



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de monocristaux de borate pour la conversion de fréquence laser dans le domaine UV

Jinlei Ren

► **To cite this version:**

Jinlei Ren. Elaboration et caractérisation de monocristaux de borate pour la conversion de fréquence laser dans le domaine UV. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066060 . tel-01672057

HAL Id: tel-01672057

<https://theses.hal.science/tel-01672057>

Submitted on 23 Dec 2017

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 Pierre et Marie Curie

École doctorale Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Sciences des Matériaux

Élaboration et caractérisation de monocristaux de borate pour la conversion de fréquence laser dans le domaine UV

Par M. REN Jinlei

Thèse de doctorat

Dirigée par le professeur Gérard AKA

Présentée et soutenue publiquement le ...

Devant le jury composé de :

M. Jean-Louis DOUALAN	<i>Chargé de recherche, CIMAP</i>	Rapporteur
M. Matias VELAZQUEZ	<i>Chargé de recherche, ICMCB</i>	Rapporteur
M. Azzedine BOUDRIOUA	<i>Professeur, LPL-Institut Galilée</i>	Examineur
M. Alain MAILLARD	<i>Professeur, LMOPS</i>	Examineur
M. Gilles WALLEZ	<i>Professeur IRCP-UPMC</i>	Examineur
M. Gérard AKA	<i>Professeur IRCP-Chimie ParisTech</i>	Directeur de thèse
M. Pascal LOISEAU	<i>Maître de conférence IRCP-Chimie ParisTech</i>	Invité

Thèse préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris (Chimie ParisTech) au sein du groupe MPOE de l'Institut de Recherche de Chimie Paris

**Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale de la
Recherche (Projet UV Challenge N° ANR-12-BS04-0014)**

Agence Nationale de la Recherche
ANR

Table des matières

I. Chapitre I : Rappels et généralités	17
I.1. Les applications des sources UV.....	17
I.2. Rappel théorique sur l'optique linéaire et non linéaire (ONL).....	20
I.2.1. Introduction à l'optique non linéaire	20
I.2.1.1Polarisation induite	20
I.2.1.2 Génération de somme de fréquence et de différence de fréquence	22
I.2.2. Equations de propagation dans un milieu anisotrope	23
I.2.3. Surface des indices- équations de Fresnel	24
I.2.4. Angle d'accord de phase – type d'accord de phase.....	27
I.2.4.1 Condition d'accord de phase :.....	27
I.2.4.2. Type d'accord de phase :.....	31
I.3. Paramètres non linéaires	35
I.3.1. Susceptibilité non linéaire	35
I.3.2. Rendement de conversion	36
I.3.3. Coefficient non linéaire effectif.....	37
I.3.4. Tolérance angulaire, thermique et spectrale.....	40
I.3.5. Critère de recherche des matériaux non linéaire pour la génération de seconde harmonique.....	41
1.4. Efficacité non linéaire des borates	41
I.4.1. Théorie du groupe anionique.....	42
I.4.2. Les groupements borates et leur diversité chimique.....	42
I.4.3. Les groupements borates.....	42
I.4.3.1 Susceptibilité non linéaire	43
I.4.3.2. Seuil de transmission.....	44
1.5. Les techniques de croissance cristalline.....	45
1.5.1 Croissance par la méthode Czochralski (CZ).....	45
1.5.2.1. Description du four de croissance Czochralski.....	46
1.5.2.2. Paramètres de croissance	47
1.5.2.3. Avantages et inconvénients	50
1.5.2 Croissance par la technique TSSG (Top Seeded Solution Growth).....	50
1.5.2.1. Description du four de croissance TSSG.....	52
1.5.2.2. Avantages et inconvénients	53
1.5.2.3. Méthode de cristallisation spontanée par refroidissement lent	53

II. Chapitre II : Croissance et caractérisation de CBF pour la génération de 3^{ème} harmonique

II.1	Etat de l'art des cristaux utilisés pour la génération de 3 ^{ème} harmonique	63
II.1.1	LiB ₃ O ₅ (LBO)	63
II.1.2	CsB ₃ O ₅ (CBO)	64
II.1.3	BiB ₃ O ₆ (BIBO)	67
II.1.4	La ₂ CaB ₁₀ O ₁₉ (LCB)	68
II.1.5	BaAlBO ₃ F ₂ (BABF)	69
II.1.6	Ca ₅ (BO ₃) ₃ F (CBF)	70
II.2	Croissance cristalline du CBF	77
II.2.1	Réaction à l'état solide	77
II.2.2	Croissance de monocristaux de CBF par la méthode Czochralski	86
II.3	Caractérisation des propriétés optiques	92
II.3.1	Mesure de l'acceptance thermique du CBF	92
II.3.2	Génération de 3 ^{ème} harmonique (GTH)	97
II.4	Etude de la substitution du Ca ₅ (BO ₃) ₃ F par des alcalino-terreux	101
II.4.1	Etude de la solution solide de Sr _{5x} Ca _(5-5x) (BO ₃) ₃ F (SCBF)	102
II.5	Conclusion	112
II.6	Bibliographie	113

III. Chapitre III : Croissance et caractérisation de monocristal de YAl₃(BO₃)₄ pour la génération de 4^{ème} harmonique ($\lambda=266$ nm)

III.1	Introduction	121
III.2	État de l'art des matériaux pouvant générer le 4 ^{ème} harmonique à 266 nm	121
III.2.1	β - BaB ₂ O ₄ (BBO)	122
III.2.2	KBe ₂ BO ₃ F ₂ (KBBF)	123
III.2.3	K ₂ AlB ₂ O ₇ (KABO)	126
III.2.4	CsLiB ₆ O ₁₀ (CLBO)	128
III.2.5	YAl ₃ (BO ₃) ₄ (YAB)	129
III.3	Croissance cristalline	139
III.3.1	Réaction à l'état solide	139
III.3.1.1	Synthèse du YAl ₃ (BO ₃) ₄	139
III.3.1.2	Synthèse du LaB ₃ O ₆	140
III.3.2	Mesure des gradients thermiques des fours	121
III.3.3	Protocole d'élaboration de monocristaux de YAB	142

III.3.4	Croissance de YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 + \text{KF}$	143
III.3.5	Croissance de YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 + \text{LiF} + \text{KF}$	145
III.3.6	Croissance de YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 + \text{LiF}$	149
III.3.6.1	$1\text{YAB} + 1,4\text{LaB}_3\text{O}_6 + 0,6\text{LiF}$	149
III.3.6.2	$1\text{YAB} + 1,2\text{LaB}_3\text{O}_6 + 0,8\text{LiF}$	151
III.3.6.3	$0,85\text{YAB} + 1,2\text{LaB}_3\text{O}_6 + 0,8\text{LiF}$	153
III.3.6.4	$0,8\text{YAB} + 1,2\text{LaB}_3\text{O}_6 + 0,8\text{LiF}$	154
III.3.7	$1\text{YAB} + (2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6 + x(3/2\text{B}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Y}_2\text{O}_3)$	155
III.4	Mesures des propriétés linéaires du YAB	160
III.4.1	Mesure des indices de réfractons.....	160
III.4.2	Equation de Sellmeier et calcul des angles d'accord de phase.	161
III.5	Etude des défauts cristallins	163
III.5.1	Les impuretés dans les cristaux	163
III.5.1.1	Spectre de transmittance à température ambiante et à basse température	163
III.5.1.2	Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)	167
III.5.1.3	Traitement de l'alumine par réduction carbothermique	170
III.5.1.4	Effet des recruits	179
III.5.2	Les défauts structuraux	181
III.5.2.1	Substitution au lanthane de cristaux de YAB (%mol)	181
III.5.2.2	Observations ombroscopiques	182
III.5.2.3	Observations au microscope optique	183
III.6	Génération du quatrième harmonique à 266 nm.....	188
III.6.1	Caractéristiques des faisceaux laser 1064 nm et 532 nm	188
III.6.2	Rendement de conversion.....	192
Conclusinon		200
Bibliographie		201
Conclusion générale et perspectives.....		205

Introduction générale

Depuis la mise au point du premier laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) par Maiman en 1960 [1], ses applications se sont considérablement développées et popularisées. Ils sont utilisés dans des domaines très variés, tels que : la télécommunication (communications optiques en espace libre [2], fibre optique...), l'énergie (fusion thermonucléaire, laser MégaJoule [3]), le stockage de données (DVD, Blu-ray), la métrologie (mesure de distance, détection de polluant et étude de l'atmosphère avec le LIDAR [4]...), l'usinage et la découpe de matériaux [5], la médecine (dermatologie [6]), l'affichage [7], impression laser etc. Les applications recherchées dépendent fortement de la longueur d'onde du laser. Plus particulièrement dans le domaine ultraviolet ou UV (longueur d'onde inférieure à 400 nm), les lasers sont très prisés pour les applications de découpe et d'usinage dans l'industrie microélectronique (semi-conducteur, LED [8], photovoltaïque...), le marquage du plastique [9], la photo-lithographie [10], la détection de substances explosives en spectroscopie [11] (TNT, TATP, PETN...), ou la chirurgie ophtalmologique [12].

Actuellement, les lasers excimer sont les plus répandus pour les applications dans le domaine UV. Ce sont des lasers à gaz utilisant F_2 (157 nm), ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) ou XeF (351 nm) comme milieu amplificateur [13]. Cependant, ce type de laser est encombrant et nécessite des entretiens réguliers, notamment un changement périodique du tube à décharge contenant les gaz excimer. Ces composés sont par ailleurs corrosifs et très toxiques, donc dangereux en cas de fuite. Ainsi d'importants efforts sont menés pour développer des lasers solides qui ont théoriquement une durée de vie plus longue, engendrant un coût d'utilisation plus faible, pour des dispositifs miniaturisés (microlaser développé par l'*Institute for Molecular Science*, Japon). De plus, les faisceaux générés sont de meilleures qualités avec une largeur spectrale plus fine, et ils sont capables d'opérer à des taux de répétition plus élevés en régime impulsionnel.

Actuellement, la méthode la plus répandue pour concevoir ce genre de dispositif solide consiste à convertir la longueur d'onde d'un laser solide infrarouge grâce à des cristaux non linéaires qui ont la propriété particulière de sommer la fréquence des faisceaux laser les traversant lorsqu'ils sont orientés dans une direction particulière appelée « direction d'accord de phase ». Le faisceau infrarouge est en général généré par un laser utilisant un cristal comme le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dopé néodyme qui émet une onde fondamentale à 1064 nm. La fréquence de ce dernier pourra donc être doublée (532 nm), triplée (355 nm), voire quadruplée (266 nm) afin de générer respectivement le 2nd, du 3^{ème} ou 4^{ème} harmonique. Le choix du laser YAG :Nd³⁺ est motivé par le fait que c'est une technologie mature capable de générer des faisceaux lasers de forte puissance à des taux de répétitions élevés, avec une excellente qualité de faisceau, pour un coût relativement faible.

Concernant les cristaux non linéaires pour réaliser les conversions de fréquence, la famille des borates est particulièrement intéressante car ces cristaux ont en général une transparence très étendue dans le visible et l'UV (voire l'UV profond, 280 nm à 100 nm), possèdent des efficacités non linéaires élevées, une forte résistance aux flux laser, et leur diversité chimique permet de développer une large gamme de matériaux pour la conversion de fréquence laser. Actuellement, pour la génération du second harmonique (GSH) à 532 nm, le LiB_3O_5 (LBO) est le matériau commercial de référence : sa cristallogénèse est très bien maîtrisée, et il est notamment commercialisé par la société Cristal Laser en France. Pour le 3^{ème} et 4^{ème} harmonique, de nombreux matériaux ont été proposés depuis 40 ans, mais les seuls à être disponibles commercialement sont le LBO, le β -BaB₂O₄ (BBO), et le CsLiB₆O₁₀ (CLBO). Cependant ces matériaux ne sont pas exempts de défauts : les propriétés non linéaires du BBO limitent la longueur utile du cristal, le CLBO est très hygroscopique, et le LBO est limité

à la génération de 3^{ème} harmonique. Ainsi le champ d'investigation des matériaux non linéaire pour la conversion de fréquence dans le domaine UV reste largement ouvert.

A l'institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), des recherches ont été menées depuis une dizaine d'années au sein de l'équipe Matériaux pour la Photonique et l'Opto-Electronique (MPOE) afin de développer de nouveaux matériaux non linéaires pour la conversion de fréquence dans le domaine UV. Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR (UV Challenge) entre l'IRCP et deux instituts de recherches publiques : le Laboratoire de Matériaux Optique Photonique et Système (LMOPS) de l'Université de Lorraine et Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCF) à Palaiseau. Trois partenaires industriels sont également associés au projet : FEE à Idar Oberstein (Allemagne), CRISTAL LASER à Messein, EOLITE Systems à Bordeaux. Dans le cadre de cette thèse, nous avons été amenés à poursuivre l'étude, initiées par X. Ke et S. Ilas à l'IRCP, de deux matériaux prometteurs : le fluoroborate de calcium $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) et l'aluminoborate d'yttrium $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB).

Le premier volet de ce manuscrit s'attachera à présenter tout d'abord quelques exemples d'applications des lasers UV dans l'industrie et dans le domaine médical. Puis nous aborderons le principe et l'origine du phénomène de la génération de somme de fréquence et les propriétés optiques qui le conditionnent. Ensuite nous tacherons de présenter les deux méthodes de cristallogenèse employées pour la croissance de monocristaux de CBF et de YAB.

La deuxième partie sera consacrée à la cristallogenèse du CBF pour la génération de troisième harmonique à 355 nm. Nous présenterons dans un premier temps une étude des paramètres influençant la réaction à l'état solide du CBF, pour ensuite s'intéresser à sa croissance par la méthode Czochralski. Nous tenterons ensuite de mesurer l'acceptance thermique du CBF et de mener des tests de génération de troisième harmonique. Nous conclurons cette partie par l'étude de la solution solide $\text{Sr}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (SCBF) dans l'espoir que la substitution du calcium par le strontium entraînerait une amélioration des propriétés optiques par rapport au CBF.

La troisième et dernière partie de ce manuscrit sera consacrée à l'élaboration et la caractérisation de monocristaux de YAB pour la génération de quatrième harmonique à 266 nm. Nous présenterons notamment les différents flux (solvant) à base de LaB_3O_6 utilisés pour l'élaboration de monocristaux de YAB par la méthode de *Top Seeded Solution Growth* (TSSG). Nous nous focaliserons ensuite sur les propriétés optiques linéaires du YAB avec la mesure de ses indices de réfraction. Puis nous nous intéresserons aux défauts chimiques et structuraux des cristaux élaborés, et aux traitements envisagés pour les améliorer. Enfin le dernier point de ce chapitre portera sur les tests de générations de quatrième harmonique des cristaux de YAB.

Bibliographie :

- [1] T. H. Maima, "Stimulated optical radiation in ruby", *Nature*, **187**, pp. 493-494, 1960
- [2] H. Willebrand, and B. S. Ghuman, "Free-Space Optics: Enabling Optical Connectivity in Today's Networks", Sams, 2007
- [3] <http://www-lmj.cea.fr>
- [4] J. Cornillault, "Lidar de detection de pollution", *Techniques de l'ingénieur* », Réf : E3415 V1, 1997.
- [5] <http://www.laserage.com/laser-cutting>
- [6] K. M. Kent, and E. M. Graber. "Laser tattoo removal: a review." *Dermatologic Surgery* **38** (1) pp. 1-13, 2012
- [7] D. Hargis, and A. Earman, « Diode pumped microlasers promise portable projectors", *Laser Focus World*, **34** (7), pp. 243-251, 1998
- [8] R. S. Patel, A. Tamhankar, T. Edwards, "Diode-Pumped Solid-State UV Lasers Improve LED Sapphire Wafers Scribing", *Photonics Spectra*, **44** (10), pp. 46-48, 2010
- [9] R. F. Cozzens, R. B. Fox, "Infrared laser ablation of polymers", *Polym. Eng. Sci.*, **18** (11), pp. 900-904, 1978.
- [10] K. Jain, C. G. Willson, B. J. Lin, "Ultrafast deep UV lithography with excimer lasers", *IEEE Electron Device Lett*, **3** (3), pp. 53-55, 2005.
- [11] J. K. Cooper, C. D. Grant and J. Zhang, "Experimental and TD-DFT Study of Optical Absorption of Six Explosive Molecules: RDX, HMX, PETN, TNT, TATP, and HMTD", *J. Phys. Chem. A*, **117** (29), pp. 6043-6051, 2013
- [12] I.G. Pallikaris, D.S. Siganos, « Excimer-laser in-situ keratomileusis and photorefractive keratectomy for correction of high myopia", *J. Refract. Corneal. Surg.*, **10** (5), pp. 498-510, 1994
- [13] J. J. Ewing, "Excimer laser technology development", *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, **6** (5), pp. 1061-1071, 2000.

Chapitre I:

Sommaire du chapitre I

I. Chapitre I : Rappels et généralités	17
1.1. Les applications des sources UV.....	17
1.2. Rappel théorique sur l'optique linéaire et non linéaire (ONL).....	20
1.2.1. Introduction à l'optique non linéaire	20
1.2.1.1 Polarisation induite	20
1.2.1.2 Génération de somme de fréquence et de différence de fréquence	22
1.2.2. Equations de propagation dans un milieu anisotrope	23
1.2.3. Surface des indices- équations de Fresnel	24
1.2.4. Angle d'accord de phase – type d'accord de phase	27
1.2.4.1 Condition d'accord de phase :	27
1.2.4.2 Type d'accord de phase :	31
1.3. Paramètres non linéaires	35
1.3.1. Susceptibilité non linéaire	35
1.3.2. Rendement de conversion	36
1.3.3. Coefficient non linéaire effectif.....	37
1.3.4. Tolérance angulaire, thermique et spectrale	40
1.3.5. Critère de recherche des matériaux non linéaire pour la génération de seconde harmonique.....	41
1.4. Efficacité non linéaire des borates	41
1.4.1. Théorie du groupe anionique	42
1.4.2. Les groupements borates et leur diversité chimique.....	42
1.4.3. Les groupements borates.....	42
1.4.3.1 Susceptibilité non linéaire	43
1.4.3.2. Seuil de transmission.....	44
1.5. Les techniques de croissance cristalline.....	45
1.5.1 Croissance par la méthode Czochralski (CZ).....	45
1.5.2.1. Description du four de croissance Czochralski	46
1.5.2.2. Paramètres de croissance	47
1.5.2.3. Avantages et inconvénients	50
1.5.2 Croissance par la technique TSSG (Top Seeded Solution Growth).....	50
1.5.2.1. Description du four de croissance TSSG.....	52
1.5.2.2. Avantages et inconvénients	53
1.5.2.3. Méthode de cristallisation spontanée par refroidissement lent	53

I. Chapitre I : Rappels et généralités

I.1. Les applications des sources UV

Par définition, les longueurs d'onde des rayonnements UV (<400 nm) sont plus courtes que celle du visible (400 nm-800 nm) ou de l'infrarouge (>800 nm). Or la divergence θ d'un faisceau laser est donnée par la formule $= \frac{4\lambda}{\pi d}$, où d est le diamètre du faisceau laser et λ la longueur d'onde. Ainsi pour un diamètre de faisceau donné, les lasers UV vont être plus focalisés, et donc un diamètre de spot plus petit qu'un laser visible ou infrarouge. Ils vont ainsi être plus précis pour le marquage et l'usinage des matériaux. Ceci est très apprécié dans **l'industrie micro-électronique** où la miniaturisation croissante des circuits imprimés requiert des outils d'usinage de plus en plus fin [1]. Par ailleurs, les circuits imprimés sont fabriqués à partir de matériaux composites : généralement une superposition de couches de résine d'époxy et de cuivre (figure 1). Bien que les lasers infrarouges soient très répandus pour l'usinage de polymères (polyamide, nylon, silicone...) [2], leurs applications restent cependant limitées pour les matériaux métalliques en raison de leur faible absorbance dans les domaines du visible et de l'infrarouge (figure 2). Ainsi seul le domaine UV permet d'usiner les circuits imprimés sans changer de laser pour accorder la longueur à chaque matériau. Les puissances moyennes des lasers utilisés sont typiquement de l'ordre 7 à 25 W pour des impulsions de 10-30 ns et des cadences de 100 à 200 kHz à 355 nm.

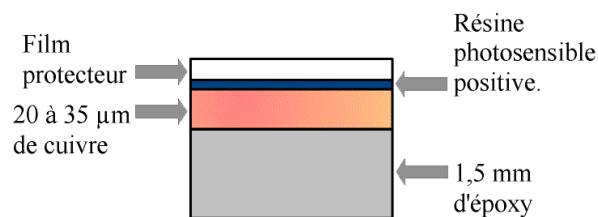


Figure 1: Coupe d'un circuit impriméⁱ

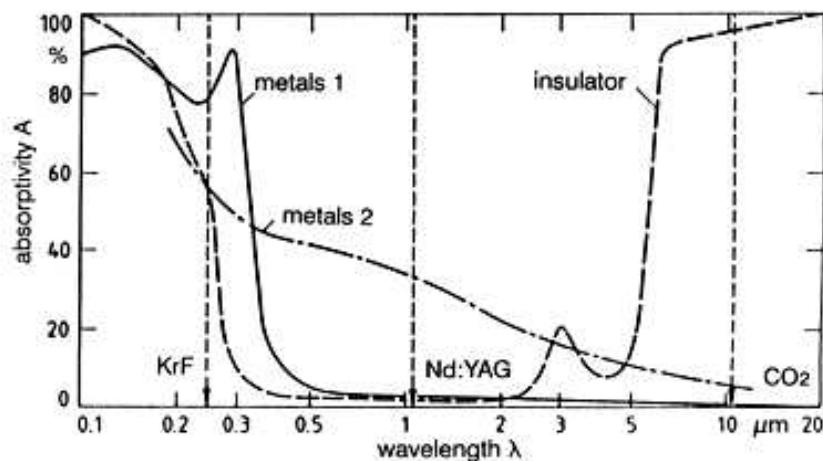


Figure 2: Evolution de l'absorptivité en fonction de la longueur d'onde pour un faisceau laser en incidence normale, sur une surface polie, à température ambiante. « Metal 1 » désigne ceux ayant leur sous-couche électronique pleine, par exemple Au, Ag, cu), et « metal 2 » sont des métaux de transitions tels que Fe, Ni, Cr (Source TWI-Global)

ⁱ http://matthieu.weber.free.fr/electronique/circuits_imprimes/

La grande précision des lasers UV, combinée à la faible transmittance de la cornée de l'œil [3] pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm (figure 3) ont permis le développement de la **chirurgie ophtalmologique** par I. G. Pallikaris et D. S. Siganos. Ils ont utilisé un laser excimer ArF (193 nm) pour opérer des patients atteints de forte myopie en utilisant la technique LASIK (laser in situ keratomileusis) [4] qui consiste à modifier le rayon de courbure de la cornée en y découpant au laser une fine lamelle.

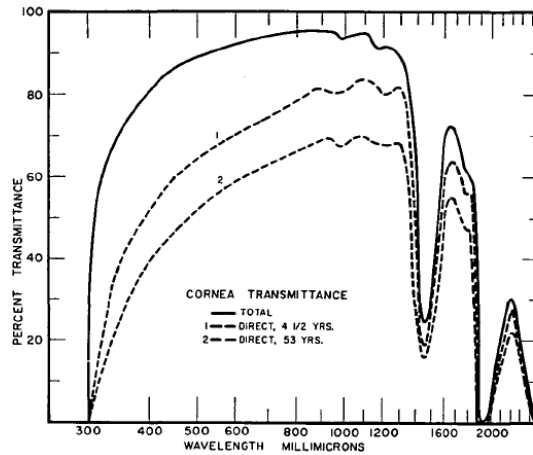


Figure 3 : Spectre de transmittance de la cornée selon l'âge des individus : adulte (courbe continue), enfant de 4 ans et demi (courbe 1) et individu de 53 ans.

Le coefficient d'absorption des matériaux étant très élevés dans le domaine de l'UV, les faisceaux laser UV vont être plus absorbés. Cela implique que la profondeur de pénétration d'une impulsion laser est beaucoup plus réduite. La figure 4 présente un exemple de l'évolution de la profondeur de pénétration d'un faisceau en fonction de la longueur d'onde du laser dans du silicium.

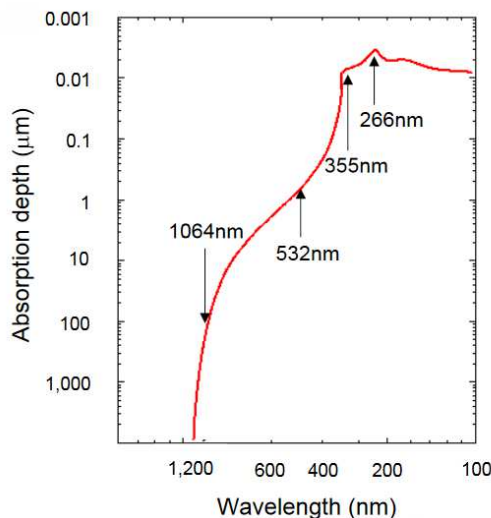


Figure 4: Evolution de la profondeur de pénétration dans du silicium d'un pulse laser en fonction de la longueur d'onde (Source : Spectra-Physics).ⁱⁱ

ⁱⁱ <https://www.lia.org/PDF/chapters/LIACA053106.pdf>

Ainsi les lasers UV peuvent être utilisés pour faire des ablations de quelques dizaines de nanomètres en surface, il est donc possible d'usiner des motifs micrométriques, voire nanométriques dans un matériau. Les applications intéressantes de ceci sont le **micro-usinage** de composant tel que le perçage de cartes à pointes pour les tests de semi-conducteurs (figure 5.a), perçage de buses des injecteurs de carburant (figure 5.b), structuration de film mince pour produire des petits motifs ou isoler des régions au sein d'un dispositif (Structuration ITO-*Indium Tin Oxide*, figure 5.c), création d'un réseau de rainures étroites sur les cellules solaires (figure 5.d).

