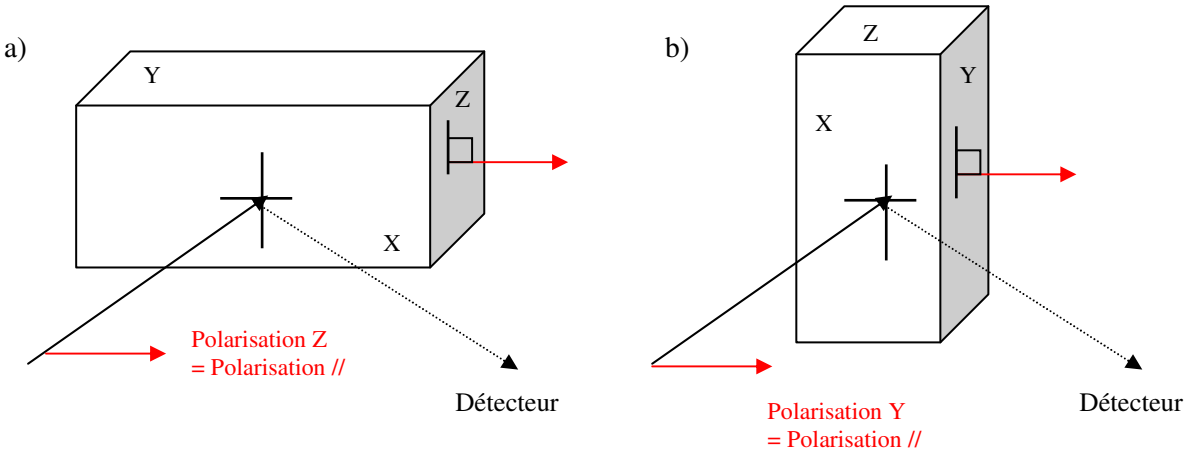


Figure 10 : Schéma de la mesure de la réflectivité sur la face X avec :
a) la polarisation // selon Z et b) la polarisation // selon Y.

L'évolution de l'intensité de réflexion de la polarisation parallèle // en fonction de l'angle est ensuite traitée par un logiciel développé par Pr. V Rodriguez (ISM, Université Bordeaux 1) pour traiter des cas complexes dont les systèmes anisotropes [8]. Celui-ci pour minimiser les erreurs liées à l'orientation (±1°) considère un repère non diagonal. Après diagonalisation de la matrice, il est possible d'obtenir les valeurs principales d'indices de réfraction avec une précision de 0,01. Les valeurs principales d'indices de réfraction pour les borates sont présentées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Indice de réfraction des borates selon les polarisations X, Y et Z

	LGB : Yb	**LG¾Y¼ B : Yb**	**LG½Y½B : Yb**	**LG¼Y¾B : Yb**
X	1,54	1,56	1,58	1,52
Y	1,57	1,69	1,70	1,62
Z	1,64	1,67	1,64	1,67

Ces résultats comportent encore quelques incertitudes : en effet, l'angle introduit pour minimiser les erreurs varie de manière importante (allant jusqu'à -43,5° pour le composé LG½Y½B :Yb). Afin de vérifier ces résultats, une collaboration avec l'institut Néel de Grenoble est en cours. Cette

collaboration aura aussi pour but d'établir une méthodologie de travail sur la mesure d'indice de réfraction en lien avec l'orientation des cristaux monocliniques par conoscopie.

L'ordre de grandeur de ces valeurs coïncide avec les indices de réfraction pour des composés similaires tels que LGB : Nd ou Tm [14,15], ou encore le LYB : Er [13]. Les indices n_X se trouvent dans une même échelle de valeur, autour de 1,55. Il en est de même pour les valeurs n_Y et n_Z (autour de 1,6 et 1,7). Nous ne sommes pas en mesure, à ce stade, d'expliquer ces variations.

En ce qui concerne le composé **NLOB :Yb**, la mesure a été réalisée sur le plan perpendiculaire à c et un indice de **1,8** a été mesuré. De plus, une autre mesure par modulation de polarisation nous indique une forte anisotropie d'indice entre l'axe ordinaire et extraordinaire. Dans le cas d'un cristal non dopé, des travaux réalisés par *Li et al.* ont montré un indice de 1,794 à 546,1 nm [16].

Pour le composé **LGOB : Yb,** la mesure d'indice a été réalisée sur le plan $(\bar{1}1\bar{2})$. L'indice de réfraction de LGOB : Yb est de **1,93.**

3. Sections efficaces

a. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$

Les spectres d'absorption des borates ont été enregistrés pour les cristaux orientés selon les axes principaux en lumière non polarisée. La figure 11 présente les différents spectres obtenus en lumière non polarisée pour chaque face dans le cas du cristal LGB :Yb.

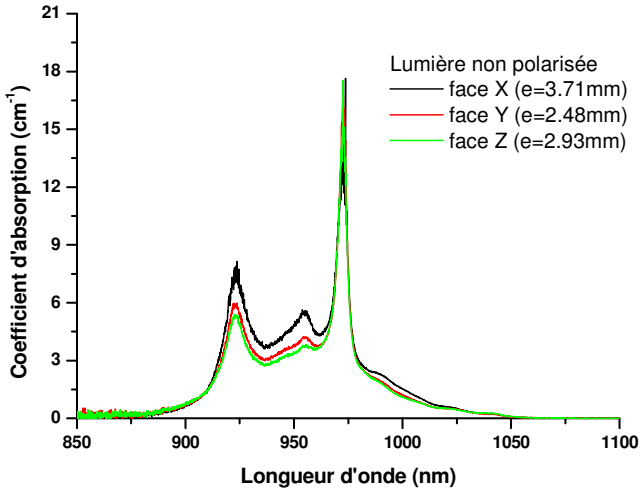


Figure 11 : Coefficient d'absorption en lumière non polarisée en fonction de la longueur d'onde du cristal LGB orienté optiquement

Une grande incertitude sur le coefficient d'absorption est observée principalement pour la raie zéro-phonon en raison de la taille des cristaux (petite surface : problème de focalisation, et grande longueur : forte absorption).

En raison du caractère biaxe des cristaux LLnB, les spectres d'absorption des cristaux doivent être aussi enregistrés en fonction de la polarisation dans le repère principal (XYZ). Ainsi les sections efficaces de gain doivent être données à partir des spectres polarisés. Les mesures que nous avons effectuées en émission n'étant pas concluantes, les sections efficaces d'émission ont été obtenues par la méthode de réciprocité. La figure 12 présente les sections efficaces de gain du cristal LGB :Yb pour les trois polarisations X, Y et Z.

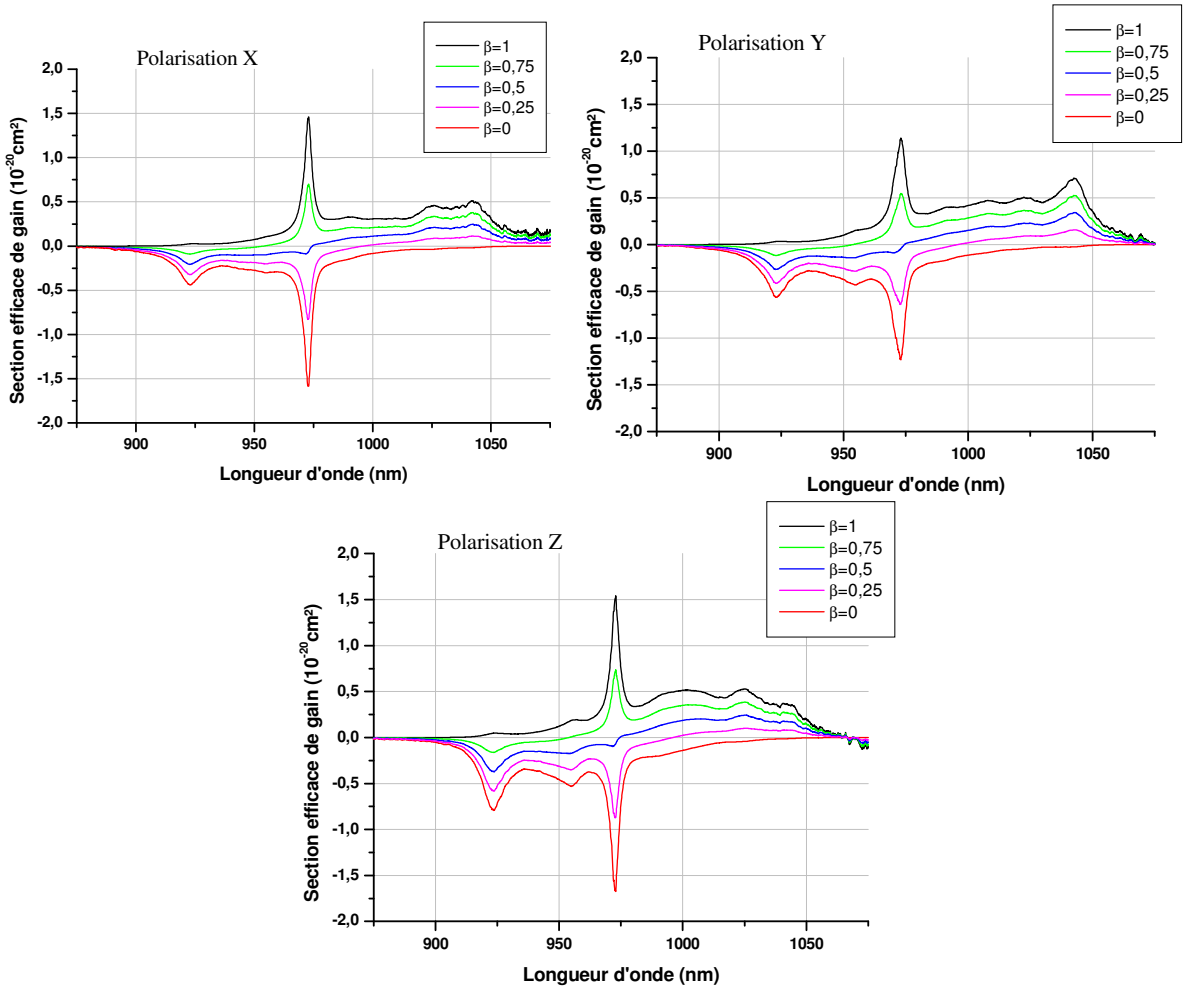


Figure 12 : Sections efficaces de gain selon les polarisations X, Y et Z du cristal LGB :Yb pour différents taux d'inversion β

Ces valeurs sont à considérer avec précaution. En effet, les spectres d'absorption en lumière polarisée ont été lissés car ils sont très bruités. De plus, les polariseurs utilisés ne sont pas adaptés. Une collaboration avec l'Institut Néel à Grenoble est en cours afin de confirmer l'allure des spectres observés à la figure 12.

b. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$:Yb

Le calcul des sections efficaces d'absorption pour le cristal LGOB :Yb a été réalisé à partir du spectre d'absorption en lumière non polarisée de la plaquette selon le plan $(\bar{1}1\bar{2})$ à température

ambiante. Comme nous n'avons pas accès aux niveaux d'énergie, le calcul de la section efficace d'émission est obtenu à partir du spectre d'émission du cristal sous excitation infrarouge avec la méthode de Füchtbauer – Ladenburg. Les sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain sont présentées à la figure 13 [17].

