



**HAL**  
open science

# épitaxie de LiYF<sub>4</sub> dopé Pr pour laser en guide d'onde

Florent Starecki

► **To cite this version:**

Florent Starecki. épitaxie de LiYF<sub>4</sub> dopé Pr pour laser en guide d'onde. Optique [physics.optics]. Université de Caen, 2013. Français. NNT: . tel-00939199

**HAL Id: tel-00939199**

**<https://theses.hal.science/tel-00939199>**

Submitted on 30 Jan 2014

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

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

**Université de Caen Basse-Normandie**

Ecole doctorale SIMEM

**Thèse de doctorat**

présentée et soutenue le : 26/09/2013

par

**Florent STARECKI**

pour obtenir le

**Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie**

**Spécialité : (Milieux denses, matériaux et composants)**

**Epitaxie de  $\text{LiYF}_4$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  pour laser en guide d'onde**

Directeur de thèse : *Patrice CAMY*

Co-directeur de thèse : *Jean-Louis DOUALAN*

**Jury**

Virginie NAZABAL, Chargée de Recherche CNRS, ISCR (rapporteur)  
Joël CHARRIER, Maître de Conférences, Foton, IUT de Lannion (rapporteur)  
Bruno VIANA, Directeur de Recherche CNRS, LCMCP Chimie-Paristech  
Richard MONCORGE, Professeur, Université de Caen Basse Normandie  
Patrice CAMY, Professeur, Université de Caen Basse Normandie  
Jean-Louis DOUALAN, Chargé de Recherche CNRS, CIMAP-Ensicaen  
Thierry MARTIN, Ingénieur de recherche à l'ESRF (membre invité)



## **INTRODUCTION..... 7**

## **I. CRISTALLOGENESE DE FLUORURES POUR EMISSION DANS LE VISIBLE ..... 13**

<b>I.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2. METHODE BRIDGMAN-STOCKBARGER.....</b>	<b>15</b>
<b>I.3. CRISTALLOGENESE DE FLUORURES PAR LA METHODE CZOCHRALSKI .....</b>	<b>17</b>
I.3.1. PRINCIPE, ORIGINE ET EXEMPLES.....	17
I.3.2. DESCRIPTION DU FOUR DE TIRAGE.....	18
I.3.3. ETAPES DE FABRICATION.....	20
I.3.3.a. Préparation des matières premières .....	21
I.3.3.b. Dégazage .....	23
I.3.3.c. Tirage .....	23
I.3.4. CAS DE LA SYNTHÈSE DU $\text{LiYF}_4$ .....	25
I.3.4.a. Propriétés.....	25
I.3.4.b. Diagramme de phase .....	27
I.3.4.c. Mise en forme des cristaux de $\text{LiYF}_4$ .....	28
I.3.4.d. Caractérisation de la qualité des cristaux réalisés .....	30
I.3.4.e. Discussion des paramètres de croissance.....	35
I.3.5. SYNTHÈSE DU $\text{KYF}_4$ .....	41
I.3.5.a. Propriétés.....	41
I.3.5.b. Cristaux réalisés .....	42
<b>I.4. EPITAXIE EN PHASE LIQUIDE DE <math>\text{LiYF}_4</math> .....</b>	<b>45</b>
I.4.1. ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES DE FABRICATION DES CRISTAUX POUR L'OPTIQUE INTEGREE. ....	45
I.4.2. PRINCIPE DE LA METHODE DE CROISSANCE.....	50
I.4.3. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE .....	50
I.4.3.a. Four de tirage.....	50
I.4.3.b. Préparation des charges.....	53
I.4.3.c. Préparation des substrats .....	53
I.4.3.d. Phase d'épitaxie .....	54
I.4.3.e. Mise en forme des couches.....	56
I.4.4. DISCUSSION DES PARAMETRES DE CROISSANCE .....	58
I.4.4.a. Composition du bain .....	58
I.4.4.b. Influence des substrats .....	61
I.4.4.c. Influence des paramètres de trempe.....	63
I.4.5. COUCHES EPITAXIEES .....	64

I.4.6.	CARACTERISATIONS PHYSICO CHIMIQUES.....	65
I.4.6.a.	Analyse de la composition.....	65
I.4.6.b.	Contraste d'indice.....	69
I.4.6.c.	Modes guidés.....	73
I.4.6.d.	Pertes.....	78
<b>I.5.</b>	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE I.....</b>	<b>81</b>

## **II. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES FLUORURES DE PRASEODYME..... 82**

<b>II.1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>82</b>
II.1.1.	NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ION EN MATRICE CRISTALLINE.....	82
II.1.1.a.	Ion libre.....	83
II.1.1.b.	Effet du champ cristallin.....	84
II.1.2.	ETATS PROPRES ET REGLES DE SELECTION DES TRANSITIONS.....	86
<b>II.2.</b>	<b>ANALYSE DE JUDD-OFELT DE FLUORURES DOPES PRASEODYME.....</b>	<b>88</b>
II.2.1.	THEORIE DE JUDD-OFELT.....	88
II.2.1.a.	Calcul de la force de transition dipolaire électrique.....	89
II.2.1.b.	Contribution dipolaire magnétique.....	91
II.2.2.	CALCUL DES COEFFICIENTS DE JUDD-OFELT.....	92
II.2.2.a.	Traitement des cristaux uniaxes.....	92
II.2.2.b.	Détermination des coefficients $\Omega_t$ par la méthode standard.....	93
II.2.2.c.	Probabilité d'émission spontanée.....	94
II.2.2.d.	Temps de vie et rapports de branchements.....	95
II.2.3.	ETAT DE L'ART DES MODIFICATIONS APPORTEES A LA THEORIE DE JUDD-OFELT.....	96
II.2.3.a.	Cas particulier de l'ion praséodyme.....	96
II.2.3.b.	Méthode normalisée.....	97
II.2.3.c.	Extension de la méthode normalisée.....	98
II.2.3.d.	Méthode de Dunina-Kornienko.....	99
II.2.3.e.	Méthode de Quimby, utilisation des intensités de fluorescence.....	100
<b>II.3.</b>	<b>SPECTROSCOPIE DE L'ION <math>Pr^{3+}</math> DANS <math>LiYF_4</math>.....</b>	<b>104</b>
II.3.1.	METHODES D'ACQUISITION.....	104
II.3.1.a.	Spectres d'absorption.....	104
II.3.1.b.	Spectres d'émission.....	105
II.3.1.c.	Détermination expérimentale des rapports de branchements.....	108
II.3.1.d.	Mesure du déclin de fluorescence.....	109
II.3.2.	DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES.....	110
II.3.2.a.	Absorption.....	111

II.3.2.b.	Temps de vie.....	112
II.3.2.c.	Calibration en section efficace du spectre d'émission.....	120
II.3.3.	ANALYSE DE JUDD-OFELT APPLIQUEE AU $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ .....	130
II.3.3.a.	Résultats obtenus par les différentes méthodes.....	130
II.3.3.b.	Discussion des résultats de calcul et comparaison avec l'expérience .....	139
<b>II.4.</b>	<b>CONCLUSION DE CHAPITRE .....</b>	<b>145</b>

### **III.LASERS EN GUIDE D'ONDE..... 146**

#### **III.1. INTRODUCTION..... 146**

#### **III.2.GUIDE D'ONDES DOPES PRASEODYME POUR EMISSION DANS LE VISIBLE . 149**

III.2.1.	INTRODUCTION .....	149
III.2.1.	SPECTROSCOPIE DES COUCHES DE $\text{Pr}:\text{LiYF}_4$ .....	150
III.2.2.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	154
III.2.3.	RESULTATS LASER .....	159
III.2.3.a.	Emission rouge (639,4nm).....	160
III.2.3.b.	Emission orange (604,2nm).....	168
III.2.3.c.	Discussions .....	169

#### **III.3. GUIDE D'ONDES DE $\text{LiYF}_4$ DOPE THULIUM ..... 169**

III.3.1.	INTRODUCTION .....	169
III.3.2.	SPECTROSCOPIE DES COUCHES DE $\text{Tm}:\text{LiYF}_4$ .....	171
III.3.3.	RESULTATS LASER .....	174
<b>III.4.</b>	<b>PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS.....</b>	<b>181</b>
III.4.1.	DES LASERS IMPULSIONNELS COMPACTS.....	181
III.4.2.	DES LASERS A UC EFFICACES.....	182
III.4.3.	DES SYSTEMES POUR L'OPTIQUE INTEGREE.....	185
III.4.4.	POMPAGE PAR DIODE DES GUIDES D'ONDE .....	186
III.4.5.	CONCLUSION.....	186

### **IV.CONCLUSION GENERALE..... 188**

### **V. BIBLIOGRAPHIE ET ANNEXES..... 191**

#### **V.1. BIBLIOGRAPHIE ..... 191**

#### **V.2. ANNEXES.....200**

V.2.1.	ELEMENTS DE MATRICE DE TRANSITION DE $\text{Pr}:\text{LaF}_3$ .....	200
V.2.2.	SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION INTEGRES ET INCERTITUDES (EXTENSION DE LA METHODE NORMALISEE) .....	201
V.2.3.	TRANSITIONS POSSIBLES EN ABSORPTION DANS $\text{Pr}:\text{LiYF}_4$ .....	202

V.2.4. SPECTROSCOPIE DU SM : $\text{LiYF}_4$ .....	203
V.2.5. MODELISATION DE L'ABSORPTION .....	204

# Introduction

L'invention du laser en 1960 par Theodore Maiman appartient maintenant à l'Histoire, et avec ce cristal de rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) pompé par flash pointant à 694,3nm il était déjà question d'un laser à solide émettant dans le visible. Depuis, le nombre d'applications liées au laser dans le domaine des sciences et technologies ou de la médecine n'a fait qu'augmenter. Parmi celles-ci, l'usinage par laser à  $\text{CO}_2$  est encore très courant dans l'industrie et dans le domaine de la chirurgie, l'opération de la cornée est réalisée par un laser *excimer*. Les applications militaires des lasers sont variées : de la faible puissance pour le guidage, la détection et les communications, mais aussi quelques applications de haute puissance, comme pour l'*Advanced Tactical Laser*, laser de puissance embarqué dans un avion pour de l'interception de missiles ou des frappes au sol. Aux antipodes de ces applications, l'épilation à l'aide d'un laser Nd : YAG est un service proposé aujourd'hui.



Figure 1: Maiman et son laser à rubis

Dans les années 1990, le laser opère un saut technologique suite aux progrès des diodes laser. Les lasers à solide pompés par diodes ont alors connu une forte expansion, et au demeurant, l'avancée la plus significative dans le domaine des lasers à solide a certainement été l'aboutissement du laser titane saphir à la fin des années 1980. Ce matériau propose un spectre d'émission large bande, et sa grande accordabilité en a fait un outil de choix pour les laboratoires. Par ailleurs, ses bonnes propriétés thermiques ont permis à la fin des années 90 de l'utiliser pour générer de la haute puissance, atteignant ainsi le pétawatt de puissance crête. L'efficacité de ces lasers dépend très fortement de la qualité du cristal utilisé. Cette matrice,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopée  $\text{Ti}^{3+}$ , a en effet nécessité l'amélioration des techniques de cristallogenèse afin de minimiser la formation de paires  $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ , nuisibles au rendement laser. Un autre exemple est celui des cristaux laser bien connus de Nd : YAG. Soumis au pompage flash, le Nd : YAG se présente sous la forme de barreaux d'une dizaine de centimètres de long, ce qui nécessite de former de grands volumes monocristallins de haute qualité. Enfin, c'est aussi grâce à l'amélioration des techniques de synthèse qu'un matériau comme le Nd :  $\text{YVO}_4$  est aujourd'hui utilisé dans des lasers commerciaux.

Plus généralement, le laser à solide se caractérise par une bonne stabilité dans le temps, cependant, les lasers Nd : YAG pompés flash nécessitent le remplacement régulier des lampes flash. La durée de vie des diodes laser de pompe est beaucoup plus longue, et celles-



ci répondent de plus aux contraintes d'intégration et de miniaturisation des systèmes. Les diodes lasers n'ont cependant pas une excellente qualité de faisceau et ne sont pas disponibles partout dans le domaine visible.

A la fin des années 80, la diode laser s'impose donc comme la solution la plus aboutie pour le pompage optique. D'abord autour de 800 nm pour le pompage du Néodyme, puis autour de 980 nm pour pomper les matériaux dopés ytterbium. Les diodes laser à base de GaAs couvrent le domaine du rouge lointain et du proche infrarouge. Celles à base de GaN émettent dans le visible, mais ce n'est qu'au début des années 2000 que les diodes InGaN ont atteint une puissance dans le bleu suffisante pour permettre un pompage optique efficace d'ions comme le praséodyme. La plupart de ces diodes émettant dans le visible restent limitées par la puissance de sortie, qui va de quelques dizaines de milliwatts, à aujourd'hui environ 1 Watt à 442 nm. La qualité de faisceau est moindre, et se dégrade avec l'augmentation de la puissance de sortie. Lorsqu'une diode à base d'InGaN fonctionnant à 1W est utilisée comme source de pompage, le faisceau doit être remis en forme en utilisant par exemple des lentilles cylindriques [Has07] ou une paire de prismes anamorphoseurs [Cam07]. Récemment, une diode laser émettant dans le vert a été développée par Sony et Sumitomo Electric. Cette diode laser à base d'InGaN émet 100mW à 530nm, mais n'a pas encore atteint le stade commercial. D'autres technologies à base de semi-conducteurs peuvent, avec une très bonne qualité de faisceau laser, fournir de la puissance dans le visible. L'Optically Pumped Semiconductor Laser (OPSL) utilise comme émetteur laser une diode de type VECSEL (Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers) pompée par une autre diode laser. Intrinsèquement, la divergence d'un faisceau émis par une diode VECSEL (émission perpendiculaire à la structure) est plus faible que celle d'une diode classique émettant par la tranche, et permet d'obtenir des faisceaux limités par diffraction. C'est aujourd'hui une solution performante concernant les dispositifs de projection, puisqu'elle combine finesse spectrale, puissance, et qualité de faisceau. Par exemple, le Laserworld Purelight PL14 Watts (Coherent) propose une combinaison de faisceaux rouges, bleus, verts et jaunes (460, 532, 577 et 639nm), mais est vendu 165 k\$. Ces solutions sont compactes, mais pas intégrables, et restent des outils très spécifiques.

Les sources lasers émettant dans le visible basées sur des matériaux diélectriques dopés avec des ions de terres rares apportent une alternative intéressante aux systèmes décrits précédemment. Plusieurs de ces ions possèdent des bandes d'émission dans le visible, mais il est alors question de l'efficacité du processus d'émission et de la possibilité de réaliser un pompage optique.

A partir d'un pompage optique dans l'infrarouge et en utilisant un processus d'upconversion, l'émission laser dans le bleu à 452nm et à 450nm du Tm : YLF a été étudiée [Ngu89]. Sur le même principe, un laser émettant dans le bleu à 480nm a été réalisé avec un

crystal de  $\text{Tm}^{3+} : \text{YVO}_4$  [Lis05]. D'autres ions de terres rares peuvent émettre dans le visible suite à une excitation multiphotonique, comme l'ion erbium à 551nm. Les performances de ce laser  $\text{Er}^{3+} : \text{LiYF}_4$  peuvent être améliorées par un codopage avec de l'ytterbium, qui agit alors comme un réservoir d'énergie [Mob97]. La première émission RGB d'un matériau diélectrique a été obtenue avec un cristal d' $\text{Ho}^{3+} : \text{BaY}_2\text{F}_8$  [Osi01], mais les transitions ne partant pas du même niveau émetteur chaque raie nécessitait un schéma de pompage spécifique.

Parmi les terres rares, le praséodyme a la particularité originale de pouvoir émettre à plusieurs longueurs d'onde dans le visible à partir du même niveau émetteur. Il faut cependant que l'environnement cristallin permette à ces transitions d'être radiatives, ce qui est le cas des matrices à basse énergie de phonons comme les fluorures, et, en particulier celui du  $\text{LiYF}_4$ .

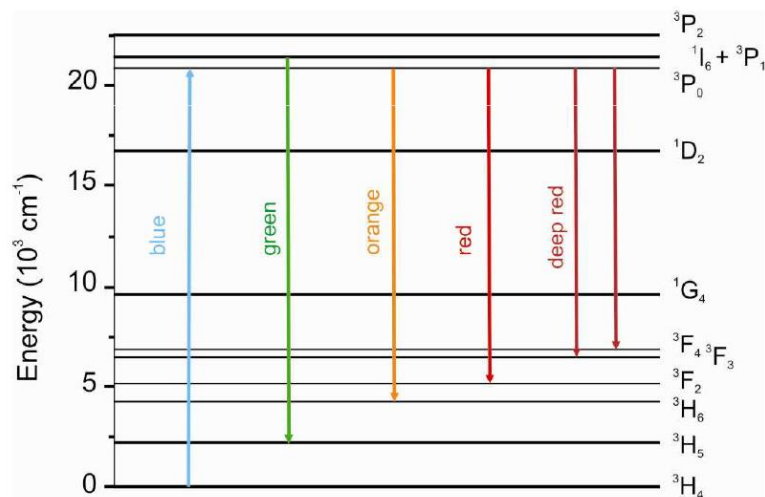


Figure 2: émissions du praséodyme dans des matériaux de basse énergie de phonons

Comme le montre la Figure 2, l'ion praséodyme nécessite un pompage optique dans le bleu. L'état de l'art des émissions laser du praséodyme recense différentes solutions, comme le pompage par un OPSL de cristaux massifs de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  [Ric07]. Cette source de pompage est adaptée à l'ion praséodyme, et son faisceau limité par la diffraction en fait un outil efficace de mise en évidence des propriétés des matériaux dopés praséodyme. Une autre source de pompage peut être réalisée avec une bonne qualité de faisceau en utilisant un laser Nd : YAG doublé en fréquence, fonctionnant à 469nm [Xu12] [Xu11], mais c'est principalement le développement au cours de cette décennie des diodes bleues à base de InGaN qui a contribué à l'intérêt porté aux fluorures dopés praséodyme [Ric04] [Cor08] [Has07]. Cette source de pompage a aussi permis d'étudier l'effet laser sur des transitions dans le rouge lointain dans  $\text{LiYF}_4$  [Liu13], mais aussi pour générer de l'orange dans du  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  [Pab11], ou du rouge dans du  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  [Cam07].

Dans le contexte d'un projet ANR (FLUOLASE : matériaux structurés pour sources laser rouges/vertes) porté par l'équipe MIL du CIMAP, l'objectif de ce travail de thèse, à terme, était de réaliser une source laser sous forme de guide d'onde émettant dans le visible. Cette source devait répondre à des objectifs de compacité, dans la perspective de proposer une solution de source RGB toute intégrée pour de la vidéoprojection miniaturisée par exemple.

Un certain nombre de travaux utilisant des cristaux massifs de basse énergie de phonons dopés terres rares comme  $\text{LiYF}_4$  ou  $\text{LiLuF}_4$  ou encore  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  dopé praséodyme [Cam07] [Ric07] avait permis auparavant d'envisager l'utilisation de ces matériaux sous forme de guide d'onde, afin d'apporter la compacité attendue au dispositif. L'épitaxie en phase liquide de  $\text{LiYF}_4$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  sur un substrat de  $\text{LiYF}_4$  pur a été la solution retenue pour ces travaux. Les lasers en guide d'onde émettant dans le visible étant développés pour des applications de projection, les domaines de longueur d'onde d'intérêt sont le rouge, le vert et le bleu. Certains dispositifs de projection commerciaux y ajoutent le jaune pour renforcer la palette de couleurs accessibles. L'utilisation de sources laser RGB, de par leurs propriétés spectrales, permettrait plus de nuances ainsi qu'une meilleure saturation de la couleur. Pour rivaliser avec les systèmes concurrents, les lasers étudiés dans le cadre de cette thèse doivent regrouper au moins les caractéristiques suivantes : une bonne efficacité électrique-optique (impliquant une efficacité optique-optique supérieure à 40%), une stabilité dans le temps, et une compacité du dispositif global. Un schéma d'un module laser RGB intégré qui répondrait à ce cahier des charges est présenté en Figure 3.

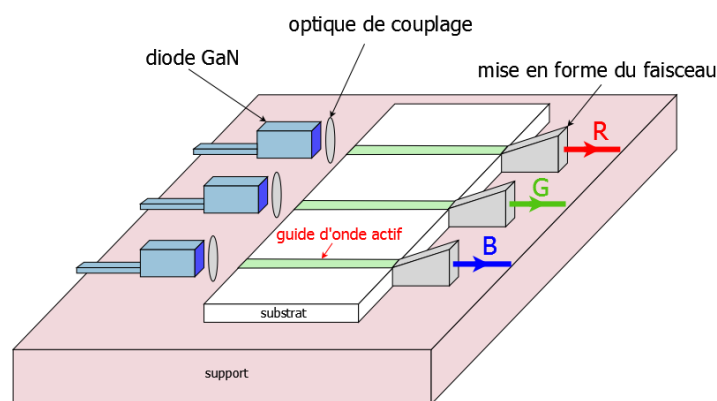


Figure 3: Exemple de dispositif de projection RGB intégré

L'originalité de ce laser en guide d'onde est qu'il est basé un guide d'onde épitaxié à base de cristaux de fluorures dopés avec l'ion praséodyme, ce qui au meilleur de notre connaissance constitue une première.



Figure 4: source laser stabilisée pour des applications de traitement quantique de l'information

Une autre application de ces lasers dans le visible, qui faisait également partie des objectifs de l'ANR FLUOLASE, concerne le traitement quantique de l'information, qui propose d'utiliser les lois de la mécanique quantique pour le stockage des données. Le *bit* informatique est aujourd'hui physiquement un condensateur chargé ou déchargé, ce qui définit l'état 0 ou 1 et met en jeu des millions d'électrons. Une solution pensée par Richard Feynman et Paul Benioff, puis formulée par David Deutsch en 1985 est d'utiliser un *Q-bit*, stockant une combinaison linéaire d'états 0 et 1 dans un système quantique à définir *physiquement*. Tout le problème actuel est de construire ces systèmes et de les manipuler, comme par exemple à l'aide de cette source ultrastable centrée à 605,98nm. Comme on le voit sur la Figure 4, une source aujourd'hui utilisée à l'université de Lund pour ces expériences comporte un grand nombre d'éléments, et donc de réglages, qu'il serait commode de proposer sous forme compacte et intégrée.

La réalisation des fonctions logiques élémentaires sont à l'étude aujourd'hui, et en 2011 la première porte logique CNOT photonique a été réalisée [Cre11]. Comme le condensateur pour le *bit* classique, le support physique d'un *Q-bit* peut être un ion de terre rare en matrice cristalline, dont le pilotage des états optiques est particulièrement exigeant en termes de finesse et de stabilité spectrale de la sonde.

Un des matériaux utilisés pour la réalisation de ces *Q-bits* est le Pr :YSO, dont la transition hyperfine à 605,98nm est utilisée en raison de son temps de cohérence très grand [Fra04].

Dans ce contexte, les émetteurs lasers stables, compacts et intégrés émettant à cette longueur d'onde sont recherchés. Des systèmes laser à base de cristaux de  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{KYF}_4$  ou encore  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  dopés praséodyme sont autant de solutions possibles répondant à ces spécificités.

Ce travail de thèse porte donc sur la réalisation de sources visibles compactes et intégrées sous forme de guide d'ondes de fluorures dopés terres rares. Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux techniques de fabrication des cristaux massifs de fluorures d'une part, et d'autre part au dépôt des couches minces monocristallines dopées terres rares destinées à réaliser des guides d'onde optiques. Les méthodes de croissance des cristaux massifs et des couches minces, ainsi que la discussion des paramètres importants pour obtenir les propriétés recherchées sont développées dans chacune des deux sous-parties de ce chapitre. La caractérisation physico chimique des couches réalisées conclut ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la spectroscopie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice de  $\text{LiYF}_4$ , en développant l'analyse de Judd-Ofelt dans le cas de cet ion particulier. Les spectres d'absorption, d'émission et la mesure des temps de vie de différents cristaux et couches minces dopés praséodyme y sont présentés. A partir de ces données, l'analyse de Judd-Ofelt et les différentes modifications présentées sont appliquées puis discutées.

Le troisième chapitre est consacré à l'effet laser obtenu avec les différentes couches de  $\text{LiYF}_4$  dopées  $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$  réalisées par LPE. La caractérisation spectroscopique des couches minces sera présentée et comparée aux matériaux massifs. Le chapitre se conclut par la présentation et la discussion des différents résultats laser dans le visible et l'infrarouge obtenus pour la première fois sur ces guides d'onde de fluorures.

# I. Cristallogenèse de fluorures pour émission dans le visible

## I.1. Introduction

Les premières traces notables de l'utilisation des propriétés optiques des matériaux cristallins remontent à plus d'un millénaire. Les navigateurs Normands utilisaient un cristal de spath d'Islande (calcite) pour repérer la position du soleil à travers un ciel couvert en utilisant la biréfringence de ce cristal lors de navigations en mauvaises conditions (Sjøfartsmuseum de Bergen, Norvège). L'intérêt pour les minéraux et leur structure microscopique vient à la Renaissance, où un inventaire des espèces minérales est établi. A cette époque, la minéralogie est une discipline de recherche suscitant un fort intérêt. La cristallographie moderne, apparaît peu avant la Révolution avec les travaux de René Just Haüy, notamment « *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux* », publié en 1784. Au XIX<sup>e</sup>, il n'y a pas d'avancée majeure dans cette discipline, mais ce siècle voit l'avènement des sciences physiques modernes, avec le développement d'un côté de la thermodynamique et de la chimie, qui ont permis le développement des techniques de cristallogenèse, et de l'autre côté de l'électromagnétisme, introduisant l'optique ondulatoire et éveillant alors l'intérêt pour la cristallogenèse des matériaux pour l'optique. Le professeur Verneuil est le premier à s'intéresser à la cristallogenèse à but scientifique, en proposant en 1904 une méthode de croissance par fusion des poudres in-situ à la flamme, ce qui a permis l'élaboration des premiers saphirs de synthèse. La méthode de Czochralski, elle, date de 1918, et était à l'époque dédiée à la métallographie, avant d'être utilisée pour des matériaux diélectriques.

La cristallogenèse a donc d'abord été utile pour la métallurgie, et plus précisément dans l'industrie des semi-conducteurs, qui aujourd'hui est encore centrée sur le silicium monocristallin de haute qualité. L'adaptation de cette méthode pour la croissance de matériaux diélectriques a débuté dans les années 60, mais c'est bien l'industrie de la microélectronique qui soutient les progrès des techniques de cristallogenèse dans les années 70-80, période où se développe également l'épitaxie en phase liquide des semi-conducteurs. Là aussi, les matériaux pour l'optique ont tiré parti de ces techniques évoluées en les transposant à la synthèse de cristaux. Dans les années 80, la production de cristaux massifs d'oxydes comme l'Yttrium Aluminum Garnet (YAG) et le Gallium Gadolinium Garnet (GGG) ont atteint un niveau industriel. La cristallogenèse de cristaux de fluorures nécessite une atmosphère contrôlée pour éviter les contaminations par l'oxygène, ce qui rend la fabrication de ce type de cristaux plus complexe. Un cristal comme le Nd : YLF est à ce



jour le fluorure dopé terre rare produit à la plus grande échelle pour des applications laser. Par ailleurs, des cristaux de fluorures peuvent également être utilisés comme scintillateurs.

Parmi les principales raisons qui motivent l'utilisation de matrices de fluorures pour la réalisation de matériaux laser, on peut citer :

- Une grande transparence, aussi bien dans l'UV (largeur de la bande interdite) que dans l'infrarouge moyen (basse énergie de phonons). Cette basse énergie de phonons est la propriété la plus importante pour les applications dans le visible et bien sûr dans l'infrarouge.
- Des indices de réfraction non-linéaires faibles.
- Une température de fusion plus basse que les oxydes.

Entre les années 1960 et 1980, les cristaux de fluorures étaient principalement des objets d'étude de physique fondamentale. Le caractère fortement ionique des liaisons en ont fait des matériaux d'intérêt pour la validation des théories de champ cristallin. Une liste de références de travaux portant sur l'étude de ces matériaux, publiés entre les années 1960 et 1984, est donnée par J.Y Gesland dans sa thèse d'état [GesHDR]. Les propriétés optiques des métaux de transition ou des lanthanides/actinides dans des cristaux de fluorures ne sont devenues intéressantes qu'à la fin des années 80, avec l'émergence des lasers à solide pompés par diode [Dou03]. Malgré tout, ces cristaux de fluorures ont fait partie des premiers matériaux laser, comme la fluorine  $\text{CaF}_2$  dopée  $\text{U}^{3+}$  [Sor60], qui fût aussi le premier laser pompé par diode [Key64].

Dans l'histoire des lasers, les cristaux de fluorures dopés n'ont pas toujours été au premier plan, mais ils ont toujours joué un rôle non négligeable en tirant parti de leurs avantages intrinsèques pour des applications spécifiques comme la haute puissance [Van88]. Les lasers à base de néodyme illustrent bien la variété des propriétés d'émission d'un ion d'une matrice à l'autre. Historiquement, le laser Nd : YAG pompé par flash combine plusieurs avantages comme une fabrication relativement aisée, de bonnes propriétés thermiques associées à de bonnes sections efficaces. Avec le développement du pompage par diode, un laser à base de Nd : YVO<sub>4</sub> est aujourd'hui une autre solution efficace, tirant parti de ses plus grandes sections efficaces comparées à celles du Nd : YAG. Dans un fluorure comme le YLF, le néodyme possède un temps de vie plus long que dans du YAG. La capacité de stockage du Nd : YLF est donc plus importante et peut être par exemple utilisée comme source de pompage des amplificateurs Ti : Sa pour la génération d'impulsions de haute énergie [Ser03]. Invariablement, l'exploitation des propriétés de tous ces matériaux dépend de la qualité du cristal fabriqué, et par conséquent, bien souvent le développement de ces sources laser passe par l'amélioration de la qualité cristalline du milieu à gain. Il existe un grand nombre de

matériaux laser intéressants dont l'utilisation pratique n'est pas possible en raison de la faible qualité des cristaux synthétisés [Kam].

Ce chapitre sur les techniques de cristallogenèse va se diviser en deux parties, l'une consacrée à la cristallogenèse de cristaux massifs par la méthode de Czochralski et l'autre au dépôt de couches minces par la technique d'épitaxie en phase liquide (LPE). La méthode Bridgman-Stockbarger de synthèse des cristaux massifs sera d'abord décrite succinctement, avant d'aborder la technique de Czochralski, de la préparation des matières premières aux caractérisations des cristaux. La synthèse du  $\text{LiYF}_4$  par cette méthode est discutée dans le détail, en s'appuyant sur les cristaux réalisés. Un autre fluorure a été réalisé au cours de cette thèse, le  $\text{KYF}_4$ , dont les résultats de croissance sont présentés en conclusion de cette première section. La partie consacrée à l'épitaxie en phase liquide débute par l'état de l'art de la technique, pour ensuite présenter le four de tirage. Le protocole expérimental pour la réalisation de couches minces de  $\text{LiYF}_4$  dopé est ensuite discuté, ainsi que les paramètres de croissance et la mise en forme des échantillons. La fin de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des couches synthétisées.

## 1.2. Méthode Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger est une méthode de croissance cristalline à partir d'un creuset fermé contenant les matériaux en fusion. La cristallisation est provoquée par la translation du creuset dans un gradient de température, en commençant le refroidissement par le bas du creuset en forme de pointe (Figure 5), ce qui initie la nucléation dans un petit volume. Une orientation de croissance dominante s'établit le long de ce capillaire, et se propage ensuite avec l'évasement du creuset. Cette méthode a été mise au point en 1949 [Sto49], et se montre bien adaptée aux cristaux à fusion congruente (le cristal et le mélange en fusion ont la même composition). Au laboratoire, des cristaux d'Yb :  $\text{CaF}_2$  pour des applications de haute puissance sont fabriqués par cette méthode [Sie09].



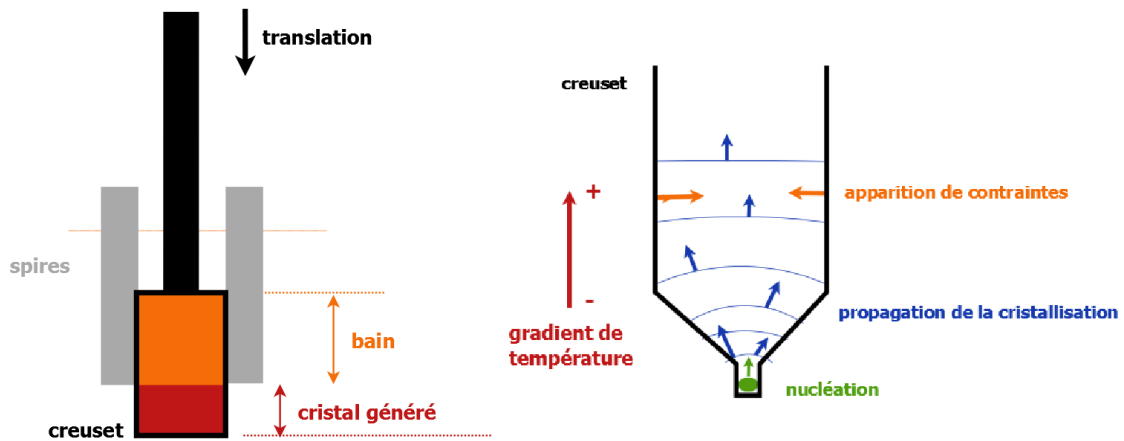


Figure 5: Procédé Bridgman-Stockbarger

La caractéristique principale de ce procédé est que la forme du cristal est définie par le creuset. Ce contact permanent peut créer des sites de nucléation hétérogènes, ainsi que des contraintes sur le cristal lors du refroidissement en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le cristal et le creuset. Des problèmes d'adhérence aux parois peuvent également apparaître lors de l'extraction. L'avantage principal de cette technique est la répétabilité de la forme du cristal généré et la plus grande homogénéité de température conférée par ce système à creuset fermé. Cependant, on ne peut pas s'assurer de la qualité du cristal formé pendant le tirage. La limitation la plus importante d'un tel système de croissance en système fermé est qu'il n'est bien adapté que pour des cristaux à fusion congruente. Dans le cas contraire, une partie du mélange ne peut pas cristalliser, ce qui peut créer des dislocations ou des fractures lors du refroidissement de l'ensemble.

Un matériau à fusion congruente peut être produit avec une bonne reproductibilité par un processus Bridgman-Stockbarger, mais lorsque l'on cherche à fabriquer un cristal à fusion incongruente, un tirage par la méthode de Czochralski est plus adapté. Bien qu'il soit possible de faire du  $\text{LiYF}_4$  par la technique de Bridgman-Stockbarger [Sug06], ce cristal a été fabriqué durant cette thèse par la technique de Czochralski.

# I.3. Cristallogenèse de fluorures par la méthode Czochralski

## I.3.1. Principe, origine et exemples

La technique de Czochralski est une technique d'élaboration de monocristaux à partir d'un creuset ouvert contenant la matière en fusion. Le tirage s'effectue à partir d'un germe dont l'orientation se propage dans le cristal formé. La principale différence avec la méthode Bridgman-Stockbarger est que le tirage vertical ascendant permet d'ajuster le diamètre du cristal non pas en fonction de la taille du creuset mais de la température.



Figure 6: Silicium monocristallin élaboré par la technique de Czochralski

Découverte puis mise au point par le polonais Jan Czochralski entre les années 1916 et 1918 alors qu'il menait des recherches en métallographie, cette technique de croissance de monocristaux, perfectionnée depuis, reste très actuelle de par la qualité des cristaux obtenus. Hormis les matériaux pour l'optique, cette méthode sert encore à fabriquer le silicium monocristallin de haute qualité pour son utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs (Figure 6).

Pour le développement des matériaux diélectriques, la simplicité de principe et de mise en œuvre de cette technique en font un outil simple pour la prospection et l'amélioration des performances de matrices cristallines, comme cela a été le cas avec le développement du laser Titane-Saphir [Mou86]. Aujourd'hui, la méthode de croissance est très utilisée pour produire des cristaux de haute qualité pour des systèmes optiques tels que, par exemple :

- des lasers auto-déclenchés à base de  $\text{Cr}^{4+}:\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  [Don00]
- des lasers émettant autour de  $1,06\mu\text{m}$  à base de  $\text{Nd}:\text{GLF}$  [Shi00], ou à base de  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  [Xia00].
- des sources à  $2\mu\text{m}$  pour des applications variées ( $\text{Tm}$ ,  $\text{Ho}$ ) :  $\text{LLF}$  [Shi01]

- des sources à base d' Yb : GdVO<sub>4</sub> pour des applications de forte puissance [Via04].
- des lasers impulsionnels à blocage de mode (Yb : LiYF<sub>4</sub>) [Col08].

### I.3.2. Description du four de tirage

Le four de tirage par la méthode de Czochralski utilisé au laboratoire au cours de cette thèse est l'un des modèles NRC 2805 utilisés par IBM France pour la production de silicium monocristallin. Réformé en 1978, cet appareil a été ensuite modifié à l'université du Maine au début des années 80 pour la réalisation de cristaux de fluorures, et a été transféré au CIMAP suite à une action du réseau CMDO+ en 2011. L'enceinte est composée de deux parties, refroidies séparément (Figure 7). La partie basse contient le résistor, les raccords des groupes de pompage et la vanne d'entrée des gaz. La partie haute (bleue sur la Figure 8) est la partie amovible, et comprend les hublots pour l'observation ainsi que le passage à vide de la canne de tirage. Cette partie est refroidie par une circulation d'eau en cuivre soudée à la paroi.

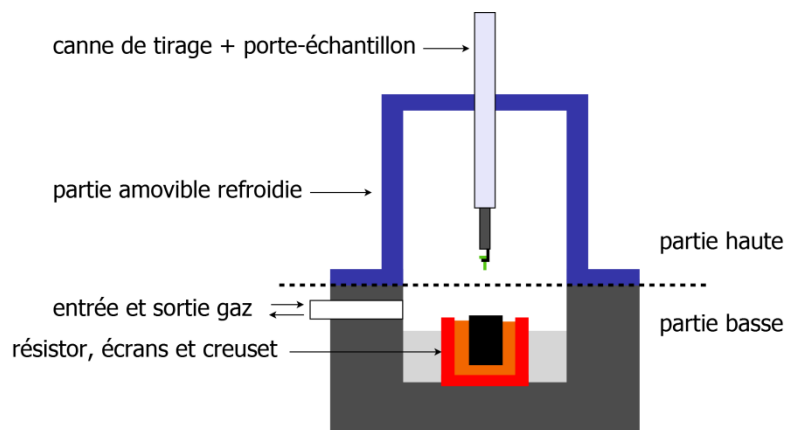


Figure 7: schéma de principe du four de tirage Czochralski



Figure 8: éléments du four de tirage Czochralski

L'élément de chauffage de ce four (Figure 8) est un résistor en graphite (photo 4), régulé par un contrôleur de température externe. Dans les fours de tirage Czochralski plus évolués, des dispositifs de contrôle automatique du diamètre via des systèmes de pesée du cristal existent, ce qui permet de réguler automatiquement la température pour s'adapter à un profil de diamètres consigné. Les ondulations le long de la partie cylindrique de la carotte de silicium présentée en Figure 6 correspondent à l'oscillation de la régulation autour de cette consigne. Notre système n'est pas équipé de ces boucles de contrôle. L'expérience est importante ici puisqu'elle permet d'anticiper l'évolution des courants de convection dans le bain à mesure que le cristal se forme, et d'adapter la consigne de température pour que le diamètre soit constant.

La synthèse des fluorures est très sensible à l'oxygène, et travailler avec des éléments en carbone présente le meilleur compromis entre la pollution occasionnée et le prix des différents éléments. Autour du résistor, les écrans et les éléments de positionnement du creuset sont en graphite, et le creuset est en carbone vitreux, ce qui minimise l'adhérence aux parois du mélange et l'apparition de poussières de carbone à la surface du bain (Figure

8, (2) et (5)). Ces éléments, ainsi que la canne de tirage et le porte germe sont fabriqués avec de l'Inconel 600, ce qui présente une corrosion par les vapeurs de LiF limitée. L'enceinte est reliée à un groupe de pompage turbo moléculaire pour la mise à vide secondaire ( $2.10^{-4}$  mbar à froid), et deux moteurs à courant continu pilotent la translation et la rotation de la canne de tirage. En conditions de tirage, l'étanchéité n'est pas totale puisque le passage à vide en téflon doit permettre la translation et la rotation de la canne. La fuite est faible, mais peut créer un échange de gaz avec le milieu extérieur. La solution adoptée est de maintenir une surpression d'argon dans le four de +0,05 bar pour éviter toute rentrée de gaz externe (oxygène, vapeur d'eau...).

Avec le porte germe utilisé (Figure 8, 3), le germe en forme de L inversé va se bloquer sous l'action du poids du cristal. On doit alors faire en sorte que sa position soit la plus verticale possible, ce qui passe par un ajustement de la forme du germe. Lors du montage du germe, il convient de s'assurer que la rotation de la canne de tirage n'entraîne aucun mouvement de précession au bout du germe.

Les étapes de fabrication vont être abordées dans les paragraphes suivants. La préparation chimique des fluorures à partir des oxydes est tout d'abord présentée, suivie de la description des étapes d'un tirage par la méthode de Czochralski.

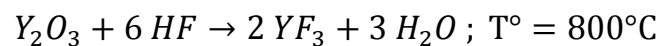
### **I.3.3. Etapes de fabrication**

De manière générale, la présence d'oxygène ou de groupes OH<sup>-</sup> dans les fluorures en poudre comme l'YF<sub>3</sub> va provoquer une hydrolyse partielle ou totale et former des oxyfluorures. Ces oxyfluorures, même en petite quantité, dégradent considérablement les propriétés optiques des cristaux en formant des centres diffusants, on doit donc veiller à la pureté des matières premières utilisées. Les fluorures entrant dans la composition des différents cristaux étudiés sont le fluorure de lithium (LiF), le fluorure de potassium (KF), le fluorure d'yttrium (YF<sub>3</sub>), ainsi que les différents fluorures de terres rares utilisés comme dopants : PrF<sub>3</sub>, TmF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, et LuF<sub>3</sub>. Le LiF et le KF sont les seuls fluorures achetés en l'état. Pour tous ces éléments, le degré de pureté choisie est de 4N (99,99%). Le LiF est faiblement hygroscopique et son prix raisonnable, tandis que le KF est fortement hygroscopique, si bien qu'il est conditionné dans de petits volumes (25g) à usage unique. En ce qui concerne l'yttrium et les terres rares, l'utilisation des fluorures commerciaux n'est pas envisageable en raison du coût trop élevé de ces produits, surtout lorsque l'on exige un haut degré de pureté. Tous les éléments trivalents sont achetés sous forme de poudre d'oxydes (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple), et leur fluoration est effectuée au laboratoire. La réaction de

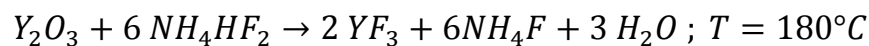
fluoration de l'oxyde d'yttrium est une technique éprouvée qui se généralise aux terres rares. Les étapes de préparation réalisées au CIMAP sont décrites dans ce qui suit.

### I.3.3.a. Préparation des matières premières

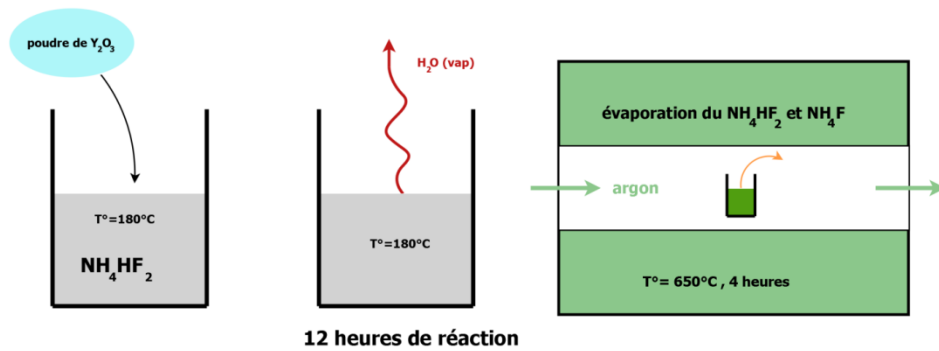
Dans la littérature, il existe plusieurs façons d'effectuer la fluoration de l' $Y_2O_3$ . Par voie gazeuse, il faudrait utiliser de l'acide fluorhydrique gazeux, HF, suivant la réaction :



L'utilisation de ce gaz est néanmoins très contraignante pour des raisons de sécurité. Pour situer sa dangerosité, c'est l'un des seuls composés capables de dissoudre la silice et la plupart des métaux. Ce gaz est extrêmement toxique en cas d'inhalation. Il est donc préférable d'effectuer la fluoration par voie liquide, utilisant un sel fondu d'ammoniaque fluoré. L'hydrogénodifluorure d'ammonium ( $NH_4HF_2$ ) présente une température de fusion de  $124^\circ C$  et une température d'ébullition de  $239,6^\circ C$ . A l'état liquide et en large excès d' $NH_4HF_2$ , l'insertion d'oxyde d'yttrium provoque la réaction de fluoration suivante :



L'eau s'évapore à cette température, ce qui déplace l'équilibre vers la droite, et garantit une réaction totale. Une fois cette fluoration effectuée, le  $NH_4HF_2$  et le  $NH_4F$  restants sont à leur tour évaporés dans un four à double pot, à  $650^\circ C$  pendant 4 heures sous atmosphère d'argon (Figure 9). Le produit de fluoration est ensuite stocké en boîte à gants (moyenne hygrométrique : 4%). Toutes ces opérations se sont déroulées dans un même creuset en carbone vitreux, ce qui peut introduire de légères traces de carbone dans le produit de fluoration. Dans la configuration du four utilisée et avec ces dimensions de creusets, une charge de fluoration permet de produire 40g de fluorure d'yttrium par jour.



12 heures de réaction

Figure 9: étapes de fluoration

Les terres rares sont fluorées de la même manière, à partir de leurs oxydes respectifs. Si la réaction de fluoration est incomplète, des oxyfluorures vont être incorporés au cristal lors du tirage. Un cristal contenant des oxyfluorures est opaque, ou d'aspect laiteux. Il perd ses propriétés de transparence et est inutilisable pour des applications laser (Figure 10).

La fluoration de l'oxyde d'yttrium et des terres rares reste une opération qui, de par les manipulations de produits hautement corrosifs à chaud, est délicate. Les vapeurs de bifluorure d'ammonium sont hautement toxiques par inhalation, et provoquent des tétanies. Les brûlures occasionnées sur les ongles sont décrites comme insupportables, tandis que l'ingestion est létale. Les sorbonnes et le four de séchage doivent aussi être régulièrement nettoyés, et les pompes à vide et les circuits d'évacuation adaptés aux éléments corrosifs.



Figure 10: cristal tiré à partir d'un bain contenant des oxyfluorures

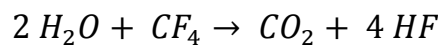
Une fois ces fluorures synthétisés, ils sont introduits dans le four pour la phase de dégazage, dernière étape avant la mise en fusion du bain. Si des traces d'oxygène ou d'hydroxydes sont encore présentes à ce moment, le bain est alors irrémédiablement pollué.

La synthèse des fluorures de terres rares à partir des oxydes est une étape dont la qualité n'a pu être évaluée durant ces travaux, mais ce qui peut se faire par une expérience systématique de diffraction de rayons X sur de la poudre synthétisés. La signature des oxyfluorures serait alors différente de celle des fluorures, et la comparaison de plusieurs qualités de fluorations peut permettre un étalonnage.



### I.3.3.b. Dégazage

Le mélange du fluorure de lithium avec les fluorures d'yttrium ou de terres rares est effectué juste avant l'insertion dans l'enceinte de tirage. Le dégazage des poudres dure ensuite 3 jours, en augmentant progressivement la température jusqu'à 450°C sous vide secondaire. Pour établir l'atmosphère contrôlée, l'enceinte est remplie avec un mélange d'argon et de tétrafluorure de carbone (CF<sub>4</sub>), présentant des taux d'impuretés inférieurs à 100 ppb. L'utilisation du CF<sub>4</sub> permet d'éliminer les traces d'eau et quelques éventuels hydroxydes au moyen des réactions suivantes :



La fusion dure ensuite quelques heures, puis le mélange est maintenu une trentaine de degrés au-dessus de son point de fusion pendant une quinzaine d'heure afin d'homogénéiser le bain par l'intermédiaire des courants de convection. La température est à nouveau abaissée lentement vers celle à laquelle va débiter le tirage.

### I.3.3.c. Tirage

Lors d'un tirage Czochralski, la cristallisation repose sur le gradient thermique à l'interface entre le germe (extrait d'un premier cristal tiré sur une pointe en molybdène) et la surface du mélange porté juste au-dessus de sa température de fusion (Figure 11). Lorsqu'il y a contact entre le germe et le bain, un ménisque se forme par capillarité, et avec un bain à la bonne température, le gradient permet à la partie supérieure du ménisque de cristalliser en prolongeant la structure cristalline du germe (Figure 11, étape 2). Cette étape d'amorçage de la croissance ne dépend que de la température de la surface du bain et du puits thermique créée par l'ensemble canne de tirage / germe. Il s'agit alors de bien ajuster la température : un bain trop froid va « prendre en masse » et rapidement créer une plaque circulaire de matière solide agrégée. Avec la viscosité du bain, le moment de force introduit par la rotation de cette plaque peut casser la tête du germe. Si la température du bain est en revanche trop élevée, le bain fait fondre le germe en quelques minutes. L'ajustement de la température se fait à l'aide d'un pyromètre, en visant juste sous le germe lorsque celui-ci est tangent à la surface du bain.



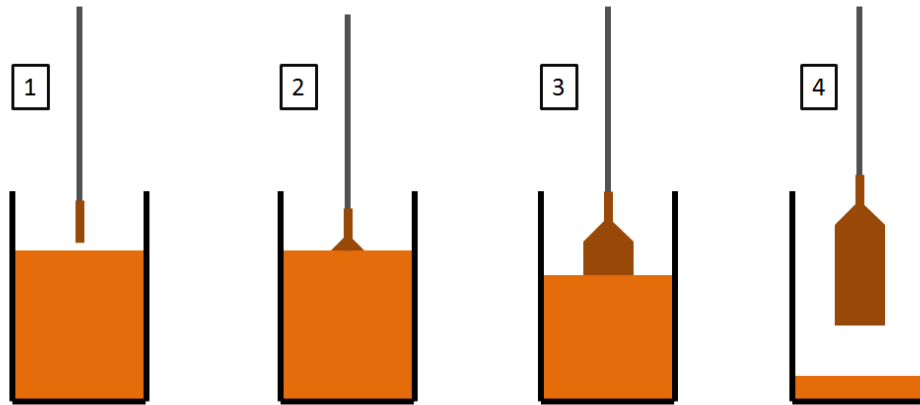


Figure 11: Etapes d'un tirage Czochralski

Une fois l'accroche réalisée, le premier millimètre du cristal épitaxié a généralement un diamètre légèrement supérieur à celui du germe. Vient ensuite la phase d'expansion du cristal, qui consiste à l'élargir progressivement comme le montre la Figure 12. Cette opération vise à atteindre le diamètre souhaité tout en continuant à former un monocristal, car une expansion trop rapide provoquerait la formation de macles. Ces macles ne sont pas visibles lors du tirage, elles sont mises en évidence à l'aide d'un polariscope (voir I.3.4.d.2). L'expansion doit être suffisamment lente pour que l'intégralité de la tranche générée conserve l'orientation de la tranche précédente sans former de macles.

Le carbone des creusets utilisés pendant les différentes étapes de préparation et de mise à fusion peut éventuellement générer des poussières flottant à la surface du bain. Ces débris s'enroulent en périphérie du cristal au début du tirage, et peuvent générer un début de croissance polycristallin. La solution est d'éliminer ces défauts de réseau en faisant un *necking*, ce qui consiste à réduire le diamètre du cristal formé jusqu'à ce qu'il soit plus petit que le germe, éliminant les orientations cristallines parasites. L'élargissement normal reprend à partir de l'orientation cristalline qui a subsisté. Utiliser des creusets en platine permettrait d'éliminer ces traces de carbone, mais l'écart de prix par rapport au carbone vitreux ne se justifie pas au regard de l'amélioration apportée.

Une fois que l'expansion du cristal est terminée, il s'agit de maintenir le diamètre et de générer la partie cylindrique du cristal (étapes 3-4). Au cours du tirage, le volume du bain diminue, mais le creuset reçoit toujours la même quantité de chaleur puisque le piquage du thermocouple se trouve dans le graphite et non dans le bain. Sa température augmente donc, ce qui conduit à un rétrécissement naturel du cristal. C'est donc empiriquement que la rampe de température qui va faire croître un cristal cylindrique est définie. Les différents paramètres de croissance sont discutés dans la section I.3.4.e.4.

Pour finaliser le cristal, il ne reste plus qu'à le sortir du bain et le refroidir. Le décrochage peut être soit mécanique, soit naturel. Le décrochage mécanique consiste à monter rapidement le cristal de quelques millimètres, pour que la matière n'ait pas le temps de cristalliser. Une méthode plus douce consiste à élever la température du bain, afin de réduire puis d'annuler le diamètre du cristal. On peut aussi attendre que le bain soit entièrement consommé, mais la partie basse du cristal est celle où se sont accumulées les impuretés repoussées auparavant, et cette partie est souvent inutilisable. Une fois le cristal terminé (étape 4), le temps de refroidissement est fonction de la masse du cristal, et va de 24 à 48 heures.

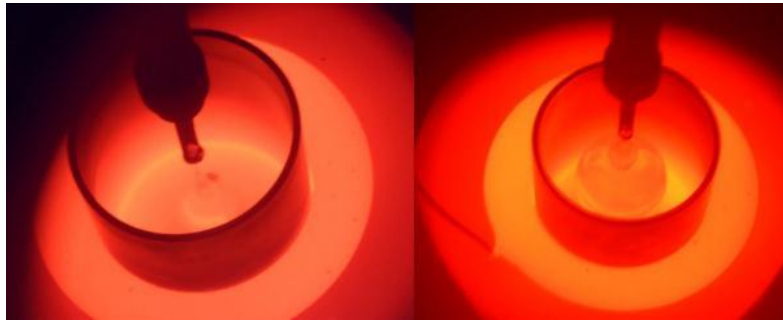


Figure 12: Phases 2 et 3 d'un tirage Czochralski

A titre d'exemple, le temps total de fabrication d'un cristal de  $\text{LiYF}_4$  incluant la préparation des matières premières, le dégazage, le tirage et le refroidissement, dure deux semaines.

### 1.3.4. Cas de la synthèse du $\text{LiYF}_4$

#### 1.3.4.a. Propriétés

Synthétisé il y a plus de 40 ans par D. Gabbe et A.L. Harmer [Gab68], la matrice  $\text{LiYF}_4$  (YLF) est aujourd'hui un matériau courant dans le domaine des lasers à solide. Ses propriétés ont d'abord été utilisées avec le néodyme [Pol68], et aujourd'hui le  $\text{Nd} : \text{LiYF}_4$  est un cristal laser commercial. La faible lentille thermique de la matrice de  $\text{LiYF}_4$ , associée à un grand temps de vie radiatif, font que le  $\text{Nd} : \text{LiYF}_4$  présente de bonnes performances en régime pulsé. Cette matrice présente d'autres avantages, notamment pour les transitions dans le visible. Plus généralement, on peut résumer les propriétés du  $\text{LiYF}_4$  à ce qui suit :

- une large fenêtre de transparence ( $0,12\mu\text{m} - 7,5\mu\text{m}$ ).

- ses propriétés thermomécaniques du même ordre de grandeur que le YAG (voir plus bas)
- une basse énergie de phonons, permettant des transitions radiatives qui ne sont pas accessibles dans les oxydes.
- Une valeur de  $dn/dT$  négative, ce qui réduit le phénomène de lentille thermique.
- par rapport à d'autres fluorures, le site de substitution est unique, donnant des raies intenses et relativement fines, à la différence de matériaux multisites comme le  $KYF_4$  ou le  $KY_3F_{10}$ , et ne forme pas d'agrégats de dopants comme le  $CaF_2$  [Pet08].

Les lasers visibles à base de cristaux d'YLF dopés terres rares ont été discutés dans l'introduction, mais ce matériau a également été largement utilisé dans l'ultraviolet et l'infrarouge. Pour ne donner que quelques exemples, le  $Ce^{3+} : YLF$  a été utilisé pour la réalisation de sources laser dans l'ultraviolet [Ehr79], exploitant le grand gap de ce cristal. Sa propriété de basse énergie de phonons est utilisée dans le proche et moyen infrarouge, comme le montrent l'émission de l' $Er^{3+} : YLF$  à  $2,87\mu m$  [Tka91] [Tik99] et l'émission du  $Tm^{3+} : YLF$  à  $2\mu m$  [Mac05]. Toujours dans le domaine infrarouge, la biréfringence du  $LiYF_4$  non dopé a fait que ce matériau est utilisé dans le domaine de l'astrophysique en tant que prisme de Wollaston pour des systèmes d'imagerie opérant entre  $0,9\mu m$  et  $2,5\mu m$  [Oli97].

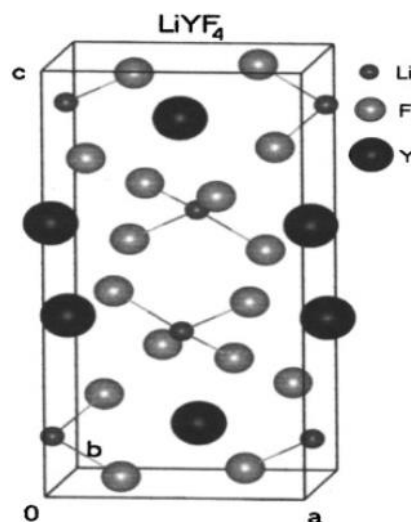


Figure 13: maille de  $LiYF_4$

Avant de discuter les points spécifiques de la croissance du  $LiYF_4$  par la méthode de Czochralski, la maille élémentaire est représentée en Figure 13, et les paramètres physico-chimiques de ce cristal vont être rappelés (Tableau 1).

Tableau 1: Propriétés du LiYF<sub>4</sub>

matrice	LiYF <sub>4</sub>
structure	tetragonal
groupe d'espace (Schönflies)	I4 <sub>1</sub> /A (C <sub>4h</sub> <sup>6</sup> )
paramètres de maille (Å)	a=5,16 ; c=10,85
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	V=a <sup>2</sup> c
	V=288,88
nb de sites de substitution par maille	4
symétrie du site de substitution	S <sub>4</sub>
Pt de fusion (°C)	810
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,99
module d'Young (GPa)	85
Dureté (Mohs)	4-5
indices de réfraction	n <sub>o</sub> =1,453 ; n <sub>e</sub> =1,494 @640nm
conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	6
dn/dT (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	-4,6 (E//a) ; -6,6 (E//c)
coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	14,31 (axe a) ; 10,8 (axe c)

Le choix de ce fluorure a été motivé par le fait qu'il présente de bonnes propriétés thermiques et mécaniques si on le compare au grenat de référence, le YAG. De 13 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans le YAG, la conductivité thermique est de 6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans du YLF, dont la dureté est plus faible, 4-5 Mohs contre 8 Mohs dans du YAG. Le site de substitution est unique et non-centrosymétrique, ce qui entraîne d'une part un terme de polarisabilité non linéaire non nul, et d'autre part une grande levée de dégénérescence des multiplets en sous-niveaux Stark sous l'effet du champ cristallin [Kam96]. Enfin, la température de fusion est basse, comparée aux oxydes (YAG : 1950°C), ce qui permet de simplifier la mise en œuvre de la croissance du cristal.

Dans le cadre de cette thèse, des cristaux de LiYF<sub>4</sub> purs de petites dimensions ont été synthétisés avec pour objectif d'améliorer la qualité du cristal. Ensuite, des cristaux de LiYF<sub>4</sub> non dopé d'une dizaine de cm<sup>3</sup> et d'environ 30mm de diamètre ont été réalisés pour la réalisation de substrats pour les applications d'épitaxie en phase liquide d'une part, et d'autre part des cristaux de plus petits volumes dopés terres rares ont été réalisés pour des études spectroscopiques et des expériences laser.

### I.3.4.b. Diagramme de phase

Le matériau LiYF<sub>4</sub> est à fusion incongruente, ce qui signifie que la composition du cristal formé est différente de celle du bain. Pour pouvoir former le composé binaire LiF-

$\text{YF}_3$ , le diagramme de phase de la Figure 14 [Tho61] nous indique que le bain doit contenir entre 20% et 49% mol de  $\text{YF}_3$ . Le choix de travailler avec un bain contenant 48%mol de  $\text{YF}_3$  est motivé par le fait qu'à la température de tirage ( $\approx 800^\circ\text{C}$ ), le  $\text{LiF}$  est un composé volatil. Sa pression de vapeur saturante est plus élevée que celle du  $\text{YF}_3$ , si bien que la proportion de  $\text{YF}_3$  augmente lorsque le bain est en fusion (glissement vers la droite dans le diagramme de phase, quantitativement difficile à estimer). Au cours du tirage, la proportion de  $\text{LiF}$  augmente, puisque le bain contient initialement plus de  $\text{LiF}$  et que la formation du cristal consomme autant de  $\text{LiF}$  que de  $\text{YF}_3$ . La proportion de départ (48 : 52) fait qu'environ 96% mol du bain peut potentiellement former du  $\text{LiYF}_4$ .

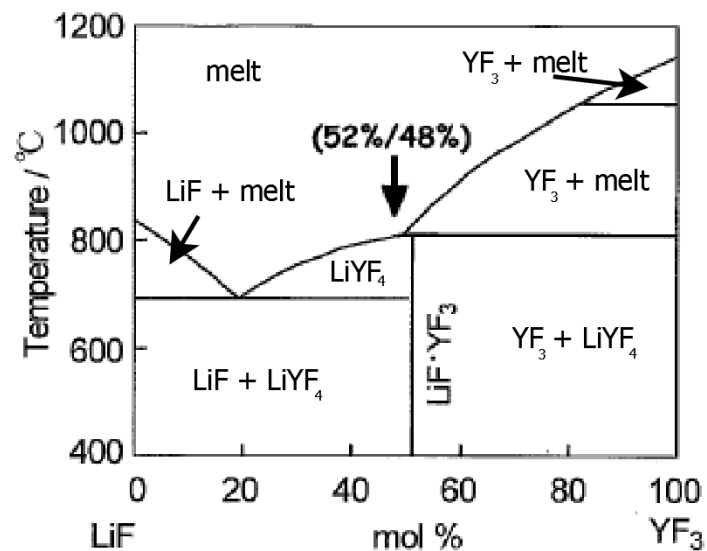


Figure 14: Diagramme de phase du mélange  $\text{LiF}-\text{YF}_3$

Une fois ces cristaux synthétisés suivant le protocole décrit en section I.3.3.c, les cristaux sont mis en forme selon un protocole décrit dans le paragraphe qui suit.

### I.3.4.c. Mise en forme des cristaux de $\text{LiYF}_4$

Les étapes de mise en forme qui vont être présentées ici sont adaptées au matériau  $\text{LiYF}_4$ . A partir d'un cristal massif dont les orientations sont définies (voir I.3.4.d.2), il s'agit d'extraire des cristaux pour des applications laser, ou des substrats pour des applications d'épitaxie en phase liquide. Les dimensions sont respectivement de l'ordre de  $5 \times 5 \times 8 \text{ mm}^3$  et de  $3 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$ , et les spécifications pour la préparation sont comparables. Il faut atteindre un état de surface spéculaire, c'est-à-dire une surface pour laquelle la rugosité est d'environ 20nm.

La mise en forme de cristaux uniaxes pour l'élaboration des substrats pour l'épitaxie en phase liquide consiste à orienter les découpes et le polissage par rapport à une direction particulière. La première étape vise à placer l'axe extraordinaire (c pour le  $\text{LiYF}_4$ ) orthogonal au plan de coupe, de sorte à ce que la croissance par épitaxie se fasse suivant ce même axe c (voir I.4.4.b.2). La tête du cristal est donc découpée à la tronçonneuse de précision (Figure 15), puis son orientation est vérifiée à l'aide du polariscope. Par rapport à l'axe de tirage, les corrections à appliquer sont au plus de quelques degrés, ce qui est effectué avec une tête goniométrique 3 axes (Figure 15, b).

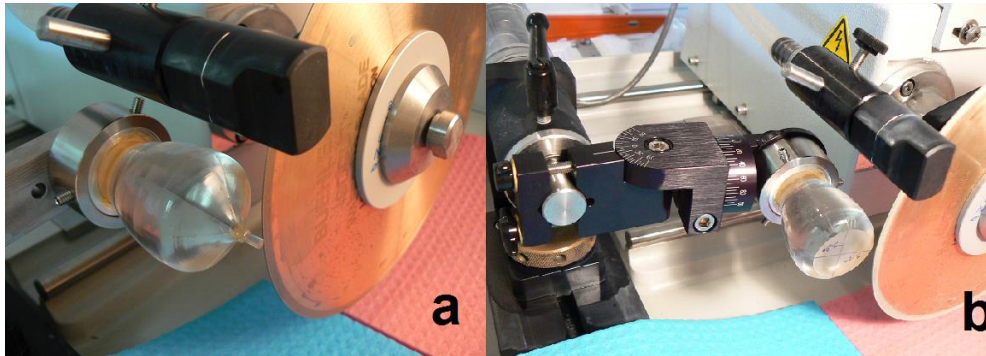


Figure 15: Tronçonneuse à métaux utilisée pour la découpe des cristaux

La lame a une épaisseur proportionnelle à son diamètre, et les grands disques utilisés pour les premières coupes (Figure 15) ont une épaisseur de  $500\mu\text{m}$ . Lorsque l'on doit effectuer de multiples découpes dans un petit cristal, on peut utiliser la scie à fil en utilisant un fil diamanté de  $200\mu\text{m}$  de diamètre par exemple.

Une fois ces découpes effectuées, la première étape de polissage vise à doucir la surface brute de coupe en utilisant des abrasifs en solution, à l'aide d'une polisseuse Logitech PM5 (Figure 16). L'étape finale consiste à utiliser de la silice colloïdale en solution, dont la distribution du diamètre de grain varie entre 20 et 40nm. Cette solution est alcaline, le type de polissage effectué ici est un polissage mécano-chimique. Finalement, la rugosité atteinte est au plus de quelques dizaines de nanomètres, ce qui peut être vérifié par AFM.



Figure 16: Polisseuse Logitech PM5

Le poli est terminé une fois que l'on a vérifié la planéité, le parallélisme et les défauts de surface de cet échantillon. La planéité se vérifie par interférométrie en utilisant un plan étalon, et en analysant le rayon de courbure des franges crée par le coin d'air entre le cristal et l'étalon. Ces appareils permettent d'observer une planéité de  $\lambda/6$  à l'œil nu (Figure 17).

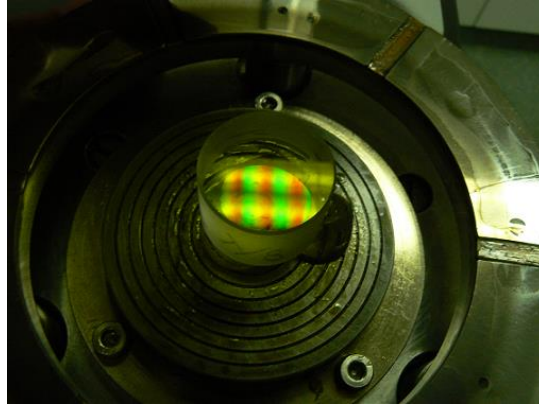


Figure 17: analyse de la planéité par un plan étalon

Le parallélisme des échantillons est analysé par interférométrie. Un faisceau laser se réfléchit partiellement sur les deux faces, et vient former deux taches sur l'écran d'observation. Lorsque les deux taches se confondent, on peut observer une figure d'interférence plus ou moins nette, qui atteste du bon parallélisme de l'échantillon. Le système du laboratoire permet de mesurer un défaut de parallélisme inférieur à  $90''$  d'arc, soit  $1/40^{\text{e}}$  de degré.

#### **I.3.4.d. Caractérisation de la qualité des cristaux réalisés**

La section suivante présente des méthodes permettant de caractériser la qualité cristalline du cristal formé. Hormis la diffraction des rayons X, ces analyses optiques permettent de mettre rapidement en évidence la continuité du réseau cristallin et les centres diffusants. Les premiers cristaux de  $\text{LiYF}_4$  purs de bonne qualité ont été analysés par diffraction de rayons X, afin d'identifier la phase cristalline  $\text{LiYF}_4$  et de confirmer que nous avons fait croître majoritairement cette phase.

##### *I.3.4.d.1. Diffraction de rayons X*

La figure de diffraction de rayons X réalisée sur un morceau de cristal réduit en poudre permet de vérifier la phase cristalline formée, mais aussi de déterminer les paramètres cristallographiques du cristal, ce qui également utile pour vérifier la valeur du paramètre de maille  $c$ .



L'échantillon réduit en poudre présente toutes ses orientations cristallines possibles en grand nombre, dans une distribution homogène. La loi de Bragg donne la relation entre la distance inter-réticulaire, la longueur d'onde incidente et l'angle pour lequel l'interférence sera constructive, ce qui est le cas lorsque la différence de marche entre le rayon réfléchi par le premier plan et celui réfléchi par un nième plan est un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident, soit :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec  $d$  la distance inter-réticulaire,  $\theta$  le demi-angle de déviation du faisceau de rayons X,  $\lambda$  sa longueur d'onde, et  $n$  l'ordre de diffraction.