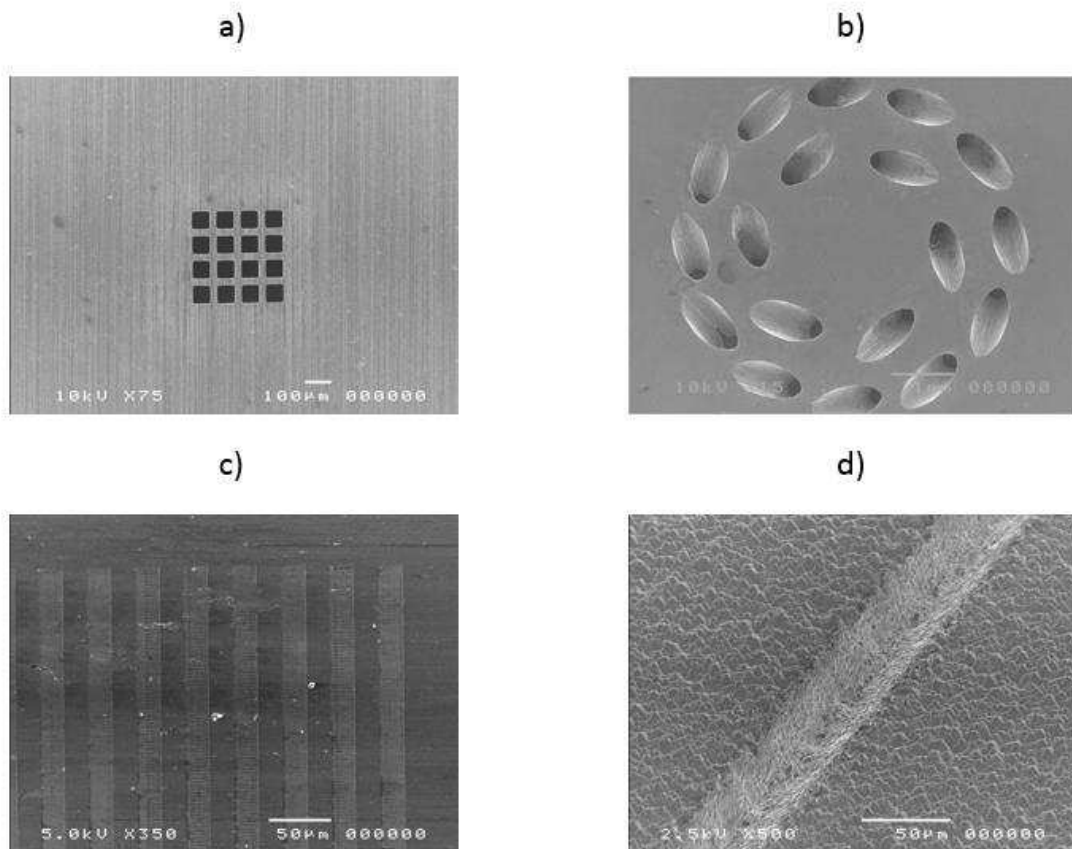


Figure 5: Observation au microscope électronique à balayage de a) cartes à pointes pour les tests de semi-conducteur, b) buse d'injecteur de carburant, c) Micro-texturation de surface ITO, d) Rainures de cellule photovoltaïque. (Source Oxford Lasers)ⁱⁱⁱ

De plus, sous certaines conditions, la focalisation de l'énergie dans le matériau va être si forte qu'un plasma se crée et éjecte les particules du matériau usiné : les défauts dus à un échauffement ou à une craquelure sont fortement réduits, on parle alors de micro-usinage à « froid » ou *cold ablation*.

Le saphir est parmi les matériaux les plus durs qu'on connaisse actuellement, sa dureté est de 9 sur l'échelle de Mohs, juste derrière le diamant (10 Mohs). L'usinage mécanique de ces matériaux laisse souvent des ébréchures, des micro-fissures, voire du délaminage^{iv} sur le produit fini. L'usinage laser est donc un bon moyen de s'affranchir de ces écueils. Par ailleurs Le saphir est également très transparent dans le visible et l'IR, ce qui exclue l'utilisation de laser émettant dans ces domaines de longueur d'onde; ainsi les diodes lasers émettant à 355 nm ou 266 nm (laser Nd :YAG triplé ou

ⁱⁱⁱ <https://www.oxfordlasers.fr/micro-usinage-laser/applications/>

^{iv} Le délaminage est la propriété d'un matériau à se cisiller dans son épaisseur longitudinalement.

quadruplé en fréquence) sont bien adaptés pour ces utilisations. Une des nombreuses applications des saphirs se trouve dans **l'industrie électronique** où ils sont utilisés comme substrats transparents pour les LED [5] ainsi que dans l'horlogerie. Ils sont également pressentis comme remplacement du verre pour les écrans des smartphones et tablettes qui sont l'un des points les plus sensibles de ces appareils.

Dans le domaine **spectroscopique**, les lasers UV sont intégrés dans des systèmes de mesure à distance tels que le LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) où ils sont utilisés pour créer des plasmas à la surface des échantillons à analyser puis l'analyse du rayonnement du plasma permet d'accéder à des informations sur la composition atomique de l'échantillon [6]. On trouve également des applications de type LIDAR fonctionnant dans la plage de longueur d'onde entre 250 et 290 nm pour la mesure de la pollution atmosphérique [7]. Par ailleurs, certaines molécules organiques, de par leur structure énergétique, voient leur coefficient d'absorption augmenter fortement dans l'UV, ceci pourra être exploité pour la détection de matériaux explosifs, comme le TNT, le PETN, le HMX, le RDX, le TATP et le HMTD : on voit sur la figure 6 que l'absorption de ces composés (sauf pour le TATP et le HMTD) augmente fortement lorsqu'on les illumine avec des sources UV de longueurs d'onde inférieures à 300 nm [8]

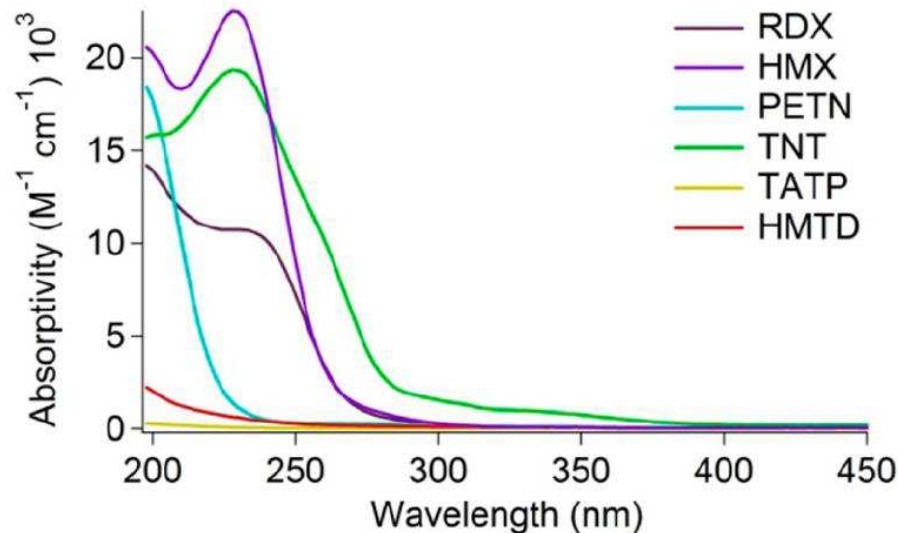


Figure 6 : Spectre d'absorption dans l'ultraviolet de quatre composés explosifs.

1.2. Rappel théorique sur l'optique linéaire et non linéaire (ONL)

1.2.1. Introduction à l'optique non linéaire

1.2.1.1 Polarisation induite

Les atomes constituant la matière sont un assemblage de protons, de neutrons et d'électrons. Pour les trois états de la matière (solide, liquide et gaz) cet assemblage est électriquement neutre et les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. Lorsqu'une onde électromagnétique $\vec{E}(\omega)$ de pulsation ω interagit avec la matière, les barycentres des charges positives et négatives se séparent et il en résulte la création d'un dipôle électrique oscillant.

Pour une onde électromagnétique de faible amplitude, la polarisation induite \vec{P} varie linéairement avec l'onde incidente et elle s'écrit selon l'Equation (Eq. 1.1):

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Dans le cas où le champ électromagnétique est plus intense, les oscillations des électrons dans le milieu sont plus importantes (ils peuvent atteindre l'ordre de l'angström) et leurs réponses ne sont plus linéaires. La susceptibilité électrique du milieu s'exprimera comme une série de Taylor en puissance du champ électrique \vec{E} selon l'équation (Eq. 1.2) :

$$\begin{aligned} \vec{P}(\omega) &= \vec{P}^1(\omega) + \vec{P}^2(\omega) + \vec{P}^3(\omega) \dots \\ &= [\varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega)] + [\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) : \{\vec{E}(\omega_1) \otimes \vec{E}(\omega_2)\}] \\ &\quad + [\varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega_3 \pm \omega_4 \pm \omega_5) : : \{\vec{E}(\omega_3) \otimes \vec{E}(\omega_4) \otimes \vec{E}(\omega_5)\}] + \dots \end{aligned} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Avec :

- ω la pulsation de l'onde incidente
- ε_0 la permittivité du vide
- $\chi^{(n)}(\omega)$ la susceptibilité électrique d'ordre n du milieu à la pulsation ω . C'est un tenseur de rang n.
- $\vec{E}(\omega)$ vecteur de l'onde électrique incidente

Avec « . » , « : » et « :. » les notations pour les produits contractés d'ordre 1, 2 et 3 et \otimes la notation pour le produit tensoriel.

$\chi^{(1)}(\omega)$ est un tenseur de rang 1, c'est-à-dire une matrice 3x3 : il est responsable des propriétés linéaires d'un matériau tel que l'indice de réfraction.

Les phénomènes non linéaires prépondérants sont ceux du ordre 2 et 3, qui sont représentés par les termes \vec{P}^2 et \vec{P}^3 . Le coefficient $\chi^{(2)}$ dans l'expression de \vec{P}^2 représente la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, c'est une matrice 3x9 : il est à l'origine des phénomènes non linéaire dits « quadratiques » tels que la génération de somme de fréquence (GSF) ou la génération de différence de fréquence (GDF), principe sur lequel repose les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Ces phénomènes ne peuvent intervenir que dans des cristaux ne possédant pas de centre d'inversion, ceci provient du fait que si le vecteur polarisation \vec{P} est inchangé par une opération de symétrie d'inversion, alors tous les vecteur \vec{P}^i , avec leur indice i pair, seraient nul, donc leur coefficient de susceptibilité $\chi^{(i)}$ (avec i pair) seraient nuls également. Ainsi le phénomène de génération de somme de fréquence et plus particulièrement la génération de seconde harmonique, ne peut pas se produire dans les liquides, les gaz, les solides amorphes ou les cristaux centro-symétriques. En conséquence seul un nombre restreint de classes cristallines peuvent posséder des effets non linéaires d'ordre 2 : elles sont résumées dans le tableau 1 :

Système cristallin	Axes	Angles	Classes cristallines
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$2, m$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$222, mm2$
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4, \bar{4}, 4mm, 422, \bar{4}m2$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$3, 32, 3m$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$6, \bar{6}, 6mm, 622, \bar{6}m2$

Tableau 1: Classes cristallines pouvant générer des effets non linéaires d'ordre 2

Cette liste exclue le système cubique, car dans les classes cristallines cubiques (centro-symétrique ou non), les trois directions de l'espace sont équivalentes, donc les matériaux cubiques ne possèdent qu'un seul indice optique et isotrope. Or nous allons voir dans la suite du manuscrit (Section I.2.4), que les matériaux isotropes ne peuvent pas satisfaire la condition d'accord de phase, indispensable à la génération de somme de fréquence.

En revanche les phénomènes d'ordre 3 peuvent se produire dans tous les milieux, ils sont caractérisés par la susceptibilité $\chi^{(3)}$. On peut citer pour exemple la génération de 3^{ème} harmonique (GTH), cas particulier du mélange paramétrique à quatre ondes ou l'effet Kerr qui correspond à une biréfringence induite dans un matériau par un champ électrique externe. Cette biréfringence est particulière dans la mesure où elle est proportionnelle au carré de l'intensité du champ électrique.

I.2.1.2 Génération de somme de fréquence et de différence de fréquence

La génération de somme de fréquence (GSF) est un phénomène faisant intervenir trois longueurs d'onde. Le processus peut être représenté par le schéma de la figure 7 a), où deux photons de pulsation ω_1 et ω_2 , entrant dans un matériau, disparaissent pour donner naissance à un photon de pulsation ω_3 par un processus quantique de conservation de l'énergie. D'un point de vue énergétique (figure 7.b)) le phénomène peut s'interpréter comme l'absorption virtuelle des deux photons de pulsation ω_1 et ω_2 puis l'émission d'un photon de pulsation $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Dans le cas particulier où $\omega_1 = \omega_2$, le phénomène est appelé génération de seconde harmonique (GSH) ou *second harmonic generation (SHG)* en anglais.

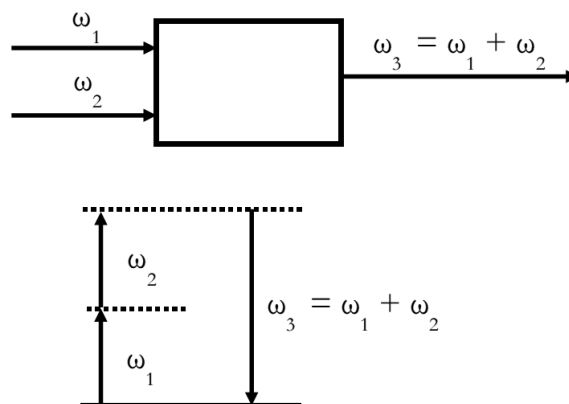


Figure 7: Schéma de la génération de somme de fréquence a) du point de vue matériau et b) du point de vue de l'énergie. Les niveaux d'énergie en pointillés sont des niveaux virtuels.

La génération de différence de fréquence (GDF) est assez similaire à la somme de fréquence où la pulsation résultante est cette fois-ci égale à la différence des pulsations incidentes $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ (figure 8). L'oscillation paramétrique optique (OPO) est l'une des applications principales qui exploite ce principe. En général, à partir d'une longueur d'onde ultraviolette, il est possible de produire deux ondes ω_3 et ω_2 , appelées « signal » et « idler » l'une dans le domaine du visible et l'autre dans le proche infrarouge.

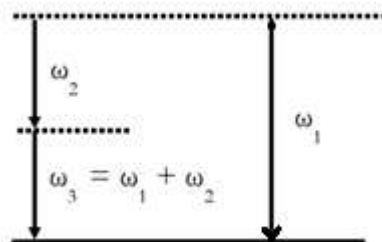


Figure 8: Schéma de la génération de différence de fréquence du point de vue de l'énergie

1.2.2. Equations de propagation dans un milieu anisotrope

Dans un milieu homogène, anisotrope et non conducteur, les équations de Maxwell pour un champ électromagnétique s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (\text{Eq. 1.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Eq. 1.5})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Avec :

- \vec{E} Vecteur champ électrique
- \vec{B} induction magnétique
- \vec{D} vecteur déplacement ou induction électrique
- \vec{H} vecteur champ magnétique

Le vecteur déplacement électrique \vec{D} est relié au champ \vec{E} par la relation : $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$. Comme $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, on en déduit que la permittivité diélectrique relative est donnée par la relation $\epsilon_r = I + \chi^{(1)}$. ϵ_r est donc un tenseur de rang 2. Les vecteurs \vec{D} et \vec{E} ne sont pas forcément colinéaires et l'angle entre les deux vecteurs, noté ρ , est appelé angle de double réfraction. De plus les vecteurs champ

magnétique \vec{H} et induction magnétique \vec{B} sont reliés par la relation : $\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$ où μ_0 est la perméabilité du vide et μ_r la perméabilité relative du matériau, ceux sont des grandeurs scalaires, donc les vecteurs \vec{B} et \vec{H} sont colinéaires.

On définit par ailleurs le vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{n\omega\vec{s}}{c}$ avec :

- \vec{s} vecteur unitaire dans le sens de la propagation de l'onde électromagnétique
- n indice de réfraction
- ω fréquence angulaire de l'onde électromagnétique

D'après l'équation (Eq. 1.3), $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = -i \cdot \vec{k} \cdot \vec{D} = 0$, donc les vecteurs \vec{k} et \vec{D} sont perpendiculaires.

D'après l'équation (Eq. 1.4) $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -i\omega \vec{B} = -i \cdot \vec{k} \wedge \vec{E}$, donc \vec{B} est perpendiculaire aux vecteurs \vec{k} et \vec{E}

Donc les vecteurs \vec{B} et \vec{H} sont perpendiculaires aux vecteurs \vec{k} , \vec{D} , \vec{E} et $\vec{\pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0}$ (vecteur de Poynting qui indique la direction de propagation de l'énergie). Ainsi les vecteurs \vec{k} , \vec{D} , \vec{E} et $\vec{\pi}$ appartiennent au même plan perpendiculaire au champ magnétique :

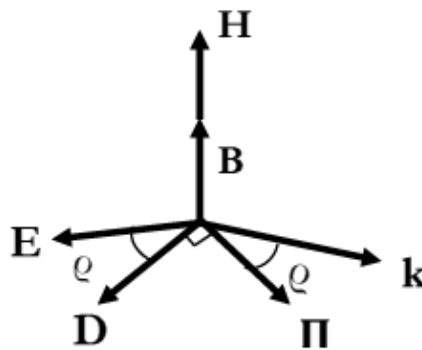


Figure 9: Orientation relative des vecteurs B, H, E, k et π

On remarquera que ρ représente également l'angle entre le vecteur d'onde et le vecteur de Poynting.

1.2.3. Surface des indices- équations de Fresnel

On a vu dans la partie 1.2.2 que $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (I + \chi^{(1)}) \vec{E}$. A priori, la matrice de susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ n'est pas nécessairement une matrice diagonale dans le repère cristallographique (formé par les vecteurs de maille \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}). Pour simplifier, on définit un repère diélectrique $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ constitué des vecteurs propres du tenseur $\chi^{(1)}$ dans lequel $\chi^{(1)}$ est une matrice diagonale :

$$\chi^{(1)} = \begin{bmatrix} \chi^{(1)}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi^{(1)}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi^{(1)}_{zz} \end{bmatrix}$$

- Si $\chi^{(1)}_{xx} = \chi^{(1)}_{yy} = \chi^{(1)}_{zz}$, alors le milieu est **isotrope**.
- Si deux valeurs propres de la matrice $\chi^{(1)}$ sont égales, par convention on pose $\chi^{(1)}_{xx} = \chi^{(1)}_{yy}$, alors le milieu est qualifié d'**uniaxe**.
- Si les trois valeurs propres de la matrice sont toutes différentes, on note par convention $\chi^{(1)}_{xx} < \chi^{(1)}_{yy} < \chi^{(1)}_{zz}$, alors le milieu est qualifié de **biaxe**.

Pour les milieux anisotropes, les équations de Maxwell permettent d'établir dans le domaine de transparence d'un cristal, l'équation de Fresnel qui donne dans le repère diélectrique, la dépendance de l'indice de réfraction à la longueur d'onde λ en fonction de la direction de propagation repérée par les angles θ et ϕ . Cette équation s'écrit :

$$\frac{\sin^2(\theta)\cos^2(\phi)}{\frac{1}{n^2(\theta,\phi,\lambda)} - \frac{1}{n_x^2(\lambda)}} + \frac{\sin^2(\theta)\sin^2(\phi)}{\frac{1}{n^2(\theta,\phi,\lambda)} - \frac{1}{n_y^2(\lambda)}} + \frac{\cos^2(\theta)}{\frac{1}{n^2(\theta,\phi,\lambda)} - \frac{1}{n_z^2(\lambda)}} = 0 \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Où les n_i , avec $i=x, y, \text{ ou } z$, représentent les indices de réfraction selon les axes principaux X, Y ou Z. Ils sont liés aux valeurs propres de la matrice $\chi^{(1)}$ par la relation $n_i = \sqrt{1 + \chi^{(1)}_{xx}(\lambda)}$.

L'équation de Fresnel admet en général deux solutions distinctes qui dépendent de la direction de propagation : $n^+(\theta, \phi, \lambda)$ et $n^-(\theta, \phi, \lambda)$ avec la relation d'ordre $n^+(\theta, \phi, \lambda) > n^-(\theta, \phi, \lambda)$. Ces deux solutions décrivent dans l'espace deux nappes, appelées « surface des indices ».

La surface des indices représente dans le repère diélectrique l'indice de réfraction à longueur d'onde donnée en fonction de la direction de propagation de l'onde.

Cristaux uniaxes :

Les cristaux uniaxes regroupent l'ensemble des cristaux hexagonaux, trigonaux et quadratiques. Ils sont caractérisés par les indices de réfraction des axes principaux $n_o = n_x = n_y$ et $n_e = n_z$, où n_o est appelé indice ordinaire et n_e indice extraordinaire. On peut ainsi définir deux ondes :

- l'onde ordinaire qui est polarisée perpendiculairement au plan qui contient à la fois l'axe optique Z (confondu avec l'axe cristallographique portant l'élément de symétrie d'ordre le plus élevé) et le vecteur de propagation \vec{k} de l'onde électromagnétique. On lui associe l'indice $n_o(\lambda)$ qui dépend uniquement de la longueur de d'onde λ . La surface d'indice qui lui est associé est donc une sphère de rayon n_o (figure 10).
- L'onde extraordinaire qui est polarisée dans le plan contenant l'axe optique Z et le vecteur de propagation \vec{k} de façon à ce qu'elle soit perpendiculaire à l'onde ordinaire. On lui associe l'indice $n_e(\theta, \lambda)$ ^v, qui est indépendant de ϕ . La surface d'indice qui lui est associée est une ellipsoïde de révolution autour de l'axe optique Z (figure 10).

^v Il ne faut pas confondre n_e qui est l'indice de réfraction extraordinaire principal ($\vec{E} // Z$), et $n_e(\theta)$ qui est l'indice de réfraction extraordinaire dans une direction quelconque.

On remarquera que les nappes sphérique et ellipsoïdale sont en contact tangentiel au niveau d'un seul axe optique (OZ), d'où la dénomination d'uniaxe.

Deux cas de figure peuvent se présenter dans un cristal uniaxe :

- Si $n_o < n_e$, alors on parle alors de cristal uniaxe positif.
- Si $n_o > n_e$, alors le cristal est appelé uniaxe négatif.

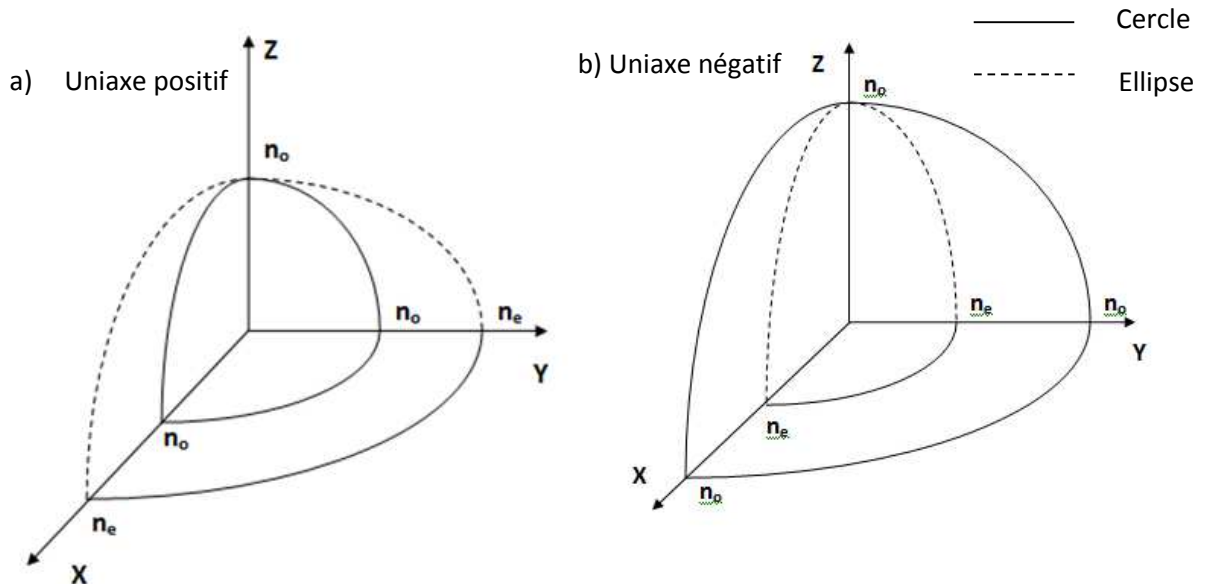


Figure 10: Représentation spatiale d'un octant de la surface des indices a) d'un cristal uniaxe positif et b) cristal uniaxe négatif.