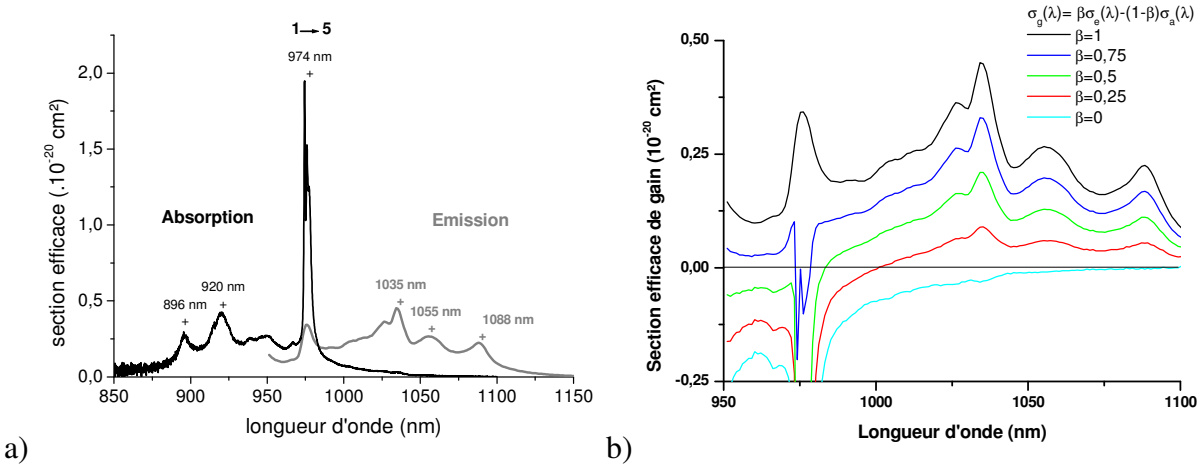


Figure 13 : Sections efficaces a) d'absorption et d'émission ; b) de gain du cristal LGOB : Yb

c. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: Yb

De même que pour le cristal LGOB :Yb, l'estimation des sections efficaces de gain du cristal NLOB :Yb a été réalisée par le calcul de la section efficace d'absorption par transmission sur une plaquette perpendiculaire à c ainsi que par la méthode de Füchtbauer – Ladenburg pour la section efficace d'émission. Les sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain sont présentées à la figure 14.

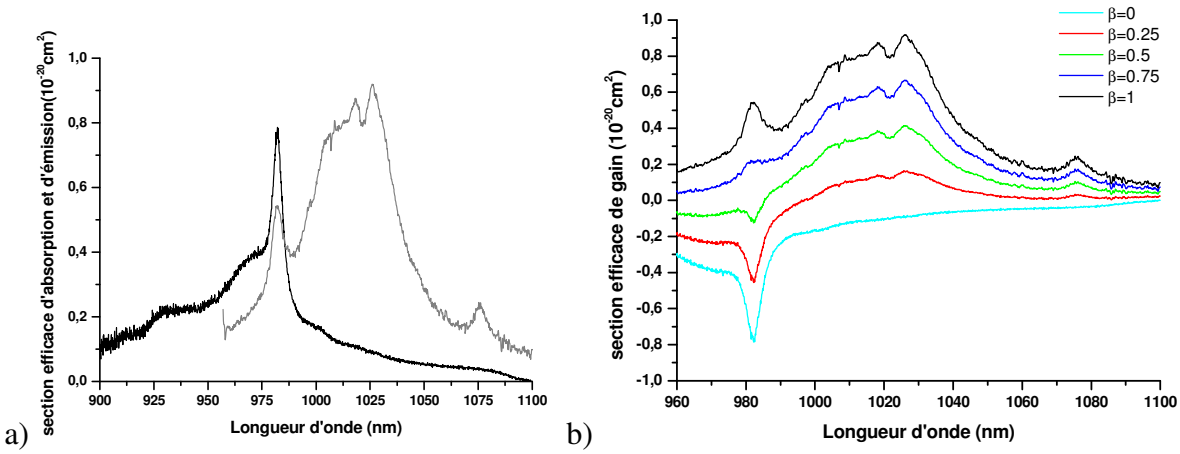


Figure 14 : Sections efficaces a) d'absorption et d'émission ; b) de gain du cristal NLOB : Yb

Les répartitions spectrales obtenues indiquent un gain potentiel à 1030 nm nettement supérieur à celui observé à 1077 nm.

IV. Mesure de gain

Le gain peut aussi être mesuré expérimentalement. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. I. Manek-Hönninger au CPMOH (Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université Bordeaux 1) sur les borates de type LLnB. Elles ont été réalisées sur des plaquettes perpendiculaires à b.

Montage expérimental

Le montage expérimental (fig.15) est constitué d'un laser mode-bloqué (T-pulse, Amplitude Systèmes) délivrant une puissance moyenne de 1 W à la longueur d'onde de 1030 nm. La durée des impulsions est d'environ 100 fs. Il produit le faisceau sonde. Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon par un jeu de miroirs et de lentilles. Le faisceau sonde effectue un double passage dans l'échantillon par réflexion sur le miroir dichroïque. Le faisceau est envoyé au retour sur la photodiode (PD) grâce à un séparateur de faisceau 70/30. Le signal est ensuite analysé par un oscilloscope. La figure 15.b) représente le montage réel avec en rouge le faisceau sonde à l'aller et en jaune le faisceau sonde plus le faisceau pompe au retour. Une diode laser à 980nm est utilisée en tant que faisceau pompe et dirigée sur l'échantillon.

Procédure d'alignement

La superposition des deux faisceaux (sonde et pompe) sur la photodiode est réalisée en formant une cavité laser autour de l'échantillon. Ainsi les deux faisceaux laser avec une forte directivité peuvent être superposés. Le miroir plat OC de la cavité laser est ensuite enlevé pour la mesure de gain.

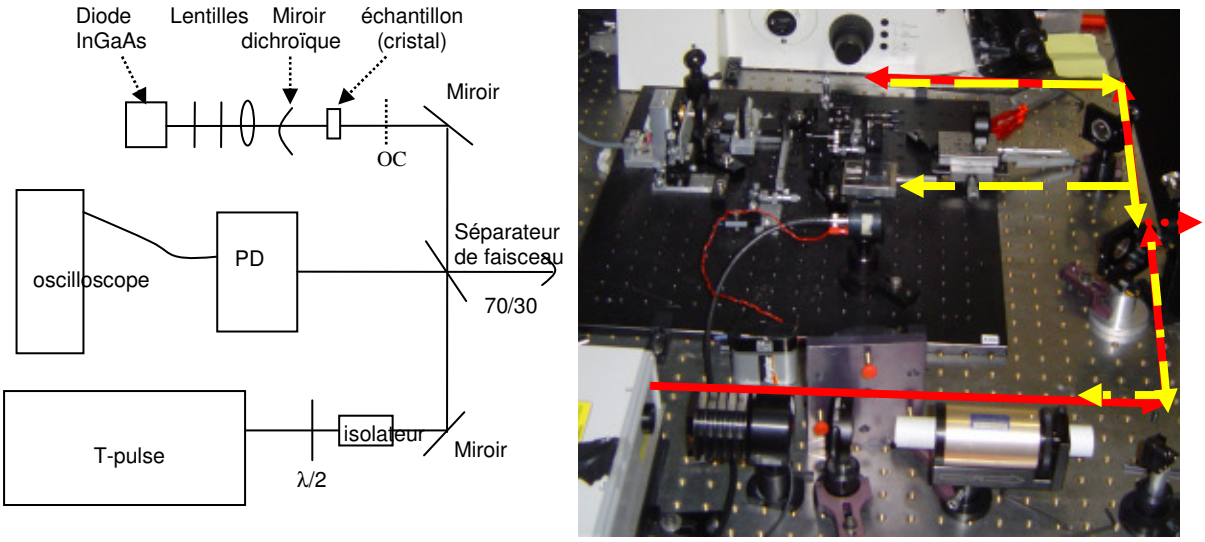


Figure 15 : Montage expérimental de mesure de gain. a) schéma ; b) montage réel

Principe de la mesure

L'évolution du signal détecté par la photodiode en fonction de la puissance de pompe est mesurée. Lorsqu'il n'y a pas de faisceau pompe, seules les pertes à 1030 nm sont enregistrées par la photodiode. Ces pertes prennent en compte l'absorption du cristal et les réflexions aux surfaces. On a alors un gain négatif.

Remarque : les pertes par réflexion à la surface peuvent être minimisées par un traitement anti-reflet.

En augmentant la puissance de pompe, on observe une émission du cristal. Lorsque la puissance émise par le cristal est égale aux pertes, le gain mesuré est nul. Au-delà, le gain est positif car il y a plus de photons émis par le cristal que de photons de la sonde absorbés ou réfléchis.

Notons que la mesure à λ=1030 nm ne correspond pas au maximum de section efficace de gain mesurée précédemment. De plus, si l'alignement n'est pas parfait (en raison de la taille des faisceaux), le gain mesuré est en fait inférieur au gain réel. Ces mesures ne permettent donc de donner qu'une estimation basse de la potentialité des matériaux étudiés.

Influence de l'orientation

En raison de la symétrie monoclinique du cristal, différentes mesures de gain ont été réalisées pour une propagation selon l'axe Y (axe b cristallographique) et pour plusieurs orientations de polarisation dans le plan (ac) (2 rotations d'environ 45°). La figure 16 présente ces différentes mesures pour le cristal LG¾Y¼B : Yb. Les mêmes évolutions ont été observées pour toutes les autres compositions.