L'utilisation d'un logiciel comme JEMS Software permet de simuler la figure de diffraction de rayons X du cristal broyé, à partir des paramètres de maille de la littérature [Tho61] et ainsi d'identifier les composantes du spectre mesurées, à partir de la simulation. Après avoir choisi le pic de diffraction d'intérêt (004 est le plus simple ici puisqu'il donne directement accès à la mesure du paramètre  $c$ ), la relation de Bragg permet de retrouver le paramètre de maille correspondant.

Tableau 2: modélisation et comparaison simulation / expérience du spectre de diffraction des rayons X

			simulation		expérience	
h	k	l	I/I <sub>0</sub>	2θ	I/I <sub>0</sub>	2θ
1	1	2	100	29,01	64,9	29,3
1	0	3	16,9	29,79	16,9	30,1
0	0	4	9,9	32,72	13,1	33,1
2	0	0	6,5	34,06	6,5	34,5

$$a=5,26 \text{ \AA} \quad c=10,94 \text{ \AA} \quad \lambda=1,5406 \text{ \AA}$$

Le Tableau 2 regroupe les données issues de la modélisation et de l'expérience, dont la partie d'intérêt du spectre est donnée en Figure 18. Ce tableau contient, pour quelques valeurs de  $h$ ,  $k$  et  $l$ , les rapports d'intensités entre les pics (colonne  $I/I_0$ ) et leur angle de diffraction. Les rapports d'intensités ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic 103.



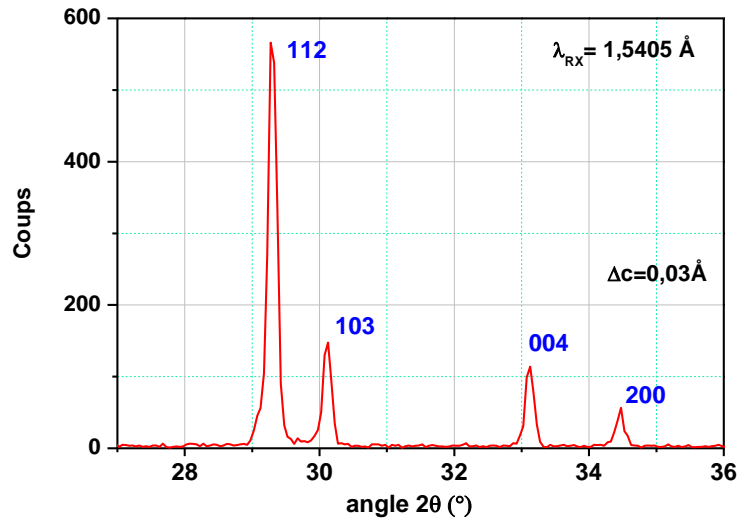


Figure 18: Diffractogramme de rayons X du LiYF<sub>4</sub>

Entre la simulation et l'expérience, on remarque tout d'abord un bon accord entre les positions et les intensités respectives de diffraction. L'erreur commise sur les valeurs h, k et l de référence s'amplifie 8 fois lorsqu'il s'agit d'un ordre 8 par exemple, rendant ainsi l'identification plus compliquée. C'est pourquoi on ne cherche pas ici à identifier les composantes pour un angle  $2\theta$  supérieur à  $36^\circ$ . La façon la plus directe de mesurer le paramètre de maille c est d'utiliser la réflexion (004) (Figure 18), ce qui correspond à  $c = 10,81 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Ce paramètre a été mesuré à  $10,85 \text{ \AA}$  dans d'autres travaux [Ric], la valeur est donc cohérente au regard des incertitudes de mesure.

#### 1.3.4.d.2. Présence de macles

L'analyse par diffraction de rayons X ne peut distinguer un monocristal d'un système polycristallin, et encore moins d'un système contenant des macles. Une macle est un arrangement de deux cristaux qui partagent un réseau en commun. L'orientation de ces deux structures est distincte et discrétisée, ce qui est à différencier d'un système polycristallin, dans lequel les orientations sont aléatoires [Abr04]. Cette différence entre un monocristal et un cristal maclé peut se voir à l'aide d'un polariscope, (Figure 19). Avant d'être utilisé pour orienter le cristal, le polariscope sert à vérifier que le cristal ne contient pas de macles.

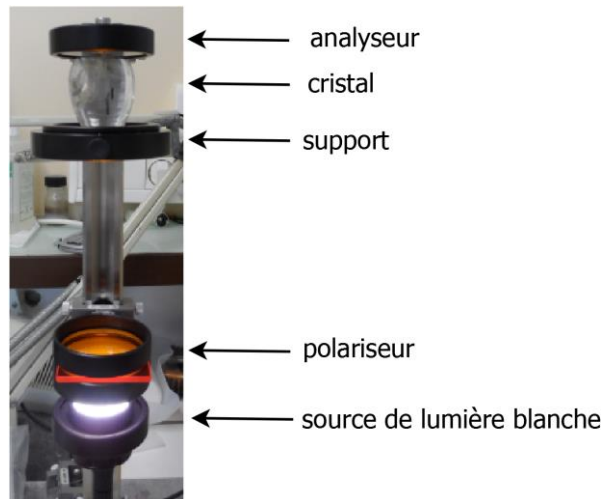


Figure 19: polariscope utilisé pour orienter les cristaux uniaxes

Le polariscope consiste en un système d'éclairage entre un polariseur (P) et un analyseur (A) croisés. Sans cristal, ou avec un cristal isotrope, il n'y a pas de modification de la polarisation issue de P, donc pas de transmission d'intensité lumineuse après A. Si le cristal est biréfringent comme c'est le cas du  $\text{LiYF}_4$ , l'observation de la croix de Malte n'est possible que lorsque l'axe extraordinaire est orthogonal à la fois à la direction du polariseur et de l'analyseur, qui dessinent les axes de la croix de Malte (Figure 20, a).

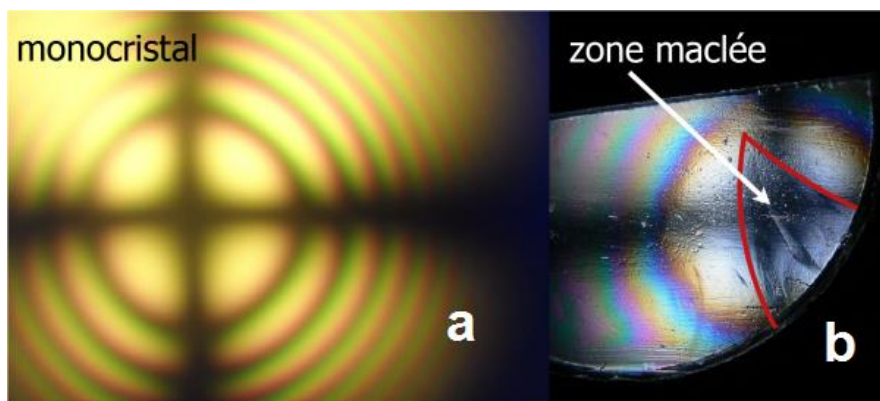


Figure 20: différence visuelle entre un cristal uniaxe monocristallin et un cristal contenant des macles

La Figure 20 (b) montre la déformation de la croix de Malte occasionnée par un cristal contenant des macles. Comme il a été discuté dans la section I.3.3.c, ces macles s'établissent lors de la phase d'élargissement du cristal. Un cristal contenant des macles perd ses propriétés de dilatation thermique, aussi il est arrivé de casser des cristaux lors de leur manipulation en dépit des précautions d'usage. Ces cristaux uniaxes présentent des propriétés spectroscopiques différentes suivant la polarisation, ce qui rend les parties contenant des macles inutilisables pour toute application. Les parties de nos cristaux contenant des macles sont découpées puis refondues, ce qui garantit de la matière première de haute qualité.

#### I.3.4.d.3. Diffusion dans les cristaux

A la sortie du four, un premier test consiste à observer la diffusion d'un faisceau laser visible dans le cristal, qui peut provenir notamment des défauts de cristallinité comme des bulles dans le cristal (Figure 21, a et b). Le mode d'incorporation des bulles de gaz dans le cristal est détaillé dans le cas d'un tirage de  $\text{CaGdAlO}_4$  dans la thèse de P-O Petit. [Pet]. Le gaz de l'atmosphère contrôlée est partiellement dissout dans le bain, ce qui va amener des bulles de gaz sur l'interface de croissance. La vitesse de rotation influe sur la forme de l'interface de croissance, et par conséquent sur l'incorporation des bulles dans le cristal. Une vitesse de rotation élevée rend convexe cette interface de croissance, ce qui repousse les bulles de gaz hors de la zone de formation. Des inclusions d'impuretés provoquent aussi l'apparition de centres diffusants.

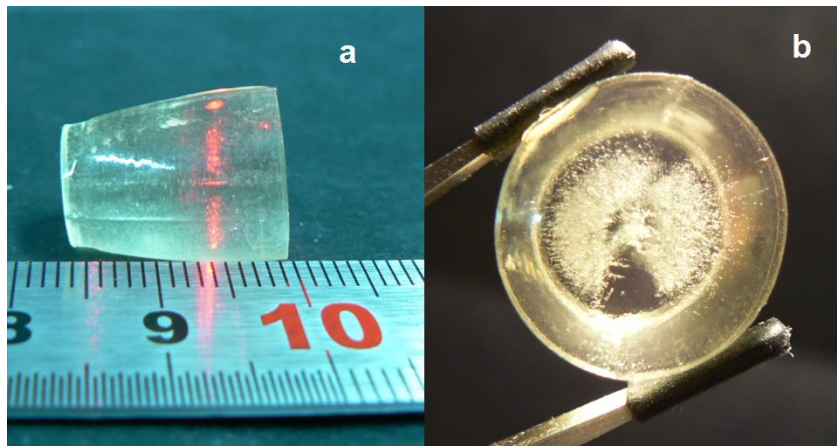


Figure 21: Observation de bulles dans un cristal de Pr :  $\text{LiYF}_4$

Il faut une grande précision, une grande rigueur, dans les différentes étapes de fabrication pour obtenir des cristaux de bonne qualité, dans lesquels on n'observe qu'une faible diffusion du faisceau laser dans le cristal. Le cristal d'YLF de la Figure 22, de petites dimensions, est un exemple de cristal de qualité suffisante pour envisager d'une part son utilisation en cavité laser, et d'autre part l'augmentation du volume de cristaux d'YLF pur pour les applications d'épitaxie en phase liquide.

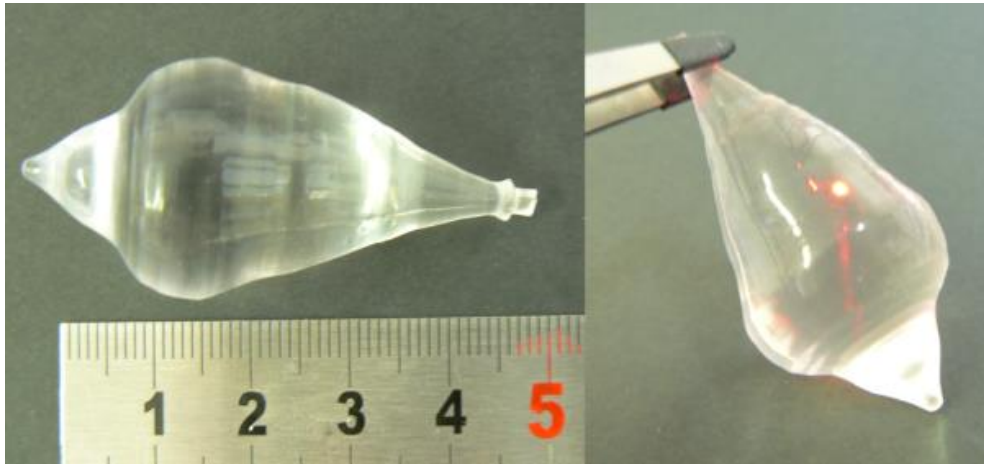


Figure 22: Cristal d'YLF exempt de centres diffusants

#### I.3.4.e. Discussion des paramètres de croissance

Les paragraphes qui suivent apportent une discussion sur les paramètres de croissance les plus sensibles pour améliorer la qualité des cristaux de fluorures réalisés par la méthode de Czochralski. Les imperfections caractérisées précédemment n'ont cependant pas toujours de conséquences selon l'utilisation des cristaux. Pour des cristaux dopés terres rares pour application laser, des macles peuvent apparaître, ou la cristallinité peut être imparfaite par endroits, mais il reste possible d'extraire typiquement des échantillons de dimensions  $5 \times 5 \times 8 \text{ mm}^3$  d'excellente qualité. La situation est différente pour les cristaux purs destinés à la fabrication de substrats pour l'épitaxie en phase liquide. Des diamètres de 30mm doivent être atteints, afin de fabriquer des substrats de dimensions  $30 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ , ce qui nécessite une grande homogénéité de la qualité cristalline. Les défauts observés ont plusieurs origines, qui relèvent soit de la matière première soit de l'étape de tirage.

##### I.3.4.e.1. *Orientation des germes*

Le tirage par la méthode de Czochralski se fait à partir d'un germe orienté, dont l'axe peut être défini suivant l'une des 2 directions [100] ou [001]. La vitesse de tirage maximale n'est cependant pas la même suivant l'axe c ou l'axe a, en raison de la différence des coefficients d'expansion thermique suivant ces deux directions. Dans la littérature, on trouve indifféremment des cristaux tirés suivant les axes a ou c [Shi00], mais les cristaux réalisés dans ce travail l'ont été dans leur majorité suivant l'axe c plutôt que suivant l'axe a pour des raisons de facilités d'orientation des futurs substrats pour l'épitaxie en phase

liquide. Néanmoins, certains tirages ont été effectués à l'aide d'une pointe de molybdène à la place du germe, et ont montré que la direction de croissance naturelle du cristal était proche de celle de l'axe c. Un cristal pur de petites dimensions a été tiré suivant l'axe a, ce qui expérimentalement apporte quelques nuances, comme un élargissement différent en fonction de la température.

#### *I.3.4.e.2. Qualité du bain initial et paramètres de tirage*

Lorsqu'une des étapes de préparation a été mal effectuée ou que le vide est insuffisant, des oxyfluorures apparaissent à la surface du bain en fusion, ce qui forme une plaque blanche caractéristique flottant en surface. Cet amas de matière peut être retiré du bain par tirage en utilisant non pas un germe, mais une pointe en molybdène. Mais si un tirage des oxyfluorures a été possible, c'est que la contamination est irrémédiable. Même après avoir retiré les oxyfluorures regroupés en surface, il en restera suffisamment dans le bain pour réduire fortement la qualité du cristal formé (Figure 23).

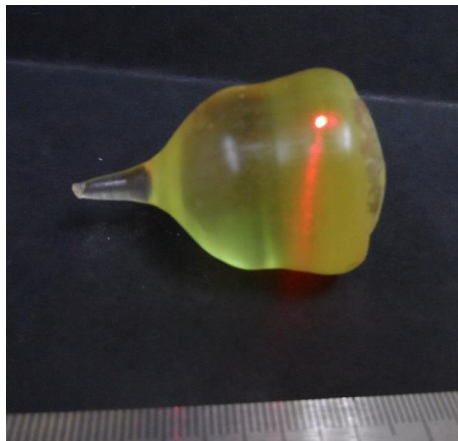


Figure 23: Cristal de Pr: YLF présentant une très forte diffusion

L'apparition de ces centres diffusants est la résultante de la qualité du bain (concentration d'impuretés) et de la vitesse de tirage, qui, suivant le taux d'impuretés et la capacité du bain à les repousser hors de la zone de formation, conduit ou non à la formation de ces centres diffusants. L'apparition d'un voile se propageant dans le cristal au cours du tirage est très souvent observée. L'optimisation des paramètres de croissance comme la vitesse de tirage, le contrôle de l'élargissement ou le soin apporté à chaque étape de préparation chimique vise à faire en sorte que ces défauts apparaissent le plus tard possible, comme le montre le cristal de la Figure 24.

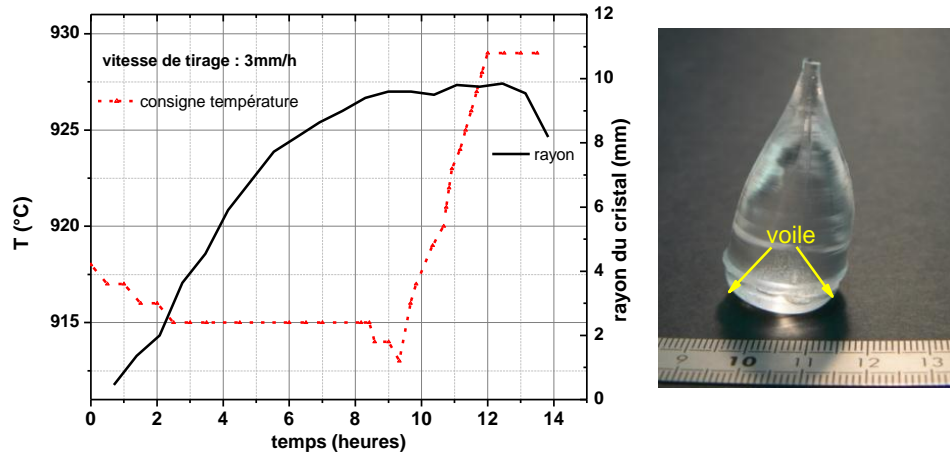


Figure 24: consigne de température pour un cristal d'YLF pur et résultat de croissance

Ce cristal (Figure 24) de  $\text{LiYF}_4$  de bonne qualité a été tiré dans un creuset de petites dimensions (voir I.3.4.e.3). En observant les consignes de températures appliquées, on remarque un long palier durant lequel le diamètre continue d'augmenter à température constante. Les premiers tirages étaient limités par le temps et ce cristal a été tiré à la vitesse de 3mm/h. Ce n'est pas la vitesse optimale de croissance, mais il convenait d'utiliser des vitesses de tirage rapides dans un premier temps afin de maîtriser la dynamique du processus de tirage, puisque le four ne dispose pas de dispositif de contrôle du diamètre. Une fois l'expérience acquise, des vitesses plus lentes ont été utilisées, ce qui a permis de faire croître des cristaux de grande taille (I.3.4.e.5) et de bonne qualité. En utilisant des vitesses de tirage inférieures, d'environ 1mm/h, on s'assure que la vitesse de tirage n'est pas source de défauts pour le cristal. Une vitesse de rotation de 15 tours/min peut être utilisée pour la croissance de fluorures [Shi00-2], mais les limites techniques de notre dispositif font que la vitesse de rotation ne peut pas dépasser 6 tours/min. Expérimentalement, une vitesse de tirage inférieure à 1mm/h combiné à une expansion lente du cristal limite l'apparition de défauts comme les macles et les centres diffusants.

### I.3.4.e.3. Masse de la charge initiale et taille du creuset

Les premiers cristaux réalisés au cours de cette thèse étaient de quelques  $\text{cm}^3$ . Les croissances à partir de charges de 50 grammes ont été réalisées dans un creuset de 50mm de diamètre et de 70mm de hauteur. Le passage à la croissance de volumes plus importants ne fait qu'augmenter l'importance de la qualité de la fluoration des matières premières. Les creusets sont plus grands ( $d=70\text{mm}$ ,  $h=90\text{mm}$ ), et contiennent des charges de 250g. Les inerties thermiques et les courants de convection sont plus importants, et une baisse d'un degré de la température de consigne n'aura pas le même effet sur le diamètre du cristal, si



bien que les rampes de chauffage et de refroidissement du cristal sont différentes et doivent aussi être de nouveau optimisées.

#### I.3.4.e.4. Contrôle du diamètre

Pour des raisons déjà énoncées, tous les cristaux réalisés ont des formes différentes. Ces formes ne sont contrôlées que grossièrement, en raison de l'inertie du système lorsque celui-ci est soumis à une variation de température. On ne voit l'effet d'un changement de température qu'environ deux heures plus tard lorsqu'on utilise des vitesses de tirage de l'ordre d'1mm/h. A consigne de température constante, le dispositif fait que le cristal va voir son diamètre se réduire au cours du tirage, en raison de l'évolution des courants de convection dans le bain à mesure que le cristal se forme et que le bain se vide (voir I.3.3.c). Il faut alors ajuster la rampe de température pour maintenir un diamètre constant, contrairement aux fours à contrôle automatisé qui pèsent le cristal formé et ajustent la température afin que la masse formée par unité de temps soit constante.

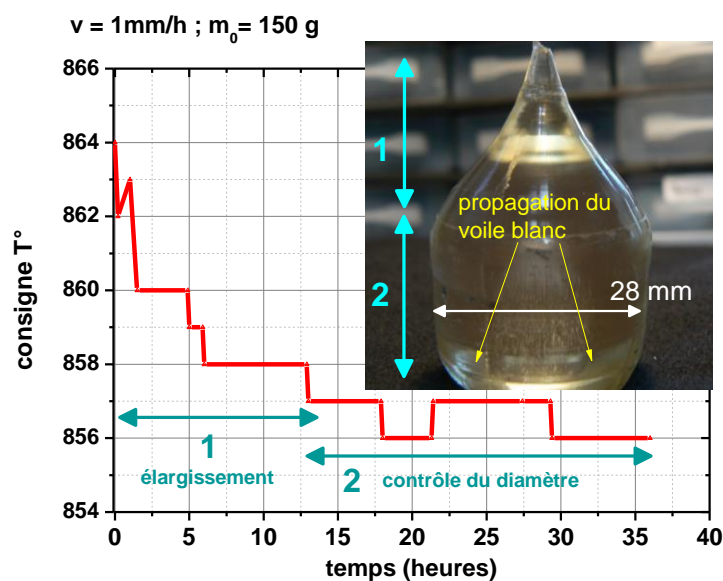


Figure 25: exemple de contrôle du diamètre réussi (Sm : YLF, 1.6%at.)

Le cristal présenté en Figure 25 est un très bon exemple de contrôle du diamètre du cristal formé. Ce cristal de Sm : YLF pour applications laser a été tiré à partir d'une charge de 130 grammes, dans la configuration utilisant les grands creusets. Après une phase d'expansion de 15 heures, le diamètre est maintenu en ajustant la température sur une plage de 2° pendant 20 heures, le temps de générer la partie cylindrique du cristal. Des bulles (voir I.3.4.d.3) apparaissent ici à mi-hauteur, et se propagent en s'évasant jusqu'en bas du cristal.

#### I.3.4.e.5. Exemples de croissance

Le cristal d'YLF pur de la Figure 26 est l'aboutissement du processus d'amélioration continue des étapes de la synthèse décrites dans ce chapitre de cristallogenèse. Ce cristal n'est pas parfait et présente un léger voile dans le bas, analogue à ce qui a été vu en Figure 25. La majeure partie de ce cristal est néanmoins de très bonne qualité, et environ 25 substrats pour les applications d'épitaxie en phase liquide ont pu être extraits de cette carotte. Quatre cristaux similaires ont été réalisés pour couvrir les besoins en substrats durant cette thèse (Tableau 3).

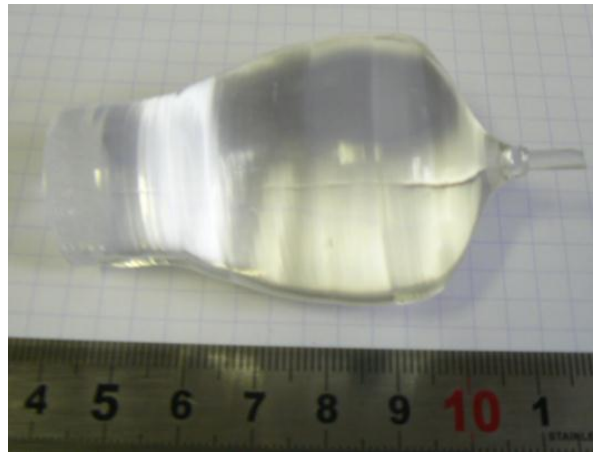


Figure 26: cristal d'YLF pur pour applications d'épitaxie en phase liquide

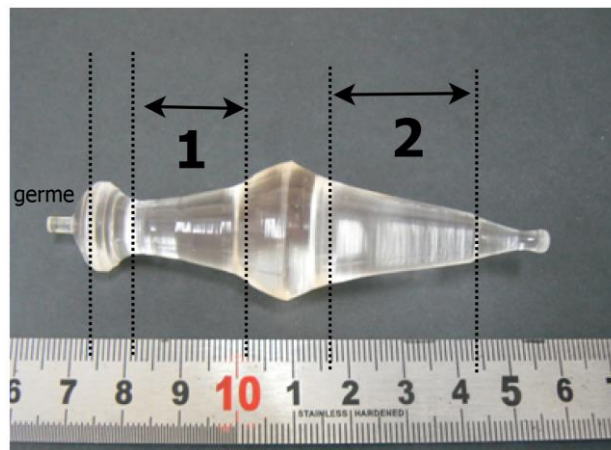


Figure 27: cristal de Sm: YLF (0.7%at.)

Le cristal présenté en figure 25 (Sm : YLF) a été développé pour être utilisé en cavité laser, et il est donc nécessaire d'avoir le minimum de défauts de réseau. Après un élargissement rapide juste après l'insertion du germe, le diamètre a été réduit et on a pu générer 2cm de cristal de très haute qualité dans la zone s'évasant légèrement (Figure 27, zone 1). La zone intermédiaire correspond à une nuit, où une diminution de la température a été programmée pour ne pas réduire le diamètre du cristal. Une expansion aussi importante n'était pas nécessaire, et après avoir opéré un rétrécissement, la zone 2 a été



générée à température constante. Ce cristal ne présente pratiquement pas de centres diffusants, c'est dans son ensemble un cristal de haute qualité pour des applications laser. En fin de tirage, la température a été relevée pour décrocher naturellement le cristal, d'où la réduction rapide du diamètre.

*Bilan de croissances (réussies...)*

Tableau 3: Principaux cristaux d'YLF réalisés

dopage	masse de la charge	qualité	vitesse de tirage (mm/h)	figure	remarques
0	50	bonne	3	21	
0	50	optimale	3	22	
0,2% Pr	50	bonne	2		
0,5% Pr	50	bonne	2		
1,0% Pr	50	mauvaise	2		
0	150	optimale	<1		
0	250	optimale/bonne	<1	26	4 exemplaires
0,5% Pr	200	mauvaise	<1		
0,7% Sm	100	optimale	<1	27	
1,6% Sm	150	bonne	<1	23	

Plusieurs tentatives pour former un cristal contenant 1% de praséodyme ont été effectuées, sans jamais atteindre une qualité suffisante. Des essais de synthèse des matrices KLaF<sub>4</sub> et KLuF<sub>4</sub> ont été effectués, et là aussi la qualité des cristaux n'était pas satisfaisante.

### I.3.5. Synthèse du KYF<sub>4</sub>

#### I.3.5.a. Propriétés

Le KYF<sub>4</sub> dopé praséodyme a été réalisé dans le but d'obtenir une émission laser à 606nm. Nous nous sommes intéressés à la fabrication de ce matériau car au cours d'une étude préliminaire réalisée au laboratoire, l'émission large bande du KYF<sub>4</sub> dopé praséodyme a été mise en évidence à cette longueur d'onde [Khi08]. Ce matériau présente donc un intérêt pour des expériences de traitement quantique de l'information, où des lasers ultrastables centrés à 605.977nm sont requis [Pab11]. Pourtant, c'est un matériau peu utilisé en raison de sa difficulté de synthèse et de ses propriétés thermo mécaniques, moins intéressantes que celles du LiYF<sub>4</sub> (Tableau 4).

Tableau 4: Propriétés du KYF<sub>4</sub>

matrice	KYF <sub>4</sub>
structure	trigonal
groupe d'espace (Schönflies)	P3 <sub>1</sub> 12 (C <sub>3</sub> <sup>2</sup> )
paramètres de maille (Å)	a=14,06 : c=10,103
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	V=v3.a <sup>2</sup> .c/2
	V=1729,62
nb de sites de substitution	18
symétrie du site de substitution	---
Pt de fusion (°C)	800
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,49
module d'Young (GPa)	---
Dureté (Mohs)	3
indices de réfraction	1,42
conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	---
dn/dT (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	---
coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	---

Ce matériau de basse énergie de phonon n'est pas un isomorphe du LiYF<sub>4</sub>. Trois types de sites cristallographiques ont été identifiés pour l'yttrium [Lef92], avec des champs cristallins légèrement différents, si bien que ce matériau est parfois décrit comme étant désordonné [Ton08], ce qui présente un intérêt spectroscopique. Cette structure est manifestement contrainte, en lien avec sa difficulté de synthèse et sa sensibilité aux chocs thermiques. Si on le compare au LiYF<sub>4</sub>, le KYF<sub>4</sub> est un matériau fragile, et ne présente pas de manière générale les mêmes commodités de mise en forme et de manipulation.

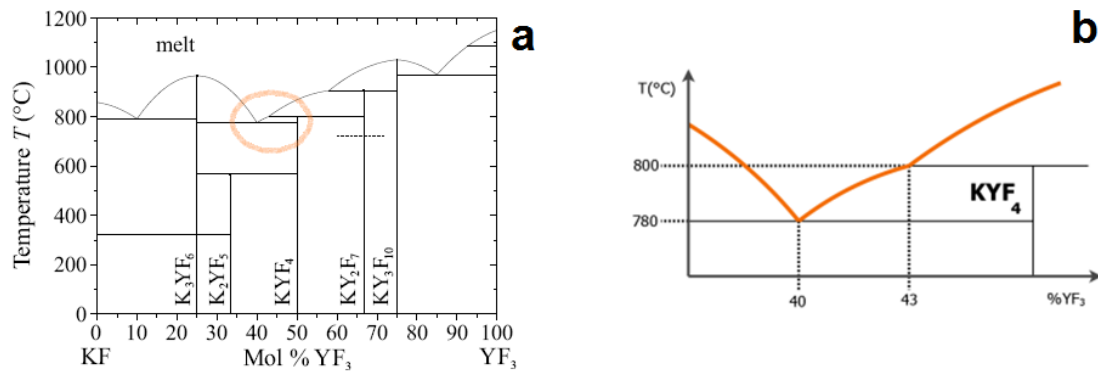


Figure 28: Diagramme de phase du mélange KF-YF<sub>3</sub> et domaine de formation du KYF<sub>4</sub>

Par rapport au diagramme de phase du mélange LiF-YF<sub>3</sub>, le mélange KF-YF<sub>3</sub> permet d'obtenir un plus grand nombre de matériaux stables dont deux sont à fusion congruente, le K<sub>3</sub>YF<sub>6</sub> et le KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (Figure 28, a). Des cristaux de KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ont été réalisés au laboratoire ces dernières années, et c'était l'une des matrices hôtes candidates pour l'émission RGB du praséodyme. Le K<sub>3</sub>YF<sub>6</sub> dopé néodyme est un matériau qui a des propriétés de luminescence dans l'ultraviolet [Gus08], mais le KY<sub>2</sub>F<sub>7</sub> ne peut pas être utilisé car il présente une transition de phase destructive autour de 700°C. Ce diagramme de phase est également discuté en détail dans le livre de Sobolev [Sob]. Il est remarquable de constater sur ce diagramme de phase (Figure 28, b) que l'on ne peut fabriquer du KYF<sub>4</sub> qu'à partir d'un bain contenant entre 40% et 43% d'YF<sub>3</sub> [Cha93]. Le domaine de composition molaire pour pouvoir former du KYF<sub>4</sub> est très réduit. La masse de mélange perdue à chaque tirage est importante, puisque partant d'une charge de 60g contenant 43% de YF<sub>3</sub>, on ne peut tirer que 21g de KYF<sub>4</sub> avant que le bain ne contienne plus que 40% de YF<sub>3</sub>.

### I.3.5.b. Cristaux réalisés

Le protocole utilisé pour la croissance du KYF<sub>4</sub> est proche de celui utilisé pour le LiYF<sub>4</sub>, de la fluoration de l'oxyde d'yttrium à la technique de tirage. Le KF est plus volatil que le LiF, en raison d'une pression de vapeur saturante manifestement plus élevée (littérature manquante aux températures de travail) et cette atmosphère créée par le fluorure de potassium est beaucoup plus corrosive pour le four de tirage que celle due au fluorure de lithium. Par exemple, cette corrosion attaque rapidement les thermocouples alors qu'aucune corrosion n'est manifeste avec le LiF.

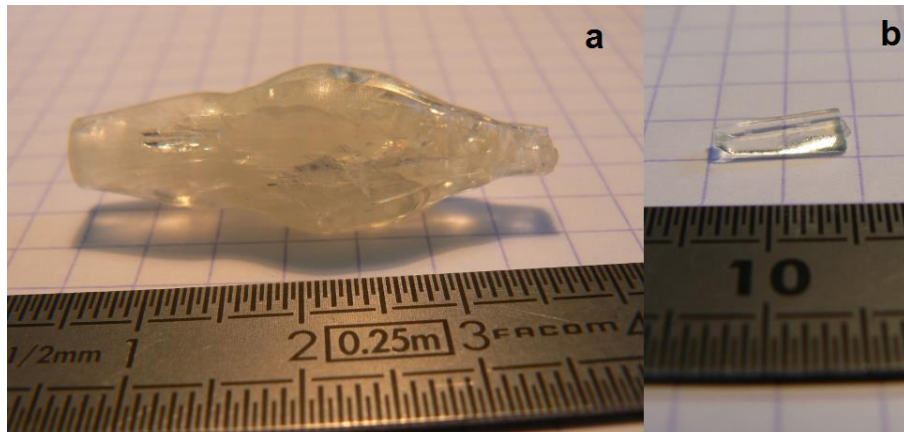


Figure 29: cristal de  $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  dopé à 0.5%

Le cristal présenté en Figure 29 est un cristal de  $\text{KYF}_4$  dopé praséodyme (0,5%at). Il présente de nombreuses fissures, mais un échantillon monocristallin de quelques millimètres de long a pu être isolé pour les caractérisations spectroscopiques (Figure 29, b). Aucun morceau n'était de dimensions suffisantes pour pouvoir fournir un cristal laser, si bien qu'au cours des expériences suivantes, le taux de dopage a été réduit pour améliorer la qualité du cristal, puisque la substitution de l'yttrium par le praséodyme est problématique en raison de la différence des rayons ioniques.

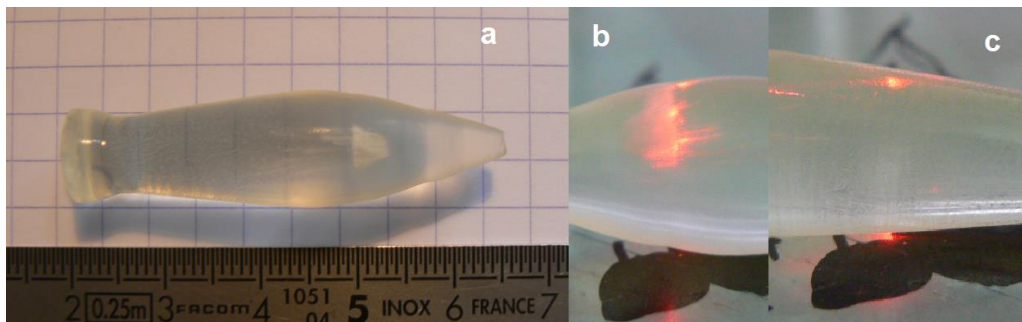


Figure 30: carotte de  $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  dopé à 0.20%

La Figure 30 montre une carotte de  $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  dopé à 0,2%at de bonne qualité. Un faisceau laser le traverse sans diffuser, hormis en surface, ce qui est caractéristique du  $\text{KYF}_4$ . Au cours du tirage, ce cristal présente un aspect trompeur, car il possède une surface rugueuse, ce qui donne l'impression qu'il diffuse lorsqu'on passe un faisceau laser au travers. Cette diffusion n'est en fait qu'en surface, comme le montre la photo de droite de la Figure 30. Cette carotte présente un défaut localisé, blanc en apparence (Figure 30, a et b). L'apparition et la propagation du défaut sont visibles, en haut de la carotte. Ce défaut a subitement disparu lorsque le diamètre s'est réduit, et la qualité du reste de la carotte ne semble pas avoir été affectée par ce défaut (Figure 30, c).

Une fois le tirage achevé, la phase de refroidissement doit être très lente avec ce matériau sensible, et les rampes n'excèdent pas  $0,2^\circ/\text{min}$ . Ce temps peut être réduit, mais il est

préférable de prendre toutes les précautions. Lors de la mise en forme, des fissures peuvent même arriver lors de la découpe à la scie à fil si la pression du fil est trop importante.

Plusieurs concentrations de praséodyme ont été utilisées, mais comme dans l'YLF, l'insertion de praséodyme pose des problèmes de qualité cristalline au-delà de 0,5%at. Une deuxième carotte de KYF<sub>4</sub> de haute qualité, dopée à 0,5% en praséodyme a été réalisée, tandis que d'autres tentatives avec des taux de dopage plus élevés (1%at.) n'ont pas permis d'obtenir de cristal de qualité suffisante.

Les cristaux réalisés ont permis d'étudier les propriétés d'émission de ce cristal à 606nm et son fonctionnement laser dans le cadre d'applications de traitement quantique de l'information [Sta12] [Xu13].

## I.4. Epitaxie en phase liquide de $\text{LiYF}_4$

### I.4.1. Etat de l'art des techniques de fabrication des cristaux pour l'optique intégrée

Cette première partie dresse l'état de l'art des techniques de fabrication des guides d'ondes cristallins, dont les références sont reportées dans les tableaux 5 et 6.

Les techniques ayant permis la réalisation de guides d'ondes cristallins peuvent être divisées en deux catégories : les techniques de dépôt et les techniques de structuration. Parmi les méthodes de dépôt, **l'ablation laser (PLD)** est basée sur la vaporisation d'une cible contenant les éléments à déposer par un faisceau laser focalisé. La plume de plasma ainsi formée est dirigée vers le substrat pour réaliser l'épitaxie. Cette méthode a conduit, par exemple, à la réalisation de couches de  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$  de  $0,69\mu\text{m}$  d'épaisseur [Lec02]. Sur un substrat de YAG, le dépôt d'une couche de  $\text{Nd} : \text{GGG}$  par cette technique a permis la réalisation de laser en guide à bas seuil [Gri04]. La réalisation couche de  $\text{Ti} : \text{Sa}$  sur substrat de YAG par PLD a également été étudiée [Vai98]. Si l'ablation laser permet d'obtenir des couches de grande qualité cristalline, cette technique est néanmoins caractérisée par une forte directivité du dépôt et donc des échantillons de petites dimensions (1 à  $2\text{ cm}^2$ ) et en général de faible épaisseur ( $<1\mu\text{m}$ ).

Une autre technique de fabrication est basée sur la vaporisation de la cible : **l'épitaxie par jet moléculaire (MBE)**, technique très répandue dans le domaine des semi-conducteurs. Cette fois, les matériaux à déposer sont contenus dans des creusets dont la température va déterminer le flux de molécules éjectées. A titre d'exemple, des couches de  $\text{Er}^{3+} : \text{CaF}_2$  [Bau96] ont pu être fabriquées par MBE, et des lasers en guide d'onde à faible seuil ont été démontrés sur des couches cristallines de  $\text{Nd}^{3+} : \text{LaF}_3$  [Bhu01]. Cette méthode est limitée par la faible vitesse de croissance (de l'ordre du micron par heure) à cause de la faible densité des éléments en phase gazeuse.

Appartenant à la catégorie des techniques de structuration, une méthode comme **l'échange protonique** permet de créer des guides dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres. Avec du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ), des lasers en guides à faibles seuils ont pu être obtenus [He92][Bec92]. De plus, par cette méthode, une couche de gaine de même composition que le substrat peut être formée par Reverse Proton Exchange, ce qui permet d'obtenir des guides d'onde enterrés [Can08]. **L'échange ionique** est une autre technique répandue, mais plutôt utilisée pour des matériaux amorphes, ce qui a permis par exemple dans le cadre de l'ANR Fluolase la réalisation de guides canaux de  $\text{Pr}^{3+} : \text{ZBLA}$  (verre

fluoré), par la diffusion d'ions de chlore en lieu et place des ions fluor pour générer le contraste d'indice [Oti11]. Enfin, **l'implantation ionique** est une technique où les ions dopants en phase gazeuse sont accélérés et projetés vers le substrat, pénétrant plus ou moins dans la cible selon l'accélération des ions. Cette méthode a permis d'inscrire des guides d'onde dans du  $\text{LiNbO}_3$  ou du YAG par exemple [Tow90]. Pour plus de détails concernant ces techniques de fabrication et de structuration de guide d'onde d'oxydes, on se reportera aux références suivantes [Gri08] [Mac07].

Obtenir un guide d'onde cristallin peut également se faire en structurant un matériau par un endommagement ciblé à l'aide d'un laser femtoseconde [Dav96]. Cette irradiation provoque une modification locale de l'indice optique, et définit la zone de guidage ou le réseau d'indices. Outre les guides d'onde cristallins, cette technique est aujourd'hui employée pour produire des composants d'optique intégrée passifs comme des interféromètres, des séparatrices, ou des réseaux de Bragg [Mar08]. Pour la réalisation de guides d'onde laser émettant dans le visible, des guides d'onde ont été récemment inscrits par cette technique dans des cristaux massifs de  $\text{Pr} : \text{SrAl}_2\text{O}_9$  [Cal11] et de  $\text{Pr} : \text{YLF}$  [Mul12]. Ces résultats doivent être remarqués puisqu'ils poursuivent le même objectif que celui présenté dans ce travail de thèse, avec une méthode de fabrication sensiblement différente. Aujourd'hui, les pertes de propagation par cette méthode de fabrication restent élevées ( $>2,3\text{dB/cm}$ ), mais permet dans le  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$  d'obtenir une puissance de sortie de 25mW à 604nm et 12mW à 720nm à partir d'un pompage par diode InGaN à 444nm.



Tableau 5 : Récapitulatif non exhaustif de réalisations de couches minces cristallines (1/2)

couche	substrat	technique	$\Delta n$	pertes (dB/cm)	laser			IDX
					$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	seuil (mW)	$\eta$ (%)	
Eu3Ga5O12	Gd3Sc2Al3O12	LPE	5x10-2	< 3 (1,53 $\mu\text{m}$ )	-	-	-	[Tie72]
Y3Sc2AlGa2O12	Gd3Sc2Al3O12	LPE	2x10-2	0,12 (0,632 $\mu\text{m}$ )	-	-	-	[Shi73]
ErHoTmYb : YAG	YAG	LPE	-	-	2,1	-	-	[Vdz73]
Nd : YAG	YAG	LPE	1,4x10-3	0,48 (1,06 $\mu\text{m}$ )	1,06	90	-	[Gra76]
Nd : YAG	YAG	LPE	1x10-2	< 3 (1,06 $\mu\text{m}$ )	1,06	14	-	[Gra76]
Nd : GGG	GGG	LPE	0,3x10-3	-	1,06	-	-	[Oku82]
Nd : YP5O14	(Gd,Y)P5O14	LPE	-	-	1,053	3	-	[Kru77]
KNdP4O12	KLaP4O12	LPE	2x10-2	-	1,05	47	-	[Miy78]
NdAl3B4O12	(Gd,La)Al3B4O12	LPE	-	-	1,06	-	-	[Lut79]
Nd : LiBiP4O12	LiNdP4O12	LPE	0,8x10-3	-	1,05	3,4	-	[Nak79]
Ce : YAG	YAG	LPE	-	-	-	-	-	[Rob78]
Nd : YAG	YAG	LPE	0,6x10-3	0,08	1,06	14	40	[Cha91]
Nd : MgO : LiNbO3	Nd : MgO : LiNbO3	PE	-	0,6	1,064	2	13	[Lal90]
Nd : (Y,Lu,Ga)AG	YAG	LPE	1,2x10-3	0,05	0,946	4	-	[Han93]
Nd : LiNbO3	LiNbO3	PE	-	50%	1,085	6	1,6	[He92]
Er:Ti:LiNbO3	Er:Ti:LiNbO3	in-diffusion	-	-	1,576	-	3	[Bec92]
Er,Yb : (Y,Lu,Ga)AG	YAG	LPE	0,5x10-3	0,1	1,64	70	2	[She94]
Yb : (Y,Lu,Ga)AG	YAG	LPE	1,4x10-2	-	1,03	43	77	[Pel95]
Tm : (Y,Ga)AG	YAG	LPE	1,2x10-2	-	2,012	40	68	[Ram97]

Un autre moyen de réaliser des guides d'onde cristallins est de réaliser un **collage optique** (*bonding*). Cette technique permet un assemblage de matériaux différents sur de larges gammes d'épaisseur, avec un niveau de pertes aux interfaces suffisamment bas pour permettre un effet laser efficace, comme l'illustre l'assemblage d'un cristal de Nd : GGG et d'un cristal de YAG collés par Thermal Bonding [Bro97]. Cette technologie est aujourd'hui passée au stade commercial, et constitue l'activité principale d'entreprises comme ONYX Optics Inc. Cette technique permet de réaliser des structures à **double clad**, ce qui consiste à enfermer la couche active dans une première gaine cristalline, puis dans une deuxième gaine d'indice plus faible. Un grand nombre de modes de pompe sont ainsi guidés dans la première gaine, en raison du fort contraste d'indice entre la première et la deuxième gaine, tandis que la couche ne supporte qu'un nombre limité de modes laser dû au faible contraste d'indice entre la couche active et la première gaine [Ng12]. Cette géométrie est compatible avec un pompage par diode, où la qualité de faisceau est moindre et où les pertes à l'injection dans un guide d'une dizaine de microns seraient élevées.

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir un l'effet laser dans un guide d'onde de cristaux de fluorures pompés optiquement. L'obtention de l'effet laser va fortement dépendre de la densité de puissance injectée, et implique donc la réalisation de guide d'onde dont la géométrie et l'ouverture numérique sont adaptées aux faisceaux de pompage disponibles. Typiquement, on souhaite réaliser des guides d'onde de l'ordre de la dizaine de microns

d'épaisseur sur plusieurs millimètres de long avec des variations d'indice de quelques  $10^{-3}$ . L'épitaxie en phase liquide (LPE), qui est une méthode qui permet la croissance de couches de quelques microns à plusieurs dizaines de microns d'épaisseur, s'avère adaptée pour ce genre de configuration.

Comme la méthode de Czochralski, l'épitaxie en phase liquide est une technique héritée de la microélectronique. Dans les années 60, la LPE était la technique utilisée pour le développement et la fabrication de couches minces de semi-conducteurs comme le GaAs et l'InP, et a permis la réalisation de diodes laser à base de GaAlAs au début des années 70 [Blu71]. Aujourd'hui, cette méthode est remplacée dans le milieu industriel par des procédés comme la MBE ou la MOCVD.

L'un des atouts de la LPE est d'obtenir des vitesses de croissance rapides, dans l'ordre de grandeur du  $\mu\text{m}/\text{min}$ , et de permettre également de créer des structures pouvant atteindre  $200\mu\text{m}$  d'épaisseur, et ce pour une large gamme de composés. Comparé à un équipement de MBE, la complexité et le coût de l'équipement nécessaire à une expérience de LPE est moindre, principalement du fait des équipements nécessaires à la mise sous ultraviolet du dispositif. En termes de qualité d'interface et de stœchiométrie, la LPE permet d'obtenir des couches de grande qualité sur de grandes dimensions, compatibles avec des dispositifs de photonique intégrant une source laser.

Au début des années 70, la LPE a été utilisée pour la réalisation de couches actives de matériaux diélectriques, principalement du YAG dopé [Vdz73][Gra76], avant que les matrices de GGG et d'YSO ne soient étudiées [Shi96][Ram96]. D'autres cristaux comme le  $\text{Yp}_5\text{O}_{14}$  ont été aussi réalisés sous forme de couches minces [Kru77][Miy78][Lut79][Nak79], ainsi que les variantes du YAG comme le LuAG, avec différents terres rares dopantes [She94][Pel95]. L'épitaxie en phase liquide de fluorures a été étudiée dans les années 90 avec quelques travaux du CEA-LETI (Grenoble) et de l'université de Berne, où des couches de  $\text{LiYF}_4$  dopées néodyme et erbium ont été réalisées [Rog97][Hul98]. Au laboratoire, les premières réalisations de couches de  $\text{CaF}_2$  dopé thulium datent du milieu des années 2000 [Ren06]. Plus récemment, cette technique a permis d'obtenir des fonctionnements laser efficaces dans le proche et moyen infrarouge, avec la réalisation de couches minces de cristaux d'oxydes comme l'Yb :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  [Thi07], le Tm :  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  [Bol10].

Tableau 6 : Récapitulatif non exhaustif de réalisations de couches minces cristallines (2/2)

couche	substrat	technique	$\Delta n$	pertes (dB/cm)	laser			ref
					$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	seuil (mW)	$\eta$ (%)	
Nd : (Y,Lu,Ga)AG	YAG	LPE	6x10 <sup>-3</sup>	1,7	1,06	93	4,2	[Shi95]
(Nd,Yb) : YAG	YAG	LPE	4x10 <sup>-3</sup>	-	1,03	235	13	[Sug95]
Yb : GGG	GGG	LPE	5x10 <sup>-3</sup>	-	1,025	80	13,4	[Shi96]
Tm : YSO	YSO	LPE	-	-	1,885	62	14	[Ram96]
Nd : YLF	YLF	LPE	2x10 <sup>-3</sup>	-	1,047	8	0,35	[Rog97]
(Er,Nd) : YLF	(Er,Nd) : YLF	LPE		< 0,3	-	-	-	[Rog97-2]
(Nd,Gd) : YLF	YLF	LPE	3x10 <sup>-4</sup>	0,3	1,047	8	0,35	[Hul98]
BBO	various	MOCVD	-	-	NL apps	-	-	[Stu97]
Nd : GGG	YAG	PLD	-	1	1,06 ; 0,937	3,7	20	[Vai98]
Er : KTP	KTP	PLD	-	-	-	-	-	[Wan98]
Nd : GGG	YAG	Therm. Bonding	NA=0,74	0,4	1,06	20	15	[Bro97]
Ti : Sa	YAG	PLD	-	0,5	0,8	1600	26	[Vai98]
Yb : YAG	YAG	diff. Bonding	3x10 <sup>-3</sup>	-	1,03	1300	43	[Gri99]
(Nd,Gd) : YLF	YLF	LPE	3x10 <sup>-4</sup>	-	1,05	120	30	[Dou98]
Nd : LaF3	CaF2	MBE	-	1,2	1,064	103	11	[Bhu01]
Er : Y2O3	Y2O3	PLD	-	1	-	-	-	[Lec02]
Tm : KREW	KREW	LPE	5x10 <sup>-3</sup>	-	1,96	280	13	[Sil07]
Tm : KREW	KREW	LPE + etching	5x10 <sup>-3</sup>	0,2	1,84	45	13	[Bol10]
Tm : CaF2	CaF2	LPE	-	-	-	-	-	[Ren06]
Nd : Ta2O5	Ta2O5	RF sputtering	-	2	1,06	125	1	[Una05]
Yb : LiNbO3	LiNbO3	ion-diffusion	-	-	1,061	40	3x10 <sup>-3</sup>	[Fuj05]
Er:Ti:LiNbO3	LiNbO3	Therm. Diff.	-	-	1,531	-	12	[Wes00]
Tm : LiNbO3	LiNbO3	ion-diffusion	0,18%	0,3	1,762	40	1	[Can05]
Tm : YAG	YAG	direct bonding	-	-	2,002	-	43	[Mac01]
Yb : YSO	YSO	LPE	1,5x10 <sup>-2</sup>	0,3	1,08	2800	14	[Thi07]
Nd : YAG	Nd : YAG	FLW	-	0,05 cm <sup>-1</sup>	1,064	30	10	[Okh05]
Nd : GGG	YAG	PLD	0,15	0,1	1,06	18	17,5	[Gri04]
Yb : YAG	Yb: YAG	FLW	1x10 <sup>-3</sup>	-	0,94	180	68	[Cal11-2]
Nd : LiNbO3	LiNbO3	RPE	-	0,5	1,084	3	2,8	[Can08]
Pr : SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Pr: SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	FLW	-	0,16	0,643	190	8	[Cal11]
Pr : ZBLA	ZBLA	IE	8x10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	[Oli11]
Nd : YVO4	Nd : YVO4	FLW	1,5x10 <sup>-3</sup>	1	1,064	34	65	[Tan11]
Tm : YLF	YLF	LPE	1,1x10 <sup>-3</sup>	0,11	1,877	220	76	[Bol12]
Pr : YLF	YLF	LPE	1,3x10 <sup>-3</sup>	0,64	0,639	527	5	[Sta13]
CaF2 :Er	CaF2	MBE	5%	-	-	-	-	[Bau96]
Pr :YLF	YLF	FLW	-	<2.3	0,604	350	5.8	[Mul12]

## **I.4.2. Principe de la méthode de croissance**

L'épitaxie en phase liquide est une technique de croissance en solution d'une couche monocristalline sur un substrat monocristallin orienté. Les méthodes d'épitaxie, par définition, prolongent dans la couche la structure cristalline du substrat, ce qui permet la réalisation d'ensembles monocristallins. Un cas d'homoépitaxie consiste à faire croître un cristal identique au substrat, avec pour résultat une couche dont les propriétés thermo-mécaniques sont proches de celles du monocristal. Malgré la substitution de l'yttrium à hauteur de quelques pourcents, on reste ici dans un cas d'homoépitaxie.

Le matériau à élaborer est dissous dans un solvant, ce qui a pour but d'abaisser la vitesse et la température de croissance. Ce mélange est porté dans un état de sursaturation, ce qui correspond à un état d'équilibre dynamique entre la formation de cristallites par nucléation spontanée et leur dissolution immédiate. Aucune phase solide ne peut perdurer, mais l'introduction d'un germe, le substrat, permet de créer un point froid qui sera le support de la nucléation puis de la croissance par épitaxie. Les avantages de cette méthode sont la vitesse de croissance élevée, la stœchiométrie de la couche, ou encore le coût de fabrication et de fonctionnement du four de tirage correspondant. Les couches sont d'une bonne qualité cristalline, puisque le principe est très proche d'une méthode de croissance classique. Cependant, pour des raisons de disponibilité du solvant adapté, tous les matériaux diélectriques massifs ne sont pas forcément réalisables sous la forme de couches minces par ce procédé.

## **I.4.3. Mise en œuvre expérimentale**

### **I.4.3.a. Four de tirage**

Le four utilisé au laboratoire pour réaliser les expériences d'épitaxie en phase liquide est un four tubulaire vertical, inspiré d'un bâti de tirage utilisé au LETI à la fin des années 90 [Dou]. D'autres solutions de mise en œuvre existent, comme le « sliding boat » [Rog99]. Cette section est consacrée à la description du four d'épitaxie et du procédé de tirage utilisés dans le cadre de cette thèse.

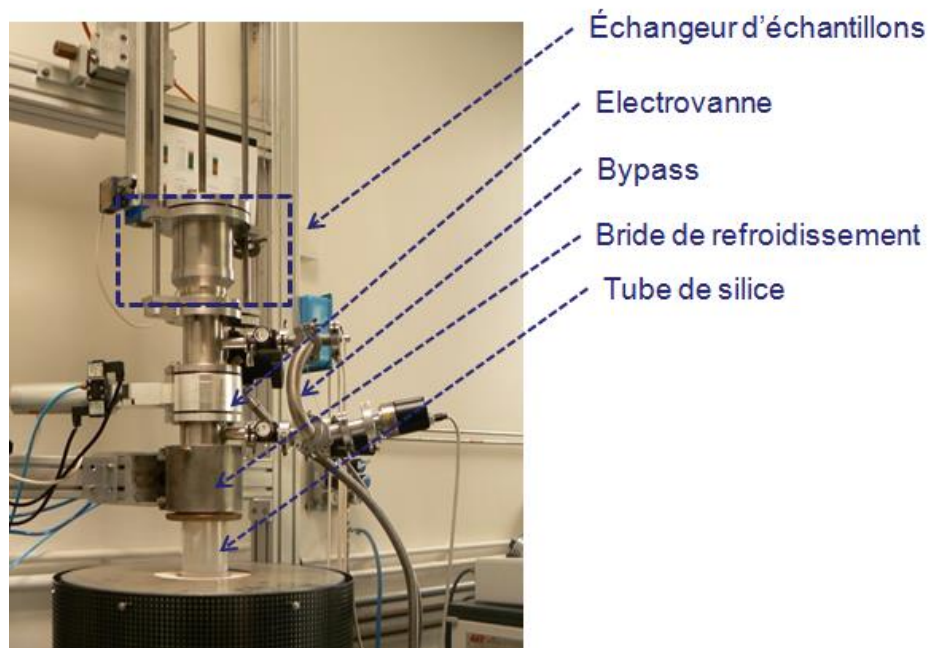


Figure 31: photo du four utilisé

Le four d'épitaxie utilisé au cours de cette thèse est donc un four tubulaire vertical à chambres séparées (Figure 31). Le schéma de principe de ce four est donné en Figure 32. La partie basse, qui contient le mélange en fusion, est isolée de la partie haute par une électrovanne. Le creuset utilisé est en carbone vitreux, monté dans des supports en graphite, le tout est monté dans un tube amovible en silice (Figure 33). Aux températures de travail (900°C), la silice ( $\text{SiO}_2$ ) n'occasionne pas de pollution de l'atmosphère contrôlée.

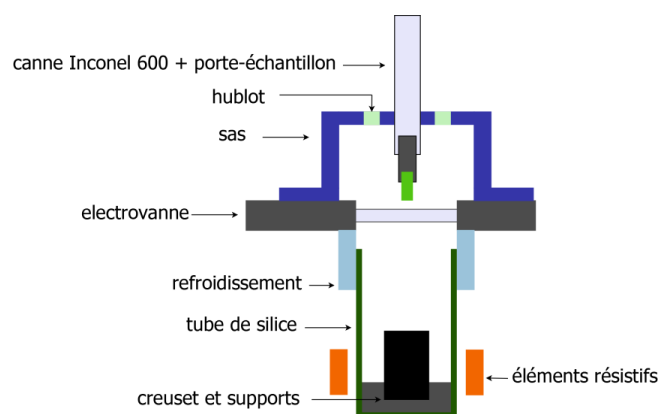


Figure 32: schéma de principe du four d'épitaxie

La partie haute est constituée d'un sas, équipé d'un passage à vide permettant la translation et la rotation de la canne de tirage. Ce sas translate le long de tiges latérales et se bloque en position haute, ce qui permet d'intervenir sur l'embout de la canne pour monter l'agitateur ou le porte-échantillon (Figure 33). A l'origine, la partie haute était un soufflet. Cet élément

permettait de découpler la translation et la rotation au niveau du passage à vide, et d'insérer des éléments de guidage le long de la canne de tirage. La flèche en bout de canne de tirage était alors minimisée, ce qui permettait d'atteindre des vitesses de rotation de plusieurs centaines de tours par minute. Cette pièce était néanmoins fragile et difficile à nettoyer. L'utilisation était de plus délicate en raison de la force de rappel du vide lors de la phase de dégazage, et des éléments supplémentaires de blocage étaient nécessaires pour maintenir le soufflet en position étirée. Pour toutes ces raisons, le soufflet a été remplacé par un sas, qui, de par sa conception, ne peut pas permettre d'atteindre les mêmes vitesses de rotation, mais offre un meilleur maintien de l'atmosphère contrôlée, ainsi que deux hublots pour l'éclairage et l'observation du bain.

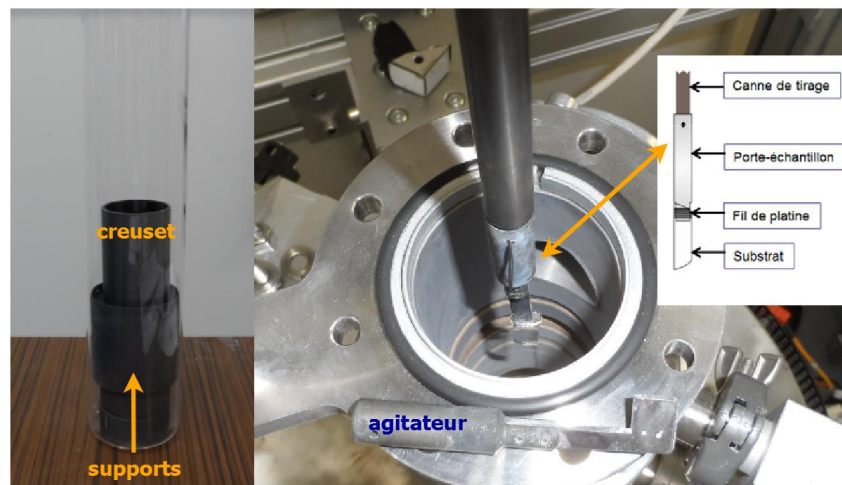


Figure 33: éléments du four d'épitaxie

Pour la mise sous vide du dispositif, le groupe de pompage est monté de sorte que l'on puisse pomper séparément le sas ou le tube, ou les deux à la fois. Obtenir un vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar) dans un tel ensemble contenant beaucoup d'éléments (brides, raccords) nécessite une attention particulière lors de l'assemblage et du nettoyage.

Les éléments de chauffage sont des résistors répartis sur une zone de 17cm, assurant un chauffage homogène dans une zone de 10cm. La cartographie thermique de ce four à vide à  $800^{\circ}\text{C}$ , réalisée en montant à la place du substrat l'extrémité d'un thermocouple, a permis d'optimiser la position du creuset. Une autre cartographie a été réalisée au cours de cette thèse, celle en conditions de tirage, présentée en Figure 34. Un bain a été porté à  $760^{\circ}\text{C}$ , et l'échantillon a été remplacé par l'extrémité d'un thermocouple. Ce profil de température est utile à la détermination des rampes de thermalisation des échantillons, ce qui permet de repérer les positions de canne pour lesquelles la vitesse doit être réduite pour éviter tout choc thermique. La température du bain est contrôlée avec une précision de  $0.1^{\circ}$ , sans observer d'écart à la consigne.

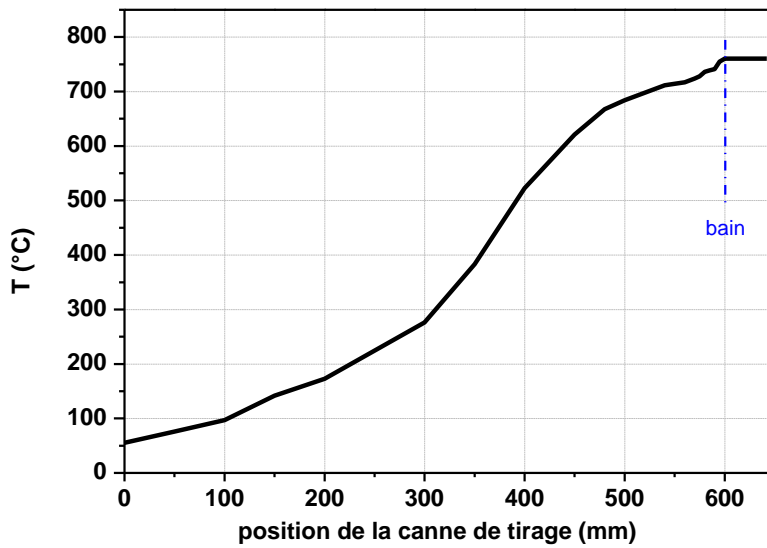


Figure 34: profil de température du four d'épitaxie

#### I.4.3.b. Préparation des charges

Lors de la fusion, un mélange de poudres porté à l'état liquide occupe un volume beaucoup plus petit qu'initialement, puisque la poudre ne doit pas être compactée comme lors de la préparation de charges d'oxydes, afin de ne pas piéger d'oxygène. Afin d'obtenir une hauteur de bain suffisante, le fluorure de lithium a été utilisé de préférence sous forme de fragments de cristaux. La préparation du bain d'épitaxie suit le même protocole que celui décrit dans le premier chapitre. La charge initiale de 180g est contenue dans des creusets de 80mm de hauteur et 55mm de rayon, ce qui nous permet d'avoir une hauteur de bain d'environ 22mm. La procédure de dégazage en température est la même que pour les cristaux massifs (I.3.3.b), le vide atteint à chaud est de l'ordre de  $10^{-5}$ mbar.

#### I.4.3.c. Préparation des substrats

Les propriétés spectroscopiques des cristaux de  $\text{LiYF}_4$  épitaxiés sont différentes suivant la polarisation du champ électrique incident. L'intérêt l'orientation des substrats (Figure 35) est de pouvoir exploiter les propriétés spectroscopiques des polarisations  $\pi$  (E//c) et  $\sigma$  (E orthogonal à c) de ces couches actives (Chapitre 3).



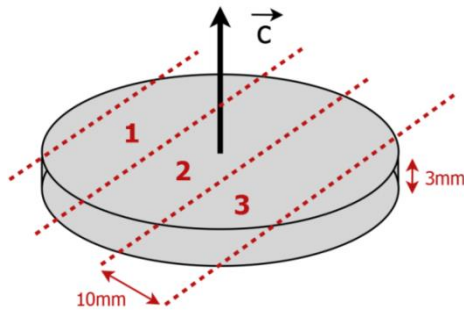


Figure 35: Découpe des substrats de YLF

A partir des disques d'YLF pur mis en forme (I.3.4.c), des substrats sont découpés pour former de plaquettes (Figure 35). Les substrats sont ensuite préparés selon un protocole fixe. Le substrat subit, dans un bac à ultrasons, trois cycles de dix minutes dans respectivement de l'eau distillée, de l'éthanol et de l'acétone. Le substrat est ensuite monté sur le porte-échantillon à l'aide d'un fil de platine (Figure 33).

#### I.4.3.d. Phase d'épitaxie

Après la fusion complète du bain à 780°C environ, la température est portée à une vingtaine de degrés au-dessus de ce point de fusion, puis on procède à une agitation mécanique, qui, combinée aux courants de convection, va rendre le bain homogène. Le bain est alors lentement refroidi (0,2°/min).

Une fois que le porte-échantillon est monté dans le sas, l'atmosphère contrôlée est d'abord rétablie, puis l'ouverture du bypass égalise la pression dans les 2 chambres. L'échantillon descend à la vitesse moyenne de 2cm/min, et se thermalise ainsi progressivement. A quelques millimètres de la surface du bain, un palier de plusieurs minutes permet de stabiliser la température du substrat, qui est ensuite plongé dans le bain à la vitesse de 4cm/min.

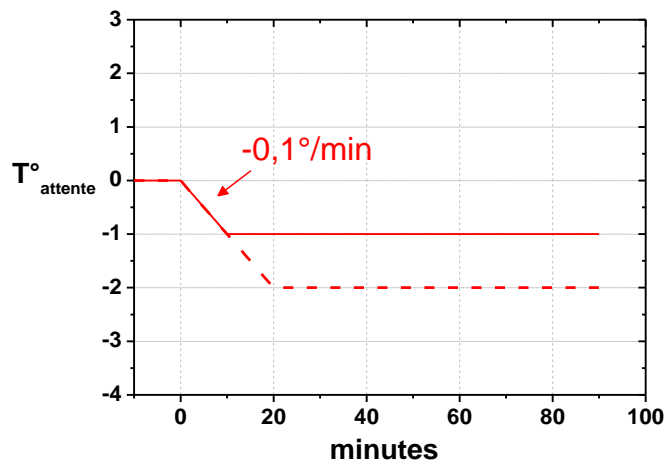


Figure 36: exemples de profils de températures utilisés lors des dépôts

Dans le bain, le substrat est mis en rotation, et une rampe de température est appliquée (Figure 36). La différence entre la température d'avant trempe (la température du bain pendant que le substrat approche) et la température de tirage est comprise entre  $0,5^\circ$  et  $2^\circ$ . Hors des phases de dépôt, porter le bain à une température légèrement supérieure à celle de tirage permet d'en diminuer le degré de sursaturation.

Le temps passé ensuite à la température de trempe (la plus basse) est variable, mais la rampe utilisée sera toujours la même ( $-0,1^\circ/\text{min}$ ). La recherche de la température de saturation ( $T^\circ_{\text{sat}}$ ) du bain correspond à la température à laquelle on peut observer simultanément une attaque et quelques zones de dépôt sur le substrat, en raison des légères inhomogénéités de température dans le bain. Lors de cette phase (Figure 41), un temps de trempe de 25 minutes est utilisé. Lorsque de bonnes conditions de croissance sont atteintes, le temps total de plongée peut aller jusqu'à 1h30.

L'échantillon est alors extrait du bain de la même manière qu'il y est entré, et la rampe de refroidissement commence. La remontée de la canne est séquencée, s'adaptant au profil de température mesuré (Figure 34). Le temps de refroidissement de l'échantillon est de 30min. Une fois la remontée de la canne de tirage terminée, le sas est isolé et une atmosphère d'argon frais est installée avant de récupérer l'échantillon. Dans les cas où l'apparence de l'échantillon semble satisfaisante (Figure 37, droite), celui-ci passe à l'étape de mise en forme.

Les substrats présentés sur la Figure 37 montrent plusieurs résultats de tirage, dans les 3 cas de figure qui peuvent se présenter. A gauche, un bain trop froid, ce qui provoque une croissance rapide en îlots, forme une couche inhomogène, et un bain trop chaud qui dissout le substrat et n'entraîne aucun dépôt.

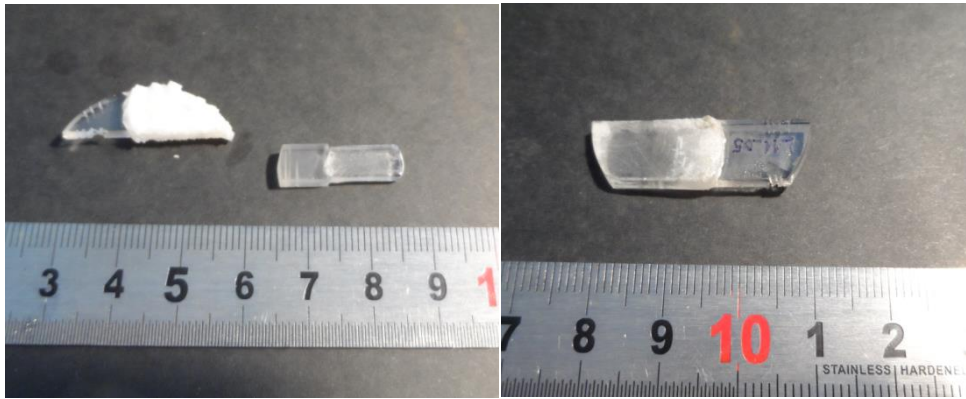


Figure 37: dépôt trop rapide, attaque du substrat et couche exploitable

Pour des raisons techniques, la légère précession de la canne de tirage n'a pas pu être éliminée. La rotation est donc limitée à quelques tours par minute. On remarque qu'un amas se forme au niveau du ménisque. Celui-ci est dû aux vibrations, formant des vaguelettes qui se figent avec le fort gradient de température à cet endroit. Cet amas peut dégrader la couche lors du refroidissement et fracturer le substrat dans la masse. Il est important que le dispositif ne vibre pas ou très peu afin d'éviter ces problèmes.