Cristaux biaxes :

Les cristaux biaxes regroupent l'ensemble des cristaux orthorhombiques, monocliniques et tricliniques. Ils sont caractérisés par les indices de réfraction n_x, n_y, n_z , par convention on note $n_x < n_y < n_z$. Dans les plans principaux, la trace de la surface des indices est toujours composée d'un cercle et d'une ellipse (figure 11). Il existe deux axes de propagation particulière, appelés axes optiques, pour lesquels l'équation de Fresnel (équation (Eq. 1.7)) admet une solution double, d'où l'appellation biaxe. Ces deux axes sont situés dans le plan (XZ) et sont symétriques par rapport à l'axe (OZ).

On définit V_z l'angle entre l'axe optique et l'axe (OZ), il est relié aux indices de réfraction par la relation (Eq. 1.8) :

$$V_z = \arcsin \left(\sqrt{\frac{\frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_y^2}}{\frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_z^2}}} \right) \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Deux cas de figure peuvent se présenter :

- Si $V_z < \frac{\pi}{4}$ le cristal est qualifié de cristal **biaxe positif**

- Si $V_z > \frac{\pi}{4}$ le cristal est qualifié de cristal **biaxe négatif**

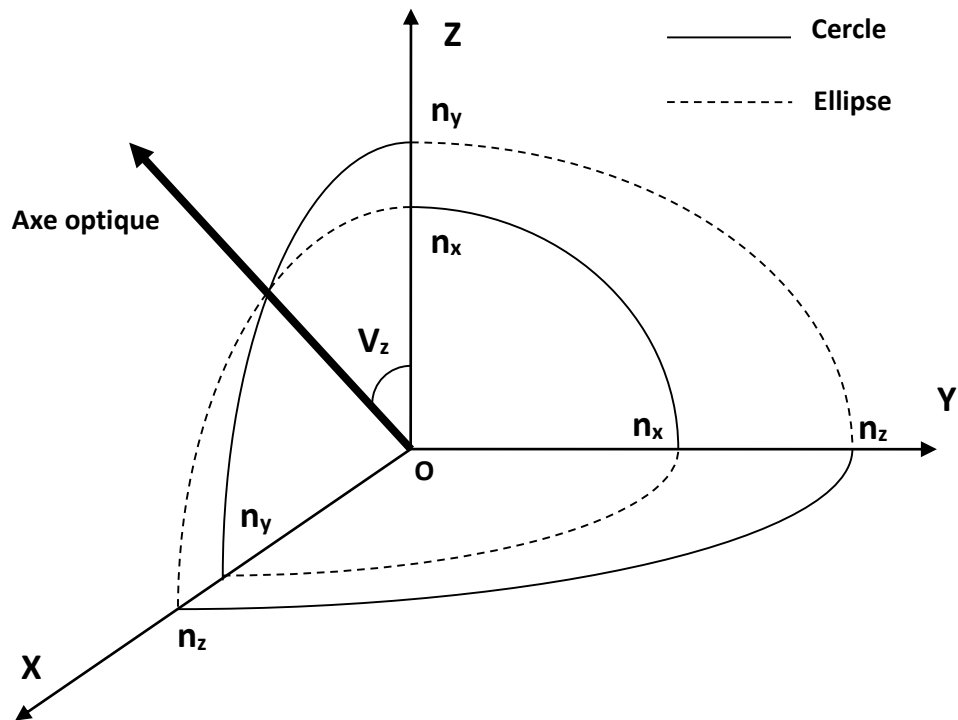


Figure 11: Représentation spatiale d'une surface des indices d'un cristal biaxe

1.2.4. Angle d'accord de phase – type d'accord de phase

1.2.4.1 Condition d'accord de phase :

Nous avons vu précédemment que seuls les cristaux non centro-symétriques peuvent participer à la génération de somme de fréquence (GSF) qui résulte du couplage optique entre trois ondes. Il faut aussi tenir compte de la loi de conservation de l'énergie (équation (Eq. 1.9)) :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (\text{Eq. 1.9})$$

Avec ω_1 et ω_2 les pulsations des deux ondes incidentes et ω_3 la pulsation de l'onde résultante. Nous notons également k_1 , k_2 et k_3 leurs vecteurs d'onde respectifs.

Par ailleurs, les trois ondes doivent vérifier la loi de conservation de quantité de mouvement \vec{p} , que nous nommerons par la suite « condition d'accord de phase » ou « phase matching » en anglais :

$$\vec{p}_3 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (\text{Eq. 1.10})$$

Comme $\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i$, avec \hbar la constante de Planck réduite et $i=1, 2$ ou 3 , l'équation (Eq. 1.10) devient :

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (\text{Eq. 1.11})$$

Si \vec{k}_1 et \vec{k}_2 sont non colinéaires (figure 12.a), on a alors un accord de phase non colinéaire ; l'interaction des trois ondes se fait sur une très courte distance appelée « longueur de cohérence », l'efficacité en

est donc très réduite. Pour obtenir un taux de conversion optimal il est nécessaire de se plaçant dans les conditions telles que les trois ondes restent en interactions le plus longtemps possible, c'est-à-dire $\Delta k = \|\vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1\| = 0$, condition dite « d'accord de phase ».

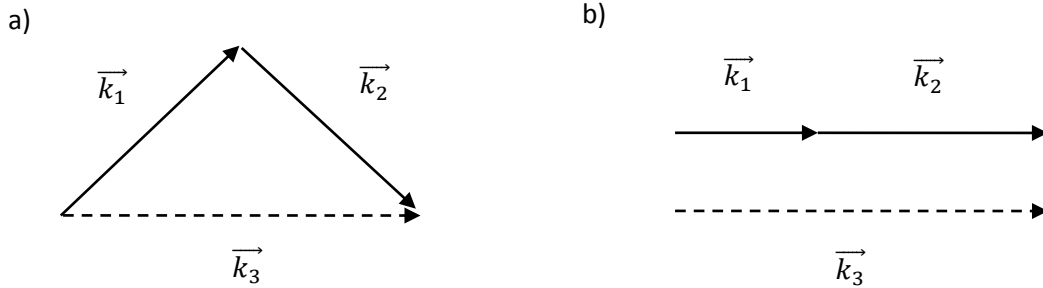


Figure 12: Accord de phase a) non colinéaire et b) colinéaire

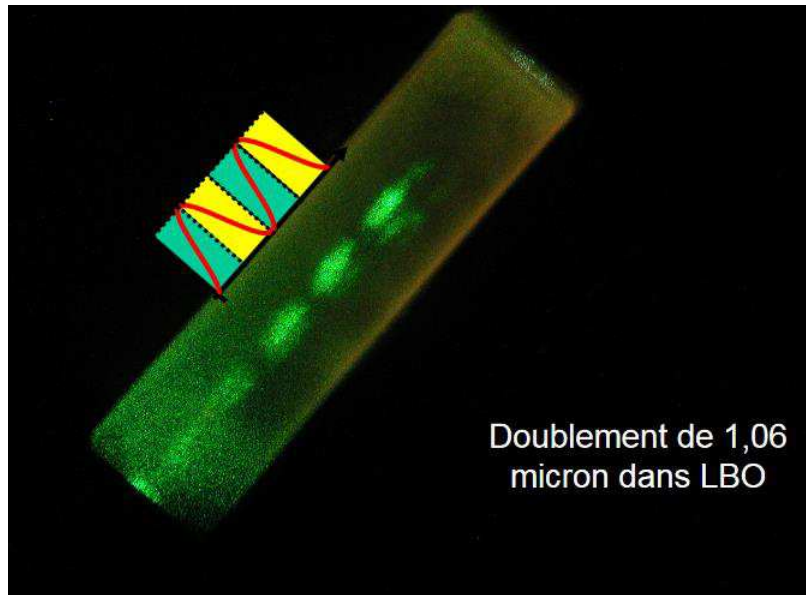


Figure 13 : SHG dans un cristal de LBO orienté à un angle proche de l'accord de phase [9]

Nous préférons le cas particulier où \vec{k}_1 et \vec{k}_2 sont colinéaires car la condition d'accord de phase étant plus facile à réaliser. Comme $k_i = \frac{n_i(\omega_i)\omega_i}{c}$, avec $n_i(\omega_i)$ l'indice de réfraction de l'onde i à la pulsation ω_i et c la célérité de la lumière, l'équation (Eq. 1.11) devient :

$$n_3(\omega_3)\omega_3 = n_1(\omega_1)\omega_1 + n_2(\omega_2)\omega_2 \quad (\text{Eq. 1.12})$$

Puisque $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, nous obtenons l'équation suivante :

$$(n_3(\omega_3) - n_1(\omega_1))\omega_1 + (n_3(\omega_3) - n_2(\omega_2))\omega_2 = 0 \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Dans le cas particulier de la génération de seconde harmonique où les ondes incidentes ont la même polarisation et la même pulsation : $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et $\omega_3 = 2\omega$, l'équation (13) se simplifie en :

$$n_3(2\omega) = n_1(\omega) \quad (\text{Eq. 1.14})$$

Dans le cas de la génération de troisième harmonique par somme de fréquence, $\omega_1 = 2\omega_2 = 2\omega$ et $\omega_3 = 3\omega$, la condition d'accord de phase devient [10] :

$$3n_3(3\omega) = n_1(\omega) + 2n_2(2\omega) \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Pour un matériau diélectrique isotrope, l'indice de réfraction est une fonction strictement croissante^{vi} de ω (figure 14), donc $n_3(2\omega) > n_1(\omega)$ et l'équation (Eq. 1.14) n'est jamais satisfaite pour ces matériaux. C'est pour cette raison que les cristaux cubiques ne peuvent pas générer d'effet non linéaire d'ordre 2.

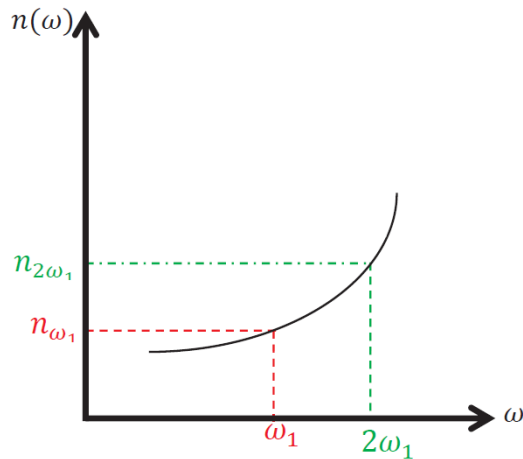


Figure 14: Représentation schématique de l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la pulsation ω .

Par contre, pour un matériau anisotrope, les indices de réfraction dépendent de la direction de propagation, de la polarisation et de la longueur d'onde de la lumière. L'équation (Eq. 1.14) peut être satisfaite dans une direction de propagation particulière du cristal qui conditionnera l'orientation de l'échantillon en question. L'orientation de l'échantillon pourra alors se faire selon une méthode dite « optique » en observant les figures d'interférences en lumière blanche à l'aide d'un conoscope de Des Cloizeaux (figure 15), ou par diffraction des rayons X (méthode de Læue, figure 16).

^{vi} Ceci est vrai uniquement dans le domaine où le matériau n'est pas absorbant.

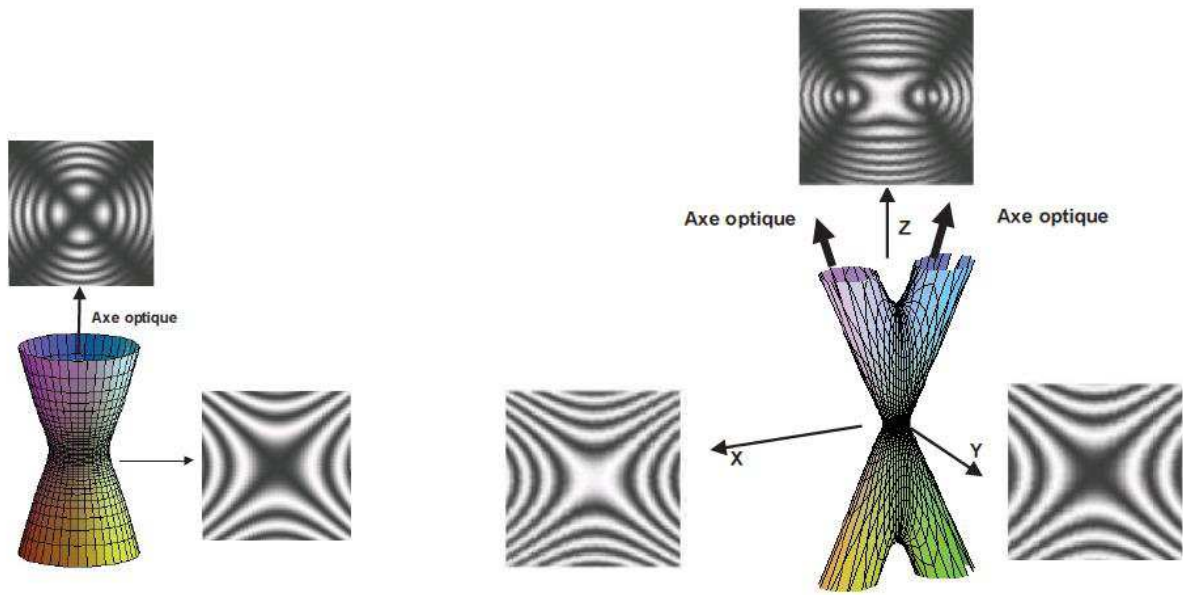


Figure 15 : Surface d'égal différence de phase et figures d'interférence observée au conoscope Des Cloizeaux pour un milieu uniaxe (gauche) et biaxe positif (droite)

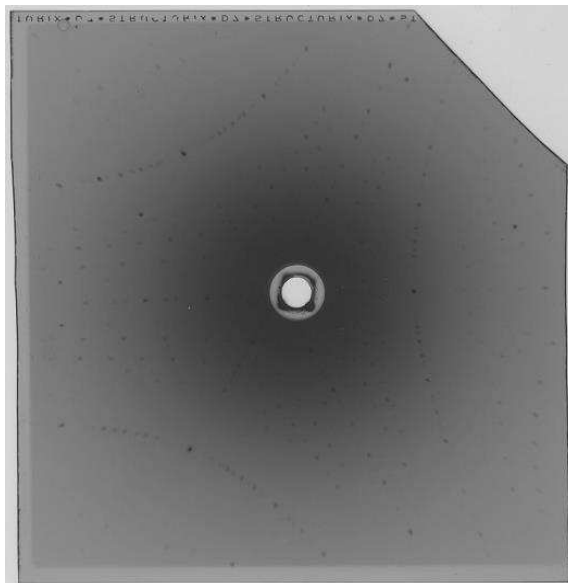


Figure 16: Diffraction de Laüe d'un cristal de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ selon la direction (001)

1.2.4.2. Type d'accord de phase :

• **Cas des cristaux uniaxes :**

Selon la polarisation des ondes incidentes, nous pouvons distinguer deux types d'accord de phase (figure 17):

- **Accord de phase en type I :** les deux ondes incidentes de pulsation ω_1 et ω_2 sont polarisées selon la même direction et l'onde générée ω_3 est polarisée perpendiculairement aux ondes incidentes.
- **Accord de phase en type II :** les deux ondes incidentes sont polarisées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre et l'onde générée ω_3 est polarisée selon l'une des ondes incidentes.

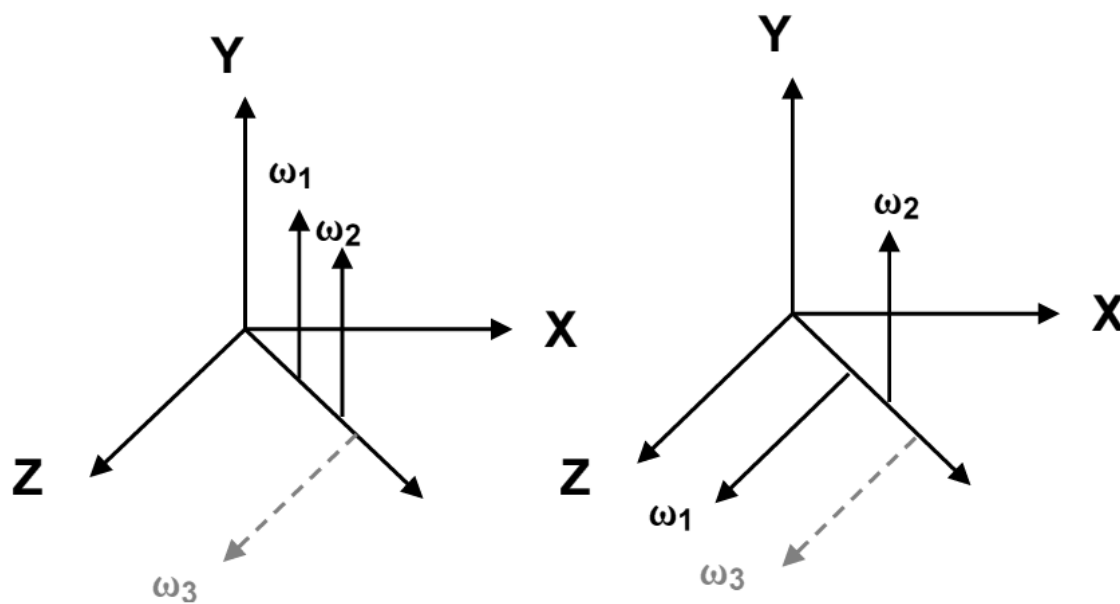


Figure 17 : Accord de phase en type I (à gauche) et en type II (à droite)

Le tableau 2 résume les différents types de polarisation pour les ondes incidentes dans les cristaux uniaxes positif et négatif :

	Type I	Type II	
Uniaxe négatif	ooe	oeo	oeo
Uniaxe positif	eeo	oeo	eoo

Tableau 2 : Les différents types d'interactions pour des cristaux uniaxes négatifs et positifs (o : polarisation ordinaire ; e : polarisation extraordinaire).

Dans le cas d'un cristal uniaxe, la condition d'accord de phase (Eq. 1.14) devient :

- $n_{e\theta}(2\omega) = n_o(\omega)$ pour un uniaxe négatif
- $n_o(2\omega) = n_{e\theta}(\omega)$ pour un uniaxe positif

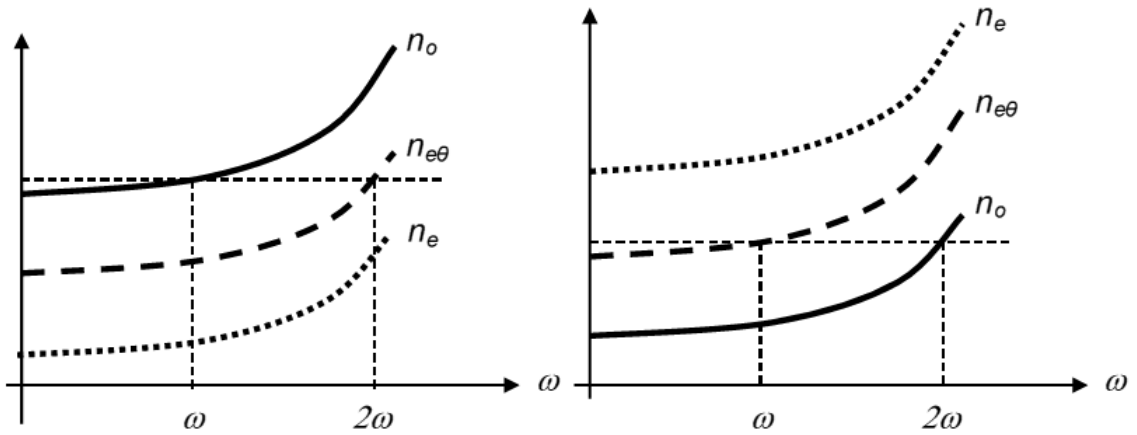


Figure 178 : Condition d'accord de phase dans un cristal uniaxe négatif (à gauche) et positif (à droite)

Nous rappelons que n_o dépend uniquement de la pulsation ω alors que $n_e(\theta)$ dépend de la pulsation ω et de l'angle de propagation θ (Section I.2.3). Il se calcule selon la formule :

$$n_e(\theta) = \left[\frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin \theta)^2 + (n_e \cos \theta)^2}} \right] \quad (\text{Eq. 1.16})$$

En injectant cette expression dans la condition d'accord de phase, on peut en déduire l'angle d'accord de phase θ_{AP} . Les formules permettant de calculer cet angle pour chaque type de GSH sont résumées dans le tableau 3 suivant :

Uniaxe positif	Uniaxe négatif
$\tan^2(\theta_{AP})(e eo) = \frac{(1-U)}{(U-S)}$	$\tan^2(\theta_{AP})(o oe) = \frac{(1-U)}{(W-1)}$
$\tan^2(\theta_{AP})(o eo) = \frac{(1-V)}{(V-Y)}$	$\tan^2(\theta_{AP})(e oe) = \frac{(1-U)}{(W-R)}$
$\tan^2(\theta_{AP})(e oo) = \frac{(1-T)}{(T-Z)}$	$\tan^2(\theta_{AP})(o ee) = \frac{(1-U)}{(W-Q)}$

Avec :

$$Q = \left(\frac{A+B}{A+E} \right)^2 ; R = \left(\frac{A+B}{D+B} \right)^2 ; S = \left(\frac{A+B}{D+E} \right)^2 ; T = \left(\frac{A}{B-C} \right)^2 ; U = \left(\frac{A+B}{C} \right)^2 ; V = \left(\frac{B}{C-A} \right)^2 ;$$

$$W = \left(\frac{A+B}{F} \right)^2 ; Y = \left(\frac{B}{E} \right)^2 ; Z = \left(\frac{A}{D} \right)^2$$

$$A = \frac{n_{o1}}{\lambda_1} ; B = \frac{n_{o2}}{\lambda_2} ; C = \frac{n_{o3}}{\lambda_3} ; D = \frac{n_{e1}}{\lambda_1} ; E = \frac{n_{e2}}{\lambda_2} ; F = \frac{n_{e3}}{\lambda_3}$$

Tableau 3 : Formules pour calculer l'angle d'accord de phase dans un cristal uniaxe pour la GSH

- **Cas des cristaux biaxes :**

L'angle d'accord de phase dans un cristal biaxe dépend cette fois des deux angles θ et φ qui caractérisent la direction de propagation des ondes. Dans le cas simple d'une propagation dans les plans principaux du repère diélectrique (plan XY, XZ, YZ), on peut traiter les milieux biaxes de façon analogue aux milieux uniaxes, en utilisant les notations d'ondes ordinaire et extraordinaire^{vii}. Les formules pour calculer les angles d'accord de phase sont données dans le tableau 4.