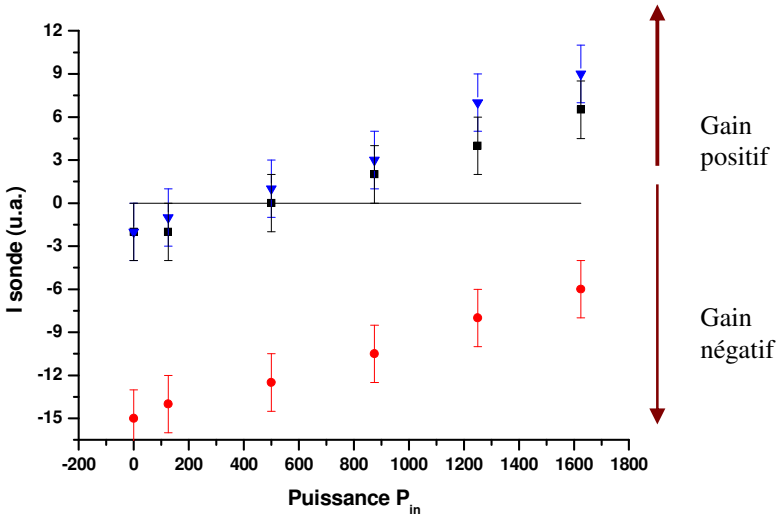


Figure 16 : Intensité de sonde en fonction de la puissance de pompe pour une propagation selon l'axe Y et pour plusieurs orientations de polarisation dans le plan (ac) pour le cristal LG¾Y¼B : Yb (bleu 0°, rouge 45° et noir 90°)

Il est nettement visible que **pour certaines orientations de polarisation, il y a plus de photons absorbés et de pertes aux surfaces que de photons émis**. Même pour des intensités de pompe élevées, le gain obtenu peut être négatif. L'effet laser semble difficile à obtenir pour certaines orientations de polarisation. Ces mesures nous donnent des informations importantes sur la réponse du matériau en fonction de l'orientation. En raison de la faible précision de cette orientation lors de l'expérience, nous pouvons considérer une incertitude de ±5° sur l'orientation. Il est donc nécessaire de considérer les intensités obtenues avec une incertitude de ± 2 (P_{out}).

Évolution du gain en fonction de la composition

L'évolution du gain avec la puissance incidente a été mesurée pour toutes compositions du borate LLnB dans la direction préférentielle à ±5°. Celle-ci est présentée figure 17.

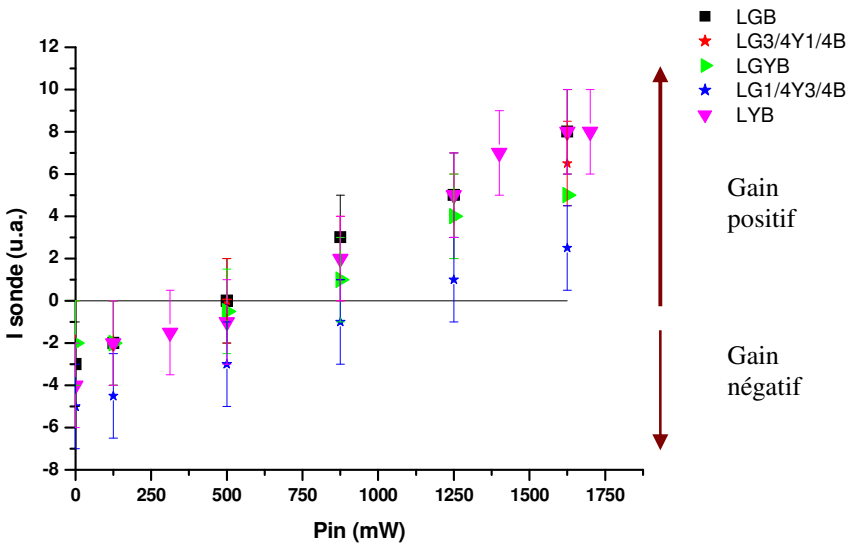


Figure 17 : gain mesuré pour les différents borates.

A partir d'une puissance de pompe de 500 mW, le gain double passage devient positif. La même pente de gain est observée pour toutes les compositions. **Les matériaux LLnB semblent avoir des propriétés laser comparables.**

V. Tests laser

1. Présentation de la cavité laser

Les cristaux ont été testés en cavité laser au CELIA (Centre Lasers Intenses et Applications, Université Bordeaux I) en étroite collaboration avec le Dr. I. Manek-Hönninger et le Dr. D. Descamps. Le schéma de la cavité laser est présenté à la figure 18. La source d'excitation employée est une diode laser InGaAs (DL) émettant autour de 975 nm, avec un pompage longitudinal. La longueur d'onde de la diode peut être ajustée en modifiant le courant ou la température. Le faisceau de pompe est mis en forme avec une lentille asphérique, agrandie avec un télescope et focalisée sur le cristal avec une lentille sphérique convexe (f=70 mm), de telle sorte que la tache au foyer soit de 200 µmx53 µm.

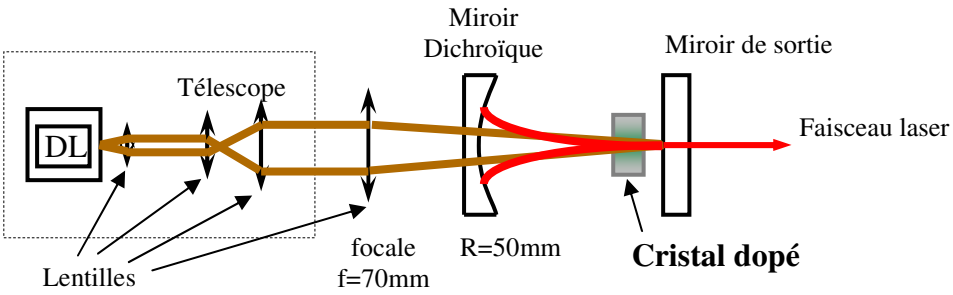


Figure 18 : Schéma de la cavité laser continue

La cavité est constituée de deux miroirs : un miroir d'entrée courbe (Rayon, R=50 mm) dichroïque à haute réflectivité à 1040 nm et anti-réflexion à 980 nm (HR@1040 nm, AR@980 nm), et un miroir plan de sortie OC (1,3 % transmission à 1040 nm). La figure 19 présente les spectres réalisés en transmission de ces deux miroirs.

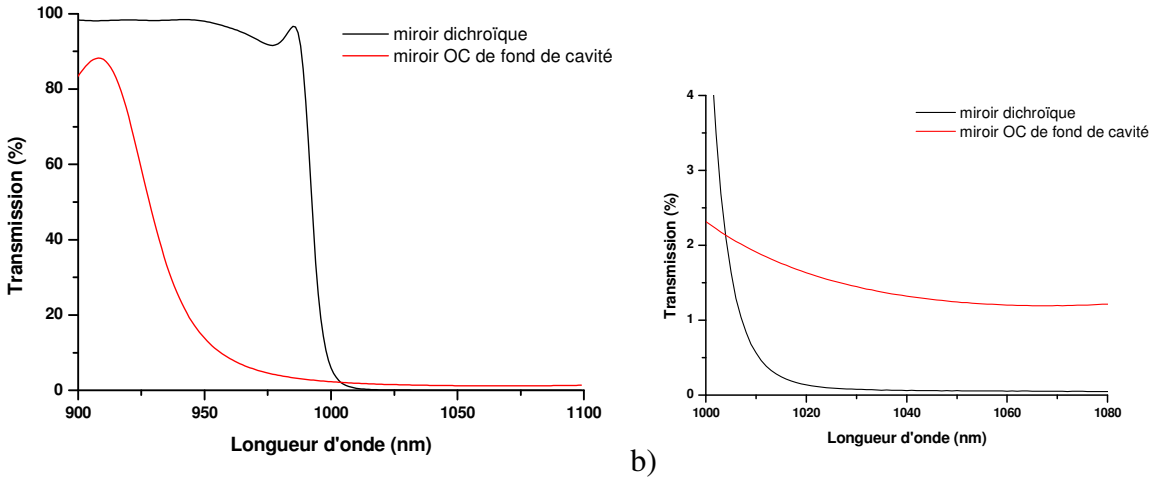


Figure 19 : a) Spectre de transmission du miroir dichroïque et du miroir de fond de cavité ; b) zoom sur la zone 1000-1080 nm

Cette cavité a été utilisée pour tester les borates de type LLnB ainsi que pour l'oxyborate LGOB : Yb. Dans le cas du cristal NLOB : Yb, la cavité a du être modifiée car la longueur d'onde de la diode laser utilisée n'était pas adéquate. Une diode fibrée émettant autour de 980 nm a cette fois-ci été utilisée. De nouvelles lentilles de mise en forme ont été utilisées. La figure 20 présente le schéma de la cavité laser utilisée pour le cristal NLOB : Yb.

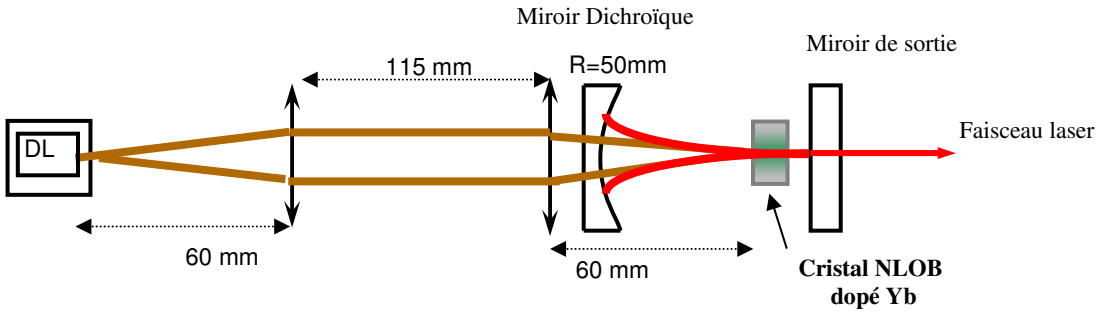


Figure 20 : Schéma de la cavité laser utilisée pour NLOB :Yb

2. Résultats

a. Les borates $Li_6Ln(BO_3)_3$:Yb

Des premiers tests ont été réalisés sur des plaquettes de différentes épaisseurs et de différentes compositions afin de vérifier la faisabilité. Les cristaux présentent un faisceau luminescent bleu-vert sur le passage du faisceau de pompe. Ce phénomène a déjà été observé (chapitre II) et est dû à l'émission coopérative des ions ytterbium.