#### I.4.3.e. Mise en forme des couches

L'enjeu d'une croissance par épitaxie est principalement la qualité de l'interface substrat/couche, ce qui fixe la limite basse du niveau de pertes de propagation que l'on peut atteindre après la phase de mise en forme.

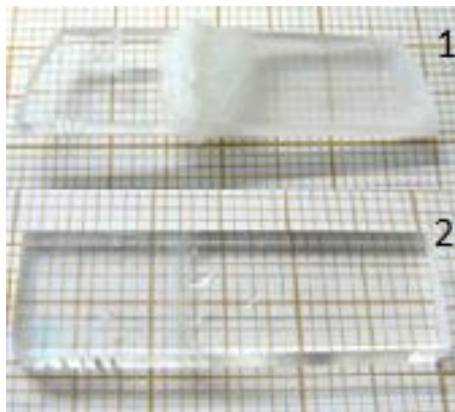


Figure 38: avant/après mise en forme de la couche

A la sortie du four (Figure 38, 1), la couche présente donc un amas typique de matière mal cristallisée au niveau du ménisque. La couche est ensuite mise en forme au moyen des étapes de polissage successives décrites en I.3.4.c, ce travail est à effectuer sur 4 faces. Pour obtenir des faces parallèles, il est commode d'utiliser un support creux pour y placer le ménisque,

et d'utiliser la partie non immergée du substrat comme référence. Ce support est ensuite monté sur un *jig* muni d'un comparateur afin de contrôler l'épaisseur de la couche sur les grandes faces (Figure 39), à l'aide d'un microscope optique (Figure 40). L'épaisseur souhaitée de la couche s'obtient par abrasions successives.



Figure 39 : Monture de polissage

La plus petite graduation de la monture de polissage correspond à une épaisseur de  $2\mu\text{m}$ . C'est ici l'incertitude sur l'épaisseur de la couche lors de la phase de polissage, mais pendant cette étape, des contrôles réguliers au microscope optique sont effectués.

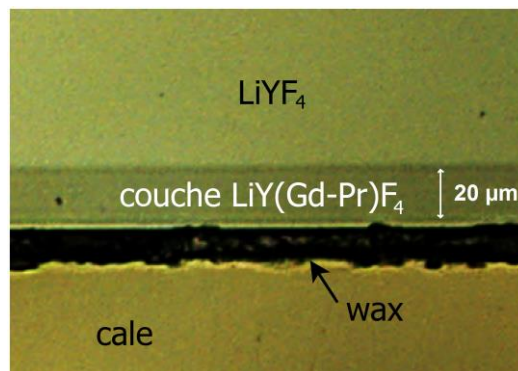


Figure 40: Observation au microscope optique de la couche pendant la mise en forme

La Figure 40 est l'observation d'une couche lors de l'ajustement de la hauteur. L'observation se fait par les faces latérales, les points noirs sont des irrégularités de surface, et les rayures visibles en diagonale sur la photo sont les traces d'abrasion.

## I.4.4. Discussion des paramètres de croissance

### I.4.4.a. Composition du bain

#### I.4.4.a.1. Ratio $\text{LiF-YF}_3$

Dans une expérience d'épithaxie en phase liquide, le composé à épithaxier est dilué dans un solvant, ce qui permet de baisser la température de travail ainsi que la vitesse de croissance. Lors de travaux précédents [Dou], le fluorure de plomb ( $\text{PbF}_2$ ) et le fluorure de potassium (KF) ont été utilisés comme solvants, sans que ces essais ne soient concluants. Le LiF apparaît comme le meilleur solvant pour l'épithaxie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$ , en étant à la fois solvant et soluté. La température de saturation ( $T^{\circ}_{\text{sat}}$ ) d'un bain d'épithaxie en phase liquide est définie comme la température pour laquelle il n'y a ni dépôt ni attaque du substrat lors de son immersion, et dépend de la composition du bain.

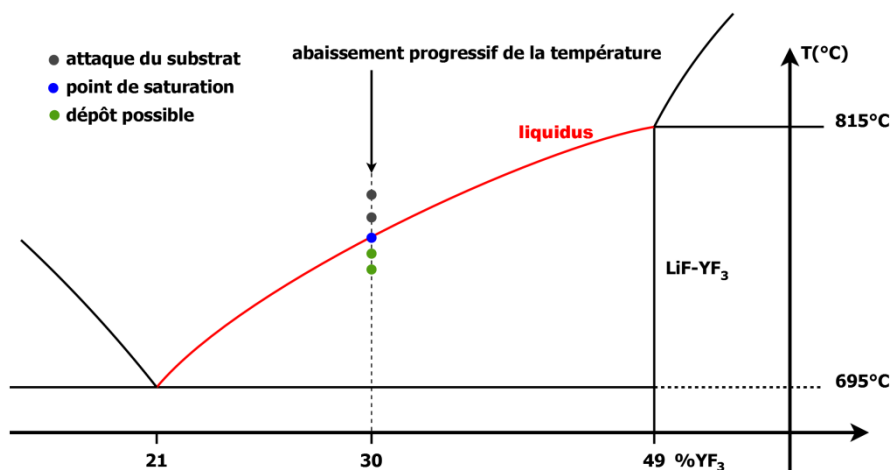


Figure 41: domaine de formation de l'YLF

Comme on le voit sur le diagramme de phase du mélange  $\text{LiF-YF}_3$ , faire varier la composition molaire en  $\text{YF}_3$  entre 21% et 49% peut faire varier la température de saturation du bain d'une centaine de degrés. En pratique, on n'atteint jamais exactement  $T^{\circ}_{\text{sat}}$ , en raison de l'existence d'un gradient de température dans le bain. L'observation de très légères attaques des arêtes du substrat et simultanément d'un dépôt en surface illustre cette inhomogénéité de température, l'échantillon de la Figure 42 a été inséré à la température de saturation. En pratique, cette température se détermine par des essais successifs (Figure 41), en abaissant progressivement la température du bain entre chaque trempe. L'attaque du substrat correspond à sa dissolution. Lorsque le substrat est inséré dans un bain à une température supérieure à celle du liquidus, l'ensemble est hors équilibre thermodynamique, et ce retour à l'équilibre entraîne la dissolution du substrat.

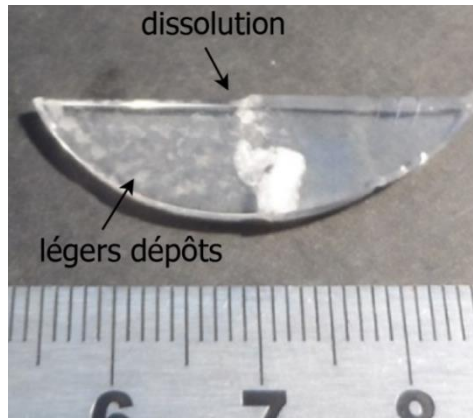


Figure 42: échantillon plongé dans un bain à température de sursaturation

L'expérience a montré que la gamme de température dans laquelle le dépôt d'une couche est possible varie également. Pour des compositions de bain riches en LiF (79%), on passe pour une variation de température du bain de 0,5° d'une attaque du substrat à un dépôt trop rapide (Figure 37). La largeur de la fenêtre de croissance a été étudiée en fonction du rapport molaire entre le LiF et les fluorures trivalents, ce qui est reporté dans le Tableau 7. Afin de compléter cette étude, des bains contenant 65 et 60% de LiF doivent être testés, où l'on peut s'attendre pouvoir atteindre des vitesses de croissance typiquement de 2 à 3 $\mu\text{m}$  par minute.

Tableau 7: teneur en LiF des bains d'épitaxie utilisés et fenêtre de croissance

%LiF	79	75	73	70
$\Delta T(K)$	< 0,2	2	3	3

$$\Delta(\Delta T) = 0,2 \text{ K}$$

L'objectif ici est d'optimiser la composition molaire du bain afin que le dépôt puisse se faire dans la plus grande gamme de température possible. Les bains contenant 70 et 73% de LiF ont permis de se placer dans des conditions de croissance favorables, dans la mesure où celle-ci pouvait avoir lieu dans une plage de 3°. Le degré de sursaturation du bain est alors plus facilement ajustable, et il est plus facile alors de se placer dans des conditions permettant d'obtenir des vitesses de croissance typiquement de 2 à 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ .

La vitesse de croissance, comme la vitesse de dissolution, est fonction de l'écart entre la température de croissance et celle de saturation. La pesée des substrats attaqués peut renseigner sur la masse dissoute, et la caractérisation de la masse perdue  $\Delta m$  en fonction de la température permet d'extrapoler la température de saturation ( $\Delta m=0$ ) en un nombre limité d'expériences. Or, à chaque plongée du substrat, une quantité variable de matière non cristallisée se dépose pour former un ménisque, non reproductible d'un dépôt à l'autre. Cette méthode de détermination du point de saturation n'est donc pas applicable ici.

#### I.4.4.a.2. Ions dopants

L'épitaxie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$  dopé sur du  $\text{LiYF}_4$  pur est un cas d'homoépitaxie, mais pour assurer leur fonction de guidage, ces couches doivent présenter un contraste d'indice minimum. Dans la maille de  $\text{LiYF}_4$ , les terres rares se substituent à l'yttrium, et l'indice de réfraction du matériau augmente si le substituant est plus lourd. Un codopage avec du gadolinium et/ou du lutétium est une solution pour augmenter l'indice de la couche. Ces deux ions sont plus lourds que l'yttrium, et ont déjà été utilisés pour des expériences d'homoépitaxie de tungstates, d'oxydes ou de fluorures [Thi07][Dou98][Bol10]. Ces deux ions de terres rares, à la différence des autres, sont optiquement neutres dans le visible et l'infrarouge. Leur rayon ionique est différent de celui de l'yttrium, et ces substitutions vont déformer la maille élémentaire de  $\text{LiYF}_4$ . Le Tableau 8 présente les rayons ioniques en coordinence VIII de l'yttrium et des terres rares utilisées au cours de cette thèse. Substituer l'yttrium par du gadolinium va étirer la maille  $\text{LiYF}_4$ , tandis qu'une substitution par du lutécium va la comprimer.

Tableau 8: rayons ioniques en coordinence VIII de quelques terres rares [Sha76]

%LiF	Y <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>
rayon ionique en coord VIII (Å)	1,019	0,985	0,994	0,977	1,053	1,109	1,126	1,079
% r(Y)	100,00 %	96,70%	97,50%	95,90%	103,30 %	108,80 %	110,50 %	105,90 %
masse atomique	88,905	173,054	168,934	174,967	157,250	144,242	140,908	150,360
% m(Y)	0,00%	194,65 %	190,02 %	196,80 %	176,87 %	162,24 %	158,49 %	169,12 %

Dans une certaine limite, ces tensions dans la couche peuvent se compenser par des déformations élastiques des premiers plans atomiques. Au-delà de cette limite, des dislocations vont apparaître et créer des inhomogénéités de structure. Les proportions de gadolinium et de lutécium doivent être choisies de telle sorte les paramètres de maille d'un  $\text{LiY}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y\text{Pr}_z\text{LF}_4$  soient proches de ceux du  $\text{LiYF}_4$ . Le gadolinium et le lutécium sont plus lourds que l'yttrium, ce qui va bien avoir l'effet recherché : une augmentation de la densité du cristal et une élévation de l'indice optique dans la couche. Cependant, on doit s'attendre à une baisse de la conductivité thermique de la couche : dans du Yb : YAG, la conductivité passe de  $9.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour 3% d'ytterbium à  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour 15%[Gau03].

L'insertion de l'ion praséodyme dans la matrice de  $\text{LiYF}_4$  est problématique en raison de son rayon ionique. Les cristaux de  $\text{LiPrF}_4$  ne sont pas stables [Tho70], il existe donc un taux de substitution maximal de l'yttrium par le praséodyme dans la maille de  $\text{LiYF}_4$ . Dans la littérature, des cristaux dopés à 0.8%at ont été utilisés pour des expériences laser [Cha96], et il apparaît que des taux de dopage supérieurs entraînent des problèmes non seulement de



qualité cristalline, mais aussi d'effets de relaxation croisée qui atténuent la luminescence du niveau  $^3P_0$ .

L'essentiel des bains d'épitaxie réalisés au cours de cette thèse contenaient du praséodyme comme ion actif, mais des couches dopées thulium ont également été réalisées. L'objectif de ces matériaux est de montrer que la technique d'épitaxie en phase liquide aboutit à la réalisation de systèmes laser efficaces, avec un ion se substituant plus facilement dans la maille  $\text{LiYF}_4$  que le praséodyme (Tableau 8). Des couches ont donc été réalisées à partir de bains contenant 7% et 9% de thulium. Ces taux de substitution élevés génèrent un contraste d'indice relativement élevé, renforcé par l'ajout de 5% de gadolinium.

#### **I.4.4.b. Influence des substrats**

##### *I.4.4.b.1. Etat de surface*

Il a été remarqué au cours des expériences que l'état de surface du substrat et ses dimensions ont une influence sur la température de croissance. Pendant les premières campagnes de dépôts, des substrats n'ayant subi qu'un douci ont été utilisés pour la détermination de la température de saturation. Ces substrats présentaient donc une rugosité plus importante, et la température de croissance était différente de celle observée pour un substrat poli. Un substrat présentant un meilleur état de surface ne va pas présenter le même nombre de sites (aspérités du matériau) thermodynamiquement favorables pour une nucléation. Dans une moindre mesure, les dimensions du substrat influent aussi sur le gradient thermique créé à l'interface solide-liquide.

La température de saturation dépend principalement de la composition du bain, mais les paramètres géométriques du substrat (dimensions et état de surface) ont donc également une influence sur la croissance. En conséquence, on ne doit utiliser que des substrats standardisés, de dimensions comparables et de qualité de polissage optimale pour atteindre un bon niveau de reproductibilité.

##### *I.4.4.b.2. Orientation*

Tous les substrats utilisés au cours de cette thèse ont été découpés orthogonalement à l'axe  $c$  (Figure 35), puisque cette orientation permet d'utiliser simplement les propriétés des polarisations  $\pi$  et  $\sigma$ . Au cours d'expériences au LETI [Dou], des substrats orientés [110] et [100] ont été utilisés, et aucune différence entre les deux orientations n'a été remarquée

lors des croissances. Il semble donc possible de réaliser l'épitaxie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$  pour des orientations de substrat diverses. De la même manière, plusieurs orientations de germes sont possibles pour le germe de  $\text{LiYF}_4$  lors d'un tirage par la méthode de Czochralski.

#### *I.4.4.b.3. Procédure de nettoyage*

Le nettoyage rigoureux des substrats a pour but de minimiser la densité de défauts à la surface du substrat. Pour l'épitaxie en phase liquide des semi-conducteurs cette étape est importante et un nettoyage rigoureux des substrats doit être effectué [Cap]. Le même type de protocole de nettoyage va être appliqué aux substrats après les étapes de polissage.

Les étapes de nettoyage du substrat avant l'insertion dans le four d'épitaxie consistent en des cycles successifs d'une dizaine de minutes en bac à ultrasons, dans de l'eau distillée, de l'éthanol puis de l'acétone. Lorsque le substrat est proche de la surface du bain, la température combinée aux vapeurs fluorées provoque une légère attaque chimique, ce qui vient terminer le cycle de nettoyage du substrat.

#### *I.4.4.b.4. Creusets*

Lorsque la matière est en fusion, les courants de convection qui s'établissent dans le creuset sont fonctions de ses dimensions, ce qui a également une incidence sur la distribution radiale du profil de température. Au cours de cette thèse, les expériences ont été réalisées avec des creusets de 55mm de diamètre, et utiliser des creusets de 35mm peut potentiellement améliorer la qualité du dépôt en limitant les courants de convection.

#### *I.4.4.b.5. Porte échantillon*

Le forme du porte échantillon est également à prendre en considération, mais ne peut être dissociée du creuset. La solution retenue est une plongée verticale, ce qui implique d'avoir une hauteur de bain suffisante, au risque d'y établir un gradient de température. Une

autre solution est d'utiliser un porte échantillon « wafer-holder », plus adapté à des échantillons circulaires (Figure 43).

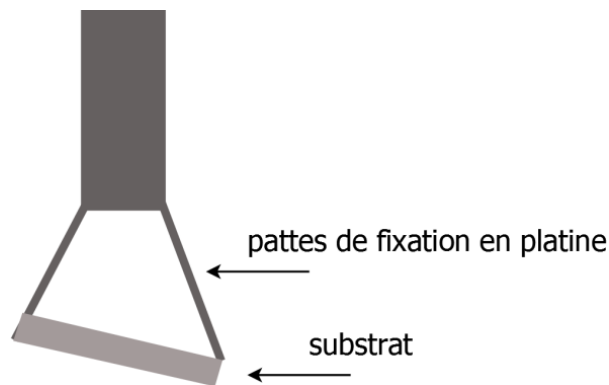


Figure 43: wafer holder utilisé pour l'épitanie du  $\text{CaF}_2$

Un tel type de porte échantillon permet de réduire la hauteur de bain nécessaire. Cependant, les problèmes d'adhérence de la patte de fixation au substrat font que ce type de porte échantillon n'est pas adapté pour l'épitanie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$ . Avec ce type de porte échantillon incliné, on évite la formation du ménisque lors de la croissance, ce qui est actuellement l'élément limitant le temps de plongée.

#### I.4.4.c. Influence des paramètres de trempe

Une fois que la température de saturation du bain déterminée, les paramètres de trempe doivent être optimisés. Ces paramètres sont :

- La vitesse de plongée et de sortie
- La vitesse de rotation du substrat
- La rampe de température appliquée pour entrer dans la zone de sursaturation

La vitesse de plongée et de sortie du substrat doit être choisie de telle sorte que les vibrations du four ne viennent pas former une interface ou une surcouche non désirée. Si le substrat est inséré ou extrait lentement du bain, le fort gradient de température à la surface du bain combiné aux vibrations du four peut agréger de la matière amorphe sur le substrat ou la couche épitanie, et détruire cette dernière lors du refroidissement. La vitesse d'insertion et d'extraction choisie est de 40mm/min, ce qui permet d'éviter ce problème. Des vitesses supérieures peuvent être utilisées, mais il ne serait techniquement pas raisonnable de dépasser 100mm/min.

La vitesse de rotation est un paramètre qui n'a pas pu être optimisé suite aux modifications apportées au four (voir I.4.3.a). D'autres références font état de vitesses de rotation de l'ordre de plusieurs centaines de tours par minute utilisées lors de la phase d'éjection du solvant restant [Dou]. Des rotations de 80 tr/min étaient également appliquées pendant la phase de trempe, ce qui permet d'homogénéiser le bain en permanence, et de la même manière que lors d'un tirage Czochralski de repousser les impuretés hors de l'interface de cristallisation. Dans notre configuration, de telles vitesses n'étaient pas possibles.

### **I.4.5. Couches épitaxiées**

Le Tableau 9 est un récapitulatif des bains d'épitaxie utilisés pendant cette thèse, lorsque le praséodyme ou le thulium ont été utilisés comme ions actifs. L'utilisation de lutécium a semblé poser problème, puisque les couches issues des bains qui en contenait n'a pas permis d'obtenir des pertes de propagation aussi basses que dans les couches obtenues avec un codopage au gadolinium seulement (voir I.4.6.d). Pourtant, l'ajout de lutécium rend le paramètre de maille de la couche épitaxiée plus compatible avec celui du  $\text{LiYF}_4$ .

composition du bain	T(sat)	%LiF	qualité optique
$\text{LiY}_{0,985}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	745	75	✓
$\text{LiY}_{0,785}\text{Gd}_{0,2}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	738	75	!
$\text{LiY}_{0,885}\text{Lu}_{0,1}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	709	79	✗
$\text{LiY}_{0,785}\text{Lu}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	704	79	✗
$\text{LiY}_{0,795}\text{Gd}_{0,05}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	703	79	✗
$\text{LiY}_{0,795}\text{Gd}_{0,05}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	752	73	✓
$\text{LiY}_{0,795}\text{Lu}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	761	73	✓
$\text{LiY}_{0,785}\text{Lu}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{Pr}_{0,015}\text{F}_4$	760	73	✓
$\text{LiY}_{0,88}\text{Gd}_{0,05}\text{Tm}_{0,07}\text{F}_4$	759	73	✓
$\text{LiY}_{0,86}\text{Gd}_{0,05}\text{Tm}_{0,09}\text{F}_4$	759	73	!
$\text{LiY}_{0,87}\text{Gd}_{0,1}\text{Pr}_{0,03}\text{F}_4$	770	70	!
$\text{LiY}_{0,87}\text{Gd}_{0,1}\text{Pr}_{0,03}\text{F}_4$	770	70	✓
$\text{LiY}_{0,92}\text{Gd}_{0,05}\text{Pr}_{0,03}\text{F}_4$	762	73	✓
légende			
✓	pertes < 2dB/cm		
!	inclusions de LiF, ou irrégularités d'épaisseur		
✗	pas de croissance		

Tableau 9: récapitulatif des campagnes de dépôts effectués par LPE

La qualité optique des couches a été estimée en observant les différentes faces polies au microscope optique. Les inclusions de LiF dans la couche, les craquelures et les irrégularités d'épaisseur sont autant de facteurs de mauvaise qualité optique.

Des bains contenant moins de LiF sont à tester pour compléter cette étude ( $\approx 60\%$ ). La température de tirage approcherait alors celle de la fusion du substrat, mais d'autres travaux ont montré que le dépôt reste possible à partir de bains contenant 60%mol de LiF [Rog97-2].

## I.4.6. Caractérisations physico chimiques

### I.4.6.a. Analyse de la composition

Les couches contiennent différents dopants, avec leurs propres coefficients de ségrégation du bain vers la couche. L'analyse de la composition consiste à déterminer la

concentration effective de nos couches en gadolinium, lutécium, thulium ou praséodyme, ce qui permet de déterminer les coefficients de ségrégation des terres rares du bain vers la couche. Plusieurs techniques vont devoir être utilisées : les éléments lourds comme les terres rares peuvent être analysés par Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX), ce qui offre une précision de 0,5%at sur la mesure des concentrations de ces éléments. Pour les faibles concentrations attendues en praséodyme, cette méthode est trop imprécise, et la spectroscopie d'absorption sera utilisée.

Pour les éléments qui possèdent des bandes optiques comprises entre 210nm et 2,8 $\mu$ m, la spectroscopie d'absorption peut être utilisée pour déterminer leur concentration, à condition que les spectres de référence calibrés en section efficace existent. La mesure de la densité optique d'un échantillon permet alors de déterminer le nombre d'ions par cm<sup>3</sup> de l'espèce concernée (voir I.4.6.a.2), et les concentrations en praséodyme et thulium vont être déterminées par cette méthode. Le gadolinium possède des bandes optiques dans l'UV, mais il n'existe pas dans la bibliographie de spectre calibré en section efficace d'ion Gd dans LiYF<sub>4</sub>, et le lutécium ne possède pas de transitions optiques. Les concentrations de ces deux espèces vont être déterminées à l'aide d'une expérience d'Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX).

#### I.4.6.a.1. Analyse EDX

Ces analyses de « Energy Dispersive X-Ray analysis » ont été réalisées au CIMAP par Franck Lemarié (équipe NIMPH). Cette technique d'analyse est destructive, puisque le cristal diélectrique doit subir le dépôt d'un film nanométrique conducteur afin de pouvoir réaliser l'expérience. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons, et le spectre de réorganisation du cortège électronique de la zone ciblée est caractéristique des éléments qu'elle contient.

Elément	App. Conc.	Intensité Correct.	%Masse	%Massique Sigma	%Atomique
<b>FK</b>	20.31	0.4008	47.05	0.71	<b>81.75</b>
<b>YL</b>	36.76	0.7606	44.87	0.71	<b>16.66</b>
<b>GdL</b>	3.07	0.8937	3.19	0.36	<b>0.67</b>
<b>LuL</b>	4.61	0.8741	4.89	0.56	<b>0.92</b>
<b>Totaux</b>			100.00		<b>100.00</b>

Figure 44: résultat d'analyse EDX

L'analyse a été effectuée sur plusieurs zones. Chaque mesure permet d'obtenir un tableau comme celui présenté en Figure 44, et les résultats sont moyennés (Tableau 10).

L'incertitude sur le pourcentage atomique mesuré est de 0,5%, ce qui se propage au coefficient de ségrégation où l'erreur est de 7%.

Tableau 10: coefficients de ségrégation du Gd et Lu dans LiYF<sub>4</sub>

élément	%at. Bain	ségrégation	%at. Couche
Gd	5,00	0,70	3,50
Lu	5,00	0,94	4,70

#### I.4.6.a.2. Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption a été utilisée ici pour déterminer la concentration de nos couches en praséodyme et en thulium. La détermination de la concentration se fait en comparant une densité optique, qui est fonction de la concentration, à une section efficace d'absorption qui en est indépendante. La densité optique (OD), l'épaisseur sondée (e), la section efficace d'absorption ( $\sigma_a$ ), et le nombre d'ions par unité de volume ( $N_V$ ) sont liés par la relation suivante (Eq. 1) :

$$N_V = \frac{\ln 10}{\sigma_a \cdot e} \cdot OD \quad \text{Eq. 1}$$

La mesure de la densité optique de notre échantillon se fait au travers des deux épaisseurs déposées sur chacune des faces (Figure 45). L'orientation choisie pour le substrat (et donc pour les couches) fait que seule la polarisation  $\sigma$  est accessible au spectrophotomètre. Le champ électrique incident ne peut correspondre qu'à une polarisation  $\sigma$ .

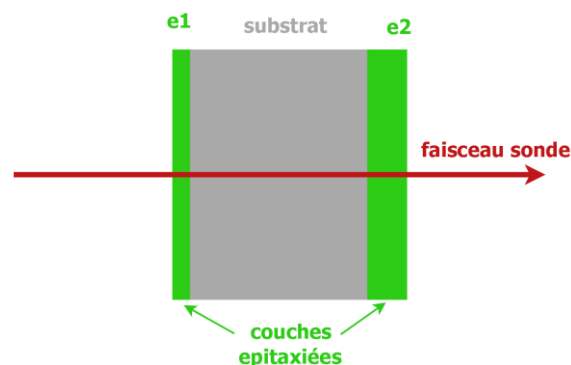


Figure 45: principe de détermination de la concentration à partir de la spectroscopie d'absorption

A partir des paramètres cristallographiques (Tableau 1) du LiYF<sub>4</sub> non dopé, le nombre d'yttriums par unité de volume est calculé. Connaissant alors le  $N_V$  de l'ion actif, on peut retrouver le taux de substitution de l'yttrium.



#### I.4.6.a.3. Couches dopées praséodyme

Le spectre de référence a été établi au laboratoire à partir d'un cristal dont la concentration a été déterminée par analyse ICP (*Inductive Coupled Plasma*) couplée à une spectroscopie de masse au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison). Cette calibration en section efficace d'absorption est en accord avec d'autres travaux effectués à Hambourg récemment [Ric08], et un bilan de l'analyse du taux de dopage pour les différentes couches dopées praséodyme est présenté dans le Tableau 11. La comparaison a été effectuée sur le pic de plus forte densité optique, en polarisation  $\sigma$  (442nm).

Tableau 11: dopage des couches praséodyme

442nm ;  $\sigma_a=3,82 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

couche	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	DO(442nm)	Nv (ions/cm <sup>3</sup> )	%at	ségrégation
5%Gd 1.5%Pr	51	0,0038	$4,49 \times 10^{19}$	0,321	0,21
5%Gd 5%Lu 1.5%Pr	134	0,0100	$4,50 \times 10^{19}$	0,323	0,22
1.5%Pr	45	0,0032	$4,82 \times 10^{19}$	0,306	0,20

Les différentes concentrations en praséodyme déduites de la mesure de l'épaisseur et de la densité optique ont engendré des coefficients de ségrégation très proches de ceux de la bibliographie, qui est donné à 0,2 [Ric08].

#### I.4.6.a.4. Couches dopées thulium

De la même manière que précédemment, un spectre d'absorption de Tm : LiYF<sub>4</sub> [Wal98] calibré en section efficace sert à déterminer le nombre d'ions par cm<sup>3</sup> des couches dopées thulium, en comparant cette fois les valeurs à 791nm en polarisation  $\sigma$ .

Tableau 12: dopage des couches thulium

791nm ;  $\sigma_a=4,65 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$

couche	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	DO	Nv (cm <sup>-3</sup> )	%at	ségrégation
5%Gd 7%Tm	40	$6,29 \times 10^{-3}$	$8,55 \times 10^{20}$	6,15	0,88
5%Gd 9%Tm	7	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{21}$	8,61	0,96

Les différents coefficients de ségrégation ainsi obtenus sont regroupés dans la Figure 46.

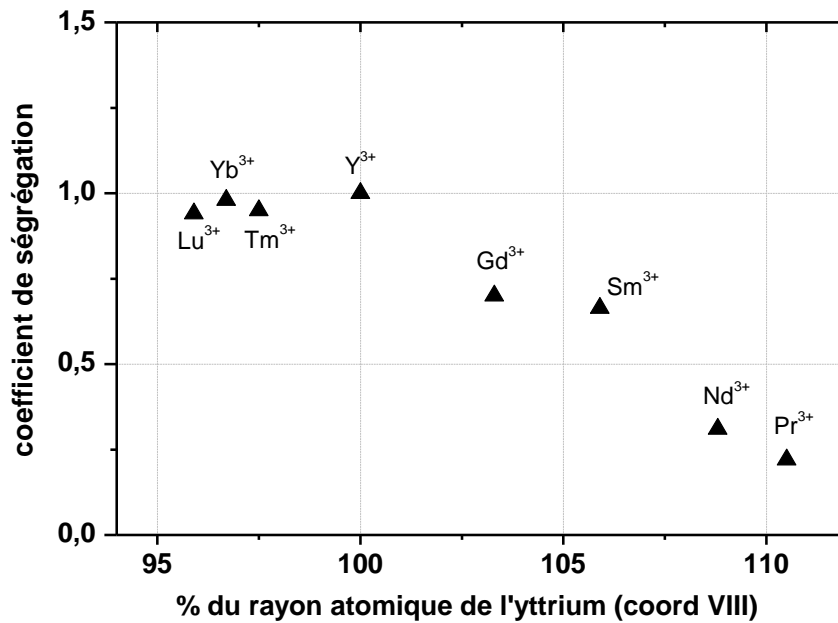


Figure 46: taux de transferts de différentes terres rares dans la maille de LiYF<sub>4</sub>

Les ions de terre rares plus petits que l'yttrium se substituent presque complètement, avec un coefficient de transfert quasiment égal à 1. Le coefficient de ségrégation évolue proportionnellement à la différence de rayon ionique par rapport à l'yttrium. Plus les ions sont volumineux, moins ils ont de facilité à s'introduire dans la maille LiYF<sub>4</sub>.

#### I.4.6.b. Contraste d'indice

La mesure du contraste d'indice a été effectuée à l'aide d'un appareillage Metricon 2010/M opérant à 5 longueurs d'ondes, entre 639 et 1550nm. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Virginie Nazabal de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). Quelques mesures ont également été possibles à 403 et 532nm.

Ces mesures de contraste d'indice ont été réalisées par la méthode du couplage par prisme (Figure 47), ce qui est détaillé dans la référence suivante [Tie70]. La lumière incidente se réfléchit totalement sur la base du prisme, et les ondes évanescentes qui s'établissent dans le coin d'air d'indice plus faible peuvent être couplées dans le guide d'onde. Le prisme permet donc d'exciter sélectivement les modes guidés en ajustant l'angle du faisceau incident ( $\theta_3$  sur la Figure 47). Lorsque l'onde évanescente présente des constantes de propagation compatibles avec celles du guide, l'intensité lumineuse est couplée dans le

guide, ce qui forme une ligne sombre sur l'écran d'observation. La polarisation du faisceau incident permet de déterminer les indices des modes TE et TM des guides d'onde.

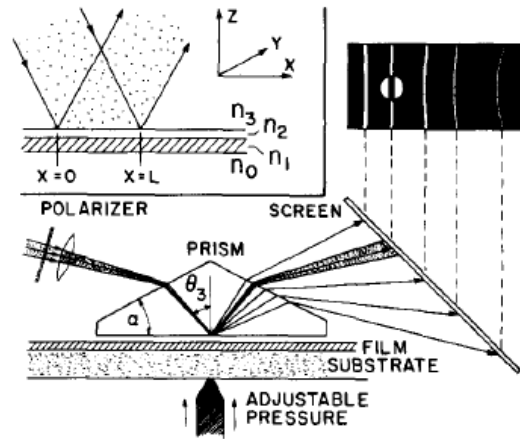


Figure 47: méthode du couplage par prisme

Cependant, nos couches sont ici trop épaisses pour permettre l'observation des lignes sombres, et l'expérience s'apparente ici à la mesure d'indice d'un matériau massif. Sur la Figure 48, les oscillations observées après l'épaulement ( $n=1,455$ ) sont les réflexions sur la face arrière de la couche. L'erreur maximale commise sur cette mesure est de  $7 \times 10^{-4}$ .

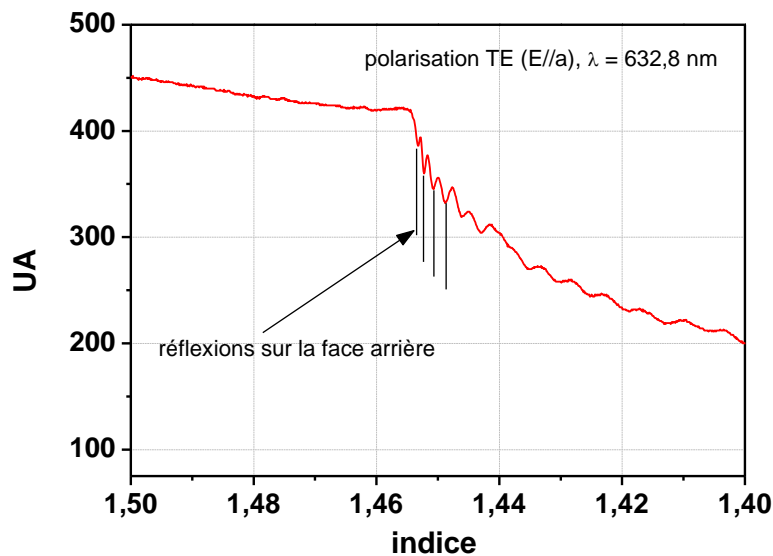


Figure 48: pseudo-spectre des "lignes sombres"

Ces mesures ont été faites sur un substrat et sur les différents guides, pour des polarisations de faisceau incidents correspondant aux modes TE (Figure 49) et TM (Figure 50), à 7 longueurs d'ondes distinctes (403,8, 532, 633, 825, 1060, 1311 et 1551nm). Ces mesures ont permis d'établir quelques points de la courbe de dispersion.

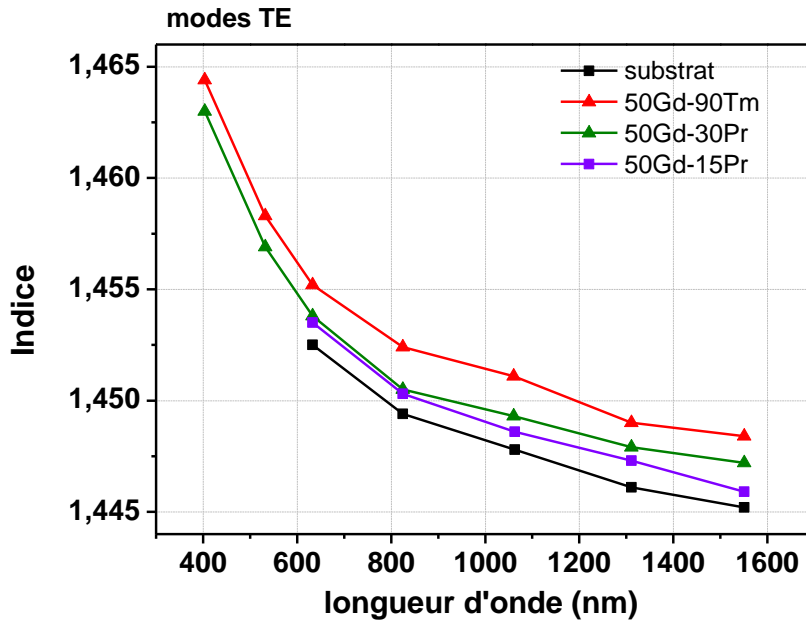


Figure 49: Mesure de l'indice de réfraction pour des modes TE

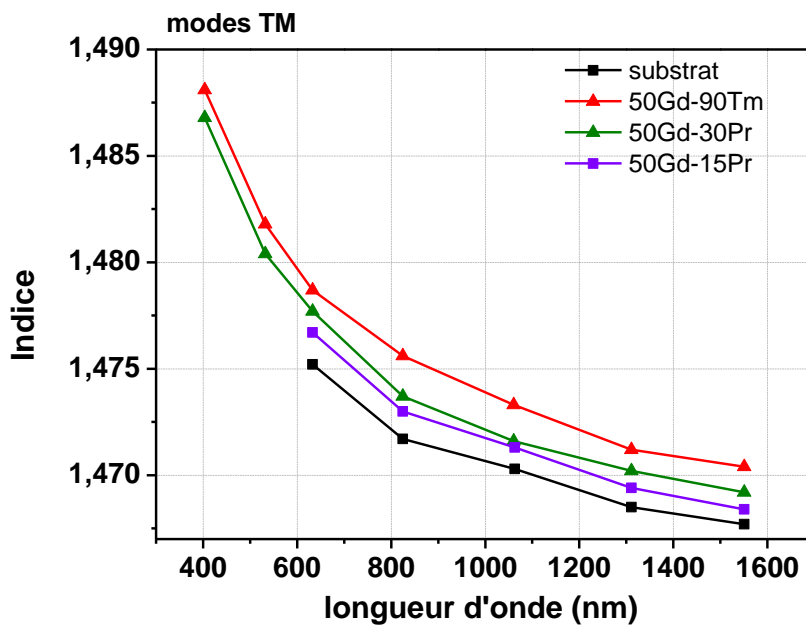


Figure 50: : Mesure de l'indice de réfraction pour des modes TM

La mesure à 1060nm semble parfois légèrement surestimée, comme on peut le voir sur la couche 50Gd-90Tm sur la Figure 49. Ce point à 1060nm a parfois été retiré de l'ajustement pour déterminer les coefficients de Cauchy (Eq. 2) ou de Sellmeier (coupée à l'ordre 2) (Eq. 3) :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Eq. 2}$$

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} \quad \text{Eq. 3}$$

Les paramètres d'ajustement par les lois de Cauchy et de Sellmeier sont reportés dans les tableaux 13 et 14 pour les différentes couches dont l'indice a été mesuré.

Tableau 13: coefficients issus de l'ajustement par la fonction de Cauchy

		TE	TM
substrat	A	1,44402	1,46609
	B	4684,1735	4105,7794
	C	-3,6101x10 <sup>8</sup>	-1,8423x10 <sup>8</sup>
5%Gd 1,5%Pr	A	1,44414	1,46635
	B	5298,944	5614,410
	C	-6,299x10 <sup>8</sup>	-5,978x10 <sup>8</sup>
5%Gd 3%Pr	A	1,44590	1,46760
	B	3461,500	4497,570
	C	-1,099x10 <sup>8</sup>	-2,243x10 <sup>8</sup>
5%Gd 9%Tm	A	1,44724	1,46890
	B	3621,680	4565,920
	C	-1,350x10 <sup>8</sup>	-2,366x10 <sup>8</sup>

Tableau 14: coefficients issus de l'ajustement par la fonction de Sellmeier

		TE	TM
substrat	B1	0,22217	0,23332
	B2	$7,476 \times 10^3$	$7,319 \times 10^3$
	C1	0,22210	0,23332
	C2	$7,477 \times 10^3$	$7,318 \times 10^3$
5%Gd 1,5%Pr	B1	0,22257	0,23364
	B2	$7,564 \times 10^3$	$8,052 \times 10^3$
	C1	0,22256	0,23366
	C2	$7,565 \times 10^3$	$8,051 \times 10^3$
5%Gd 3%Pr	B1	0,22330	0,23449
	B2	$5,938 \times 10^3$	$6,261 \times 10^3$
	C1	0,22330	0,23449
	C2	$5,938 \times 10^3$	$6,261 \times 10^3$
5%Gd 9%Tm	B1	0,22470	0,23518
	B2	$5,913 \times 10^3$	$6,222 \times 10^3$
	C1	0,22340	0,23518
	C2	$5,914 \times 10^3$	$6,223 \times 10^3$

Ces ajustements permettent de calculer l'indice et le contraste d'indice entre le substrat et la couche pour les longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge, ce qui a ensuite été utilisé pour le calcul du nombre de modes guidés en fonction de l'épaisseur du guide et de la longueur d'onde. Dans ce domaine de longueur d'onde, on constate que la fonction de Cauchy décrit mieux les courbes de dispersion.

### I.4.6.c. Modes guidés

#### I.4.6.c.1. Condition de résonance transverse

A partir de la mesure de l'épaisseur et du jeu d'indices du guide d'onde, l'objectif de ce paragraphe est de déterminer le nombre de modes de propagation. Cette caractérisation permet d'ajuster l'épaisseur d'un guide pour le rendre monomode à la longueur d'onde laser par exemple. Lors de l'injection d'un faisceau de l'espace libre dans un dispositif de guidage, les « canaux » empruntés par la lumière se discrétisent en modes guidés, dont le nombre dans un guide diélectrique plan dépend de l'épaisseur du guide, de la longueur d'onde, et du jeu d'indices optique du guide.

L'approche théorique de la description de la propagation dans le guide d'onde présentée ici est géométrique, et consiste à décrire les modes guidés en termes d'indice effectif et de constantes de propagation en tenant compte des déphasages de Fresnel aux interfaces.

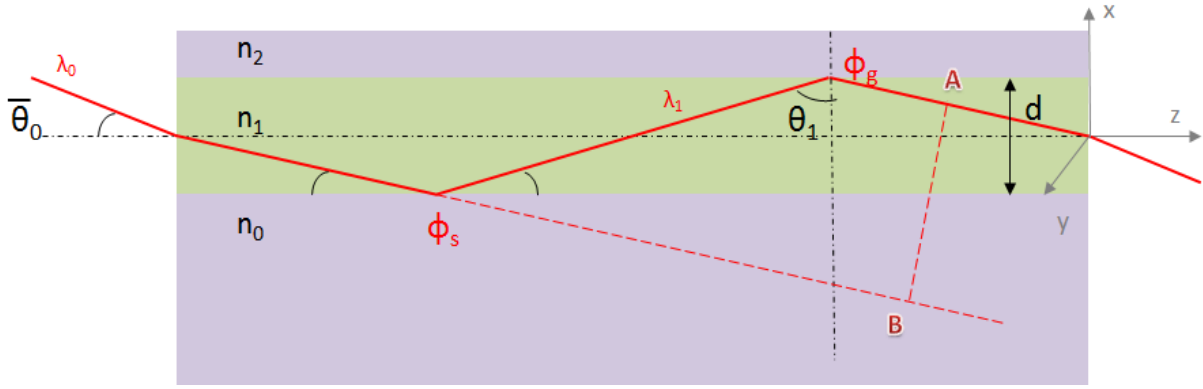


Figure 51: Définition du guide d'onde

Un mode guidé doit vérifier la condition d'accord de phase, ce qui est schématisé en Figure 51. L'accord de phase est réalisé si après deux réflexions (point A), la phase est identique à celle de l'onde originale (point B) (Eq. 4). Dans un guide d'onde plan, l'accord de phase donc est réalisé si la différence de chemin optique entre le faisceau d'origine (B) et le faisceau réfléchi deux fois (A) est un multiple de  $2\pi$  (condition de résonance transverse) :

$$2k \cdot n_1 \cdot d \cdot \cos(\theta_1) - \Phi_s - \Phi_c = 2\pi \cdot m \quad \text{Eq. 4}$$

$\Phi_s$  et  $\Phi_c$  sont les déphasages de l'onde respectivement aux interfaces substrat-couche et *clad*-couche (de l'air ici), et sont fonction du contraste d'indice (Eq. 5). Ce déphasage de Fresnel, s'exprime différemment pour une onde transverse électrique (TE) et une onde transverse magnétique (TM). Il est pratique ici d'exprimer les contrastes d'indice en termes d'angles limites, ce qui donne pour l'interface air-couche :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Et pour l'interface substrat-couche :

$$\theta_s = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_1}\right)$$

Aux interfaces, le déphasage subi par une onde TM lors de sa réflexion s'exprime comme :

$$\tan \frac{\Phi_{c(s)}}{2} = \frac{1}{\sin^2 \theta_{c(s)}} \cdot \frac{(\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_{c(s)})^{1/2}}{\cos \theta_1} \quad \text{Eq. 5}$$

Pour une onde TE, ce déphasage s'écrit comme :



$$\tan \frac{\Phi_{c(s)}}{2} = \frac{(\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_{c(s)})^{1/2}}{\cos \theta_1} \quad \text{Eq. 6}$$

En injectant ces termes de déphasage dans l'expression de la condition d'accord de phase, on peut alors à partir des indices donner pour une épaisseur de guide le nombre et l'indice effectif des modes. L'épaisseur du guide pour un mode d'ordre  $m$  est décrite par la relation suivante (Eq. 7) :

$$d = \left( \pi \cdot m + \frac{\Phi_c}{2} + \frac{\Phi_s}{2} \right) \times \frac{\lambda}{n_1 \times \cos \theta_1 \times 2\pi} \quad \text{Eq. 7}$$

Usuellement, l'indice effectif est représenté en fonction de l'épaisseur de couche. L'indice effectif est défini comme :

$$n_{eff} = n_1 \times \sin \theta_1 \quad \text{Eq. 8}$$

A partir des courbes de dispersion établies par la fonction de Cauchy (Tableau 13), les modes TM ont été tracés pour les couches issues des bains contenant (5%Gd ; 1,5%Pr) et (5%Gd ; 9%Tm).

#### *1.4.6.c.2. Couches dopées praséodyme*

Pour le guide contenant 5%Gd et 1.5%Pr, le nombre de modes guidés a été analysé à 479nm (longueur d'onde de pompage optique, Figure 52) et à 639nm (Figure 53), longueur d'onde laser (voir Chapitre 3). Les modes TE n'ont pas été représentés pour une longueur d'onde de 479nm, puisque la pompe est injectée suivant la configuration TM. Les modes TM de pompe et les modes TE et TM à la longueur d'onde laser (voir Chapitre III) ont été représentés.

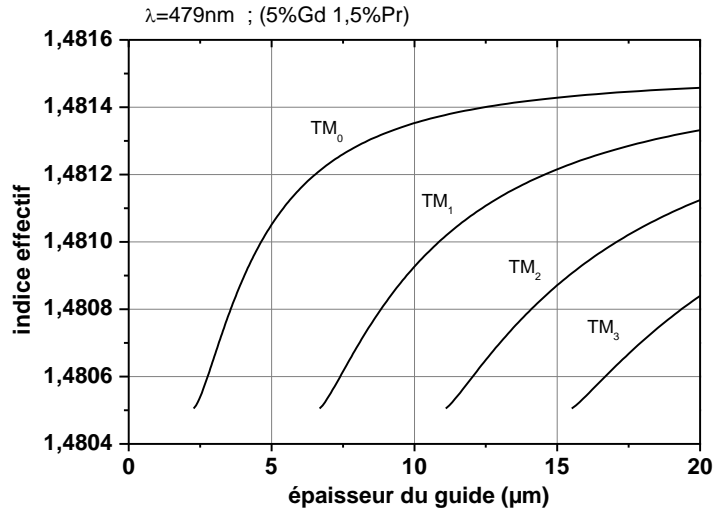


Figure 52: Modes TM à 479nm dans une couche de  $\text{LiY}_{0.9617}\text{Gd}_{0.035}\text{Pr}_{0.0033}$

A la longueur d'onde du laser rouge (639nm), les indices effectifs en fonction de l'épaisseur des modes TE et TM sont données en Figure 53 et Figure 54. A 479nm, 3 modes de pompe sont supportés par un guide de 15μm.

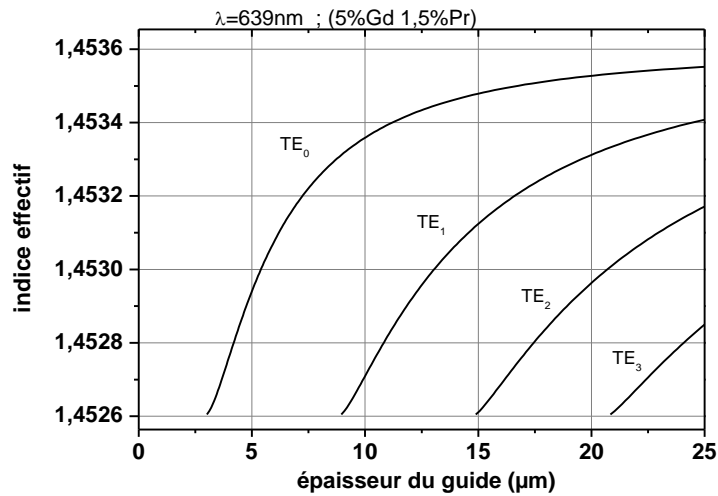


Figure 53: Modes TE à 639nm dans une couche de  $\text{LiY}_{0.9617}\text{Gd}_{0.035}\text{Pr}_{0.0033}$

L'épaisseur de coupure (*cut-off thickness*) pour le mode  $m$  est définie comme l'épaisseur de guide minimale permettant le guidage du  $m$ -ième mode. Pour un guide symétrique, l'écriture de la condition de résonance transverse montre que le mode d'ordre 0 existera toujours, ce qui n'est pas le cas dans un guide non-symétrique. Pour ces guides substitués avec 5% de gadolinium et 1.5% de praséodyme, l'épaisseur de coupure du mode TE<sub>0</sub> est de 3μm. Dans un guide dont l'épaisseur a été ramenée à 15μm pour les expériences laser (chapitre 3), 3 modes de pompe à 479nm et 2 modes laser à 639nm existent (Figure 53 et Figure 54).

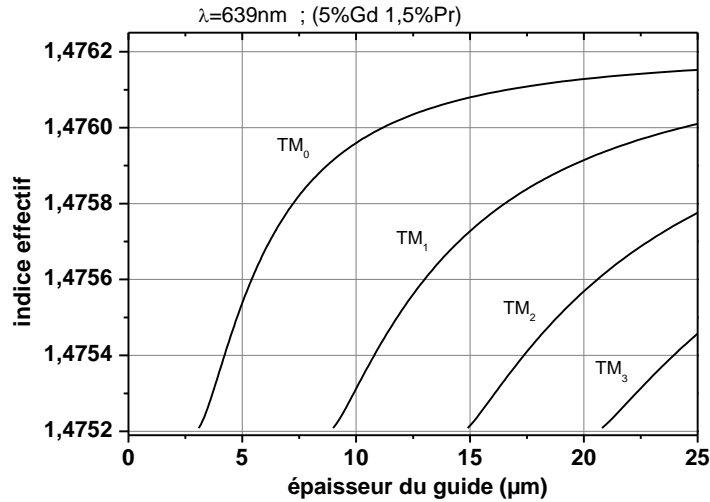


Figure 54: Modes TM à 639nm dans une couche de  $\text{LiY}_{0.9617}\text{Gd}_{0.035}\text{Pr}_{0.0033}$

#### I.4.6.c.3. Couches dopées thulium

Pour les couches dopées thulium, les longueurs d'onde de pompe et laser sont supérieures à celles mises en jeu dans les couches dopées praséodyme. Le contraste d'indice doit être plus fort dans ces guides dopés thulium que dans les guides dopés praséodyme, puisqu'à plus grande longueur d'onde l'épaisseur de coupure augmente (Eq. 7). Pour une épaisseur de 10 μm, un seul mode est supporté à 1877nm pour les guides dopés thulium à fort contraste, alors qu'à 780nm, 3 modes de pompe sont possibles (Figure 55).

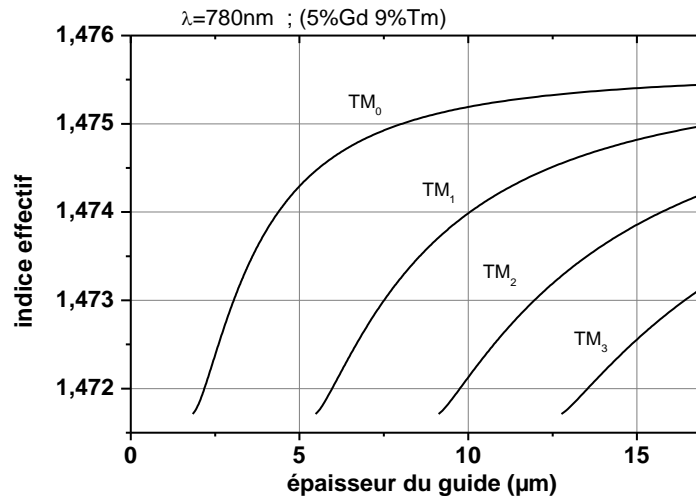


Figure 55: Modes TM à 780nm dans une couche de  $\text{LiY}_{0.879}\text{Gd}_{0.035}\text{Tm}_{0.086}$

A la longueur d'onde de pompe (Figure 55), l'incertitude sur l'épaisseur ajustée ( $\pm 1\mu\text{m}$ ) ne permet pas de déterminer s'il y a 3 ou 4 modes de pompe dans un tel guide d'onde. Ces

calculs servent surtout à estimer l'épaisseur qui rendra le fonctionnement laser monomode, tout en gardant une épaisseur suffisante pour une injection efficace.

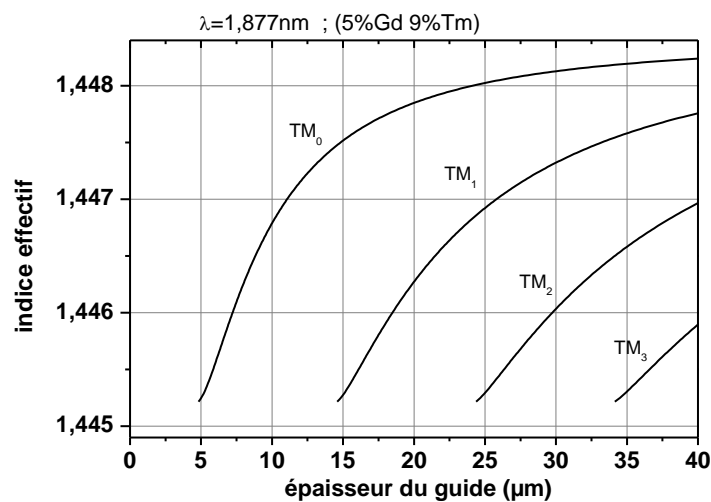


Figure 56: Modes TM à 1.877nm dans une couche de  $\text{LiY}_{0.879}\text{Gd}_{0.035}\text{Tm}_{0.086}$

Le contraste d'indice à cette longueur d'onde pour ce guide plus fortement substitué (12% au total) a été mesuré à  $3 \times 10^{-3}$ . Ce fort contraste s'avère nécessaire, puisque ce guide est monomode à  $1,877\mu\text{m}$  jusqu'à  $15\mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour un guide inférieur à  $5\mu\text{m}$  d'épaisseur, aucun mode ne se propage.

#### I.4.6.d. Pertes

Le taux d'atténuation du signal lors de sa propagation dans le guide d'onde est une caractéristique essentielle. Directement liées aux performances laser, ces pertes doivent être alors les plus basses possibles. Dans la littérature, les guides d'onde ayant permis d'obtenir de bonnes performances laser présentent des pertes de l'ordre de  $0,1\text{dB/cm}$  (voir Tableau 15).

Il existe plusieurs techniques de mesure des pertes, plus ou moins adaptées selon l'ordre de grandeur. Pour des guides à fortes pertes, une vue de dessus de la diffusion d'un faisceau laser lors de sa propagation est possible (Figure 57). Il faut pour cela un guide de grande longueur de guide et suffisamment de pertes pour que l'histogramme du cliché de la zone de propagation soit représentatif. Cette méthode n'est pas applicable sur les guides réalisés ici, le niveau de pertes étant trop faibles par rapport à la longueur du guide.

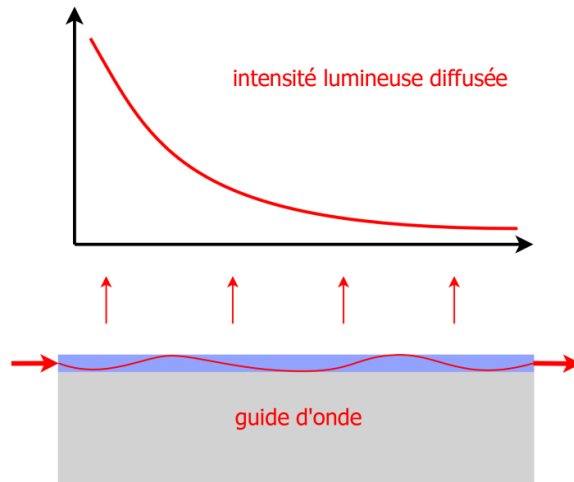


Figure 57: dispositif de mesure de pertes élevées

La mesure des pertes optiques dans notre guide d'onde ont été mesurées en comparant la puissance injectée à la puissance en sortie du guide (Figure 58). Ces mesures ont été effectuées pour des guides dont l'épaisseur a été ramenée à 35 $\mu\text{m}$ .

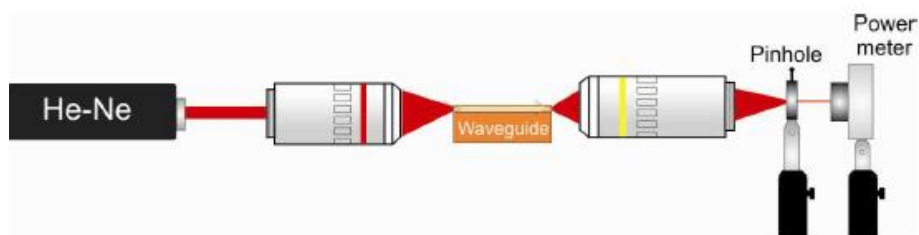


Figure 58: Dispositif de mesure des pertes utilisé

L'objectif de microscope utilisé pour cette expérience présente un faible grossissement (5x), ce qui permet d'avoir une ouverture numérique faible en éclairage total (0,14) afin de satisfaire au mieux les conditions d'injection dans le guide d'onde.

Le spot fait alors 32 $\mu\text{m}$  de large à  $1/e^2$  au point focal, ce qui permet de considérer que 100% du signal peut être couplé dans le guide. Cette approximation surestime donc légèrement la valeur des pertes mesurées, d'autant qu'un diaphragme placé après l'objectif de collection coupe les éventuels modes propagés dans le substrat. La mesure de la puissance transmise est corrigée des pertes de Fresnel à l'entrée et à la sortie du guide ( $\approx 4\%$  à chaque interface). Le niveau de pertes en dB s'exprime comme :

$$A_{dB} = -10 \cdot \log\left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)$$

Les pertes mesurées sur les guides d'onde réalisés sont regroupées dans Tableau 15. Le calcul de la différentielle de l'expression du niveau de pertes suivant les variables que sont  $P_{out}$ ,  $P_{in}$  et la longueur du guide (les pertes sont exprimées en dB/cm) a permis de calculer

selon la précision des appareils de mesure une incertitude quant à la valeur de pertes de  $\pm 0,006\text{dB/cm}$  pour le guide de 6,08mm de long et  $0,005\text{dB/cm}$  pour le guide de 9,11mm.

Tableau 15: Bilan de mesure de pertes

Echantillon	Longueur (mm)	Pertes (dB/cm)
$\text{LiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{F}_4$	5,15	2,96
$\text{LiY}_{0.935}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.015}\text{F}_4$	9,11	0,35
$\text{LiY}_{0.885}\text{Gd}_{0.05}\text{Lu}_{0.05}\text{Pr}_{0.015}\text{F}_4$	9,25	0,65
$\text{LiY}_{0.88}\text{Gd}_{0.05}\text{Tm}_{0.07}\text{F}_4$	6,08	0,11
$\text{LiY}_{0.86}\text{Gd}_{0.05}\text{Tm}_{0.09}\text{F}_4$	7,97	0,26

Les couches codopées au lutécium présentent un niveau de pertes élevées, ce qui a eu pour conséquence ultérieure de faibles performances laser obtenues avec cette couche (voir chapitre 3). Les couches ayant permis d'obtenir les meilleures performances laser sont sans surprise celles qui présentent ici les plus faibles pertes. L'utilisation du lutécium pour compenser le désaccord paramétrique crée par des ions comme le gadolinium et le praséodyme dans la maille de  $\text{LiYF}_4$  doit pourtant améliorer la qualité de l'interface et réduire les pertes. Des expériences supplémentaires de dépôt de couches contenant du lutécium sont certainement nécessaires pour confirmer ces mesures.

## I.5. Conclusion du chapitre 1

Dans ce premier chapitre, la croissance de cristaux massifs par la technique de Czochralski et le dépôt de couches minces par épitaxie en phase liquide ont été abordés.

La première moitié de ce chapitre traite de la technique de Czochralski, ce qui a permis également la réalisation de cristaux de  $\text{LiYF}_4$  dopé avec des ions praséodyme et samarium pour des études spectroscopiques. Pour les applications de LPE, des cristaux de grandes dimensions de  $\text{LiYF}_4$  pur ont dû être fabriqués, et les problèmes de qualité cristalline liés à ces grands volumes ont été traités. Des cristaux de  $\text{KYF}_4 : \text{Pr}$  ont par ailleurs aussi été réalisés. La qualité cristalline de ces matériaux a été discutée suivant les différents paramètres de croissance, que sont la qualité du bain initial, la masse de la charge ou la vitesse d'expansion ou de tirage. Les caractérisations effectuées sur les cristaux massifs (macles, diffusion) ont permis en retour d'optimiser ces paramètres de croissance pour améliorer la qualité des cristaux tirés.

La deuxième moitié de ce chapitre a été consacrée à l'épitaxie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$ . Après avoir fait l'état de l'art des systèmes lasers efficaces réalisés sous forme de couches minces cristallines, le principe de la méthode de croissance et la mise en œuvre sont présentés. Des couches minces de  $\text{LiYF}_4$  avec des dopages variés ont été déposées sur des substrats de  $\text{LiYF}_4$  pur. Comme ions optiquement actifs, les ions praséodyme et thulium ont été utilisés à différentes concentrations, et les codopages par les ions optiquement passifs gadolinium et lutécium ont permis d'augmenter le contraste d'indice de la couche afin d'obtenir de meilleures conditions de guidage. Ces différents dopages influent sur la qualité cristalline de la couche, et des compromis entre la qualité de la couche et les conditions d'injection ont été trouvés. L'influence des différents paramètres de croissance, comme la température, les dimensions du creuset ou encore les étapes de mise en forme de la couche mince ont ensuite été discutés.

Chacune des étapes de la synthèse des cristaux massifs ou des couches minces présentées ici sont toutes critiques vis-à-vis de l'objectif final qui est un fonctionnement laser efficace des couches minces de fluorures (chapitre III), de la transformation des oxydes de terres rares aux étapes de mise en forme de la couche.

Pour les couches dont la croissance a été satisfaisante (épaisseur  $>50\mu\text{m}$  sans inclusions de  $\text{LiF}$ ), les pertes mesurées sont très faibles, ce qui atteste de la bonne qualité cristalline des couches réalisées. La composition de la couche a été analysée, et l'indice optique des couches et des substrats ont été déterminés, ce qui a permis de modéliser les conditions de guidage et d'estimer les différentes épaisseurs de coupure de ces guides d'onde.



# II. Propriétés spectroscopiques des fluorures de praséodyme

## II.1. Introduction

Le praséodyme appartient, dans le tableau périodique des éléments, à la famille des lanthanides, du grec *lanthánein*, « être caché ». On les appelle aussi terres rares, en raison de la difficulté pour les isoler chimiquement. Ces terres rares apparaissent dans la nature de façon assez diluée dans les minerais, ce qui rend l'extraction difficile ainsi que leur séparation. Ces dernières années, compte tenu de leurs nombreuses applications dans les nouvelles technologies, elles jouent un rôle stratégique et font l'objet de tensions internationales.

Notre intérêt ici porte sur les terres rares trivalentes émettrices de lumière pour des applications laser. Pour ces ions trivalents, les électrons en jeu dans les transitions qui nous intéressent appartiennent à la couche interne 4f, dont le remplissage est différent pour chaque terre rare, du lanthane au lutécium. Une définition plus large des terres rares y inclut le scandium et l'yttrium. Cette couche 4f est écrantée dans les lanthanides par les couches externes 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup> et 6s<sup>2</sup> (règle de Klechkowski), si bien que les niveaux électroniques 4f ne sont que faiblement perturbés par le champ des ligands extérieurs. En conséquence, le diagramme d'énergie d'un ion dans un environnement cristallin est proche de celui de l'ion libre, qui est reporté dans le diagramme de Dieke [Die68], décorant chaque bureau de spectroscopiste des terres rares.

### II.1.1. Niveaux d'énergie de l'ion en matrice cristalline

Les niveaux d'énergie de l'ion libre ( $E$ ) sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger, ce qui revient à déterminer les fonctions propres  $|\psi\rangle$  de l'opérateur  $\hat{H}$ , soit :

$$\hat{H} \cdot |\psi\rangle = E \cdot |\psi\rangle$$

L'hamiltonien du système formé par les  $N$  électrons mis en jeu lors des transitions optiques décrit le cas de l'ion libre à travers plusieurs composantes, puis tient compte de l'action du champ cristallin en ajoutant un terme correctif. La Figure 59 résume les différentes

contributions permettant d'établir les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare en matrice cristalline. Ces termes sont explicités dans les paragraphes suivants.

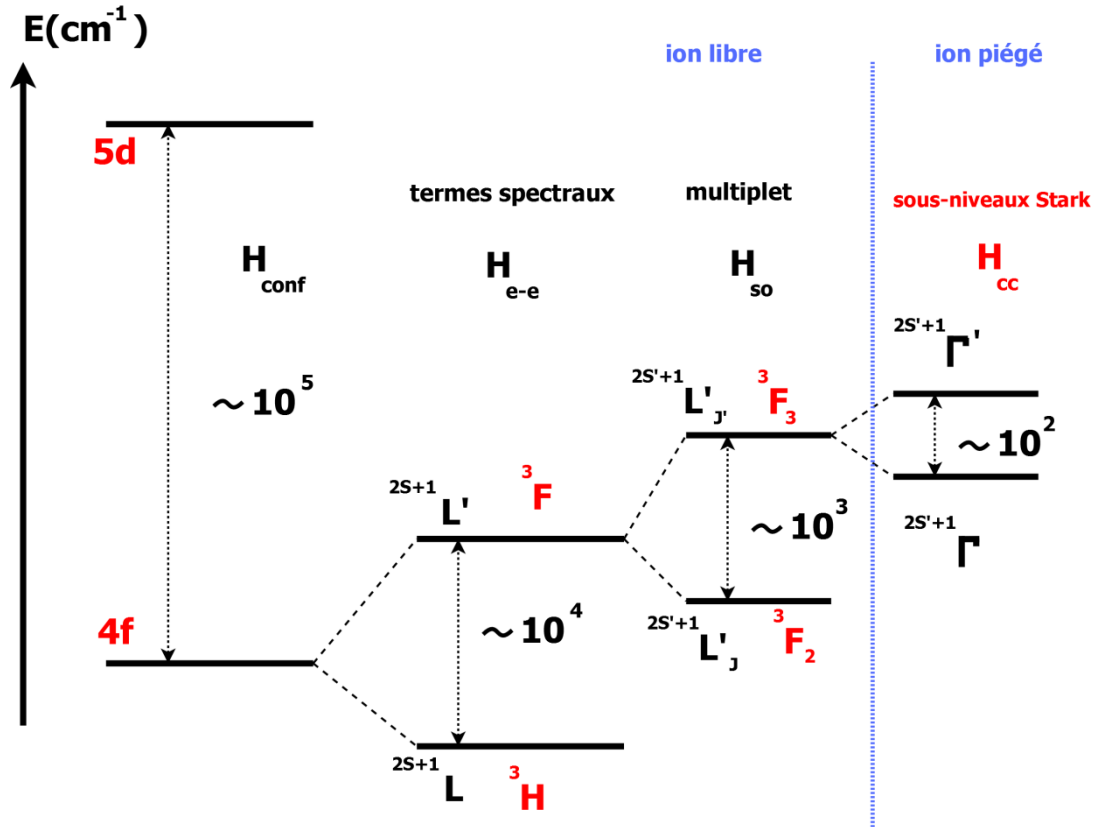


Figure 59: levées successives de dégénérescence

### II.1.1.a. Ion libre

Dans l'approximation du champ central, l'hamiltonien de l'ion libre s'écrit comme une somme de 3 termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_{conf} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{so}$$

- un terme de champ central,  $\hat{H}_{conf}$ , décrivant l'énergie cinétique des N électrons et l'interaction électron-noyau, en tenant compte de l'écrantage ( $Z^*$ , modèle de Slater). Ce terme définit les configurations 4f, 5d (Figure 59).

$$\hat{H}_{conf} = \sum_i^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z^* \cdot e^2}{r_i} \right)$$

- un terme de répulsion électron-électron,  $\hat{H}_{ee}$ , venant corriger le potentiel central de la répulsion coulombienne entre les électrons, ce qui provoque une levée de la dégénérescence de la configuration 4f en termes spectraux ( $^3H$ ,  $^3P$ , etc. dans le cas du praséodyme).

$$\hat{H}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

- un terme de couplage spin-orbite,  $\hat{H}_{so}$ , où  $\zeta_i$  est la constante de couplage spin orbite. Cette levée de dégénérescence provoque l'apparition du multiplet  $^3H_4$   $^3H_5$ ,  $^3H_6$ , depuis le terme spectral  $^3H$  par exemple.

$$\hat{H}_{so} = \sum_i^N \zeta_i \cdot s_i \cdot l_i$$

### II.1.1.b. Effet du champ cristallin

Lorsque l'ion de terre rare est inséré dans une matrice cristalline, le champ cristallin environnant va influencer la position des niveaux d'énergie, ce qui va s'exprimer à travers une quatrième composante  $\hat{H}_{cc}$  dans l'hamiltonien du système. Ce champ cristallin est fonction du potentiel électrostatique  $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  créée par les ligands (explicité dans le *Henderson & Imbusch* par exemple [Hen]), et vu par l'électron  $i$  :

$$\hat{H}_{cc} = -q \sum_i V_c(r_i)$$

Ce potentiel se développe sur la base des harmoniques sphériques  $Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i)$ , ce qui fait apparaître l'opérateur tensoriel  $C^{(q)}$ .

$$C_k^{(q)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i)$$

Et l'opérateur de champ cristallin s'écrit alors :

$$\hat{H}_{cc} = \sum_i \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{+k} A_k^q \cdot r_i^k \cdot C_k^{(q)}$$

Les termes  $A_k^q$  sont les composantes multipolaires du champ cristallin, et le produit  $A_k^q \cdot r_i^k$  vaut  $B_k^q$ , qui sont les paramètres de champ cristallin usuellement tabulés [Mor79]. Le nombre de paramètres  $B_k^q$  dépend de la symétrie du site qu'occupe l'ion dopant. Lorsque l'ion s'insère dans un site cristallographique, le champ électrique à cet endroit provoque une levée partielle de la dégénérescence du niveau  $^{2S+1}L_J$  en sous-niveaux Stark  $^{2S+1}\Gamma$ . Le nombre de ces sous-niveaux Stark dépend de la symétrie du champ cristallin, et cette levée de dégénérescence est fonction de la symétrie du site. Ces valeurs, tirées de l'ouvrage de Kaminskii [Kam], sont reportées dans le Tableau 16. Dans le cas du LiYF<sub>4</sub>, le site de substitution à l'yttrium est de symétrie S<sub>4</sub>, et par exemple le niveau fondamental J=4 va se scinder en 7 sous niveaux Stark distincts au lieu des 9 prévus si la levée de dégénérescence était totale.