En dehors des plans principaux, il n'existe pas de formule analytique pour déterminer l'angle d'accord de phase. Il faudra dans ce cas résoudre l'équation de Fresnel (Eq. 1.7). Cette équation admet deux solutions :

$$n_i^+(\theta, \varphi, \lambda) = \left(\frac{P_i}{2} - \sqrt{\frac{P_i^2}{4} - Q_i} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$n_i^-(\theta, \varphi, \lambda) = \left(\frac{P_i}{2} + \sqrt{\frac{P_i^2}{4} - Q_i} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Avec $i = 1,2,3$ en gardant toujours le formalisme $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

$$P_i = \frac{(\sin\theta\cos\varphi)^2}{n_{Y,i}^2} + \frac{(\sin\theta\cos\varphi)^2}{n_{Z,i}^2} + \frac{(\sin\theta\sin\varphi)^2}{n_{X,i}^2} + \frac{(\sin\theta\sin\varphi)^2}{n_{Z,i}^2} + \frac{(\cos\theta)^2}{n_{X,i}^2} + \frac{(\cos\theta)^2}{n_{Y,i}^2}$$

$$Q_i = \frac{(\sin\theta\cos\varphi)^2}{n_{Y,i}^2 n_{Z,i}^2} + \frac{(\sin\theta\cos\varphi)^2}{n_{X,i}^2 n_{Z,i}^2} + \frac{(\sin\theta\sin\varphi)^2}{n_{X,i}^2 n_{Y,i}^2}$$

Finalement, le couple (θ, φ) est obtenu en résolvant l'équation :

$$n_3^- = n_1^\pm \frac{\omega_1}{\omega_3} + n_2^\pm \frac{\omega_2}{\omega_3} = \frac{1}{2}(n_1^\pm + n_2^\pm) \quad (\text{Eq. 1.17})$$

^{vii} Dans un cristal biaxe, on a par définition $n_x < n_y < n_z$, ainsi dans le plan XY, les ondes incidentes verront le cristal comme si c'est un uniaxe négatif et comme un cristal uniaxe positif dans le plan YZ. Dans le plan ZX, les ondes incidents se comporteront comme dans un cristal uniaxe négatif pour $0 < \theta < V_z$ et uniaxe positif pour $V_z < \theta < 180 - V_z$

Plan principal	Type d'interaction	Formule	Définition
XY	ooe	$\tan^2 \phi = (1-U) / (W-1)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; W = (A+B)^2/F^2 ;$ $A = nz_1/\lambda_1 ; B = nz_2/\lambda_2 ; C = ny_3/\lambda_3 ; F = nx_3/\lambda_3$
	oeo	$\tan^2 \phi = (1-U) / (W-R)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; W = (A+B)^2/F^2 ; R = (A+B)^2/(D+B)^2 ;$ $A = ny_1/\lambda_1 ; B = nz_2/\lambda_2 ; C = ny_3/\lambda_3 ; D = nx_1/\lambda_1 ; F = nx_3/\lambda_3$
	oeo	$\tan^2 \phi = (1-U) / (W-Q)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; W = (A+B)^2/F^2 ; Q = (A+B)^2/(A+E)^2 ;$ $A = nz_1/\lambda_1 ; B = ny_2/\lambda_2 ; C = ny_3/\lambda_3 ; E = nx_2/\lambda_2 ; F = nx_3/\lambda_3$
YZ	eeo	$\tan^2 \theta = (1-U) / (U-S)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; S = (A+B)^2/(D+E)^2 ;$ $A = ny_1/\lambda_1 ; B = ny_2/\lambda_2 ; C = nx_3/\lambda_3 ; D = nz_1/\lambda_1 ; E = nz_2/\lambda_2$
	oeo	$\tan^2 \theta = (1-V) / (V-Y)$	$V = B^2/(C-A)^2 ; Y = B^2/E^2 ;$ $A = nx_1/\lambda_1 ; B = ny_2/\lambda_2 ; C = nx_3/\lambda_3 ; E = nz_2/\lambda_2$
	eeo	$\tan^2 \theta = (1-T) / (T-Z)$	$T = A^2/(C-B)^2 ; Z = A^2/D^2 ;$ $A = ny_1/\lambda_1 ; B = nx_2/\lambda_2 ; C = nx_3/\lambda_3 ; D = nz_1/\lambda_1$
XZ $\theta < V_z$	ooe	$\tan^2 \theta = (1-U) / (W-1)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; W = (A+B)^2/F^2 ;$ $A = ny_1/\lambda_1 ; B = ny_2/\lambda_2 ; C = nx_3/\lambda_3 ; F = nz_3/\lambda_3$
	oeo	$\tan^2 \theta = (1-U) / (W-R)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; W = (A+B)^2/F^2 ; R = (A+B)^2/(D+B)^2 ;$ $A = nx_1/\lambda_1 ; B = ny_2/\lambda_2 ; C = nx_3/\lambda_3 ; D = nz_1/\lambda_1 ; F = nz_3/\lambda_3$
	oeo	$\tan^2 \theta = (1-U) / (W-Q)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; W = (A+B)^2/F^2 ; Q = (A+B)^2/(A+E)^2 ;$ $A = ny_1/\lambda_1 ; B = nx_2/\lambda_2 ; C = nx_3/\lambda_3 ; E = nz_2/\lambda_2 ; F = nz_3/\lambda_3$
XZ $\theta > V_z$	eeo	$\tan^2 \theta = (1-U) / (U-S)$	$U = (A+B)^2/C^2 ; S = (A+B)^2/(D+E)^2 ;$ $A = nx_1/\lambda_1 ; B = nx_2/\lambda_2 ; C = ny_3/\lambda_3 ; D = nz_1/\lambda_1 ; E = nz_2/\lambda_2$
	oeo	$\tan^2 \theta = (1-V) / (V-Y)$	$V = B^2/(C-A)^2 ; Y = B^2/E^2 ;$ $A = ny_1/\lambda_1 ; B = nx_2/\lambda_2 ; C = ny_3/\lambda_3 ; E = nz_2/\lambda_2$
	eeo	$\tan^2 \theta = (1-T) / (T-Z)$	$T = A^2/(C-B)^2 ; Z = A^2/D^2 ;$ $A = nx_1/\lambda_1 ; B = ny_2/\lambda_2 ; C = ny_3/\lambda_3 ; D = nz_1/\lambda_1$

Tableau 4 : Tableau de calcul de l'angle d'accord de phase dans les plans principaux pour un cristal biaxe négatif

I.3. Paramètres non linéaires

Nous avons vu précédemment que la structure cristalline d'un matériau est un critère rédhibitoire pour l'optique non linéaire quadratique, ceci est une condition nécessaire mais pas suffisante ; d'autres paramètres sont également à prendre en considération lors de la recherche d'un matériau pour l'optique non linéaire, il y a notamment le domaine de transparence du matériau, la susceptibilité non linéaire, l'angle de double réfraction (walk-off), les tolérances angulaire, thermique et spectral du matériau, etc.

I.3.1. Susceptibilité non linéaire

Le tenseur de susceptibilité non linéaire est un paramètre qui va influencer directement le rendement de conversion des processus non linéaires. Dans le cas des processus du seconde ordre, nous préférons plutôt utiliser le coefficient non linéaire qui est défini par :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (\text{Eq. 1.17})$$

Avec $\chi_{ijk}^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) l'élément de matrice du tenseur de susceptibilité dont la polarisation de l'onde à la pulsation ω_3 , ω_1 et ω_2 est par convention selon i, j, k respectivement.

Nous rappelons que $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang 2, c'est-à-dire que c'est une matrice 3x9 à 27 éléments. En utilisant la notation contractée $d_{ijk} = d_{il}$ (voir tableau 5 pour la correspondance entre les indices jk et l) le tenseur est réduit en une matrice 3x6 suivante :

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{12} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1.18})$$

Valeur de jk	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
Valeur de l correspondante	1	2	3	4	5	6

Tableau 5 : Tableau de correspondance de la notation des indices de d_{ijk}

Dans le cas des cristaux centro-symétriques, tous les coefficients de la matrice (Eq. 1.18) sont nuls. Pour les classes cristallines non centro-symétriques, seul 10 éléments peuvent varier indépendamment si on applique les conditions de symétrie de Kleinman [11], qui supposent que la susceptibilité non linéaire est indépendante de la longueur d'onde. On obtient alors les relations suivantes :

$$d_{21} = d_{16} ; d_{24} = d_{32} ; d_{31} = d_{15} ;$$

$$d_{13} = d_{35} ; d_{12} = d_{26} ; d_{34} = d_{23} ; d_{14} = d_{36} = d_{25}$$

Ainsi la matrice (Eq. 1.18) devient :

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1.19})$$

1.3.2. Rendement de conversion

Le rendement de conversion η est défini comme le rapport de la puissance d'onde générée à 2ω sur la puissance de l'onde fondamentale ω avant son entrée dans le cristal. Dans le cadre des ondes planes et en négligeant le phénomène de déplétion de l'onde fondamentale lors de la conversion, l'expression du rendement de conversion se simplifie en :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 L^2 I_{\omega}}{\varepsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega} c_0 \lambda_{\omega}^2} \times \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

Où :

- P_i la puissance de l'onde à la pulsation i
- d_{eff} coefficient non linéaire effectif
- I_{ω} intensité de l'onde à la pulsation ω
- L longueur du cristal
- n_{ω} l'indice de réfraction du cristal à la pulsation ω
- $\Delta k = \|\vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_{\omega}\|$ le désaccord de phase entre les trois ondes en interactions
- c_0 la célérité de la lumière dans le vide
- ε_0 la permittivité diélectrique du vide
- λ_{ω} la longueur d'onde de pulsation ω

On remarquera que le rendement de conversion en fonction de la longueur du cristal L est une fonction périodique de période $\frac{\Delta k L_c}{2} = \pi$. $L_c = \frac{2\pi}{\Delta k}$ est appelé la longueur de cohérence. La figure 19 ci-dessous représente l'évolution du rendement de conversion en fonction de différente valeur de L_c . On constate que plus la longueur de cohérence est grande, plus le rendement de conversion est élevé. Pour $L_c = \infty$, on se retrouve dans le cas des conditions accord de phase où le rendement de conversion est maximal. Par ailleurs les oscillations du rendement de conversion tout au long du cristal traduit un échange d'énergie entre l'onde fondamentale à ω et l'onde générée à 2ω .

Une autre alternative permettant d'obtenir un rendement de conversion important est le *quasi-accord de phase* : il est réalisé dans des milieux où le signe du coefficient effectif a été périodiquement alterné, la période d'inversion correspondant exactement à la longueur de cohérence L_c de l'interaction considérée. Cette inversion du signe permet un déphasage « artificiel » de π qui, venant s'ajouter au déphasage « naturel » dû au désaccord de phase, permet une remise en phase de la polarisation non linéaire avec le champ rayonné. Ainsi, la puissance à 2ω qui est générée sur une longueur de cohérence n'est pas détruite sur la longueur suivante, ce qui permet de garder une interférence constructive tout au long de la propagation comme le montre la figure 19. Le rendement de conversion ainsi obtenu est alors de $\frac{4}{\pi^2}$ fois celui qui serait obtenu en accord de phase [12]. L'inversion du signe du coefficient effectif est classiquement réalisé par inversion des domaines ferro-

électriques après cristallogénèse, dans LiNbO₃ ou KTP par exemple, ou par croissance alternée dans le cas de GaAs.

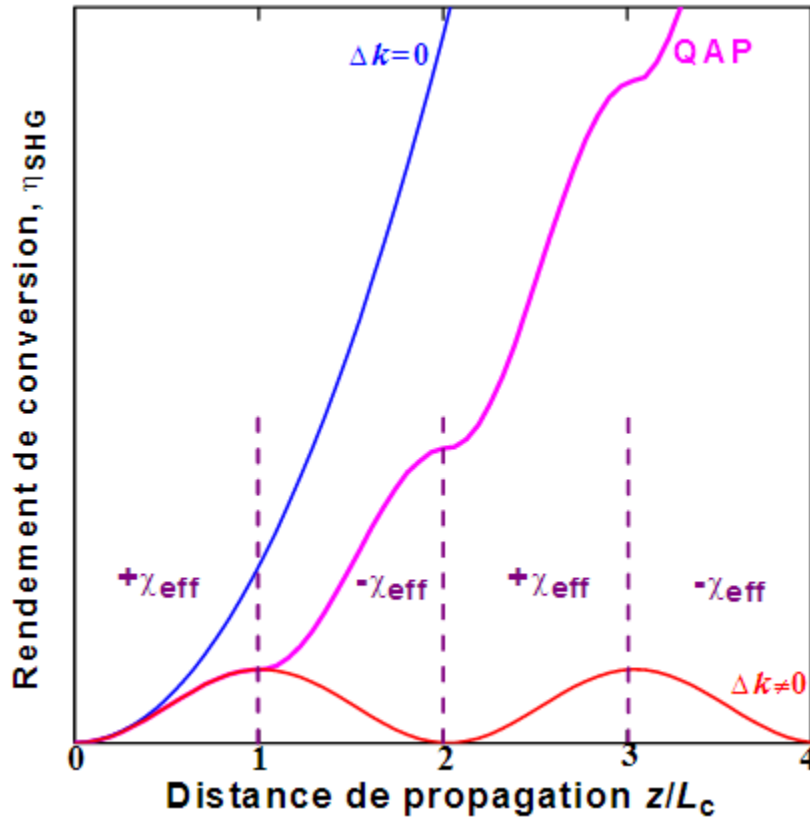


Figure 18: Rendement de conversion du GSH en fonction de la longueur du cristal non linéaire dans le cas de l'accord de phase ($\Delta k=0$), non accord de phase ($\Delta k \neq 0$) et quasi accord de phase (QAP). [13]

L'équation (Eq. 1.20) n'est plus valable pour les forts rendements de conversion dans lesquels il faudra prendre en compte par exemple le phénomène de déplétion. L'expression du rendement en condition d'accord de phase pour des ondes planes est alors la suivante [14] :

$$\eta = \tanh^2 \left(4\pi d_{eff} \times L \sqrt{\frac{I_\omega}{2\varepsilon_0 n_\omega^2 n_{2\omega} c \lambda_\omega}} \right) \quad (\text{Eq. 1.21})$$

I.3.3. Coefficient non linéaire effectif

L'expression du rendement de conversion fait intervenir le coefficient non linéaire effectif d_{eff} . Il dépend de l'état de polarisation des trois ondes en interaction, de leur direction de propagation et des coefficients non linéaires du deuxième ordre d_{ijk} selon l'équation :

$$d_{eff} = \sum_i p_i \sum_j \sum_k d_{ijk} p_j p_k \quad (\text{Eq. 1.22})$$

Avec p_i dépendant de l'état de polarisation.

Milieu uniaxe :

Pour un milieu uniaxe p_i peut se décomposer dans le repère diélectrique selon le caractère ordinaire ou extraordinaire des ondes :

Composante	Onde ordinaire	Onde extraordinaire
Selon X	$p_{o,X} = -\sin(\varphi)$	$p_{e,X} = \cos(\theta) \cos(\varphi)$
Selon Y	$p_{o,Y} = \cos(\varphi)$	$p_{e,Y} = \cos(\theta) \sin(\varphi)$
Selon Z	$p_{o,Z} = 0$	$p_{e,Z} = -\sin(\theta)$

Tableau 6: décomposition du vecteur de polarisation dans le repère diélectrique d'un cristal uniaxe

Ainsi on reporte dans le tableau 7 les valeurs de d_{eff} pour chaque classe cristalline non centrosymétrique :

Classe cristalline	d_{eff}^{eeo} et $d_{eff}^{(eoe,oeo)}$	d_{eff}^{ooe} et $d_{eff}^{(oeo,ooo)}$
$\bar{6}m2$	$d_{22} \cos 2\theta \cos 3\varphi$	$-d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi$
6	$\cos 2\theta (d_{11} \sin 3\varphi + d_{22} \cos 3\varphi)$	$\cos \theta (d_{22} \cos 3\varphi - d_{22} \sin 3\varphi)$
4, 6	0	$d_{15} \sin \theta$
3m	$d_{22} \cos 2\theta \cos 3\varphi$	$d_{15} \sin \theta - d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi$
32	$d_{11} \cos 2\theta \sin 3\varphi$	$d_{11} \cos \theta \cos 3\varphi$
3	$\cos 2\theta (d_{11} \sin 3\varphi + d_{22} \cos 3\varphi)$	$d_{15} \sin \theta + \cos \theta (d_{11} \cos 3\varphi - d_{22} \sin 3\varphi)$
$\bar{4}2m$	$d_{14} \sin \theta \cos 2\varphi$	$-d_{14} \sin \theta \sin 2\varphi$
4mm, 6mm	0	$d_{15} \sin \theta$
$\bar{4}$	$\sin 2\theta (d_{14} \cos 2\varphi - d_{15} \sin \varphi)$	$-\sin \theta (d_{14} \sin 2\varphi + d_{15} \cos 2\varphi)$

Tableau 7 : Tableau récapitulatif du coefficient non linéaire effectif de différentes classes de cristaux uniaxes pour la GSH[14]

Milieu biaxe :

Dans le cas des cristaux biaxes, nous ne montrerons que les coefficients non linéaire pour la classe cristalline m des cristaux de $Ca_5(BO_3)_3F$ que nous aborderont dans le chapitre II de ce manuscrit. Pour les autres cristaux biaxes, le lecteur est invité à consulter le « Handbook of nonlinear optical crystals » de V.G. Dmitriev [15].

Plan principal	Type I	Type II
XY	$d_{13} \sin \varphi$	$d_{31} \sin^2(\varphi) + d_{32} \cos^2(\varphi)$
YZ	$d_{13} \sin^2(\theta) + d_{12} \cos^2(\theta)$	$d_{31} \sin \theta$
ZX	$d_{12} \cos \theta - d_{32} \sin \theta$	0

Tableau 8: Expression des coefficients non linéaires effectifs correspondant à la classe cristalline m pour la GSH

1.2.4. Angle de double réfraction

L'angle de double réfraction ou le «walk-off» ρ peut être interprété de plusieurs façons. Nous avons vu précédemment (section 1.2.2) qu'il résulte de la divergence de la direction de propagation de l'énergie (vecteur de Poynting $\vec{\pi}$) par rapport à la direction de propagation de l'onde électromagnétique \vec{k} dans le milieu non linéaire. Un autre point de vue est que pour une direction de propagation donnée, les ondes ordinaire et extraordinaire, dans un cristal uniaxe par exemple, se propagent dans le milieu anisotrope en voyant des indices de réfraction différents : n_o pour l'onde ordinaire et $n_e(\theta)$ pour l'onde extraordinaire, et elles vont s'écartier l'une de l'autre de l'angle ρ (figure 20). Dans un cristal uniaxe, seul l'onde extraordinaire est déviée tandis que l'onde ordinaire se propage sans subir l'effet du walk-off. Pour les cristaux biaxes, a priori, les deux ondes sont toutes les deux déviées dans le cristal.

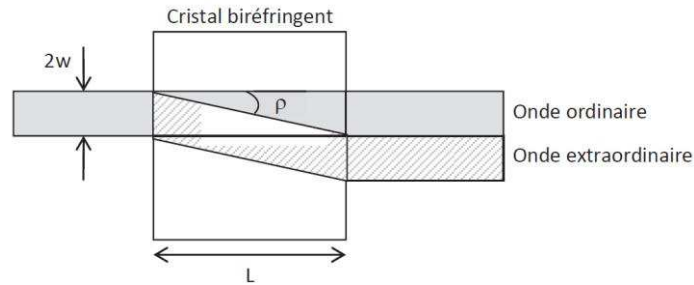


Figure 19 : Représentation schématique de l'angle de double réfraction pour un cristal uniaxe. ($2w$ correspond au diamètre du faisceau)

Pour un cristal **uniaxe**, l'angle de walk-off peut être calculé par la formule :

$$\rho(\theta) = \pm \arctan \left[\left(\frac{n_o}{n_e} \right)^2 \tan(\theta) \right] \mp \theta \quad (\text{Eq. 1.23})$$

Le signe supérieur se réfère aux cristaux uniaxes négatifs ($n_o > n_e$) et les signes inférieurs pour les cristaux uniaxes positifs ($n_o < n_e$) [15].

Pour un cristal **biaxe**, nous pouvons utiliser la formule (Eq. 1.23) pour retrouver l'angle de walk-off dans les plans principaux ; en effet, le cristal a un comportement d'uniaxe positif dans le plan YZ , négatif dans le plan XY et enfin dans le plan XZ , le cristal est uniaxe négatif pour $0 < \theta < V_z$ et uniaxe positif pour $V_z < \theta < 180 - V_z$ (figure 11). Si nous sortons des plans principaux, alors l'angle de walk-off est donné par la formule [16] :

$$\tan \rho(\theta, \varphi) = n^2(\theta, \varphi) \left[\left(\frac{\sin \theta \cos \varphi}{n(\theta, \varphi)^{-2} - n_x^{-2}} \right)^2 + \left(\frac{\sin \theta \sin \varphi}{n(\theta, \varphi)^{-2} - n_y^{-2}} \right)^2 + \left(\frac{\cos \theta}{n(\theta, \varphi)^{-2} - n_z^{-2}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (\text{Eq. 1.24})$$

Avec $n(\theta, \varphi)$ l'indice de réfraction dans la direction de propagation.

Le walk-off est un paramètre essentiel dans le choix d'un matériau pour la génération de seconde harmonique. En effet la figure 20 nous montre qu'à partir d'une certaine distance dans le cristal, les deux ondes ordinaire et extraordinaire ne se superposent plus; l'interaction entre les deux ondes ne peut plus avoir lieu. Ainsi le walk-off conditionne la longueur utile d'un cristal non linéaire.

Il existe cependant des directions particulières où le walk-off est nul, ce sont les directions des axes principaux (X, Y et Z) du repère diélectrique. Dans ce cas, la longueur d'interaction des ondes ordinaire et extraordinaire est théoriquement infinie, c'est ce que nous appelons les « **accords de phase non critiques** ». Un exemple célèbre de cristaux utilisés en accord de phase non critique est le triborate de lithium (LiB_3O_5 , LBO) pour le doublage fréquence de type I de 1064 nm à 532 nm. L'inconvénient de cette méthode est que les conditions d'accord de phase ne sont en général pas réalisables à température ambiante, il faut chauffer les cristaux pour obtenir un accord de phase non critique. Ceci est possible car les indices optiques, donc les angles d'accord de phase, sont sensibles à la température. Pour le LBO, il faut garder le cristal à 149°C pour se placer dans les conditions d'accord de phase non critique.

I.3.4. Tolérance angulaire, thermique et spectrale

Nous avons vu précédemment que le rendement de conversion η (Eq. 1.20) dépend fortement du désaccord de phase ΔkL , selon une équation en sinus cardinal carré. Cette fonction admet un maximum en 0, c'est-à-dire dans le cas d'un accord de phase parfait (figure 21), et elle diminue rapidement quand nous nous écartons de cette valeur. Or le désaccord de phase ΔkL dépend de l'angle du faisceau incident, de la température du cristal et de la longueur d'onde du faisceau. Ainsi nous pouvons définir l'acceptance angulaire, thermique et spectrale qui correspondent au déphasage ΔkL pour lequel le rendement de conversion diminue de moitié.

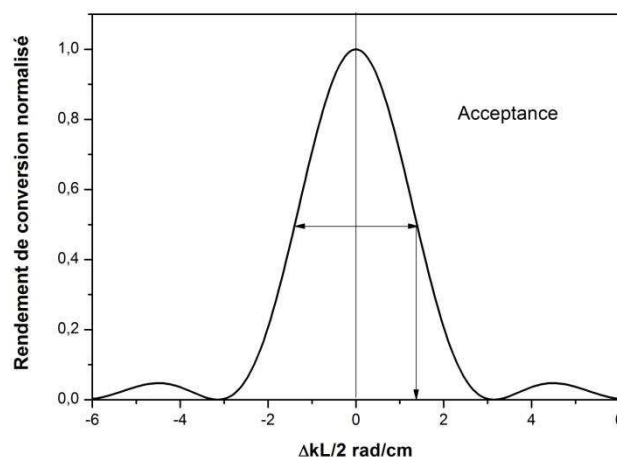


Figure 20: Représentation de la fonction sinus cardinal carré

L'acceptance angulaire, appelée aussi tolérance angulaire, s'exprime en mrad.cm. L'acceptance angulaire posera des problèmes lorsque nous aurons besoin de fortement focaliser un faisceau fondamental afin d'avoir une forte intensité et donc un meilleur rendement de conversion. Ainsi nous préférons des matériaux ayant l'acceptance angulaire la plus large possible.

Lors de la génération de seconde harmonique, des gradients thermiques peuvent apparaître dans les cristaux non linéaires du fait de l'absorption de l'onde fondamentale ou de l'onde générée par les impuretés du milieu non linéaire. Ainsi une grande acceptation thermique contribue à une meilleure stabilité de la puissance du faisceau généré.

De manière générale, nous privilégierons une tolérance spectrale la plus grande possible pour réduire la sensibilité à une variation de la fréquence du rayonnement laser incident.

1.3.5. Critère de recherche des matériaux non linéaire pour la génération de seconde harmonique

Nous avons vu précédemment que les matériaux pouvant générer des effets d'ordre deux doivent vérifier des conditions sur leurs structures cristallines ou être orientés dans la direction des conditions d'accord de phase, mais dans la pratique d'autres paramètres entrent en compte dans le choix d'un matériau pour la conversion de fréquence laser. L'ensemble des critères peut se résumer ainsi:

- Nous privilégierons un matériau ayant des coefficients non linéaire effectifs élevés afin d'avoir un rendement de conversion maximal.
- Une large acceptation angulaire, thermique, et spectrale permettent d'optimiser la qualité du faisceau laser : accord de phase plus aisé, stabilité du faisceau
- Une large transparence spectrale dans l'UV afin que les photons générés ne soient pas absorbés par le matériau lui-même.
- Un seuil de dommage le plus élevé possible pour leur utilisation dans des lasers de puissance.
- Le matériau doit être chimiquement stable, plus particulièrement non hygroscopique^{viii}.
- De bonnes propriétés mécanique pour faciliter le polissage et la découpe.
- De large conductivité thermique pour minimiser les gradients thermiques dans les cristaux.
- Facile à croître et de bonne qualité optique (sans inclusion, clivage, macles etc.)

1.4. Efficacité non linéaire des borates

Dans les années 1970, la principale méthode utilisée pour la recherche de nouveaux matériaux non linéaires pour la GSH est la méthode de Kurtz et Perry développée au sein des laboratoires Bell en 1968 [17] : elle consiste à éclairer l'échantillon à étudier sous forme de poudre à l'aide d'un laser Q-switched. Le signal résultant est ensuite filtré pour ne laisser passer que les longueurs inférieures à la longueur d'onde du faisceau incident, puis il est amplifié grâce à un photomultiplicateur et analysé sur un oscilloscope. Cette méthode permet de déterminer la valeur relative des coefficients non linéaires de l'échantillon par rapport à un matériau témoin^{ix} et de confirmer ou infirmer l'existence d'une

^{viii} L'hygroscopie désigne la propriété de certains matériaux à absorber l'humidité de l'air ambiant. Dans le cas des cristaux pour l'optique, ceci provoquera le blanchissement des surfaces ce qui limitera la durée de vie de ces cristaux si aucun traitement de surface n'est réalisé.