Des premiers résultats ont été obtenus. Pour le cristal LG¾Y¼B (e=1,03 mm), le seuil de puissance de pompe est de 400 mW et l'intensité maximale obtenue est de 160 mW à 1,6 W. La figure 21 présente la pente de puissance pour ce cristal.

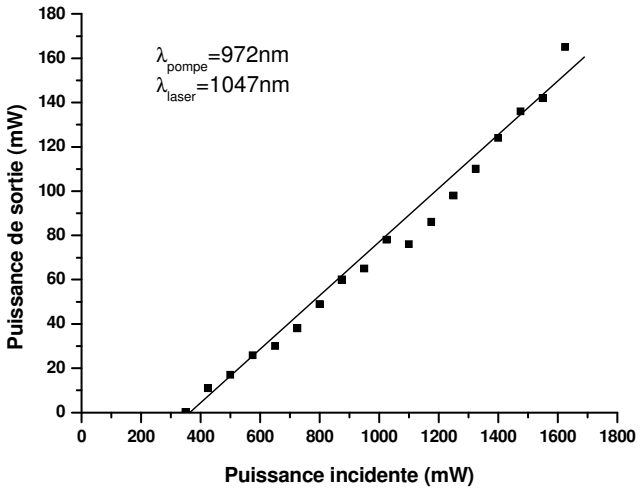


Figure 21 : Puissance de sortie laser en fonction de la puissance de pompe du composé LG¾Y¼B

Par la suite, afin de comparer les cristaux, des plaquettes de la même épaisseur (e=0,93 mm) perpendiculairement à b sont utilisées. Cette épaisseur est proche de l'optimum trouvé pour les cristaux LYB : Yb [18]. Après polissage, elles ont été introduites dans un dessicateur pour être protégées de l'humidité. Aucun traitement de surface n'a été appliqué.

Les positions des axes X et Z ne sont pas connues pour ces plaquettes. Afin de travailler dans les mêmes orientations, la figure de diffusion de la pompe au travers du cristal a été placée verticalement. Cela nous a permis d'avoir la même orientation à 5° près pour la comparaison des compositions.

Le seuil laser pour toutes les compositions se situe autour de 200-250 mW de pompe. Ce seuil est inférieur aux travaux précédents sur le LYB : Yb. Cette différence s'explique par l'amélioration de la qualité des cristaux. La puissance laser obtenue à 1047 nm est autour de 400 mW pour une puissance incidente de 1,6 W à 972 nm pour toutes les compositions, avec un **maximum de 460 mW** pour le cristal LG¾Y¼B : Yb (fig.22). **L'efficacité laser est de 32 %,** valeur comparable au LYB.

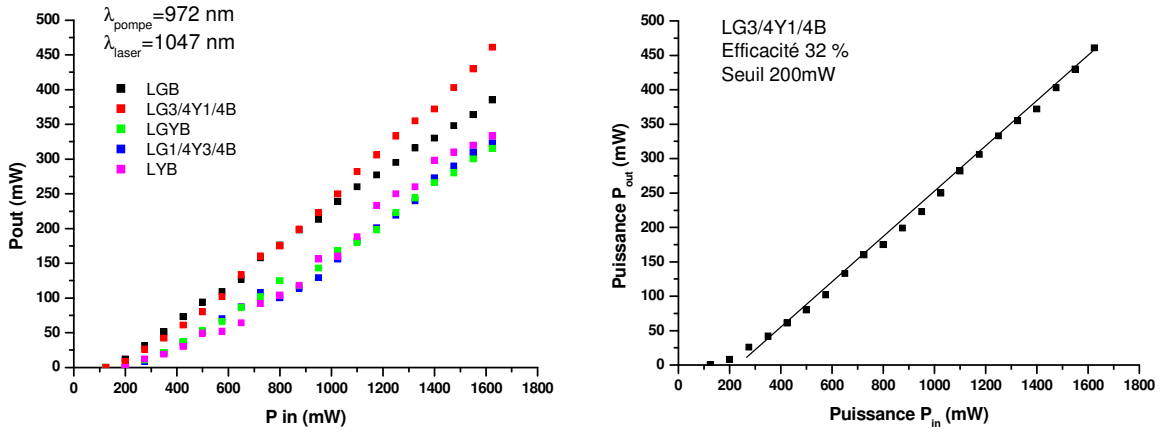


Figure 22: Puissance de sortie en fonction de la puissance d'entrée a) pour tous les composés LLnB ; b) pour le composé LG¾Y¼B

La différence d'efficacité observée entre les compositions est probablement due aux variations d'orientation et/ou aux différences de composition en ytterbium. Notons que ces différences ne correspondent pas à ce qui a été observé lors des mesures de gain et sont donc probablement liées à l'orientation des cristaux. Par rapport aux premiers essais, l'amélioration des performances provient de l'optimisation de l'épaisseur ainsi que de la conservation des échantillons en dessiccateur. En effet, en laissant le matériau à l'air ambiant, une diminution des performances (augmentation du seuil et baisse de puissance laser) a été observée, le matériau étant légèrement hygroscopique. Un traitement anti-reflet adéquat permettrait donc à la fois de limiter les pertes par réflexion mais aussi de protéger le matériau.

Le mode transverse du faisceau observé pour tous les cristaux est le mode laser fondamental TEM_{00} (i), comme observé sur la figure 23. A 32 cm du miroir de fond de cavité, la largeur horizontale à $1/e^2$ (=13%) du maximum d'intensité est 325 µm et la largeur verticale à $1/e^2$ est 363 µm. La tache est légèrement asymétrique dû probablement à la forme du faisceau de pompe.

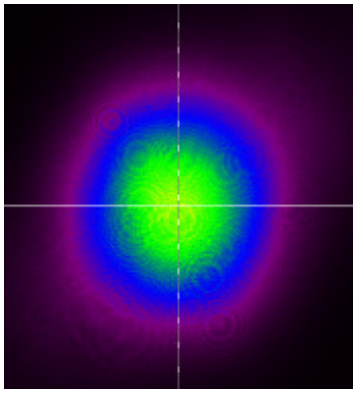


Figure 23 : Profil spatial de l'émission laser

La largeur spectrale (fig.24) est d'environ 5 nm autour de 1047 nm. De même qu'il a été observé pour le LYB : Yb, le spectre d'émission laser présente des interférences : le cristal non traité est presque en contact avec le miroir de fond de cavité. Les pertes par réflexion (4% par surface) peuvent être minimisées grâce à l'alignement du cristal parallèlement au miroir plan.

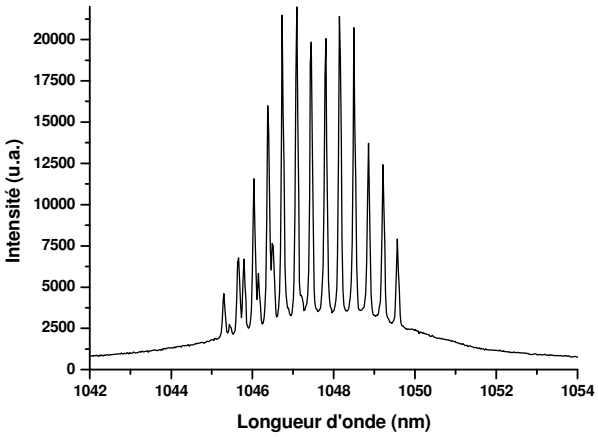


Figure 24 : Spectre de l'émission laser.

Après rotation d'environ 45 ° du cristal, aucun effet laser n'a pu être observé comme semblaient l'indiquer les mesures de gain. L'orientation pour laquelle a été observée l'efficacité laser maximum n'a pas pu être déterminée à ce stade de l'étude.

[i] La géométrie du faisceau laser observé correspond aux modes d'onde Transverse ElectroMagnétique (TEM_{ij}). Cette géométrie est imposée par la forme et taille de la cavité. Différentes géométries peuvent être obtenues où i et j représentent la quantité de taches en abscisse et ordonnée. La géométrie la plus simple est le mode TEM_{00} avec une forme circulaire.

b. L'oxyborate $LiGd_6O_5(BO_3)_3$: Yb

La plaquette de LGOB orienté selon le plan ($\bar{1}1\bar{2}$) d'épaisseur 1,02 mm a été traitée en surface afin de diminuer les pertes par réflexion. Un dépôt de SiO_2 (n=1,45, $e_{théorique}$= 135 nm) a été déposé sur le cristal par pulvérisation cathodique au centre de ressource Couches minces de l'ICMCB en collaboration avec Mr. J.-P. Manaud.

Le seuil laser pour ce composé se situe autour de 1,2 W. La puissance extraite à 1060 nm est de 10 mW pour une puissance de pompe de 1,6 W à 975 nm (fig.25). **Une efficacité de 2,5 %** est obtenue. Cette valeur est très faible par rapport aux cristaux LLnB et met en évidence de fortes pertes dans la cavité.

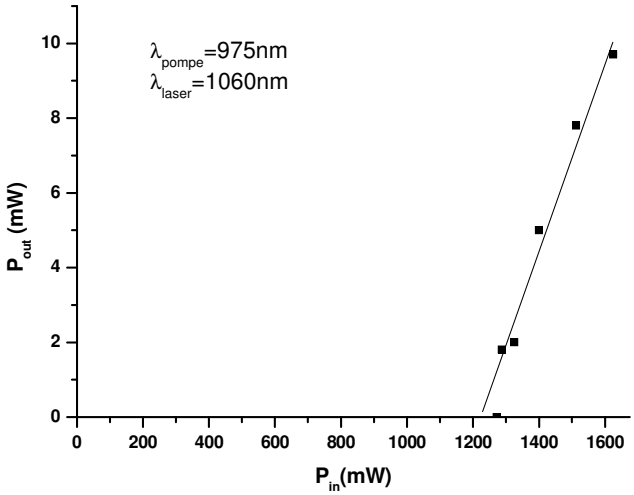


Figure 25 : Puissance de sortie laser du composé LGOB en fonction de la puissance de pompe

Dans le cas de LGOB, une plus petite largeur spectrale de 1 nm est observée à 1060 nm (fig. 26). Cette petite largeur spectrale est certainement liée à de fortes pertes (absorption A(λ) important). En effet, le spectre de gain du cristal LGOB est large mais l'émission laser observée n'est seulement que de 1 nm (page 154). De même que pour les cristaux LLnB, des figures d'interférences sont observées en raison de la proximité du miroir de fond de cavité avec le cristal.