		J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Local symmetry</b>	<b>Schönflies designation</b>	2J+1 = 1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubic	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	D <sub>6h</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>6v</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6h</sub> , C <sub>3h</sub> , C <sub>6</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	D <sub>3d</sub> , C <sub>3v</sub> , D <sub>3</sub> , C <sub>3i</sub> , C <sub>3</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	D <sub>4h</sub> , D <sub>2d</sub> , C <sub>4v</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4h</sub> S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub>	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombic	D <sub>2h</sub> , C <sub>2v</sub> , D <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinic	C <sub>2h</sub> , C <sub>s</sub> , C <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinic	C <sub>i</sub> , C <sub>1</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J = 1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1 = 2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubic	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Other lower Symmetry types		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tableau 16 : Levée de dégénérescence des multiplets 4f des ions de terre rare en fonction de la symétrie du site [Kam96]

## II.1.2. Etats propres et règles de sélection des transitions

Selon le nombre d'électrons d'un atome, le couplage spin-orbite a une importance plus ou moins grande par rapport à la répulsion inter-électronique. Pour les atomes légers ( $Z < 40$ ), les forces de répulsion électron-électron sont plus fortes que l'attraction noyau-électron, ce qui limite l'effet du couplage spin-orbite. Le modèle de couplage adapté est celui de Russel-Saunders (LS), dans lequel le moment cinétique total des électrons est la somme des moments orbitaux et de spin de l'ensemble des électrons. Pour des ions à noyaux lourds ( $Z > 50$ ), le couplage spin-orbite prévaut en général sur la répulsion inter-électronique ( $H_{so} > H_{ee}$ ). Le modèle adapté est le couplage j-j, dans lequel les électrons sont traités indépendamment. Dans le cas particulier des terres rares, le couplage intermédiaire. La représentation des niveaux d'énergie se fait en considérant les nombres quantiques issus du couplage LS, auxquels une correction est apportée : un état propre de la configuration 4f est remplacé par une combinaison linéaire d'états de même J appartenant à cette configuration 4f, soit :

$$|4f S L J M_J\rangle = \sum_{S' L' J'} C_{S L S' L' J} \cdot |4f S' L' J' M_{J'}\rangle$$

$|4f S L J M_J\rangle$  sont les états propres issus du couplage LS, et  $C_{S,L,S',J'}$  sont des coefficients de couplage intermédiaire, qui ont été tabulés pour  $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$  [Web68]. L'écrantage des électrons de la couche 4f par les couches supérieures fait que l'influence du champ cristallin sur la position des niveaux d'énergie est faible, si bien qu'une approximation usuelle consiste à dire que les coefficients  $C_{S,L,S',J'}$  déterminés pour le  $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$  sont aussi valables pour toute autre matrice hôte [Auz80].

Les transitions radiatives peuvent être de nature dipolaire ou quadrupolaire, électriques ou magnétiques, suivant des règles de sélection spécifiques. L'intensité de transitions quadrupolaires est de plusieurs ordres de grandeur moins intenses que celle des dipolaires, seules les transitions dipolaires électriques et magnétiques seront donc prises en compte dans la suite de ce chapitre. L'opérateur dipolaire électrique s'écrit  $D^E = -e \cdot \sum_i \vec{r}_i$ , où  $\vec{r}_i$  est le vecteur position du  $i^{\text{ème}}$  électron. Entre deux états de même parité  $\psi_a$  et  $\psi_b$ , le calcul de l'élément de matrice dipolaire électrique est nul. Dans la configuration 4f, les états sont tous de même parité, ce qui n'autorise que les transitions dipolaires magnétiques, ce qui amène à donner les règles de sélections pour les transitions radiatives, en fonction du processus considéré. Les règles de sélection des transitions radiatives dépendent du modèle de couplage, et ne sont pas absolues. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, les règles de sélection pour un modèle de couplage LS sont reportées dans le Tableau 17.

Tableau 17: règles de sélection dans l'approximation dipolaire (couplage LS)

Dipolaire électrique			
	LS		restrictions
$\Delta S =$	0		Parité identique
$\Delta L =$	0	$\pm 1$	$L=0 \rightarrow L'=0$
$\Delta J =$	0	$\pm 1$	$J=0 \rightarrow J'=0$

Dipolaires électriques forcées (Judd-Ofelt)			
	LS		restrictions
$\Delta S =$	0		
$\Delta L =$	$\leq 6$		
$\Delta J =$	$\leq 6$		$J=0 \rightarrow J'=0$

Dipolaire magnétique			
	LS		restrictions
$\Delta S =$	0		
$\Delta L =$	0		
$\Delta J =$	0	$\pm 1$	$J=0 \rightarrow J'=0$

Ces règles de sélection limitent alors le nombre de transitions possibles. Le couplage intermédiaire induit le mélange d'états de même nombre quantique J, ce qui amène à de nouvelles transitions dipolaires magnétiques, mais ne lève pas l'interdiction des transitions dipolaires électriques puisqu'il ne mélange que des états de même parité.

Expérimentalement, l'intensité des transitions observées entre certains niveaux de la bande 4f ne peut être attribuée à la seule contribution dipolaire magnétique, bien que la transition dipolaire électrique soit interdite par la règle de Laporte. La présence du champ cristallin induit un mélange de configurations, ce qui autorise partiellement les transitions dipolaires électriques. A partir de ce constat, la théorie de Judd-Ofelt a été construite pour expliquer l'intensité de ces transitions, en considérant que la parité d'un niveau 4f est brouillée par le mélange avec la configuration 5d. En résumé, ce mélange avec des termes de parité opposée autorise partiellement des transitions dipolaires électriques, et on parle alors de transitions dipolaires « forcées ».

## II.2. Analyse de Judd-Ofelt de fluorures dopés praséodyme

### II.2.1. Théorie de Judd-Ofelt

La théorie de Judd et Ofelt a été établie pour expliquer la présence de raies fines et intenses dans les spectres d'émission des ions de terres rares en matrice cristalline. La règle de Laporte n'autorise des transitions dipolaires électriques qu'entre états de parité opposée (4f et 5d). Donc, comme on l'a vu précédemment, à l'intérieur de la configuration f les transitions dipolaires électriques sont interdites, et seules les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées, mais en nombre



Figure 60: Brian R. Judd, George S. Ofelt et Brian G. Wybourne

limité au regard des règles de sélection. Jean Becquerel, dans les années 20 [Bec22], observe expérimentalement des transitions entre des niveaux d'énergie interdites par ces règles de sélection, ce que détaille Van Vleck en 1937 dans la section de son article « The puzzle of Rare-earth spectra » au titre affirmatif « *Evidence that the rare earth lines represent forbidden transitions* » [Van37]. L'hypothèse de Van Vleck est qu'un ion inséré dans un champ cristallin dépourvu de centre de symétrie brouillerait la parité des niveaux impliqués dans les transitions optiques. Par la suite, les calculs de Condon et Shortley (The Theory of Atomic Spectra, 1935) n'ont pas permis d'apporter de solution avec les moyens de calculs de l'époque. Pendant les 25 années qui vont suivre, la théorie des groupes est développée par Racah, et l'évolution des calculateurs est importante entre 1935 et 1960. Ceci a permis, en 1962, à B. Judd à Berkeley [Jud62] et G.S. Ofelt à Baltimore [Ofe62] de proposer à 14 jours d'intervalle et sans concertation des travaux très comparables apportant des réponses au problème précédent. Les deux noms ont été associés pour former ce qui est appelé « Théorie de Judd-Ofelt ». Comme il avait changé de thème de recherche après sa thèse, George Ofelt n'a pu mesurer qu'en 1998, lors d'une réunion thématique où il était invité, la portée de son travail de thèse [Sme12].

La théorie de Judd-Ofelt vise à déterminer la force de transition dipolaire électrique ( $S^{ED}$ ) entre deux états quelconques de la bande 4f, afin de pouvoir ensuite calculer la probabilité d'émission spontanée  $A_{ba}$  entre deux niveaux b et a. Ce modèle propose un formalisme permettant le calcul de forces de transition dipolaire électrique entre 2 multiplets quelconques d'actinides ou de lanthanides. L'idée originale de la théorie de Judd et Ofelt



est de traiter l'action du champ cristallin comme une perturbation au premier ordre des niveaux d'énergie de l'ion libre. Les termes impairs du champ cristallin permettent une interaction entre les configurations 4f et 5d des lanthanides, ce qui brouille la parité des niveaux 4f. La conséquence est l'autorisation partielle de la transition dipolaire électrique entre ces niveaux.

*In fine*, cette théorie permet le calcul de la durée de vie radiative d'un niveau ainsi que la détermination de ses rapports de branchement. Même si sa précision n'est pas toujours excellente, l'avantage de cette théorie est qu'elle permet de calculer des forces de transition dont la mesure est techniquement difficile, comme celles de raies d'absorption dans l'état excité par exemple.

### II.2.1.a. Calcul de la force de transition dipolaire électrique

Par la suite, le terme transition dipolaire électrique désignera toujours une transition « forcée », en référence à l'action du champ cristallin. Par conséquent, des transitions dipolaires électriques interdites dans le cas de l'ion libre deviennent partiellement autorisées. La force de transition dipolaire électrique  $S^{DE}$  entre deux multiplets b et a est définie par l'élément de matrice de transition dipolaire électrique  $M_{ab}^{DE}$  correspondant :

$$e^2 \cdot S_{ab}^{DE} = |M_{ab}^{DE}|^2 \quad \text{Eq. 9}$$

Cet élément de matrice dipolaire électrique  $M_{ab}^{DE}$  se calcule en faisant agir l'opérateur dipolaire électrique entre deux états  $|\psi_a\rangle$  (fondamental) et  $|\psi_b\rangle$  (excité), en tenant compte du mélange de configurations (II.1.2).

$$M_{ab}^{DE} = \langle \psi_a | D^E | \psi_b \rangle \quad \text{Eq. 10}$$

Il faut alors exprimer les « nouveaux » états  $\Psi$  de la configuration 4f en tenant compte de l'interaction avec les niveaux 5d sous l'effet du champ cristallin, ce qui est développé au premier ordre par la théorie des perturbations. Ainsi les états de la configuration 4f s'expriment comme :

$$|\psi_{a(b)}\rangle = |\varphi_{a(b)}\rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_{5d} | V | \varphi_{a(b)} \rangle}{E_{a(b)} - E_{5d}} \cdot |\varphi_{5d}\rangle \quad \text{Eq. 11}$$

Où les états propres  $|\varphi_{a,b}\rangle$  sont à parité définie,  $|\varphi_{5d}\rangle$  désigne les états 5d de parité opposée, et  $V$  est l'opérateur de champ cristallin. L'élément de matrice s'exprime alors comme :

$$M_{ab}^{DE} = \langle \psi_a | D^E | \psi_b \rangle = \langle \varphi_a | D^E | \varphi_b \rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{5d} \rangle}{E_a - E_{5d}} \cdot \frac{\langle \varphi_{5d} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{5d}} \langle \psi_{5d} | D^E | \psi_{5d} \rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{5d} \rangle}{E_a - E_{5d}} \cdot \langle \varphi_{5d} | D^E | \varphi_b \rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_{5d} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{5d}} \cdot \langle \varphi_a | D^E | \varphi_{5d} \rangle$$

Eq. 12

Pour des raisons de parité, le premier et le deuxième terme sont nuls. L'élément de matrice s'exprime comme :

$$M_{ab}^{DE} = \sum_{5d} \left[ \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{5d} \rangle \cdot \langle \varphi_{5d} | D^E | \varphi_b \rangle}{E_a - E_{5d}} + \frac{\langle \varphi_a | D^E | \varphi_{5d} \rangle \cdot \langle \varphi_{5d} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{5d}} \right]$$

Eq. 13

Dans cette expression, les dénominateurs sont légèrement différents. Pour finaliser ce calcul, plusieurs hypothèses simplificatrices sont posées, qui sont illustrées en Figure 61 :

- (i) : La configuration excitée est complètement dégénérée, et son énergie est suffisamment élevée pour poser :  $E_a - E_{5d} = E_b - E_{5d}$ , ce qui revient à dire que l'écart en énergie entre la bande 5d et n'importe quel niveau 4f est constant.
- (ii) : Le calcul est effectué de multiplet à multiplet, l'hypothèse est faite que les sous-niveaux Stark d'un multiplet soit équilibreplés.

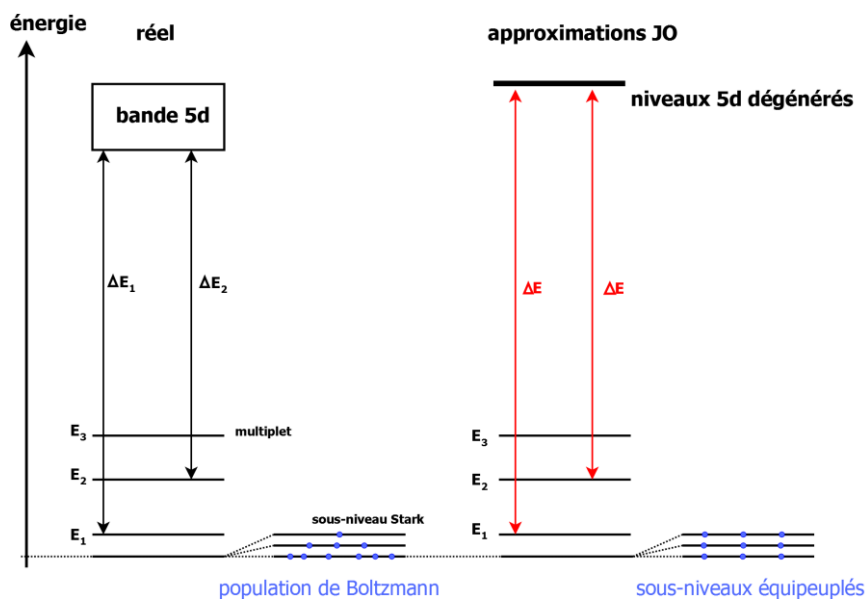


Figure 61: approximations usuelles de la théorie de Judd-Ofelt

Le développement de ce calcul constitue l'essence des articles de Judd et d'Ofelt [Jud62] [Ofe62]. Finalement, la force de transition dipolaire électrique,  $S_{ab}^{DE}$ , s'exprime en fonction des paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  et des éléments de matrice réduits  $U^{(t)}$  d'opérateurs tensoriels de rang  $t$ , où  $t$  n'est égal qu'à 2, 4 ou 6. Les éléments de matrice réduits  $U^{(t)}$  sont tabulés pour le couple ion/matrice  $\text{Pr}^{3+} : \text{LaF}_3$ , et pour les mêmes raisons qu'énoncées dans la partie II.1.2, ces valeurs sont aussi utilisées pour effectuer des calculs dans d'autres cristaux de fluorures dopés  $\text{Pr}^{3+}$ .

$$S_{ba}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot \langle \psi_b | U^{(t)} | \psi_a \rangle^2 \quad \text{Eq. 14}$$

Les paramètres  $\Omega_t$  vont être ajustés par une procédure de moindres carrés ou une procédure de  $\chi_2$  (Pearson) à partir de l'intégration de la section efficace d'un nombre suffisant de transitions. Une fois ces paramètres ajustés à partir des données d'absorption, n'importe quelle contribution dipolaire électrique devient calculable.

### II.2.1.b. Contribution dipolaire magnétique

La force de transition totale réunit les contributions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques qui vont être calculées ici. Les règles de calcul de cette contribution dipolaire magnétique varient selon le type de transition ( $J'=J$ ,  $J'=J-1$  ou  $J'=J+1$ ), et sont données dans l'article de Carnall [Car65]. Les éléments de matrice de transition dipolaire magnétique  $M_{ab}^{DM}$  (Eq. 15) ont été calculés, ainsi que la force d'oscillateur à partir de l'élément de matrice (Eq. 16) :

$$M_{ab}^{DM^2} = \langle \psi_a | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_b \rangle^2 \cdot \left( \frac{e}{2mc} \right)^2 \quad \text{Eq. 15}$$

$$S_{ab}^{DM} = \frac{[M_{ab}^{DM}]^2}{e^2} = \left( \frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \cdot \frac{\langle \psi_a | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_b \rangle^2}{\hbar^2} \quad \text{Eq. 16}$$

Les éléments de matrice  $\frac{\langle \psi_a | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi_b \rangle^2}{\hbar^2}$  calculés pour l'ion praséodyme sont reportés dans l'annexe 1 (V.2.1). Les forces de transition dipolaires magnétiques, ensuite transformées en probabilité d'émission par seconde, sont à retirer de la probabilité totale, le reste est attribué à la contribution dipolaire électrique.

## II.2.2. Calcul des coefficients de Judd-Ofelt

### II.2.2.a. Traitement des cristaux uniaxes

La théorie de Judd-Ofelt a été développée pour des matériaux isotropes.  $\text{LiYF}_4$  et  $\text{KYF}_4$ , qui sont des matériaux biréfringents ( $a = b \neq c$ ), présentent deux états de polarisation possibles, qui sont rappelés dans le Tableau 18.

Polarisation	Vecteur d'onde	Champ électrique	Champ magnétique	Indice optique
$\sigma$	$\vec{k} \perp \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$	$\vec{B} \parallel \vec{c}$	$n_o$
$\alpha$	$\vec{k} \parallel \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$	$\vec{B} \perp \vec{c}$	$n_o$
$\pi$	$\vec{k} \perp \vec{c}$	$\vec{E} \parallel \vec{c}$	$\vec{B} \perp \vec{c}$	$n_e$

Tableau 18: états de polarisation dans un cristal uniaxe

Dans un cristal uniaxe, la polarisation  $\alpha$  équivaut à la polarisation  $\sigma$ , alors que les spectres  $\pi$  et  $\sigma$  sont différents. Pour que ces données expérimentales puissent être utilisées dans le cadre du calcul de Judd-Ofelt, Lomheim [Lom78] utilise un spectre d'absorption moyenné sur les polarisations, en posant que :

$$\sigma_i = \frac{1}{3} \cdot \sigma_i^\pi + \frac{2}{3} \cdot \sigma_i^\sigma \quad \text{Eq. 17}$$

Le calcul de la probabilité de désexcitation spontanée requiert la longueur d'onde centrale de la transition, qui est calculée comme étant le barycentre de chaque bande d'absorption du spectre moyenné en polarisation :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot \sigma_i \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. 18}$$

L'indice optique moyen est établi de la même manière :

$$n = \frac{1}{3} \cdot n^\pi + \frac{2}{3} \cdot n^\sigma \quad \text{Eq. 19}$$

## II.2.2.b. Détermination des coefficients $\Omega_t$ par la méthode standard

Le calcul des coefficients de Judd-Ofelt consiste à ajuster les coefficients de Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$  à l'aide des forces de transitions d'absorption mesurées. L'avantage d'un tel calcul est de limiter le nombre de données expérimentales nécessaires pour décrire les paramètres spectroscopiques du couple ion/matrice. A partir d'un spectre d'absorption calibré en section efficace, l'intégrale sur une transition dans les conditions de Beer-Lambert (pas de saturation de l'absorption) est reliée à la force de transition dipolaire par la relation suivante :

[Wal98] :

$$\int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda = \frac{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}}{3hc \cdot g_a \cdot n^2} \cdot [\chi_E \cdot S_{ab}^{DE} + \chi_M \cdot S_{ab}^{DM}] \quad \text{Eq. 20}$$

Avec  $g_a$  la dégénérescence du multiplet ;  $\chi$  la correction de champ local, qui vaut pour une transition de nature dipolaire électrique  $\chi_{ED} = \frac{n \cdot (n^2 + 2)^2}{9}$  et pour une dipolaire magnétique  $\chi_M = n^3$  ;  $g_a = 2J_a + 1$ , avec  $J_a$  le moment angulaire total du multiplet d'où part la transition, le  ${}^3\text{H}_4$  dans le cas de l'absorption du praséodyme ( $J=4$ ). La force de transition dipolaire électrique s'écrit comme :

$$S_{ab}^{ED} = \frac{1}{\chi_E} \cdot \left( \frac{3hc \cdot g_a \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \cdot \int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_M \cdot S^{MD} \right) \quad \text{Eq. 21}$$

Ce qui permet en injectant l'équation 14 d'écrire les équations permettant d'ajuster les coefficients  $\Omega_t$ , en posant que  $\langle \psi_a | U^{(t)} | \psi_b \rangle^2 = U_{ab}^{(t)2}$  :

$$\frac{1}{\chi_E} \cdot \left[ \frac{3hc \cdot g_a \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \cdot \int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_M \cdot S^{DM} \right] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)2} \quad \text{Eq. 22}$$

A partir du spectre d'absorption pour  $\text{Pr}^{3+} : \text{LiYF}_4$ , 8 transitions identifiées peuvent être utilisées pour l'ajustement. D'un fluorure à l'autre, le même nombre de bandes est accessible, ce qui permet d'établir un système de 8 équations à 3 inconnues. Ce jeu d'équations s'écrit plus simplement :

$$(S_{ba}^{DE})^{mes} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)2} \quad \text{Eq. 23}$$

Classiquement, ces variables sont ajustées par la méthode des moindres carrés. Les coefficients de Judd-Ofelt seront ceux qui vont minimiser la valeur quadratique moyenne (RMS), définie par :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (S_{cal}^{ED} - S_{mes}^{ED})^2}{N - P}} \quad \text{Eq. 24}$$

Avec  $i$  l'indice de la transition considérée,  $N$  le nombre de paramètres ajustables (3 coefficients  $\Omega$ ), et  $P$  le nombre d'équations utilisées pour l'ajustement. Un coefficient  $\Omega_t$  ne peut pas être négatif, ce qui conduirait à des probabilités de désexcitation par unité de temps négatives pour certaines transitions, ce qui n'a pas de sens physique.

### II.2.2.c. Probabilité d'émission spontanée

La probabilité d'émission spontanée entre deux états initiaux et finaux  $a$  et  $b$  est définie par le coefficient  $A_{ab}$ . Ce coefficient s'exprime en fonction des éléments de matrice des différents processus de transition, en réunissant les contributions dipolaires magnétiques et électriques, la probabilité d'émission spontanée est définie comme [Wal98] :

$$A_{ba} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot e^2}{3 \cdot h \cdot \bar{\lambda}^3 \cdot g_b} \cdot [\chi_E \cdot S_{ba}^{DE} + \chi_M \cdot S_{ba}^{DM}] \quad \text{Eq. 25}$$

- $g_b$  est le moment angulaire total de l'état excité
- $h$  la constante de Planck
- $\bar{\lambda}$  la longueur d'onde centrale de la transition (Cf ; Eq.10)
- $e^2$  est une unité réduite,  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ , où  $q$  est la charge de l'électron.
- $S^{DE}$  et  $S^{DM}$  sont respectivement les forces de transition dipolaires électriques et dipolaires magnétiques.

A partir du calcul des forces de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique, on peut donc calculer la probabilité d'émission par seconde entre deux niveaux quelconques de la configuration 4f.

#### II.2.2.d. Temps de vie et rapports de branchements

La théorie de Judd-Ofelt permet de déterminer des données spectroscopiques importantes d'un point de vue du laser, comme le temps de vie radiatif d'un niveau, les rapports de branchement, ou la probabilité d'absorption dans l'état excité. Le temps de vie **radiatif** d'un niveau ( $\tau$ ) est défini comme le temps au bout duquel la population de l'état excité n'est plus que de  $1/e$  (37%). Ce temps de vie radiatif est l'inverse de la probabilité totale de désexcitation radiative à partir de ce niveau émetteur :

$$\tau_b = \frac{1}{\sum_a A_{ba}} \quad \text{Eq. 26}$$

Plus généralement, le temps de vie d'un état excité tient compte des différentes probabilités de désexcitation radiatives et non radiatives, mais aussi des transferts d'énergie qui peuvent le dépeupler, ce qui sera détaillé dans la partie II.3.2.b.2.

Les rapports de branchement définissent la répartition des différentes voies d'émission radiative à partir d'un même niveau émetteur. Défini comme un rapport de nombre de photons, le rapport de branchement est donc le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative vers le niveau concerné et la probabilité totale de désexcitation radiative, d'où l'expression :

$$\beta_{ba} = \frac{A_{ba}}{\sum_a A_{ba}} \quad \text{Eq. 27}$$

On a donc  $\sum \beta = 1$ , et l'on remarque que le coefficient  $\frac{\beta}{\tau}$  apparaissant dans certaines équations est finalement égal à l'inverse de la probabilité d'émission spontanée, soit :

$$\frac{\beta_{ba}}{\tau_b} = A_{ba} \quad \text{Eq. 28}$$

## II.2.3. Etat de l'art des modifications apportées à la théorie de Judd-Ofelt

### II.2.3.a. Cas particulier de l'ion praséodyme

L'ion praséodyme présente des transitions hypersensibles, ce qui signifie que la force d'oscillateur peut varier fortement selon le champ de ligands dans lequel est plongé l'ion. Les transitions  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad {}^1D_2 \quad {}^3P_0$  (les plus énergétiques) sont concernées à différents degrés [Mis92]. On peut donc s'attendre à ce que l'ajustement soit précis pour les transitions du domaine infrarouge (multiplets  ${}^3F$  et  ${}^3H$ ) et le soit moins pour les transitions hypersensibles. Les éléments de matrice  $U^{2,4,6}$  dans  $\text{Pr} : \text{LaF}_3$  rendent compte de l'hypersensibilité de ces transitions dans l'environnement cristallin  $\text{LaF}_3$ , ce qui est une source d'erreurs lorsque ces coefficients sont utilisés pour d'autres matrices. Il a déjà été reconnu que lors de l'ajustement par moindres carrés ou moindres  $\chi^2$ , la transition d'absorption du fondamental vers le  ${}^3P_2$  génère un *outlier*, un point dont la valeur calculée est largement majorée par la valeur expérimentale, qui usuellement est retirée des équations prises en compte dans l'ajustement des  $\Omega_\lambda$  [Bow02].

Cette hypersensibilité est due à la proximité des configurations 4f et 5d. Expérimentalement, le pied de la bande 5d du  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$  est situé à  $46728\text{cm}^{-1}$  (214 nm) [Lar00], et le multiplet  ${}^3P_2$  à  $22500\text{cm}^{-1}$  (443nm) environ. Fondamentalement cela revient, comme l'a fait Carnall, à discuter une des hypothèses simplificatrices de la théorie de Judd-Ofelt, à savoir que le niveau 5d soit dégénéré et nettement plus haut en énergie que les niveaux 4f [Car68].

La description de l'ion praséodyme par la théorie de Judd-Ofelt pose problème, sa précision est limitée, et des aberrations comme des coefficients  $\Omega_2$  négatifs peuvent apparaître dans certains matériaux. Sans toucher aux fondements de la théorie (traitement par la théorie des perturbations limitée au premier ordre) certaines considérations peuvent permettre d'améliorer la description des forces de transition de l'ion praséodyme par la théorie de Judd-Ofelt. Ces méthodes vont être présentées dans les paragraphes suivants. Elles peuvent corriger les données expérimentales (méthodes normalisées et de Dunina [Dun90]), ou ajouter des équations supplémentaires (méthode de Quimby [Qui94]).



### II.2.3.b. Méthode normalisée

Dans le calcul classique, l'ajustement consiste à minimiser l'écart total entre les sections efficaces intégrées mesurées et calculées. En exagérant, si des forces de transition sont 20 fois supérieures à d'autres, l'ajustement va se faire préférentiellement sur cette transition, au détriment des autres, qui n'ont plus qu'une influence limitée sur les valeurs des  $\Omega_{2,4,6}$ . La méthode normalisée a pour objectif de niveler l'influence des différentes transitions pour la détermination des  $\Omega$ .

Telle qu'elle est présentée par P. Goldner [Gol96], cette méthode consiste à tenir compte de la précision avec laquelle les transitions ont été mesurées. Numériquement, cela consiste à tenir compte de ces incertitudes en les supposant distribuées suivant une loi normale. Dans la méthode proposée, l'incertitude de chaque point de mesure est supposée proportionnelle à la force de transition mesurée. Chaque mesure se retrouve associée à une incertitude de 5% :

$$\sigma_i = \frac{e}{2} \cdot S_i^{mes} ; e = 5\%$$

Le jeu d'équations à ajuster (Eq. 23 pour la méthode classique) devient pour la méthode normalisée (Eq. 29) :

$$\frac{(S_{ba}^{DE})^{mes}}{\sigma_i} = \sum_{t=2,4,6} \frac{\Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)^2}}{\sigma_i} \quad \text{Eq. 29}$$

Le RMS, qui caractérise la qualité de l'ajustement, est alors défini comme :

$$RMS_{norm} = \sqrt{\frac{1}{N - P} \cdot \sum_{i=1}^7 \frac{(S_{cal}^E - S_{mes}^E)^2}{\sigma_i}}$$

L'absorption du multiplet  $^3P_2$  n'est pas prise en compte. Cette méthode permet d'accorder moins d'importances aux transitions les plus intenses lors de l'ajustement des paramètres  $\Omega_\lambda$ . La référence [Gol96] aboutit néanmoins à la conclusion que le modèle de Judd-Ofelt est intrinsèquement imprécis, surtout pour des ions comme le praséodyme ou le thulium. En perspective de ses travaux, P. Goldner propose que plus d'équations puissent être introduites dans la procédure d'ajustement si l'on veut améliorer la description de l'ion  $Pr^{3+}$  dans une matrice de verre de fluorozirconate.

### II.2.3.c. Extension de la méthode normalisée

La méthode normalisée vise à tenir compte de l'incertitude relative de mesure, en supposant que l'erreur commise sur la mesure de chaque transition soit de 5%. Il est difficile expérimentalement d'estimer le fond lié à la diffusion dans le cristal, et l'incertitude vient essentiellement de la définition de la ligne de base, qui correspond aux réflexions de Fresnel (pointillés rouges sur la Figure 62). De plus, cette ligne de base peut être courbe, en raison des pertes par diffusion dans le cristal plus importantes dans l'UV que dans l'IR, ou à un parallélisme approximatif des faces. L'incertitude de mesure telle qu'elle est définie par P. Goldner ( $\sigma_i = 0,025 \cdot S_i^{mes}$ ) signifie que l'incertitude  $\sigma_i$  est proportionnelle à la section efficace d'absorption intégrée, à la longueur d'onde près.

Selon la largeur de la transition considérée, l'erreur de fond ne va pas être la même, et l'extension de la méthode normalisée consiste à en tenir compte. Une transition fine et intense ne se verra pas associée la même incertitude qu'une transition large et peu intense en valeur crête. En conclusion, l'incertitude totale ne peut, en toute rigueur, pas être considérée égale pour toutes les transitions.

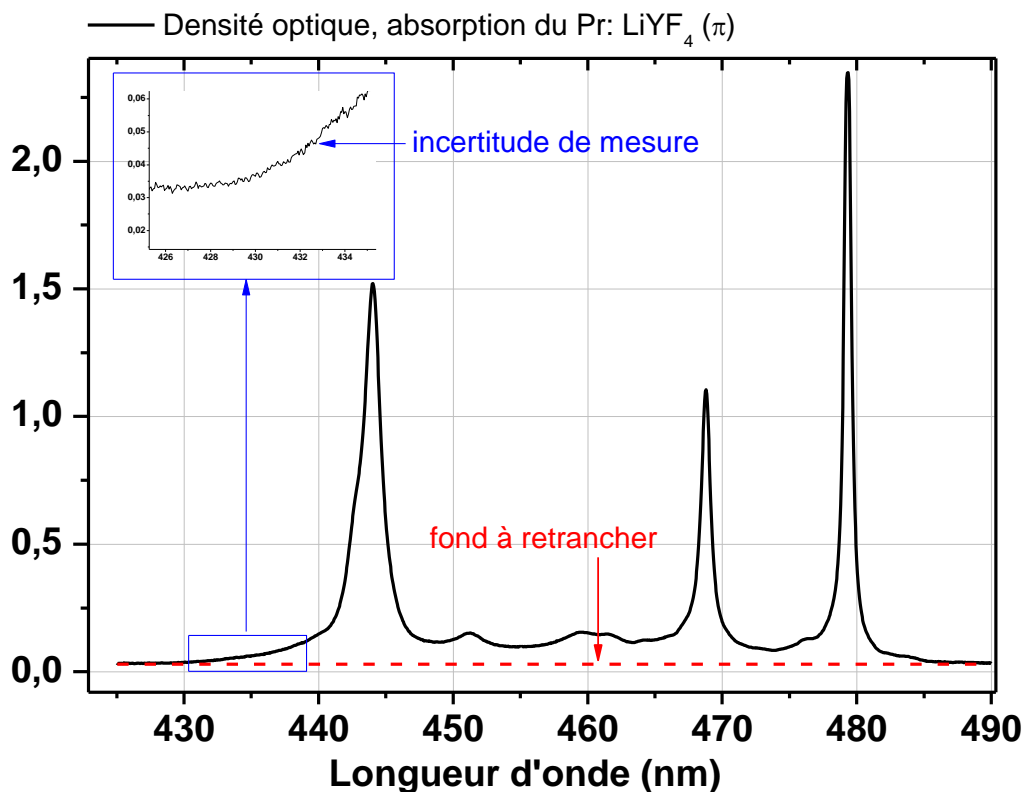


Figure 62: Sources d'incertitudes lors de la détermination des forces de transition

La nouvelle incertitude  $\varepsilon$  définie ici est alors propre à chaque bande d'absorption, et comprend une part due à l'incertitude de l'appareillage, considérée égale à 5%, et une partie

due à l'incertitude sur le fond, prise égale au bruit de mesure. D'abord exprimée comme une section efficace  $\varepsilon(\sigma_{ab}) = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ , cette incertitude est ensuite intégrée sur la largeur de raie  $\Delta\lambda$ , et ce fond est transformé en une incertitude sur la force de transition  $S_f(\Delta\lambda)$  au moyen de l'équation 21. L'incertitude totale a finalement pour expression :

$$\varepsilon_i = 0,025 \cdot S_i^{mes} + S_f(\Delta\lambda) \quad \text{Eq. 30}$$

Contrairement à la méthode normalisée, les transitions n'ont ici plus le même poids, mais il leur est associée une incertitude de mesure tenant compte de la largeur de la transition. L'ajustement des paramètres de Judd-Ofelt se fait au moyen du jeu d'équations suivant, par analogie avec la méthode normalisée :

$$\frac{(S_{ba}^{DE})^{mes}}{\varepsilon_i} = \sum_{t=2,4,6} \frac{\Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)^2}}{\varepsilon_i} \quad \text{Eq. 31}$$

### II.2.3.d. Méthode de Dunina-Kornienko

La première approximation de la théorie de Judd-Ofelt suppose que la configuration excitée 5d ait une énergie bien supérieure à celle des niveaux 4f, de sorte que l'influence de cette configuration sur les multiplets 4f soit égale. Ce modèle d'interaction faible entre les configurations ne semble pas valable dans le cas de l'ion praséodyme. L'article de Dunina, Kornienko et Fomicheva [Dun90] propose une méthode permettant de pondérer la force de transition mesurée en absorption pour chaque multiplet en fonction de l'écart en énergie de ce niveau avec la configuration 5d.

Cette méthode a été développée pour des systèmes dans lesquels l'ion praséodyme va présenter une interaction anormalement forte entre ses configurations 4f et 5d. Les doubles tungstates et molybdates en font partie, et cette méthode a permis pour ces matériaux d'améliorer l'ajustement des paramètres  $\Omega_\lambda$ . Dans les méthodes standards et normalisées, les valeurs intégrées des sections efficaces ne tiennent pas compte de l'écart énergétique entre le multiplet et la configuration 5d. Considérer l'interaction forte revient à inclure un coefficient dépendant de ces énergies. Ce terme  $C_{ab}$  doit corriger de la proximité de la configuration 5d les forces de transition mesurées pour l'absorption des niveaux de la configuration 4f. Ce terme, associé à une transition, est défini par :

$$C_{ab} = 1 + \frac{E_b + E_a - 2 \cdot E_{4f}}{E_{5d}^0 - E_{4f}}$$

Avec  $E_{4f}$  l'énergie moyenne des niveaux optiquement accessibles,  $E_{a,b}$  l'énergie des multiplets impliqués, et  $E_{5d}^0$  l'énergie du pied de la configuration 4f5d. Ces facteurs sont calculés à partir des spectres d'absorption de  $\text{Pr}^{3+} : \text{LiYF}_4$ , et les équations permettant d'ajuster les paramètres  $\Omega_\lambda$  deviennent :

$$S_{ab}^{ED} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot \langle \psi_a | U^{(t)} | \psi_b \rangle^2 \cdot C_{ab}$$

Ces différentes méthodes ont été appliquées au  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$ , et sont commentées dans la partie II.3.3.a.

### II.2.3.e. Méthode de Quimby, utilisation des intensités de fluorescence

#### II.2.3.e.1. Méthode de Quimby

La modification de la technique de calcul des coefficients de Judd-Ofelt telle qu'elle est proposée par Quimby et Miniscalco [Qui94] vise à introduire des équations issues de la mesure des rapports de branchement. L'augmentation du nombre d'équations indépendantes permet de réduire l'importance d'un point erroné, comme l'absorption vers le niveau  $^3\text{P}_2$ , qui est ici aussi exclu de la procédure d'ajustement dans cet article. Cette modification de la technique a été effectuée pour un verre ZBLAN dopé praséodyme en utilisant les rapports de branchement issus du niveau  $^1\text{D}_2$ , ce qui permet d'augmenter le nombre d'équations indépendantes. Nous allons voir dans ce qui suit que nous proposons d'étendre ce principe, dans le cas des cristaux de fluorures, aux rapports de branchement issus du multiplet  $^3\text{P}$ .

Quimby et Miniscalco considèrent qu'une première force de transition issue du spectre de fluorescence doit être considérée comme une variable ajustable, au même titre que les coefficients  $\Omega_\lambda$ . L'écriture des rapports de branchements permet d'exprimer les autres forces de transition mesurées en émission en fonction de ce paramètre. Au final, cela revient à ajuster 4 paramètres, les trois  $\Omega_\lambda$  et une force de transition de fluorescence.

La modification de l'analyse de Judd-Ofelt pour le traitement des cristaux de fluorures dopés praséodyme présentée ici se base sur cette méthode, en traitant les équations issues

du spectre de fluorescence comme les équations issues du spectre d'absorption, ce qui n'introduit pas de nouvelle variable à ajuster.

### II.2.3.e.2. Contexte de l'utilisation des équations de fluorescence

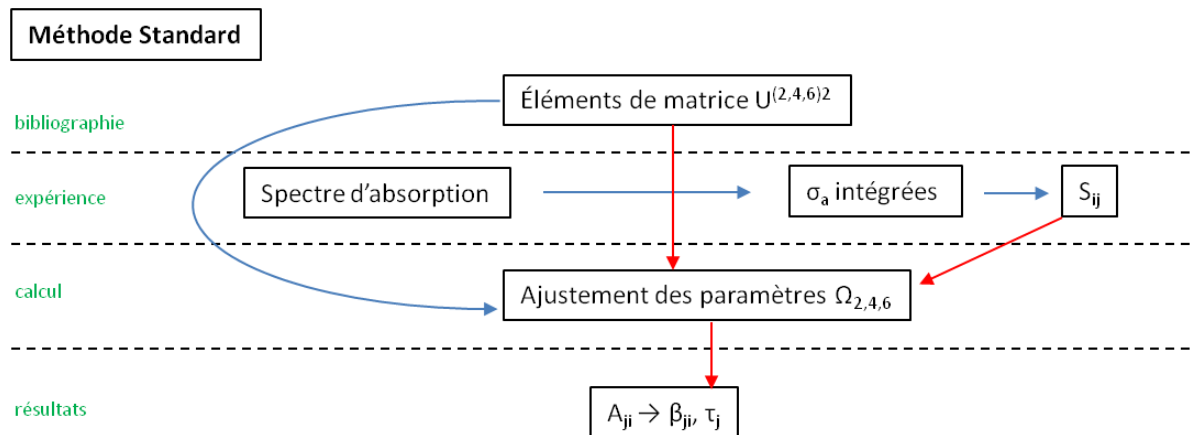


Figure 63: méthode standard

Devant les difficultés rencontrées avec l'analyse classique de Judd-Ofelt des matériaux dopés praséodyme, l'idée sous-jacente à l'utilisation des équations de fluorescence est d'introduire **un plus grand nombre d'équations** permettant l'ajustement des paramètres  $\Omega$ . Dans la méthode standard, les sections efficaces d'absorption intégrées permettent de calculer les forces de transition  $S_{ij}$ , qui déterminent à leur tour les  $\Omega$  au moyen de 7 ou 8 équations (Figure 63). L'utilisation d'un spectre d'émission calibré en section efficace permet de déterminer d'autres forces de transition  $S_{ji}$ , qui viennent ajouter 5 nouvelles équations dans la procédure d'ajustement (Figure 64).

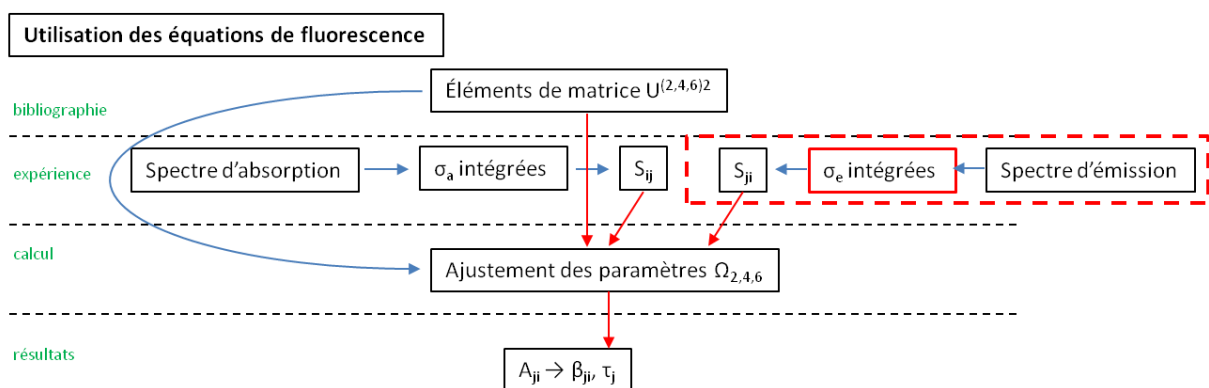


Figure 64: Utilisation des équations de fluorescence

Les précautions doivent être prises lors de la calibration du spectre d'intensité de fluorescence en section efficace d'émission. Usuellement, un calcul préalable de Judd-Ofelt sert à déterminer les rapports de branchement et le temps de vie radiatif, ce qui sert à calibrer le spectre d'intensité de fluorescence par la méthode de Futchbauer-Ladenburg (voir II.3.2.c.3). Pour pouvoir être utilisés pour déterminer les paramètres de Judd-Ofelt,

les équations issues du spectre d'émission ne doivent pas utiliser des  $\beta$  et  $\tau$  issus de calculs préalables. Il est donc nécessaire de calibrer le spectre d'émission en n'utilisant que des  $\beta$  et  $\tau$  expérimentaux (voir Figure 65).

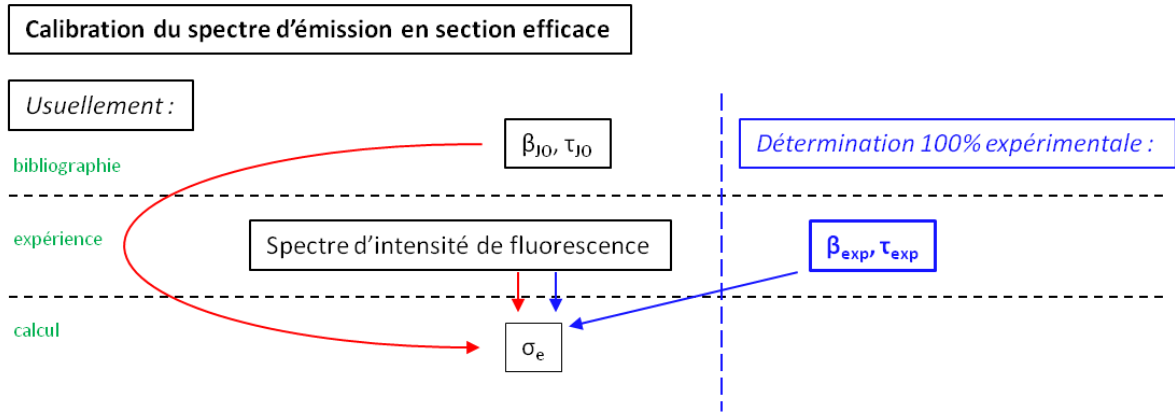


Figure 65: calibration du spectre d'émission en section efficace

### II.2.3.e.3. Etablissement des nouvelles équations

L'utilisation du spectre d'émission calibré en section efficace par la méthode de Futchbauer pour la détermination des paramètres de Judd-Ofelt est possible, car la mesure de toutes les contributions en émission (aux transitions négligeables  $^3P_J - ^1G_4$  et  $^3P_J - ^1D_2$  près) a permis de déterminer les rapports de branchement nécessaires à la calibration du spectre (voir II.3.2.c.2). Le temps de vie radiatif à température ambiante est issu de données expérimentales également (voir II.3.2.b.2), si bien qu'aucune donnée issue d'un calcul de Judd-Ofelt n'a été utilisée pour calibrer le spectre d'émission en section efficace.

Pour inclure les équations issues du spectre de fluorescence, l'équation pour les sections efficaces d'absorption va être modifiée. A partir de l'équation 22, il est possible de multiplier de chaque côté par le rapport des dégénérescences pour obtenir :

$$\frac{g_a}{g_b} \cdot \frac{1}{\chi_E} \cdot \left[ \frac{3hc \cdot g_a \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \cdot \int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_M \cdot S_{ab}^{DM} \right] = \frac{g_a}{g_b} \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)2} \quad \text{Eq. 32}$$

Par définition, les sections efficaces intégrées sur une transition en absorption et en émission sont liées par la relation :

$$\frac{g_a}{g_b} \cdot \int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda = \int \sigma_{ba}(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Eq. 33}$$

Si bien qu'en remplaçant ce terme dans l'équation 14, il est possible de lier la section efficace d'émission intégrée aux coefficients  $\Omega$  de Judd-Ofelt (Eq. 26) :

$$\frac{1}{\chi_E} \cdot \left[ \frac{3hc \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \cdot \int \sigma_{ba}(\lambda) \cdot d\lambda - \frac{1}{g_b} \cdot \chi_M \cdot S_{ab}^{DM} \right] = \frac{1}{g_b} \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)2} \quad \text{Eq. 34}$$

Mais lors de la mesure à température ambiante, l'intensité de fluorescence intégrée sur une transition regroupe les trois contributions des multiplets  $^1I_6$ ,  $^3P_0$  et  $^3P_1$  pondérés par leurs populations respectives ( $N_i/N$ ) (voir II.3.2.b.1). Pour les écrire, une nomenclature est proposée en Figure 66.

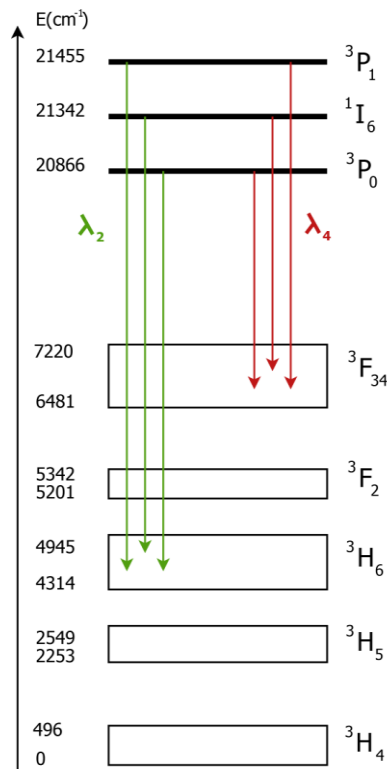


Figure 66: interprétation du spectre d'émission de Pr : LiYF<sub>4</sub>

Les coefficients  $\Omega_{2,4,6}$  s'ajustent par l'expression suivante, qui tient compte pour les forces de transition dipolaires magnétiques et les forces de transition calculées des trois différentes contributions (Eq. 27) :

$$\frac{1}{\chi_E} \left[ \frac{3hc \cdot n^2}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}} \int \sigma_{ba}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_M \sum_{b=0,1,6} \frac{N_b}{N} \cdot \frac{1}{g_b} S_{ab}^M \right] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot \left[ \sum_{b=0,1,6} \frac{N_b}{N} \cdot \frac{1}{g_b} \cdot U_{ab}^{(t)2} \right] \quad \text{Eq. 35}$$

Il est donc possible au vu du spectre d'émission (voir II.3.2.c.3) d'établir 5 nouvelles équations pour l'ajustement des paramètres  $\Omega_t$ . Ces nouvelles équations sont issues du

spectre de fluorescence calibré en section efficace par la méthode de Futchbauer-Ladenburg (Figure 86), qui n'a été établi **qu'à partir de données expérimentales**. La section suivante va discuter de la détermination expérimentale des différents paramètres spectroscopiques du Pr : LiYF<sub>4</sub> que sont les sections efficaces d'absorption, d'émission, les temps de vie et les rapports de branchement.

## II.3. Spectroscopie de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans LiYF<sub>4</sub>

Après avoir discuté des particularités de l'ion praséodyme dans le cadre de l'analyse de Judd-Ofelt, nous allons aborder la caractérisation spectroscopique de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans la matrice de LiYF<sub>4</sub>. Les méthodes d'acquisition des spectres d'absorption et des spectres d'émission vont être tout d'abord décrites (II.3.1), et les calibrations de ces mesures en section efficaces seront ensuite présentées (II.3.2). Il existe différentes méthodes de détermination des sections efficaces d'émission, comme la méthode de réciprocité (McCumber), qui nécessite le spectre d'absorption, ou la méthode de Futchbauer-Ladenburg réalisée à partir du spectre d'intensité de fluorescence. D'autres méthodes de détermination de section efficace d'émission, dites « méthodes laser », consistent à utiliser des mesures laser comme le seuil, le gain, la saturation du gain ou le rendement, et sont plutôt utilisées comme outil de vérification (chapitre 3).

La détermination expérimentale des rapports de branchement (II.3.1.c) et la mesure des déclins de fluorescence seront ensuite abordées (II.3.1.d). Ces résultats expérimentaux vont permettre de comparer la validité des résultats de l'analyse de Judd-Ofelt par les différentes méthodes (II.3.3), puisque la mesure du temps de vie radiatif et des rapports de branchement est décorrélée de l'analyse de Judd-Ofelt.

### II.3.1. Méthodes d'acquisition

#### II.3.1.a. Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption d'un couple ion/matrice en fonction de la longueur d'onde est caractérisé par sa section efficace d'absorption  $\sigma_a(\lambda)$ . Elle s'obtient en mesurant la densité optique, au moyen d'un spectrophotomètre. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Perkin Elmer Lambda 1050 équipé du module à photomultiplicateur pour le visible suppléé par des détecteurs InGaAs et PbS



pour le proche et moyen infrarouge. La précision dépend du domaine de longueur d'onde, et on peut considérer que l'erreur maximale est de 5%. La fenêtre d'acquisition du spectre va de 190nm à 3µm. La mesure s'effectue en comparant l'intensité d'un faisceau référence  $I_0$ , et celle d'un faisceau ayant traversé le matériau ( $I$ ) (Figure 67).

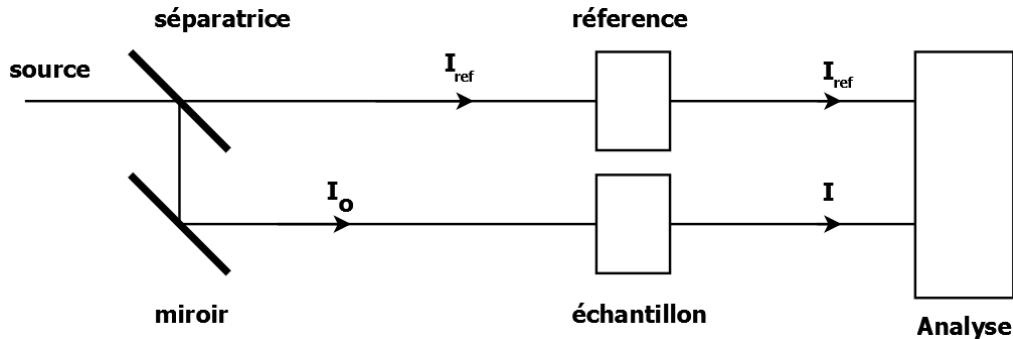


Figure 67: Principe du spectrophotomètre à double faisceau

A faible signal, l'atténuation suit la loi de Beer-Lambert,  $I = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x}$  pour des faisceaux de faible intensité, avec  $x$  l'épaisseur du matériau, et  $\alpha(\lambda)$  le coefficient d'atténuation linéaire. ce coefficient d'atténuation linéaire est fonction du nombre d'ions par  $\text{cm}^3$ ,  $N_V$ , et de la section efficace d'absorption  $\sigma_a$ , exprimée alors en  $\text{cm}^2$  :  $\alpha(\lambda) = N_V \cdot \sigma_a(\lambda)$ .

Le spectrophotomètre donne l'absorption en densité optique (DO), définie comme  $I/I_0 = 10^{-DO}$ . La calibration du spectre d'absorption en section efficace implique la conversion du spectre mesuré en densité optique (Eq. 36) :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\ln 10}{N_V \cdot x} \cdot DO(\lambda) \quad \text{Eq. 36}$$

L'incertitude sur les valeurs de section efficace dépend de la précision des mesures de l'épaisseur, de la concentration et de la densité optique. L'établissement de la section efficace d'absorption de référence a été faite au moyen d'un cristal de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  dopé à 0.26%, ce qui doit d'abord être converti en nombre d'ions par unité de volume (voir chapitre 1,  $N_V = 3,76 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ ). L'absorption de cristaux de  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$  est discutée dans la partie II.3.2.a.

### II.3.1.b. Spectres d'émission

Le schéma de principe du banc de mesure du spectre de fluorescence est donné en Figure 68. L'émission du cristal est isotrope, et seule une partie de l'angle solide total est collectée par la lentille de collimation. Afin de diminuer le bruit de la mesure, et surtout de

disposer de fronts d'excitation suffisamment rapides, le hacheur mécanique peut être remplacé par un modulateur acousto-optique pour plus de précision dans l'établissement des créneaux.

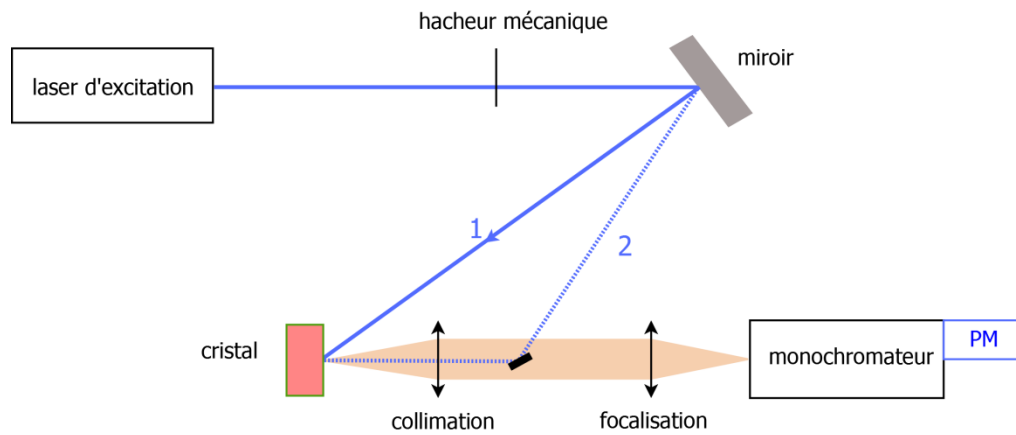


Figure 68: schéma de principe de l'acquisition du spectre d'émission

Plusieurs angles d'excitation sont possibles pour le cristal (1 ou 2 sur la Figure 69). L'échantillon peut être excité parallèlement à la direction de détection (2). La forme du spot sur le cristal est alors circulaire, et la zone d'excitation possède une certaine profondeur. Cette configuration entraîne pour le  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$  un parasitage de la mesure par de la réabsorption à 479nm (voir II.3.2.c.1). Cette réabsorption peut être limitée par une excitation tangentielle (1) Le cristal émet de manière isotrope, et une partie de l'angle solide est collecté par la lentille de collimation.

Le flux sortant de la lentille de collimation passe au travers d'un diaphragme afin d'ajuster la taille du faisceau aux dimensions du polariseur, puis est focalisé sur l'entrée du monochromateur (Figure 69). En plaçant le polariseur dans un tel faisceau collimaté, les conditions d'utilisation sont respectées puisque les propriétés du polariseur sont définies pour un faisceau incident orthogonal à sa face d'entrée. Le balayage en longueur d'onde est géré par un programme d'acquisition, pilotant le monochromateur et l'acquisition en sortie de détection synchrone.

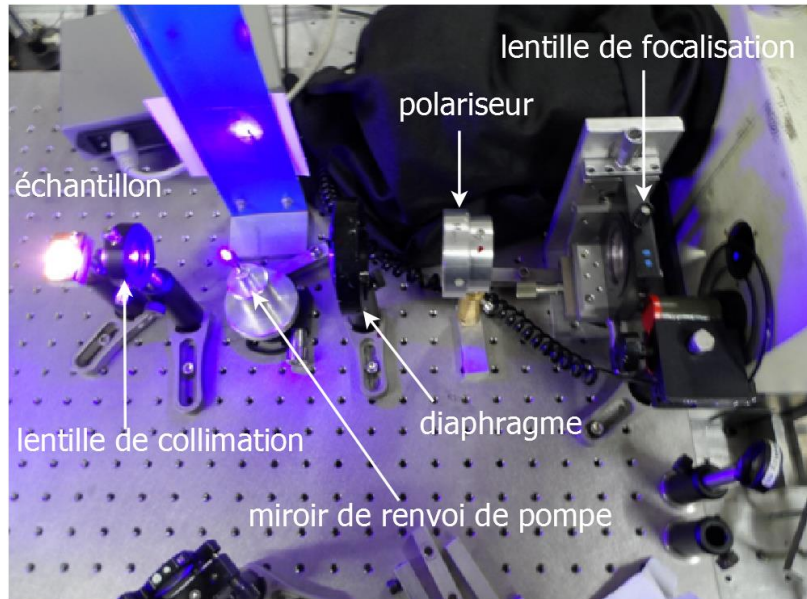


Figure 69: Dispositif de mesure de l'intensité de fluorescence, excitation colinéaire

L'intensité mesurée par un tel dispositif doit ensuite être corrigée de la réponse spectrale du montage. Cette fonction de correction rend compte de la combinaison des réponses spectrales du détecteur (ici un photomultiplicateur) et du réseau du monochromateur. Afin de la déterminer, le spectre d'un corps noir ( $L_{\pi,\sigma}^{mes}$ ) est mesuré avec ce dispositif en remplaçant l'échantillon par une lampe à filament de tungstène porté à 2800K. Le spectre de cette lampe est comparé au spectre théorique du corps noir corrigé de l'émissivité du tungstène ( $L^{CN}$ ), ce qui a été au préalable vérifié à l'aide d'un appareil calibré (analyseur de spectre optique ANDO AQ-6315E). En fonction des orientations respectives du polariseur et du cristal, la réponse du montage  $T_{\pi,\sigma}(\lambda)$  est définie comme :

$$L_{\pi,\sigma}^{mes}(\lambda) = T_{\pi,\sigma}(\lambda) \cdot L^{CN}(\lambda) \quad \text{Eq. 37}$$

Pour la polarisation verticale, correspondant à la mesure suivant la polarisation  $\pi$ , les trois termes de l'équation 37 sont représentés en Figure 70.

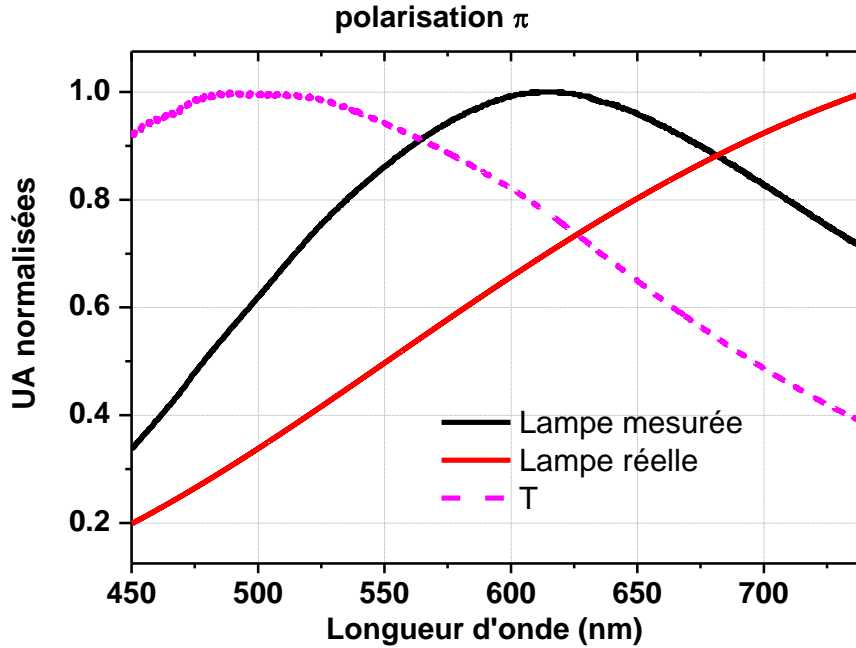


Figure 70: Corps noir théorique, mesuré et réponse du montage

Cette fonction de correction (Eq. 38) sera ensuite appliquée aux intensités de fluorescence mesurées (cf. 1.3.2.c).

$$I_{\pi,\sigma}^{\text{réel}}(\lambda) = \frac{I_{\pi,\sigma}^{\text{mes}}(\lambda)}{T_{\pi,\sigma}(\lambda)} \quad \text{Eq. 38}$$

A partir de ces spectres d'intensité de fluorescence, il est possible d'extraire des rapports de branchement expérimentaux.

### II.3.1.c. Détermination expérimentale des rapports de branchements

Il est possible de déterminer expérimentalement les rapports de branchements à partir des intensités de fluorescence mesurées, et ces rapports expérimentaux seront comparés aux rapports calculés par l'analyse de Judd-Ofelt (voir II.3.3.b).

Pour un ion porté dans un état excité, le rapport de branchement d'une transition désigne la probabilité que l'électron utilise cette voie de désexcitation radiative plutôt qu'une autre. **Ce sont des rapports entre des nombres de photons**, et par définition, la somme des rapports de branchements vaut 1.

Le signal électrique mesuré est proportionnel à une puissance optique, car le photomultiplicateur utilisé ici reflète la différence d'énergie des photons incidents. En conséquence, 4 photons bleus et 5 photons rouges peuvent produire la même énergie cinétique totale de photoélectrons, donc produire le même signal électrique.

L'intensité de fluorescence intégrée sur la transition  $b-a$  dépend donc de l'énergie du photon incident, du nombre d'ions portés dans l'état excité  $N_b$ , et de la probabilité de désexcitation spontanée  $A_{ba}$ , le tout lié par une constante de proportionnalité du montage  $K$ , indépendante de la longueur d'onde (Eq. 39).  $\lambda_{ba}$  est la longueur d'onde du barycentre de la transition (voir Eq. 18).

$$I_{ba} = \int_{ba} i(\lambda) \cdot d\lambda = K \cdot N_b \cdot A_{ba} \cdot \frac{hc}{\lambda_{ba}} \quad \text{Eq. 39}$$

Par définition (Eq.27), le rapport de branchement en fonction des intensités de fluorescence intégrées s'exprime comme (Eq. 40) :

$$\beta_a = \frac{I_{ba} \cdot \lambda_{ba}}{\sum_i I_{bi} \cdot \lambda_{bi}} \quad \text{Eq. 40}$$

Le rapport de deux rapports de branchement s'écrit donc :

$$\frac{\beta_{bj}}{\beta_{bi}} = \frac{A_{bj}}{A_{bi}} \quad \text{Eq. 41}$$

La principale difficulté pour déterminer complètement les rapports de branchement est de mesurer expérimentalement avec précision le signal de fluorescence sur un large spectre. Certaines transitions du moyen infrarouge ( $>5\mu\text{m}$ ) peuvent être difficilement mesurables, puisqu'on entre dans la limite de détection des détecteurs commerciaux de type InSb ou PbSe par exemple.

### **II.3.1.d. Mesure du déclin de fluorescence**

Le temps de vie expérimental d'un niveau est mesuré en enregistrant le déclin du signal de fluorescence à une longueur d'onde fixe. L'excitation vient d'un oscillateur paramétrique optique (GWU C-355) accordable entre 400 et 2400 nm, pompé par un  $\text{Nd}^{3+}$  : YAG, dont les impulsions durent entre 5 et 6 ns, avec un taux de répétition de 10Hz. La

fluorescence est collectée et focalisée sur l'entrée du monochromateur par une lentille. Dans le visible, le signal en sortie est analysé par un photomultiplicateur, et envoyé vers un oscilloscope de 200MHz de bande passante qui enregistre le déclin de l'intensité du signal de fluorescence (Figure 71).

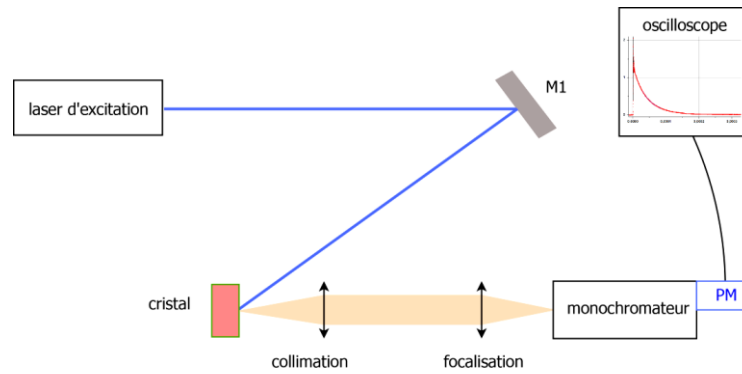


Figure 71: dispositif de mesure du temps de vie

Le temps de vie se déduit de l'ajustement du déclin enregistré par une fonction exponentielle. Ce déclin de fluorescence contient des contributions radiatives et non radiatives. Il convient de se placer dans des conditions expérimentales permettant de limiter les phénomènes non radiatifs. C'est bien le temps de vie radiatif qui est le paramètre spectroscopique calculé par la théorie de Judd-Ofelt (voir II.2.2.d).

### II.3.2. Détermination des paramètres spectroscopiques

Ces paragraphes de résultats expérimentaux ont pour but de déterminer les paramètres spectroscopiques de l'ion praséodyme dans la matrice  $\text{LiYF}_4$ . Les sections efficaces d'absorption et d'émission vont être déterminées, ainsi que la durée de vie radiative du niveau émetteur  $\tau$  et ses rapports de branchement  $\beta$ . Depuis le multiplet  $^3P_J$ , les transitions visibles du Pr :  $\text{LiYF}_4$  sont rappelées en Figure 72.