^{ix} A l'époque, Kurtz et Perry comparaient les échantillons par rapport aux cristaux de quartz. Actuellement le cristal de référence est le KDP (KH_2PO_4).

direction d'accord de phase du matériau pour la GSH. Elle a le mérite d'être facile à mettre en œuvre et ne requiert que des échantillons sous forme de poudre, ce qui évite la synthèse de monocristaux : processus qui peut nécessiter des années d'optimisation. La recherche de nouveaux matériaux non linéaires basant uniquement sur la technique de Kurtz et Perry est fastidieuse car elle requiert au préalable la synthèse du composé sous forme de poudre. Ainsi à la fin des années 1970 [18], C. Chen a publié sa théorie du groupe anionique qui permet de prédire les propriétés non linéaires d'un matériau telles que la susceptibilité d'ordre deux, le seuil de transmission etc. ce qui a conduit à la découverte des cristaux de BBO (β -BaB₂O₄) et LBO (LiB₃O₅) pour la conversion de fréquence et a impulsé la recherche des matériaux optiques non linéaires parmi les groupements borates.

I.4.1. Théorie du groupe anionique

La théorie de groupe anionique permet de prédire les propriétés non linéaires d'un matériau à partir de sa structure cristalline. Elle repose sur l'hypothèse selon laquelle [19] :

- Le coefficient non linéaire global d'un cristal est la superposition géométrique des susceptibilités microscopiques de second ordre des groupes anioniques, la contribution des groupes cationiques est négligeable.
- La susceptibilité d'ordre deux des unités anioniques de base peut être calculée à partir des orbitales moléculaires localisées en utilisant des méthodes de calcul de chimie quantique.

I.4.2. Les groupements borates et leur diversité chimique

Le développement de la théorie des groupes anioniques a permis d'orienter la recherche de nouveaux matériaux optiques non linéaires vers la famille des borates, ceci pour plusieurs raisons : premièrement, la plupart des cristaux de borate sont transparents dans l'UV, voire l'UV du vide. Deuxièmement les composés à base de bore possèdent une grande diversité chimique structure, ce qui donne une plus grande probabilité de trouver le matériau adéquat pour les applications recherchées. Et enfin les cristaux de borate sont connus pour avoir des seuils de dommage laser relativement élevés grâce au gap important de leur structure électronique et une forte inertie de transport des ions et électrons dans leur réseau cristallin, même sous l'effet d'un flux laser intense.

I.4.3. Les groupements borates

L'atome de bore B, de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^1$, peut avoir un indice de coordinance trois ou quatre pour former avec les atomes d'oxygène des groupements borates. Nous en connaissons actuellement des centaines de types de structures, le bore pouvant d'hybrider pour créer des structures sp^2 et sp^3 . Ils peuvent être classés quelques unités structurales de base [20] [21], telles que $(BO_3)^{3-}$, $(BO_4)^{5-}$, $(B_2O_5)^{4-}$, $(B_2O_7)^{8-}$, $(B_3O_6)^{3-}$, $(B_3O_7)^{5-}$, $(B_3O_8)^{7-}$, $(B_3O_9)^{9-}$, $(B_5O_{10})^{5-}$, $(B_4O_9)^{6-}$ etc...

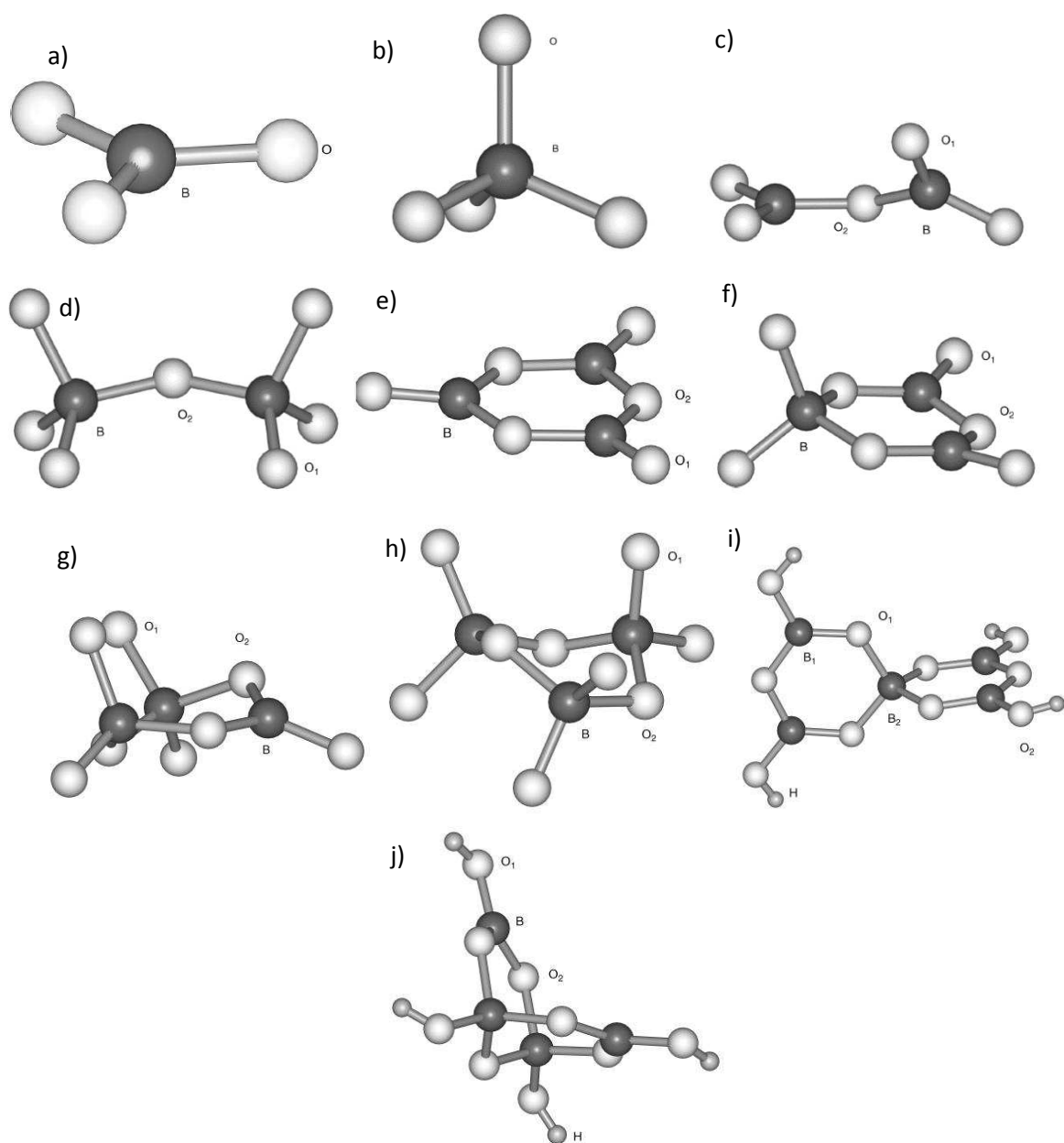


Figure 21 : Représentation des groupements borates a) $(BO_3)^{3-}$, b) $(BO_4)^{5-}$, c) $(B_2O_5)^{4-}$, d) $(B_2O_7)^{8-}$, e) $(B_3O_6)^{3-}$, f) $(B_3O_7)^{5-}$, g) $(B_3O_8)^{7-}$, h) $(B_3O_9)^{9-}$, i) $(B_5O_{10})^{5-}$, j) $(B_4O_9)^{6-}$

1.4.3.1 Susceptibilité non linéaire

La susceptibilité non linéaire est gouvernée par l'aptitude qu'ont les électrons à réagir sous l'influence d'un champ électrique externe. Le groupement anionique $(B_3O_6)^{3-}$ possédant le système conjugué le plus étendu apporte une grande délocalisation des électrons et donc une plus grande susceptibilité non linéaire. C'est le groupement qui présente la plus forte susceptibilité non linéaire parmi les différents groupements anioniques. Par ailleurs, l'énergie de gap de ce groupement

anionique est de 6.56eV, environ 185 nm [22]. L'un des matériaux le plus connu de cette famille est le β -BaB₂O₄ (BBO) qui affiche un seuil de coupure de 189 nm.

Le groupement (B₃O₇)⁵⁻ est cyclique mais il n'est pas parfaitement plan à cause de la présence d'un atome de bore hybridé sp³. Ceci présentera une susceptibilité moindre comparée au groupement (B₃O₆)³⁻ en raison de la destruction d'orbitale cyclique π -conjuguée par l'atome de bore tétraédrique. Les calculs montrent que l'énergie de gap de ce groupement anionique est de 8.16eV, environ 150 nm, ce qui en fait une très bonne unité structurale de base très intéressante pour un cristal non linéaire pour l'UV. Cependant la tendance des groupements (B₃O₇)⁵⁻ à former des chaînes en forme d'hélice entraîne une faible biréfringence. Ainsi les cristaux de LiB₃O₅ (LBO), CsB₃O₅ (CBO) et CsLiB₆O₁₀ (CLBO) ont des biréfringences relativement faibles de 0.045 à 0.055.

Le groupement (BO₃)³⁻ possède également des coefficients non linéaires relativement grands grâce à la présence d'orbitale π -conjuguée. Si ses atomes d'oxygène terminaux se lient à des cations tels que B, Be, Al ou Si pour éliminer ses liaisons pendantes, la limite de transparence peut descendre dans l'UV du vide vers 160 nm. De plus les cristaux de borate contenant les groupements (BO₃)³⁻ coplanaires et denses possèdent en général des coefficients non linéaires d_{ij} élevés et de large biréfringence.

Le groupement (BO₄)⁵⁻ tétraédrique est l'un des plus petits groupements anioniques. Contrairement aux groupements anioniques cités plus hauts, il ne présente pas d'orbitale π -conjuguée à cause de sa configuration spatiale tridimensionnelle, il possède ainsi la plus petite susceptibilité non linéaire parmi les différents groupements anioniques.

Au final, nous obtenons la règle générale de classement relatif des susceptibilités microscopiques du second ordre suivant :

$$\chi^{(2)}(B_3O_6) \approx \chi^{(2)}(B_3O_7) > \chi^{(2)}(BO_3) \gg \chi^{(2)}(BO_4)$$

Ce classement est très utile dans la recherche de nouveaux matériaux optiques non linéaires dans la série des borates.

1.4.3.2. Seuil de transmission

Le seuil d'absorption des cristaux de borate est en partie déterminé par le gap de leurs groupements anioniques. Nous pouvons ainsi classer les largeurs des bandes interdites des différents groupements anioniques selon:

$$\Delta E_g[(BO_4)^{5-}] > \Delta E_g[(BO_3)^{3-}] \approx \Delta E_g[(B_3O_7)^{5-}] > \Delta E_g[(B_3O_6)^{3-}]$$

Avec ΔE_g la largeur de la bande interdite.

Ou bien en longueur d'onde du seuil de coupure λ :

$$\lambda[(BO_4)^{5-}] < \lambda[(BO_3)^{3-}] \approx \lambda[(B_3O_7)^{5-}] < \lambda[(B_3O_6)^{3-}]$$

1.5. Les techniques de croissance cristalline

Selon le type de matériau à élaborer et ses propriétés physico-chimiques, de nombreuses méthodes de cristallogenèse peuvent être employées. La majorité de ces techniques de croissance peuvent être classées en deux grandes catégories :

- les méthodes à croissance rapide (quelques mm/h) qui opèrent en général à haute température. Elles permettent d'obtenir de gros monocristaux et sont caractérisées par une croissance dirigée à partir d'un bain fondu. Ces techniques sont applicables pour les matériaux à fusion congruente^x. Nous pouvons citer par exemple la méthode de Verneuil (1904) pour la croissance des premiers monocristaux de saphir et de rubis [23], la méthode de Czochralski (1916), de Bridgman (1923), de Kyropoulos (1926), de Stockbarger (1936) etc. La durée de ces croissances est de l'ordre de quelques jours.
- La méthode à croissance lente (quelques mm/jour) qui est utilisée en général pour des matériaux à fusion non-congruente. Ceux sont principalement des méthodes de croissance en solution ou par voie hydrothermale. Ces croissances peuvent durer plusieurs semaines voire plusieurs mois [24].

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons présenter en détail les techniques de croissance Czochralski et en solution TSSG (Top Seeded Solution Growth) qui sont les méthodes employées pour la croissance des cristaux $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ et $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ étudiés.

1.5.1 Croissance par la méthode Czochralski (CZ)

La méthode de tirage Czochralski (CZ) a été inventée par le chimiste polonais Jan Czochralski en 1916 qui réalisa la première expérience de tirage d'un fil d'étain monocristallin à partir d'un bain fondu [25] [26]. C'est le procédé privilégié dans l'industrie pour la synthèse de cristaux de grandes dimensions pour des applications optiques.

^x Un matériau est à fusion congruente si ses phases liquide et solide en équilibres ont la même composition, par opposition aux composés à fusion non-congruente qui se décomposent avant d'atteindre leur point de fusion lors d'un chauffage.

1.5.2.1. Description du four de croissance Czochralski

Un schéma et une photo du dispositif de croissance Czochralski est présenté en figure 23 :

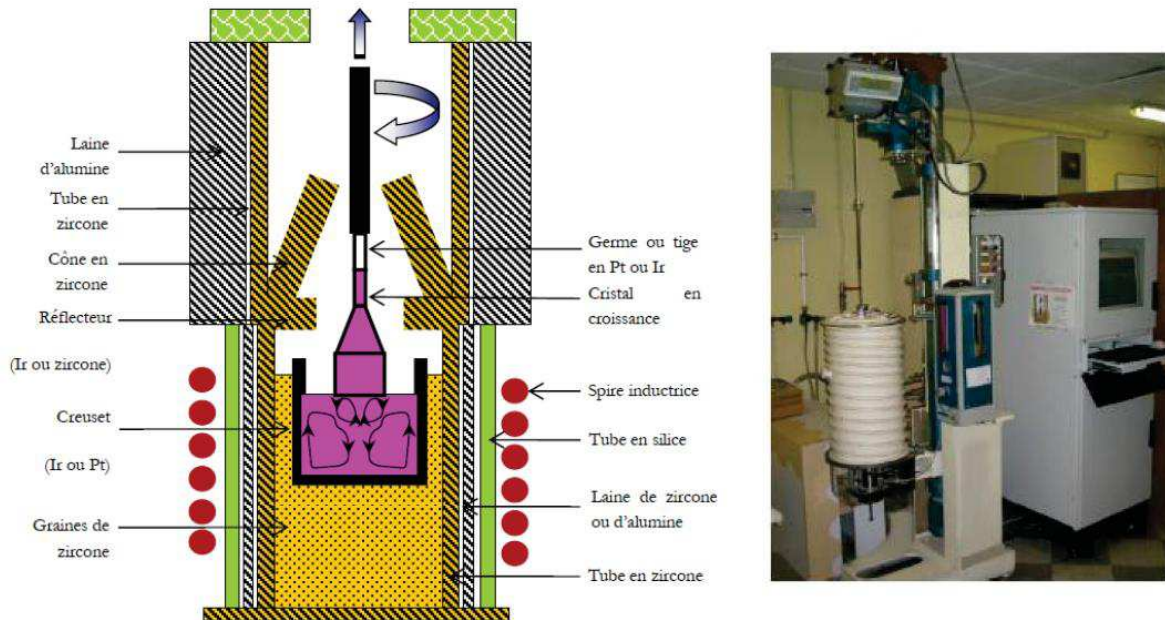


Figure 22 : Schéma du montage Czochralski (à gauche) et photo de la cuve et du dispositif de pilotage (à droite)

La croissance Czochralski consiste à placer un creuset en platine ou en iridium, contenant le composé à cristalliser, dans une bobine de spires en cuivre parcouru par un courant électrique. Le passage du courant électrique va induire par couplage magnétique un courant dans le creuset et le faire chauffer. L'ensemble est placé dans un montage réfractaire (tube et cône en zircon, grains de zircon, laine d'alumine, etc...) pour isoler thermiquement le système de l'extérieur et contrôler les gradients thermiques dans le four.

Un germe, accroché au bout d'une tige en alumine, est ensuite amené à la surface du bain pour former une interface vapeur-liquide-solide. La tige en alumine est elle-même reliée à un moteur de rotation et à une balance. Une fois les conditions de l'équilibre tri-phasiques atteintes, un programme informatique se chargera du contrôle de la température et de la translation du germe pour obtenir le cristal aux dimensions voulues.

En utilisant un germe orienté, on favorisera la croissance dans une direction cristallographique particulière pour obtenir un cristal de bonne qualité. Le germe est en général un monocristal, mais il arrive qu'on ne dispose pas de monocristal du composé à cristalliser : dans ce cas, on utilisera alors une tige métallique de la même nature que le creuset.

Le choix de la nature du creuset est conditionné par les propriétés physico-chimiques du bain fondu, la température étant le paramètre déterminant. Bien que la température de fusion du platine est de 1768°C, les creusets en platine ne peuvent être utilisés que jusqu'à 1500°C (dans ce cas il est rhodié) sous air ou sous atmosphère d'azote. Pour les applications à plus haute température, on privilégiera les creusets en iridium, dont la température de fusion est de 2446°C. Mais l'inconvénient

majeur de ces creusets est qu'on est obligé de travailler sous atmosphère d'azote ou d'argon pour éviter l'oxydation de l'iridium sous air à haute température. Parfois des creusets en or peuvent être requis lorsque le composé à cristalliser est trop corrosif vis-à-vis du platine ou de l'iridium [27], mais la température de fusion de l'or (1064°C) et ses propriétés mécaniques sont nettement inférieures à celles du platine ou de l'iridium.

1.5.2.2. Paramètres de croissance

Les paramètres de croissance peuvent être classés selon deux catégories : les paramètres géométriques et les paramètres de tirage.

Paramètres géométriques

Les cristaux issus de la croissance Czochralski possèdent des formes géométriques très caractéristiques ; ils sont composés de quatre parties distinctes : l'affinage, la tête, le corps, le pied (figure 24). L'affinage est la partie reliée directement au germe de croissance sur lequel début la croissance, il est de ce fait de même diamètre que le germe. Cette étape a pour but de favoriser la croissance du cristal issu du germe aux dépens de cristaux périphériques parasites qui peuvent se former lors de la germination, et d'avoir un monocristal orienté dans la direction voulue. La tête est l'étape de transition entre l'affinage et le corps afin d'avoir le diamètre ϕ_{corps} souhaité : elle est définie par le demi-angle $\theta_{tête}$. Ensuite le corps est la partie qui va être réellement exploitée pour y tailler des pièces : c'est la partie la plus massive du cristal. En fin de tirage on réduit progressivement le diamètre pour minimiser les contraintes dans le cristal lors de sa sortie du bain. Cette partie est ce qu'on appelle le pied : il est caractérisé par son demi-angle θ_{pied} . Tous ces paramètres ainsi que les densités liquide et solide du composé sont entrés dans le programme de croissance au préalable.

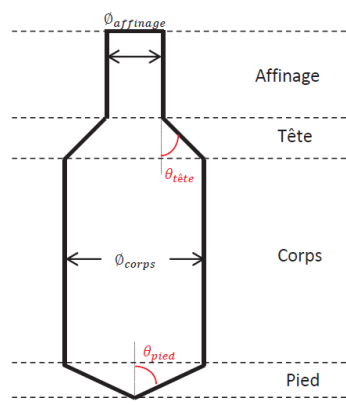


Figure 23 : Profil géométrique type d'un cristal issu de tirage Czochralski

Le contrôle des paramètres géométriques du cristal se fait à travers la mesure de la masse apparente du cristal^{xi}. Lorsque la prise de masse est supérieure à la valeur théorique, le programme de tirage augmente la puissance du générateur, et donc la température du bain, pour limiter une prise de masse trop importante et il diminue la puissance dans le cas contraire.

Paramètres de tirage

La vitesse de cristallisation linéaire $v_{cristallisation}$ est donnée par la formule suivante (Eq. 1.25) :

$$v_{cristallisation} = \frac{v_{translation}}{\left[1 - \frac{\rho_{solide}}{\rho_{liquide}} \left(\frac{\phi_{cristal}}{\phi_{creuset}}\right)^2\right]} \quad (\text{Eq. 1.25})$$

Avec:

- $v_{translation}$ la vitesse de translation ou de tirage du cristal
- ρ_{solide} la densité de la phase solide
- $\rho_{liquide}$ la densité de la phase liquide
- $\phi_{cristal}$ le diamètre du cristal
- $\phi_{creuset}$ le diamètre du creuset

La vitesse de cristallisation linéaire va dépendre de la nature du cristal à élaborer ainsi que du dopage souhaité. Pour un oxyde non dopé, elle est de l'ordre de quelques mm/h. En cas de dopage, il est nécessaire de diminuer la vitesse de cristallisation afin de favoriser l'insertion du dopant et réduire les instabilités liées aux phénomènes locaux de ségrégation. La figure 25 montre par exemple l'effet de la vitesse de cristallisation et de rotation sur l'incorporation d'antimoine dans des cristaux de germanium [28].

^{xi} La balance sur laquelle est attaché le germe mesure la résultante du poids du cristal, de la force de capillarité ainsi que de la poussée d'Archimède du bain.

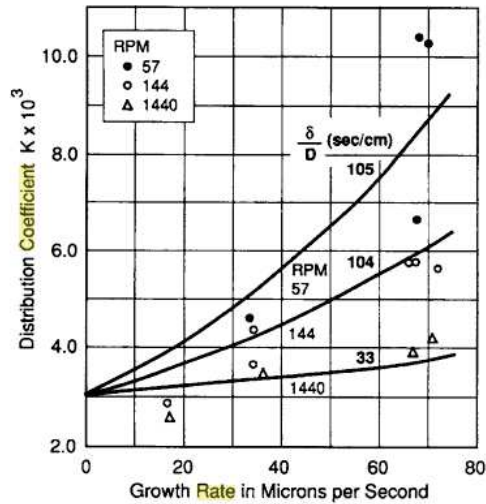


Figure 24 : Influence de la vitesse de cristallisation et de rotation (RPM) sur le taux de ségrégation d'antimoine dans les cristaux de germanium.

Par ailleurs, la forme de l'interface solide-liquide dans le creuset est le résultat de l'opposition entre les courants de convection naturels résultant des gradients de température du four et les courants de convection forcés créés par la rotation du cristal à la surface du bain. On peut distinguer trois cas (figure 26) [29] :

- Dans le cas d'une rotation trop lente voire inexistante (figure 26.a), le liquide chaud remonte le long des parois du creuset et migre vers le centre où il se refroidit au contact du cristal. Etant plus dense, il redescend au fond du bain. Il remontera lorsqu'il sera de nouveau chaud. Dans ce cas, c'est la convection naturelle qui prédomine et la forme du cristal sera donc convexe.
- Lorsque la vitesse de rotation augmente (figure 26.b), le liquide en contact avec le cristal est rejeté vers les parois du creuset à cause de la force centrifuge, ce qui va s'opposer avec les courants de convection naturelle. Il existe une vitesse de rotation optimale pour laquelle l'interface de contact cristal-bain sera un plan.
- Dans le cas d'une rotation trop rapide (figure 26.c), les courants de convection prédominent et cela se traduit par une surface de contact cristal-bain concave. Ceci favorisera l'apparition de bulle de gaz dans le cristal ou de contraintes. C'est le cas à éviter.

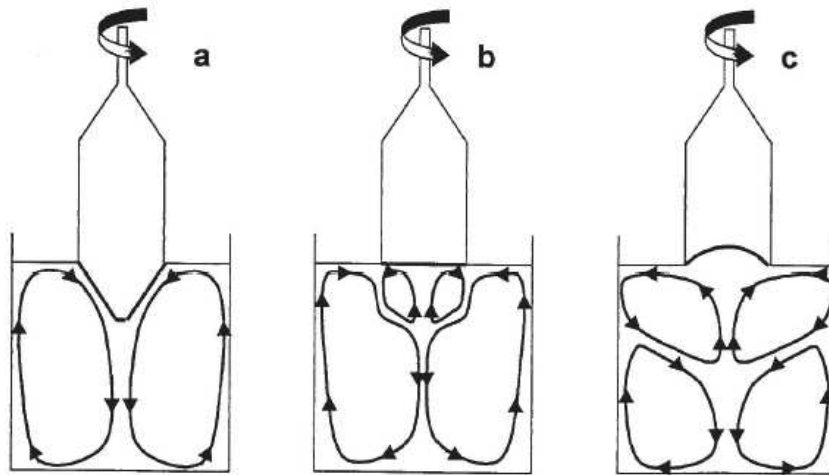


Figure 25 : Représentation schématique des courantes de convection forcé et naturel lors d'une croissance Czochralski dans le cas d'une vitesse de rotation a) trop lente, b) optimal, c) trop rapide.

1.5.2.3. Avantages et inconvénients

Les avantages et les inconvénients de la technique Czochralski peuvent se résumer ainsi :

Avantages :

- La croissance en surface libre accomode les variations de volume liées à la solidification.
- Croissance possible de cristaux massifs et de très bonnes qualités optiques à des vitesses rapides.
- La composition chimique est contrôlable.