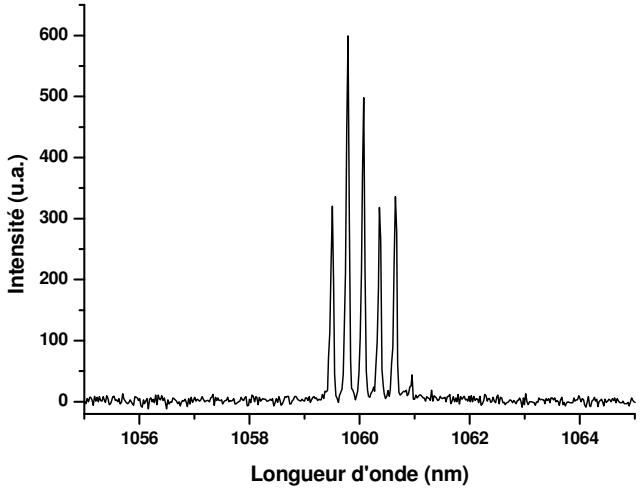


Figure 26 : Spectre de l'émission laser pour le cristal LGOB

Après le test en cavité laser, le cristal présente une coloration rose à l'endroit où était focalisé le faisceau de pompe. Un autre essai en cavité a été réalisé avec un cristal non traité orienté selon (102). Dans ce cas-là, l'effet laser n'était pas stable avec une durée de 5-6 s. Une coloration rose a aussi été observée dans ce cas (fig.27). **Des centres colorés semblent donc être à l'origine du seuil élevé nécessaire à l'obtention de l'émission laser et de l'instabilité de l'effet laser**.

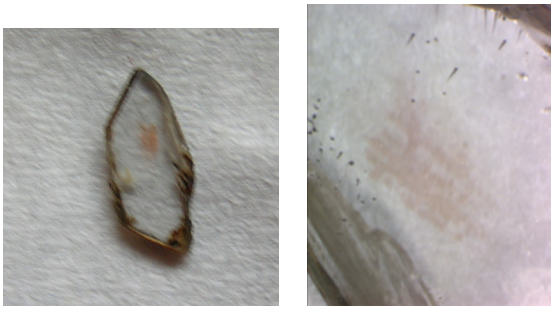


Figure 27 : Photo du cristal non traité après test en cavité laser : la coloration rose est apparente.

Une remarque intéressante est qu'après plusieurs semaines, la coloration rose s'est estompée. Le phénomène de coloration est donc réversible. Ce comportement de diminution des performances laser avec le temps est observé dans les fibres lasers dopées ytterbium [19,20,21]. Le processus physique fondamental derrière ce phénomène est la formation des centres colorés dans la matrice [22] caractérisés par une absorption dans le visible. Les centres colorés absorbent l'énergie de pompe et par conséquent diminuent l'efficacité laser. On parle alors de **photo-noircissement**.

Il est nécessaire de comprendre l'origine de la coloration rose afin d'améliorer par la suite les performances laser. Un spectre en transmission du cristal (fig. 28) a été réalisé dans la zone colorée et dans la zone transparente.

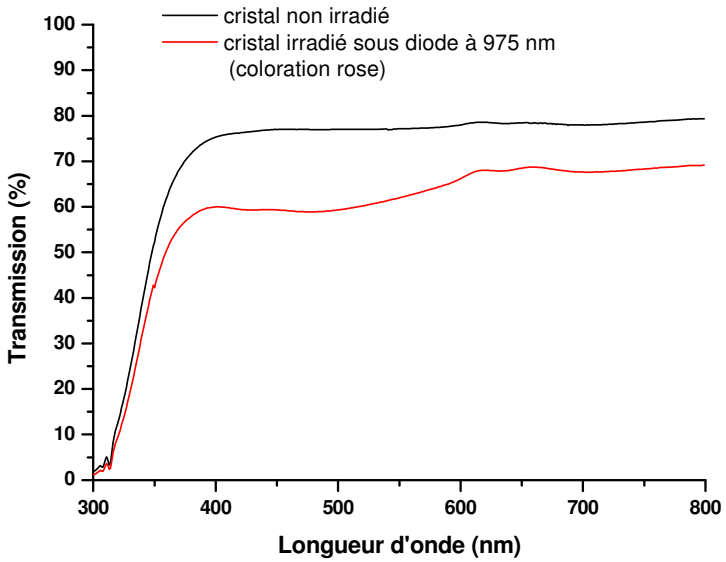


Figure 28 : Spectre en transmission du cristal LGOB. En noir la zone non irradiée transparente et en rouge la zone irradiée qui est devenue rose après les tests laser.

Il est possible d'observer plusieurs bandes : une large bande de 400 à 600 nm et une dernière bande à 700 nm. Une mesure de concentration des impuretés dans le cristal a été réalisée ainsi que dans le fond du bain de croissance afin de déterminer quelles impuretés pourraient être à l'origine de cette perte d'efficacité. Plusieurs éléments (Fe, Ca, Na,…) sont détectés dans le bain. Une partie provient directement des réactifs de départ et de leur taux de pureté (min 99,99 %) et l'autre est liée aux conditions expérimentales de croissance. L'analyse ICP réalisée sur le bain et le cristal met en évidence que la plupart des impuretés ne pénètrent pas dans le cristal. Seul le fer est présent aussi bien dans le bain que dans le cristal.

D'après le spectre d'absorption réalisé par transmission et les analyses ICP du cristal, la coloration semblerait provenir du fer Fe^{3+}.

c. L'oxyborate $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$: Yb

Une plaquette de NLOB : Yb d'épaisseur 2,55 mm orientée perpendiculairement à c a été utilisée pour les tests laser. Un effet laser est observé à partir de 2,6 W (seuil laser). La pente puissance de sortie en fonction de la puissance incidente est présentée figure 29. **Une puissance maximum de 60 mW** est obtenue pour une puissance incidente de 5 W. L'émission laser est observée à 1078 ± 1 nm (fig.30).

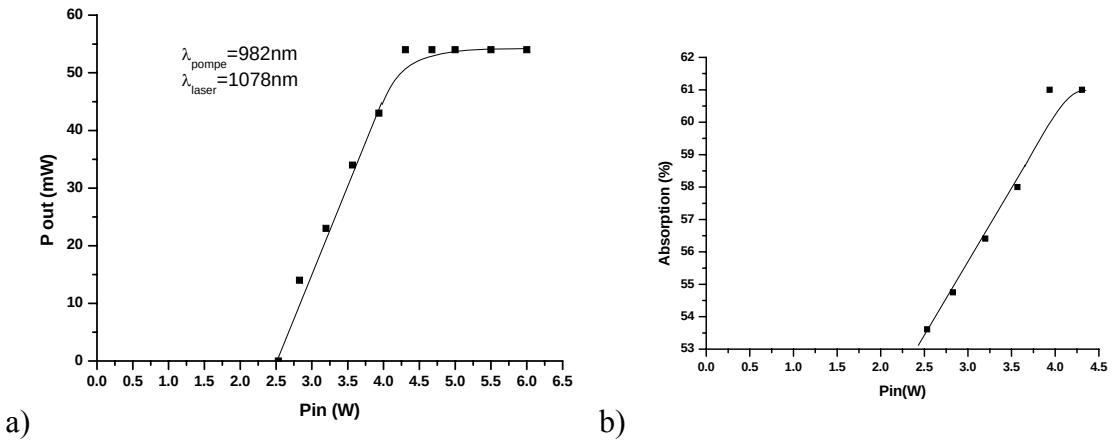


Figure 29 : a) Puissance laser du cristal NLOB : Yb en fonction de la puissance incidente ; b) absorption du cristal en fonction de la puissance incidente

Un **effet de saturation** est observé. Afin de vérifier que ce phénomène de saturation est bien lié au fait que tous les électrons sont dans le niveau excité, une mesure d'absorption de la pompe par le cristal est réalisée sans miroir de fond de cavité (fig 29.b). Cet effet de saturation observé pour de faibles puissances est dû à la faible concentration en ions ytterbium. Cette fois-ci, les interférences ne sont pas observées, le cristal ne touchant pas le miroir de fond de cavité.

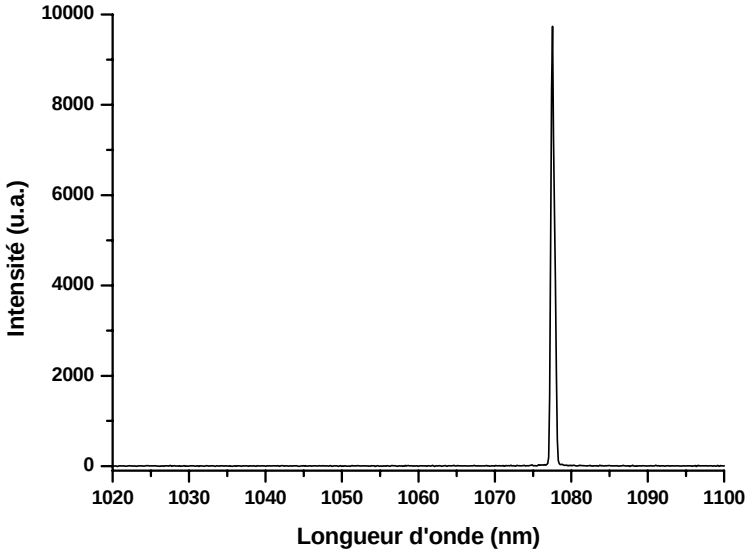


Figure 30 : Spectre d'émission laser du cristal NLOB :Yb

L'émission laser à 1078 nm est surprenante car la section efficace d'émission à 1030 nm ($0{,}9.10^{-20}$ cm^2) est quatre fois plus importante qu'à 1078 nm ($0{,}25.10^{-20}$ cm²) (page 174). Cette valeur peut être expliquée par les pertes plus importantes à 1030 nm qu'à 1078 nm. En effet, il a été vu que le cristal présente une plus forte réabsorption à 1030 nm ($0{,}09.10^{-20}$ cm^2) qu'à 1078 nm ($0{,}04.10^{-20}$ cm^2) et que la transmission du miroir de fond de cavité est plus faible à 1078 nm (1,2 %) qu'à 1030 nm (1,5 %) (page 178).

d. Conclusion et Comparaison aux matériaux de référence

De manière générale, l'effet laser enregistré n'a pas lieu à la longueur d'onde correspondant au maximum de section efficace d'émission stimulée mais à des longueurs d'onde plus élevées. A ces longueurs d'onde, il y a moins de pertes par réabsorption du cristal et par transmission du miroir de fond de cavité et par conséquent l'émission laser est favorisée.