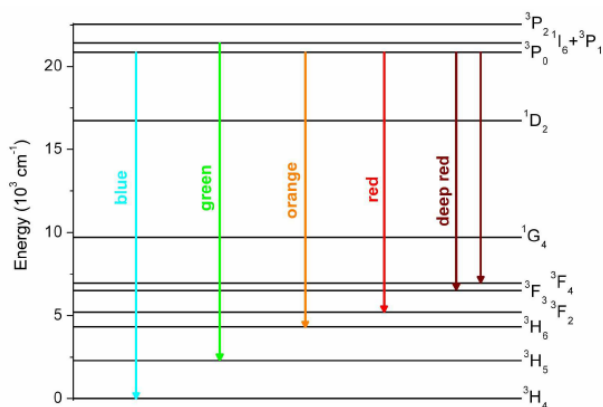


Figure 72: émissions visibles du Pr: LiYF<sub>4</sub>

### II.3.2.a. Absorption

Les spectres d'absorption de cristaux de Pr : LiYF<sub>4</sub> ont été enregistrés en densité optique, puis calibrés en section efficace (voir II.3.1.a). Les paramètres du cristal utilisés sont reportés dans le Tableau 19. Les valeurs de section efficace déterminées (Figure 73) sont globalement en accord avec celles d'autres travaux [Ric08].

Tableau 19: Caractéristiques du cristal de Pr<sup>3+</sup>: LiYF<sub>4</sub> utilisé

dopage (%at)	N <sub>v</sub> (ions/cm <sup>3</sup> )	épaisseur
0,63%	0,88x10 <sup>20</sup>	4,58 mm

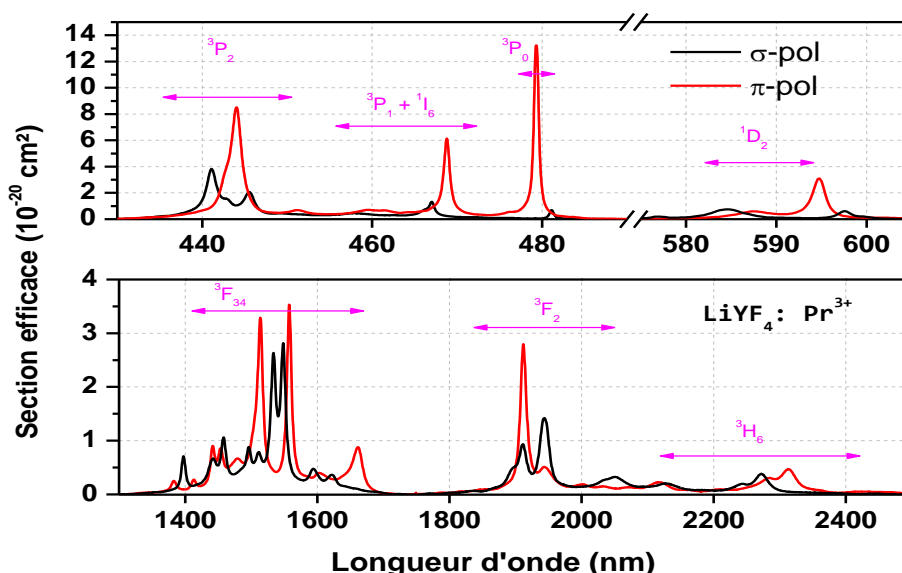


Figure 73: Spectre d'absorption du Pr: LiYF<sub>4</sub> à température ambiante

Les spectres d'absorption des multiplets <sup>3</sup>H<sub>5</sub> (≈5μm) et <sup>1</sup>G<sub>4</sub> (≈1μm) ne sont pas représentés. L'absorption du multiplet <sup>1</sup>G<sub>4</sub> est très faible et présente un mauvais rapport

signal sur bruit. Comme cela a déjà été montré [KHi08] dans d'autres travaux, l'ion praséodyme présente de larges bandes d'absorption dans le bleu et des sections efficaces relativement élevées. En comparant avec des travaux récents [Ric08], les valeurs de sections efficaces obtenues sont voisines, comme le montre le Tableau 20. Une seule différence notable est observée autour de 479nm en polarisation  $\pi$ , où la section efficace au pic est mesurée à  $17 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> dans la référence [Ric08]. Elle n'est que de  $12,6 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> ici. La différence vient probablement de la résolution maximale des spectrophotomètres, et il faudrait pouvoir comparer les sections efficaces intégrées (données non disponibles dans [Ric]) pour s'en rendre compte.

Tableau 20: Comparaison des sections efficaces d'absorption de plusieurs cristaux de Pr : LiYF<sub>4</sub>

$\lambda$	pol	$\sigma_a \times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup>		
		A. Richter	0,51%at CIMAP	0,63%
441	$\sigma$	4,1	3,8	3,83
443,9	$\pi$	8,9	8,5	8,5
468,8	$\pi$	6,3	6	6,13
479,2	$\pi$	17	12,6	13,22
584,7	$\sigma$	0,7	0,7	0,69
594,6	$\pi$	3,1	2,9	2,9

Plusieurs solutions sont envisageables pour le pompage optique, comme une diode à base d'InGaN autour de 443nm (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) et un OPSL calé à 479,2nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) ou un laser à argon (469nm). Ces différentes sources ont permis de caractériser le fonctionnement laser du praséodyme dans le domaine visible [Xu11][Ric07].

Pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt, les sections efficaces d'absorption sont intégrées et les domaines de longueur d'onde respectifs sont associés aux différentes transitions. Pour les transitions comme <sup>3</sup>H<sub>4</sub> – <sup>3</sup>F<sub>3/4</sub> par exemple, le domaine d'intégration est clair, mais il l'est moins pour les bandes <sup>3</sup>H<sub>4</sub> - <sup>3</sup>F<sub>2</sub> et <sup>3</sup>H<sub>4</sub> - <sup>3</sup>H<sub>6</sub>. Les positions en énergie des transitions d'absorption ont été décrites par Esterowitz et al. [Est78], ce qui a permis de délimiter les domaines prêtant à discussion en considérant les transitions issues du premier sous-niveaux Stark au-dessus du fondamental du multiplet <sup>3</sup>H<sub>4</sub> (Annexe V.2.2).

### II.3.2.b. Temps de vie

#### II.3.2.b.1. Contexte

La mesure du temps de vie (voir II.3.1.d) consiste en l'observation à une longueur d'onde fixe du déclin d'intensité de fluorescence à partir du niveau émetteur. Or les multiplets <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> et <sup>1</sup>I<sub>6</sub> (repérés par les indices 0, 1 et 6) sont suffisamment proches pour



qu'un pompage optique du multiplet  ${}^3P_{J=(0,1,2)}$  peuple le niveau  ${}^3P_0$ , mais aussi thermiquement les multiplets  ${}^3P_1$  et  ${}^1I_6$  dans des proportions définies par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Les positions des composantes Stark issues de l'éclatement des multiplets de Pr : LiYF<sub>4</sub> sont donnés à basse température dans l'ouvrage de Kaminskii [Kam], ce qui est représenté en Figure 74 et qui a permis de calculer les populations respectives des différents multiplets.

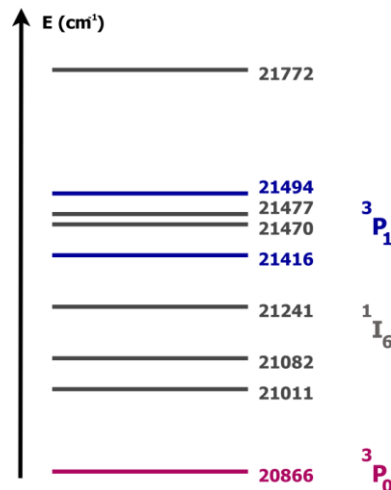


Figure 74: position des sous niveaux Stark dans Pr : LiYF<sub>4</sub>

La dégénérescence d'un multiplet vaut  $2J+1$ , mais pour des raisons de symétrie de site, la levée de dégénérescence est souvent moins importante, et certains niveaux Stark restent dégénérés sans que l'on puisse les identifier. C'est pourquoi  $g_i$  sera défini comme le rapport entre le nombre de sous niveaux Stark théoriques dans le cas d'une levée totale de dégénérescence et le nombre de sous-niveaux expérimentaux [Kam]. Pour les multiplets  ${}^1I_6$ ,  ${}^3P_0$  et  ${}^3P_1$  du praséodyme dans LiYF<sub>4</sub>, les énergies des sous-niveaux Stark ont été moyennées, et les valeurs sont reportées dans le Tableau 21 avec les dégénérescences correspondantes.

Tableau 21: dégénérescences et barycentres des multiplets excités

multiplet	$g_i$	$\Delta E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
${}^3P_0$	1	0
${}^1I_6$	$\frac{13}{6}$	589
${}^3P_1$	$\frac{3}{2}$	476

Pour évaluer la contribution d'un niveau émetteur à une longueur d'onde donnée, il faut pouvoir estimer les populations respectives des niveaux émetteurs. Selon la statistique de Maxwell-Boltzmann, le nombre d'éléments  $N_i$  d'un ensemble  $N$  occupant un état d'énergie  $E_i$  est défini par :

$$N_i = \frac{N}{Z} \cdot g_i \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 42}$$

Avec  $g_i$  la dégénérescence du multiplet ( $i=0, 1, 6$ ), et  $Z$  la fonction de partition de l'état excité, définie comme :

$$Z = \sum_i Z_i = \sum_i g_i \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 43}$$

L'établissement de la fonction de partition permet de calculer les populations respectives de chaque multiplet en fonction de la température. L'évolution de ces populations entre 0 et 350K, pour les multiplets  $^3P_J$  et  $^1I_6$ , est reportée en Figure 75.

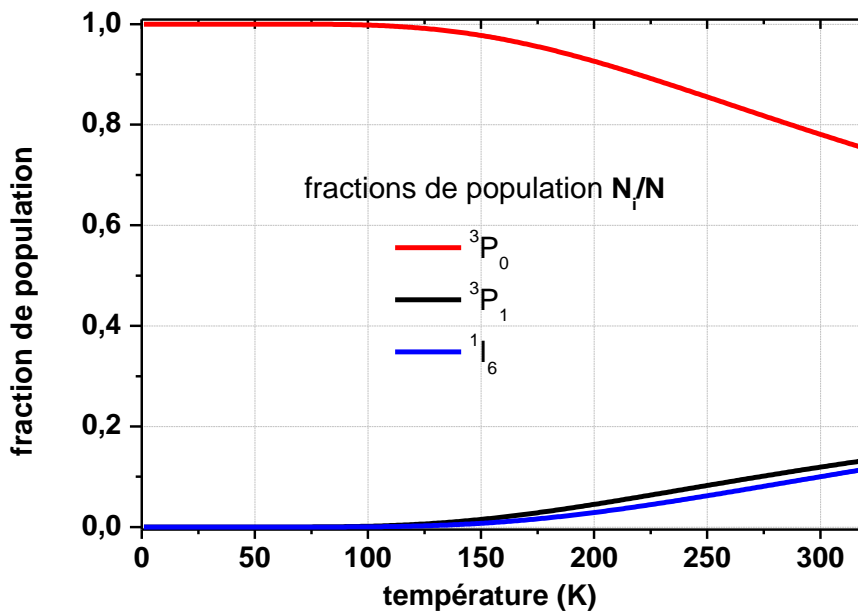


Figure 75: répartition de la population relative des multiplets  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$  en fonction de la température

Les valeurs à 300K permettent de définir les populations des différents multiplets à température ambiante (Tableau 22), ce qui va être ensuite utilisé pour calculer le temps de vie effectif du niveau émetteur  $^3P_J$ .

Tableau 22: population relative des multiplets excités à 300K

<b>T=300K</b>	
<b>multiplet</b>	$\frac{N_i}{N}$
$^3P_0$	0,781
$^1I_6$	0,119
$^3P_1$	0,1

Puisque les niveaux émetteurs du praséodyme ne sont pas dissociables à température ambiante, le calcul du temps de vie radiatif doit tenir compte de toutes les contributions, ce qui se fait en considérant l'inverse du temps de vie effectif comme la résultante des probabilités de désexcitation de chacun des multiplets pondérés par leurs populations respectives [Khi08] (Eq. 44) :

$$\tau_{eff-rad} = \frac{g_0 + g_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{k_B \cdot T}\right) + g_6 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_6}{k_B \cdot T}\right)}{\sum_i \left[ g_0 \cdot A_{0i} + g_1 \cdot A_{1i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{k_B \cdot T}\right) + g_6 \cdot A_{6i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_6}{k_B \cdot T}\right) \right]} \quad \text{Eq. 44}$$

Où N est la population totale du niveau excité,  $N_i$  les populations des multiplets considérés, et  $A_{ji}$  les probabilités d'émission spontanée. Les coefficients  $A_{ji}$  issus du calcul de Judd-Ofelt permettent de calculer les différents temps de vie radiatifs, et à température ambiante, ce temps de vie effectif calculé est comparé à la mesure (voir II.3.3.b).

Si le temps de vie radiatif est modifié par un peuplement thermique d'autres multiplets proches, il existe dans le Pr : LiYF<sub>4</sub> d'autres phénomènes qui vont entrer en compétition avec les processus radiatifs. Le temps de vie de fluorescence qui en résulte est alors plus court que le temps de vie effectif (Eq. 44). Ces phénomènes sont, par exemple, la désexcitation non radiative ou des transferts d'énergie (Eq. 45) vers d'autres niveaux.

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} + W_{ET} \quad \text{Eq. 45}$$

Avec  $\tau_f$  et  $\tau_{rad}$  les temps de fluorescence et de vie radiative,  $W_{NR}$  la probabilité de désexcitation non radiative et  $W_{ET}$  la probabilité associée à un transfert d'énergie. La probabilité de désexcitation non radiative,  $W_{NR}$ , est liée à l'énergie de phonon des matériaux, décrite par la « loi du gap » (Eq. 46) [War70].

$$W_{NR} = B \cdot \exp(-\beta \cdot \Delta E) \cdot \left[ 1 - \exp\left(\frac{E_P}{k_B \cdot T}\right) \right]^{-\Delta E/E_P} \quad \text{Eq. 46}$$

Avec B et  $\alpha$  des paramètres phénoménologiques,  $E_P$  l'énergie de phonon maximale et  $\Delta E$  l'écart énergétique entre les niveaux adjacents [Sha96]. Cette probabilité augmente avec la température, ce qui entraîne une chute du rendement de fluorescence. Plus de détails concernant cette loi phénoménologique sont donnés dans l'ouvrage de Kaminskii par exemple, ainsi les valeurs des énergies de phonons de cristaux laser [Kam]. Dans le cristal de  $\text{LiYF}_4$ , l'énergie de phonon est comparable à celle obtenue dans  $\text{Er} : \text{LaF}_3$  ( $350 - 400\text{cm}^{-1}$ ) [Web66] ce qui permet d'estimer la probabilité de désexcitation non radiative en fonction de l'écart en énergie entre deux multiplets adjacents. Pour  $^3\text{P}_0$ , le multiplet le plus proche est  $^1\text{D}_2$  ( $\Delta E=3850\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui permet à partir de ces données [Ada85] d'estimer le taux de désexcitation assistée par phonons à  $4\text{s}^{-1}$ . Le temps de vie non radiatif est alors de 250ms, soit presque de trois ordres de grandeur supérieur au temps de vie radiatif attendu. A température ambiante, on considère il n'y aura donc pas de relaxation multiphonon depuis le niveau  $^3\text{P}_0$ .

Le processus de relaxation multiphonon prend de l'importance avec le rapprochement des niveaux, et le processus non radiatif devient majoritaire pour les transitions de longueur d'onde supérieure à  $3,5\mu\text{m}$  dans le cristal de  $\text{LiYF}_4$ .

La situation est différente dans les oxydes. Dans un cristal de YAG, l'énergie maximale de phonon vaut environ  $700\text{cm}^{-1}$ , et on considère qu'il y a extinction des transitions radiatives au-delà de  $1,81\mu\text{m}$  (en dessous de  $5500\text{cm}^{-1}$ ). Cependant, il y a compétition entre les processus radiatif et non radiatif pour la relaxation entre les niveaux  $^3\text{P}_0$  et  $^1\text{D}_2$  ( $\Delta E=3850\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui affecte la luminescence du niveau  $^3\text{P}_0$ . Dans les oxydes, ce processus de relaxation multiphonon réduit donc fortement la luminescence du praséodyme dans le visible. Pour le  $\text{LiYF}_4$  et les fluorures en général, le pompage optique du praséodyme dans le terme spectral  $^3\text{P}$  conduit essentiellement à des désexcitations radiatives ou des transferts d'énergie, ce qui va être discuté à présent.

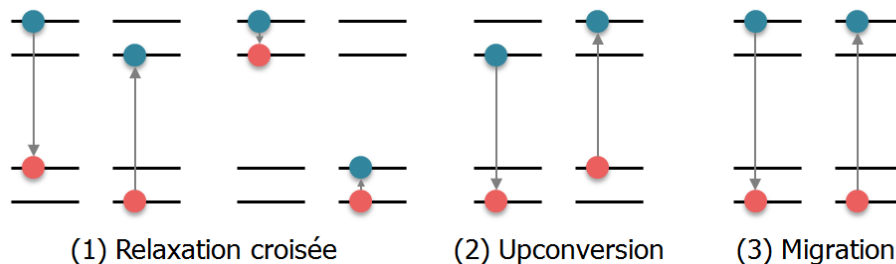


Figure 76: différents processus de transfert d'énergie

Le processus de transferts d'énergie entre ions en matrice solide (Figure 76), caractérisé par la probabilité de transfert  $W_{ET}$ , modifie les propriétés de luminescence d'un échantillon. Entre des ions praséodyme, des relaxations croisées peuvent avoir lieu telles que  ${}^3P_0-{}^1G_4 / {}^3H_4-{}^1G_4$  et  ${}^3P_0-{}^1D_2 / {}^3H_4-{}^3H_6$  (Figure 78). Cette probabilité est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement entre les bandes d'émission et les bandes d'absorption respectives, et inversement proportionnelle à la puissance 6 de la distance entre deux ions les plus proches (pour une interaction dipôle-dipôle, Eq.47). Plus de détails sur les transferts d'énergie dans certains fluorures dopés  $Pr^{3+}$  sont données dans la thèse de Diana Serrano [Ser12]. Les transferts d'énergie, pour une interaction dipôle-dipôle, sont caractérisés par la formule de Förster et Dexter [Hen] :

$$W_{DA} = \frac{3c \cdot \pi^4 \cdot n^2 \cdot \int \sigma_A(\nu) \cdot \sigma_E(\nu) \cdot d\nu}{R^6} \quad \text{Eq. 47}$$

Avec R la distance entre deux ions praséodyme, et  $\sigma_a$  et  $\sigma_e$  les sections efficaces d'absorption et d'émission. La dépendance en température s'exprime à travers l'élargissement des raies d'absorption et d'émission, ce qui augmente la valeur de l'intégrale de recouvrement et donc la probabilité  $W_{DA}$  dans l'équation 47.

Le temps de vie comparable à celui calculé par la théorie de Judd-Ofelt est celui correspondant à une concentration de 0% en ions dopants à température ambiante, puisque la théorie de Judd-Ofelt ne décrit pas les phénomènes de relaxation croisée ni des transferts d'énergie. D'où l'intérêt de travailler avec des cristaux très peu dopés.

### II.3.2.b.2. Temps de vie radiatif

Comme il a été vu précédemment, le temps de vie de l'ion praséodyme dans  $LiYF_4$  dépend de sa concentration, mais aussi de la température (définition de  $W_{DA}$ ). La théorie de Judd-Ofelt décrit le temps de vie à température ambiante, mais sans que les transferts d'énergie ne soient pris en compte. L'étude de ce temps de vie en fonction de la température et de la concentration permet de visualiser l'impact de ce processus de désexcitation sur le temps de vie radiatif.

Le déclin de fluorescence a été mesuré en fonction de la température pour un cristal de Pr :  $LiYF_4$  dopé à 0,2% (Figure 77). Lorsqu'il est observé sur une grande échelle de temps, le temps de fluorescence décroît significativement en fonction de la température, ce qui est ici dû à l'augmentation de la probabilité de relaxations croisées.

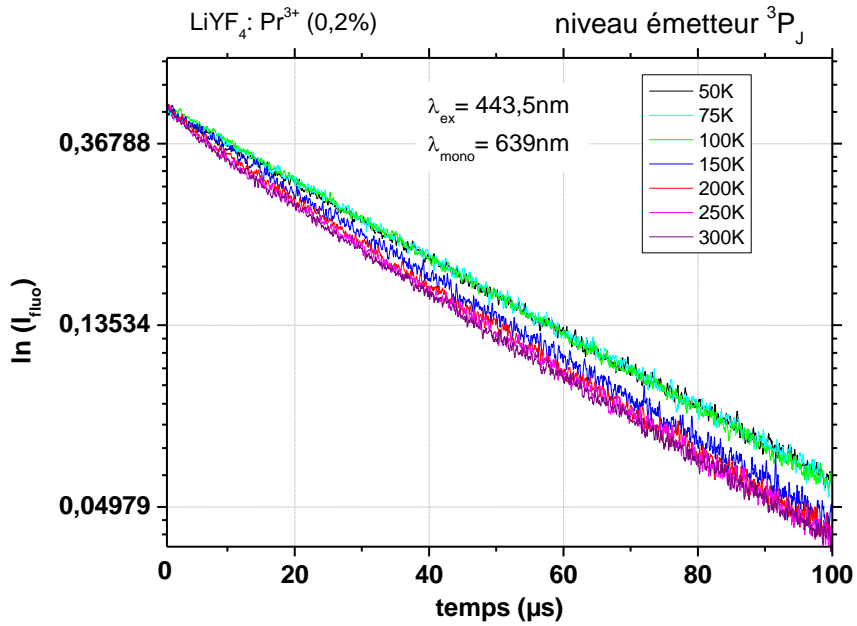


Figure 77: temps de vie en fonction de la température d'un cristal de LiYF<sub>4</sub> : Pr faiblement dopé

Lorsque la température augmente, le temps de vie radiatif du niveau  $^3P_0$  diminue, ce qui s'explique par des relaxations croisées venant peupler les niveaux  $^1D_2$  et  $^1G_4$  (Figure 78). Ces processus ne sont pas exactement résonnants, mais l'élargissement des bandes avec la température entraîne un meilleur recouvrement des bandes respectives d'absorption et d'émission (voir Eq.47).

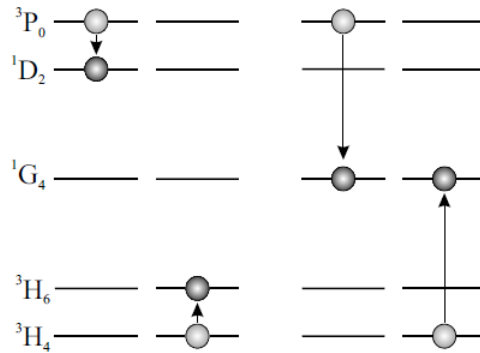


Figure 78: Relaxations croisées dans Pr: LiYF<sub>4</sub> à partir du pompage du multiplet  $^3P_0$  [Ric]

En observant le signal de fluorescence dans les premières microsecondes de déclin, une contribution rapide est visible, ce que montre la Figure 79.

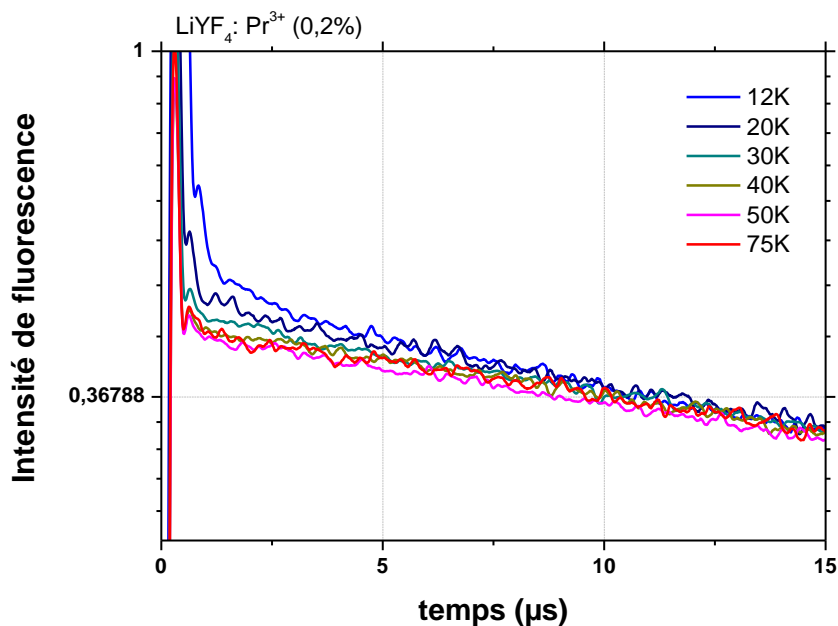


Figure 79: contribution rapide visible à basse température

Ce déclin rapide du signal de fluorescence du multiplet  $^3P_0$  est observé pendant les 2,5 premières microsecondes à basse température (Figure 79). Comme cela a été expliqué dans d'autres travaux [Ric], en raison de la basse température, cela ne peut pas être attribué à un processus de relaxation croisée entre ions praséodyme. L'explication proposée est qu'il existe une classe d'ions rapprochés, formant des agrégats minoritaires en proportion, mais où la distance  $R$  est suffisamment petite pour que même un faible recouvrement des spectres à basse température suffise à entraîner une relaxation croisée efficace y compris à basse température.

Afin que la mesure ne soit pas perturbée par cette contribution rapide l'ajustement du signal par une fonction exponentielle sera effectué entre 40 et 120µs. Le temps de fluorescence mesuré qui sera comparé à celui calculé par la théorie de Judd-Ofelt est le temps de vie mesuré à température ambiante. La déduction de ce temps de vie se fait en extrapolant la valeur du temps de vie mesuré à l'ambient pour une concentration de 0% (Figure 80). Expérimentalement, le temps de fluorescence à température ambiante a été mesuré pour plusieurs concentrations en ions Pr<sup>3+</sup> (0,2% ; 0,5% et 0,8%).

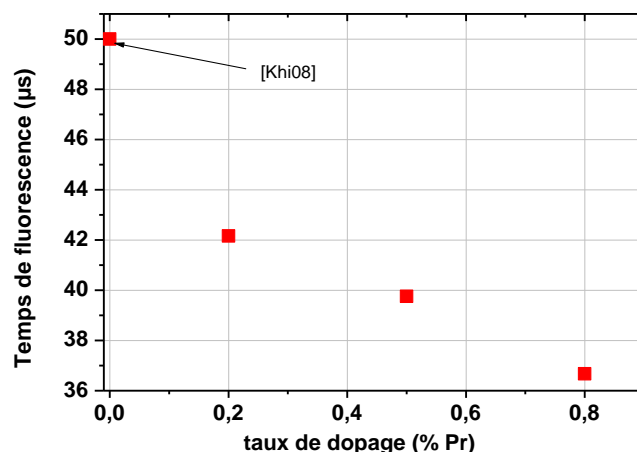


Figure 80: temps de vie radiatif à température ambiante de cristaux de Pr : LiYF<sub>4</sub>

Le temps de fluorescence à 300K du multiplet  $^3P_J$  vaut ici 50μs, en considérant les travaux précédents du CIMAP [Khi08]. Cette valeur sera utilisée pour la calibration du spectre d'émission en section efficace par la méthode de Futchbauer-Ladenburg (voir II.3.2.c.3), et sert de référence pour comparer les temps de vie calculés par la théorie de Judd-Ofelt. Dans d'autres travaux [Ric], ce temps de vie a été mesuré à 49,2μs.

### II.3.2.c. Calibration en section efficace du spectre d'émission

L'objectif de ce qui suit est de déterminer les sections efficaces d'émission dans le domaine spectral qui nous intéresse. Deux méthodes sont possibles : la méthode de Futchbauer-Ladenburg, qui nécessite la connaissance du temps de vie radiatif et des rapports de branchements, et la méthode de McCumber, aussi appelée réciprocité, en référence au spectre d'absorption mesuré sur la même transition. La relation de réciprocité sera utilisée pour déterminer la section efficace de la transition  $^3P_0 - ^3H_4$ , à partir de la mesure du spectre d'absorption. Mais pour déterminer la section efficace d'émission de la transition  $^3P_0 - ^3F_2$  par exemple, le spectre d'absorption dans l'état excité  $^3F_2$  est nécessaire, c'est pourquoi il est plus commode d'utiliser la relation de Futchbauer-Ladenburg pour ces transitions ne mettant pas en jeu le niveau fondamental.

La mesure de l'intensité de fluorescence du Pr : LiYF<sub>4</sub> peut contenir une erreur induite par la réabsorption de l'émission sur la raie à zéro phonon (*zéro-line phonon*), entre les composantes Stark de plus basses énergies des multiplets  $^3P_0$  et  $^3H_4$ . Si le faisceau de pompe excite un grand volume de cristal (Figure 83), l'émission d'un ion situé en profondeur a une probabilité d'être réabsorbé dans le matériau avant d'atteindre la surface. Afin d'éviter ce problème, il ne faut exciter qu'une faible épaisseur de cristal, que l'on doit estimer ensuite



pour pouvoir modéliser et déterminer la quantité réabsorbée. La correction du spectre d'intensité de fluorescence est proposée à partir de paramètres expérimentaux. A partir de cette correction, le spectre est calibré en section efficace par la méthode de Futchbauer-Ladenburg, et la section efficace d'émission calculée à 479nm est comparée à celle obtenue par la méthode de réciprocity.

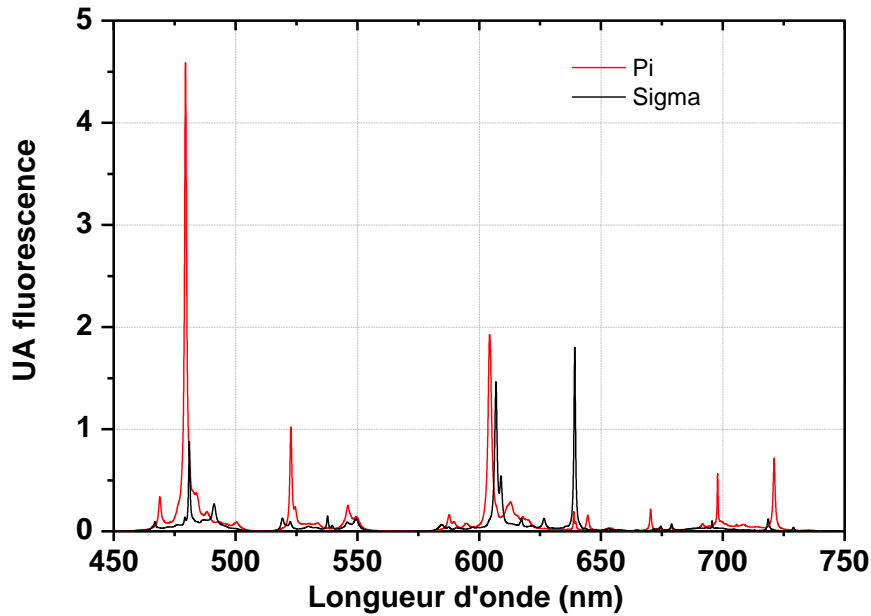


Figure 81: Intensité de fluorescence du  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  corrigée de la réponse du montage

L'objectif est d'obtenir le spectre d'émission corrigé de la réabsorption exprimé en section efficace à l'aide de la relation de Futchbauer-Ladenburg. Pour ces mesures d'émission, le pompage optique se fait autour de 444nm avec une diode laser InGaN, ce qui correspond à la transition depuis le fondamental vers le niveau  $^3\text{P}_2$ . La relaxation est immédiate (quelques picosecondes) vers le niveau  $^3\text{P}_0$ , qui est le niveau émetteur, et dont la durée de vie a été déterminée précédemment. Comme on l'a vu précédemment, les niveaux  $^3\text{P}_1$  et  $^1\text{I}_6$ , proches du  $^3\text{P}_0$ , sont peuplés thermiquement suivant une distribution de Boltzmann. La mesure du spectre d'émission d'un cristal de  $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$  contiendra donc les contributions de ces trois niveaux émetteurs.

### II.3.2.c.1. Estimation de la quantité réabsorbée

Pour mesurer la fluorescence d'un échantillon, il est nécessaire d'exciter un nombre suffisant d'ions, et donc de sonder une épaisseur non négligeable de matériau. Le montage expérimental doit être néanmoins adapté pour minimiser le phénomène de réabsorption. Tel qu'il est proposé en Figure 69, le montage conduit pour le praséodyme à une très forte

réabsorption à la zéro line (479nm), puisque le faisceau de pompe va exciter une zone de plus d'un millimètre de profondeur (Figure 82, pompe opt1). Ce montage est adapté à la mesure de la fluorescence des couches minces, puisque l'épaisseur n'y est que de quelques dizaines de microns. Pour la mesure de la fluorescence des cristaux massifs, le faisceau de pompe est tangent à un coin du cristal, afin de minimiser la distance entre les ions excités et l'espace libre (pompe opt2). De même, l'utilisation des matériaux faiblement dopés limite ce problème. La modélisation et l'estimation de la quantité réabsorbée vont être présentées dans ce paragraphe. Une autre solution envisagée est d'utiliser des poudres compactées, la profondeur sondée est alors très réduite, mais lors de travaux précédents, il a été observé que le compactage des poudres (lors du pastillage, une pression typiquement de 1 tonne/cm<sup>2</sup> est appliquée) modifie légèrement la spectroscopie de l'ion émetteur.

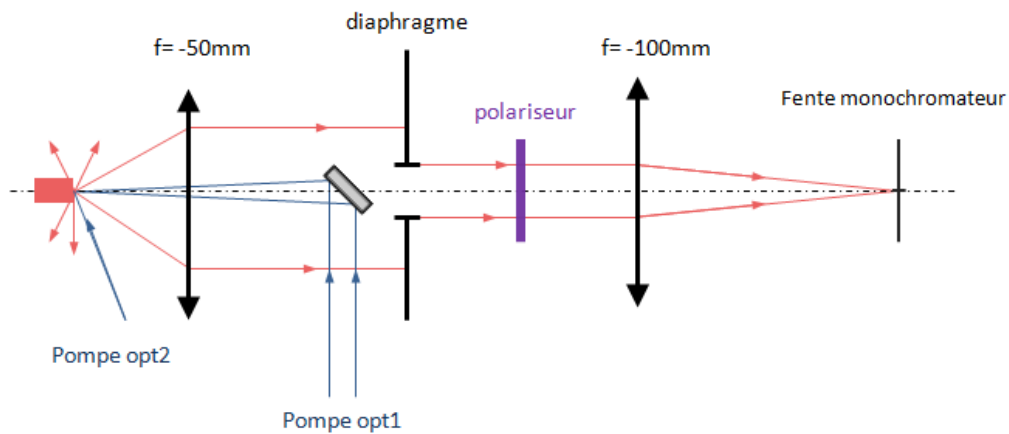


Figure 82: schéma de principe de l'acquisition d'un spectre d'émission

L'intensité de fluorescence d'un ion situé à une profondeur  $d$  dans le cristal (Figure 83) est différente de celle d'un ion proche de la surface. La fluorescence est partiellement réabsorbée sur cette même distance, et cette quantité dépend de la polarisation pour laquelle est mesurée le spectre. Pour modéliser cette réabsorption, l'atténuation du faisceau de pompe ( $\lambda_p=444\text{nm}$ ) lors de la traversée de la distance  $d_i$  (Figure 83) doit être pris en compte, et dépend de la polarisation du faisceau de pompe. Les diodes utilisées pour ces expériences ne sont pas polarisées, la section efficace d'absorption sur le trajet du faisceau ( $\sigma_a^{444}$ ) est la moyenne pondérée des polarisations  $\sigma$  et  $\pi$  (voir II.2.2.a).

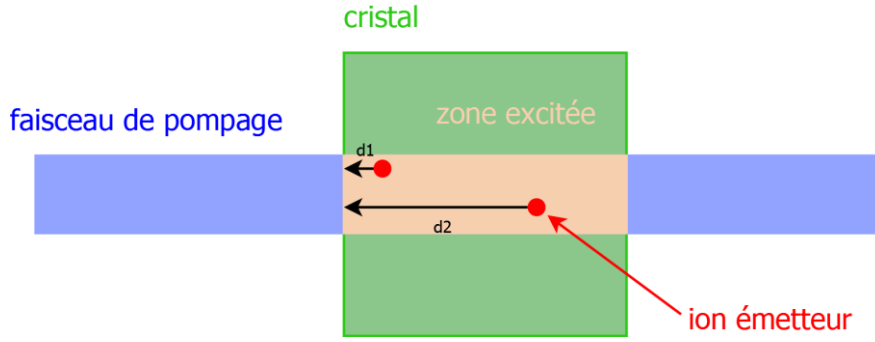


Figure 83: réabsorption dans un cristal de Pr: LiYF<sub>4</sub>

Il faut ici établir le facteur de correction de l'intensité mesurée en fonction de la longueur d'onde. Cette correction relative est calculée pour une intensité de pompage normalisée ( $I_p=1$ ). Un ion situé à une profondeur  $x$  dans le cristal émet une intensité de fluorescence  $i(\lambda)$  qui est atténuée par l'absorption de la pompe (première exponentielle dans Eq. 34) et la réabsorption du signal de fluorescence (deuxième exponentielle) :

$$i^{\pi,\sigma}(\lambda) = I_p \cdot F(\lambda) \cdot \exp[-N_V \cdot \sigma_a^{444} \cdot x] \cdot \exp[-N_V \cdot \sigma_a^{\pi,\sigma}(\lambda) \cdot x] \quad \text{Eq. 48}$$

Avec  $F(\lambda)$  le facteur de forme du spectre d'émission sans réabsorption. L'intensité mesurée est proportionnelle à l'intégrale de  $i(\lambda)$  sur l'épaisseur sondée du cristal ( $l$ ), dont l'estimation permet de retrouver le facteur de forme du spectre d'émission réel (équation 50) :

$$I_{\pi,\sigma}^{mes}(\lambda) = \int_0^l i(\lambda) \cdot dx \quad \text{Eq. 49}$$

$$I_{\pi,\sigma}^{mes}(\lambda) = F(\lambda) \times \frac{1 - \exp[-N_V \cdot (\sigma_a^{444} + \sigma_a^{\pi,\sigma}(\lambda)) \cdot l]}{N_V \cdot (\sigma_a^{444} + \sigma_a^{\pi,\sigma}(\lambda))} \quad \text{Eq. 50}$$

Cette modélisation nécessite une estimation de la profondeur sondée. Le volume pyramidal pompé expérimentalement (Figure 82) a été approximé par un volume cubique soumis à un flux de pompage homogène, d'une profondeur de 100 $\mu$ m. Les paramètres sont reportés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : paramètres du cristal utilisé pour la mesure de l'intensité de fluorescence

$\sigma_a(444\text{nm})(\text{cm}^2)$	dopage (%at)	$N_V$ (ions/ $\text{cm}^3$ )	épaisseur sondée
$3,59 \times 10^{-20}$	0,63%	$0,88 \times 10^{20}$	0,10 mm

Le spectre d'émission du Pr : LiYF<sub>4</sub> a été corrigé de la réabsorption en utilisant les paramètres du Tableau 23. La Figure 84 regroupe l'intensité de fluorescence mesurée en polarisation  $\pi$ , avec et sans la réabsorption.

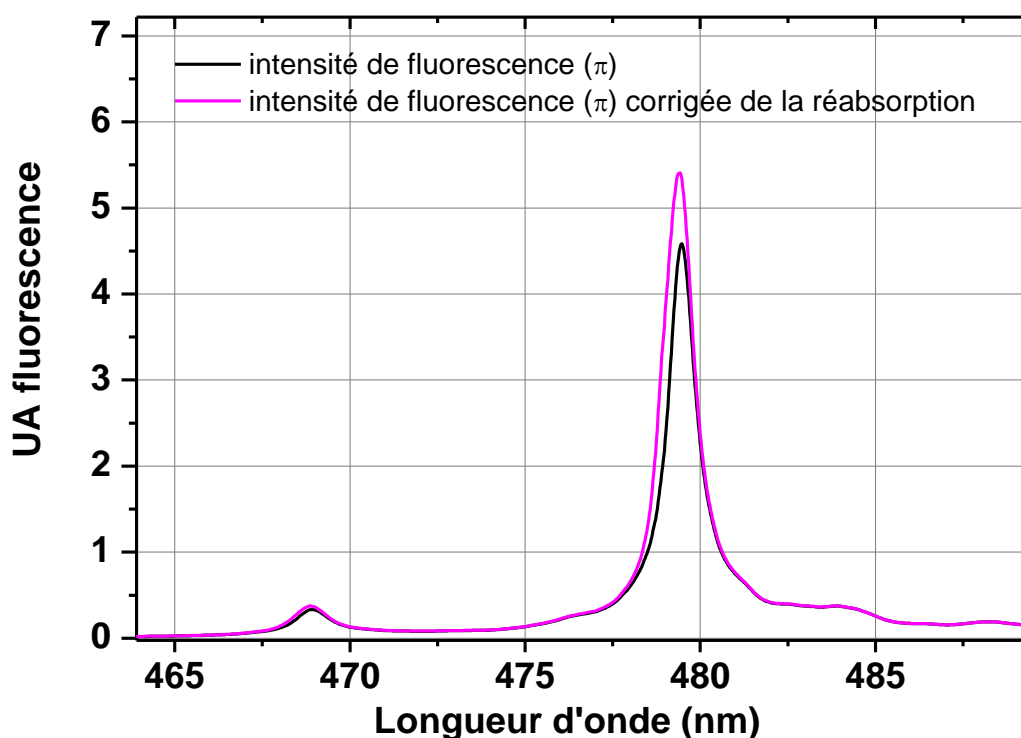


Figure 84 : Correction de la réabsorption à 479nm pour un cristal de Pr: LiYF<sub>4</sub> dopé à 0,63%.

Le phénomène de réabsorption à cette concentration n'est pas négligeable, puisque la correction est de +18% à la valeur crête. L'intégrale du signal de fluorescence sur toute la transition est relevée de 14%. Sur le reste du spectre, la correction due à l'absorption de la pompe à 444nm ne modifie pas le facteur de forme. La correction suivant la polarisation  $\sigma$  est moins importante en raison des plus faibles sections efficaces d'absorption et d'émission entre 465 et 490nm. Les sources d'incertitudes dans cette modélisation sont l'estimation de la profondeur à laquelle les ions émettent, et l'approximation que le faisceau de pompe est de type « top-hat », centré à 444nm. Une détermination plus précise de la quantité réabsorbée demanderait un montage expérimental adapté, dans lequel on pourrait établir plusieurs spectres pour observer l'évolution du signal avec la variation de volume sondé.

### II.3.2.c.2. Détermination expérimentale des rapports de branchement

Le spectre d'émission dans le domaine visible, corrigé de la réabsorption, est présenté en Figure 85. Les rapports de branchement expérimentaux sont extraits de ce spectre d'intensités de fluorescence.

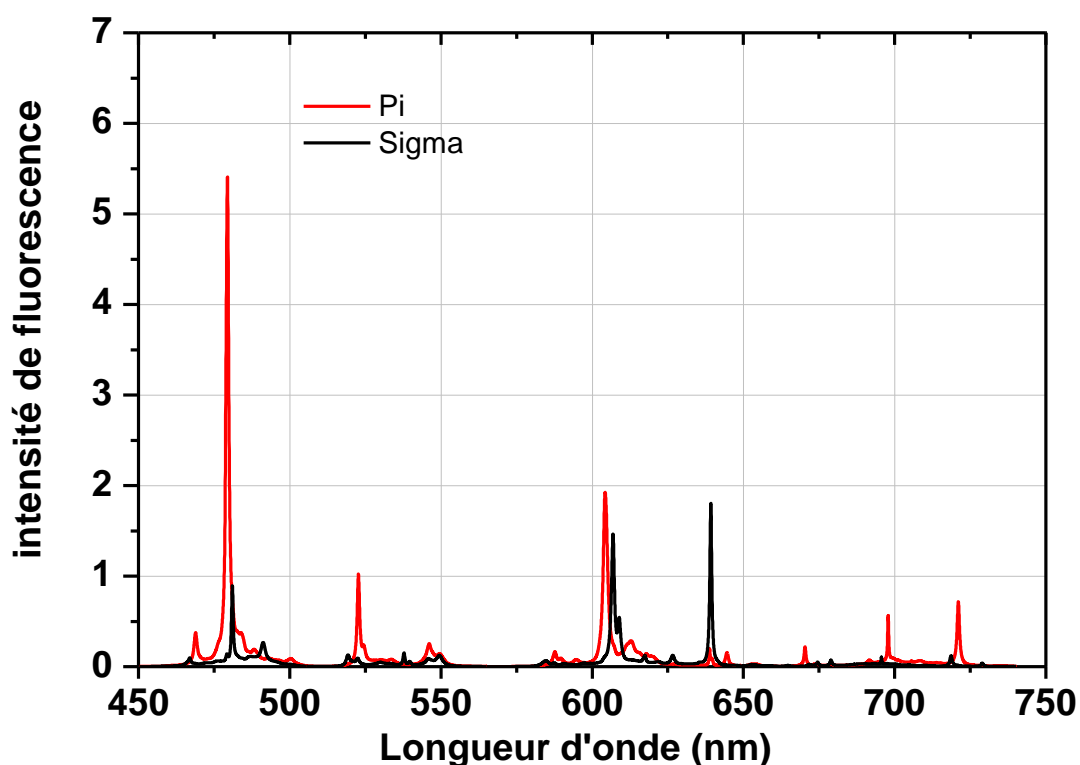


Figure 85: Spectre d'émission de Pr: LiYF<sub>4</sub> corrigé de la réabsorption

A partir de l'identification des transitions, les rapports de branchement expérimentaux sont déduits des intensités de fluorescence intégrées (Eq. 40, voir II.3.1.c). Il manque dans ce spectre les contributions vers les niveaux <sup>1</sup>G<sub>4</sub> et <sup>1</sup>D<sub>2</sub>. Les calculs de la théorie de Judd-Ofelt indiquent que la somme de leurs deux rapports de branchement prévus ne dépasse pas 0,02. Ces contributions seront donc négligées, ce qui introduit une surestimation du rapport de branchement individuel d'au maximum 1%. Ces rapports de branchement expérimentaux sont reportés dans le Tableau 9.

Tableau 24: Intensités de fluorescence intégrées et rapports de branchement expérimentaux

domaine de $\lambda$	niveau d'arrivée	$I(\pi)/3+2I(\sigma)/3$	$\lambda$ (nm)	$\beta$
460 - 515	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	7,09	497,2	<b>0,366</b>
515 - 560	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2,53	531,4	<b>0,131</b>
570 - 625	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	5,90	606,2	<b>0,304</b>
625 - 660	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,83	639,2	<b>0,094</b>
660 - 740	<sup>3</sup> F <sub>3/4</sub>	2,05	701,1	<b>0,106</b>

Ces rapports de branchement expérimentaux vont plus loin être confrontés à ceux obtenus par la théorie de Judd-Ofelt (voir II.3.3.b). Comme pour les temps de vie (Eq. 44), les rapports de branchement doivent tenir compte des contributions des différents multiplets

émetteurs. En utilisant la définition d'un rapport de branchement (Eq. 27) il est possible de tenir compte des populations respectives des multiplets en y ajoutant les contributions des différents niveaux émetteurs, pondérés par leurs populations respectives. Ce rapport de branchement devient alors (Eq.51) :

$$\beta_i^{Jo} = \frac{\frac{N_0}{N} \cdot A_{0i} + \frac{N_1}{N} \cdot A_{1i} + \frac{N_6}{N} \cdot A_{6i}}{\sum_j \left[ \frac{N_0}{N} \cdot A_{0j} + \frac{N_1}{N} \cdot A_{1j} + \frac{N_6}{N} \cdot A_{6j} \right]} \quad \text{Eq. 51}$$

A partir des différentes probabilités de désexcitation spontanée  $A_{ji}$  calculées au départ des différents multiplets émetteurs, les rapports de branchements calculés et comparables à ceux déterminés expérimentalement sont ceux issus de l'équation 43.

Les populations totales  $N$  ne sont pas simplifiées, puisqu'on ne connaît pas la population totale portée dans l'état excité mais la population relative des multiplets les uns par rapports aux autres.

### II.3.2.c.3. Méthode de Futchbauer-Ladenburg (méthode $\beta$ - $\tau$ )

Le spectre d'émission du praséodyme depuis le multiplet  $^3P_0$  regroupe les contributions de trois différentes contributions. L'écart en énergie entre les multiplets  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ , et  $^1I_6$  du praséodyme est suffisamment faible pour que les populations suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann ne soient pas négligeables (Tableau 22). A partir du spectre de fluorescence enregistré à température ambiante, la relation de Futchbauer-Ladenburg permet de déterminer la section efficace d'émission transition par transition suivant chaque polarisation (Eq. 52) :

$$\sigma_e^{\pi,\sigma} = \frac{3 \cdot \lambda^5}{8\pi c \cdot n^2} \cdot \frac{\beta}{\tau} \cdot \frac{i^{\pi,\sigma}}{\int_{ij} 2 \cdot \lambda_\sigma \cdot i^\sigma + \lambda_\pi \cdot i^\pi \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. 52}$$

Cette expression peut être modifiée si le spectre permet la détermination complète des rapports de branchements, autrement dit si toutes les bandes d'émission sont visibles. En insérant l'équation 32 dans l'équation 52, cela permet de s'affranchir d'un calcul préalable des  $\beta$ , et de calibrer tout le spectre en une seule fois, plutôt que transition à transition :

$$\sigma_e^{\pi,\sigma} = \frac{3 \cdot \lambda^5}{8\pi c \cdot n^2 \cdot \tau} \cdot \frac{i^{\pi,\sigma}}{\int_{tot} 2 \cdot \lambda_\sigma \cdot i^\sigma + \lambda_\pi \cdot i^\pi \cdot d\lambda}$$
Eq. 53

Le temps de vie utilisé dans cette formule est le temps de vie radiatif **pour une concentration de 0%** utilisé par Khiari [Khi08], et qui vaut 50,1µs. Cette expression permet d'étalonner le spectre de fluorescence et conduit aux spectres en section efficaces rapportés en figure 24.

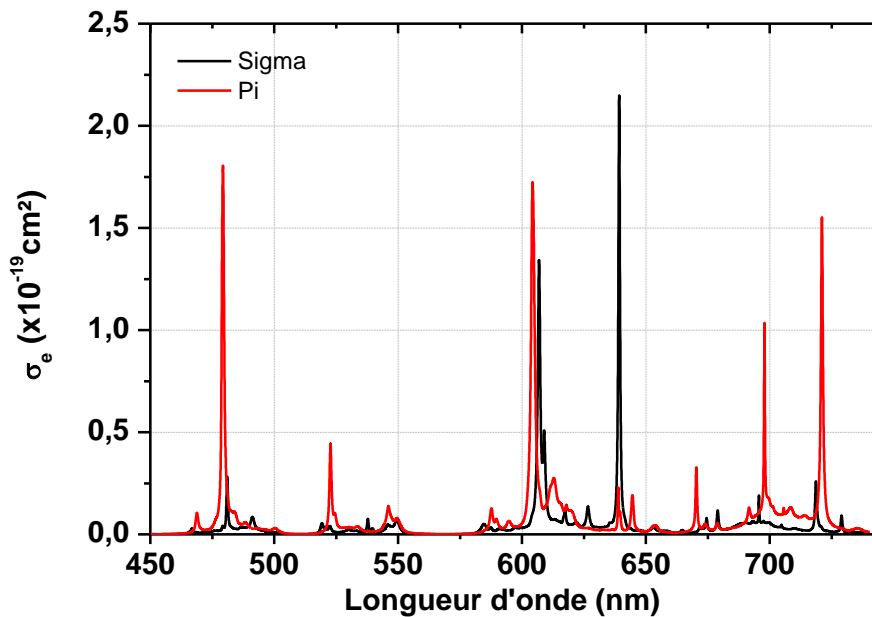


Figure 86 : spectre d'émission du Pr : LiYF<sub>4</sub> obtenu par la méthode β-τ

Si on compare ce résultat à d'autres travaux [Ric08], les résultats sont légèrement différents pour la polarisation π, alors que l'accord est bon en polarisation σ (Tableau 25).

Tableau 25: comparaison des valeurs au pic des sections efficaces d'émission

	λ(nm)	pol	σ (x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	
			[Ric]	ce travail
émission	479,2	π	19,4	18,0
	604	π	9,8	17,2
	607,2	σ	13,6	13,4
	640	σ	21,8	21,9
	697	π	5,2	10,0
	720	π	8,8	15,5

A 479,2nm, les sections efficaces d'émission en polarisation π sont proches, alors qu'il y a une différence plus grande sur les spectres d'absorption. Le calcul du spectre d'émission autour de 479nm par la méthode de réciprocité aurait donné une valeur au pic plus grande

( $\approx 22 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ) que celle calculée par la méthode de Futchbauer-Ladenburg ici. La résolution des appareils de mesure peut expliquer ces différences, ainsi que des rapports de branchement différents. Ceux utilisés ici sont expérimentaux, et la source potentielle d'erreurs est dans l'étape de correction de la réponse spectrale de la chaîne d'acquisition. Les différences se remarquent dans le proche infrarouge (697 et 720nm). L'estimation de la section efficace de ces transitions donne des résultats légèrement différents de ceux obtenus lors de travaux précédents du CIMAP [Liu13], mais les rapports entre ces pics sont conservés.

Les rapports de branchement sont certainement en cause ici, et il faut noter qu'ils ne sont pas précisés dans les travaux de Richter [Ric08]. Une autre différence, certainement due aux mêmes raisons, est observée pour la transition orange (604nm).

Ce spectre de fluorescence calibré en section efficace sert à extraire les sections efficaces intégrées, ce qui sera utilisé lorsque les données issues du spectre d'émission seront incluses à l'analyse de Judd-Ofelt (voir II.3.3.a.5). Le Tableau 26 contient les valeurs des intégrales sur les bandes d'émission mesurées.

Tableau 26: sections efficaces d'émission intégrées du Pr : LiYF<sub>4</sub>

niveau d'arrivée	Intégrales $\times 10^{-20} \text{cm}^2$			$\lambda$ (nm)
	$\sigma_e(\pi)$	$\sigma_e(\sigma)$	$\sigma_e(\text{JO})$	
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	37,5	10,6	<b>19,57</b>	497,2
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	19,3	9,3	<b>12,63</b>	531,4
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	73,9	48,8	<b>57,17</b>	606,2
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	10,2	29,7	<b>23,20</b>	639,2
<sup>3</sup> F <sub>3,4</sub>	73,1	26,2	<b>41,83</b>	701,1

Avec  $\sigma_{\text{JO}} = \frac{\sigma_{\pi}}{3} + \frac{2 \cdot \sigma_{\sigma}}{3}$  (voir II.2.2.a).

#### II.3.2.c.4. Relation de McCumber (méthode de réciprocité)

La relation de réciprocité permet de déterminer la section efficace d'émission à partir du spectre d'absorption et de la connaissance de la structure énergétique de l'ion dans la matrice, l'établissement de cette expression (Eq. 54) est détaillé dans la référence suivante [Cre10].



$$\sigma_e^{\pi,\sigma} = \sigma_a^{\pi,\sigma} \cdot \frac{Z_f}{Z_e} \cdot \exp\left(\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda}}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 54}$$

$Z_f$  et  $Z_e$  sont les fonctions de partition des configurations fondamentales et excitées, et  $E_{ZL}$  l'énergie de la zéro-ligne ( $\lambda_{ZL}=479,2\text{nm}$ ). L'établissement des fonctions de partition fait appel aux dégénérescences des multiplets et aux positions des sous-niveaux Stark, tirés de la référence [Kam]. Cette méthode permet d'établir le spectre d'émission autour de la zéro-ligne, mais pour des longueurs d'onde plus grandes, le terme dans l'exponentielle devient grand, ce qui est source de bruit, ce qui se voit autour de 490nm sur la Figure 87.

Dans le domaine de longueur d'onde comprise entre 450 et 510 nm, les sections efficaces calculées par la méthode de Futchbauer-Ladenburg et par réciprocity peuvent être comparées. La Figure 87 présente les spectres calculés superposés. La résolution du monochromateur utilisé pour la mesure du spectre d'émission n'est pas aussi bonne que celle utilisée pour l'obtention du spectre d'absorption, mais on observe néanmoins un bon accord entre ces deux méthodes, si on compare les valeurs intégrales. Il est à remarquer également que la méthode ne rend pas très bien compte de l'épaule observé entre 481 et 485nm.

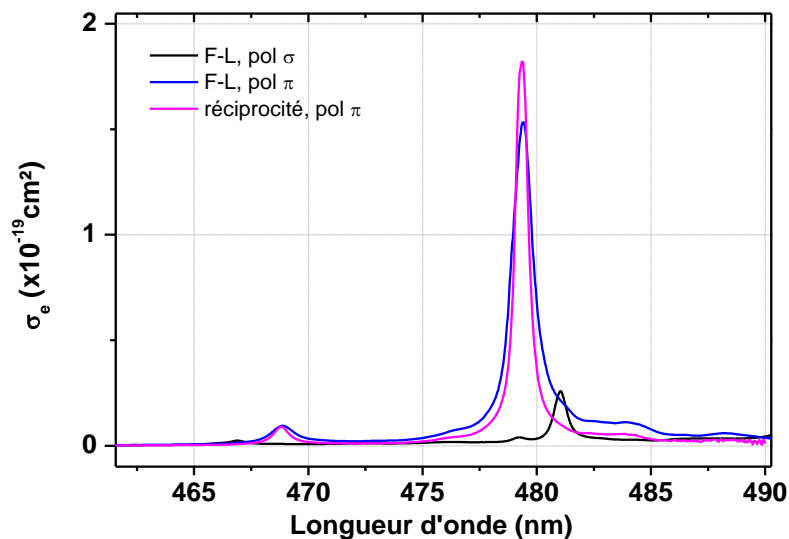


Figure 87: comparaison des sections efficaces d'émission calculées à la zéro ligne

La valeur de la section efficace d'émission déterminée par la méthode de réciprocity à 479nm est en accord avec celle obtenues par Richter et al. [Ric08]. La méthode de réciprocity peut être utilisée pour déterminer la section efficace d'émission des autres transitions du

visible et du proche infrarouge, mais le spectre d'absorption dans l'état excité ( $^3F_2 - ^3P_{0,1}$  par exemple) est alors nécessaire.

Dans cette section II.3.2, plusieurs grandeurs spectroscopiques du couple Pr : LiYF<sub>4</sub> ont été déterminées. Les spectres d'absorption mesurés en densité optique ont été convertis en section efficace d'absorption, grâce à la détermination du nombre d'ions par cm<sup>3</sup>. Ensuite, la question du temps de vie radiatif a été abordée. Les processus concurrents à la désexcitation radiative (processus de transferts d'énergie et processus non radiatifs) ont été présentés, et le temps de vie radiatif à température ambiante ont été déterminés, ce qui sera comparé aux résultats de l'analyse de Judd-Ofelt. Enfin, la calibration du spectre d'intensités de fluorescence en section efficace exclusivement à partir de données expérimentales est proposée.

### II.3.3. Analyse de Judd-Ofelt appliquée au Pr<sup>3+</sup> :LiYF<sub>4</sub>

#### II.3.3.a. Résultats obtenus par les différentes méthodes

Dans cette partie, les paramètres spectroscopiques ( $S^{DE}$ ,  $\beta$ ,  $\tau$ ) calculés à partir des coefficients de Judd-Ofelt issus de l'ajustement de différents jeux d'équations vont être comparés. La détermination des paramètres  $\Omega$  va se faire successivement par les méthodes suivantes :

- Méthode classique avec 8 équations d'absorption
- Méthode classique avec 7 équations d'absorption (exclusion de la  $^3P_2$ )
- Méthode normalisée sur 7 équations d'absorption
- Méthode de Dunina (effet de proximité de la bande 4f5d)
- Méthode normalisée étendue (prise en compte des erreurs de ligne de base)
- Utilisation des équations de fluorescence

Les grandeurs calculées à partir des paramètres de Judd-Ofelt obtenus par les différentes méthodes vont être comparées aux forces de transition d'absorption, au temps de vie à température ambiante (II.3.2.b.1) et aux rapports de branchements (II.3.1.c). Pour chaque méthode, un tableau bilan reporte les différentes forces de transition calculées, et comparées aux données expérimentales. Les 6 premières méthodes consistent à « moduler » l'interprétation du spectre d'absorption, ce qui sera précisé pour chaque méthode dans le paragraphe correspondant, et la dernière méthode consiste à introduire des équations supplémentaires.

Tableau 27: éléments de matrice  $U^{(\lambda)^2}$  des transitions au départ du multiplet  $^3H_4$

$U^{(2)^2}$	$U^{(4)^2}$	$U^{(6)^2}$	
<b>0,00015</b>	<b>0,0322</b>	<b>0,1407</b>	$^3H_6$
<b>0,5079</b>	<b>0,4048</b>	<b>0,1196</b>	$^3F_2$
<b>0,082</b>	<b>0,4015</b>	<b>1,1904</b>	$^3F_{34}$
<b>0,0019</b>	<b>0,00437</b>	<b>0,0119</b>	$^1G_4$
<b>0,002</b>	<b>0,0165</b>	<b>0,0493</b>	$^1D_2$
<b>0</b>	<b>0,1713</b>	<b>0</b>	$^3P_0$
<b>0,0081</b>	<b>0,2168</b>	<b>0,0203</b>	$^3P_1 \ ^1I_6$
<b>0,00006</b>	<b>0,0362</b>	<b>0,1373</b>	$^3P_2$

**termes dominants**

**termes de faible influence**

En comparant les éléments de matrice  $U^{(2)^2}$  entre eux (Tableau 27), on constate que celui de la transition  $^3H_4 - ^3F_2$  est un ordre de grandeur supérieur aux autres. De plus, cette force de transition d'absorption est la deuxième plus intense, derrière  $^3H_4 - ^3F_{34}$ , et présente un élément de matrice suffisamment grand pour peser dans l'ajustement du paramètre  $\Omega_2$ . Pour résumer, l'ajustement du paramètre  $\Omega_2$  par des méthodes utilisant uniquement les équations d'absorption va être fortement dirigé par les deux transitions  $^3H_4 - ^3F_2$  et  $^3H_4 - ^3F_{34}$ . Dans la bibliographie, ce coefficient  $\Omega_2$  peut être trouvé négatif [Ada85], ce qui peut en partie être attribué à ce phénomène.

Des équations supplémentaires, issues de l'interprétation du spectre de fluorescence, mettent en jeu des émissions au départ du terme spectral  $^3P$ , et le principal intérêt à l'utilisation de ces équations de fluorescence est d'introduire dans l'ajustement d'autres équations faisant intervenir des éléments de matrice  $U^2$  de poids comparable à celui de la  $^3H_4 - ^3F_2$  (voir Tableau 28), et ainsi d'en tirer une détermination moins dépendante de quelques transitions uniquement. De manière générale, une grande force de transition et un élément de matrice de valeur élevée ont une grande influence sur la valeur du coefficient correspondant.

Tableau 28: éléments de matrice  $U^{(\lambda)2}$  des transitions d'émission au départ des multiplets  ${}^3P_0$  et  ${}^3P_1$

départ	arrivée	$U^{(2)2}$	$U^{(4)2}$	$U^{(6)2}$
${}^3P_0$	${}^1D_2$	<b>0,0134</b>	0,0000	0,0000
	${}^1G_4$	0,0000	<b>0,0425</b>	0,0000
	${}^3F_{(3+4)}$	0,0000	<b>0,1213</b>	0,0000
	${}^3F_2$	<b>0,2943</b>	0,0000	0,0000
	${}^3H_6$	0,0000	0,0000	<b>0,0726</b>
	${}^3H_5$	0,0000	0,0000	0,0000
	${}^3H_4$	0,0000	<b>0,1713</b>	0,0000
${}^3P_1$	${}^1D_2$	<b>0,0749</b>	0,0000	0,0000
	${}^1G_4$	0,0000	<b>0,0605</b>	0,0000
	${}^3F_{(3+4)}$	<b>0,5714</b>	<b>0,4816</b>	0,0000
	${}^3F_2$	<b>0,2698</b>	0,0000	0,0000
	${}^3H_6$	0,0000	0,0000	<b>0,1246</b>
	${}^3H_5$	0,0000	<b>0,2857</b>	<b>0,0893</b>
	${}^3H_4$	0,0000	<b>0,1721</b>	0,0000

Pour toutes les méthodes utilisées, nous avons fait dans ce travail les approximations suivantes :

- Les niveaux émetteurs sont les multiplets  ${}^1I_6$ ,  ${}^3P_0$  et  ${}^3P_1$ , dont les populations relatives suivent les lois de Boltzmann.
- Des niveaux récepteurs, les  ${}^3F_3$ ,  ${}^3F_4$  sont groupés.

Quelques références bibliographiques font état de l'analyse de Judd-Ofelt appliquée au Pr :  $\text{LiYF}_4$  [Rei10][Ada85][Khi08], ce qui permettra de comparer les différents résultats obtenus.

### II.3.3.a.1. Méthode standard et considération du multiplet ${}^3P_2$

Cette première partie vise à comparer le résultat obtenu par la méthode standard en incluant ou non dans l'ajustement des paramètres  $\Omega_\lambda$  l'équation issue de l'absorption du multiplet  ${}^3P_2$ . Avec les 8 équations issues du spectre d'absorption, les paramètres de Judd-Ofelt et les grandeurs spectroscopiques calculées par la méthode standard (voir II.2.2.b, Eq. 23) sont reportées dans le Tableau 29.

Tableau 29: résultats d'analyse de Judd-Ofelt obtenus par la méthode standard (8 équations)

		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS			
		-0,3280	6,3080	5,0560	1,078			
		( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )						
ABSORPTION		force de transition						
<sup>3</sup> H <sub>4</sub> ->	$\lambda$ (nm)	S <sup>DE</sup> (exp)	S <sup>DE</sup> (JO)	% erreur	$\tau(\mu\text{s})$			
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	2273,7	1,29092	0,9144	⊗ 41,2	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	36,56		
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1968,9	3,03860	2,9916	✔ 1,6	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	38,17		
<sup>3</sup> F <sub>34</sub>	1524,8	8,18515	8,5244	✔ 4,0	<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	154,83		
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1011,7	0,11876	0,0871	⊗ 36,3	$\tau(\text{JO})$	39,80		
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	589,5	1,03028	0,3527	⊗ 192,1	$\tau(\text{mes})$	44,10		
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	480,5	0,79728	1,0806	⊕ 26,2	erreur (%)	10,8		
<sup>3</sup> P <sub>1</sub> <sup>1</sup> I <sub>6</sub>	467,4	1,75222	1,4676	⊕ 19,4	niveau d'arrivée	$\beta(\text{exp})$	$\beta(\text{JO})$	
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	444,5	3,14387	0,9225	⊗ 240,8	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	0,366	0,649	
					<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	0,131	0,050	
					<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0,304	0,111	
					<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	0,094	-0,024	
					<sup>3</sup> F <sub>34</sub>	0,106	0,177	

Cette méthode décrit convenablement les transitions présentant de grandes sections efficaces intégrées (terme spectral <sup>3</sup>F), et décrit approximativement les multiplets <sup>3</sup>P<sub>1</sub> et <sup>1</sup>I<sub>6</sub>. Comme dans d'autres travaux [Gol96][Qui94], l'absorption du multiplet <sup>3</sup>P<sub>2</sub> est problématique (II.2.3.a), ce qui se retrouve dans ce calcul : la force de transition calculée est trois fois plus petite que celle mesurée.

Le coefficient  $\Omega_2$  calculé par cette méthode est négatif, ce qui n'a pas de sens physique puisque des transitions pour lesquelles la force de transition est principalement déterminée par ce coefficient  $\Omega_2$ , (à cause d'éléments de matrice  $U^{(2)2}$  élevés) se retrouvent avec des probabilités de désexcitation par seconde négatives (comme <sup>3</sup>P<sub>0</sub> – <sup>1</sup>D<sub>2</sub> ou <sup>3</sup>P<sub>0</sub> – <sup>3</sup>F<sub>2</sub>). En plus d'avoir une forte influence sur la valeur du paramètre  $\Omega_2$ , la transition <sup>3</sup>H<sub>4</sub> – <sup>3</sup>F<sub>34</sub> détermine fortement le paramètre  $\Omega_6$ .

Les transitions hypersensibles <sup>3</sup>H<sub>4</sub> – <sup>3</sup>P<sub>2</sub> et <sup>3</sup>H<sub>4</sub> – <sup>1</sup>D<sub>2</sub> sont les plus écartées par rapport aux valeurs expérimentales. La proximité du multiplet <sup>3</sup>P<sub>2</sub> par rapport à la configuration excitée 5d rend l'hypothèse d'une configuration 5d dégénérée et éloignée en énergie discutable (voir II.2.3.a), ce qui associé à son caractère hypersensible peut provoquer une absorption anormalement élevée de ce multiplet. Cette transition va être par la suite exclue des équations d'ajustement, comme c'était le cas dans d'autres travaux [Khi08]. L'hypersensibilité de l'absorption du multiplet <sup>1</sup>D<sub>2</sub> semble manifeste. Le calcul des paramètres de Judd-Ofelt par la méthode standard en excluant la transition <sup>3</sup>H<sub>4</sub> – <sup>3</sup>P<sub>2</sub> est reportée dans le Tableau 30.