Inconvénients :

- Pollution éventuelle par le creuset.

1.5.2 Croissance par la technique TSSG (Top Seeded Solution Growth)

La croissance en solution TSSG est une technique beaucoup plus lente comparée à la méthode Czochralski. Elle est privilégiée lorsque le cristal à élaborer est à fusion non-congruente ou bien lorsqu'il possède une transformation allotropique : par exemple les cristaux de BaB_2O_4 possèdent deux formes allotropiques : α centro-symétrique [30], obtenue à haute température, et β non centro-symétrique [31], formée à basse température et utilisée en tant que cristal non linéaire pour la génération de 4^{ème} harmonique [32]. La méthode peut également être utilisée abaisser la température de cristallisation de composés à température de fusion trop élevée [33].

La technique de croissance par TSSG repose sur la dissolution du composé à cristalliser A (équivalent à un soluté) dans un solvant B (appelé flux). Le mélange binaire des deux composés a pour objectif d'abaisser la température du liquidus du soluté afin de former un mélange de type eutectique.

Une fois le mélange totalement fondu dans un creuset (typiquement en platine), le liquide est refroidi pour atteindre la courbe du liquidus: courbe sous laquelle coexistent le liquide et le solide A (figure 27). Ensuite un germe est amené à la surface du bain pour initier la cristallisation au point M, d'où l'origine du nom de la méthode *Top Seeded Solution Growth*. Au cours de la croissance, il y a une dérive de la concentration du soluté dans le bain (déplacement du point M vers la droite dans le diagramme de phase). Il faut alors imposer une diminution constante de la température pour entretenir la sursaturation dans le bain. La vitesse de refroidissement peut être de l'ordre de quelques dixièmes °C/jour à quelques °C/jour, ainsi la durée du tirage peut atteindre plusieurs mois. Une fois la croissance terminée, le cristal est sorti lentement du bain et refroidit à température ambiante.

Il est à noter qu'ils existent des méthodes dérivées de la TSSG utilisant en général le même montage expérimental, telle que la *Middle-Seeded-Solution-Growth (MSSG)* où le germe est complètement immergé dans le bain. Un exemple de cette méthode est la croissance de cristaux de KTiOPO_4 pour la GSH en quasi-accord de phase [34].

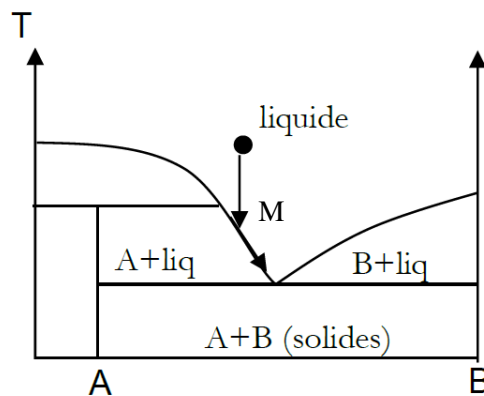


Figure 26 : Diagramme de phase d'un binaire A=soluté et B=solvant (flux). La flèche correspond au déplacement de la concentration du liquide lors de la cristallo-génèse.

Tout l'art de la croissance par TSSG réside dans le choix judicieux du solvant, ce dernier doit idéalement avoir les caractéristiques suivantes:

- Une inertie chimique vis-à-vis du soluté et du creuset
- Une faible volatilité pour éviter les dérives en composition lors des croissances qui peuvent durer plusieurs mois.
- Une faible viscosité pour avoir une bonne diffusion du soluté vers le cristal.
- Une température de fusion basse, idéalement éloignée de sa température d'ébullition pour limiter l'évaporation.
- Un fort pouvoir dissolvant.
- Une grande solubilité dans un solvant au cas où il serait nécessaire d'éliminer le flux pour récupérer le cristal désiré.

Souvent, le solvant est un mélange de plusieurs composés afin d'obtenir les caractéristiques voulues. Par exemple, le fluorure de lithium est couramment mélangé à un flux pour diminuer la viscosité du système.

1.5.2.1. Description du four de croissance TSSG

Deux fours de croissance TSSG ont été développés au laboratoire (photo figure 28), le premier possède trois zones de résistance chauffante, contrôlable indépendamment l'une de l'autre, le second four en contient deux. La figure 28 ci-dessous montre le schéma de montage du four trois zones : le creuset en platine, contenant la charge, est placé dans un montage réfractaire en alumine et en zircon (tube en alumine, billes d'alumine, plateau en zircon etc.). L'ensemble est entouré de résistances chauffantes. La température du four est mesurée par un thermocouple placé au centre de chaque résistance chauffante et entre chaque zone de chauffe (non dessiné sur le schéma) : le système est suffisamment précis pour contrôler la température du four au dixième de degré près. Le germe de croissance est attaché sur une tige en platine au bout d'une canne en alumine qui est elle-même reliée à une balance et un système de translation.

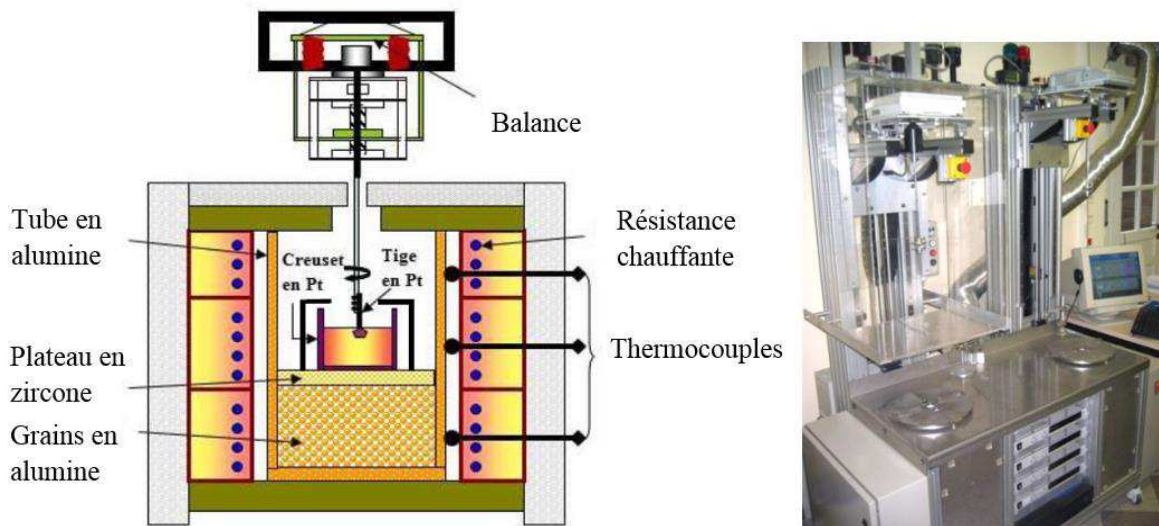


Figure 27 : Schéma du four résistif trois zones (à gauche) et photo du four (à droite)

Bien que le four de TSSG et Czochralski aient quelques similitudes (croissance en surface libre, germe relié à la balance...), le système de chauffage des deux méthodes est fondamentalement différent : chauffage résistif pour TSSG et inductif pour Czochralski. Ceci implique des différences de gradients thermiques dans les fours. Le gradient radial est de l'ordre de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour le four résistif alors qu'il est au minimum de 2 à $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour le four Czochralski du laboratoire [35]. De plus dans la méthode TSSG, la régulation de la croissance du cristal se fait par la mesure de la température du four, la masse est un paramètre indicatif qui n'est pas utilisée pour la régulation. Au contraire avec la technique Czochralski, la régulation de la croissance se fait par la mesure de la masse apparente du cristal; un programme se charge d'ajuster la puissance du générateur en fonction de la prise de masse du cristal.

1.5.2.2. *Avantages et inconvénients*

Avantages :

Comparé aux autres méthodes de croissance cristalline, la méthode TSSG possède l'avantage fondamental de pouvoir :

- Elaborer des cristaux à fusion non-congruente.
- Abaisser la température de cristallisation d'un composé à élaborer

Inconvénients :

Cependant, l'utilisation d'un flux implique d'autres problèmes tel que:

- La contamination du cristal par le flux (substitution d'atomes dans la maille cristalline, inclusions dans le cristal...)
- La difficulté du choix du flux qui se fait de manière empirique.
- Le temps de croissance est très long, elle peut atteindre plusieurs mois pour un cristal de quelques centimètres.
- Le rendement de cristallisation est faible.

1.5.2.3. *Méthode de cristallisation spontanée par refroidissement lent*

La technique TSSG étant une méthode de croissance lente nécessitant au moins plusieurs semaines pour obtenir un cristal exploitable, il est judicieux d'effectuer des tests préliminaires avant de lancer une croissance au résultat inconnu. Pour cela, on effectue en général au préalable des essais de *cristallisation spontanée par refroidissement lent* afin d'optimiser la proportion de soluté-solvant. Le principe consiste à remplir des creusets en platine avec des compositions différentes et à les placer dans un système de barquettes en alumine afin de limiter les évaporations lors de la croissance (figure 29). L'ensemble est ensuite chauffé dans un four résistif classique. Une fois la charge fondue, elle est refroidie à des vitesses de quelques dizaines de degrés par jour dans une plage de température prédéterminée par des analyses thermiques différentielles. En fin d'expérience, des cristaux de quelques millimètres peuvent être obtenus. Ils sont ensuite analysés par diffraction des rayons X. La composition optimale est alors sélectionnée pour faire une croissance par la méthode TSSG.

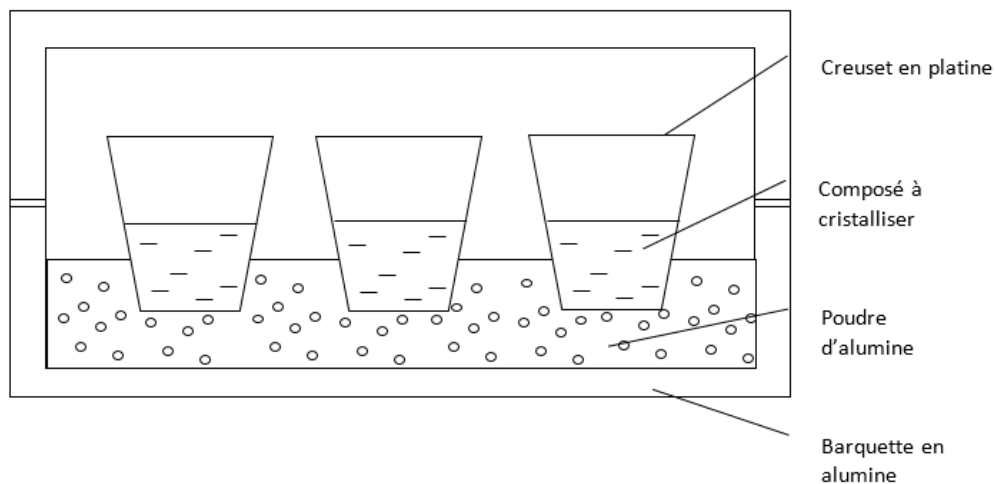


Figure 28: Schéma de montage d'un essai de cristallisation spontanée par refroidissement lent avec plusieurs creusets.

Conclusion

Après avoir présenté quelques exemples d'applications des lasers UV dans le domaine de la micro-électronique, de la chirurgie ophtalmologique et de la spectroscopie, nous nous sommes intéressés aux principes fondamentaux de l'optique non linéaire, en mettant particulièrement l'accent sur les effets non linéaires d'ordre deux. Nous avons présenté ensuite la famille des composés à base de borate comme matériaux intéressants pour la génération de seconde harmonique. Dans la dernière partie, nous nous sommes concentrés sur les différentes méthodes de cristallogenèse utilisées au cours de ce travail de thèse.

Bibliographie :

- [1] Z. Illyefalvi-Vitez, "Laser processing for microelectronics packaging applications", *Microelectron. Relab*, **41**, pp. 563-570, 2001.
- [2] R. F. Cozzens, R. B. Fox, "Infrared laser ablation of polymers", *Polym. Eng. Sci.*, **18** (11), pp. 900-904, 1978.
- [3] E. A. Boettner and J. R. Wolter, "Transmission of the ocular media", *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, **1** (6), pp. 776-783, 1962.
- [4] I.G. Pallikaris, D.S. Siganos, « Excimer-laser in-situ keratomileusis and photorefractive keratectomy for correction of high myopia », *J. Refract. Corneal. Surg.*, **10** (5), pp. 498-510, 1994.
- [5] R. S. Patel, A. Tamhankar, T. Edwards, "Diode-Pumped Solid-State UV Lasers Improve LED Sapphire Wafers Scribing", *Photonics Spectra*, **44** (10), pp. 46-48, 2010.
- [6] S. Musazzi, U. Perini, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – Theory and Applications", Springer, 2014
- [7] H. Delbarre *et al.*, "Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE", *Atmospheric Research*, **74** (1-4), pp. 403-433, 2005.
- [8] J. K. Cooper, C. D. Grant and J. Zhang, "Experimental and TD-DFT Study of Optical Absorption of Six Explosive Molecules: RDX, HMX, PETN, TNT, TATP, and HMTD", *J. Phys. Chem. A*, **117** (29), pp. 6043-6051, 2013.
- [9] Raphaël Clerc, Mathieu Hébert, « Optique non linéaire », <http://paristech.institutoptique.fr/site.php?id=726&fileid=7709> , 2012.
- [10] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, "Handbook of nonlinear optical crystals". Springer (1997)
- [11] D. A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media", *Phys. Rev.*, **126** , pp. 1977-1979, 1962.
- [12] M. M. Fejer, G.A. Mager, D. H. Jundt et R. L. Byer, « Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances », *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, pp. 2631-2652.
- [13] B. Boulanger, J.-P. Fève, « Méthode de caractérisation des propriétés optiques non linéaires de conversion de fréquence des cristaux », *Collection SFO*, **8**, pp. 99-132, 2003.
- [14] R. L. Sutherland, "Handbook of nonlinear optics". Ed. Dekker New York, 2003.
- [15] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, "Handbook of nonlinear optical crystals", Ed. Springer, 1997.
- [16] F. Bréhat and B. Wyncke, "Calculation of double-refraction walk-off angle along phase-matching directions in non-linear biaxial crystals". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. Vol 22*, pp. 1891-1898, 1989.
- [17] S. K. Kurtz and J. T. Perry, "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials". *J. Appl. Phys.*, **47** (11), pp. 4980-4985, 1968.
- [18] C. Chen, « An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear effects of crystals I », *Acta Phys. Sin.*, **25**, pp. 146-161, 1976. (en chinois).
- [19] C. Chen, Z. Lin, Z. Wang, "The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals", *Appl. Phys. B*, **80**, pp. 1-25, 2005.
- [20] C. Chen, Y. Wu, R. Li, "The development of new NLO crystals in the borate series", *J. Cryst. Growth*, **99**, pp. 790-798, 1990.
- [21] C. Chen et al, "Nonlinear Optical Borate Crystals", Ed. Wiley-CVH, 2012.
- [22] C. Chen, Z. Lin, Z. Wang, « The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals », *Appl. Phys. B*, **80**, pp. 1-25, 2005.
- [23] A. Verneuil, « Annales de Chimie et de Physiques », **8** (3), p. 20-48, 1904.
- [24] B. Ferrand, « Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique », *Collection SFO*, **8**, pp. 3-21. 2003.
- [25] J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle " *Z. Physik Chem.*, **92**, pp. 219-221, 1918.
- [26] M. Spiesser, « Jan Czochralski et la méthode du tirage des cristaux », *Bulletin GFCC*, Mai 1999.
- [27] S. Zhao *et al*, "Beryllium-free Li₄Sr(BO₃)₂ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications", *Nat. Commun.*, **5**: 4019, 2014.

- [28] J. A. Burton, "Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part II. Experimental", *J. Chem. Phys.*, **21**, pp. 1991-1996, 1953.
- [29] F. Dupret, N. Van Den Bogaert, "Handbook of Crystal Growth", *North-Holland*, **2**, pp. 874-876, 1994.
- [30] K. H. Hübner, "Über Die Borate $2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, Tief- $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $4\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ", *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **8**, pp. 335-343, 1969.
- [31] J. Liebertz, S. Stahr, "Zur tieftemperaturphase von BaB_2O_4 ", *Z. Kristallogr.*, **165**, pp. 91-93, 1983
- [32] D. N. Nikigosyan, "Beta barium Borate (BBO): A Review of Its Properties and Applications", *Appl. Phys. A*, **52** (6), pp. 359-368, 1991.
- [33] P. Veber, M. Velázquez, V. Jubera, S. Péchev, O. Viraphong, "Flux growth of Yb^{3+} -doped RE_2O_3 (RE=Y,Lu) single crystals at half their melting point temperature", *CrystEngComm*, **13**, pp. 5220-5225, 2011.
- [34] A. Pena, "Template-growth of periodically domain-structured KTiPO_4 ", *Opt. Mater. Express*, **1** (2), pp. 185-191, 2011.
- [35] K. Xu, "Nouveaux matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser solides émettant dans l'ultra-violet et le verts", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2007.

Chapitre II

Sommaire du chapitre II

II. Croissance et caractérisation de CBF pour la génération de 3^{ème} harmonique

II.1	Etat de l'art des cristaux utilisé pour la génération de 3 ^{ème} harmonique	63
II.1.1	LiB ₃ O ₅ (LBO)	63
II.1.2	CsB ₃ O ₅ (CBO)	65
II.1.3	BiB ₃ O ₆ (BIBO)	67
II.1.4	La ₂ CaB ₁₀ O ₁₉ (LCB)	68
II.1.5	BaAlBO ₃ F ₂ (BABF)	69
II.1.6	Ca ₅ (BO ₃) ₃ F (CBF)	70
II.2	Croissance cristalline du CBF	77
II.2.1	Réaction à l'état solide	77
II.2.2	Croissance de monocristaux de CBF par la méthode Czochralski	86
II.3	Caractérisation des propriétés optiques	92
II.3.1	Mesure de l'acceptance thermique du CBF	92
II.3.2	Génération de 3 ^{ème} harmonique (GTH)	97
II.4	Etude de la substitution du Ca ₅ (BO ₃) ₃ F par des alcalino-terreux	101
II.4.1	Etude de la solution solide de Sr _{5x} Ca _(5-5x) (BO ₃) ₃ F (SCBF)	102
II.5	Conclusion	112
II.6	Bibliographie	113

II. Croissance et caractérisation de CBF pour la génération de 3^{ème} harmonique

Les lasers solides UV émettant à 355 nm sont très utilisés dans les domaines de la chimie, des sciences des matériaux ou de l'usinage. Néanmoins, ces lasers ont une durée de vie limitée dans le cadre d'applications demandant des fortes puissances du fait de la dégradation du cristal non linéaire utilisé qui est le plus souvent le borate de lithium LiB_3O_5 (LBO). Le fluoroborate de calcium $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF), matériau développé à l'Institut de Recherche de Chimie Paris depuis 2004, possède des propriétés non linéaires comparables à celles de LBO et pourrait être une alternative à ce dernier. Cependant, la croissance du CBF est délicate et il est donc difficile d'obtenir des cristaux de qualité. L'étude de ce matériau doit donc se poursuivre afin de déterminer s'il peut être une alternative solide à LBO.

II.1 Etat de l'art des cristaux utilisés pour la génération de 3^{ème} harmonique

II.1.1 LiB_3O_5 (LBO)

Le triborate de lithium LiB_3O_5 (LBO) a été reporté pour la première fois dans la littérature par Mazzetti et Carli en 1926 [1]. Mais ce n'est qu'à partir de 1989 qu'il fut proposé par l'équipe de Chen [2] comme matériaux optiques non linéaires pour la génération de seconde harmonique. C'est un composé orthorhombique appartenant au groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ [3], et ses paramètres de mailles sont : $a=8,4473 \text{ \AA}$, $b=7,3788 \text{ \AA}$, $c= 5,1359 \text{ \AA}$ [4]. Les principales propriétés physico-chimiques de LBO sont répertoriées dans le tableau 1, pages 73 et 74. C'est un matériau à fusion non congruente [5], dont la température de liquidus est située à environ 834°C , mais à partir de 595°C , ce dernier se dissocie en LiBO_2 et $\text{Li}_4\text{B}_8\text{O}_{13}$ [6]. Historiquement, les premières croissances de LBO sont obtenues par la méthode TSSG en utilisant le B_2O_3 comme auto-flux : un cristal de $30 \times 30 \times 15 \text{ mm}^3$ a été synthétisé par l'équipe de Chen en 1989 [2]. Cependant, les flux à base de B_2O_3 sont très visqueux ; ceux-ci limitent fortement la diffusion thermique et le transfert de masse du bain vers le cristal. Ainsi les cristaux synthétisés contenaient souvent des inclusions, des phases parasites, voire des dislocations [7] (figure 1).

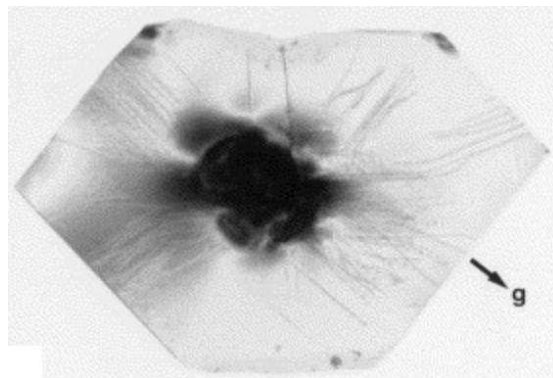


Figure 1 : Topographie au rayon X d'un cristal de LBO synthétisé en auto-flux dans la direction $[001]$ [7].

Pour éviter cet écueil, l'auto-flux B_2O_3 a été modifié par ajout d'additif tel que LiF, KF, NaCl ou MoO_3 pour diminuer la viscosité du bain [8][9]. A partir de 1996, le mélange ternaire $Li_2O-B_2O_3-MoO_3$ a été étudié en détail par Parfeniuk [10,11] et Pylneva [12] qui aboutissent à l'obtention d'un cristal de $100 \times 82 \times 45 \text{ mm}^3$, sans fissures, ni inclusions, pour une masse totale de 290 g. A partir 2004, la mise au point de la technique du « heat field symmetry control » par Kokh et Kononova [13] a permis de franchir la barrière symbolique du kilogramme, en obtenant un cristal de très grande pureté excédant 1,3 kg. La composition optimale des réactifs de départ a été fixée à $1,0Li_2O-1,29B_2O_3-1,71MoO_3$ (%mol). Actuellement, le record mondial pour la croissance de cristaux de LBO est détenu par l'équipe de Z. Hu *et al.* du « Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology of Chinese Academy of Sciences » à Pékin. Ils sont parvenus à synthétiser un cristal de 4,8 kg et $240 \times 160 \times 110 \text{ mm}^3$ en 180 jours (figure 2) [14].

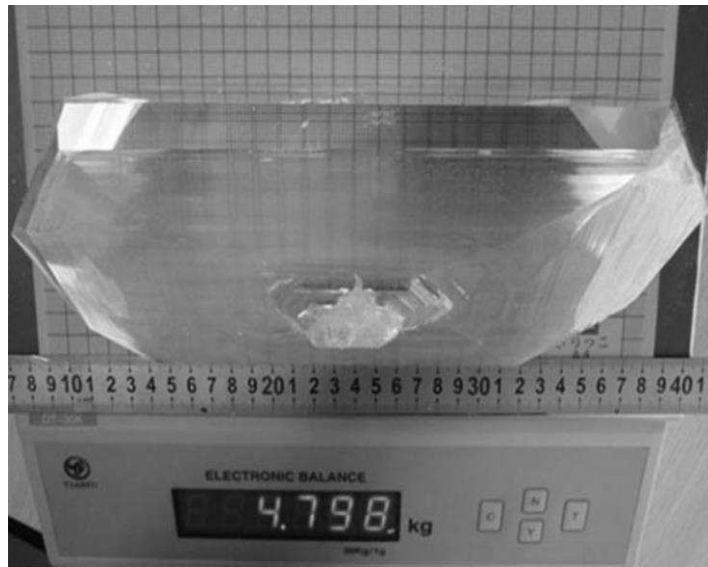


Figure 2 : Cristal de LBO synthétisé en flux $Li_2O-B_2O_3-MoO_3$

Le LBO est un cristal biaxe qui est relativement transparents dans le domaine UV, son seuil de coupure est situé à 155 nm [15]. Sa biréfringence, qui vaut $\Delta n = 0,043$ à 589 nm, est assez faible, mais ses coefficients non linéaires sont relativement élevés : $d_{31} = 0,96 \text{ pm/V}$ et $d_{32} = 1,04 \text{ pm/V}$. C'est actuellement l'un des matériaux de référence pour les applications de génération de troisième harmonique (GTH) de type I ou II à partir d'une diode laser Nd : YAG à 1064 nm par somme de fréquences : $1064 \text{ nm} + 532 \text{ nm} \rightarrow 355 \text{ nm}$. Ainsi en 2009, Dudley *et al.* [16] de la société COHERENT ont utilisé un cristal de LBO de 20mm orienté en type II ($\theta = 42^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) pour générer un faisceau UV à 355nm avec une puissance moyenne en sortie de 160 W, le taux de répétition du laser est de 8kHz avec une durée de pulse de 45 ns. Cependant le rendement de conversion ($1064 \text{ nm} \rightarrow 355 \text{ nm}$) de leur système n'est que de 6% et la qualité du faisceau est basse avec $M^2 = 18$. Plus tard en 2013, l'équipe de H. Chen *et al.* [17] de l'université de Tsinghua (Pékin) ont obtenu des rendements de conversion de 41,6% avec un cristal de LBO taillé en type II de dimension $5 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$. La qualité de faisceau M^2 est située entre 1,29 et 1,62 selon la direction considérée. La puissance moyenne du faisceau UV est de 43,7 W avec un taux de répétition de 400 kHz pour une durée de pulse de 10 ns.