Les résultats obtenus lors de ces tests laser sont comparés à ceux de composés répertoriés dans la littérature (tableau 3). Notons que dans le cas de l'oxyborate LGOB :Yb, la croissance n'étant pas encore parfaitement optimisée, les défauts sont encore nombreux et par conséquent, les performances laser sont faibles et sont difficilement comparables à d'autres matériaux. Notons quand même que l'oxyborate LGOB :Yb montre un effet laser à 1060 nm, à la même longueur d'onde que les composés LSO et SYS, qui ont une durée de vie d'une milliseconde comme LGOB :Yb.

Les borates type LLnB :Yb sont assez similaires avec le composé $Sr_5(PO_4)_3F$ (S-FAP) :

- la puissance laser obtenue est comparable et cela pour une même puissance de pompe,
- une longueur d'onde laser identique (1047 nm),
- une durée de vie de l'ion ytterbium similaire (autour de 1,3 ms),
- et une conductivité thermique du même ordre de grandeur (2 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Cependant, l'effet laser du cristal S-FAP est obtenu en fonctionnement quasi-quatre niveaux, tout comme le YLF qui présente, lui aussi, les mêmes puissances de sortie pour les mêmes puissance de pompe. Leurs seuils laser doivent donc être plus faibles que les borates LLnB :Yb ainsi que leurs efficacités laser. Les borates type LLnB :Yb sont donc comparables à plusieurs matériaux existants et référencés.

Le cristal NLOB :Yb, étant faiblement dopé, est plutôt comparable au CALGO. Toutefois, la puissance émise par ce dernier est bien plus importante (10 fois supérieure). Rappelons quand même que la longueur d'onde d'émission laser du cristal NLOB :Yb est la plus élevée des matériaux référencés (1078 nm). A des longueurs d'onde plus faibles, les sections efficaces d'émission laser du composé NLOB :Yb sont plus élevées et permettraient une puissance laser plus élevée avec des miroirs adaptés.

Tableau 3 : Propriétés spectroscopiques et laser de différents matériaux dopés ytterbium.

Matrice	Nom usuel	[Yb] (10^{20} ions.cm^{-3})	λ_P (nm)	λ_L (nm)	Sections efficaces (10^{-20} cm^2)				τ (ms)	P_{pompe} (W)	P_{out} (mW)	κ (W.m^{-1}.K^{-1})	[Réf]
					σ_a^P	σ_a^L	σ_e^P	σ_e^L					
$Li_6Gd(BO_3)_3$	LGB	11,5	972	1047	1,2	0,01	1,14	0,5	1,3	1,6	385	~ 2	-
$LiGd_6O_5(BO_3)_3$	LGOB	9,1	975	1060	1,9	0,01	0,34	0,22	1	1,6	10	-	-
$Na_3La_9O3(BO_3)_8$	NLOB	5	982	1078	0,8	0,04	0,5	0,25	0,7	5	60	-	-
$Ca_4GdO(BO_3)_3$	GdCOB	8,97	975[a]	1035,3	1,1	0,027	1,12	0,5	2,5	5,2	3200	~ 2,1	23
$Sr_3Y(BO_3)_3$	BOYS	9,6	975 [a]	1060	1	0,01	0,8	0,2	1,1	3,6	1400	~ 1,8	24
$YAl_3(BO_3)_4$	YAB	8,97	975 [a]	1040,3	3,4	0,04	2,99	0,8	0,68	10,3	3570	-	25
Y_2O_3	-	8,97	975 [a]	1031	2,4	0,06	2,3	0,85	0,85	19,5	4200	~ 13,6	26
$CaGdAlO_4$	CALGO	2,27	980 [a]	1016	2,75	0,1	1,5	0,75	0,42	2	600	~ 6,6	27
$Y_3Al_5O_{12}$	YAG	8,97	942 [b]	1029	0,8	0,149	0,159	2,3	0,951	0,63	180	~ 5,7	28
Lu_2SiO_5	LSO	15,6	975 [a]	1060	2	<0,1	0,8	0,55	0,95	14,4	7300	~ 5,7	29
$SrY_4O(SiO_4)_3$	SYS	8,4	980 [a]	1060	1,1	0,02	1,5	0,4	1,1	3,6	1050	~ 2,2	30
$Sr_5(PO_4)_3F$	S-FAP	0,36	899 [b]	1047	8,6	0,407	0,076	7,3	1,26	1,45	250	~ 2	31
CaF_2	-	12	980 [a]	1040	0,54	<0,015	0,5	0,2	2,4	15	5800	~ 5,2	32
$LiYF_4$	YLF	6,97	926 [b]	1020	0,18	-	-	1	1,9	1,58	360	~ 4	33
$KY(WO_4)_2$	KYW	8,97	981 [a]	1025	13,3	0,299	16	3	0,6	0,34	148	~ 3	34

[a] : fonctionnement laser quasi-trois niveaux de type I

[b] : fonctionnement laser quasi-quatre niveaux

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés laser des différents composés étudiés. Tout d'abord les paramètres laser ont été listés : la conductivité thermique (étudiée au chapitre I), les indices de réfraction, les sections efficaces d'absorption et d'émission. Ces paramètres sont dépendants de l'orientation utilisée. Par conséquent, les indices de réfraction et les sections efficaces ont été mesurés dans le repère principal. Pour cela, il a été nécessaire d'orienter préalablement les cristaux selon les axes principaux.

Ensuite, une mesure de gain a été réalisée afin d'estimer l'efficacité des borates LLnB :Yb. Ces mesures ont mis en évidence une dépendance de l'efficacité selon l'orientation.

Finalement, tous les composés ont été testés en cavité laser. Pour des raisons pratiques, dans le cas des borates, seules des plaquettes perpendiculaires à l'axe cristallographique b ont été testées. Dans le cas de l'oxyborate NLOB :Yb et LGOB :Yb, une plaquette perpendiculaire à c et selon une orientation quelconque ont respectivement été utilisées. Les tests laser ont montré des propriétés intéressantes pour les borates (P_{out}=460 mW à 1,6 W). Il est à noter que les borates ne sont pas traités en surface laissant envisager des efficacités plus élevées après un traitement de surface adéquat. Ce traitement permettrait de protéger le cristal de l'humidité ambiante ainsi que de diminuer les pertes par réflexion.

Pour la première fois, les tests laser effectués sur les deux oxyborates ont été concluants. Dans le cas du cristal LGOB, un effet laser de faible intensité (P=10 mW) a été enregistré. Ceci est certainement dû à la formation de centres colorés observés à l'issue des tests. Des améliorations du protocole de croissance sont à envisager afin de purifier les cristaux : poudre des réactifs avec une pureté plus élevée, atmosphère de croissance mieux contrôlée par exemple. En ce qui concerne l'oxyborate NLOB :Yb, un effet laser a aussi été obtenu, mais du fait de la faible concentration en ions ytterbium, un effet de saturation est observé à partir de P_{in}=5 W avec une puissance P_{out}=60 mW.

Références bibliographiques

[1] F. Druon, S. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, S. Mohr, D. Kopf, *Opt. Lett.* **27 (3)** (2002) 197

[2] S. Chénais, F. Druon, S. Forget, F. Balembois, P. Georges, *Prog. Quantum Electron.* **30** (2006) 89

[3] J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford University Press (1985)

[4] S. Joly : "*Etude des distributions angulaires d'absorption et d'autodoublage de fréquence du cristal biaxe monoclinique $YCa_4O(BO_3)_3$ dopé avec des ions Nd^{3+}*" Th Doct.: Unviersité de Grenoble : 2009

[5] J. Zhang, G. Wang, Z. Liu, L. Wang, G. Zhang, X. Zhang, Y. Wu, P. Fu, Y. Wu, *Opt. Express* **18 (1)** (2010) 237

[6] D. Haertle, A. Guarino, J. Hajfler, G. Montemezzani, P. Günter, *Opt. Express* **13 (6)** (2005) 2047

[7] P. Segonds, B. Boulanger, J.-P. Fève, B. Ménaert, J. Zaccaro, G. Aka, D. Pelenc, *J. Opt. Soc. Am. B* **21 (4)** (2004) 765

[8] V. Rodriguez, *J. Chem. Phys.,* **128** (2008) 064707

[9] D.E. McCumber, *Phys. Rev. A : At.,Mol., Opt Phys* **136 (4)** (1964) 954

[10] P.F. Moulton, *J.Opt. Soc.Am. B* **3** (1986) 125

[11] P. Caro, in Structure électronique des éléments de transitions, l'atome dans le cristal, (Presses Universitaires de France, Paris, 1976), 177

[12] W. Koechner, *Solid-State laser engineering*, **5th ed**., Springer, Berlin (1999)

[13] Y.W. Zhao, X.H. Gong, Y.J. Chen, L.X. Huang, Y.F. Lin, G. Zhang, Q.G. Tan, Z.D. Luo, Y.D.Huang, *Appl. Phys. B*, **88** (2007) 51

[14] X. Gong, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Q. Tan, Y. Huang, *J. Opt. Soc. Am. B* **23 (10)** (2006) 2059

[15] X. Ma, J. Li, Z. Zhu, Z. You, Y. Wang, C. Tu, *J. Lumin*. **128** (2008) 1660

[16] Y. Li, Y. Wu, G. Zhang, P. Fu, X. Bai, *J. Cryst. Growth* **292** (2006) 468

[17] V. Jubera, P. Veber, M. Chavoutier, A. Garcia, F. Adamietz, V. Rodriguez, J.-P. Chaminade, M. Velázquez, *CrystEngComm* **12** (2010) 355

[18] J. Sablayrolles, V. Jubera, M. Delaigue, I. Manek-Hönninger, J.P. Chaminade, J. Hejtmanek, R. Decourt, A. Garcia, *Mater. Chem. Phys.* **115** (2009) 512