Tableau 30: résultats d'analyse de Judd-Ofelt obtenus par la méthode standard (7 équations)

		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS	$\tau(\mu\text{s})$		
		-0,2740	6,4160	4,7990	0,450	$^3P_0$	36,05	
		( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				$^3P_1$	37,76	
						$^1I_6$	155,56	
ABSORPTION		force de transition			$\tau(\text{JO})$	39,28		
$^3H_4 \rightarrow$	$\lambda$ (nm)	$S^{DE}(\text{exp})$	$S^{DE}(\text{JO})$	% erreur	$\tau(\text{mes})$	44,10		
$^3H_6$	2273,7	1,29092	0,8818	⊗ 46,4	erreur (%)	12,3		
$^3F_2$	1968,9	3,03860	3,0320	⊕ 0,2				
$^3F_{34}$	1524,8	8,18515	8,2663	⊕ 1,0	niveau d'arrivée	$\beta(\text{exp})$	$\beta(\text{JO})$	
$^1G_4$	1011,7	0,11876	0,0846	⊗ 40,3	$^3H_4$	0,366	0,652	
$^1D_2$	589,5	1,03028	0,3419	⊗ 201,3	$^3H_5$	0,131	0,050	
$^3P_0$	480,5	0,79728	1,0991	⊕ 27,5	$^3H_6$	0,304	0,104	
$^3P_1 \ ^1I_6$	467,4	1,75222	1,4862	⊕ 17,9	$^3F_2$	0,094	-0,020	
$^3P_2$	444,5	3,14387	0,8911	⊗ 252,8	$^3F_{34}$	0,106	0,177	

Tout d'abord, les RMS entre ces deux ajustements ne sont pas comparables, puisqu'il n'y a pas le même nombre d'équations pris en compte. Dans le cas où 8 équations ont été considérées, le RMS est augmenté principalement par l'écart à la transition  $^3H_4 - ^3P_2$ , incluse dans le calcul. Lorsque cette transition est exclue, le  $(\Delta S^{DE})^2$  très élevé n'est plus pris en compte, ce qui fait chuter la valeur du RMS.

Comme lorsque 8 équations ont été considérées, ce calcul a bien ajusté les transitions les plus intenses avec plus de précision, mais les multiplets  $^3P_0$  et  $^3P_1$  et  $^1I_6$  ne sont pas mieux décrits, et le coefficient  $\Omega_2$  est toujours négatif. Selon Binnemans *et al*, le coefficient  $\Omega_2$  décrit le caractère hypersensible des transitions [Bin98][Gor98], ce qui peut expliquer les grandes variations de ce paramètre d'une matrice à l'autre, pour parfois le rendre négatif.

L'analyse de Judd-Ofelt appliquée à des matériaux dopés praséodyme a déjà conduit à des valeurs négatives de  $\Omega_2$  dans des cristaux de Pr : SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [Mer96], ou nulles dans Pr : LiYF<sub>4</sub> [Ada85]. Le rapport de branchement associé ( $^3P - ^3F_2$ ) n'a alors que peu de sens physique.

En excluant la transition d'absorption  $^3H_4 - ^3P_2$ , on améliore donc la description des transitions dominantes que sont  $^3H_4 - ^3F_2$  et  $^3H_4 - ^3F_{34}$ , mais l'ajustement des transitions plus énergétiques n'est pas amélioré. La méthode classique décrit donc très bien l'absorption de la configuration  $^3F$ , d'autant que les multiplets qui la composent ne sont pas hypersensibles. Pour ces deux méthodes, le temps de vie radiatif calculé est sensiblement le même (39,8 $\mu\text{s}$  et 39,3 $\mu\text{s}$ ), présentant donc 12% d'erreur par rapport à la valeur expérimentale.

### II.3.3.a.2. Méthode normalisée

La méthode normalisée, dont l'objectif est de niveler l'influence des différentes transitions pour la détermination des  $\Omega$  (voir II.2.3.b, Eq. 29), a été appliquée sur les 7 transitions précédentes et a permis de calculer les paramètres  $\Omega_\lambda$ , reportés dans le Tableau 31.

Tableau 31: résultats d'analyse de Judd-Ofelt obtenus par la méthode normalisée (7 équations)

		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS	$\tau(\mu\text{s})$	
		0,0596	5,308	7,257	1,349	$^3P_0$	38,87
		( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				$^3P_1$	39,65
						$^1I_6$	147,96
ABSORPTION		force de transition			$\tau(\text{JO})$	42,07	
$^3H_4 \rightarrow$	$\lambda$ (nm)	$S^{OE}(\text{exp})$	$S^{OE}(\text{JO})$	% erreur	$\tau(\text{mes})$	44,10	
$^3H_6$	2273,7	1,29092	1,1920	✓ <b>8,3</b>	erreur (%)	4,8	
$^3F_2$	1968,9	3,03860	3,0469	✓ <b>0,3</b>			
$^3F_{34}$	1524,8	8,18515	10,7748	⚠ <b>24,0</b>	niveau d'arrivée	$\beta(\text{exp})$	$\beta(\text{JO})$
$^1G_4$	1011,7	0,11876	0,1097	✓ <b>8,3</b>	$^3H_4$	0,366	0,578
$^1D_2$	589,5	1,03028	0,4455	✗ <b>131,3</b>	$^3H_5$	0,131	0,051
$^3P_0$	480,5	0,79728	0,9093	✓ <b>12,3</b>	$^3H_6$	0,304	0,169
$^3P_1 \ ^1I_6$	467,4	1,75222	1,2986	✗ <b>34,9</b>	$^3F_2$	0,094	0,005
$^3P_2$	444,5	3,14387	1,1885	✗ <b>164,5</b>	$^3F_{34}$	0,106	0,161

Par rapport à la méthode standard utilisant 7 équations d'absorption, comme attendu, la méthode normalisée répartit en quelque sorte l'erreur entre les différentes transitions, ce qui a provoqué par exemple un meilleur ajustement de la transition  $^1G_4$  au détriment de la transition  $^3F_{34}$ , malgré le rapport 1/30 entre les forces de transition. En conséquence, le  $RMS_{\text{norm}}$  est plus grand que celui obtenu par la méthode standard, mais cette méthode a permis cette fois d'obtenir un coefficient  $\Omega_2$  positif, ce qui permet de comparer les rapports de branchement calculés et expérimentaux. L'accord n'est pas très bon, mais pas incohérent, d'autant que la transition  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  est interdite par les règles de sélection, ce qui ne se constate pas expérimentalement à basse température [Oli]. Il y a déjà à ce niveau un désaccord entre la théorie et l'expérience. Le rapport de branchement vers le  $^3H_5$  est faible, et n'est dû qu'à l'émission des multiplets  $^1I_6$  et  $^3P_1$ .

Initialement, cette méthode a été appliquée à des verres de fluorozirconates dopés praséodyme. Elle peut permettre d'intégrer la transition d'absorption  $^3H_4 - ^3F_2$  exclue arbitrairement, mais certaines transitions comme la  $^1D_2 - ^1G_4$  sont mieux décrites par le modèle standard. En conclusion, P. Goldner [Go96] indique que plus d'équations (issues du spectre d'émission par exemple) doivent être utilisées pour approfondir l'étude.

Lorsque cette méthode normalisée est appliquée au Pr : LiYF<sub>4</sub>, le pourcentage d'erreur individuel est meilleur, mais le RMS supérieur à ceux obtenus précédemment reflète ici

l'écart conséquent observé pour le multiplet  $^3F_{34}$ . Le temps de vie est mieux décrit, l'erreur relative est cette fois de 4,8%.

### II.3.3.a.3. Méthode de Dunina-Kornienko

La méthode de Dunina-Kornienko, comme elle a été décrite dans le paragraphe II.2.3.d, permet de tenir compte de l'interaction supposée forte entre la configuration 5d et les multiplets 4f, en fonction de leur écart en énergie. Ces équations modifiées ont été traitées par la méthode standard (voir II.2.2.b).

Tableau 32: résultats par la méthode de Dunina-Korinenko

		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS	$\tau(\mu\text{s})$		
		4,4320	6,6300	10,6300	4,082	$^3P_0$	23,17	
		( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				$^3P_1$	24,01	
						$^1I_6$	104,26	
ABSORPTION		force de transition				$\tau(\text{JO})$	25,24	
$^3H_4 \rightarrow$	$\lambda$ (nm)	$S^{DE}(\text{exp})$	$S^{DE}(\text{JO})$	% erreur	$\tau(\text{mes})$	44,10		
$^3H_6$	2273,7	1,29092	1,7098	⚠️ 24,5	erreur (%)	74,7		
$^3F_2$	1968,9	3,03860	6,2062	❌ 51,0				
$^3F_{34}$	1524,8	8,18515	15,6793	❌ 47,8	niveau d'arrivée	$\beta(\text{exp})$	$\beta(\text{JO})$	
$^1G_4$	1011,7	0,11876	0,1639	⚠️ 27,5	$^3H_4$	0,366	0,433	
$^1D_2$	589,5	1,03028	0,6423	❌ 60,4	$^3H_5$	0,131	0,040	
$^3P_0$	480,5	0,79728	1,1357	⚠️ 29,8	$^3H_6$	0,304	0,148	
$^3P_1 \ ^1I_6$	467,4	1,75222	1,6891	✅ 3,7	$^3F_2$	0,094	0,212	
$^3P_2$	444,5	3,14387	1,6998	❌ 85,0	$^3F_{34}$	0,106	0,138	

Les paramètres  $\Omega_\lambda$  déterminés par cette méthode ne décrivent pas convenablement le spectre d'absorption du Pr : LiYF<sub>4</sub>. De toutes les méthodes de calcul examinées, celle-ci présente le plus grand RMS et le temps de vie calculé est le plus éloigné de la valeur expérimentale.

Les coefficients insérés dans le calcul, qui dépendent de l'écart en énergie entre le multiplet considéré et le pied de la bande 5d, ont été établis suite à l'hypothèse d'une interaction forte entre les configurations 4f et 5d. Cette approximation ne semble pas valable pour le Pr : LiYF<sub>4</sub>.

Néanmoins, l'accord sur les multiplets les plus problématiques jusqu'à présent,  $^1D_2$  et  $^3P_2$ , est meilleur que par les autres méthodes, et l'écart relatif est plutôt bien réparti entre les transitions. Les écarts entre les forces de transition sont d'au moins 25%, à l'exception de la  $^3P_1 \ ^1I_6$  pour qui l'accord est certainement fortuit.



### II.3.3.a.4. Extension de la méthode normalisée

L'extension de la méthode normalisée propose une description plus complète de l'erreur commise sur la mesure des spectres d'absorption. Les incertitudes calculées sur les forces de transitions utilisées ici sont reportées dans le Tableau 39, en annexe V.2.2. La transition  $^3H_4 - ^3P_2$  a été exclue des transitions d'absorption utilisées ici, et l'ajustement a été fait au moyen de l'équation 31 (voir II.2.3.c).

Tableau 33: résultats par une méthode normalisée étendue

					$\tau(\mu s)$	
					$^3P_0$	39,59
					$^3P_1$	40,74
					$^1I_6$	159,45
					$\tau(JO)$	42,97
					$\tau(mes)$	44,10
					erreur (%)	2,6
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS		
	0,463	5,103	6,345	0,843		
	(x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )					
ABSORPTION		force de transition				
$^3H_4 \rightarrow$	$\lambda$ (nm)	$s^{DE}_{(exp)}$	$s^{DE}_{(JO)}$	% erreur		
$^3H_6$	2273,7	1,29092	1,0571	🚫 22,1	niveau d'arrivée	$\beta(exp)$
$^3F_2$	1968,9	3,03860	3,0597	✅ 0,7	$^3H_4$	0,366
$^3F_{34}$	1524,8	8,18515	9,6399	🚫 15,1	$^3H_5$	0,131
$^1G_4$	1011,7	0,11876	0,0987	🚫 20,3	$^3H_6$	0,304
$^1D_2$	589,5	1,03028	0,3979	❌ 158,9	$^3F_2$	0,094
$^3P_0$	480,5	0,79728	0,8741	✅ 8,8	$^3F_{34}$	0,106
$^3P_1 \ ^1I_6$	467,4	1,75222	1,2389	❌ 41,4		
$^3P_2$	444,5	3,14387	1,0559	❌ 197,7		
						$\beta(JO)$

Cette méthode fait à nouveau apparaître un  $\Omega_2$  positif, le RMS est meilleur que celui obtenu par la méthode normalisée. Le calcul du temps de vie dépend de la somme des probabilités d'émission spontanée d'un niveau émetteur, les probabilités les plus fortes sont vers les multiplets  $^3H_6$  et  $^3F_{2,3,4}$ . Les niveaux impliqués, principalement le  $^3P_0$  et les  $^3F_{2,3,4}$  sont ici bien décrits, et le calcul du temps de vie radiatif est amélioré.

Globalement, la comparaison des RMS indique que l'erreur totale est moins importante par cette méthode, et ces méthodes normalisées décrivent mieux le cas du Pr : LiYF<sub>4</sub> que les méthodes standards, dont le coefficient  $\Omega_2$  n'a pas de sens physique.

### II.3.3.a.5. Résultats issus de l'analyse du spectre d'émission

L'utilisation des équations de fluorescence vise principalement à ajouter des équations dans la procédure d'ajustement, comme l'ont déjà fait Quimby et Miniscalco pour des verres fluorés dopés praséodyme [Qui94]. Ces transitions de fluorescence permettent via l'équation 35 d'introduire de nouvelles équations faisant intervenir des éléments de matrice  $U^2$  du même ordre de grandeur que pour la transition d'absorption  $^3H_4 - ^3F_2$ , ce qui va

permettre une détermination plus fiable du paramètre  $\Omega_2$ . La méthode standard est utilisée ici, avec 7 équations issues des mesures d'absorption et 5 d'émission.

Tableau 34: résultats par une méthode incluant des sections efficaces d'émission

		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS	$\tau(\mu\text{s})$		
		0,9220	4,7420	5,3000	0,503	$^3P_0$	41,29	
		( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				$^3P_1$	42,89	
						$^1I_6$	177,71	
ABSORPTION		force de transition				$\tau(\text{JO})$	44,94	
$^3H_4 \rightarrow$	$\lambda$ (nm)	$S^{DE}(\text{exp})$	$S^{DE}(\text{JO})$	% erreur		$\tau(\text{mes})$	44,10	
$^3H_6$	2273,7	1,29092	0,8985	⊗	<b>43,7</b>	erreur (%)	1,9	
$^3F_2$	1968,9	3,03860	3,0217	⊙	<b>0,6</b>			
$^3F_{34}$	1524,8	8,18515	8,2886	⊙	<b>1,2</b>	niveau d'arrivée	$\beta(\text{exp})$	$\beta(\text{JO})$
$^1G_4$	1011,7	0,11876	0,0855	⊗	<b>38,8</b>	$^3H_4$	0,37	0,552
$^1D_2$	589,5	1,03028	0,3414	⊗	<b>201,8</b>	$^3H_5$	0,13	0,046
$^3P_0$	480,5	0,79728	0,8123	⊙	<b>1,8</b>	$^3H_6$	0,3	0,132
$^3P_1 \ ^1I_6$	467,4	1,75222	1,1431	⊗	<b>53,3</b>	$^3F_2$	0,09	0,079
$^3P_2$	444,5	3,14387	0,8994	⊗	<b>249,6</b>	$^3F_{34}$	0,11	0,159

Le RMS, calculé sur les 7 premières transitions d'absorption, est proche de celui obtenu avec la méthode standard, et ce malgré des coefficients  $\Omega_\lambda$  différents. Comme supposé, les équations de fluorescence ont fait converger le calcul vers une solution représentant bien les mesures considérées, puisque l'absorption des multiplets  $^3P_0$  et  $^3F_{2,3,4}$  est convenablement décrite. Lors de cette étude, on remarque que cette méthode est celle qui décrit le mieux l'absorption du multiplet  $^3P_0$ , ce qui compte tenu du nombre d'équations mettant en jeu cette transition (6 sur 12), n'est pas surprenant. Le bon accord obtenu pour l'absorption des multiplets  $^3F_{34}$  et  $^3F_2$  est comparable à celui obtenu par la méthode standard avec 7 équations issues de l'absorption, renforcé par la prise en compte de l'émission  $^3P_j - ^3F_2$ .

Le temps de vie radiatif est lui aussi bien ajusté, avec une erreur par rapport à la valeur expérimentale très bonne (2%). Cette méthode semble être la plus fiable pour décrire les temps de vie et les rapports de branchements. Ces derniers contiennent encore des erreurs de l'ordre de 15%, mais l'amélioration par rapport aux autres méthodes est nette. Cependant, il est logique en incluant des équations faisant intervenir le multiplet  $^3P_0$  d'en obtenir un bon ajustement du temps de vie radiatif. Les sections efficaces d'émission contiennent le temps de vie radiatif et les rapports de branchement (voir la relation de Futchbauer-Ladenburg), il n'est pas surprenant non plus que cette méthode décrive mieux les rapports de branchement que les précédentes.

### II.3.3.b. Discussion des résultats de calcul et comparaison avec l'expérience

Cette section va permettre de comparer les résultats obtenus par les différentes modifications apportées à la méthode standard, afin de discuter leur pertinence pour l'analyse de Judd-Ofelt appliquée au Pr : LiYF<sub>4</sub>. La Figure 88 regroupe tout d'abord les différents paramètres  $\Omega_\lambda$  calculés. Les deux jeux de paramètres de la bibliographie (Khiari [Khi08] et Adam [Ada85]) y ont été ajoutés afin de comparer les temps de vie.

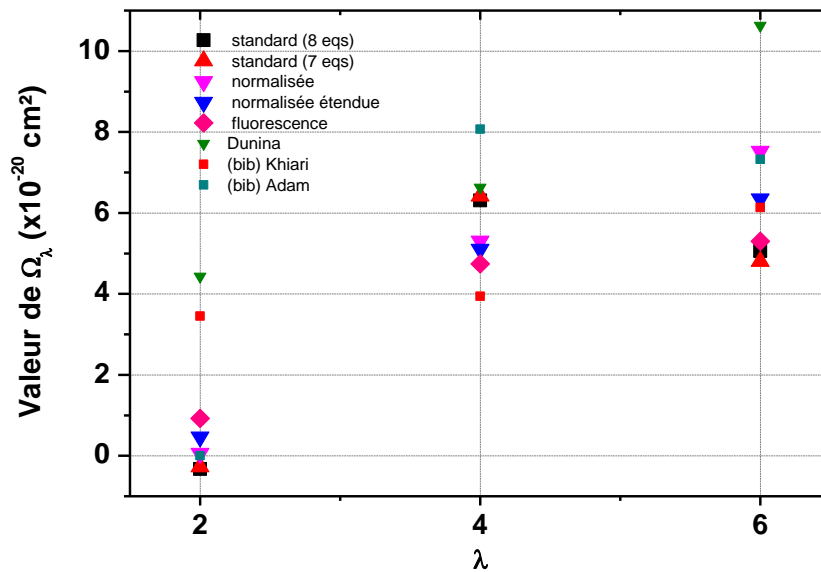


Figure 88: Bilan des paramètres  $\Omega$  obtenus par les différentes méthodes

Tout d'abord, les deux méthodes standard, avec 7 et 8 équations considérées, rendent les coefficients  $\Omega_2$  négatifs. Ces solutions n'ont pas de sens physique, et les méthodes normalisées permettent d'obtenir un coefficient  $\Omega_2$  positif puisque les méthodes normalisées nivellent l'importance des différentes transitions. On peut alors supposer que le  $\Omega_2$  négatif est dû aux éléments de matrice des transitions dominantes ( $^3F_2$  et  $^3F_{34}$ ). Le Tableau 27 a été recopié ici pour plus de clarté (Tableau 35). Dans les méthodes normalisées, le RMS est en conséquence plus grand.

Tableau 35: éléments de matrice  $U^{(\lambda)^2}$  des transitions au départ du multiplet  $^3H_4$

$U^{(2)^2}$	$U^{(4)^2}$	$U^{(6)^2}$	
0,00015	0,0322	0,1407	$^3H_6$
0,5079	0,4048	0,1196	$^3F_2$
0,082	0,4015	1,1904	$^3F_{34}$
0,0019	0,00437	0,0119	$^1G_4$
0,002	0,0165	0,0493	$^1D_2$
0	0,1713	0	$^3P_0$
0,0081	0,2168	0,0203	$^3P_1$ $^1I_6$
0,00006	0,0362	0,1373	$^3P_2$

**termes dominants**                      **singularité**  
**termes de faible influence**

Le paramètre  $\Omega_4$  est déterminé par les transitions  $^3H_4 - ^3F_{34}$  et  $^3F_2$ . Les éléments de matrice  $U^{(4)}$  sont sensiblement du même ordre de grandeur pour ces deux transitions dominantes, alors que les  $U^{(2,6)^2}$  ne sont pas de cet ordre de grandeur.

Les deux transitions les plus intenses dirigent l'ajustement vers un  $\Omega_4$  fort, ce qui est équilibré par une faible valeur de  $\Omega_6$  et par et un  $\Omega_2$  négatif. Les méthodes normalisées permettent de faire diminuer  $\Omega_4$ , et ainsi d'améliorer la description du multiplet  $^3P_0$ , qui est régie par le seul coefficient  $\Omega_4$ .  $\Omega_6$  est réajusté en conséquence, et des coefficients  $\Omega_2$  positifs apparaissent. Cette tendance est renforcée en utilisant les équations de fluorescence, bien qu'elles soient traitées dans le cadre d'une méthode standard. Par rapport à la méthode standard, le  $\Omega_6$  est un peu plus élevé, et la différence vient d'un rééquilibrage entre le  $\Omega_4$  et le  $\Omega_2$ .

La qualité transition par transition des ajustements est présentée en Figure 89. Le pourcentage d'erreur entre les forces de transition mesurées et calculées suivant les différentes méthodes y est reporté.

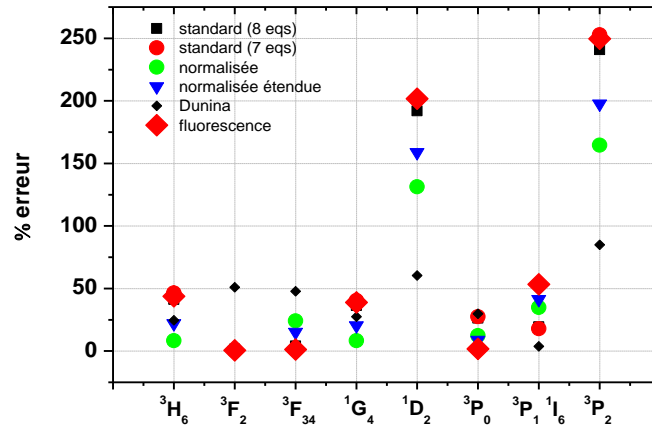


Figure 89: pourcentage d'erreur d'ajustement des forces de transition par les différentes méthodes

Tout d'abord, un point commun à toutes ces méthodes est le bon ajustement de l'absorption du multiplet  $^3F_2$ , à l'exception de la méthode de Dunina, qui n'est pas adaptée au Pr : LiYF<sub>4</sub>.

Généralement, l'ajustement de l'absorption du  $^3P_2$  n'est pas satisfaisant, ce qui a déjà été signalé, mais celle du  $^1D_2$ , qui est une autre transition hypersensible, ne l'est pas non plus. Seule la méthode de Dunina les décrit mieux que les autres, avec des erreurs conséquentes. Les deux autres transitions hypersensibles,  $^3P_{0,1}$  et  $^1I_6$  sont toutefois mieux ajustées. On remarque pour cette méthode que la dispersion des erreurs est plus homogène, mais que l'erreur est en moyenne plus mauvaise.

Pour les autres multiplets, il ressort que les méthodes normalisées offrent une meilleure description d'ensemble que les méthodes standards. L'inclusion des équations de fluorescence permet ensuite de mieux décrire l'absorption des multiplets  $^3P_0$ ,  $^3F_{34}$  et  $^3F_2$  mais, par rapport aux méthodes normalisées, cette amélioration se fait au détriment de la description des multiplets  $^3P_1$ ,  $^1I_6$  et  $^3H_6$ .

Après avoir discuté des forces de transition, les temps de vie (Tableau 36) et rapports de branchements (Figure 90) ont été comparés :

Temps de vie	
méthode	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )
expérimental	50
standard	39,8
normalisée	42,1
normalisée étendue	42,9
Dunina	25,2
utilisation de l'émission	44,9

Tableau 36:  $\tau_{\text{eff-rad}}$  déterminé par les différentes méthodes

En proportion, la description du temps de vie n'est pas entachée des mêmes erreurs relatives que les forces de transitions ayant permis de les calculer. Même pour les méthodes standards pour lesquelles le coefficient  $\Omega_2$  est négatif, le temps de vie calculé reste acceptable. Celui calculé avec les paramètres d'Adam est de  $39,8\mu\text{s}$ , inférieur aux temps de vie expérimental qui est de  $50\mu\text{s}$ , et ce même temps de vie de  $39,8\mu\text{s}$  est obtenu avec une méthode standard (Tableau 36).

Les méthodes normalisées diminuent l'erreur par rapport au temps de vie mesuré, alors que la méthode de Dunina donne un résultat bien différent de toutes les autres, ce qui montre bien que cette méthode n'est pas adaptée au  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$ .

Sans surprise, le meilleur résultat a été obtenu en ajoutant les équations d'émission. Ce résultat était attendu, puisque 5 équations sont issues du spectre d'émission calibré en section efficace en utilisant le temps de vie expérimental. Pour les mêmes raisons, les rapports de branchement sont le mieux décrits par cette méthode (Figure 90).

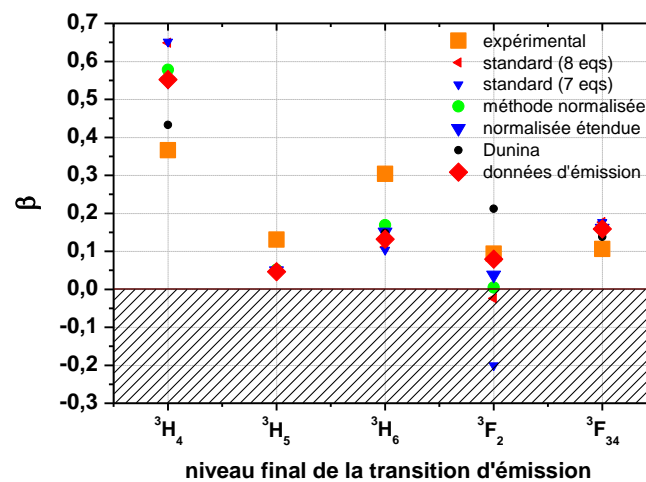


Figure 90: rapports de branchement déterminés par les différentes méthodes

Les rapports de branchement ne peuvent pas être décrits par les méthodes standards, puisque certains sont négatifs (zone hachurée sur la Figure 90), ce qui n'a pas de sens physique. Les  $\beta$  issus des méthodes normalisées sont interprétables, mais la détermination des rapports de branchement par cette méthode reste très approximative et éloignée de la mesure. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la méthode incluant les équations issues du spectre d'émission. Si la description du rapport de branchement vers le niveau  ${}^3H_5$  ou  ${}^3H_6$  n'est pas améliorée, les autres le sont. Pour la transition intense  ${}^3P_J - {}^3F_2$ , le rapport de branchement expérimental est égal à celui calculé à 1% près.

Si l'inclusion des équations d'émission améliore globalement la description des  $\beta$ , mais il reste le problème de la transition  ${}^3P_0 - {}^3H_5$ , interdite par les règles de sélection et donc à éléments de matrice  $U^{2,4,6}$  nuls, alors qu'expérimentalement cette transition est bien présente. La méthode utilisant les équations issues du spectre d'émission a permis de montrer que l'analyse de Judd-Ofelt appliquée au praséodyme ne peut pas ajuster toutes les transitions simultanément, mais qu'en forçant l'ajustement sur certaines transitions (celles mettant en jeu la  ${}^3P_0$  ici), on peut correctement déterminer quelques grandeurs spectroscopiques d'intérêt. L'utilisation des équations issues du spectre d'émission permet de vérifier la consistance de l'analyse de Judd-Ofelt. A partir de la seule mesure du spectre d'absorption, l'analyse de Judd-Ofelt sert à déterminer les probabilités d'émission spontanée  $A_{ij}$ , et d'en déduire les  $\beta$  et  $\tau$ . Or ces grandeurs (pour le niveau émetteur  ${}^3P_J$ ) sont accessibles expérimentalement à travers l'analyse du spectre d'émission. Cette utilisation des données d'émission a permis de montrer que le jeu de paramètres  $\Omega_{2,4,6}$  peut tendre vers des valeurs qui vont décrire correctement les transitions qui nous intéressent.

En conclusion, aucune des méthodes présentées ici ne peut décrire les forces de transition expérimentales simultanément dans une erreur relative meilleure que 15%. Les éléments de matrice établis pour le praséodyme dans le  $LaF_3$  transposés au  $LiYF_4$  reflètent l'hypersensibilité de la matrice  $LaF_3$ , ce qui est une source d'erreur. Le praséodyme est une terre rare dont l'écart en énergie entre les configurations 4f et 5d est faible, ce qui remet fortement en cause l'une des hypothèses de base de la théorie de Judd-Ofelt. Pour la transition interdite  ${}^3P_0 - {}^3H_5$ , la théorie de Judd-Ofelt est un développement de l'action du champ cristallin traité comme une perturbation au premier ordre, et un développement à un ordre supérieur ferait apparaître les éléments de matrices  $U^{(3)}$  et  $U^{(5)}$  non nuls pour les transitions interdites du praséodyme [Eya85].

Les extensions de la théorie de Judd-Ofelt sont présentées par Walsh [Wal06], afin d'améliorer les fondements théoriques et diminuer les erreurs dues aux approximations faites. Ces théories complexifient le calcul, alors que la force de la théorie de Judd-Ofelt est sa simplicité d'application. Une citation de B. Wybourne conclura cette discussion : *The Judd-Ofelt theory marked a turning point in our understanding of the fascinating spectroscopic properties of the*

*rare earths. It has been in a very real sense the first step in the journey to an understanding of the rare-earths and their heavier cousins, the actinides, but like many journeys into the unknown, the end is not in sight.*



## II.4. Conclusion de chapitre

Ce chapitre de spectroscopie a largement été consacré à l'analyse de Judd-Ofelt, ce qui a permis de faire un état de l'art des modifications apportées à cette technique pour traiter le cas particulier du praséodyme. Après avoir rappelé quelques éléments de spectroscopie, la théorie de Judd-Ofelt a été présentée en introduction, et le cas particulier de l'ion praséodyme a été détaillé. Les modifications apportées à la théorie de base pour améliorer la description de cet ion ont été présentées, comme la compensation de la proximité de la bande 5d ou l'utilisation d'une méthode normalisée pour s'affranchir du poids des transitions dominantes lors de l'ajustement. D'autres extensions ont été proposées, comme une méthode normalisée prenant l'erreur de ligne de base en compte, mais l'originalité principale de ce travail est l'utilisation de données issues du spectre d'émission calibré en section efficace.

Cette méthode a nécessité la détermination expérimentale des paramètres spectroscopiques comme les sections efficaces d'absorption, d'émission ou le temps de vie radiatif. Les techniques de mesure ont été présentées et discutées, notamment pour la prise en compte des contributions des multiplets peuplés thermiquement ou la considération de la réabsorption. Les rapports de branchement, les sections efficaces d'absorption intégrées et les temps de vie radiatifs ont ainsi pu être calculés, et comparés à l'expérience.

L'analyse de Judd-Ofelt appliquée au praséodyme par les différentes méthodes a permis de calculer des paramètres qui ont été comparés aux mesures, ce qui a permis de montrer les limites de l'application de cette théorie à l'ion praséodyme. Malgré les approximations de cette théorie, il est possible de décrire avec une précision raisonnable les propriétés d'émission dans le visible du praséodyme par la méthode incluant les équations issues du spectre d'émission, en utilisant un ajustement par moindres carrés standard. Cette méthode propose ici la description la plus satisfaisante des rapports de branchements et du temps de vie radiatif, mais aussi l'absorption des multiplets principalement mis en jeu pour l'émission RGB du Pr : LiYF<sub>4</sub>.

# III. Lasers en guide d'onde

## III.1. Introduction

Dans l'introduction du chapitre consacré à l'épitanie en phase liquide, il a été vu que de nombreuses techniques de dépôt ou de structuration des cristaux diélectriques ont permis de réaliser des guides d'onde, mais cette introduction va plutôt mettre l'accent sur les résultats laser en guide d'onde obtenus par épitanie en phase liquide. Communément à toutes les techniques, l'état de l'art des lasers en guide d'onde montre que l'émission dans le domaine du proche infrarouge a surtout été étudiée avec principalement les ions de terres rares trivalents Yb, Nd, Er et Tm. Par exemple, le procédé d'échange protonique combiné à un échange protonique inverse a permis d'obtenir des couches minces cristallines de Nd : YAG ou Yb : YAG avec des seuils laser très bas [Can08] [Pel95], permettant la réalisation de sources laser compactes émettant autour de  $1\mu\text{m}$ . Très utilisé pour ses propriétés électro-optiques et non-linéaires, le  $\text{LiNbO}_3$  dopé a été étudié sous forme de guide d'onde précisément par cette technique d'échange protonique. L'addition de MgO vise à éviter l'endommagement photoréfractif du matériau, et dès 1990 la réalisation de guides d'onde laser de Nd : MgO :  $\text{LiNbO}_3$  a permis d'obtenir un laser à faible seuil : 1,5mW de puissance de pompe absorbée, pour une efficacité de 13% [La90]. Le perfectionnement de cette expérience a conduit à la réalisation d'un laser en guide d'onde auto-doublé en fréquence, émettant à 544nm [He92].

Les lasers en guide d'onde ne sont pas limités aux faibles puissances : il est possible aujourd'hui, avec des guides planaires de Nd : YAG, d'atteindre une puissance de sortie de 105W à 946nm pour une puissance incidente de 210W (rendement différentiel de 54%) [Mkz12]. De telles puissances ont été obtenues avec une structure à double gaine, fabriquées par *thermal bonding*, dont les avantages sont discutés en conclusion de ce chapitre III. L'ablation laser (PLD) a aussi permis d'obtenir des guides d'onde laser. A la fin des années 90, une couche de Ti : Sa déposée sur un substrat de YAG a conduit à un laser avec un seuil relativement élevé (1,6W) [Vai98]. Dans le même article, un autre exemple de réalisation par PLD est une couche de Nd : GGG sur un substrat de YAG, dont le seuil laser est à 3,7mW pour une efficacité de 20%. Le travail d'amélioration de la technique a permis très récemment de réaliser une couche de  $12\mu\text{m}$  d'épaisseur de Tm :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sur substrat de YAG. De cette couche, il a pu être extrait 35mW à  $1,9\mu\text{m}$  [Mac13].

Des guides d'onde laser ont été aussi obtenus en inscrivant des zones de guidage par modification de l'indice effectif local dans des matériaux massifs à l'aide d'impulsions

femtoseconde. Des résultats ont été obtenus dans le visible avec des cristaux dopés praséodyme, ce qui sera discuté dans l'introduction de la section suivante [Cal11] [Cal11-2]. Avec un cristal de Nd : YVO<sub>4</sub>, cette technique a permis d'extraire 34mW de puissance maximale pour une efficacité de 65% [Tan11].

Ce dernier chapitre de thèse est donc consacré aux résultats laser obtenus avec des couches réalisées par épitaxie en phase liquide. Les premiers résultats dans le domaine datent de 1973, avec des couches de Nd : YAG et de Ho : YAG déposées sur des substrats de YAG et une émission laser obtenue à 1,06 et à 2,1µm [Vdz73]. L'épitaxie en phase liquide a par la suite conduit à plusieurs résultats avec des couches cristallines d'oxydes. Dès 1976, des guides de Nd : YAG ont permis d'obtenir des lasers à bas seuil (14mW) présentant une bonne efficacité (40%) [Gra76]. Dans les années 90, des guides de YAG dopé avec différentes terres rares (Er, Yb et Tm) ont permis d'étudier le fonctionnement laser de ces couches dans le proche infrarouge [She97][Pel95], et plus récemment, des couches minces laser de Yb : Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ont permis d'obtenir 340mW à 1082nm, avec une efficacité par rapport à la puissance absorbée de 14% [Thi07]. Des matériaux comme les doubles tungstates sont également de bons candidats pour l'émission laser dans le domaine infrarouge en guide d'onde. A titre d'exemple, 15mW ont pu être extraits de couches de Tm : KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Bol10], où les réflexions de Fresnel sur les faces du guide sont suffisantes pour permettre l'établissement de l'oscillation laser. Dans le même domaine de longueur d'onde, le fonctionnement laser de guides d'Er : Yb : YAG réalisés par LPE à 1,6µm a été montré [She94]. Ces guides, comme d'autres guides de Nd : YAG [Cha91], présentent des pertes comparables à celles obtenues pour les matériaux réalisés au cours de cette thèse (respectivement 0,1dB/cm et 0,08dB/cm, contre 0,11dB/cm au mieux pour la couche de (Tm-Gd) : LiYF<sub>4</sub>, voir I.4.6.e).

L'épitaxie en phase liquide des fluorures a été un sujet peu étudié, avec seulement quelques références disponibles. A la fin des années 90, les travaux de P. Rogin en collaboration avec J. Hulliger et G. Huber constituent les premières études de l'épitaxie en phase liquide du LiYF<sub>4</sub> [Rog97]. Des dopages au néodyme ont été utilisés, ce qui a permis d'obtenir un fonctionnement laser à 1,06µm avec un seuil remarquablement bas [Rog98] : 8mW de puissance incidente mais une efficacité faible de 0,36%. L'épitaxie en phase liquide du LiYF<sub>4</sub> dopé praséodyme et ytterbium a été aussi étudiée, dans le but d'obtenir l'émission rouge du praséodyme (et donc potentiellement les autres couleurs) à partir d'un pompage de l'ytterbium à 835nm, mais les pertes de propagation étaient alors trop élevées pour obtenir un effet laser [Rog98-2]. Le LETI-CEA, pendant la même période, a également étudié le fonctionnement laser de guides d'ondes de Nd : LiYF<sub>4</sub>. Une puissance de sortie de 120mW a été obtenue pour une puissance de pompe absorbée au seuil de 120mW, et présentant une efficacité de 30% par rapport à cette même puissance absorbée [Dou98]. Les travaux

mentionnés précédemment montrent que l'homoépitaxie de  $\text{LiYF}_4$  dopé peut conduire à la réalisation de systèmes laser efficaces.

Le cœur de ce travail de thèse concerne la réalisation de guides d'onde dopés praséodyme, afin d'en étudier le fonctionnement laser RGB. Parmi les cristaux de fluorures, l'épitaxie en phase liquide du  $\text{CaF}_2$  a été étudiée il y a quelques années au laboratoire, et des couches de  $\text{Tm} : \text{CaF}_2$  synthétisées par LPE ont montré du gain à  $2\mu\text{m}$  [Ren06].

Dans ce chapitre sont reportées les performances laser obtenues dans le visible et l'infrarouge avec les couches de  $\text{LiYF}_4$  dopé praséodyme et thulium. Ce travail de thèse a essentiellement concerné l'ion praséodyme, mais les résultats obtenus avec l'ion thulium occupent une place importante. Sous forme massive, le cristal  $\text{LiYF}_4$  peut accepter de plus forts taux de dopage en thulium qu'en praséodyme. Le cristal est d'ailleurs moins contraint grâce à des rayons ioniques plus compatibles (chapitre I), ce qui est favorable dans un cas d'homoépitaxie. Ces couches de  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$  étaient donc de bons candidats pour tester l'efficacité des lasers en guide d'onde de fluorures réalisés par épitaxie en phase liquide.

Les principaux résultats laser déjà obtenus vont être rappelés, puis la spectroscopie des couches minces va être comparée à celle des cristaux massifs. Le dispositif expérimental sera ensuite présenté, puis les résultats laser obtenus en cavité plan-plan avec les guides d'ondes dopés praséodyme et thulium seront discutés (voir III.2.3). Les performances obtenues avec ces couches dopées thulium ont permis de travailler avec des cavités à bras replié qui seront également abordées dans ce chapitre. Enfin, en conclusion, les différentes perspectives envisagées avec les guides d'ondes cristallins seront présentées.

Tableau 37: principaux résultats laser en guide d'onde

couche	substrat	technique	$\Delta n$	pertes (dB/cm)	laser			ref
					$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	seuil (mW)	$\eta$ (%)	
Nd : LiNbO3	LiNbO3	RPE	-	0,5	1,084	3	2,8	[Can08]
Yb : (Y,Lu,Ga)AG	YAG	LPE	$1,4 \times 10^{-2}$	-	1,03	43	77	[Pel95]
Nd : MgO : LiNbO3	Nd : MgO : LiNbO3	PE	-	0,6	1,064	2	13	[Lal90]
Nd : LiNbO3	LiNbO3	PE	-	50%	1,085	6	1,6	[He92]
Nd : GGG	YAG	PLD	-	1	1,06;0,937	3,7	20	[Vai98]
Pr : SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Pr: SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	FLW	-	0,16	0,643	190	8	[Cal11] [Cal11- 2]
Yb : YAG	Yb: YAG	FLW	$1 \times 10^{-3}$	-	0,94	180	68	
Nd : YVO4	Nd : YVO4	FLW	$1,5 \times 10^{-3}$	1	1,064	34	65	[Tan11]
ErHoTmYb : YAG	YAG	LPE	-	-	2,1	-		[Vdz73]
Nd : YAG	YAG	LPE	$1,4 \times 10^{-3}$	0,48 (1,06 $\mu\text{m}$ )	1,06	90		[Gra76]
Yb : YSO	YSO	LPE	$1,5 \times 10^{-2}$	0,3	1,08	2800	14	[Thi07]
Tm: KREW	KREW	LPE	$5 \times 10^{-3}$	-	1,96	280	13	[Sil07]
Tm : KREW Er,Yb :	KREW	LPE + etching	$5 \times 10^{-3}$	0,2	1,84	45	13	[Bol10]
(Y,Lu,Ga)AG	YAG	LPE	$0,5 \times 10^{-3}$	0,1	1,64	70	2	[She94]
Nd : YAG	YAG	LPE	$0,6 \times 10^{-3}$	0,08	1,06	14	40	[Cha91]
Nd : YLF	YLF	LPE	$2 \times 10^{-3}$	-	1,047	8	0,35	[Rog97]
(Nd,Gd) : YLF	YLF	LPE	$3 \times 10^{-4}$	-	1,05	120	30	[Dou98]

## III.2. Guide d'ondes dopés praséodyme pour émission dans le visible

### III.2.1. Introduction

Les guides d'onde laser dans le visible sont développés principalement pour des applications de projection, ou de traitement quantique de l'information (voir I.1). D'autres applications, à ces longueurs d'onde, concernent certains diagnostics médicaux, ou l'utilisation de la bande de transparence de l'eau pour de la détection ou de la communication sous-marine.

Aujourd'hui, la forte puissance de pompe disponible dans l'infrarouge permet la génération de lasers émettant dans le visible à partir des propriétés d'upconversion de certaines terres rares comme l'erbium ou le thulium. Le doublage de fréquence (1064nm → 532nm par exemple) est également une solution largement répandue. Pour ce qui concerne l'upconversion, l'efficacité optique-optique est limitée, quant au doublage en fréquence, il nécessite des cristaux non linéaires adaptés, les longueurs d'onde générées sont fixes, et les dispositifs plus complexes qu'une émission directe. Cependant, la puissance de pompe disponible est bien plus forte dans l'infrarouge que dans le visible, ce qui permet aux systèmes doublés d'être malgré tout compétitifs. Il y a bientôt 30 ans, cette solution était déjà démontrée, et permettait dans des guides de  $\text{Ti} : \text{MgO} : \text{LiNbO}_3$  la génération de 22mW de signal à 532nm à partir d'un laser à 1064nm.

L'étude de l'émission laser de guides d'onde dans le visible est un sujet étudié également par l'université de Hambourg. Plusieurs techniques sont étudiées, comme la génération de visible par doublage de fréquence infrarouge. Récemment l'inscription d'un cristal de KTP par laser femtoseconde a permis d'extraire 1,31mW à 540nm à partir de 126mW à 1080nm [Lau12]. La technique de fabrication est différente, puisque ces guides d'onde sont inscrits dans un cristal massif à l'aide d'impulsions femtoseconde (voir 1.4.1), ce qui a été aussi appliqué dans des cristaux de fluorures dopés praséodyme. Des guides ont été tracés dans un cristal de  $\text{Pr} : \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , ce qui a permis d'obtenir une puissance de sortie de 28,1mW à 643,5nm, avec une efficacité par rapport à la puissance incidente de 8% [Cal11]. La même expérience a été réalisée avec un cristal de  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$ , dans lequel des guides de 15 $\mu\text{m}$  par 15 $\mu\text{m}$  ont été inscrits. Le fonctionnement laser a été caractérisé dans l'orange (604nm) et le rouge (720nm), atteignant respectivement 25 et 12mW [Mul12].

Avant de discuter des performances laser obtenues avec les couches minces réalisées au cours de cette thèse, la spectroscopie de ces matériaux va être présentée.

### III.2.1. Spectroscopie des couches de $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$

Dans ce paragraphe, les spectres d'absorption, d'émission et le temps de vie radiatif des couches minces dopées praséodyme vont être présentés, et comparés à ceux obtenus dans les matériaux massifs. L'objectif ici est de montrer que le codopage par les ions gadolinium et lutécium ne modifie pas les propriétés spectroscopiques de l'ion Pr dans la matrice de  $\text{LiYF}_4$ . L'acquisition des spectres d'absorption des couches minces épitaxiées a été décrite dans la partie I.4.6.b, et est rappelé succinctement ici (Figure 91)

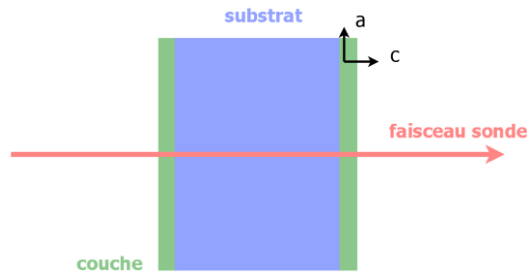


Figure 91: Acquisition des spectres d'absorption des couches minces

L'absorption a été mesurée pour la polarisation  $\sigma$ , en raison de l'orientation choisie pour le substrat. Avec le spectrophotomètre disponible, il convient de mesurer l'absorption avec des diaphragmes inférieurs à  $500\mu\text{m}$ , alors que les couches font  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour pouvoir analyser la polarisation  $\pi$ , il est possible d'envisager d'injecter une lampe blanche de spectre connu, et, en ayant polarisé le faisceau incident, l'analyser en sortie de guide avec un analyseur de spectre optique. La comparaison des spectres d'absorption en polarisation  $\sigma$  de deux couches minces et d'un cristal massif de référence sont présentés en Figure 92.

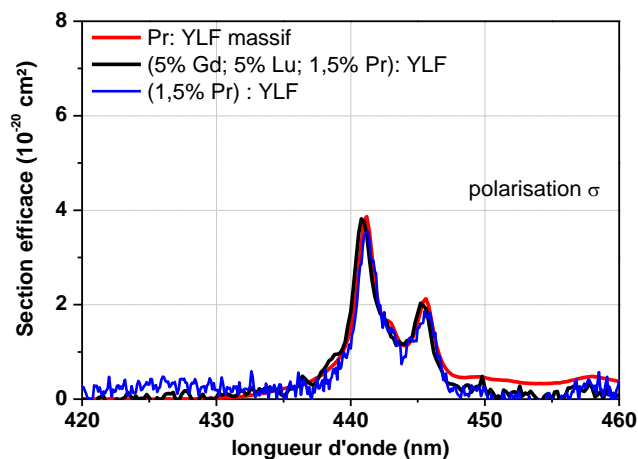


Figure 92: Comparaison entre l'absorption d'un cristal massif et de couches minces

Dans le chapitre I, un spectre de référence calibré en section efficace a permis de déterminer, à partir de la mesure de son épaisseur, la concentration en ions praséodyme effective de la couche. Ces spectres d'absorption montrent bien que les codopants n'ont pas d'influence sur l'intensité de ces transitions en absorption. Par ailleurs, le coefficient de ségrégation déduit des sections efficaces à  $442\text{nm}$  s'est avéré être le même que pour les cristaux massifs (0,22), ce qui est en accord avec d'autres travaux [Ric08]. Les codopants n'ont donc pas d'influence sur la section efficace d'absorption, ni sur la largeur des raies, puisque l'allure de la courbe (*lineshape*) du spectre d'absorption est la même.

Les spectres d'émission ont été mesurés en polarisation  $\sigma$  pour les mêmes raisons que précédemment. Le dispositif expérimental est celui présenté dans le paragraphe II.3.1.b.

pour la polarisation  $\pi$ , il est techniquement moins compliqué de mesurer le spectre d'émission que celui d'absorption, où la comparaison avec le spectre de la lampe est source d'erreurs. Il faudrait ici injecter la pompe et analyser la fluorescence en sortie de guide en filtrant la pompe transmise. Pour le praséodyme et le thulium, sur de telles longueurs d'échantillons, la réabsorption est importante. Les spectres d'émission de plusieurs couches de Pr : LiYF<sub>4</sub> en polarisation  $\sigma$  sont présentés en unités arbitraires d'intensité de fluorescence, et normalisés par rapport à l'intensité du pic à 639nm. Ces courbes ont été établies pour différents codopages (Figure 93).

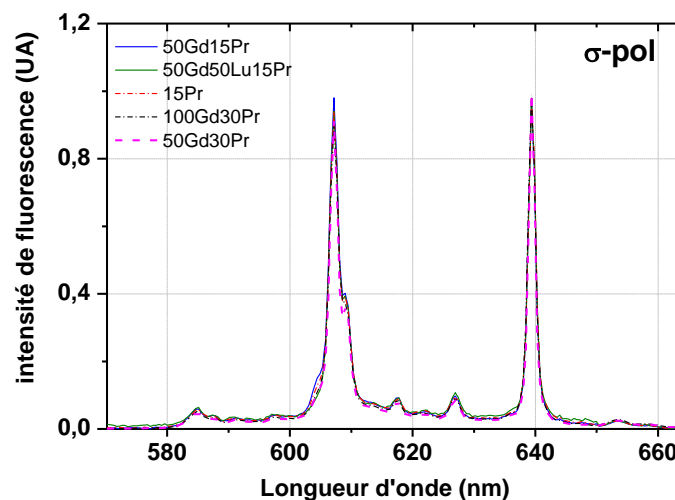


Figure 93: spectres d'émission (orange/rouge) de couches de Pr : LiYF<sub>4</sub> sous différents codopages (1/2)

Les spectres de la Figure 93 (émission orange-rouge) montrent qu'indépendamment du codopage, l'allure des spectres d'émission est la même. Dans le domaine de longueur d'onde entre 510 et 570nm, les spectres d'émission présentent quelques différences mineures, notamment à 522nm pour la couche (5% Gd, 1,5% Pr) (Figure 94). Ces petites différences peuvent s'expliquer par quelques désorientations cristallines locales.

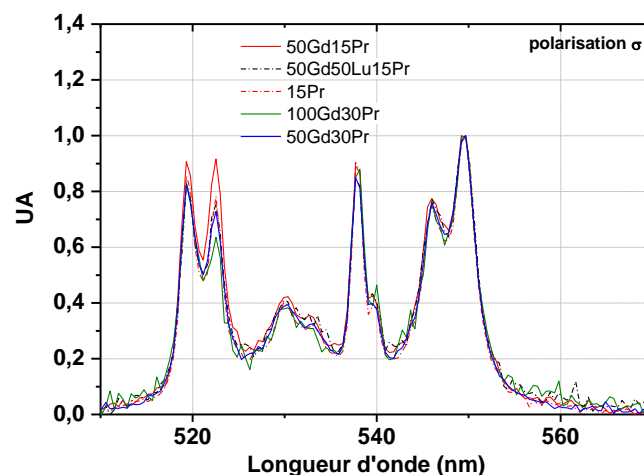




Figure 94: spectres d'émission (vert) de couches de Pr : LiYF<sub>4</sub> sous différents codopages (2/2)

Il existe dans ces couches minces des régions où la qualité cristalline est moins bonne, autour des zones où il y a eu des inclusions de LiF. Le spectre d'émission de ces zones contient alors les deux contributions  $\pi$  et  $\sigma$ , comme le montre la Figure 95. Les inclusions de LiF ont provoqué des désorientations locales dans la couche. Le spectre d'émission de cette zone, mesuré avec un spot d'excitation réduit, contient majoritairement la contribution de la polarisation  $\sigma$ , mais aussi des contributions  $\pi$ , ce qui est manifeste à 523nm (Figure 95).

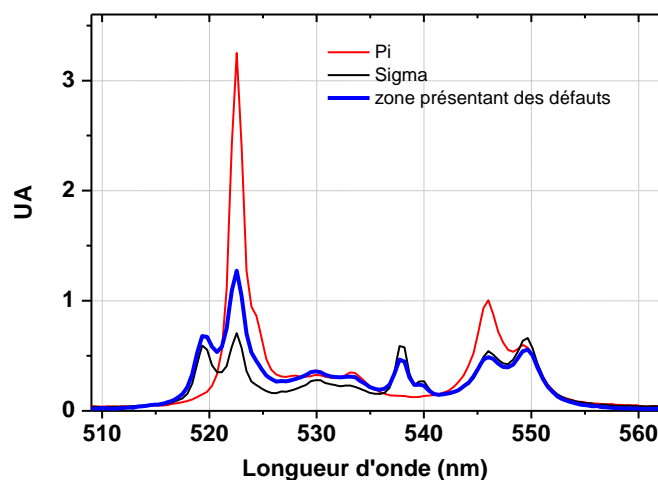


Figure 95 : émission d'une zone de moins bonne qualité cristalline

Après le spectre d'émission et d'absorption, le temps de vie radiatif de ces couches minces a été comparé à celui des cristaux massifs. L'expérience a été réalisée à température ambiante, et les résultats sont reportés dans la Figure 96.

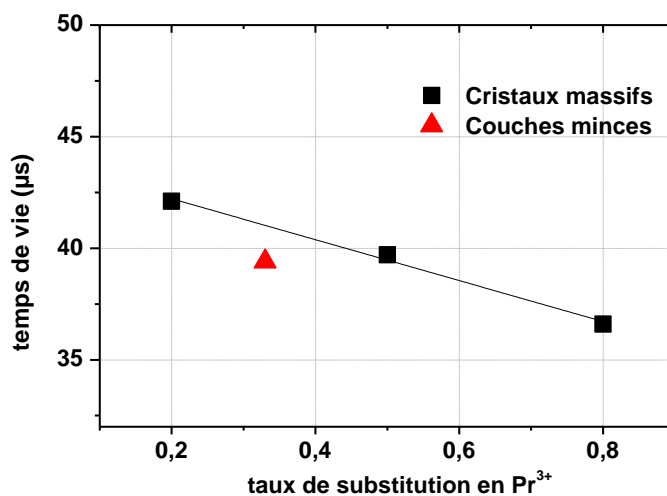


Figure 96: temps de vie mesurés à différentes concentrations dans Pr: LiYF<sub>4</sub>

Par rapport aux temps de vie mesurés pour les cristaux massifs, la couche mince présente un temps de vie légèrement inférieur à celui attendu pour une concentration de 0,33% dans un cristal massif. Ces écarts s'expliquent par une plus grande densité de défauts dans la couche que dans le cristal massif, ce qui éteint la luminescence plus vite. Cependant, le temps de vie mesuré pour la couche contenant 0,33% de Pr<sup>3+</sup> est de 39,4μs, alors qu'il était attendu autour de 41μs. L'erreur relative n'est que de 2%, ce qui permet de conclure que les propriétés d'absorption, d'émission et de temps de vie sont les mêmes dans le cristal massif et les couches minces. Ces études ont permis de montrer la neutralité vis-à-vis des propriétés spectroscopiques des codopants utilisés ici.

### III.2.2. Dispositif expérimental

Plusieurs types de cavités sont pertinents pour étudier les performances laser des guides d'onde planaires. La plupart des expériences présentées ici ont été réalisées en cavité plan-plan (Figure 97).

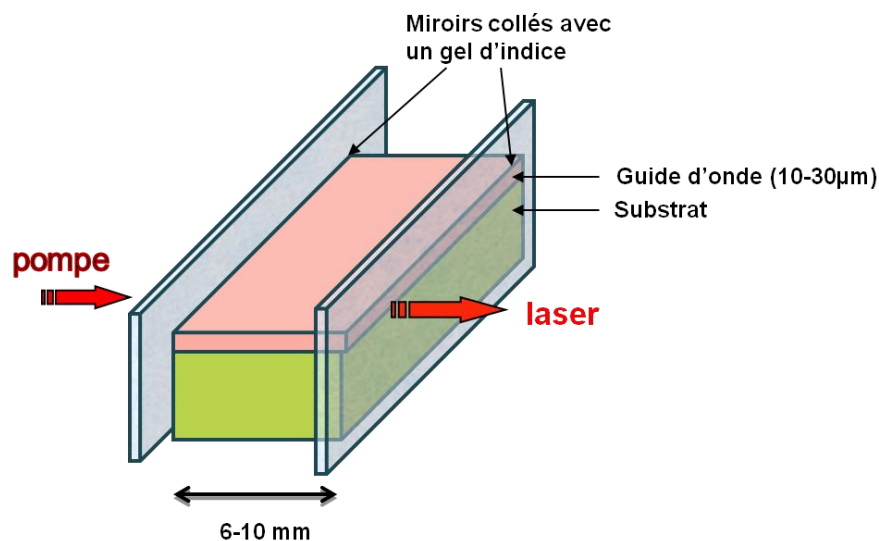


Figure 97: Cavité plan-plan

La cavité plan-plan apporte la compacité souhaitée au système, mais, cette cavité ne permet pas de réglages. Seules les conditions d'injection de la pompe peuvent être réglées, d'où l'importance d'une apposition des miroirs répétable qui s'avère délicate. Le problème principal avec ces cavités est le contact optique entre les miroirs et le guide qui est assuré par un gel d'indice. L'épaisseur de ce gel est difficilement contrôlable et il peut présenter une légère absorption et ce qui peut provoquer un échauffement et des dommages à haute fluence (Figure 105).

Pour injecter dans le guide d'onde à l'angle de Brewster, la cavité plan-plan n'est pas adaptée et l'astigmatisme doit être compensé, ce qui peut se faire en utilisant une cavité en X. Un autre avantage est que ces cavités permettent également de ne plus utiliser de gel d'indice. Ce type d'architecture a été utilisé pour des guides  $T_m$  : KYW [Riv07] (Figure 98).

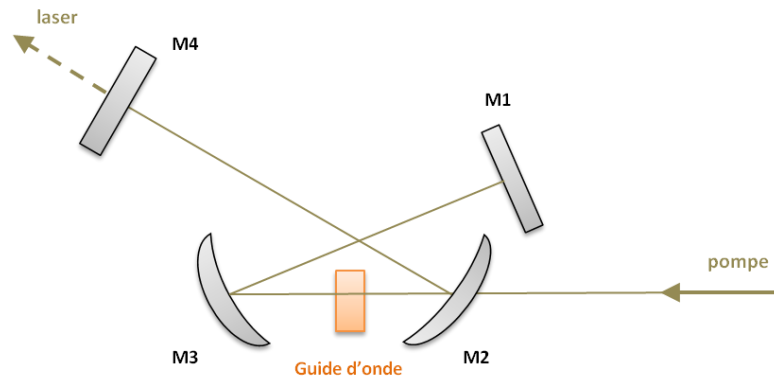


Figure 98: Cavité en X

Au cours de cette thèse, notre choix s'est porté, pour des raisons techniques, sur des essais en cavité en V (Figure 9), qui permettent d'éviter le gel d'indice dans la partie où le faisceau de pompe est focalisé. Nous verrons que des résultats ont pu être obtenus avec cette configuration pour des guides de  $\text{LiYF}_4$  dopés thulium.

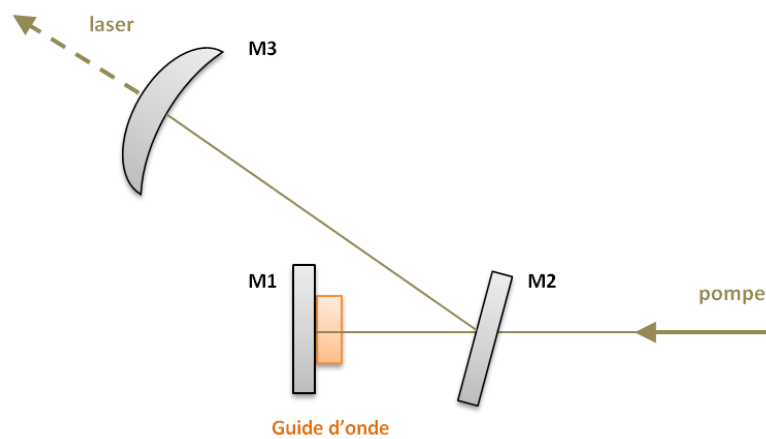


Figure 99: cavité en V

Cette configuration permet aussi d'insérer un absorbant saturable dans une zone du résonateur où le faisceau laser est de petit diamètre. Le but est d'injecter dans le guide sans qu'il y ait de miroir collé avec du gel d'indice. Par rapport à une cavité en X, l'injection de la pompe au travers d'un miroir dichroïque concave pose des problèmes d'aberrations sphériques, il est donc préférable d'utiliser un miroir plan oblique (M2). Le miroir de sortie (M3) est un miroir concave, de rayon de courbure 100mm, et le miroir de fond de cavité (M1) présente une forte réflectivité à la longueur d'onde laser. La technique d'alignement utilisée ici a consisté à ramener la longueur d'onde du laser de pompe dans le visible (pour

les guides thulium), et à superposer les réflexions de Fresnel des différents dioptres rencontrés autour d'un diaphragme presque fermé.

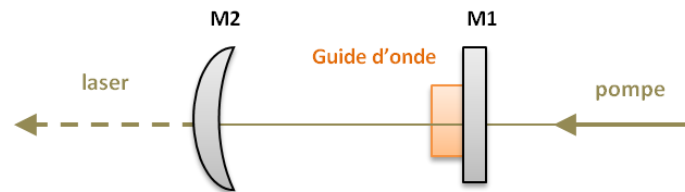


Figure 100: cavité plan-concave

Avant de passer à la configuration en V, les guides d'onde ont été montés dans une cavité plan-concave afin de faire les premiers essais de déport d'un des miroirs. Cette cavité plan-concave a été réalisée simplement en remplaçant le miroir plan de sortie par un miroir concave (Figure 100). La distance entre la sortie du guide est alors proche du rayon de courbure du miroir.

Les couches minces de fluorures, après les étapes de mise en forme, se présentent sous la forme de parallélépipèdes dont les dimensions typiques sont données en Figure 101. Les miroirs sont fixés à l'aide de gel d'indice sur les grandes faces, et le milieu actif présente une longueur variant typiquement entre 6 et 10mm. Connaissant le contraste d'indice et ayant déterminé les épaisseurs de coupure des différents modes (voir I.4.6.d), l'épaisseur choisie pour les différentes couches utilisées varie entre 10 et 30 $\mu\text{m}$ .

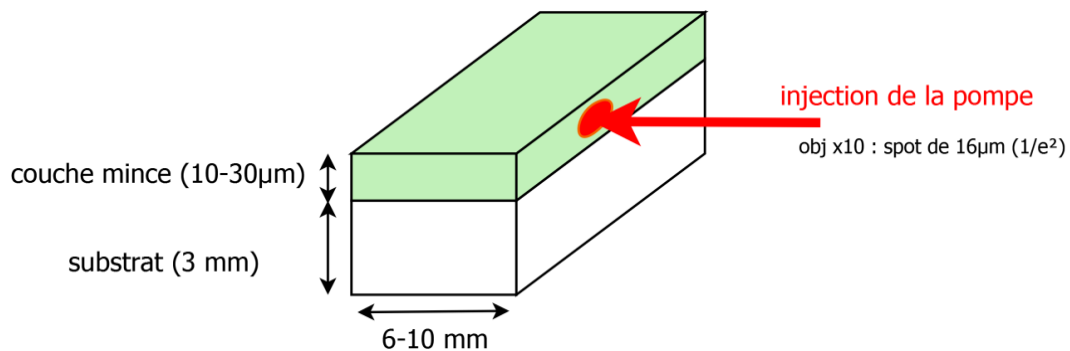


Figure 101: dimensions typiques des guides d'ondes utilisés pour l'étude du fonctionnement laser

Dans ces guides, la forme elliptique des spots en sortie vient de la forme planaire du guide d'onde. Verticalement, l'onde est confinée par le substrat et l'air, mais il n'y a pas de guidage dans la direction horizontale. Dans cette direction, la pompe diverge dans le guide (Figure 102). Pour un spot injecté avec l'objectif de microscope (x10) ( $2\omega_0=16\mu\text{m}$ ), le spot en bout de guide (9mm) fait environ une centaine de microns, ce qui a été enregistré avec une caméra CCD pour les émissions visibles (Figure 102).

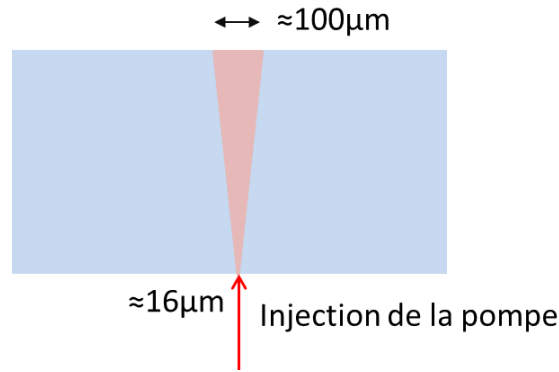


Figure 102: divergence du faisceau de pompe dans le plan du guide

Dans ces expériences laser, le miroir d'entrée est un miroir dichroïque présentant une haute transmission à la longueur d'onde de pompe et une réflexion totale de la longueur d'onde laser, tandis que les miroirs de sortie présentent des transmissions variables. Le schéma de principe du banc laser adapté au Pr : LiYF<sub>4</sub> est donné en Figure 103.

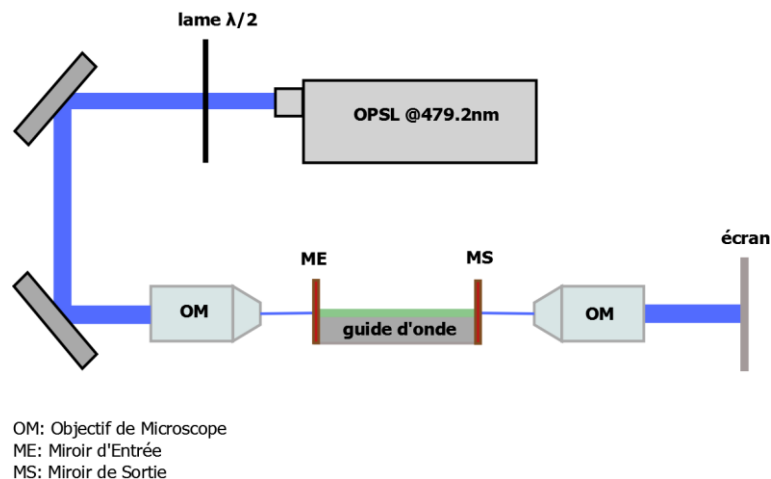


Figure 103: schéma de principe du banc laser utilisé avec les couches dopées praséodyme

L'injection de la pompe se fait par un objectif de microscope x10 ( $ON=0,28$ ), ce qui forme un spot de  $2\omega_0=13,6\mu\text{m}$  (à  $1/e^2$ ) au point focal. Un autre objectif de microscope (x20,  $ON=0,42$ ) image la sortie du guide vers un écran de projection ou un mesureur de puissance. La lame  $\lambda/2$  sert à ajuster la polarisation rectiligne du faisceau laser pour exciter la polarisation  $\pi$  du Pr : LiYF<sub>4</sub>.

Le fonctionnement laser des couches de Pr : LiYF<sub>4</sub> a été étudié dans une cavité plan/plan formée en disposant des miroirs sur les faces latérales du guide (Figure 104). Au centre, la couche est montée sur un support à 6 degrés de liberté, en utilisant un plot en aluminium pour la surélever (sous le substrat dans la Figure 104), de sorte que la face latérale soit couverte par le miroir sur une grande longueur. Les miroirs formant la cavité sont maintenus contre les faces latérales de la couche par les tensions du gel d'indice (NYE SmartGel OC-431A) utilisé pour assurer le contact optique. L'indice de ce gel a été choisi

proche de celui du  $\text{LiYF}_4$  dans le visible ( $n_{\text{gel}} = 1,46$ ). Afin de réduire la charge thermique, un hacheur a été placé sur le trajet du faisceau de pompage.

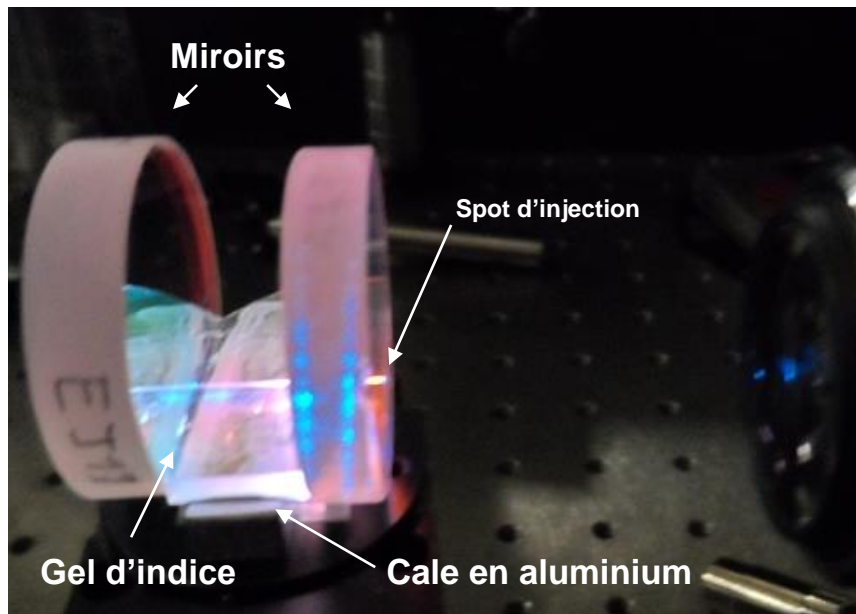


Figure 104: guide d'onde en cavité plan/plan

Comme on l'a déjà évoqué précédemment, la quantité de gel déposée n'est pas parfaitement reproductible et la faible absorption du gel d'indice peut créer un point chaud (Figure 105). Lorsqu'on augmente la puissance de pompe, des dommages peuvent en découler sur la couche et le miroir d'entrée. Des éclats apparaissent sur la couche, qu'il faut polir à nouveau, tandis que l'endommagement du revêtement du miroir est irréversible. La tenue au flux de ce gel d'indice est un élément limitant, et une quantité minimale de gel doit être utilisée. Les performances laser dépendent ainsi fortement du soin avec lequel les miroirs ont été mis en place. Des miroirs fins ( $\sim 100 \mu\text{m}$  d'épaisseur) permettent, en tenant par capillarité, d'obtenir une interface miroir-guide plus reproductible, mais la solution serait ici d'effectuer un dépôt de miroir diélectrique directement sur les faces entrée-sortie du guide d'onde.