La longueur minimale que peut doubler un cristal de LBO par GSH est de 554 nm, ce qui l'exclut pour les applications de génération de quatrième harmonique de laser YAG :Nd³⁺ (1064 nm) par simple doublage de fréquence à 532 nm pour donner du 266 nm. En revanche il est possible de générer du 266 nm à partir de la somme de fréquence $1064 \text{ nm} + 355 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$. G. Mennerat *et al.* [18] (CEA)

sont parvenus à générer un faisceau de 7 W à 266 nm en utilisant un cristal de LBO de 20 mm. Actuellement, le LBO est le matériau de référence pour la GSH et la GTH, il est proposé en commercialisation par de nombreuses entreprises telles que Cristal Laser (France) ou CASTECH Crystals, Inc (Chine) avec une qualité cristalline assez exceptionnelle.

II.1.2 CsB₃O₅ (CBO)

Le triborate de césium CsB₃O₅ a été reporté pour la première fois par Krogh-Moe en 1958 [19]. C'est un composé orthorhombique, de groupe d'espace P2₁2₁2₁, dont les paramètres de mailles sont a = 6,213 Å, b = 8,521 Å et c = 9,170 Å [20]. C'est un composé de la même famille que le LBO mais il a l'avantage d'être à fusion congruente ; sa température de fusion est de 835°C [21]. Les premiers cristaux de CBO de taille centimétrique ont été obtenus en 1993 par Y. Wu *et al.* [22] à partir d'un mélange stœchiométrique. Jusqu'à la fin des années 90, les méthodes de Kyropoulos et de Czochralski sont privilégiées pour la croissance de ce matériau ; des cristaux de taille 40x25x25 mm³ et φ=20x30 mm² ont été obtenus en 1999 par P. Fu *et al.* [23]. Cs₂O étant plus volatile que B₂O₃, en particulier dans les fours à forts gradients thermiques comme Kyropoulos ou Czochralski, les mélanges stœchiométriques des bains de croissance ont tendance à dériver vers des compositions riches en B₂O₃, ce qui induit à une augmentation de la viscosité du bain. La forte viscosité sera un frein au transfert de matière et à l'homogénéité du bain, elle engendre une croissance instable en favorisant les nucléations spontanées, les inclusions ou des cristaux en trémies, ce qui empêchera la croissance de cristaux de grandes dimensions. Pour contourner ce problème, Y Kagebayashi *et al.* [24] ont entrepris, en 1999, de croître un cristal de CBO à partir d'un bain enrichi en Cs₂O de 8,9%mol. Un cristal de 45x41x44 mm³, pour une masse de 119 g, a été obtenu, il ne contient ni fissures, ni inclusions. En 2003, H. Kitano *et al.* entreprennent de croître le CBO par la méthode TSSG avec un bain enrichi à 28,6%mol de Cs₂O. Ils observent une amélioration de la qualité cristalline, notamment une réduction de centres diffusants. En 2005, C. Chen *et al.* [25] sont parvenus à obtenir un cristal de 65x44x49 mm³ de 162 g sans inclusions, ni fissures (figure 3). Ils ont utilisé pour cela la méthode de *Submerged-Seed Solution Growth* (SSSG) avec un bain enrichi à 3%mol de Cs₂O, ils ont constaté que l'évaporation est moins importante que pour des bains enrichi à 8,9%mol.

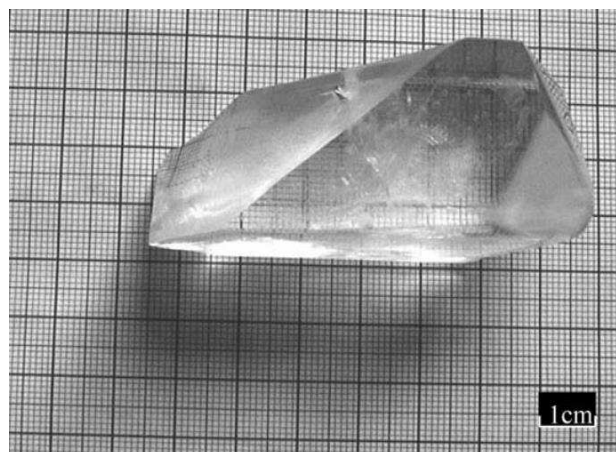


Figure 3: Monocrystal de CBO obtenu par la méthode SSSG avec un bain enrichi à 3%mol de Cs₂O. 65x44x49 mm³ et 162 g. [25]

Malgré les efforts pour obtenir des cristaux de grande qualité optique, les cristaux de CBO contiennent toujours des centres diffusants qui apparaissent dans le cristal lors de l'étape de refroidissement autour de 650°C. Ils occasionnent des pertes de puissance du faisceau laser, et donc de la diminution de l'efficacité de conversion. Saji *et al.* [26] sont parvenu à éliminer ces centres diffusants avec un traitement thermique à 820°C pendant 2h puis un refroidissement rapide à la vitesse de 60°C/min (figure 4). Cependant les cristaux traités présentent des lacunes de césium qui exhibe une luminescence verte lorsqu'ils sont éclairés par un laser UV à 193 nm [27].

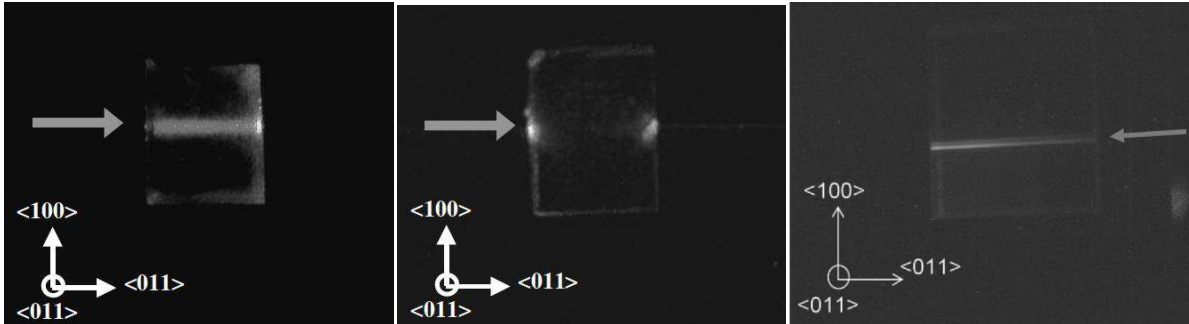


Figure 4 : Cristal de CBO avant (photo de gauche) et après (photo du milieu) traitement thermique, illuminé par un laser He-Ne dans la direction (011). La photo de droite montre la luminescence verte (autour de 500 nm) du cristal traité lorsqu'il est illuminé par un faisceau UV (193 nm).

Dans l'optique d'éliminer les centres diffusants, des additifs tels que NaF [28], V_2O_5 et MoO_3 [29] ont été introduits dans le bain afin de limiter d'une part l'évaporation du Cs_2O et d'autre part la formation de centres diffusants en abaissant la température de cristallisation. Actuellement, les meilleurs résultats ont été obtenu par l'équipe de S. Liu *et al.* [30]. Ils sont parvenus à croître, par la méthode TSSG, un cristal de CBO de $47 \times 45 \times 41 \text{ mm}^3$ pour une masse de 221 g à partir d'un bain de composition $2Cs_2O-3B_2O_3-2,5MoO_3$. Les cristaux obtenus n'ont pas subi de traitement thermique et ils ne contiennent pas de centres diffusants[31] (figure 5).

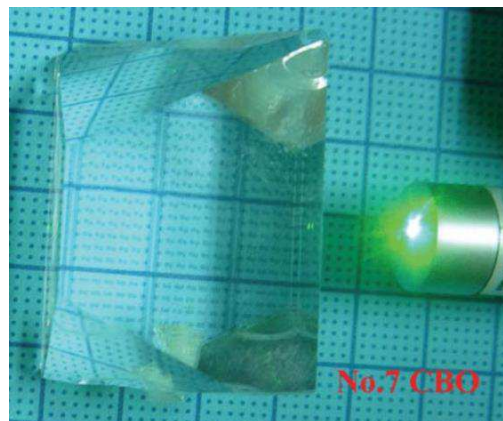


Figure 5 : Cristal de CBO ne présentant pas de centres diffusants lorsqu'il est éclairé par un laser de longueur d'onde 532nm.

Concernant les propriétés optiques du CBF, elles sont résumées dans le tableau 1, pages 73 et 74. C'est un cristal biaxe positif dont le seuil de coupure est situé à 167 nm et sa biréfringence est de $\Delta n = 0,058$ à 589 nm. Tous ses coefficients non linéaires sont nuls sauf d_{14} qui vaut 1,17 pm/V [32], valeur similaire au LBO cité auparavant. Mais en raison de la différence de structure entre ces deux composées, le coefficient non linéaire effectif du CBO pour la conversion de 3^{ème} harmonique est plus

élevé que celui du LBO. Ainsi l'équipe de D. Rajesh *et al.* [33] est parvenu en 2008 à générer 103 W de puissance moyenne à 355 nm à partir d'un laser Nd : YAG générant 300 W en sorti à 1064 nm, soit un rendement de conversion de 34,6%. Le taux de répétition du laser IR est de 20Hz avec des pulses de 58ns et une qualité de faisceau M^2 de 1,3. Le cristal de CBO utilisé fait 10 mm de long et il est orienté en accord de phase de type II ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 43,3^\circ$). Les performances très intéressantes de CBO ne doivent cependant pas oublier un de ses très gros défauts : c'est un matériau très hygroscopique.

II.1.3 BiB_3O_6 (BIBO)

Le BiB_3O_6 a été reporté pour la première fois en 1962 par Levin et McDaniel en étudiant le diagramme de phase du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [34]. C'est un composé à fusion congruente, dont la température de fusion est située à 726°C [35] (cf Tableau 1, page 73 et 74). En 1982, Liebertz synthétisait pour la première fois des cristaux de BIBO par la méthode de cristallisation spontanée par refroidissement lent et il déterminait la structure cristalline du matériau [36] qui sera affiné plus tard. Le BIBO, de groupe d'espace $C2$, cristallise dans le système monoclinique, ses paramètres de maille sont [37] : $a = 7,116 \text{ \AA}$, $b = 4,993 \text{ \AA}$ et $c = 6,508 \text{ \AA}$ et $\beta = 106,62^\circ$. En 1999, Becker *et al.* [68] parviennent à obtenir par la méthode TSSG des cristaux de BIBO de $20 \times 20 \times 30 \text{ mm}^3$ à partir d'un mélange stœchiométrique (sans aucun flux). Ils constatent que les cristaux, obtenus avec des germes orientés selon la direction $[1\bar{1}0]$, présentent des zones de coloration marron dû à un déficit d'atome de bore et d'oxygène. Les meilleurs résultats sont issus de germes orientés dans la direction $[\bar{1}01]$. A la suite de ces travaux, B. Teng *et al.* [38] sont parvenus à croître un cristal de dimension $30 \times 30 \times 40 \text{ mm}^3$ pour une masse de 120 g (figure 6).



Figure 6 : Cristal de BIBO obtenu avec un germe orienté $[\bar{1}01]$ et de dimension $30 \times 30 \times 40 \text{ mm}^3$, pour une masse de 120g. [38]

Concernant ses propriétés optiques, le BIBO est un matériau biaxe transparent dans la plage de longueur d'onde de 270 à 6250 nm [39] et sa biréfringence est de $\Delta n = 0,031$ à 589 nm. La longueur d'onde minimale que peut générer le BIBO par GSH est de 542 nm pour donner 271 nm [40], mais le faisceau généré est à limite du seuil de coupure du matériau ; il sera donc partiellement absorbé. La grande force du BIBO est que, parmi la famille des monocristaux de borate, il possède le coefficient non linéaire effectif le plus élevé pour la GTH de type I: $d_{\text{eff}} = 3,2 \text{ pm/V}$ [41] alors qu'elle n'est que de

0,8 pm/V pour le LBO et 2,05 pm/V pour le BBO (β -BaB₂O₄ matériau de référence pour la GSH dans l'UV, cf chap III). Ainsi en 2005, l'équipe de M. Peltz *et al.* [42] ont réussi à générer 1,75 W de puissance moyenne à 355nm à partir d'un laser Nd : YVO₄ délivrant une puissance de 4,5W pour des pulses de 6ns et un taux de répétition de 10 kHz. Le rendement de conversion est de 1064nm vers 355nm est de 39%. L'expérience a été menée avec un cristal taillé en accord de phase de type I ($\theta = 33,7^\circ$ et $\phi = 90^\circ$) de dimension 2,9x2,9x5 mm³. On peut également souligner les travaux de M. Ghotbi *et al.* [43] qui sont parvenus à générer à partir d'un laser Nd : YAG à 1064 nm (35Hz) un faisceau UV à 355nm de 216μJ, pour des durées de pulsation de 29ps et des taux de répétition de 25 Hz. Leur efficacité de conversion est d'environ 50%. Il a utilisé pour cela deux cristaux de BIBO pour la GSH (type I, plan YZ, $\theta = 169^\circ$ et $\phi = 90^\circ$, 10x3x4 mm³) et la GTH (type I, plan YZ, $\theta = 146^\circ$ et $\phi = 90^\circ$, 3,26x5x6 mm³). Les belles performances du BIBO ne doivent cependant pas masquer le fait que c'est un matériau qui se dégrade à cause de l'effet photoréfractif qui induit une modification locale de la biréfringence dans le cristal. Ce phénomène se produit même à des puissances lasers modérées, ce qui limite son potentiel pour des applications lasers de forte puissance [69].

II.1.4 La₂CaB₁₀O₁₉ (LCB)

Le LCB a été reporté pour la première fois en 2001 par Y. Wu *et al.* [44]. C'est un matériau de structure monoclinique cristallisant dans le groupe d'espace C2 qui a pour paramètres de maille $a = 11,043 \text{ \AA}$, $b = 6,563 \text{ \AA}$ et $c = 9,129 \text{ \AA}$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 91,4^\circ$. C'est un composé à fusion quasi congruente qui se décompose à partir de 1043°C. L'étude du diagramme de phase du système LaB₃O₆-CaB₄O₇ par Y. Wu *et al.* [45] a permis de montrer qu'un excès de CaB₄O₇ de 30%mol par rapport à la composition stœchiométrique peut être utilisé pour faire la croissance de LCB. En 2005, Jing *et al.* [46] sont parvenus à obtenir un cristal de 30x25x9 mm³ en utilisant CaO-Li₂O-B₂O₃ comme flux. Ce flux a l'avantage d'avoir une température de fusion plus basse (973°C) par rapport au flux CaB₄O₇ (1030°C). En étudiant l'effet de l'orientation des germes de croissance sur la cristallisation du LCB, Zhang *et al.* [47] sont parvenus à obtenir des cristaux de LBO de 45x28x18 mm³ pour une masse de 39 g (figure 7).

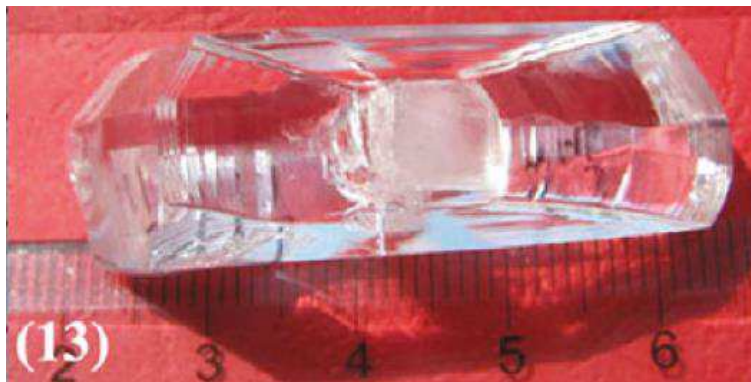


Figure 7 : Cristaux de LCB synthétisé par TSSG en flux CaO-Li₂O-B₂O₃ [47]

Le LCB est un cristal biaxe positif, dont le seuil de coupure est situé à 170 nm (cf Tableau 1, pages 73 et 74). Ses quatre coefficients non linéaires indépendants ont été déterminés par Zhang *et al.* [48] : $d_{21} = 0,58 \text{ pm/V}$, $d_{22} = -1,04 \text{ pm/V}$, $d_{23} = 0,25 \text{ pm/V}$, $d_{14} = 0,70 \text{ pm/V}$. Par ailleurs ils ont également procédé à des mesures de GTH avec des lasers Nd³⁺:YAG en régime nanoseconde et picoseconde. Ils obtiennent notamment, en utilisant un cristal de LCB de 16mm de long et taillé en accord de phase de

type I ($\theta = 49,4^\circ$ et $\phi = 0$), une puissance moyenne de 16 W à 355 nm, soit un rendement de conversion de 17,5%, le laser utilisé est un Nd :YAG de 10 ns et 10 kHz. En 2012 la même équipe [49] a réussi à obtenir une puissance moyenne de 31,6 W à 355 nm à partir d'un laser Nd :YAG (10 ns, 10 kHz), soit un rendement de conversion de 28,9%. Le cristal de LCB utilisé est de dimension $4 \times 4 \times 17,6 \text{ mm}^3$. Parmi les nouveaux matériaux non linéaires développés ces dernières années, le LCB est celui qui se rapproche le plus des performances du LBO.

II.1.5 BaAlBO₃F₂ (BABF)

Le BaAlBO₃F₂ (BABF) a été reporté pour la première fois par H. Park *et al.* [50] en 2000. Il fait partie de la famille des BaMBO₃F₂ (M=Ga, Al) et cristallise dans le groupe d'espace hexagonal P-62c. Ses paramètres de maille sont : $a = b = 8,879 \text{ \AA}$, et $c = 9,403 \text{ \AA}$. C'est un matériau à fusion non congruente, dont la décomposition intervient autour de 975°C , sa croissance se fait donc uniquement par la méthode des flux. L'un des premiers flux utilisé est NaF, avec lequel Z. Hu *et al.* [51] ont obtenu un cristal de $15 \times 15 \times 3,5 \text{ mm}^3$ par la méthode de MSSG. Cependant, les cristaux obtenus en flux NaF contiennent beaucoup d'inclusion en raison de la forte volatilité du flux NaF. Ces problèmes ont été résolus par Yue *et al.* [52] en utilisant comme flux le système LiF-B₂O₃-NaF. L'optimisation des conditions de croissance leur a permis d'obtenir un cristal de dimensions $55 \times 50 \times 30 \text{ mm}^3$ de bonne qualité (Figure 8).



Figure 8 : Monocristal de BABF synthétisé en flux LiF-B₂O₃-NaF [70]

Concernant les propriétés optiques, BABF ne peut pas générer la quatrième harmonique à 266 nm par simple doublage de 532 nm (cf Tableau 1, pages 73 et 74). En effet, les longueurs d'onde les plus courtes qu'il peut émettre par doublage de fréquence sont 273 nm en type I et 382 en type II. C'est pourquoi ce matériau est particulièrement étudié pour la génération de la troisième harmonique à 355 nm. 2,9 W à 355 nm et un rendement de conversion de 9,8 % ont été obtenus grâce à un cristal de dimensions $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ taillé pour un accord de phase en type I à partir d'un laser Nd :YAG 70 ns d'impulsion et 10 kHz de fréquence [53] (figure 9). La puissance obtenue a été stabilisée sur une durée de huit heures. Cela met en évidence la bonne qualité cristalline du matériau.

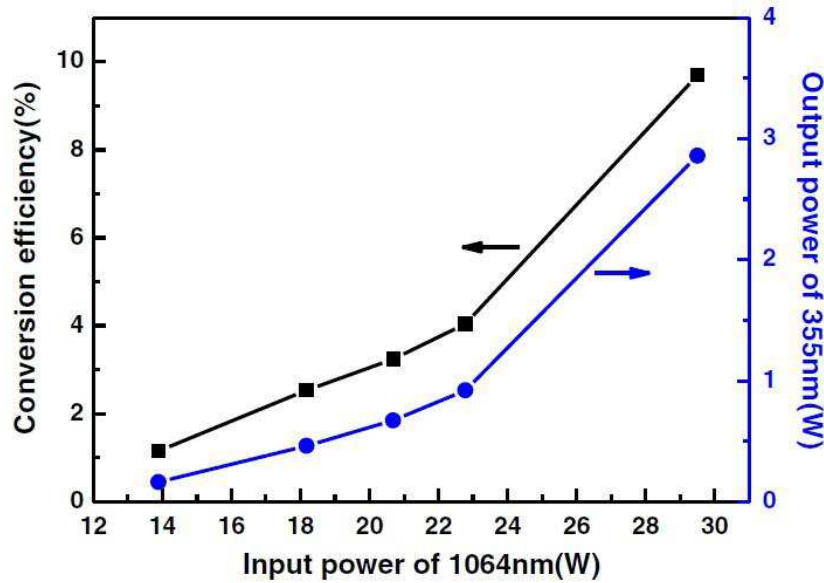


Figure 9 : Puissance moyenne à 355 nm et rendement de conversion (1064 nm \rightarrow 355 nm) en fonction de la puissance incidente à 1064 nm pour un cristal de BABF de dimension 4x4x12 mm³ taillé pour un accord de phase en type I [53].

II.1.6 Ca₅(BO₃)₃F (CBF)

Les matériaux de la famille des oxoborates de calcium et de terres rares (TRCa₄(BO₃)₃O avec TR un atome de terre rare) possèdent en général des domaines de transparence légèrement restreints et une biréfringence trop faible pour des applications de conversion de fréquence dans l'UV. Pour s'affranchir de ce problème, une solution consiste à modifier la nature chimique de ces matériaux en procédant à la substitution atomique suivante : TR³⁺+O²⁻ \rightarrow Ca²⁺+F⁻. En raison d'une plus grande électronégativité du fluor par rapport à l'oxygène, une transparence plus étendue dans l'UV est attendue pour le fluoroborate de calcium **Ca₅(BO₃)₃F** (CBF) qui en résulte.

CBF est isostructural des oxoborates de calcium et de terres rares. C'est un matériau monoclinique qui cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique Cm et sa structure est composée de groupements borates (BO₃)³⁻ [54]. Contrairement aux autres oxoborates de calcium et de terres rares TrCa₄(BO₃)₃O (Tr = Gd, Y, La etc), c'est un composé à fusion non congruente qui se décompose vers 1250°C et sa cristallogenèse peut se réaliser à l'aide de flux comme le LiF [55][56]. K. Xu a initié l'étude de CBF au sein de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, elle a montré que la croissance de CBF dans un four résistif est très difficile à maîtriser du fait d'une cristallisation radiale très rapide et instable. Ainsi les meilleurs résultats ont été obtenus avec des bains de composition 20CBF-80LiF (% molaire) (T_{fus} \approx 1000°C) par la technique Czochralski avec comme paramètres une vitesse de tirage de 0,2mm/h et une rotation de 15 tr/min [57] (figure 10.a) car les fours inductifs, présentant des gradients thermiques plus importants permettent de mieux maîtriser la croissance. Ceci est assez inhabituel car la méthode Czochralski est généralement employée pour la croissance de matériaux à fusion congruente.

Le flux LiF-B₂O₃ a été étudié afin d'abaisser la température de cristallisation du CBF et donc limiter la volatilité du LiF. Un cristal a été obtenu à partir de la composition 20CBF-72,5LiF-7,5B₂O₃ (%mol) avec une vitesse de tirage de 0,1 mm/h et une rotation de 20 tr/min [58] (figure 10.b).

Par ailleurs, M. Xia *et al.* [59] ont obtenu un cristal de CBF : Nd à partir du système CBF-Li₂O-B₂O₃-LiF en utilisant la méthode TSSG. Cependant, aucun détail n'est donné sur les paramètres de croissance.