[19] I. Manek-Hönninger, J. Boullet, T. Cardinal, F. Guillen, S. Ermeneux, M. Podgorski, R. Bello Doua, F. Salin, *Opt. Express*, **15(4)** (2007) 1606

[20] J. J. Koponen, M. J. Söderlund, H. J. Hoffman, S. K. T. Tammela, *Opt. Express* **14** (2006) 11539

[21] T. Kitabayashi, M. Ikeda, M. Nakai, T. Sakai, K.Himeno, K. Ohashi, *OFC* (2005) paper OThC5

[22] L. B. Glebov, *Linear and Nonlinear Photoionization of Silicate Glasses*, Glass Science and Technology, **Vol. 75, No. C2** (2002)

[23] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, P. georges, A. Brun, M. Zavelani-Rossi, F. Augé, J.P. Chambaret, G. Aka, D. Vivien, *Appl. Phys. B* **72** (2001) 389

[24] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, P.H. Haumesser, B. Viana, G.P. Aka, D. Vivien, *J. Opt. Soc. Am. B* **19 (5)** (2002) 1083

[25] P. Dekker, P. A. Burns, J. M. Dawes, J. A. Piper, J. Li, X. Hu, J. Wang, *J. Opt. Soc. Am. B* **20 (4)** (2003) 706

[26] J. Kong, D.Y. Tang, J. Lu,K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, *Opt. Lett.* **29 (11)** (2004) 1212

[27] J. Petit, P. Goldner, B. Viana, *Opt. Lett***. 30 (11)** (2005) 1345

[28] P. Yang, P. Deng, J. Xu, Z. Yin, *J. Cryst. Growth* **216** (2000) 348

[29] M. Jacquemet, C. Jaquemet, N. Janel, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, J. Petit, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, *Appl. Phys. B* **80** (2005) 171

[30] F. Druon, S. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, P.H. Haumesser, B. Viana, D. Vivien, S. Dhellemmes, V. Ortiz, C. Larat, *Opt. Lett.* **27 (21)** (2002) 1914

[31] S. Yiou, F. Balembois, P. Georges, K. Schaffers, *OSA Trends in Optics and Photonics on Advanced Solid State Photonics* (2003) 438

[32] A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, *Opt. Lett.* **29 (16)** (2004) 1879

[33] N. Coluccelli, G. Galzerano, L. Bonelli, A. Toncelli, A. Di Lieto, M. Tonelli, P. Laporta, *Appl. Phys. B* **92** (2008) 519

[34] F.M. Bain, A.A. Lagatsky, S.V. Kurilchick, V.E. Kisel, S.A. Guretsky, A.M. Luginets, N.A. Kalanda, I.M. Kolesova, N.V. Kuleshov, W. Sibbett, and C.T.A. Brown, *Opt. Express* **17 (3)** (2009) 1666

Conclusion générale et Perspectives

Cette étude s'inscrit dans la recherche de nouveaux matériaux dopés terre rare et plus particulièrement de composés de type borate dopés ytterbium pour application laser. L'obtention de monocristaux de bonne qualité est, bien entendu, un critère primordial pour générer des performances laser satisfaisant les domaines d'application visés (laser continu accordable, laser impulsionnel femtoseconde). De plus, il est important d'étudier en parallèle de la croissance cristalline les **relations** qui existent **entre la structure du matériau** (nombre de sites de substitution pour la terre rare, connexion et coordination des polyèdres LnO_x), **ses caractéristiques physiques** (dureté, conductivité thermique) **et ses propriétés optiques**. Les trois composés étudiés $Li_6Ln(BO_3)_3$:Yb (Ln=Gd,Y) (LLnB :Yb), $LiGd_6O_5(BO_3)_3$:Yb (LGOB :Yb) et $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$:Yb (NLOB :Yb) présentent chacun un intérêt : structure mono- ou multisites d'accueil pour le premier et le second et non-centrosymétrique pour le troisième. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes attachés à comprendre la spectroscopie de l'ytterbium dans ces matrices tout en mettant en œuvre différents protocoles de croissance cristalline.

Préparation et caractérisation des matériaux

Tout d'abord, la nature de la fusion de ces composés impose le mode de croissance cristalline. Comme les borates LLnB ont une fusion congruente, les cristaux ont été obtenus par la méthode Czochralski. Les cristaux des deux oxyborates, qui sont non-congruents, ont été quant à eux obtenus par la méthode du flux. Dans ce dernier cas, notre choix s'est porté sur un flux de composition proche de celle du composé final. Des cristaux de LGOB ayant été identifiés dans des fonds de bain de tirage LLnB, le **flux adapté pour cet oxyborate s'est naturellement porté sur le composé LGB**. Pour les borates de type LLnB :Yb, l'optimisation des paramètres de croissance a permis l'obtention de **cristaux transparents de taille centimétrique**. Ces paramètres (vitesse de rotation, rampe de température, …) ont été adaptés à chaque composition sans pour autant que ces modifications aient donné des différences notables sur la qualité des cristaux. Dans le cas des oxyborates, nous avons pu obtenir, suite à différents essais, des cristaux transparents de taille suffisante pour la suite de l'étude.

Chacun des cristaux obtenus a fait l'objet de diverses caractérisations. L'analyse de la concentration en ions ytterbium par ICP a montré que les cristaux LLnB :Yb, LGOB :Yb et

NLOB :Yb contiennent respectivement près de 22 %, 4,4 % et 3,3 % de substitution molaire d'ytterbium. Cette mesure a permis de pointer que, **dans le cas du composé NLOB :Yb, le domaine de solution solide entre les deux éléments lanthane et ytterbium était restreint**.

→ Une étude plus systématique permettrait de déterminer avec exactitude le taux maximum d'ytterbium qui peut se substituer au lanthane dans cette matrice.

L'étude suivante concerne la faisabilité de la mise en forme de ces matériaux. La découpe et le polissage doivent être adaptés en fonction de la dureté du cristal. Des mesures selon l'essai de Knoop ont été réalisées. Les borates de type LLnB ont une dureté de 4-5 dans l'échelle de Mohs, similaire au borate $Sr_3Y(BO_3)_3$ (BOYS). Quant aux oxyborates LGOB et NLOB, ils ont une dureté de 6-7, comme l'oxyborate $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ (GdCOB).

La connaissance des propriétés thermiques (mesure de l'expansion thermique par la diffraction des rayons X en température, mesure de conductivité thermique et de capacité calorifique) permet de comprendre une partie des pertes obtenues en cavité laser. L'opérateur peut alors prévoir un dispositif de refroidissement autour du milieu amplificateur si ces données sont mauvaises. Ces mesures nous ont permis d'estimer **la conductivité thermique autour de 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les borates de type LLnB :Yb avec peu de variations entre le composé au gadolinium et celui à l'yttrium**, et cela même pour de forts taux de dopage en ions ytterbium. Contrairement à l'amélioration qui a pu être observé par ailleurs pour le GGG avec 5 % de substitution molaire d'ytterbium [1], nous n'avons pas pu améliorer la conductivité thermique en jouant sur le taux yttrium/gadolinium. Ces mesures de conductivité thermique n'ont pas été réalisées sur les oxyborates LGOB :Yb et NLOB :Yb en raison du faible nombre de cristaux et de leur morphologie. De nouveaux essais de croissance devraient permettre d'y palier. L'expansion des mailles cristallines a aussi été regardée en fonction de la température. Dans tous les cas, on observe une variation linéaire.

Etude spectroscopique de l'ion Yb^{3+}

La deuxième partie de ce travail porte sur les propriétés spectroscopiques (absorption, émission, durée de vie) des trois matériaux. Plusieurs points sont étudiés : **le seuil d'extinction de luminescence par concentration** (l'étude de la luminescence en fonction de la concentration en ions ytterbium permet d'optimiser la quantité d'ions ytterbium à introduire afin de minimiser les pertes par réabsorption), mais aussi **l'influence du champ cristallin** sur l'éclatement des niveaux d'énergie de l'ytterbium.

Les études en concentration ont permis de fixer le taux en ytterbium introduit dans les bains ou dans les flux de croissance. Dans le cas des borates LLnB :Yb, celui-ci a été fixé à 25 % (substitution molaire) soit 13.10^{20} ions/cm^3. Il est de 5 % pour l'oxyborate LGOB :Yb. Les dosages

chimiques réalisés ont montré, comme évoqué précédemment, que les taux incorporés dans les cristaux se trouvaient au-dessous des valeurs initiales.

L'influence du champ cristallin se traduit par l'éclatement plus ou moins prononcé des composantes Stark des niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de l'ytterbium. Celui-ci résulte directement de la symétrie du polyèdre de coordination autour de la terre rare et des distances Yb-O. L'abaissement de la température entraîne l'affinement des raies d'absorption et d'émission. Il est alors possible d'obtenir des informations plus précises sur le champ cristallin. Des mesures à la température de l'hélium liquide ont donc été réalisées. **Dans le cas des cristaux LLnB :Yb, aucune modification visible de l'éclatement du champ cristallin n'a été observée quelque soit le taux yttrium/gadolinium**. Par contre, une seconde raie zéro-phonon, déjà pointée lors de travaux antérieurs [2,3], apparaît clairement à 977 nm. Cette raie présente en émission une intensité comparable à la transition 5→1 pointant à 972 nm et associée à l'émission de l'ion ytterbium dans l'unique site de substitution attendu. Les spectres d'absorption révèlent que les ions ytterbium à l'origine de cette deuxième raie sont minoritaires. Différentes hypothèses ont alors été formulées. Les résultats des mesures de diffraction des rayons X en température, de luminescence de l'europium, ont écarté l'existence d'un second site de substitution de la terre rare. La réponse sur l'interprétation des spectres a été apportée par la RPE. Cette spectroscopie met en évidence, à basse température, **la présence d'interaction entre deux ions ytterbium.** L'émission à 977 nm serait donc due à **des paires d'ions ytterbium voisins dans la chaîne de polyèdres LnO_8**. La proximité des ions ytterbium engendrerait une distorsion au niveau de la chaîne (agencement des polyèdres les uns par rapport aux autres) et donc de la force du champ cristallin autour de l'ion émetteur. En comparaison, le rôle de la substitution yttrium/gadolinium dans la matrice serait limité. Elle engendrerait une expansion du polyèdre ne modifiant pas l'éclatement des niveaux d'énergie.