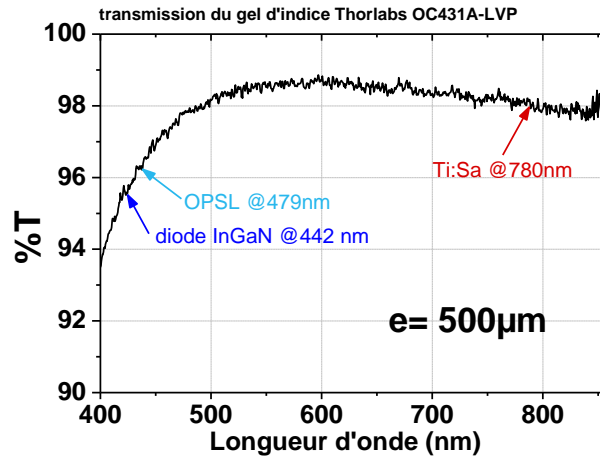


Figure 105: Transmission du gel d'indice en fonction de la longueur d'onde

La Figure 105 montre que l'absorption de ce gel d'indice n'est pas négligeable, puisqu'il absorbe en effet 3,5% de l'intensité à 479nm. Si on veut utiliser une diode InGaN comme source de pompage, alors environ 4,5% de la puissance de pompe sera absorbée par le gel et augmentera ainsi le risque d'endommagement du guide.

### III.2.3. Résultats laser

Les expériences laser avec les guides d'onde plans de  $\text{LiYF}_4$  dopés praséodyme ont été réalisées avec des couches dopées à 0,33%Pr, codopées avec différentes concentrations en gadolinium et lutécium. **Les résultats présentés ici ont été obtenus avec une couche dopée avec 0,33% de praséodyme et 3,5% de gadolinium.**

La source de pompage est un OPSL calé à 479,2nm, correspondant à la transition  $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_0$  (raie à zéro phonon) de l'ion praséodyme dans  $\text{LiYF}_4$ . Cette transition, très fine (FWHM=0,7nm) présente la plus forte section efficace d'absorption entre 420 et 480 nm (voir II.3.2.a). L'émission bleue concerne cette même transition, et se met en évidence par un pompage à plus haute énergie dans le niveau  $^3\text{P}_2$  (442nm). De par la puissance disponible (2W), et surtout en raison de la qualité de faisceau limité par diffraction, utiliser l'OPSL comme source de pompage permet une meilleure caractérisation des performances laser pour le rouge, le vert et l'orange. L'échantillon dont les émissions laser (rouge et orange) ont été caractérisées et reportées ici présente une longueur de **9,2 mm** pour une épaisseur de **15µm**.

Pour éviter les problèmes de charge thermique, un hacheur de faisceau à cycle de 50% a été placé sur le trajet du faisceau de pompe.

### III.2.3.a. Emission rouge (639,4nm)

L'émission rouge du Pr : LiYF<sub>4</sub> à 639nm correspond à la transition  $^3P_1 - ^3F_2$ , en polarisation  $\sigma$  (voir II.3.2.c.3). Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en cavité plan-plan, et une photo du montage en fonctionnement est proposée en Figure 106. La cavité n'est pas distinguable ici parce que trop brillante, mais le spot laser rouge se voit bien sur l'écran de projection. La pompe transmise a été filtrée.

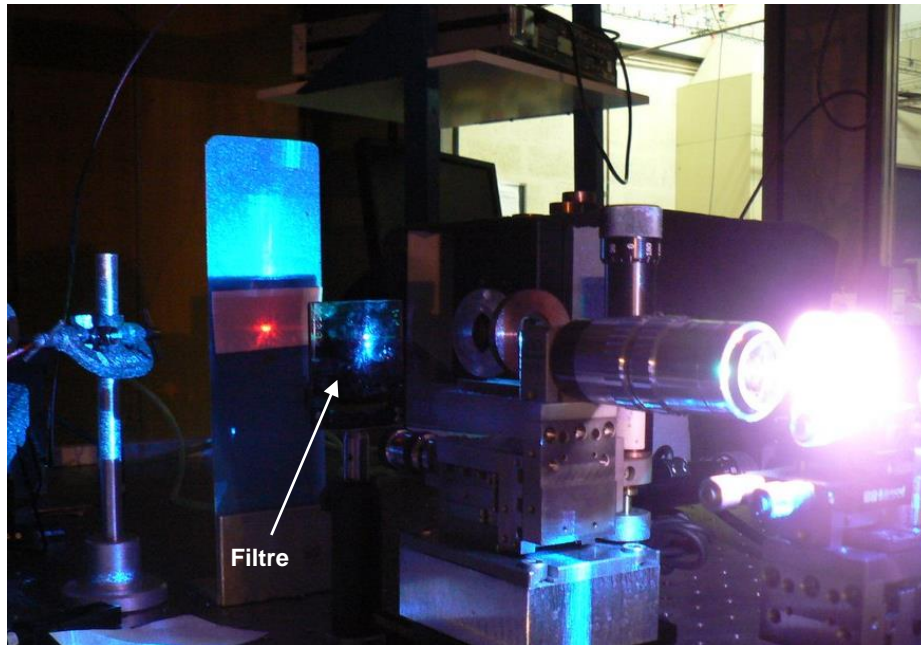


Figure 106: émission rouge d'un guide d'onde dopé praséodyme

Au cours de ces expériences, plusieurs zones du guide ont été testées. Des défauts de polissage comme des arêtes brisées par endroit ou quelques défauts de structure de la couche ne permettent pas l'utilisation de la totalité de la largeur du guide. De même, l'inhomogénéité de la répartition du gel d'indice diminue par endroits l'efficacité du couplage de la pompe, et les zones du guide abîmées en cours d'expérience ne sont plus utilisables. La qualité de l'injection s'estime en imageant le mode de pompe transmis en sortie de guide (Figure 107). Le mode guidé apparaît nettement, et son étendue horizontale indique que l'on injecte bien dans le guide planaire. Avec des guides canaux (des essais laser ont été réalisés avec des guides Pr : ZBLA), la figure est moins évidente, puisqu'un point plus brillant apparaît lorsque le faisceau incident est couplé dans le guide canal, mais le contraste est moins bon que dans le guide planaire.





Figure 107: image du faisceau de pompe transmis par le guide d'onde

La bonne injection de la pompe s'estime en observant la diffusion autour du mode guidé. Sur la Figure 107, l'ellipse centrale la plus brillante est la réunion des modes de pompe guidés, que l'on peut parfois distinguer à l'œil nu. La ligne moins intense est l'image du guide. Autour, on observe les fuites du guide d'onde, et tout le réglage de la cavité plan-plan consiste à optimiser les conditions d'injection en minimisant l'intensité lumineuse diffusée. Une fois que l'injection est ajustée, la pompe transmise est filtrée, et on voit alors sur l'écran de la fluorescence rouge guidée. La puissance est augmentée progressivement, et le passage du seuil laser se distingue nettement.

Il est possible d'affiner encore les réglages en stabilisant le laser au seuil, lorsque l'émission est fluctuante. Les miroirs ne sont pas réglables, on ne peut ajuster que la hauteur ou l'inclinaison du support. En modifiant légèrement les conditions d'injection, il est possible de voir si le laser est perdu ou stabilisé, ce qui permet par étapes successives d'abaisser le seuil laser. Lors de cette étape, le risque d'endommager le guide et le miroir est alors grand (typiquement 800mW de puissance incidente).

#### *III.2.3.a.1. Longueur d'onde d'émission et dimensions du mode en sortie*

Une fois que la cavité est optimisée, les caractérisations laser sont établies. La longueur d'onde d'émission a été déterminée à l'aide d'un analyseur de spectre optique (ANDO), ce qui est reporté en Figure 108.

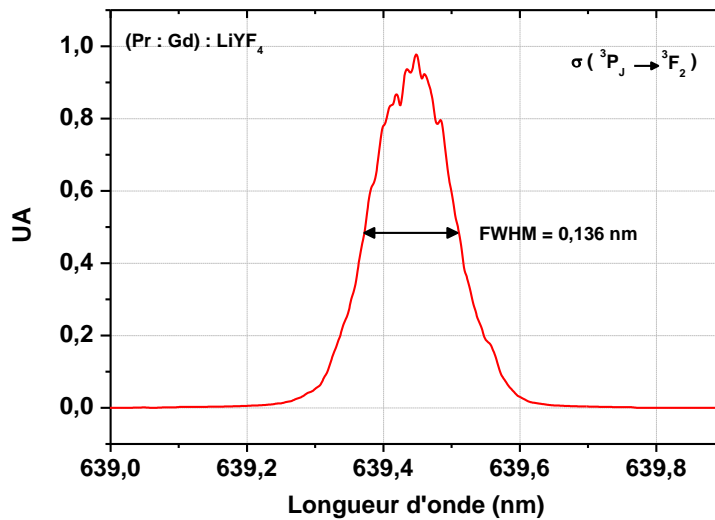


Figure 108: longueur d'onde d'émission d'un guide de Pr : Gd : LiYF<sub>4</sub> dans le rouge

La longueur d'onde d'émission est centrée à 639,45nm, avec une largeur à mi-hauteur de 0,136nm. Afin d'estimer si ce laser est multimode, l'intervalle spectral libre de cette cavité a été calculé (Eq. 55) :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2 \cdot n_{eff} \cdot l} \quad \text{Eq. 55}$$

Où  $n_{eff}$  est l'indice effectif du mode laser (TE ou TM), et  $l$  la longueur de cavité. Pour les modes TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> (indices effectifs pour un guide de 15μm d'épaisseur : 1,4535 et 1,4761), les intervalles spectraux libres correspondants sont de 0,015nm dans les deux cas.

Sur le spectre d'émission (voir II.3.2.c.3), la bande de fluorescence fait 2nm de largeur à mi-hauteur, et l'émission laser présente une largeur à mi-hauteur de 0,136nm (Figure 108). Au vu de l'intervalle spectral libre, cette cavité fonctionne sur une dizaine de modes longitudinaux.

Pour observer le mode spatial, l'image en champ proche est collectée sur la face de sortie du guide par un objectif de microscope à grande ouverture numérique, et l'imageant sur une caméra Coherent COHU48, dont la calibration a été effectuée en observant l'image du guide sur la caméra (comme en Figure 107). Le mode de sortie est elliptique, le profil d'intensité en champ proche de ces lasers a été mesuré à 1/e<sup>2</sup> : verticalement le spot fait 13μm et 70μm horizontalement (Figure 109).

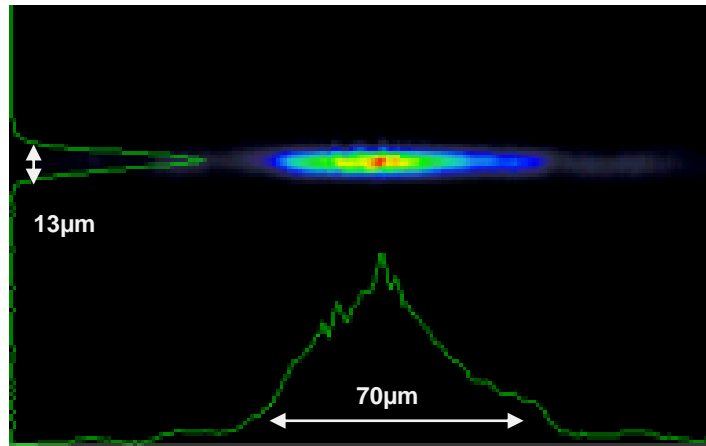


Figure 109: Mode laser en champ proche

L'émission laser de ce guide planaire diverge dans le plan de la couche, puisqu'il n'y a pas de confinement latéral. Le faisceau de pompe diverge dans le plan du guide d'onde, et le mode laser étant guidé par le gain, le spot est donc elliptique. La dissymétrie du spot laser peut s'expliquer par un léger défaut de parallélisme des faces, ce qui provoque un léger étirement sur la droite du mode elliptique de sortie.

Les transmissions des miroirs de sortie choisis pour ces expériences sont de 2%, 4% et 12%. La Figure 110 présente les performances laser obtenues pour ces différentes transmissions, et ces résultats sont reportés dans le Tableau 38.

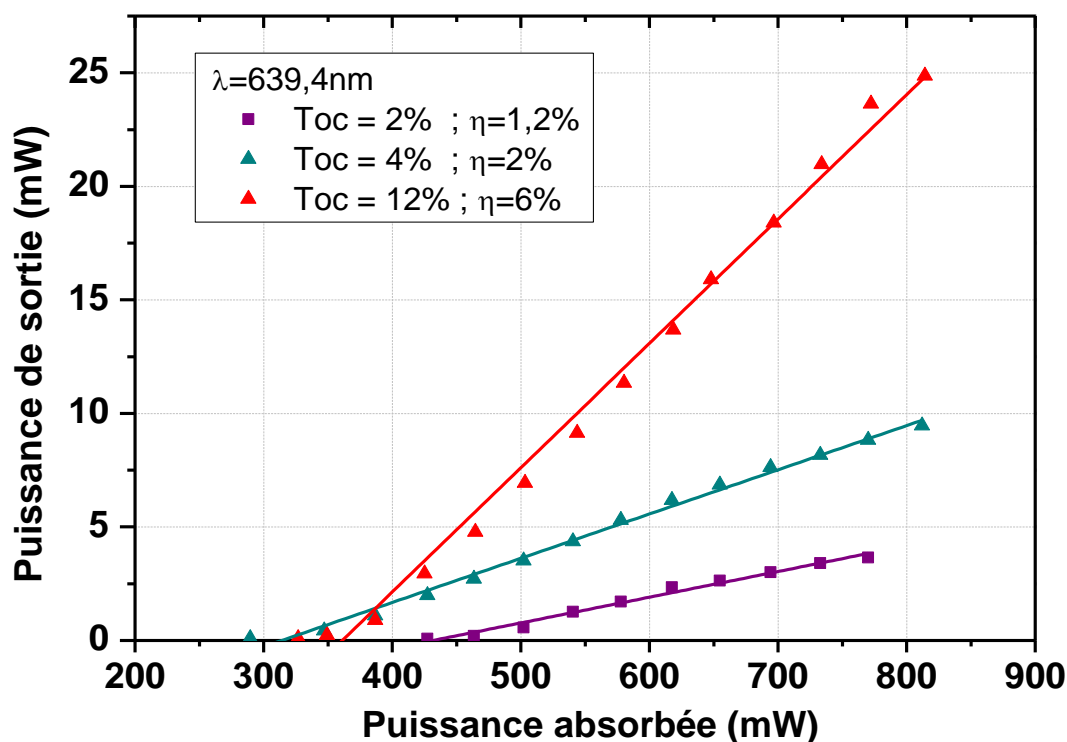


Figure 110: rendements laser à 639,4 nm dans une guide de (Pr-Gd) : LiYF<sub>4</sub>

Tableau 38: résultats laser à 639,4nm

% transmission OC	P <sub>abs</sub> (seuil) (mW)	Efficacité(%)	P <sub>max</sub> (mW)
2	437	1,2	3,6
4	324	2	9,5
12	381	6	25

Pour le coupleur de sortie transmettant 2% à 639,5nm, la puissance absorbée au seuil est de 437mW. Ce seuil est le plus élevé mesuré, ce qui n'est pas logique puisque si les pertes intra-cavité sont augmentées (par des miroirs de sortie à plus haute transmission), la condition d'oscillation doit être atteinte à plus haute puissance, d'où une augmentation du seuil laser. Avec ce premier miroir, la puissance maximale obtenue est de 3,6mW, ce qui correspond à une efficacité par rapport à la puissance absorbée de 1,2%.

Le seuil le plus bas a été obtenu pour le miroir présentant une transmission de 4% à 639nm. Avec ce montage, la puissance maximale extraite est de 9,5mW, ce qui correspond à un rendement différentiel de 6%. La puissance maximale extraite de ce guide d'onde a été obtenue avec un miroir transmettant 12% à 639nm. Une fois le seuil passé, les rendements sont bien linéaires, et ne montrent pas d'effets thermiques. Ces performances laser peuvent être optimisées en calculant la transmission optimale du miroir de sortie T<sub>opt</sub>. Cependant,

ces résultats doivent être comparés à ceux obtenus par Calmano *et al.* [Cal11] avec des guides d'onde de Pr : SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> inscrits dans des cristaux massifs, ce qui a permis d'extraire 28mW à 639nm. Les performances obtenues ici dans les guides d'ondes épitaxiés de Pr : LiYF<sub>4</sub> (en fonctionnement sur la Figure 111) sont donc tout à fait comparables.

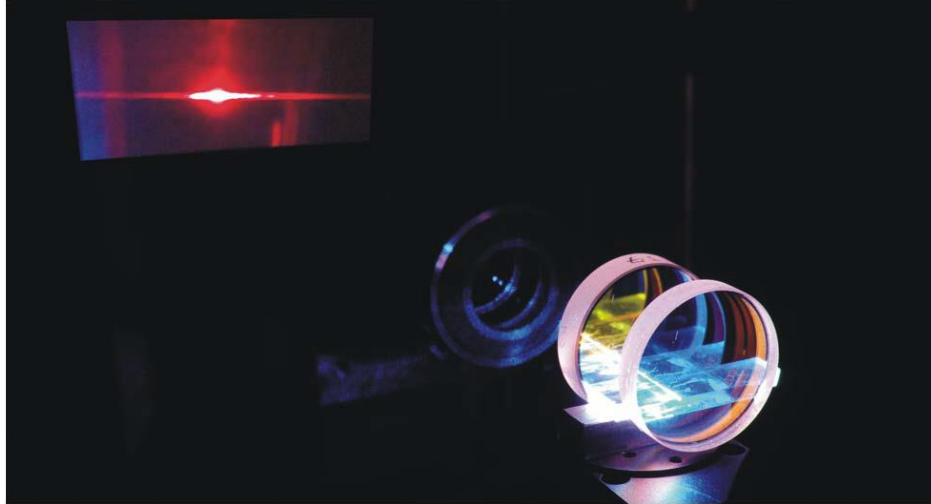


Figure 111: Guide d'onde laser de Pr : LiYF<sub>4</sub> en fonctionnement (639nm)

La Figure 110 présente les courbes de rendement laser en fonction de la puissance absorbée  $P_{abs}$ , qui a été déterminée expérimentalement :

$$P_{abs} = P_I \cdot \left(1 - \frac{P_S}{P_I}\right) \quad \text{Eq. 56}$$

Où  $P_S$  est la puissance de pompe mesurée à la sortie du guide et  $P_I$  la puissance injectée.  $P_I$  est mesuré après l'objectif d'injection ( $T=0,95$ ) et tient compte des réflexions de Fresnel sur l'entrée du guide (4%), et par rapport à la puissance en sortie du laser de pompe, La puissance de sortie lue au mesureur de puissance est corrigée de l'atténuation de l'objectif de collection ( $T=0,89$ ), de la transmission du filtre coupant la pompe résiduelle ( $T=0,72$ ) et du rapport cyclique du hacheur (0,5).

La puissance de pompe absorbée dans le guide d'onde dépend de l'efficacité du couplage entre le faisceau de pompe incident et les modes supportés par le guide à 479nm. Le mode incident est gaussien, et au point focal sa mesure à  $1/e^2$  est de  $13,6\mu\text{m}$ , ce qui à mi-hauteur fait  $8\mu\text{m}$  de large. Les distributions de champ des modes guidés ont été calculées à l'aide de *mode-solvers* (*OptiBPM9*), à partir des indices déterminés dans la partie I.4.6.d, et de l'épaisseur qui a été choisie à  $15\mu\text{m}$ . Les 3 modes TM déterminés par le *mode-solver* sont représentés en Figure 112.

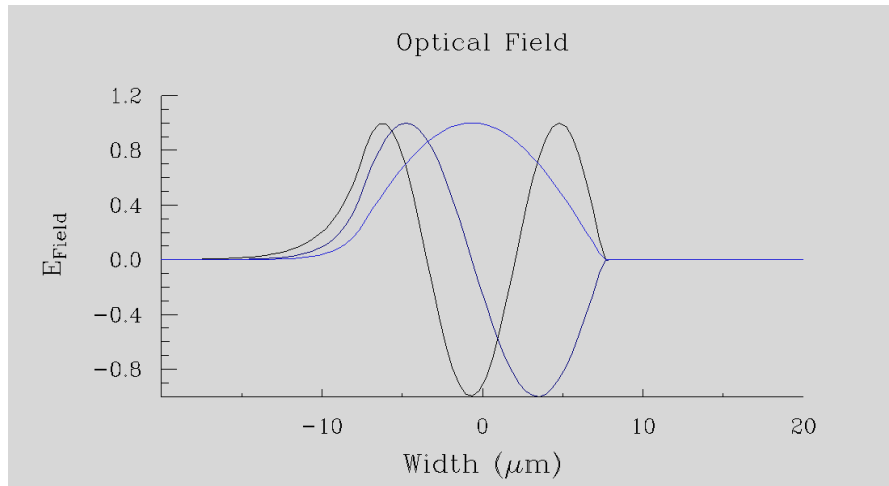


Figure 112: Distribution de champ des modes calculés dans un guide de 15µm d'épaisseur

Avant de calculer le recouvrement entre les modes du guide et le mode de pompe, il faut vérifier que la lumière est injectée par l'objectif de microscope avec une ouverture numérique compatible avec celle du guide d'onde.

### III.2.3.a.3. *Compatibilité des ouvertures numériques*

L'ouverture numérique du faisceau injecté va se calculer ici en considérant le faisceau gaussien, avec un angle d'ouverture défini comme :

$$\tan \theta = \frac{\lambda}{\pi \cdot \omega_0}$$

Avec un spot mesuré à 13,6µm à  $2\omega_0$ , le demi-angle d'ouverture du faisceau est de **1,28°**. Le cône d'acceptance du guide d'onde dopé praséodyme, à 479nm, est calculé à partir des indices de substrat et de couche à l'aide de la relation suivante :

$$ON = \sqrt{n_g^2 - n_{sub}^2} \quad \text{Eq. 57}$$

Pour le mode TM, les indices du guide et du substrat sont respectivement de 1,482 et 1,4845, le demi-angle correspondant vaut **4,8°**. On peut donc considérer qu'il n'y a pas de pertes dues à des incompatibilités d'ouverture numérique, puisque même en réduisant la taille du spot de pompe, les conditions d'injection sont encore largement satisfaites.

### III.2.3.a.4. Puissance absorbée

La fraction de puissance absorbée, sans effet de saturation de l'absorption, est fonction du recouvrement entre le mode gaussien de pompe et les modes guidés. Cette quantité s'estime en calculant le carré de l'intégrale de recouvrement entre les modes du guide et le mode de pompe (Eq. 58) :

$$\eta^2 = \left[ \frac{|\int_S E_L^* \cdot E_G \cdot dS|^2}{\int_S |E_L^*|^2 \cdot dS \times \int_S |E_G^*|^2 \cdot dS} \right]^2 \quad \text{Eq. 58}$$

Où  $E_L$  et  $E_G$  sont les distributions de champ électriques du mode laser incident et du guide d'onde. Entre le mode  $TM_0$  du guide et le faisceau gaussien de pompage, le recouvrement est de 90%, quand il est de 2% pour le mode  $TM_1$ . Compte tenu de l'ouverture numérique, on peut considérer donc que la pompe est couplée de façon efficace dans le mode  $TM_0$ . La puissance injectée est donc la puissance incidente corrigée de ce recouvrement (90%).

La puissance absorbée dans le guide se déduit de la mesure de la puissance de pompe transmise par le mode fondamental du guide, comparée à la puissance injectée. Le calcul à petit signal (conditions de Beer-Lambert) montre que l'absorption doit être totale, or elle est inférieure. Le fait de vider la population du niveau fondamental diminue le coefficient d'absorption et dans ces conditions, et l'absorption est saturée (Figure 113). Plus la densité de puissance augmente (avec la puissance incidente), plus cet effet est marqué.

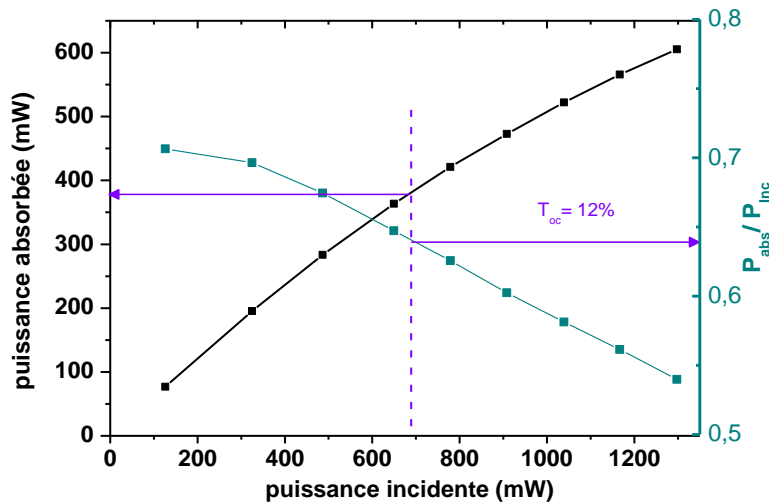


Figure 113: fraction de puissance injectée absorbée par le mode fondamental

La puissance absorbée au seuil est donc déduite de la puissance incidente, et pour le miroir transmettant 12%, la puissance de pompe absorbée au seuil dans le guide de  $Pr : LiYF_4$  est

de 64% (flèches violettes sur la Figure 113). Lors du fonctionnement laser, on considèrera que cette fraction de puissance absorbée est constante en raison de l'inversion de population atteinte, et égale à la puissance absorbée au seuil qui est constant.

### III.2.3.b. Emission orange (604,2nm)

La caractérisation des performances laser des guides de (Pr-Gd) : LiYF<sub>4</sub> à 604,2nm a été effectuée dans la même cavité plan-plan que précédemment, en remplaçant le miroir de sortie par un miroir adapté à l'obtention de l'effet laser dans le domaine orange. Ce miroir de sortie doit présenter des pertes suffisamment élevées autour de 639nm pour empêcher l'émission laser à cette longueur d'onde, puisque les sections efficaces sont plus élevées à 639nm qu'à 604nm. L'effet laser dans l'orange n'a pu être obtenu que pour une cavité à faible transmission (1,62%). Cet effet laser a été obtenu dans la polarisation  $\pi$ , comme le prévoit le spectre d'émission du Pr : LiYF<sub>4</sub> (voir page 126).

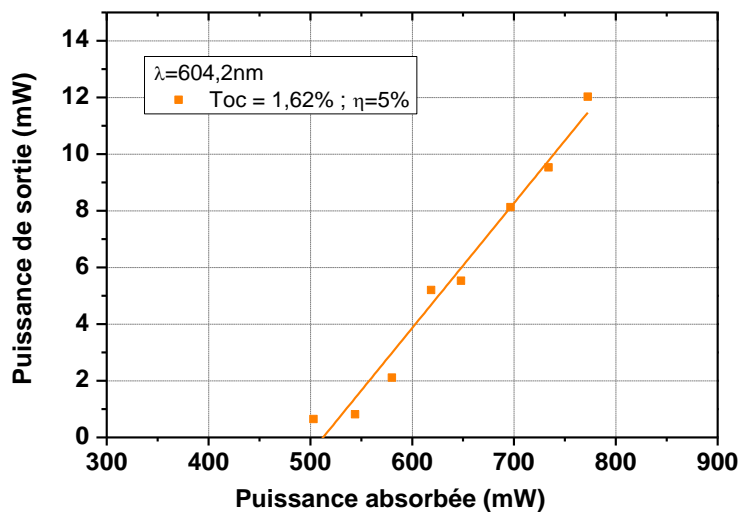


Figure 114: rendements laser à 604,2 nm dans une guide de (Pr-Gd) : LiYF<sub>4</sub>

L'oscillation autour de 604 nm n'a été obtenue que sur les guides codopé Gadolinium. Les guides codopés (Gd-Lu) présentent des pertes supérieures (voir I.4.6.e), ce qui est probablement la raison pour laquelle le seuil laser n'a pas été atteint à 604nm, longueur d'onde pour laquelle la section efficace d'émission est moins élevée qu'à 640 nm.

Les performances laser obtenues à 604nm avec un guide (Pr-Gd) : LiYF<sub>4</sub> sont présentées en Figure 114. Le guide étudié ici est le même que précédemment. Avec un coupleur de sortie transmettant 1,62%, la puissance maximale obtenue en sortie est de 12mW, ce qui représente une efficacité par rapport à la puissance absorbée de 5%. Par rapport à la



caractérisation laser effectuée à 639nm, la puissance de sortie est moins élevée, mais l'efficacité est en revanche comparable. Le spot laser est tout à fait similaire à celui obtenu pour l'émission rouge, et le pic laser centré à 604,2nm présente une largeur à mi-hauteur de 0,15nm. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Müller *et al.*, où 25mW ont pu être extraits de guides inscrits dans des cristaux massifs de Pr : LiYF<sub>4</sub>, avec un miroir de sortie présentant une transmission de 5,6% à 604nm [Mul12].

### III.2.3.c. Discussions

Les performances laser obtenues dans des guides d'onde réalisés par épitaxie en phase liquide sont tout à fait comparables à celles obtenues en inscrivant des zones guidées dans des cristaux massifs dopés praséodyme [Mul12][Cal11], même si la puissance obtenue à 604nm est inférieure dans ces travaux, l'optimisation de la transmission du miroir de sortie à 604nm devrait permettre d'améliorer ces performances. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec un miroir transmettant 1,6%, tandis que ceux obtenus dans la référence [Mul12] l'ont été avec un miroir transmettant 5,6% à 604nm. A 639nm, les puissances maximales obtenues sont respectivement de 25mW et de 27mW dans ces travaux et par Calmano [Cal11], avec des transmissions des miroirs de sortie respectivement 12% et 34%.

L'émission laser verte n'a pas pu être mise en évidence dans ces guides d'ondes, certainement pour des raisons de section efficace intrinsèquement trop faible associées à des pertes encore trop élevées dans la cavité. Si on compare les puissances au seuil obtenues sur des cavités utilisant des cristaux massifs pour les différentes couleurs vertes et rouges [Hub07], on constate que l'on a approximativement  $P_{th}(532nm) = 3xP_{th}(639nm)$ . On peut donc s'attendre à ce que le seuil laser dans le vert, en puissance absorbée, soit supérieur à 900mW dans les guides d'onde testés, ce qui dépasse les limites des sources de pompage disponibles. Il est à noter que, probablement pour les mêmes raisons, l'émission laser verte n'a pas été obtenue sur les structures Pr : YLF inscrites par laser femtoseconde.

## III.3. Guide d'ondes de LiYF<sub>4</sub> dopé thulium

### III.3.1. Introduction

L'épitaxie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$  peut aussi permettre de réaliser des émetteurs compacts et intégrés émettant dans l'infrarouge, autour de  $1.9 \mu\text{m}$ , avec une bonne efficacité. Des cristaux massifs de  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$  ont déjà permis d'obtenir plusieurs watts autour de  $2\mu\text{m}$  [Mac05], ce qui a de nombreuses applications potentielles. Les lasers à solide à base d'ions  $\text{Tm}^{3+}$  sont aussi de très bonnes sources de pompage des lasers à base d'ions  $\text{Ho}^{3+}$ , dont le faible défaut quantique ( $\approx 9\%$ ) [She04] permet de réaliser des lasers efficaces de haute puissance autour de  $2\mu\text{m}$ , permettant par exemple de pomper des oscillateurs paramétriques optique (OPO) à base de GaAs [Kie10].

D'autres lasers émettant dans l'infrarouge comme les lasers impulsionsnels à base de  $\text{Cr} : \text{ZnSe}$  peuvent aussi être pompées par des sources  $\text{Tm} : \text{YAG}$ . La faible absorption de l'atmosphère dans ce domaine permet d'utiliser ces lasers pour des applications de métrologie, comme de la mesure de concentration de polluants ou des mesures de sillage dans le domaine des transports aériens. Ces lasers ont aussi des applications dans le domaine médical. L'eau absorbe fortement cette longueur d'onde, et il est donc possible d'utiliser ces lasers pour faire de la coagulation localisée. Dans le domaine de la plasturgie, des faisceaux lasers à  $2\mu\text{m}$  peuvent être utilisés pour des applications de découpe, de soudure ou de marquage, les matières plastiques présentant de l'absorption à  $2\mu\text{m}$ .

Des guides d'onde laser YAG dopés thulium ont déjà été réalisés par la technique LPE, avec un rendement différentiel de 68% par rapport à la puissance absorbée, et un seuil inférieur à 40mW dans une configuration pompée par diode [Ram97]. Plus récemment, des lasers en guide d'onde dopés  $\text{Tm}^{3+}$  ont été obtenus avec des doubles tungstates (LPE) [Sil07], ou encore des sesquioxydes (PLD), avec une efficacité de 8% par rapport à la puissance incidente [Sze13]. Ce dernier résultat montre les progrès récents de cette technique de dépôt pour la réalisation de lasers en guide d'onde, à l'aide d'un ion combinant de multiples avantages, ce qui va être explicité dans les paragraphes suivants.

Autour de  $2\mu\text{m}$ , le processus de relaxation croisée entre paires d'ions  $\text{Tm}^{3+}$  permet de réaliser des systèmes lasers efficaces à cette longueur d'onde. De plus, cet ion de terre rare est le seul présentant une telle accordabilité dans ce domaine spectral [Riv07]. L'ion  $\text{Tm}^{3+}$  se substitue mieux à l'yttrium que le praséodyme (voir II.6.2), et une différence majeure entre ces deux ions concerne l'évolution de leur luminescence en fonction de la concentration en ions actifs. Lorsque la concentration de praséodyme augmente, des phénomènes de transferts d'énergie (relaxation croisée) viennent atténuer la luminescence (*quenching*). Ce phénomène est exacerbé dans un cristal de  $\text{Pr} : \text{CaF}_2$  où les ions dopants forment des agrégats, ce qui réduit fortement la distance entre les plus proches voisins et réduit fortement le rendement de fluorescence. Entre paires d'ions  $\text{Tm}^{3+}$ , ce même processus de relaxation croisée est en revanche favorable à un fonctionnement laser efficace de la transition  ${}^3\text{F}_4\text{-}{}^3\text{H}_6$ , émettant autour de  $2\mu\text{m}$ , la relaxation croisée peuplant le niveau émetteur

(Figure 115) [Xio10]. A partir d'un seul ion porté dans l'état  ${}^3H_4$ , ce processus peut potentiellement porter deux ions dans l'état excité  ${}^3F_4$ .

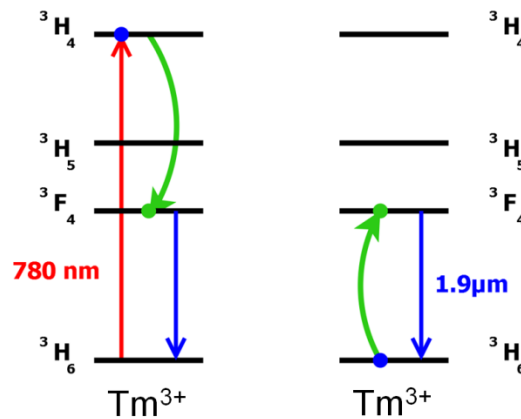


Figure 115: relaxation croisée entre deux ions  $Tm^{3+}$

Les couches de  $LiYF_4$  dopées  $Tm^{3+}$  ont donc été réalisées dans le but d'obtenir une émission laser efficace autour de  $2\mu m$ , et ainsi de valider l'efficacité de ces systèmes laser soumis à de plus hautes intensités de pompage. En effet, la source de pompage à  $780nm$  est un laser Ti : Sa limité par diffraction ( $M^2=1$ ), disposant d'une puissance de  $6W$  à cette longueur d'onde. Dans ce domaine de longueur d'onde, des diodes de forte puissance sont disponibles, ce qui est une autre solution pour le pompage optique. L'efficacité théorique maximale de ce schéma laser est de  $83\%$  (1 photon à  $780nm \rightarrow 2$  photons à  $1877nm$ ) ce qui laisse entrevoir une conversion optique-optique efficace. Un autre avantage intrinsèque aux couches de  $Tm : LiYF_4$  est que le taux de dopage typique pour l'obtention d'un laser efficace est autour de  $8\%at$ . L'ion thulium se substitue très bien à l'yttrium, et de tels taux de substitution assurent le contraste d'indice entre le substrat et le guide d'onde.

Les premières expériences laser avec les couches dopées thulium, comme pour les couches dopées praséodyme, ont été réalisées dans une cavité plan-plan, puis d'autres configurations ont été essayées. Avant de discuter ces résultats laser, la spectroscopie des couches de  $Tm : LiYF_4$  va être présentée.

### III.3.2. Spectroscopie des couches de $Tm : LiYF_4$

Comme pour les couches dopées praséodyme, et pour les mêmes raisons, la spectroscopie des couches minces de  $Tm^{3+} : LiYF_4$  a été caractérisée en polarisation  $\sigma$  (voir III.2.1). L'objectif est le même, à savoir vérifier que le codopage par des ions gadolinium,

ainsi que les contractions ou dilatations de la couche consécutifs à l'épithaxie n'ont pas modifié la spectroscopie des ions  $Tm^{3+}$  dans la matrice  $LiYF_4$ .

Les mesures ont été effectuées sur une couche de **(7%Tm, 5%Gd) :  $LiYF_4$**  et comparées avec un cristal massif de référence. Les spectres ont été établis sur les transitions mises en jeu dans ce schéma laser : autour de 780 nm en absorption et autour de  $1.9\mu m$  en émission. Le spectre d'absorption en polarisation  $\sigma$  est présenté en Figure 116.

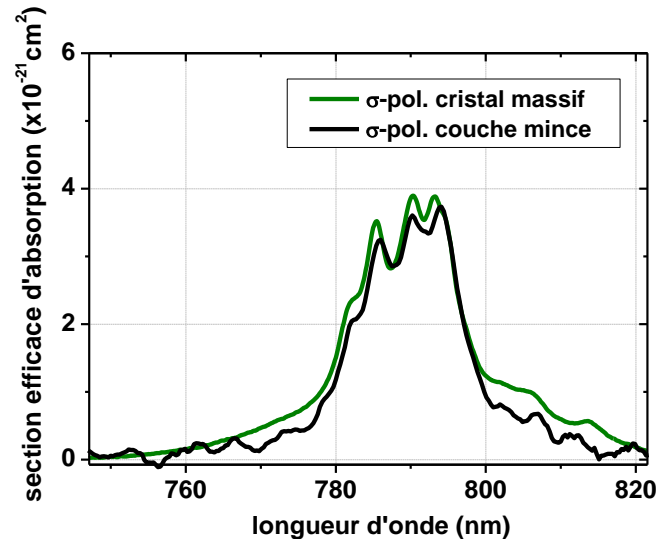


Figure 116: Spectres d'absorption de Tm :  $LiYF_4$  dans une couche mince et dans un cristal massif

Entre le cristal massif et la couche mince, il n'y a pas d'élargissement des bandes d'absorption, et l'allure du spectre est conservée. De plus, le coefficient de ségrégation correspondant au taux de dopage mesuré (0,88) est tout à fait compatible avec ceux trouvés dans la littérature [Wal95].

Il en est de même pour l'allure du spectre d'émission (Figure 117), qui est également identique entre un cristal massif une couche mince. L'écart observé à  $1750nm$  est dû à la réabsorption (transition  $^3H_4 - ^3F_4$ ) dans le cristal massif, qui n'est pas présente sur le spectre de la couche mince en polarisation  $\sigma$ , en raison de la faible épaisseur du matériau traversé ( $\approx 40\mu m$ ).

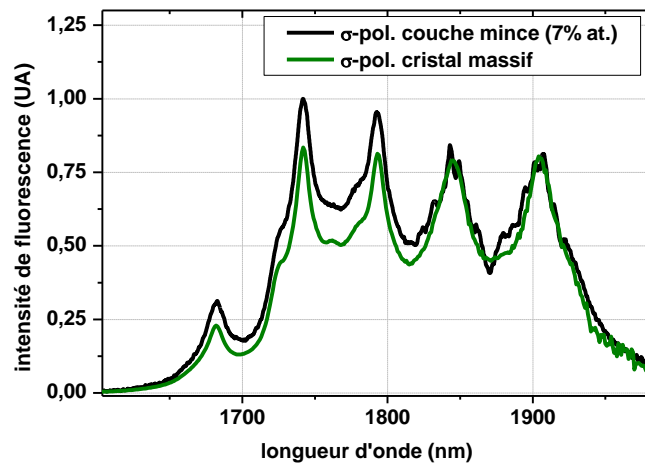


Figure 117: spectre d'émission d'une couche mince de Tm : LiYF<sub>4</sub> comparée au cristal massif équivalent

Les déclins de fluorescence à 1,877μm ont été mesurés dans les différentes couches dopées thulium, et comparés à ceux obtenus sur des cristaux massifs. Ces résultats sont reportés en Figure 118.

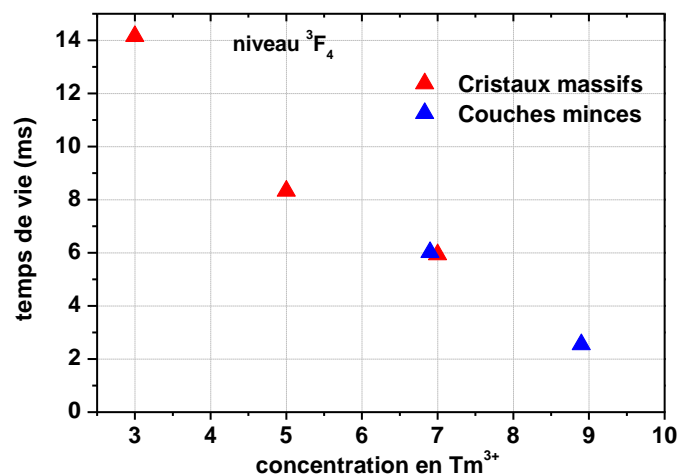


Figure 118 : temps de vie mesurés à différentes concentrations dans Tm: LiYF<sub>4</sub>

L'évolution du temps de vie expérimental du niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> en fonction de la concentration en ions Tm<sup>3+</sup> est indépendante du fait que le matériau soit sous forme de couche mince ou de cristal massif, et du codopage avec des ions Gd<sup>3+</sup> (5%). La diminution du temps de vie radiatif du niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> lorsque la concentration en thulium augmente est dû à une augmentation de la probabilité de migration d'énergie entre les ions Tm<sup>3+</sup> et donc la probabilité de piégeage de la radiation par un centre absorbant.

Comme pour les couches dopées praséodyme, les propriétés spectroscopiques des couches dopées Tm<sup>3+</sup> codopées avec des ions Gd<sup>3+</sup> sont très proches de celles des cristaux massifs de Tm : LiYF<sub>4</sub> de dopage équivalent.

### III.3.3. Résultats laser

La source de pompage de ce laser Tm : LiYF<sub>4</sub> est un laser Ti : Sa, calé sur le maximum de section efficace d'absorption de la transition <sup>3</sup>H<sub>6</sub> – <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Les spectres d'absorption de cette transition, suivant les polarisations  $\pi$  et  $\sigma$ , sont reportés en Figure 119. Le pompage optique est effectué sur le maximum de la section efficace d'absorption de la transition <sup>3</sup>H<sub>6</sub> – <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, à 780nm en polarisation  $\pi$ .

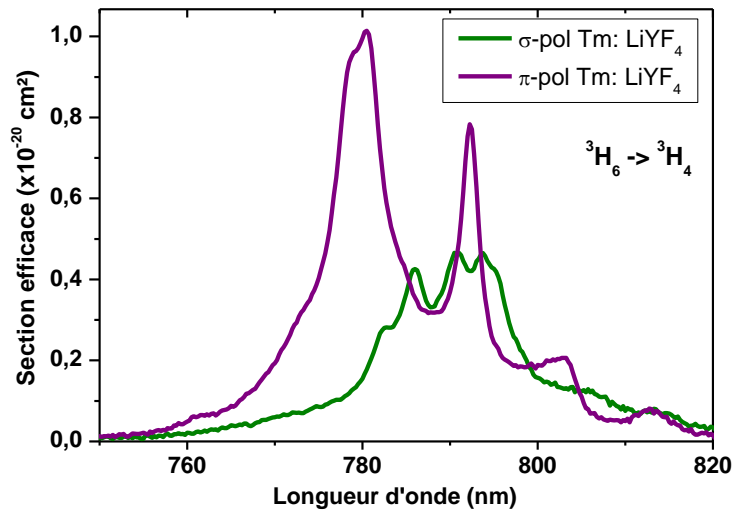


Figure 119: spectre d'absorption de la transition <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> dans Tm : LiYF<sub>4</sub>

Les premières expériences avec des couches dopées Tm<sup>3+</sup> se sont déroulées dans le même type de cavité plan-plan que pour le praséodyme, avec les miroirs collés aux faces du guide par du gel d'indice (voir III.2.2). La couche utilisée pour ces expériences en cavité plan-plan a une longueur de **6,01mm** et une épaisseur de **10 $\mu$ m** ; le **dopage en Tm<sup>3+</sup> et de 6%at**. Le schéma de principe du banc laser est présenté en Figure 120. Cette cavité présente donc les mêmes risques d'endommagement du miroir d'entrée, même si l'absorption du gel d'indice est moins élevée qu'à 479nm (Figure 105). Expérimentalement, moins de difficultés ont été rencontrées avec les couches dopées Tm<sup>3+</sup> qu'avec celles dopées Pr<sup>3+</sup> essentiellement parce que les pertes sont moindres dans l'infrarouge, et l'absorption du liquide d'indice plus faible.

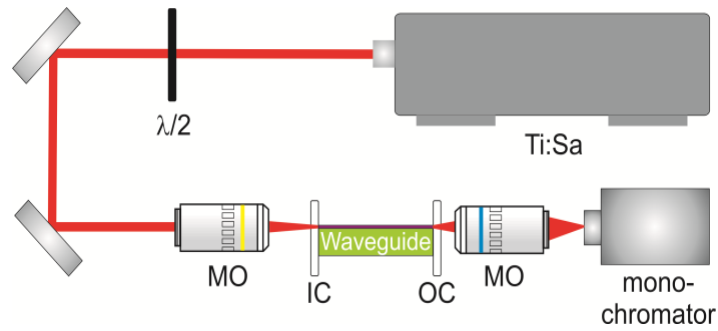


Figure 120: schéma de principe du banc laser (couches Tm : LiYF<sub>4</sub>)

L'injection de la pompe dans la couche est assurée par le même objectif de microscope que précédemment ( $\times 10$ ,  $2\omega_0=13,6\mu\text{m}$ ). La longueur d'onde d'émission a été mesurée à l'aide d'un monochromateur, couplé à un détecteur InGaAs. Le laser s'établit suivant la polarisation  $\pi$ , à 1877nm (Figure 121).

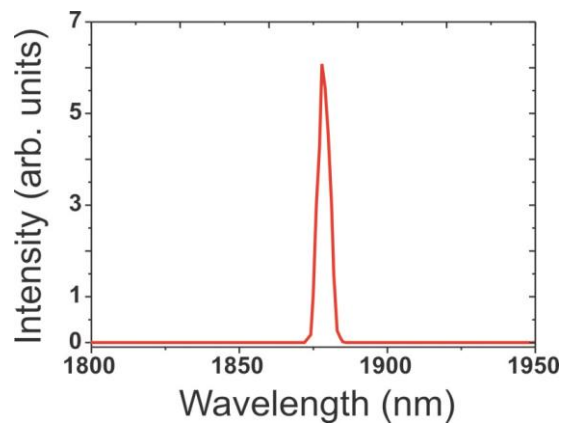


Figure 121: longueur d'onde d'émission du laser Tm : LiYF<sub>4</sub> en guide d'onde

Le pic d'émission présenté en Figure 121 possède une largeur à mi-hauteur de 4nm, soit beaucoup plus grand que l'intervalle spectral libre de cette cavité de 6 mm ( $\approx 17\text{GHz}$ ). Le fonctionnement laser est donc très certainement fortement multimode.

La puissance laser extraite à 1,877 $\mu\text{m}$  tracée en fonction de la puissance de pompe incidente est reportée en Figure 122. La puissance de pompe incidente tient compte à 780nm de la transmission de l'objectif de microscope ( $T=80\%$ ), et de la transmission du miroir d'entrée ( $T=92\%$ ).

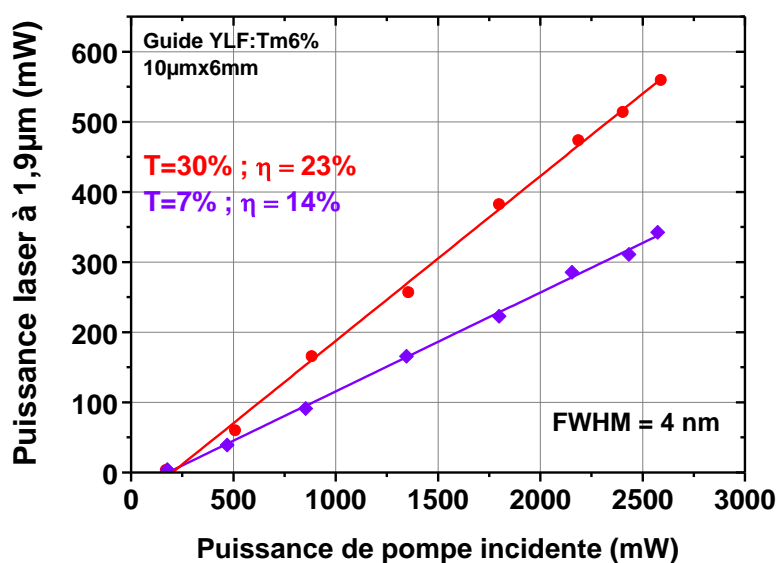


Figure 122: Performances laser d'une couche de Tm: LiYF<sub>4</sub> à 1,877μm

Pour les deux coupleurs de sortie utilisés, le seuil laser a été trouvé autour de 220 mW de puissance de pompe incidente. La puissance maximale extraite avec le miroir de 30% de transmission est de 560 mW, ce qui représente une efficacité de 23%. Avec le coupleur de 7% de transmission, le rendement différentiel est de 14% et la puissance maximale de 340mW. Dans les deux cas, les points expérimentaux présentent une bonne linéarité lorsque la puissance incidente augmente. L'établissement du graphe en fonction de la puissance absorbée vise à montrer l'efficacité intrinsèque du processus d'émission dans une matrice cristalline par rapport au rendement théorique maximal, qui en est indépendant.

Dans le cas du thulium, l'écart entre l'efficacité théorique maximale et l'efficacité peut s'expliquer par : les pertes de propagation, le taux de relaxation multiphonon, concurrent du processus radiatif à 1,9μm entre les multiplets <sup>3</sup>F<sub>4</sub> et <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, ou d'un autre processus de relaxation croisée entre les niveaux <sup>3</sup>F<sub>23</sub> et <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, qui émet ensuite vers le fondamental un photon bleu à 480nm (Figure 126), ainsi que les pertes dans la cavité naturellement.

Pour déterminer la puissance absorbée au seuil, la proportion de la puissance injectée par rapport à la puissance de pompe transmise est calculée. Une modélisation des mécanismes d'absorption et d'émission de la couche mince a été également effectuée, elle est reportée en annexe II.1. La puissance absorbée sur la longueur du guide a été estimée à 39% par la modélisation, et mesurée à 31% expérimentalement.

La puissance laser à 1,9μm en fonction de la puissance absorbée est présentée en Figure 123. Le rendement quantique est défini comme le rapport entre les énergies d'un photon laser et d'un photon de pompe. L'émission d'un photon à 780nm permettant au mieux l'émission de deux photons à 1877nm, le rendement quantique théorique vaut :



$$\eta_{th} = \frac{2 \times 780}{1877} = 83\%$$

Eq. 59

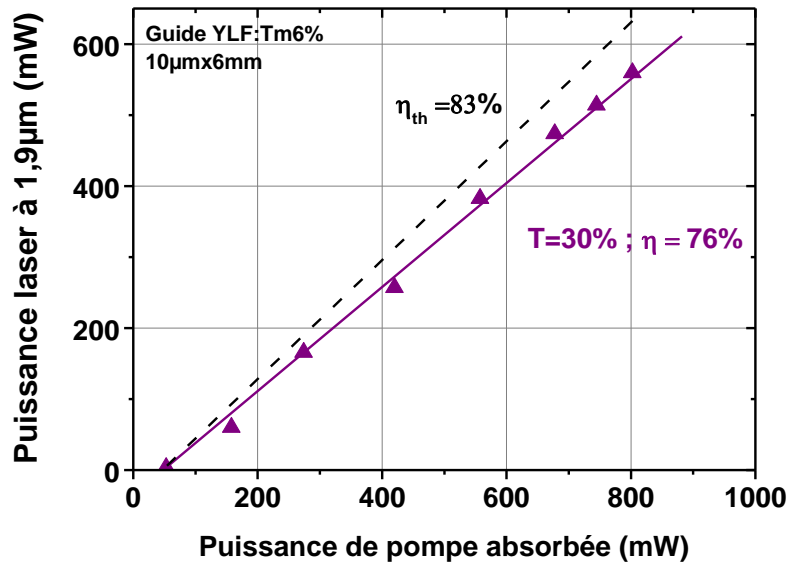


Figure 123: rendement calculé en fonction de la puissance absorbée

Expérimentalement, le rendement différentiel en fonction de la puissance absorbée vaut 76%, ce qui est proche des 83% de la limite théorique. Ces performances sont remarquables, et le faible écart entre ces valeurs de rendement différentiel montre que la combinaison des avantages de la matrice LiYF4 (pour la basse énergie de phonon) et la bonne qualité cristalline des couches minces (faibles pertes) a permis d'obtenir un système laser extrêmement efficace.

Le bon fonctionnement de ce laser en cavité plan-plan a permis d'obtenir également l'émission laser dans des cavités où les miroirs ne sont plus collés au guide d'onde. On peut s'attendre à ce que les pertes dans ces cavités soient supérieures, mais dans les deux configurations testées, le seuil laser a été atteint. Une configuration plan-concave a d'abord été essayée, puis une configuration en V, ce qui a permis le déport du miroir d'entrée, et ainsi éviter les problèmes liées à l'absorption du gel d'indice.

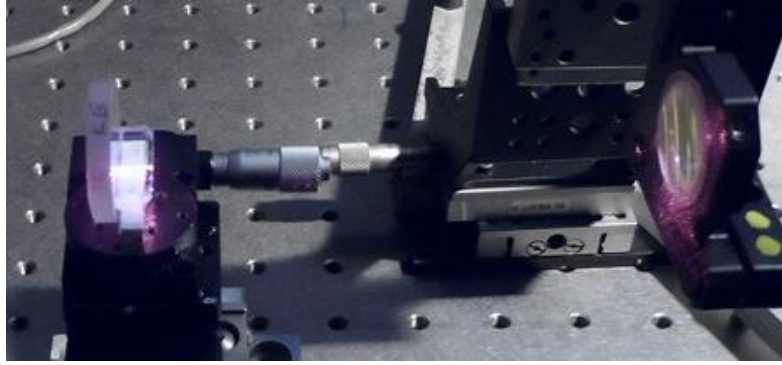


Figure 124: déport du miroir de sortie, cavité plan-concave

Ces expériences ont été faites sur des guides de **30 $\mu\text{m}$  d'épaisseur** et de **6,01mm de long**, afin de faciliter la réinjection du signal dans le guide d'onde. Cette injection est réalisée par le même objectif de microscope ( $\times 10$ ) que précédemment, et la puissance incidente est corrigée de la transmission de l'objectif de microscope et du miroir d'entrée. La cavité plan-concave ne présente pas d'intérêt fondamental, mais cette configuration est la plus proche de la cavité plan-plan, c'est pourquoi elle a été essayée en premier lieu.

A la différence de la cavité où les miroirs sont collés et fixes, ces cavités doivent être alignées. La longueur d'onde du laser Ti : Sa est ramenée à plus courte longueur d'onde (vers 650nm) pour la rendre visible à l'œil nu, et un premier alignement grossier de la cavité est réalisé en superposant les réflexions des différents dioptries rencontrés. Il est possible de superposer ces taches sur le hacheur par exemple, d'où l'intérêt d'utiliser des chemins optiques longs pour le faisceau de pompe. Une fois l'alignement réalisé, le signal de fluorescence est collecté. Les longueurs d'onde inférieures à 1,5 $\mu\text{m}$  sont filtrées, puis ce signal infrarouge est observé à l'aide d'un détecteur InGaAs envoyé sur un oscilloscope. A partir du réglage précédent, il est possible de collecter suffisamment de signal de fluorescence. La variation de ce signal est liée à de l'émission spontanée amplifiée par passage successif dans le milieu à gain. Le réglage du miroir de fond de cavité permet de maximiser ce signal jusqu'à obtenir l'émission laser.

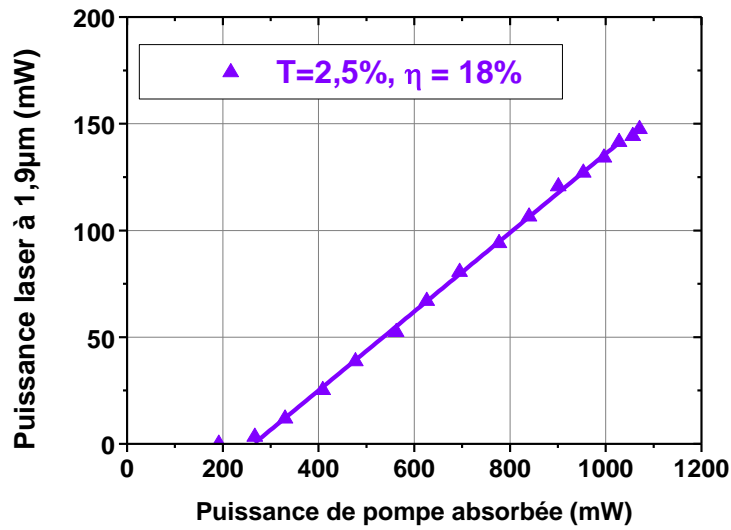


Figure 125: Puissance et rendement laser obtenu avec une cavité plan concave

La puissance de sortie obtenue dans cette cavité plan-concave en fonction de la puissance incidente est présentée en Figure 125. Cette expérience a été menée dans une cavité à faible transmission, le miroir de sortie transmettant seulement 2,5% à 1,877µm. Le seuil laser a été mesuré à environ 250 mW de puissance absorbée, et ce laser présente une efficacité 18%. Les performances sont moindres comparées à celles obtenues en cavité plan-plan, mais dépendent fortement de la réinjection du signal amplifié dans le guide d'onde. Ce dernier point semble être la principale source de pertes.

Une cavité en V a ensuite été testée (Figure 126), avec le déport du miroir d'entrée, remplacé par un miroir plan incliné. A gauche, l'objectif de microscope, qui injecte la pompe à travers un miroir dichroïque plan. Ce miroir de renvoi du signal laser est tourné d'un petit angle afin d'introduire le minimum d'aberrations sphériques, aussi bien pour la pompe que pour le laser.

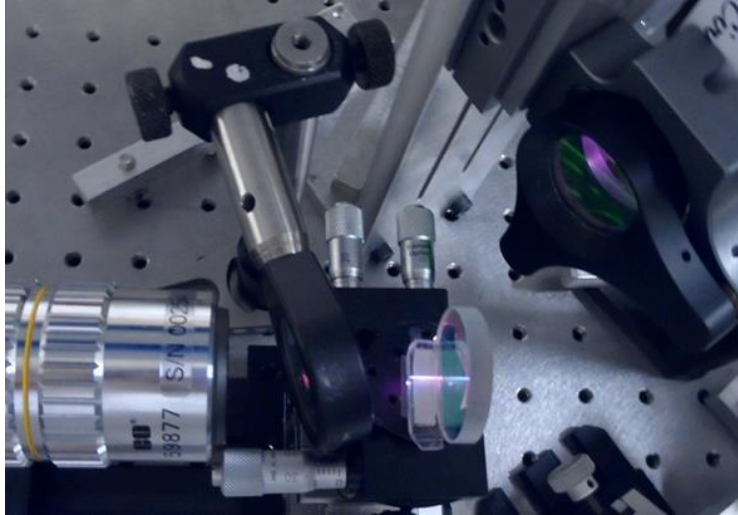


Figure 126: Guide d'onde dopé thulium dans une cavité en V

Le réglage de cette cavité est plus délicat, mais l'utilisation de petits diaphragmes placés dans la cavité permettent de faire un premier alignement. Comme précédemment, l'optimisation pour atteindre le seuil laser est effectuée à l'aide de l'oscilloscope et du détecteur InGaAs. Les performances de l'oscillateur ainsi obtenues sont reportées en Figure 127.

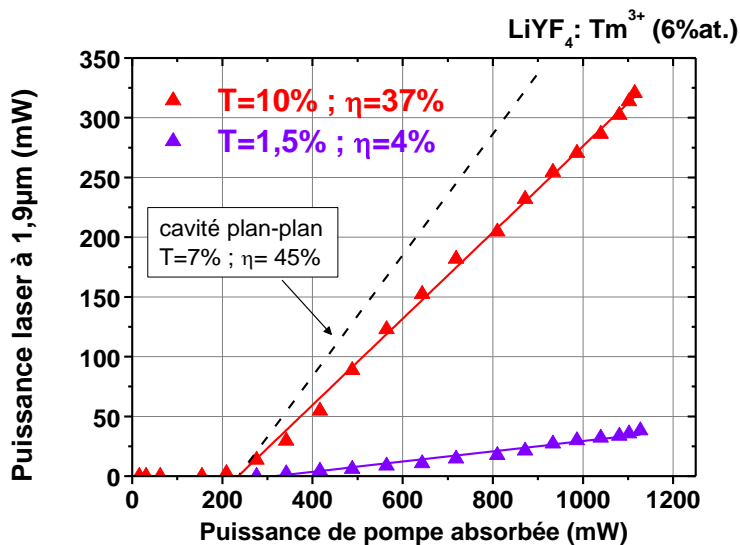


Figure 127: Courbes laser obtenues en cavité en V

Cette configuration a permis d'obtenir des rendements laser moins bons mais comparables à ceux obtenus avec les cavités plan-plan, où le miroir de 7% de transmission présente une efficacité par rapport à la puissance absorbée de 45%. Le seuil est en revanche bien plus haut. Il était de 68mW de puissance incidente pour la cavité plan-plan, il est de 232mW ici. Pour des raisons techniques, les performances n'ont pas été obtenues pour les mêmes épaisseurs de guide, et les densités de puissance ne sont pas les mêmes. Il n'est donc pas surprenant de constater des valeurs de seuils laser différentes.

Les pertes de réinjection dans le guide et les réflexions de Fresnel plus nombreuses créent plus de pertes intra-cavité. Pour un miroir de sortie présentant 10% de transmission, l'efficacité par rapport à la puissance absorbée est de 37%, elle est de 4% pour le coupleur de sortie de 1,5% de transmission.

Les bons rendements de ce laser dans la cavité en V ont permis d'insérer un absorbant saturable afin de faire une première étude du fonctionnement impulsionnel de ces guides d'onde. Les absorbants saturables utilisés ici sont à base de graphène, dont le dépôt a été réalisé par évaporation d'une solution sur un substrat de BK7.

L'absorbant saturable a été placé le plus près possible de la sortie du guide d'onde, pour maximiser la densité de puissance au niveau de l'absorbant saturable. Aucun régime n'a pu être stabilisé après avoir observé les oscillations de relaxation du laser.

## III.4. Perspectives et conclusions

### III.4.1. Des lasers impulsionnels compacts

Ces résultats lasers obtenus avec les ions thulium et praséodyme ont montré que les guides d'onde à base de cristaux de fluorures réalisés par épitaxie en phase liquide peuvent permettre la réalisation de lasers compacts efficaces. Il apparaît donc pertinent de poursuivre l'étude avec des lasers YLF en guide dopés ytterbium.

Le spectre d'émission large bande de l'ytterbium permet d'envisager un fonctionnement laser impulsionnel, ce qui a été étudié dans de nombreuses matrices d'oxydes (voir les travaux cités dans [Col08]). Le temps de vie radiatif est en général plus long dans les fluorures que dans les oxydes, ce qui confère alors aux cristaux de fluorures une capacité à stocker de l'énergie plus grande. L'efficacité de tels systèmes a déjà été montrée, que ce soit en régime continu [Van07] ou en fonctionnement en mode bloqués [Col08]. La réalisation de ces lasers impulsionnels sous forme de guide d'onde de cristaux de fluorures dopés ytterbium y apporterait de la compacité. Pour ces guides planaires ou en guides rubans, le confinement assure une inversion de population extrêmement efficace de ce système laser à trois niveaux, comparé aux cristaux massifs.

L'utilisation de cristaux de fluorures dopés ytterbium permet, par rapport aux oxydes, d'atteindre des concentrations plus élevées et de bénéficier d'un temps de vie plus long ( $\approx 2\text{ms}$  dans YLF). Le spectre d'émission du  $\text{LiYF}_4 : \text{Yb}$  est également plus large que celui

du YAG : Yb, ce qui est favorable à la génération d'impulsion ultra-courtes (blocage de modes). Une structure différente, non abordée dans cette thèse, peut être aussi envisagée : la structure « thin-disk ».

La géométrie de cavité « thin-disk » permet une évacuation efficace de la chaleur, et utilise des milieux actifs dont l'épaisseur est typiquement de  $200\mu\text{m}$ , élaborés à partir de cristaux massifs dont l'épaisseur a été ajustée lors des étapes de mise en forme. Cette configuration, surtout utilisée dans des amplificateurs de haute puissance, propose une meilleure gestion de la thermique et l'originalité serait de réaliser ces structures par LPE.

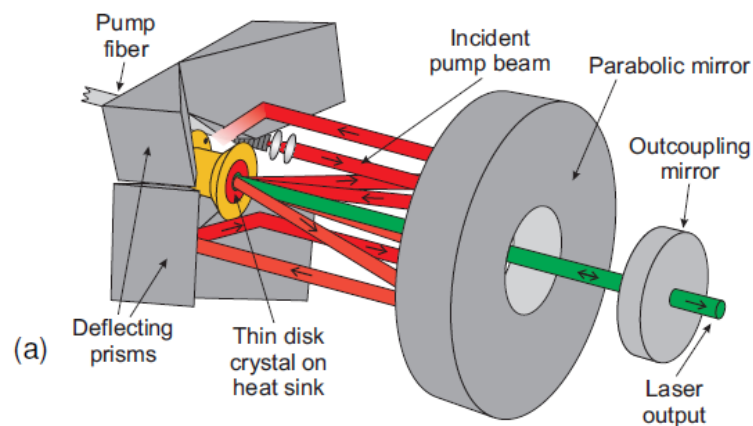


Figure 128: schéma de principe d'un laser "thin-disk"

Atteindre une épaisseur de  $200\mu\text{m}$  par le processus d'épithaxie en phase liquide, sans créer de dislocations à l'intérieur de la couche est pour l'instant un verrou technologique. L'utilisation d'une couche plus mince, mais plus dopée, peut contourner ce problème. Un matériau comme le  $\text{CaF}_2$  dopé ytterbium possède les atouts nécessaires aux applications de haute puissance (essentiellement les propriétés thermo mécaniques et le long temps de vie radiatif), et une perspective à ces travaux d'épithaxie en phase liquide de fluorures est de réaliser des couches plus épaisses ( $\approx 100\mu\text{m}$ ) de  $\text{CaF}_2$  dopé  $\text{Yb}^{3+}$  sur des substrats de  $\text{CaF}_2$  pur.

### III.4.2. Des lasers à UC efficaces

Le principe d'upconversion a été mis évidence par François Auzel au milieu des années 60, et cette découverte a été suivie de nombreuses publications, aussi bien sur les aspects théoriques que sur ses applications potentielles. Avant que la conversion non-linéaire de fréquence ou que les diodes à large band-gap n'apparaissent, l'upconversion était

la seule façon d'obtenir des lasers à certaines longueurs d'onde dans le visible en milieu solide.

Comme il a été vu précédemment, l'ion ytterbium permet d'absorber efficacement un pompage intense par diode à 980nm, et d'agir ainsi comme un réservoir d'énergie grâce à son long temps de vie radiatif. A partir de cette absorption efficace de la pompe, les transferts d'énergie vers d'autres ions dopants permettent des processus d'upconversion pouvant atteindre de plus fortes inversions de population dans les niveaux typiquement autour de  $20000\text{cm}^{-1}$  qu'en pompage direct, puisque les sources puissantes manquent à ces longueurs d'onde.

La puissance disponible à la longueur d'onde de pompage de l'ytterbium peut permettre d'obtenir un effet laser en utilisant les propriétés d'upconversion d'autres terres rares, comme le praséodyme ou l'erbium ou le thulium [Suy07] (Figure 129).

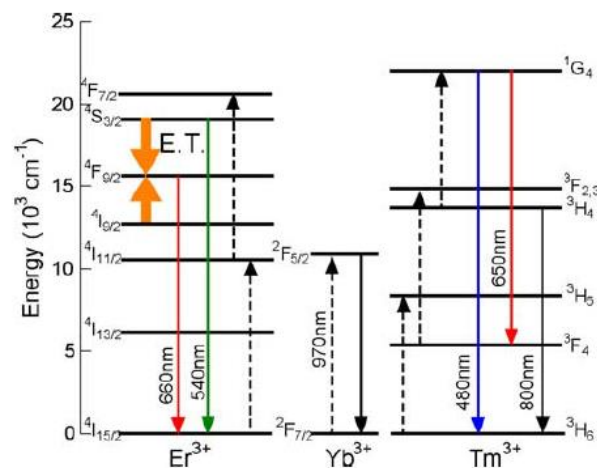


Figure 129: émissions RGB de systèmes Yb : Er et Yb : Tm

Un tel système laser peut se révéler potentiellement efficace, puisque malgré une efficacité optique/optique faible en raison des pertes pendant les différents transferts d'énergie, ces couples Er-Yb et Tm-Yb bénéficient de la puissance de pompe disponible à 970nm, que ce soit par diode laser ou par laser Ti : Sa. Ces systèmes combinés sont une autre solution potentiellement efficace pour réaliser un émetteur RGB à partir d'une seule source de pompage, mais avec deux matériaux différents cette fois. Cependant, le praséodyme possède l'avantage remarquable de pouvoir fonctionner simultanément aux deux longueurs d'onde vertes et rouges, comme cela a été démontré récemment au CIMAP.

Dans la matrice  $\text{LiYF}_4$ , l'émission verte de l'erbium à la suite d'un processus d'absorption à deux photons de 810nm a déjà été démontrée dans des cristaux massifs [Hei94]. A partir de cristaux dopés avec 1% d' $\text{Er}^{3+}$ , une puissance de sortie de 40mW a été obtenue pour une puissance absorbée de 400mW. L'efficacité est de 10%, et le taux de dopage choisi (1%)

réalise le compromis entre un temps de vie radiatif long, (qui chute rapidement avec la concentration à cause d'une relaxation croisée), et un coefficient d'absorption suffisamment élevé (qui augmente avec la concentration), proportionnel au taux de dopage. La durée de vie radiative est ici de  $400\mu\text{s}$ , ce qui est favorable à un fonctionnement en Q-switch.

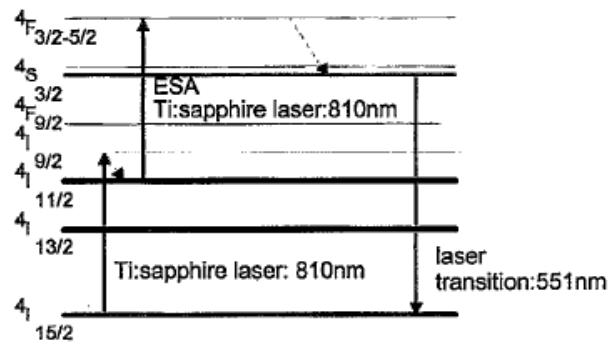


Figure 130: pompage de l'erbium par un laser Ti: Sa à 810nm

La réalisation de ces matériaux laser sous forme de guide d'onde permet, si les pertes optiques le permettent, un abaissement du seuil laser. Ajouté à la compacité d'un tel dispositif, l'intégration d'une diode de pompe à 810nm en fait potentiellement un laser compact et intégré émettant dans le vert, en régime continu ou impulsionnel.

Un système comme le  $\text{NaYF}_4 : (2\%\text{Er}, 18\%\text{Yb})$  présente une grande efficacité d'upconversion, puisqu'environ 50% des photons d'excitation infrarouge (pompage de l'ytterbium à 980nm) contribuent au processus d'upconversion [Suy05]. Cet article suggère également l'utilisation de métaux de transition comme du vanadium à la place de l'ytterbium comme réservoir d'énergie, ce qui peut porter l'ion praséodyme dans son état excité  $^3\text{P}_j$  à partir d'un pompage optique dans le proche infrarouge.

Ces systèmes à upconversion se placent sur le même plan que les cristaux doubleurs de fréquence. Les systèmes de doublage de fréquence tirent parti de la forte brillance disponible dans le proche infrarouge, que ce soit celle d'une diode laser ou d'un laser Nd : YAG, pour ensuite utiliser les propriétés non-linéaires de ces cristaux de BBO ou le LBO par exemple pour obtenir les faisceaux de plus haute énergie. Ainsi, des lasers bleus ont été développés au laboratoire à l'aide d'un cristal de LBO pompé par un laser Nd : YAG, ce qui a permis d'obtenir  $1,3\text{W}$  à  $469,2\text{nm}$  [Xu12]. L'efficacité optique-optique est faible ( $\approx 10\%$ ), mais la puissance disponible aux longueurs d'onde de pompage vient compenser ce problème. Le passage à des configurations guidées, ou le fort confinement viendrait augmenter l'inversion de population, pourrait permettre à ces systèmes à upconversion d'atteindre des performances intéressantes dans le domaine visible en termes de puissance de sortie, avec des efficacités optique-optique comparables à celles des cristaux doubleurs de fréquence.



### III.4.3. Des systèmes pour l'optique intégrée

De façon plus générale, les lasers en guide d'onde peuvent être avantageusement intégrés dans des systèmes plus complexes, où la source laser est un élément parmi d'autres. Les couches dopées praséodyme constitueraient alors l'élément central d'une puce laser RGB, mais l'intégration de la diode de pompe et des différentes optiques de couplage reste à faire. Hormis les applications de projection et de traitement quantique de l'information déjà évoquées, ces sources laser intégrées rejoignent le champ d'application aujourd'hui en fort développement des puces de type *lab-on-chip*.

Ces composants intègrent sur une même puce les différents éléments d'une chaîne d'analyse (source laser, détecteur, miroirs, guides...), dans des dimensions très compactes, et à faible coût, du fait de leur simplicité et de la possibilité de les produire en masse. Ces puces sont aujourd'hui très utilisées dans le domaine médical et environnemental, puisqu'elles permettent des analyses dans de très petits volumes, avec un faible encombrement. Les volumes analysés peuvent être inférieurs au  $\mu\text{L}$ . Les applications de ces dispositifs sont variées : dans le domaine médical, des analyses physiologiques in-situ sont possibles. Dans le domaine environnemental, ces systèmes compacts sont aussi d'excellents candidats pour la détection de polluants, de produits chimiques, ou d'explosifs.

D'autres pistes pour la miniaturisation et l'intégration des guides d'onde doivent être considérées. La structuration du  $\text{LiYF}_4$  par différents procédés de gravure est actuellement à l'étude, en collaboration avec différents laboratoires (CRISMAT, FEMTO-ST). Des essais de gravure par voie liquide (*wet etching*) à l'aide d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et par bombardement avec un faisceau d'ions (*ion milling*) ont permis d'obtenir quelques résultats préliminaires, ce qui doit être amélioré si l'on veut graver des profondeurs de quelques dizaines de microns sur plusieurs millimètres de long pour pouvoir former des guides canaux. Cette structuration des guides d'onde, à la condition que les guides canaux présentent des pertes suffisamment basses, permet d'abaisser le seuil laser par un meilleur confinement de la zone de gain.

La miniaturisation des résonateurs permet d'être sélectif en polarisation et en fréquence, et de contrôler la forme du spot d'émission, ce qui aboutit à la réalisation de lasers à faible seuil. Les micro-résonateurs à modes de galerie (WGM : *Whispering Gallery Modes*, aussi appelé *Morphology Dependant Resonances*), utilisant les propriétés de réflexion totale interne, et jouent sur la forme et la taille de ces micro-résonateurs afin d'en contrôler le nombre de modes. Ainsi, des peignes de fréquence ajustables ont ainsi pu être réalisés avec du  $\text{CaF}_2$  [Sav08].

### III.4.4. Pompage par diode des guides d'onde

Le micro-laser intégré, qui peut être à base de guide d'onde de fluorures dopé terres rares, nécessite le dépôt des miroirs de la cavité laser directement sur les faces du guide, par un traitement de surface par exemple, mais la principale difficulté reste l'injection de la pompe dans le guide. Ces conditions doivent être améliorées, surtout dans le cadre d'un pompage diode où la qualité du faisceau laser est généralement moindre. La solution n'est pas d'augmenter l'épaisseur du guide, la densité de puissance laser diminuerait. Un système à double gaine apporte une solution élégante, puisque la pompe se propage dans la première gaine en raison du fort contraste d'indice avec la deuxième (Figure 131). Le laser, guidé principalement par la zone de gain, se retrouve confiné dans le cœur dopé. Cette configuration peut permettre d'injecter des faisceaux de pompage moins focalisés, mais surtout de présenter un grand contraste d'indice entre la première et la deuxième gaine donc tolérant une plus grande ouverture numérique, ce qui permet d'injecter plus de puissance pour un confinement du faisceau laser identique.

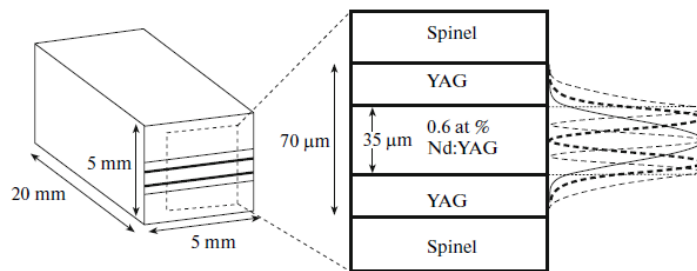


Figure 131: exemple de guide d'onde à double gaine [Ng12]

Ce type de structure est réalisé par collage optique aujourd'hui. Potentiellement, l'épitaxie en phase liquide peut permettre de réaliser les mêmes structures.

### III.4.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser le fonctionnement laser des guides de  $\text{LiYF}_4$  dopé avec différentes terres rares, praséodyme et thulium. Tout d'abord, la spectroscopie de ces couches minces est identique à celle des cristaux massifs, ce qui montre que l'ajout

de codopants comme le gadolinium afin d'augmenter le contraste d'indice de la couche ne perturbe pas la spectroscopie des ions actifs.

Les performances laser des couches de Pr : LiYF<sub>4</sub> ont été caractérisées dans le rouge et l'orange. Les puissances maximales extraites ont été respectivement de 25mW et 12mW. Les couches de LiYF<sub>4</sub> dopées thulium ont permis d'obtenir de bonnes performances laser à 1,9μm, ce qui a permis d'obtenir 560mW avec une efficacité par rapport à la puissance absorbée très proche du maximum théorique, confirmant la bonne qualité des couches et la validité du processus d'épitaxie en phase liquide pour la réalisation de lasers efficaces en guide d'onde.

Ces travaux ouvrent la voie vers d'autres lasers à base de cristaux de fluorures en guide d'onde. L'utilisation des propriétés spectroscopiques de l'ion ytterbium peuvent être envisagées avec d'autres matériaux comme le CaF<sub>2</sub> par exemple.

## IV. Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été la réalisation de guides d'onde de  $\text{LiYF}_4$  dopés terres rares sur des substrats de  $\text{LiYF}_4$  pour des applications laser. La spectroscopie de l'ion praséodyme a été traitée, en développant l'analyse de Judd-Ofelt dans ce cas particulier. Les modifications apportées à la méthode appliquées dans des travaux précédents ont été testées avec nos données expérimentales, puis d'autres données expérimentales issues du spectre d'émission ont été incluses afin de vérifier la cohérence du modèle. Au cours de ces calculs, il apparaît que la théorie de Judd-Ofelt en l'état ne décrit pas de façon satisfaisante la spectroscopie de l'ion praséodyme dans la matrice  $\text{LiYF}_4$ . Néanmoins, avec l'ajout de paramètres supplémentaires, il est possible d'améliorer sensiblement la précision des calculs, et en particulier de retrouver des valeurs de durée de vie et de rapports de branchement compatibles avec les mesures expérimentales.

Le cœur de ce travail de thèse a été le développement de laser en guide d'onde à base de couches minces de  $\text{Pr} : \text{LiYF}_4$  déposées par épitaxie en phase liquide. Il fallait dans un premier temps s'assurer la disponibilité des substrats, et donc la qualité de ces monocristaux de fluorures de grands volumes était un enjeu central. Le procédé de tirage a été fiabilisé, et ultérieurement, une étape supplémentaire d'amélioration sera possible en utilisant les travaux de diffraction de rayons X à haute résolution en cours au CIMAP. Disposer de ce four de tirage a aussi permis de réaliser des cristaux de fluorures dopés terres rares pour des études spectroscopiques plus fondamentales, comme lors de la réalisation de cristaux de  $\text{Sm} : \text{LiYF}_4$  ou de  $\text{Pr} : \text{KYF}_4$ .

A partir de ces substrats, l'épitaxie en phase liquide du  $\text{LiYF}_4$  a pu ensuite être étudiée. Une particularité de ce matériau est qu'il n'y a, à notre connaissance, pas de solvant disponible. Il a donc fallu utiliser les propriétés du diagramme de phase du système  $\text{LiF-YF}_3$ , et déterminer la bonne composition du bain afin de trouver une zone de sursaturation propice à la croissance des couches minces. D'autres compositions qui n'ont pas encore été testées pourraient aussi apporter de bons résultats. A partir d'une composition fixée, la vitesse de croissance a été ajustée de sorte à ce que la qualité de la couche soit maximale sur une épaisseur suffisante. Plusieurs dopages et codopages ont été testés, et des conditions satisfaisantes de contraste d'indice et de pertes de propagation ont été trouvées, comme l'ont montré les différentes caractérisations effectuées sur les couches.

Le fonctionnement laser de ces guides d'onde a été ensuite étudié, et a permis la première démonstration d'un laser en guide d'onde épitaxié émettant dans le visible, aux longueurs d'ondes rouge et orange avec l'ion praséodyme. Les performances obtenues avec l'ion thulium sont tout à fait remarquables en termes d'efficacité et de puissance laser à  $1,9\mu\text{m}$ .

Ces lasers en guide d'onde réalisés par épitaxie en phase liquide ouvrent donc des perspectives, comme la réalisation de lasers impulsionnels compacts, de lasers à upconversion en utilisant les propriétés de confinement dans les guides d'onde, ou d'éléments actifs pour des systèmes d'optique intégrée.

## Liste des publications :

- 1- F. Starecki, B. Xu, G. Brasse, J.L. Doualan, P. Camy, A. Braud, R. Moncorgé ; **“*Luminescence properties and red/orange laser operation of Pr : KYF<sub>4</sub>*”** ; Lasers, sources and Related Photonics Devices Technical Digest, paper IW5D5, AIOM 2012.
- 2- Z. Liu, Z. Cai, S. Huang, C. Zeng, Z. Meng, Y. Bu, Z. Luo, B. Xu, H. Xu, C. Ye, F. Starecki, P. Camy, R. Moncorgé ; **“*Diode-pumped Pr:LiYF<sub>4</sub> continuous wave deep red laser at 698nm*”** ; JOSA B 30(2), pp302-305 (2013).
- 3- F. Charpentier, F. Starecki, J.L. Doualan, P. Jovari, P. Camy, J. Troles, S. Belin, B. Bureau, V. Nazabal ; **“*Mid-IR luminescence of Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S(Se)<sub>65</sub> bulk glasses and fibers*”**; Materials Letters 101, pp21-24 (2013).
- 4- B. Xu, F. Starecki, D. Paboeuf, P. Camy, J.L. Doualan, Z. Cai, A. Braud, R. Moncorgé, P. Goldner, F. Bretenaker; **“*Red and orange laser operation of Pr: KYF<sub>4</sub> pumped by a Nd:YAG/LBO laser at 469,1nm and InGaN laser diode at 444nm*”** ; Optics Express 21(5), pp5567-5574 (2013).
- 5- W. Bolaños, F. Starecki, A. Benayad, G. Brasse, V. Ménard, J.L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé, P. Camy ; **“*Tm : LiYF<sub>4</sub> planar waveguide laser at 1,9µm*”** ; Optics Letters 37(19), pp4032-4034 (2012).
- 6- F. Starecki, W. Bolaños, A. Braud, J.L. Doualan, G. Brasse, A. Benayad, V. Nazabal, B. Xu, R. Moncorgé, P. Camy ; **“*Red and orange Pr: LiYF<sub>4</sub> planar waveguide laser*”** ; Optics Letters 38(4), pp455-457 (2013).
- 7- F. Starecki, W. Bolaños, G. Brasse, A. Benayad, J.L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé, P. Camy ; **“*Fluoride waveguide lasers grown by liquid phase epitaxy*”**; in Solid State Lasers XXII: Technology and Devices, Proceedings of SPIE Vol.8599 (2013).
- 8- F. Starecki, W. Bolaños, G. Brasse, A. Benayad, M. Morales, J.L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé, P. Camy ; **“*Rare earth doped LiYF<sub>4</sub> planar waveguide laser grown by liquid phase epitaxy*”** ; Conférence ICCGE 2013, à paraître dans Optical Materials.

# V. Bibliographie et annexes

## V.1. Bibliographie

- [Abr04] A. Abréal, *J. Pers. Mineralogist* 2-101 (2004).
- [Ada85] J.L Adam, W.A. Sibley, D.R. Gabbe, *Journ. Of Luminescence* 33, pp391-407 (1985).
- [Auz80] F. Auzel ; *Propriétés Optiques des terres rares*, Techniques de l'ingénieur (1980)
- [Bau96] L.E. Bausa, G. Lifante, E. Daran, P.L. Pernas ; *Appl. Phys. Lett.* 68 (23)-3243 (1996)
- [Bec22] J. Becquerel, H. Kamerlingh Onnes ; *Absorption de la lumière et phénomènes magnéto-optiques dans les composés de terres rares aux très basses températures*, Université de Leyde, 1922.
- [Bec92] P. Becker, R. Brinkmann, M. Dinand, W. Solher, H. Suche ; *Appl. Phys. Lett.* 61-1257 (1992)
- [Bhu01] T. Bhutta, A.M. Chardon, D.P. Shepherd, E. Daran, C. Serrano, A. Munoz-Yague ; *IEEE Jour. Quant. Elec.* 37(11)-1469 (2001)
- [Bin98] K. Binnemans and C. Görller-Walrand, *J. Phys. Condens. Matter* 10 - L167 (1998).
- [Blu71] J.M. Blum, K.K. Shih, *Proceedings of IEEE* 59(10)-1498 (1971).
- [Bol10] W. Bolaños, J.J. Carvajal, X. Mateos, G.S. Murugan, A.Z. Subramanian, J.S. Wilkinson, E. Cantelar, D. Jaque, G. Lifante, M. Aguilo, F. Diaz ; *Opt. Exp.* 18-26937 (2010)
- [Bol12] W. Bolaños, F. Starecki, A. Benayad, G. Brasse, V. Ménard, J-L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé, P. Camy ; *Opt. Lett.* 37(19)-4032 (2012)
- [Bow02] B.E. Bowlby, B. DiBartolo, *Journ. Lum.* 100, pp131-139 (2002).
- [Bro97] C.T.A Brown, C.L. Bonner, T.J. Warburton, D.P. Shepherd, A.C. Trooper ; *Appl. Phys. Lett.* 71-1139 (1997)
- [Cal11] T. Calmano, J. Siebenmorgen , F. Reichert, M. Fechner, A-G. Paschke, N.O. Hansen, K. Peterman, G. Huber ; *Opt. Lett.* 36(23)-4620 (2011)
- [Cal11] T. Calmano, J. Siebenmorgen, F. Reichert, M. Fechner, A-G. Paschke, N-O. Hansen, K. Petermann, G. Huber, *Opt. Lett.* 36(23)-4620 (2011).
- [Cal11-2] T. Calmano, J. Siebenmorgen, A-G. Paschke, C. Fiebig, K. Paschke, G. Erbert, K. Peterman, G. Huber ; *Opt. Mat. Exp.* 1(3)-428 (2011)
- [Cam07] P. Camy, J-L. Doualan, R. Moncorgé, J. Bengoechea, U. Weichmann ; *Opt. Lett.* 32(11)-1462 (2007).

- [Cam07] P. Camy, J-L. Doualan, R. Moncorgé, J. Bengoechea, U. Weichmann ; *Opt. Lett.* 32(11)-1462 (2007).
- [Can05] E. Cantelar, J.A. Sanz-Garcia, G. Lifante, F. Cusso, P.L. Pernas ; *Appl. Phys. Lett.* 86-161119 (2005)
- [Can08] E. Cantelar, G. Lifante, F. Cusso, M. Domenech, A. Busacca, A. Cino, S. Riva Sanseverino ; *Opt. Mat.* 30-1039 (2008)
- [Cap] P. Capper, M. Mauk, *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic materials*, Wiley & Sons (2007).
- [Car65] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G Wybourne ; *J. Chem. Phys.* 42(11)-3797 (1965).
- [Car68] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak ; *J. Chem. Phys.* 49(10)-4412 (1968).
- [Cha91] I. Chartier, B. Ferrand, D. Pelenc, S.J. Field, D.C. Hanna, A.C. Large, D.P. Shepherd, A.C. Trooper, *Opt. Lett* 17-810 (1991)
- [Cha91] I. Chartier, B. Ferrand, D. Pelenc, S.J. Field, D.C. Hanna, A.C. Large, D.P. Shepherd, A.C. Trooper, *Opt. Lett* 17-810 (1991)
- [Cha93] B. Chai, A Lefaucheur, A. Pham, G. Lutts, J. Nichols ; *SPIE vol. 1863*, p131 (1993).
- [Col03] A. Collombet, , Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon (2003).
- [Col08] N. Coluccelli, G. Galzerano, L. Bonelli, A. DiLieto, M. Tonelli, P. Laporta ; *Opt. Exp.* 16(5)-2922 (2008).
- [Col08] N. Coluccelli, G. Galzerano, L. Bonelli, A. DiLieto, M. Tonelli, P. Laporta ; *Opt. Exp.* 16(5)-2922 (2008).
- [Cor08] F. Cornacchia, A. Di Lieto, M. Tonelli, A. Richter, E. Heumann, G. Huber, *Opt. Exp.* 16(20)-15932 (2008).
- [Cre11] A. Crespi, R. Ramponi, R. Osellame, L. Sansoni, I. Bongioanni, F. Sciarrino, G. Vallone, P. Mataloni ; *Nature Comm.* 2(566)-1 (2011).
- [Dav96] K.M. Davies, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hiaro ; *Opt. Lett.* 21(21)-1729 (1996)
- [Die68] G.H. Dieke, *Spectra and energy levels of RE ions in crystals*, Interscience Publishers, p193, New York (1968).
- [Don00] J. Dong, P. Deng, Y. Lu, Y. Zhang, Y. Liu, J. Xu, W. Chen, *Opt. Lett.* 25(15)-1101 (2000).
- [Dou] L. Douysset ; *Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, LETI, CEA-Grenoble*, (1998).
- [Dou03] J-L. Doualan, R. Moncorgé ; *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28-5 (2003).
- [Dou98] L. Douysset-Bloch, B. Ferrand, M. Couchaud, L. Fulbert, M.F. Joubert, G. Chadeyron, B. Jacquier, *Jour. Alloys and Compounds* 275/277-67 (1998)
- [Dou98] L. Douysset-Bloch, B. Ferrand, M. Couchaud, L. Fulbert, M.F. Joubert, G. Chadeyron, B. Jacquier, *Jour. Alloys and Compounds* 275/277-67 (1998).



- [Dun90] E.B. Dunina, A.A. Korinenko, L.A. Fomicheva, *Cent. Eur. J. Phys.* 6(3)-407 (2008).
- [Ehr79] D.J. Ehrlich, P.F. Moulton, R.M. Osgood Jr ; *Opt. Lett.* 4(6)-184 (1979).
- [Est78] L. Esterowitz, F.J. Bartoli, R.E. Allen, D.E. Wortman, C.A. Morrison ; R.P. Leavitt, *Phys. Rev. B* 19(12)-6442 (1979).
- [Eya85] M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld, N. Spector, *Chem. Phys. Lett.* 117- p108 (1985)
- [Fer08] A. Ferrier, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse Normandie (2008).
- [Fra04] E. Farval, M.J. Sellars, J.J. Longdell ; *Phys. Rev. Lett.* 92(7)-077601 (2004).
- [Fuj05] M. Fujimura, H. Tsuchimoto, T. Suhara ; *IEEE Photon. Technol. Lett.* 17(1)-130 (2005)
- [Fuj05] M. Fujimura, H. Tsuchimoto, T. Suhara ; *IEEE Photon. Technol. Lett.* 17(1)-130 (2005)
- [Gab68] D. Gabbe, A.L. Harmer ; *Jour. Cryst. Growth* 3-544 (1968)
- [Gau03] R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, J-P. Roger, D. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* 83(7)-1357 (2003).
- [Ges] J-Y. Gesland, Thèse de doctorat, Université du Maine (1984).
- [Gol96] P. Goldner, F. Auzel, *J. Appl. Phys.* 79(10)-7973 (1996).
- [Gor98] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görrler-Walrand, J.L. Adam, *Journal of Non-Crystalline Solids* 238-11, (1998)
- [Gra76] J.G. Grabmaier, R.D. Platner, P. Mockel, W.W. Krühler ; *J. Cryst. Growth* 34-280 (1976)
- [Gra76] J.G. Grabmaier, R.D. Platner, P. Mockel, W.W. Krühler ; *J. Cryst. Growth* 34-280 (1976)
- [Gri04] C. Grivas, T.C. May-Smith, D.P. Shepherd, R.W. Eason ; *Opt. Comm.* 229-351 (2004)
- [Gri08] C. Grivas, R.W. Eason ; *J. Phys. Condens. Matter* 20-264011 (2008).
- [Gri99] U. Griebner, H. Schönngel ; *Opt. Lett.* 24(11)-750 (1999)
- [Gus08] M.A. Gusowski, W. Ryba-Romanowski ; *Opt. Lett.* 33(16)-1786 (2008).
- [Han93] D.C. Hanna, A.C. Large, D.P. Shepherd, A.C. Trooper, I. Chartier, B. Ferrand, D. Pelenc ; *Appl. Phys. Lett.* 63-7 (1993)
- [Has07] K. Hashimoto, F. Kannari, *Opt. Lett.* 32(17)-2493 (2007).
- [Has07] K. Hashimoto, F. Kannari, *Opt. Lett.* 32(17)-2493 (2007).
- [Has07] K. Hashimoto, F. Kannari, *Opt. Lett.* 32(17)-2493 (2007).
- [He92] Q. He, M.P. DeMicheli, D.B. Ostrowsky, E. Lallier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, F. Armani, D. Delacourt, C. Grezes-Besset, E. Pelletier ; *Opt. Comm.* 89-54 (1992)
- [He92] Q. He, M.P. DeMicheli, D.B. Ostrowsky, E. Lallier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, F. Armani, D. Delacourt, C. Grezes-Besset, E. Pelletier ; *Opt. Comm.* 89-54 (1992).
- [Hei94] F. Heine, E. Heumann, T. Danger, T. Schweizer, and G. Huber, *Appl. Phys. Lett.* 65(4)-383 (1994).

- [Hen] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press (2006).
- [Hen] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press (2006).
- [Heu06] E. Heumann, S. Bär, K. Rademaker, G. Huber, S. Butterworth, A. Diening, W. Seelert ; *App. Phys. Lett.* 88-061108 (2006).
- [Hul98] J. Hulliger, P. Rogin, R. Burkhalter ; *Las. Phys.* 8(3)-764 (1998)
- [Jud62] B. Judd; *Physical Review* 127, pp750-761 (1962)
- [Kam] A.A. Kaminskii ; *Crystalline Lasers*, CRC Press (2000)
- [Kam] A.A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, CRC Press INC (1996).
- [Key64] R.J. Keyes, T.M. Quist ; *Appl. Phys. Lett.* 4(3)-50 (1964).
- [Khi08] S. Khiari, M. Velazquez, R. Moncorgé, J.L. Doualan, P. Camy, A. Ferrier, M. Diaf, *J. Alloys and Compounds* 451, pp128-131 (2008).
- [Khi08] S. Khiari, M. Velazquez, R. Moncorgé, J-L. Doualan, P. Camy, A. Ferrier, M. Diaf, *Jour. Alloys and Compounds* 451-128 (2008).
- [Kie10] C. Kieleck, A. Hildenbrand, M. Eichhorn, D. Faye, E. Lallier, B. Gérard, S.D. Jackson, *Proceedings of SPIE*, Vol 7836, art. Id 783607 (2010).
- [Kru77] W.W. Krühler, R.D. Platner, W. Fabian, P. Möckel, J.G. Grabmaier ; *Opt. Commun.* 20-354 (1977)
- [Lal90] E. Lallier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, M. deMicheli, M.J. Li, Q. He, D.B. Ostrowsky, C. Grezes-Besset, E. Pelletier ; *Opt. Lett.* 15(12)-682 (1990)
- [Lal90] E. Lallier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, M. deMicheli, M.J. Li, Q. He, D.B. Ostrowsky, C. Grezes-Besset, E. Pelletier ; *Opt. Lett.* 15(12)-682 (1990)
- [Lar00] M. Laroche, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé, *JOSA B*17(7)-1291 (2000).
- [Lar01] M. Laroche, *Thèse de doctorat*, Université de Caen Basse Normandie (2001).
- [Lau12] F. Laurell, T. Calmano, S. Muller, P. Zeil, C. Canalias, G. Huber, *Opt. Exp.* 20(20)-22308 (2012).
- [Lec02] P. Lecoeur, M.B. Korzenski, A. Ambrosini, B. Mercey, P. Camy, J-L. Doualan ; *Appl. Surf. Sci.* 186-403 (2002)
- [Lis05] R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz ; *Appl. Phys.* B81-43 (2005).
- [Lis05] R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz ; *Appl. Phys.* B81-43 (2005).
- [Liu13] Z. Liu, Z. Cai, S. Huang, C. Zeng, Z. Meng, Y. Bu, Z. Luo, B. Xu, H. Xu, C. Ye, F. Starecki, P. Camy, R. Moncorgé ; *JOSA B*30(2)-302 (2013).

- [Lef92] Y. Le Fur, N.M. Khaidukov, S. Aléonard ; *Acta Cryst. C* 48-978 (1992).
- [Lom78] T.S. Lomheim, L.G. DeShazer, *J. Appl. Phys.* 49(11)-5517 (1978).
- [Lut79] F. Lutz, M. Leiss, J. Muller, *J. Cryst. Growth* 47-130 (1979)
- [Mac01] J.I. Mackenzie, S.C. Mitchell, R.J. Beach, H.E. Meissner, D.P. Shepherd ; *Electron. Lett.* 37-898 (2001)
- [Mac05] J.I. Mackenzie, S. So, D.P. Shepherd, W.A. Clarkson ; *OSA ASSP 2005* p202.
- [Mac07] J.I. Mackenzie ; *IEEE J. Sel. Topics in Quant. Elec.* 13(3)-626 (2007).
- [Mar08] G.D. Marshall, P. Dekker, M. Ams ; J.A. Piper, M.J. Withford ; *Opt. Lett.* 33(9)-956 (2008).
- [Mer96] L.D. Merkle, B. Zandi, R. Moncorgé, Y. Guyot, H.R. Verdun, B. McIntosh, *J. Appl. Phys.* 79 (4)-1849 (1995).
- [Mis92] S.N. Misra, S.O Sommerer, *Can. J. Chem.* 70-46 (1992)
- [Miy78] S. Miyazawa, K. Kubodera ; *J. Appl. Phys.* 49-6197 (1978)
- [Mob97] P.E-A. Möbert, E. Heumann, G. Huber, B.H.T. Chai ; *Opt. Lett.* 22(18)-1412 (1997).
- [Mor79] C.A. Morrison, R.P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 71-2366 (1979).
- [Mou86] P.F. Moulton ; *JOSA B* 3(1)-125 (1986).
- [Mul12] S. Muller, T. Calmano, P. Metz, N-O. Hansen, C. Kränkel, G. Huber ; *Opt. Lett.* 37(24)-5223 (2012).
- [Nak79] J. Nakano, K. Kubodera, S. Miyazawa, S. Kondo, H. Koizumi ; *J. Appl. Phys.* 50-6546 (1979)
- [Ng12] S.P. Ng and J.I. Mackenzie, *Las. Phys.* 22(3)-494 (2012)
- [Ngu89] D.C. Nguyen, G.E. Faulkner, M. Dulick ; *Appl. Opt.* 28(17)-3553 (1989).
- [Ofe62] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, pp511-520 (1962).
- [Okh05] A.G. Okhirimchuk, A.V. Shestakov, I. Khrushchev, J. Mitchell ; *Opt. Lett.* 30(17)-2248 (2005)
- [Oku82] T. Okuda, K. Ando, N. Koshizuka ; *Jap. J. Appl. Phys.* 21-409 (1982)
- [Oli] M. Olivier, Thèse de doctorat, Université de Rennes (2012).
- [Oli11] M. Olivier, P. Pirasteh, J-L. Doualan, P. Camy, H. Lhermite, J-L. Adam, V. Nazabal ; *Opt. Mat.* 33-980 (2011)
- [Oli97] E. Oliva, S. Gennari, I. Vanzi, A. Caruso, M. Ciofini ; *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 123-179 (1997).
- [Osi01 ] E. Osiac, I. Sokolska, S. Kück ; *JAC* 323-283 (2001).
- [Pel95] D. Pelenc, B. Chambaz, I. Chartier, B. Ferrand, C. Wyon, D. P. Shepherd, D. C. Hanna, A. C. Large, A. C. Tropper, *Opt. Commun.* 115, 491 (1995).
- [Pet08] V. Petit, P. Camy, J-L. Doualan, X. Portier, R. Moncorgé ; *Phys. Rev.* B78-055131 (2008).

- [Pet] P-O. Petit, *Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure Chimie Paris*, (2011)
- [Pol82] T.M. Pollack, W. Wing, R.J. Grasso, E.P. Chicklis, H. Jenssen ; *IEEE Journ. Quant. Elec.* 18(2)-159 (1982).
- [Qui94] R.S. Quimby, W.J. Miniscalco, *J. Appl. Phys.* 75(1)-613 (1994).
- [Ram96] A. Rameix, C. Borel, B. Ferrand, C. Wyon, E. Molva, D.P. Shepherd, T.J. Warburton, D.C. Hanna, A.C. Trooper ; *CLEO Europe, paper CFD1* (1996)
- [Ram97] A. Rameix, C. Borel, B. Chambaz, B. Ferrand, D.P. Shepherd, T.J. Warburton, D.C. Hanna, A.C. Trooper ; *Opt. Commun.* 142-239 (1997)
- [Rei10] J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlugt, M. F. Reid, A. Meijerink, *Phys. Rev. B*81(15)-155112 (2010).
- [Ren06] S. Renard, P. Camy, J-L. Doualan, R. Moncorgé, M. Couchaud, B. Ferrand ; *Opt. Mat.* 28-1289 (2006)
- [Ric08] A. Richter, *Thèse de doctorat, Université de Hambourg*, 2008
- [Ric04] A. Richter, E. Heumann, E. Osiac, G. Huber, W. Seelert, A. Dening ; *Opt. Lett.* 29(22)-2638 (2004).
- [Ric07] A. Richter, E. Heumann, G. Huber, V. Ostroumov, W. Seelert ; *Opt. Exp.* 15(8)-5172 (2007).
- [Riv07] S. Rivier, S. Mateos, V. Petrov, U. Greibner, Y.E. Romanyuk, C.N. Borca, F. Gardillou, M. Pollnau, *Opt. Exp.* 15(9)-5885 (2007).
- [Rob78] J.M. Robertson ; *Jour. Cryst. Growth* 45-233 (1978)
- [Rog97] P. Rogin, J. Hulliger, *Jour. Cryst. Growth* 179-551 (1997).
- [Rog97-2] P. Rogin, J. Hulliger, *Opt. Exp.* 22(22)-1701 (1997)
- [Rog98-2] P. Rogin, G. Huber, *Lasers and Electro-Optics Europe, 1998 CLEO/Europe*, p.266 (1998).
- [Rog98] J. Hulliger, P. Rogin, R. Burkhalter, *Las. Phys.* 8(3)-764 (1998).
- [Rog99] P. Rogin, G. Huber, J. Hulliger, *Jour. Cryst. Growth* 198/199-564 (1999).
- [Sav08] Anatoliy A. Savchenkov, Andrey B. Matsko, Vladimir S. Ilchenko, Iouri Solomatine, David Seidel, and Lute Maleki, *Phys. Rev. Lett.* 101, 093902 (2008)
- [Ser03] J. Seres, A. Muller, E. Seres, K. O’Keeffe, M. Lenner, R.F. Herzog, D. Kaplan, C. Spielman, F. Krausz ; *Opt. Lett.* 28(19)-1832 (2003).
- [Ser11] D. Serrano, A. Braud, P. Camy, J-L. Doualan, R. Moncorgé ; *OSA-AIOM2011, document AIThC3* (2011).
- [Ser12] D. Serrano, *Thèse de doctorat, Université de Caen Basse Normandie* (2012).
- [Sha76] R.D. Shannon ; *Acta Cryst.* A32-751 (1976).
- [Sha96] L.B Shaw, R.S. Bowman, B.J Feldman, J. Ganem, *IEEE Journ. Quan. Elec.* 32(12)-2166 (1996).
- [She04] D.Y. Shen, A. Abdolvand, L.J. Cooper, W.A. Clarkson, *Appl. Phys.* B79, pp559-561 (2004).

- [She94] D.P. Shepherd, D.C. Hanna, A.C. Large, A.C Trooper, T.J. Warburton, C. Borel, B. Ferrand, D. Pelenc, A. Rameix, P.H. Thony, F. Auzel, D. Meichenin ; *Jour. Appl. Phys.* 76-7651 (1994)
- [Shi00] I.M. Ranieri, K. Shimamura, K. Nakano, T. Fujita, L.C. Courrol, S.P. Morato, T. Fukuda ; *Jour. Crys. Growth* 217-145 (2000)
- [Shi00-2] I.M. Ranieri, K. Shimamura, K. Nakano, T. Fujita, Z. Liu, N. Sarukura, T. Fukuda ; *Jour. Crys. Growth* 217-151 (2000)
- [Shi01] V. Sudesh, K. Asai, K. Shimamura, T. Fukuda ; *Opt. Lett.* 26(21)-1675 (2001).
- [Shi73] L.K. Shick, C.D. Brandle, S.L. Blank, M.A. Karr ; *Jour. Electronics Mat.* 2-105 (1973)
- [Shi95] M. Shimokozono, Y. Ohishi, Y. Katoh, N. Sugimoto, A. Tate ; *CLEO Pacif. Rim. Paper P61* (1995)
- [Shi96] M. Shimokozono, N. Sugimoto, A. Tate, Y. Katoh, M. Tanno, S. Fukuda, T. Ryuoh ; *Appl. Phys. Lett.* 68-2177 (1996)
- [Sie09] M. Siebold, S. Bock, B. Xu, J-L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé ; *Appl. Phys.* B97-327 (2009).
- [Sil07] O. Silvestre, M.C. Pujol, M. Aguilo, F. Diaz, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner ; *IEEE Jour. Quant. Elec.* 43(3)-257 (2007)
- [Sme12] L. Smentek ; *Half a century of travel of the Judd-Ofelt Theory*. ICfE-8 report, 2012.
- [Sob] B.P. Sobolev ; *The rare earth trifluorides, Barcelona Institut d'Estudis Catalans*, 2000-2001.
- [Sor60] P.P. Sorokin, M.J. Stevenson ; *Phys. Rev. Lett.* 5(12)-557 (1960).
- [Sta12] F. Starecki, B. Xu, G. Brasse, P. Camy, J.L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé, AIOM 2012 paper.
- [Sta13] F. Starecki, W. Bolaños, A. Braud, J-L. Doualan, G. Brasse, A. Benayad, V. Nazabal, B. Xu, R. Moncorgé, P. Camy ; *Opt. Lett.* 38(4)-455 (2013)
- [Sto49] D.C. Stockbarger ; *JOSA* 39(9)-731 (1949).
- [Stu97] D.B. Studebaker, G.T. Stauff, T.H. Baum, T.J. Marks, H. Zhou, G.K. Wong ; *Appl. Phys. Lett.* 70(5)-565 (1997).
- [Sug06] A. Sugiyama, M. Katsurayama, Y. Anzai, T. Tsuboi ; *Joun. Alloys and Compounds* 408-780 (2006).
- [Sug95] N. Sugimoto, Y. Ohishi, Y. Katoh, A. Tate, M. Shimokozono, S. Sudo ; *Appl. Phys. Lett.* 67-582 (1995)
- [Sut96] J.M. Sutherland, P.M.W. French, J.R. Taylor, B.H.T. Chai, *Opt. Lett.* 21(11)-797 (1996).
- [Suy05] J. F. Suyver, A. Aebische, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, and H. U. Güdel, *Opt. Mat.* , vol. 27, pp. 1111–1130 (2007)

- [Sze13] J.W. Szela, Katherine A. Sloyan, Tina L. Parsonage, Jacob I. Mackenzie, and Robert W. Eason  
Opt. Exp. 21(10)-12460
- [Tan11] Y. Tan, J. Guan, F. Chen, J.R. Vazquez de Aldana, G.A. Torchia, A. Benayas, D. Jacque ; *AIOM 2011 paper AIFB4*
- [Thi07] F. Thibault ; *JOSA B* 24(8)-1862 (2007)
- [Tho61] Thoma R.E. Weaver C.F., Freidman H.A., Insley H., Harris L.A., Yakel, H.A. Jr; *Journal of Physical Chemistry* 65, 1096-1099 (1961).
- [Tho70] R.E. Thoma, G.D. Brunton, R.A. Penneman, T.K. Keenan ; *Inorg. Chem.* 9(5)-1096 (1970).
- [Tie72] P.K. Tien, R.J. Martin, S.L. Blank, S.H. Wemple, L.J. Varnerin ; *Appl. Phys. Lett.* 21-207 (1972)
- [Tik99] M. Tikerpae, S.D. Jackson, T.A. King, Opt. Comm. 167(1-6)-283 (1999).
- [Tik99] M. Tikerpae, S.D. Jackson, T.A. King, Opt. Comm. 167(1-6)-283 (1999).
- [Tka91] A.M. Tkachuk, V.V. Shumilin ; *SPIE Proceedings vol1403, p805* (1991).
- [Ton07] G. Galzerano, P. Laporta, L. Bonelli, A. Toncelli, M. Tonelli ; *Opt. Exp.* 15(6)-3257 (2007).
- [Ton08] N. Coluccelli, G. Galzerano, L. Bonelli, A. Toncelli, A. DiLieto, M. Tonelli, P. Laporta ; *Appl. Phys. B* 92-519 (2008).
- [Tow90] P.D. Townsend, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 46, pp. 18-25, 1990
- [Una05] B. Unal, C. Tai, D.P. Shepherd, J.S. Wilkinson, N. Perney, C. Netti, G.J. Parker ; *Appl. Phys. Lett* 86-021110 (2005)
- [Vai98] N.A. Vainos, C. Grivas, C. Fotakis, R.W. Eason, A.A. Anderson, D.S. Gill, D.P. Shepherd, M. Jelinek, J. Lancok, J. Sonsky ; *Appl. Surf. Sci.* 127-514 (1998)
- [Van07] Matteo Vannini, Guido Toci, Daniele Alderighi, Daniela Parisi, Francesco Cornacchia, and Mauro Tonelli, Opt. Exp. 15(13)-7994 (2007)
- [Van37] J.H. VanVleck, *Journal of Physics Chemistry*, 67-80 (1937)
- [Van72] J.P. Van der Ziel, W.A. Bonner, L. Kopf, L.G. Van Uitert, *Phys. Lett.* A42-105 (1972).
- [Van88] H. Vanherzeele, *Opt. Lett.* 13(5)-369 (1998).
- [Vdz73] J.P. Van der Ziel, W.A. Bonner, L. Kopf, L.G. Van Uitert ; *Phys. Lett.* A42-105 (1972)
- [Via04] J. Petit, B. Viana, P. Goldner, D. Vivien, P. Louiseau, B. Ferrand ; *Opt. Lett.* 29(8)-833 (2004).
- [Wal98] B. Walsh, N.P. Barnes, B. DiBartolo, *Jour. Appl. Phys.* 83(3)-2772 (1998).
- [Wal06] B. DiBartolo, O. Fortes, *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*, pp403-433, Spinger (2006).
- [Wal95] B. Walsh, NASA contractor report 4689 (1995)
- [Wal98] B.M. Walsh, N.P. Barnes, B. DiBartolo, *Jour. Appl. Phys.* 83(5)-2772 (1998).

- [Wan98] K.M. Wang, B. Shi, N. Cue, Y. Zhu, R. Xiao, F. Lu, W. Li, Y. Liu ; *Appl. Phys. Lett.* 73(8)-1020 (1998)
- [War70] H. Warren-Moos, *Journ. Of Luminescence 1-2*, pp106-121 (1970).
- [Web66] M.J. Weber, *Phys. Rev.* 157(2)-262 (1966).
- [Web68] M.J. Weber, *J. Chem. Phys.* 48(10)-4774 (1968).
- [Wes00] R. Wessel, R. Ricken, K. Rochhausen, H. Suche, W. Solher ; *IEEE J. Quant. Elec.* 36-394 (2000)
- [Xia00] H. Xia, X. Meng, M. Guo, L. Zhu, *J. Appl. Phys.* 88(9) – 5134 (2000).
- [Xio10] J.Xiong, H. Peng, L. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 185402 (2010)
- [Xu11] B. Xu, P. Camy, J-L. Doualan, Z. Cai, R. Moncorgé ; *Opt. Exp.* 19(2)-1191 (2012).
- [Xu12] B. Xu, P. Camy, J-L. Doualan, A. Braud, Z. Cai, F. Balembois, R. Moncorgé ; *JOSA B*29(3)-346 (2012).
- [Xu13] B. Xu, F. Starecki, D. Paboeuf, P. Camy, J.L. Doualan, Z. Cai, A. Braud, R. Moncorgé, P. Goldner, F. Bretenaker, *Opt. Exp.* 21(5)-5567 (2013).

## V.2. Annexes

### V.2.1. Eléments de matrice de transition de Pr : LaF<sub>3</sub>

DEPART	ARRIVEE	$\lambda$	$U(2)^2$	$U(4)^2$	$U(6)^2$	$(L+2S)^2/\hbar^2$
3P0	1D2	2598,67	0,0134	0	0	0
	1G4	915,14	0	0,0425	0	0
	3F(3+4)	701,59	0	0,1213	0	0
	3F2	635,62	0,2943	0	0	0
	3H6	609,25	0	0	0,0726	0
	3H5	539,39	0	0	0	0
	3H4	480,50	0	0,1713	0	0
1I6	3P0	17143,95	0	0	0,00267	0
	1D2	2256,61	0	0,158	1,719	0
	1G4	868,76	0,2669	1,5488	0,7669	0
	3F(3+4)	674,00	0,0641	0,4761	0,3384	0
	3F2	612,90	0	0,00504	0,03007	0
	3H6	588,34	0,0036	0,0132	0,00456	0,0044
	3H5	522,94	0,00032	0,00069	0,00188	0,032
3H4	467,40	0,0081	0,0447	0,0203	0	
3P1	1I6	18290,00	0	0	0,00036	0
	3P0	17143,95	0	0	0	1,785
	1D2	2256,61	0,0749	0	0	0,053
	1G4	868,76	0	0,0605	0	0
	3F(3+4)	674,00	0,5714	0,4816	0	0
	3F2	612,90	0,2698	0	0	2,445
	3H6	588,34	0	0	0,1246	0
3H5	522,94	0	0,2857	0,0893	0	
3H4	467,40	0	0,1721	0	0	
3P2	1I6	9072,46	0,4232	0,0257	0,1405	2,2997
	3P0	5932,84	0,1929	0	0	0
	1D2	1807,12	0,00107	0,0718	0	0,5608
	1G4	792,84	0,564	0,0341	0,0184	0
	3F(3+4)	627,39	0,7817	0,4252	0,00722	0,00561
	3F2	574,11	0,0323	0,3001	0	0,0003
	3H6	552,51	0	0,501	0,0544	0
3H5	494,44	0	0,1888	0,1316	0	
3H4	444,50	0,00006	0,0362	0,1373	0	
DEPART	ARRIVEE	$\lambda$	$U(2)^2$	$U(4)^2$	$U(6)^2$	$(L+2S)^2$
3H5	3H4	4401,00	0,1096	0,2035	0,6106	10,538
3H6	3H5	4703,80	0,108	0,2328	0,6421	10,801
	3H4	2273,70	0,00015	0,0322	0,1407	0
3F2	3H6	14687,30	0	0,0167	0,304	0
	3H5	3562,82	0	0,2978	0,6597	0
	3H4	1968,90	0,5079	0,4048	0,1196	0
3F3	3F2	3562,80	0,0212	0,0508	0	6,521
	3H6	4629,37	0	0,3182	0,846	0
	3H5	2333,16	0,6285	0,3468	0	0
	3H4	1524,80	0,0658	0,3487	0,7002	0,005368
3F4	3F3	6777,00	0,0262	0,0735	0,0103	4,927
	3F2	6760,14	0,0015	0,00271	0,0918	0
	3H6	4629,37	0,633	0,6805	0,5165	0



	3H5	2333,16	0,0368	0,3371	0,5278	0,115
	3H4	1524,80	0,0162	0,0528	0,4901	0,126
1G4	3F(3+4)	3006,51	0,0709	0,1235	0,3296	4,1234
	3F2	2081,00	0,00015	0,0138	0,0032	0
	3H6	1822,74	0,1927	0,1905	0,1865	0
	3H5	1313,69	0,0307	0,0715	0,3344	0,147
	3H4	1011,70	0,0019	0,0044	0,0119	0,068
1D2	1G4	1412,59	0,3865	0,0493	0,0844	0
	3F(3+4)	961,05	0,5444	0,0172	0,0147	1,141
	3F2	841,43	0,0131	0,0814	0	0,074
	3H6	795,84	0	0,0649	0,00584	0
	3H5	680,67	0	0,0019	0,00035	0
	3H4	589,50	0,002	0,0165	0,0493	0

## V.2.2. Sections efficaces d'absorption intégrées et incertitudes (extension de la méthode normalisée)

Tableau 39: sections efficaces et incertitudes intégrées (unité :  $10^{-20}\text{cm}^2.\text{nm}$ )

arrivée	$\sigma_a$	$\epsilon_i$
$^3\text{H}_6$	40,33	1,4064
$^3\text{F}_2$	82,33	2,1792
$^3\text{F}_{34}$	172,27	1,9776
$^1\text{G}_4$	1,7	0,56
$^1\text{D}_2$	8,43	0,025
$^3\text{P}_0$	5,33	0,1536
$^3\text{P}_1$ $^1\text{I}_6$	11,40	0,096
$^3\text{P}_2$	19,47	0,072

### V.2.3. Transitions possibles en absorption dans Pr : LiYF<sub>4</sub>

	cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	(nm)	
3P0	20866	3H4	0	Absorption	depuis 3H4
1I6	21011		79	fondamental	+79 cm <sup>-1</sup>
	21082		220	45454,55	70921,99
	21241		496	20161,29	23980,82
	21470	3H5	2253	4438,53	4599,82
	21477		2272	4401,41	4559,96
	21772		2280	4385,96	4543,39
3P1	21416		2297	4353,50	4508,57
	21494		2341	4271,68	4420,87
			2549	3923,11	4048,58
		3H6	4314	2318,03	2361,28
			4394	2275,83	2317,50
			4454	2245,17	2285,71
			4486	2229,16	2269,12
			4557	2194,43	2233,14
			4907	2037,91	2071,25
			4945	2022,24	2055,08
		3F2	5201	1922,71	1952,36
			5221	1915,34	1944,77
			5342	1871,96	1900,06
		3F34	6481	1542,97	1562,01
			6521	1533,51	1552,31
			6585	1518,60	1537,04
			6671	1499,03	1516,99
			6686	1495,66	1513,55
			6920	1445,09	1461,77
			6942	1440,51	1457,09
			6983	1432,05	1448,44
			7105	1407,46	1423,28
			7116	1405,28	1421,06
			7142	1400,17	1415,83
			7220	1385,04	1400,36

La colonne de droite tient compte des contributions au spectre d'absorption des deux premiers sous niveau Stark du multiplet <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Ces données sont issues de l'article d'Esterowitz [Est78].

## V.2.4. Spectroscopie du Sm : LiYF<sub>4</sub>

Au cours de cette thèse, des cristaux de Sm<sup>3+</sup> : LiYF<sub>4</sub> ont été réalisés afin d'explorer le potentiel laser de ce matériau autour de 605nm. Des cristaux faiblement dopés (0.7%Sm nominal) ont d'abord été fabriqués pour la caractérisation spectroscopique, puis un cristal dopé à 1.6% nominal a été fabriqué dans le but d'obtenir de l'émission laser. La Figure 132 présente le spectre d'absorption calibré en section efficace du Sm<sup>3+</sup> : LiYF<sub>4</sub>. Au préalable, des broyats de ces cristaux ont été analysés par le Service Central d'Analyse, ce qui a permis d'établir le coefficient de ségrégation de l'ion Sm<sup>3+</sup> dans la matrice de LiYF<sub>4</sub>. Ce coefficient vaut 0,664 (Tableau 40).

Tableau 40: taux de dopage des cristaux de Sm : LiYF<sub>4</sub> réalisés

dopage bain	dopage cristal	Nv (at/cm <sup>3</sup> )
0,70%	0,47%	6,56E+19
1,60%	1,06%	1,48E+20

Ce cristal présente des sections efficaces relativement faibles, comparé au Pr : LiYF<sub>4</sub> mais présente un pic de fluorescence à 604nm, ce qui est la longueur d'onde recherchée pour certaines expériences de traitement quantique de l'information (voir l'introduction du chapitre 1).

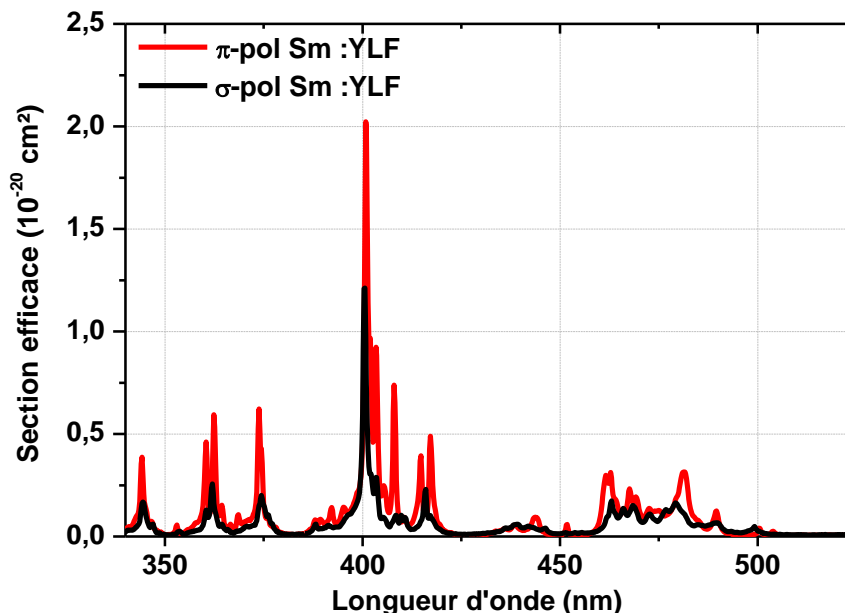
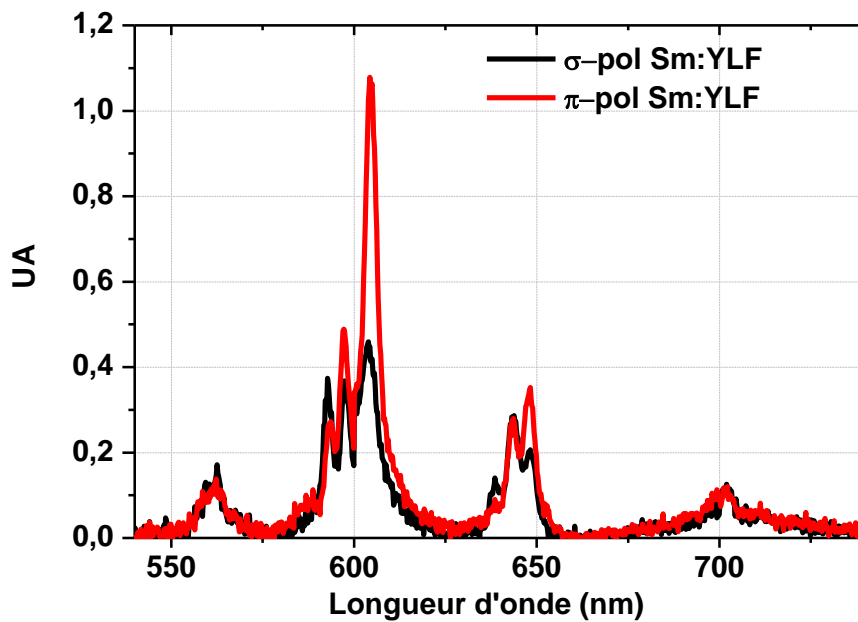


Figure 132: Section efficace d'absorption d'un cristal de Sm<sup>3+</sup>:LiYF<sub>4</sub>



Un cristal laser a donc été placé dans une cavité plan-concave, identique à celles utilisées pour l'émission des cristaux massifs dopés praséodyme. Plusieurs sources de pompage ont été essayées, que ce soit une diode à 403nm, l'OPSL à 479,2nm ou le laser à argon à 469nm. De l'émission spontanée amplifiée a été observée, mais l'effet laser n'a pas été obtenu.

### V.2.5. Modélisation de l'absorption

Lorsque la puissance de pompe augmente, un nombre croissant d'électrons passent dans l'état excité, ce qui dépeuple le niveau fondamental. Les conditions de Beer-Lambert ne sont plus respectées, et la décroissance de l'intensité lumineuse dans le cristal ne peut plus être décrite par une exponentielle simple.

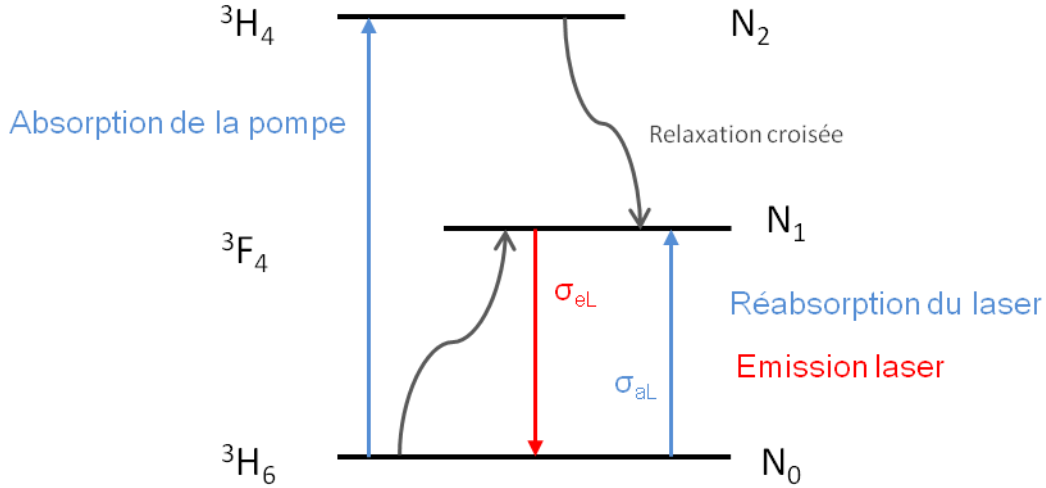


Figure 133: Schéma simplifié du processus laser à 1,9µm dans Tm : LiYF<sub>4</sub>

Les populations des niveaux  ${}^3H_4$ ,  ${}^3F_4$  et  ${}^3H_6$  sont respectivement notées  $N_2$ ,  $N_1$ , et  $N_0$ , avec  $N_T = N_2 + N_1 + N_0$ , et correspondent au nombre d'ions par unité de volume dans l'état 0, 1 ou 2. Les variations de population des deux niveaux excités sont les suivantes :

$$(1) \quad \frac{dN_2}{dt} = \sigma_a \cdot N_0 \cdot N_p - W_C \cdot N_2 \cdot N_0$$

$$(2) \quad \frac{dN_1}{dt} = 2 \cdot W_C \cdot N_2 \cdot N_0 - \frac{N_1}{\tau_1} - \sigma_{eL} \cdot N_1 \cdot N_L + \sigma_{aL} \cdot N_0 \cdot N_L$$

$N_P$  et  $N_L$  sont les flux de photons aux longueurs d'onde de pompe et laser, fonction de la taille du spot, de la puissance incidente et de l'énergie d'un photon. En régime stationnaire, on a alors :

$$W_C \cdot N_2 \cdot N_0 = \sigma_a \cdot N_0 \cdot N_p$$

Ce qui en injectant dans (2) permet d'écrire que (en utilisant le fait que la population du niveau  $N_2$  est nulle, en raison de l'efficacité du processus de relaxation croisée qui peuple le niveau  $N_1$  :  $N_T = N_1 + N_0$ ) :

$$0 = 2 \cdot \sigma_a \cdot N_T \cdot N_p - N_1 \left[ 2 \cdot \sigma_a \cdot N_p + \frac{1}{\tau_1} - \sigma_{eL} \cdot N_L + \sigma_{aL} \cdot N_L \right]$$

Puis :

$$N_1 = \frac{2 \cdot \sigma_a \cdot N_T \cdot N_p}{2 \cdot \sigma_a \cdot N_p + \frac{1}{\tau_1} - \sigma_{eL} \cdot N_L + \sigma_{aL} \cdot N_L}$$

Ce qui permet de calculer  $N_0$  :

$$N_0 = \frac{2 \cdot \sigma_a \cdot N_T \cdot N_p}{2 \cdot \sigma_a \cdot N_p + \frac{1}{\tau_1} - \sigma_{eL} \cdot N_L + \sigma_{aL} \cdot N_L}$$

Les conditions initiales sont :  $N_0(l=0) = N_T$ , et  $N_1(l=0) = 0$ . Tranche après tranche, l'évolution des intensités de pompe et de la sonde évoluent respectivement suivant les équations suivantes :

$$I_{p(n+1)} = I_{p(n)} \cdot e^{\Delta z \cdot (-\sigma_a \cdot N_0 - \alpha_p)}$$

$$I_{l(n+1)} = I_{l(n)} \cdot e^{\Delta z \cdot (\sigma_e \cdot N_1 - \sigma_{aL} \cdot N_0 - \alpha_p)}$$

$\alpha_p$  représente les pertes de propagation. Le terme dans l'exponentielle tend vers 0, puisque  $\Delta z \rightarrow 0$ . Le développement limité de l'exponentielle au premier ordre est possible :

$$I_{p(n+1)} = I_{p(n)} \cdot (1 - \sigma_a \cdot N_0 \cdot \Delta z - \alpha_p \cdot \Delta z)$$

$$I_{l(n+1)} = I_{l(n)} \cdot [1 + \Delta z \cdot (\sigma_e \cdot N_1 - \sigma_{aL} \cdot N_0 - \alpha_p)]$$

L'intensité du faisceau laser est renforcée par l'émission stimulée, mais diminuée par la réabsorption de la radiation laser (système à 3 niveaux), et par les pertes de propagation ( $\alpha_p$ ). Cette modélisation vise à décrire, tranche après tranche dans le cristal, les intensités de pompe et l'amplification d'une sonde de petit signal, afin de pouvoir déterminer le gain **en un seul passage** en fonction de la longueur du cristal.

En comparant l'absorption dans les conditions de Beer-Lambert à la puissance de pompe absorbée dans les conditions de la modélisation, on constate une grande différence entre les deux résultats. Pour un signal totalement absorbé dans les conditions de Beer-Lambert, seulement 39% de la pompe est absorbée dans pour des intensités de pompe moyennement élevées.

Expérimentalement, la puissance absorbée est estimée en mesurant la puissance de pompe transmise au seuil laser mesuré, elle a été mesurée à 31% au seuil. L'absorption est manifestement saturée, et la mesure au seuil permet d'estimer la puissance absorbée avec effet laser.

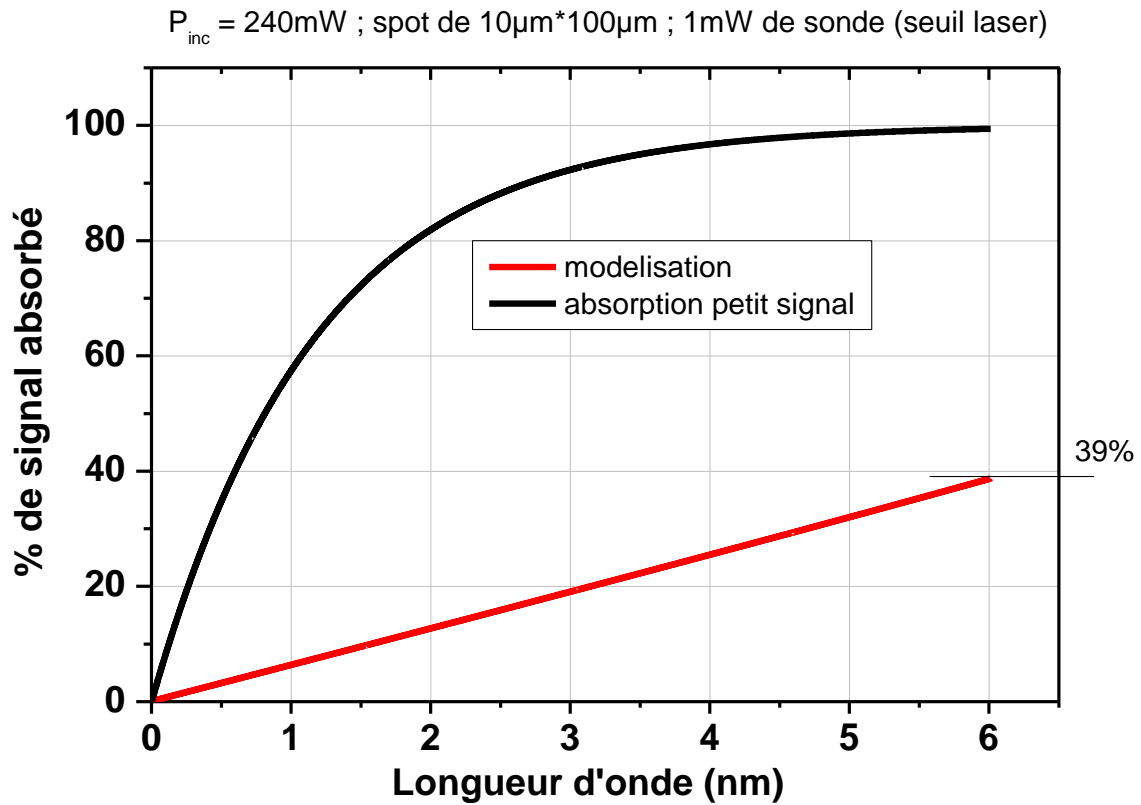


Figure 134: puissance de pompe absorbée issue de la modélisation comparée à la loi de Beer-Lambert

Cette modélisation a été réalisée pour des faisceaux de type *top-hat*, avec des spots de forme elliptiques. Le profil gaussien du faisceau de pompe et du faisceau laser n'est pas pris en compte, de même que la divergence latérale dans le guide. La situation a été ramenée à un guide canal. Toutes ces sources d'erreurs contribuent à l'écart entre la modélisation et l'expérience, et pour passer de la puissance injectée à la puissance absorbée, la valeur expérimentale sera considérée.





### ***Epitaxie de LiYF<sub>4</sub> dopé Pr<sup>3+</sup> pour applications laser***

Dans un contexte de miniaturisation de sources laser à base de matériaux diélectriques pour des systèmes photoniques intégrés, ce travail de thèse porte sur le développement de sources lasers compactes dans le domaine visible basées sur des guides d'onde de fluorures dopés avec un ion de terre rare, le praséodyme. L'étude de la luminescence de cet ion a permis de confronter la théorie de Judd-Ofelt aux résultats expérimentaux, en proposant des extensions pour mieux décrire le cas particulier de l'ion praséodyme vis-à-vis de cette théorie.

La partie centrale de ce travail traite de cristallogénèse des fluorures, d'abord sous forme de cristaux massifs par la méthode de Czochralski, puis sous forme de couches minces déposées par la technique d'épitaxie en phase liquide. Cette technique de croissance a été développée et optimisée au cours de ce travail de thèse, et a conduit à l'épitaxie de couches de fluorures dopés terres rares de qualité optique remarquable. Des couches actives de LiYF<sub>4</sub> dopé par les ions de terres rares Pr<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup> ont permis de réaliser des émetteurs lasers compacts émettant dans le visible, ce qui constitue un première. Par ailleurs, des lasers en guide d'onde ont aussi été démontrés dans le proche infrarouge avec une excellente efficacité.

Ces résultats ouvrent la voie vers l'intégration de lasers en guide d'onde à des systèmes plus complexes pompés, par exemple, par des diodes à base de InGaN et permettant de réaliser des sources Rouge-Vert-Bleu (RVB) compactes et efficaces. Des lasers impulsionnels très compacts, à hauts taux de répétition dans le proche infrarouge sont aussi directement envisageables en utilisant des dopages Yb<sup>3+</sup> ou Tm<sup>3+</sup>.

### ***Epitaxy of LiYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> for laser applications***

To achieve miniaturized laser sources based on dielectric materials for integrated photonic devices, this thesis deals with the development of visible compact laser sources based on rare earth doped fluoride waveguides. Several spectroscopic characterizations are detailed, and modified Judd-Ofelt theories were applied to the praseodymium ion, leading to a better description of the visible emission properties.

The main part of this work is about the growth of fluoride crystals, using the Czochralski technique to grow bulk crystals, and the liquid phase epitaxy (LPE) to grow layers. This liquid phase epitaxy technique has been optimized to grow high quality fluoride layers, leading to the first visible compact lasers from layers activated with Pr<sup>3+</sup>, and efficient infrared lasing was obtained using Tm<sup>3+</sup>. These results are very promising for the integration of more complex laser systems.