L'étude spectroscopique du composé LGOB :Yb a permis d'identifier deux environnements principaux liés respectivement aux deux coordinences des polyèdres. L'environnement LnO_8 serait associé à un éclatement des niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de 870 cm^{-1} et de 1100 cm^{-1} respectivement. Ce dernier serait plus faible pour les environnements LnO_7 (570 cm^{-1} et 700 cm^{-1} pour les niveaux excité et fondamental) plus nombreux. A l'intérieur même des deux environnements principaux liés aux polyèdres de coordinence 7 ou 8, il n'a pas été possible de distinguer les contributions associées à chacun des polyèdres LnO_7 ou LnO_8 (remarque : la matrice en compte quatre de coordinence 7 et deux de coordinence 8).

En ce qui concerne **le cristal NLOB :Yb, deux sites pour la terre rare ont été visualisés conformément à la structure cristallographique**. Toutefois, il n'a pas été possible d'observer sélectivement l'éclatement des niveaux d'énergie des différents environnements.

Les mesures à très basse température ont aussi mis en évidence un phénomène de **transfert d'énergie des sites de plus fortes énergies vers les sites de plus basses énergies** dans le cas de borates LLnB :Yb et de l'oxyborate LGOB :Yb. Ces transferts sont particulièrement visibles sur les raies zéro-phonon et augmentent considérablement la contribution des raies associées aux sites de plus basses énergies dans l'émission globale. L'augmentation de la température permet alors de rétablir un équilibre sur les proportions relatives des émissions liées aux différents sites.

Un autre point abordé dans le chapitre II est la mesure des durées de vie. L'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration suit bien le modèle de F. Auzel [4] dans le cas des borates LLnB :Yb mais il ne peut être appliqué dans le cas de l'oxyborate LGOB :Yb en raison du caractère multisite du composé. Il a été mesuré pour **les cristaux LLnB :Yb, LGOB :Yb et NLOB :Yb une durée de vie de 1,3 ms** (valeur moyenne sur l'ensemble des compositions)**, de 1 ms et 0,76 ms** respectivement.

Le dernier point du chapitre II porte sur l'observation d'une émission visible de ces matériaux. **L'émission bleu-vert des cristaux a été attribuée au phénomène d'émission coopérative**, à la différence des poudres de synthèse par voie solide où l'émission dans le visible présente en plus des phénomènes d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) liés à la présence d'ions thulium et erbium. Le processus de croissance cristalline (flux et tirage) semble purifier les cristaux de ces impuretés. Une bonne simulation des spectres d'émission coopérative a été obtenue à partir des spectres IR issus d'une excitation UV.

Etude des propriétés laser

Finalement, les cristaux ont été taillés, polis et orientés en vue des tests en cavité laser. L'indice de réfraction a été déterminé à partir de la méthode de l'angle de Brewster. On obtient des valeurs **de 1,93 pour l'oxyborate LGOB :Yb et de 1,8 pour l'oxyborate NLOB :Yb**. Les mesures ont été faites en fonction de l'orientation pour les borates LLnB :Yb. Les valeurs moyennes **de n_X, n_Y et n_Z sont 1,55, 1,6 et 1,7**. Ces données sont importantes car elles permettront de déterminer par la suite la nature des traitements anti-reflet qui devront être appliqués sur les cristaux.

→ Les mesures d'indice de réfraction par la méthode de Brewster sur les cristaux anisotropes ont montré la nécessité de mettre en œuvre une méthodologie de travail pour la détermination des indices en relation avec les mesures de conoscopie. En effet, dans le cas des composés à basse symétrie, la position du repère principal peut varier avec la longueur d'onde rendant complexe la détermination de l'indice de réfraction à une longueur d'onde donnée.

Les cristaux non traités anti-reflet ont été testés en cavité laser (cavité linéaire). Des résultats intéressants ont été obtenus pour les borates de type LLnB :Yb : une **puissance de 460 mW** pour 1,6 W de pompe avec un seuil à 200 mW pour des plaquettes perpendiculaires à l'axe b. Avec un

traitement de surface adéquat, on peut penser que les pertes dues à l'hygroscopicité du matériau et aux réflexions de la cavité seraient diminuées et permettraient l'obtention d'efficacités plus élevées.

Dans le cas du cristal LGOB, un effet laser a été enregistré pour la première fois mais avec une très faible **puissance de 10 mW** à 1,6 W. Il a par ailleurs été observé une coloration lors de l'irradiation du matériau. De premières études semblent indiquer que le phénomène de **photonoircissement** à l'origine de ces faibles puissances serait dû à la présence de fer dans le cristal (contaminant potentiel lors de la croissance).

→ Des études plus approfondies sont à mener pour confirmer l'élément à l'origine du photonoircissement et en comprendre les mécanismes. De plus, des améliorations du protocole de croissance devront être envisagées afin de purifier les cristaux : poudre avec une pureté plus élevée, atmosphère de croissance mieux contrôlée.

Dans le cas du cristal NLOB, un effet laser a aussi été observé. Toutefois, dû à la faible concentration en ions ytterbium, il n'est pas possible d'obtenir de fortes puissances : **maximum de 60 mW pour des puissances de pompe de 5 W et plus (effet de saturation)**.

Perspectives générales

Notons que ces premiers résultats ont été obtenus selon des orientations/polarisations non optimisées. En effet, dans le cas du borate LLnB :Yb, les calculs de section efficace de gain ont montré une augmentation du gain pour la polarisation Y alors que les résultats laser ont été obtenus perpendiculairement à cette polarisation. Les mesures faites sur les oxyborates proviennent, quant à elles, de plaquettes obtenues à l'issue des croissances correspondant à des facettes naturelles.

De plus, de récents résultats, mis en évidence lors de travaux réalisés à l'Institut Néel sur le composé YCOB [5], montrent que dans les cristaux monocliniques, les axes principaux (X, Y et Z) ne correspondent pas forcément au maximum d'intensité d'absorption et d'émission. L'absorption et l'émission ont leur propre repère principal qui diffère du repère diélectrique. Il serait alors intéressant de chercher la position du repère d'absorption et de tailler les cristaux monocliniques selon ces orientations. Associée à un traitement anti-reflet, ces nouvelles orientations optimisées permettraient certainement d'améliorer les performances laser.

Enfin la nature non-centrosymétrique de la maille hexagonale de NLOB :Yb en fait un matériau potentiellement autodoubleur. Dopé, il serait alors possible de coupler ses propriétés laser avec celles de doublage de fréquence. Il est dans ce cas nécessaire d'obtenir une épaisseur de cristal suffisante dans la direction c perpendiculaire aux facettes naturelles de croissance obtenues dans le cadre de ce travail.

En conclusion cette étude a permis de montrer que **les matériaux étudiés peuvent être des milieux amplificateurs**. L'optimisation de leurs performances viendra par le contrôle de la croissance (permettrant d'améliorer la qualité optique du cristal), la mise en forme (permettant d'optimiser les paramètres spectroscopiques par le choix de l'orientation du cristal) et le traitement de surface du matériau approprié (afin de réduire les pertes par réflexion).

Références bibliographiques

[1] R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, J-P. Roger, D. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* **83 (7)** (2003) 1355

[2] A. Brenier, A. Yoshikawa, K. Lebbou, A. Jouini, *J. Lumin.* **126** (2007) 547

[3] J . Sablayrolles, V.Jubera, F. Guillen, R.Decourt, M.Couzi, J.P. Chaminade, A. Garcia, *Opt. Commun.* **280** (2007) 103

[4] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Opt. Mater.* **24** (2003) 103

[5] S. Joly, Y. Petit, B. Boulanger, P. Segonds, C. Félix, B. Ménaert, G. Aka, *Opt. Express* **17 (22)** (2009) 19868

Cristallogenèse, caractérisation spectroscopique et potentialité laser de borates et d'oxyborates de terre rare dopés ytterbium.

Facilement excitable au moyen de diode InGaAs, l'ion Ytterbium trivalent présente une émission infrarouge intéressante pour des applications laser. Les matériaux étudiés sont nombreux. Parmi eux, les borates sont des composés stables, transparents dans l'UV et présentant un seuil élevé au dommage. Ils sont par conséquent des bons candidats pour des applications optiques. D'un point de vue structural, ils présentent une diversité de sites d'accueil pour la terre rare ce qui permet de moduler les émissions obtenues en fonction de la composition.

Nous avons mené une étude d'élaboration et de caractérisation sur un borate (à fusion congruente) et deux oxyborates (à fusion non congruente) de composition : $Li_6Ln(BO_3)_3$; $LiGd_6O_5(BO_3)_3$; $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$.

Les différentes croissances cristallines, par la méthode Czochralski ou par la méthode du flux, nous ont permis d'obtenir des cristaux de taille centimétrique comportant de larges zones transparentes, utiles pour les tests en cavité laser. L'étude spectroscopique de l'ion ytterbium nous a permis d'évaluer l'éclatement des niveaux d'énergie et de localiser les ions terres rares dans ces matrices. Différentes caractérisations thermiques, mécaniques et optiques ont aussi été réalisées sur les cristaux afin de pouvoir estimer les paramètres laser. Finalement, de premiers tests lasers ont été réalisés et ont montré la potentialité de ces matériaux en tant que matériaux amplificateurs.

Mots clés : ytterbium, matériaux laser, croissance cristalline, luminescence.

Crystal growth, spectroscopic characterization and laser potentiality of ytterbium doped rare earth borates and oxyborates.

By the mean of InGaAs diode, trivalent ytterbium ions can give rise to an interesting infrared emission for laser applications. Numerous compounds are in study. Among them, borates are stable, UV-transparent compounds and they have a high damage threshold. Thus they are good candidates for optical applications. From a structural point of view, they exhibit a diversity of host sites for the rare earth which allows to modulate emission with composition.

We carry out an elaboration and characterization study on a borate and two oxyborate compounds of formula $Li_6Ln(BO_3)_3$; $LiGd_6O_5(BO_3)_3$; $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$.

Crystal growth, by Czochralski or flux method depending on the melting characteristic, enable us to obtain centimetric sized crystals with large transparent areas. Ytterbium ion spectroscopy study enables us to estimate energy levels splitting and to locate rare earth ions in these matrices. Several thermal, mechanical and optical characterizations were also performed on the crystals to estimate laser parameters. Finally, first laser tests were carried out and have shown the potentiality of these materials as amplifier media.

Key words: ytterbium, laser materials, crystal growth, luminescence.