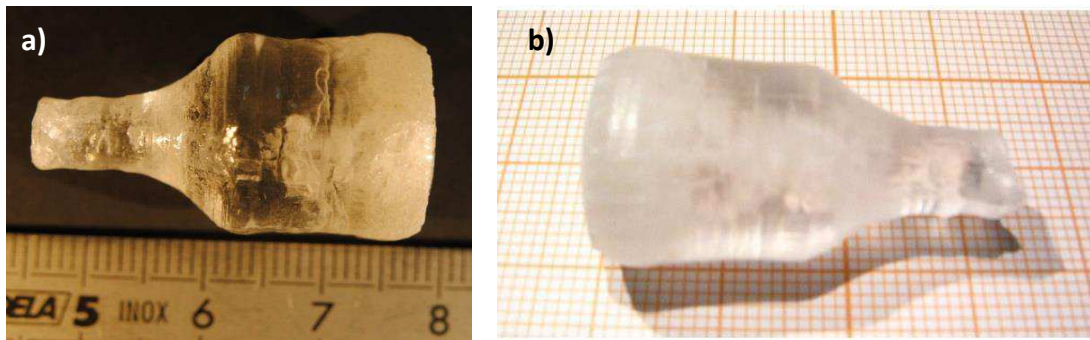


Figure 10 : Monocristal de CBF élaboré par la méthode Czochralski avec la composition (a) 20CBF+80LiF (%mol) et (b) 20CBF-72,5LiF-7,5B₂O₃ (%mol)

Malgré une qualité cristalline suffisante pour diverses caractérisations, la croissance du CBF en flux LiF reste très instable à cause de la volatilité du LiF et les cristaux présentent des défauts tels que la présence d'inclusions de LiF qui augmentent fortement au cours du tirage, comme on peut le voir sur la figure 11 [60].

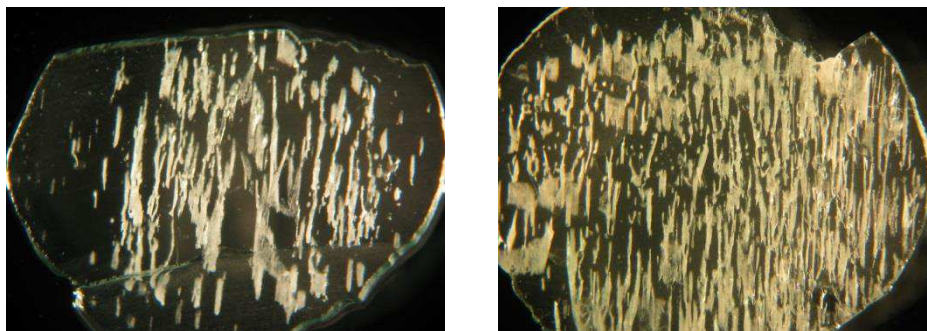


Figure 11 : Inclusion de LiF situé dans le haut (à gauche) et le bas (à droite) d'un cristal de CBF synthétisé en flux LiF avec la composition 20CBF-80LiF (%mol)

Concernant les propriétés optiques linéaires et non linéaires (cf Tableau 1 pages 73 et 74), CBF possède un seuil de coupure dans l'UV se situant à 190 nm [61]. Les équations de Sellmeier ont été établies par K. Xu *et al.* [62] :

$$n_x^2 = 2,5313 + \frac{0,01739}{\lambda^2 - 0,00632} - 0,00467 \lambda^2$$

$$n_y^2 = 2,6596 + \frac{0,01802}{\lambda^2 - 0,01475} - 0,01628 \lambda^2$$

$$n_z^2 = 2,7041 + \frac{0,01824}{\lambda^2 - 0,01737} - 0,01555 \lambda^2$$

CBF présente une biréfringence sensiblement plus élevée que les oxoborates de calcium et de terres rares ($\Delta n = 0,053$ à 589 nm [62]) ainsi que des courbes d'accord de phase déplacées vers les plus courtes longueurs d'onde. Cependant, tout comme le $\text{YCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{O}$ (YCOB), un oxoborate de calcium et de terres rares utilisé pour la GSH ($1064\text{nm} \rightarrow 532$ nm), il ne peut pas générer le quatrième harmonique à 266 nm par simple doublage de fréquence. Comme on peut le voir sur la figure 12 [60] la plus courte longueur d'onde que CBF puisse doubler en fréquence en type I est de 577 nm. Cependant, le CBF permet de réaliser un accord de phase pour le triplage à 1064 nm et 1030 nm à la fois en type I et II (figure 13).

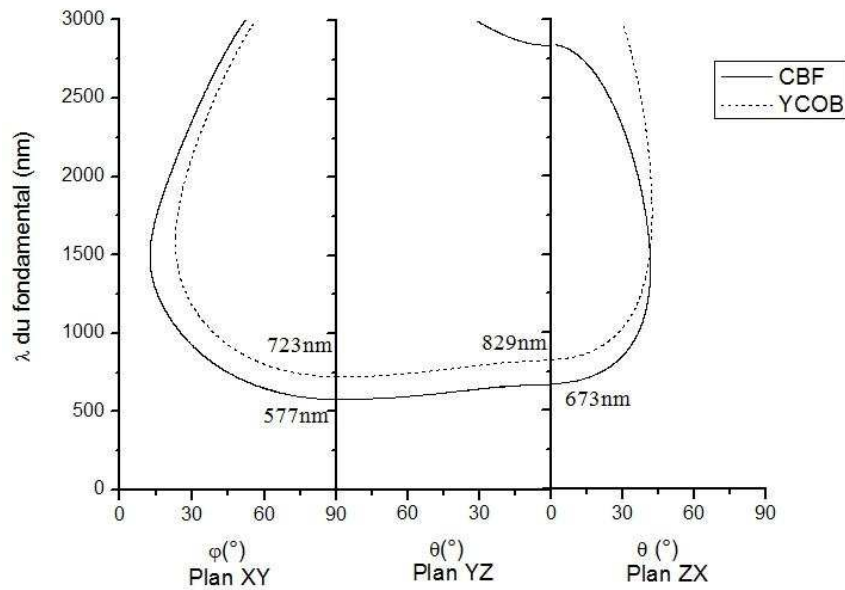


Figure 12 : Courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I de CBF comparées à celle du YCOB

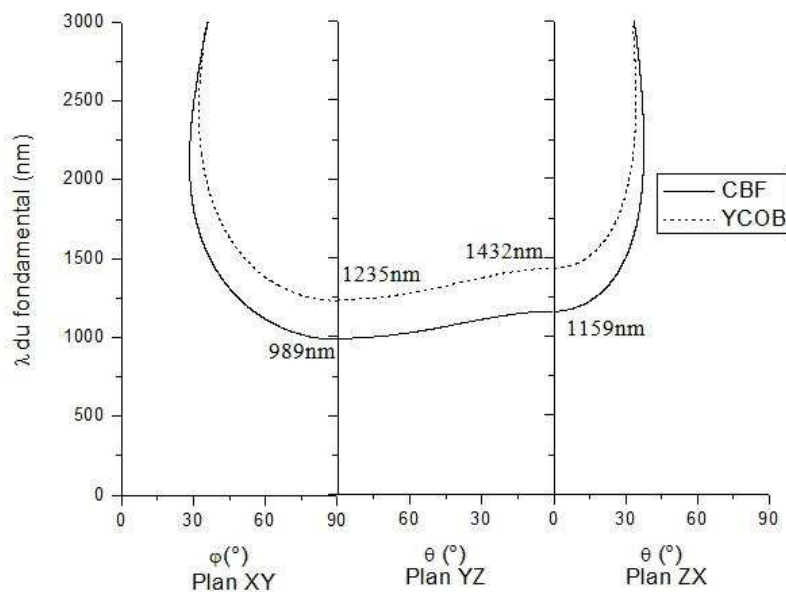


Figure 13 : Courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GTH en type II de CBF, comparées à celles de YCOB

Concernant ses efficacités non linéaires, le CBF possède quatre coefficients distincts d_{ij} non nuls qui sont d_{12} , d_{13} , d_{31} et d_{32} . Le seul coefficient connu expérimentalement est $d_{13} = 0,39$ pm/V. Il a été déterminé par K. Xu *et al.* [62] à partir de la mesure du d_{eff} en type I pour la GSH de 1064 nm. Le CBF n'est donc pas pleinement caractérisé au niveau des propriétés non linéaires, tant du point de vue des coefficients non linéaires que des différentes tolérances (angulaire, spectrale et thermique) dans le cas de la GTH. Il a été montré par K. Xu, durant sa thèse de doctorat, que le CBF était un matériau prometteur pour la GTH en type II car il possède un faible walk-off ($\rho = 8,38$ mrad) et une tolérance angulaire importante ($\Delta\theta.L = 3,83$ mrad.cm). Ses propriétés non linéaires sont comparables à celles de LBO ($\rho = 9,30$ mrad, $\Delta\theta.L = 3,54$ mrad.cm).

Concernant les expériences de GTH, L. Deyra *et al.* [63] sont parvenus à générer une puissance moyenne de 300 mW à 343 nm avec un cristal de CBF de dimension $3 \times 3 \times 5$ mm³ taillé en accord de phase de type II dans le plan XY ($\theta = 90^\circ$ et $\phi = 72,6^\circ$). La source infrarouge utilisée est un laser à fibre monocristalline : YAG : Yb délivrant une puissance moyenne de 20 W à 1030 nm à la fréquence de 30 kHz avec une durée d'impulsion de 15 ns (figure 14). La puissance du faisceau UV généré décline au début puis se stabilise après 20 min. Ils ont également évalué les valeurs des d_{eff} dans les plans XY et YZ : $d_{\text{eff}}^{\text{XY}} = 0,45$ pm/V et $d_{\text{eff}}^{\text{YZ}} = 0,38$ pm/V.

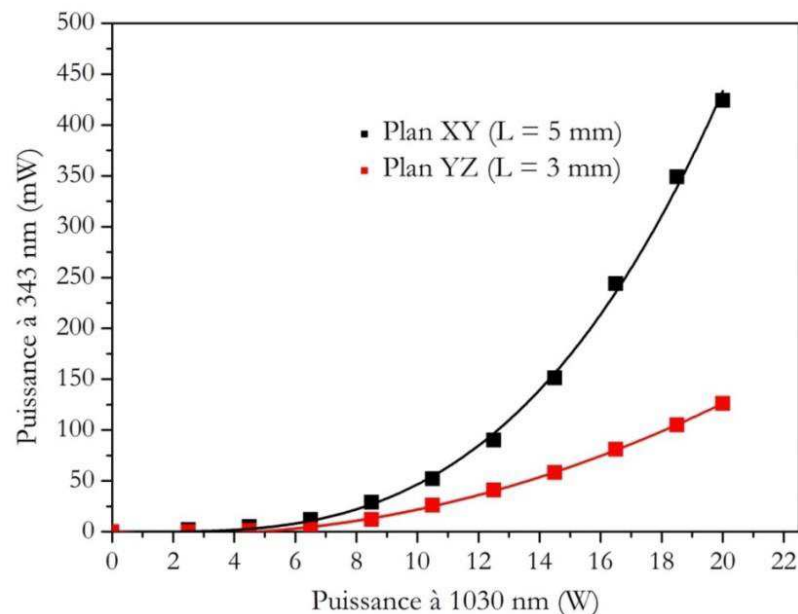


Figure 14: Puissance moyenne UV à 343 nm en fonction de la puissance moyenne IR à 1030 nm pour deux cristaux de CBF taillés respectivement dans les plans YZ et XY.

Cependant, le potentiel du CBF pour la GTH à partir d'un laser YAG : Nd, émettant à 1064 nm n'a pas été exploité. Ce qui sera l'un des objets de notre travail.

Cristal	LBO	CBO	BIBO	LCB	BABF	CBF	
Formule brute	LiB ₃ O ₅	CsB ₃ O ₅	BiB ₃ O ₆	La ₂ CaB ₁₀ O ₁₉	BaAlBO ₃ F ₂	Ca ₅ (BO ₃) ₃ F	
Unité structurale	B ₃ O ₇	B ₃ O ₇		BO ₄ + BO ₃	BO ₃	BO ₃	
Groupe d'espace	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2	C2	P $\bar{6}$ 2c	Cm	
Température de fusion (°C)	834	835	726	1043	974	1395	
Technique de croissance	TSSG, Kyropoulos	TSSG, Kyropoulos	TSSG, Kyropoulos	TSSG	MSSG	CZ, TSSG	
Système de flux	B ₂ O ₃ , Li ₂ O- B ₂ O ₃ -MoO ₃	Cs ₂ O, Cs ₂ O- MoO ₃		CaB ₄ O ₇ ; Li ₂ O- CaO-B ₂ O ₃	NaF ; LiF-B ₂ O ₃ - NaF	LiF ; Li ₂ O-B ₂ O ₃ - LiF	
Dimensions	4798g, 285x160x110 mm ³	221g, 47x45x41 mm ³	120g ; 30x30x40 mm ³	39g, 45x28x18 mm ³ .	55 x 50 x 30 mm ³	13g	
Hygroscopie	+	+	non	non	non	non	
Qualité cristalline	+++	++	++	+++	+++	+	
Seuil de transparence	155	170	270	170	165	190	
Biréfringence à 589nm	0,043	0,058	0,031	0,057	0,042	0,053	
Longueur d'onde minimale atteignable par GSH (nm)	Type I	546	542	576	546	577	552
	Type II	754	689	816	764	824	/

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des principaux matériaux pour la GTH de 1064 nm à 355 nm

		LBO	CBO	BIBO	LCB	BABF	CBF
Angle d'accord de phase (°)	Type I	XY : 37,2	YZ : 25,5 XZ : 77,9	YZ : 146,2 ZX : 56,4	ZX : 49,4 YZ : 48,7	47,5	XY : 44,9 ZX : 21,4
	Type II	YZ : 42,7	XY : 42,4	ZX : 72,0	$\theta = 65,3 ; \phi = 66$	61,8	XY : 66,8 YZ : 45
d _{ij} et d _{eff} (pm/V) pour THG en type I et II à 1064nm		d ₁₄ = 0,70 d ₂₁ = 0,58 d ₂₂ = - 1,04 d ₂₃ = 0,25	d ₃₁ = 0,96 d ₃₂ = 1,04 d ₃₃ = 0,06	d _{eff} (type I) = 3,2p m/V d ₁₄ = 2,0; d ₁₆ = 1,9 d ₂₁ = 2,5 ; d ₂₂ = 2,2 d ₂₃ = 0,6 ; d ₂₅ = 2,8 d ₃₄ = 1,3 ; d ₃₆ = 2,0	d ₁₄ = 2,4 ; d ₁₆ = 2,8 ; d ₂₁ = 2,4 ; d ₂₂ = 2,3 ; d ₂₃ = 1,3 ; d ₂₅ = 2,3 ; d ₃₄ = 0,9 ; d ₁₄ = 2,4 ;	d ₂₂ = 1,24 d _{eff} (type I) = 0,84 d _{eff} (type II) = 0,28	d ₁₃ = 0,39
Walk off ρ (mrad)	Type I	18.3	YZ : 17.5	68.6	ZX : 31.8 YZ : 31.1	28.6	XY : 1,15 ZX : 1,32
	Type II	9.3	XY : 16.2		/	23.6	XY : 1,05 YZ : 0,48
Acceptance angulaire $\Delta\theta, L$ (mrad,com)	Type I	1,9	YZ : 2,07		ZX : 0,56 YZ : 0,47	1,19	XY : 0,8 ZX : 0,9
	Type II	5,6	XY : 2,9		$\Delta\theta.L = 2,16$ $\Delta\phi.L = 2,69$	1,4	XY : 1,6 YZ : 3,8
Acceptance spectrale $\Delta\lambda, L$ (nm.cm)	Type I		/		-	/	
	Type II		/		-	/	
Acceptance thermique $\Delta T, L$ (°C.cm)	Type I	3,8	XZ : 7,8	1,1	ZX : 5,96 YZ : 6,2	/	
	Type II	3,7	XY : 5,7		7,07	/	
Puissance laser obtenue	Type I			1,75W ; 39%	31,6W ; 28.9%	2,9W ; 9,8%	
	Caractéristique du laser			Nd : YVO ₄ ; 4,5W, 10kHz, 6ns	Nd : YAG, 10kHz, 10ns	Nd : YAG ; 10kHz, 70ns	
	Type II	160W, 6%	103W, 34.6%				300mW
	Caractéristique du laser	Nd : YAG, 8kHz, 45ns	Nd : YAG, 300W, 20Hz, 58ns				Yb : YAG, 20W, 30kHz, 15ns

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des principaux matériaux pour la GTH de 1064 nm à 355 nm

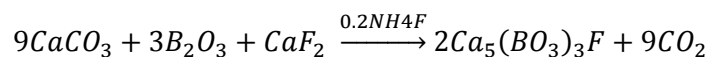
II.2 Croissance cristalline du CBF

Les monocristaux de CBF élaborés en flux LiF par la méthode Czochralski contiennent souvent de nombreuses fractures et inclusions, celles-ci pourraient être liées à la pureté du CBF synthétisé par la méthode de la réaction à l'état solide. Ainsi, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude des paramètres influençant cette réaction. Ensuite nous aborderons la croissance cristalline du CBF dans un four Czochralski avec des gradients thermiques différents.

II.2.1 Réaction à l'état solide

II.2.1.1 Réaction à l'état solide en une étape

Etant donné que la croissance cristalline du CBF nécessite la synthèse au préalable des composés par réaction à l'état solide. K. Xu [60] proposait dans ses travaux de thèse en 2007 une voie de synthèse en une seule étape:



Le protocole de synthèse appliqué est le suivant :

- Mélange et broyage des réactifs dans un mortier
- Homogénéisation du mélange à l'aide d'un agitateur mécanique (type Turbula) pendant 10min
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Frittage sous air du barreau obtenu à 1100°C

Le programme de chauffe pour le frittage est le suivant :

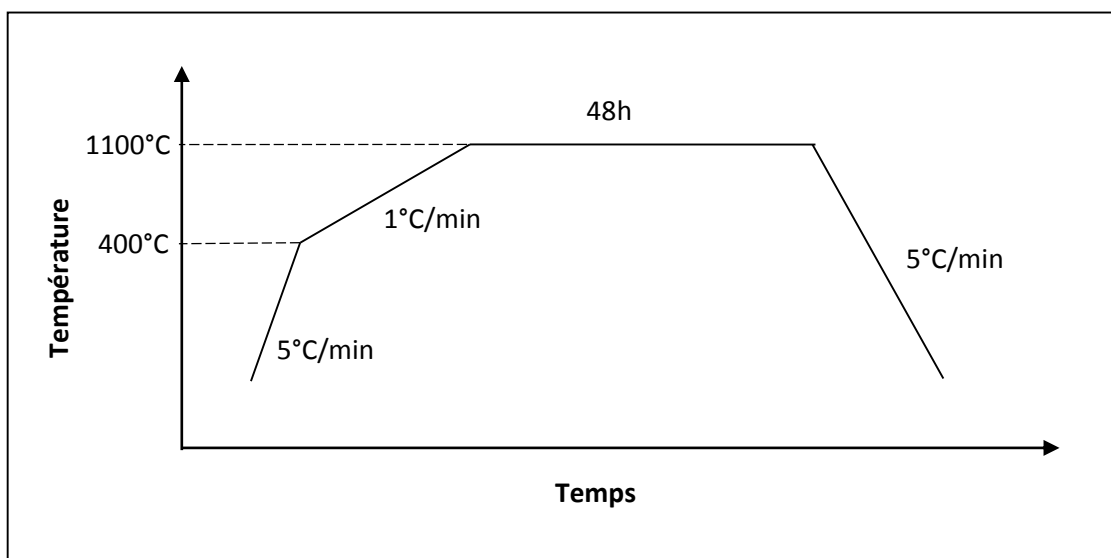


Figure 15 : Traitement thermique utilisé lors de la réaction à l'état solide du CBF en 1 étape

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) montrait que la phase obtenue est bien du CBF.

II.2.1.2 Réaction à l'état solide en trois étapes

Par la suite, S. Ilas [57] a tenté de reproduire, dans ses travaux de thèse, la méthode de synthèse en une seule étape mais les échantillons obtenus contiennent une quantité non négligeable de phases parasites telles que : CaO, Ca₃B₂O₆, Ca₂B₂O₅, CaB₂O₄ et CaF₂ (figure16).

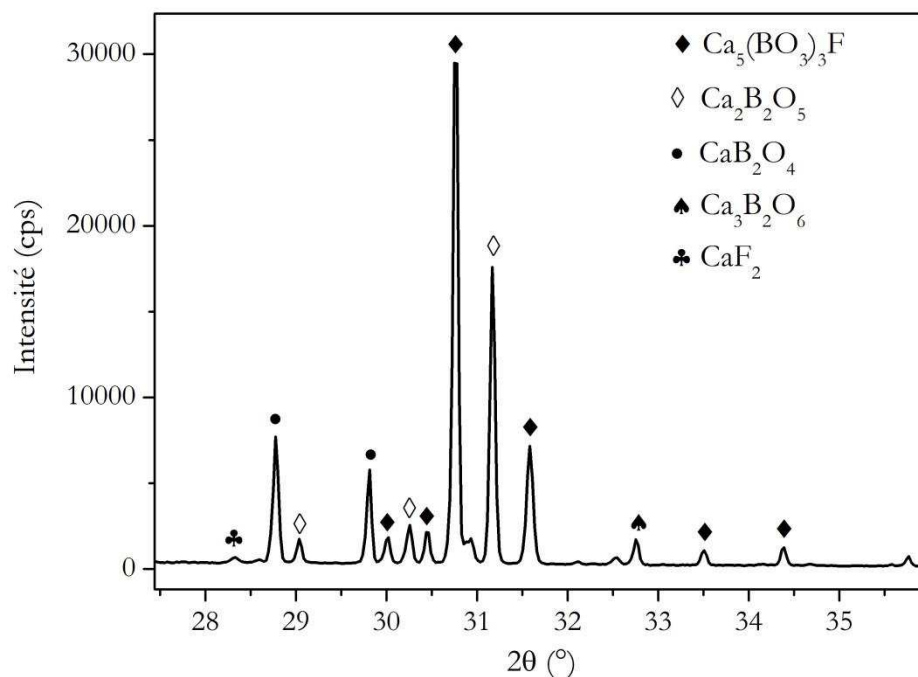
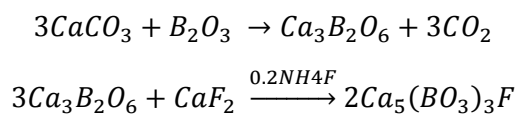


Figure 16 : Digramme de diffraction des rayons X de CBF polycristallin synthétisé en une seule étape à 1100°C pendant 48h.

Pour s'affranchir de cet écueil, il a développé une autre méthode de synthèse en trois étapes qui consiste à passer par un intermédiaire réactionnel, Ca₃B₂O₆, dont les réactions de synthèse sont :



Le mode opératoire est le suivant :

1^{ère} étape :

- Mélange et broyage de CaCO₃ et B₂O₃ en proportions stœchiométriques dans un mortier en porcelaine pendant 20min
- Homogénéisation dans un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 30 min
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Prêfrittage du barreau à 900°C pendant 12h avec des rampes de température de +5°C/min en chauffe et -5°C/min en refroidissement. Cette étape a pour but de décarbonater au préalable le carbonate de calcium CaCO₃.

2^{ème} étape :

- Broyage du barreau préfritté dans un mortier en agate
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Frittage à 1200°C pendant 12h avec des rampes de température de $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$

A cette étape, la diffraction des rayons X permet de confirmer que la phase intermédiaire formée est majoritairement du $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ même si elle est « polluée » par du CaO (figure 17).

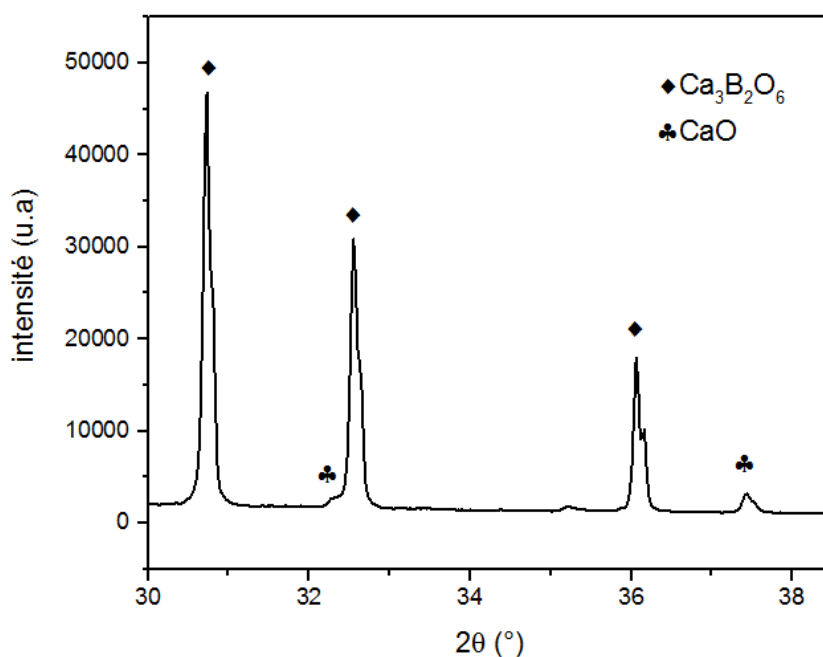


Figure 17 : Diagramme de diffraction du réactif intermédiaire $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ pollué par du CaO

3^{ème} étape :

- Broyage du barreau fritté dans un mortier en agate
- Mélange et broyage de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaF_2 et NH_4F en proportions stœchiométriques dans un mortier en porcelaine pendant 20 min
- Homogénéisation dans un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 30 min
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Frittage à 1190°C pendant 15h avec des rampes de température de $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$

Le diffractogramme des rayons X (figure 18) montre que le composé synthétisé en trois étapes est presque monophasé avec des traces de CaO et CaF_2 .

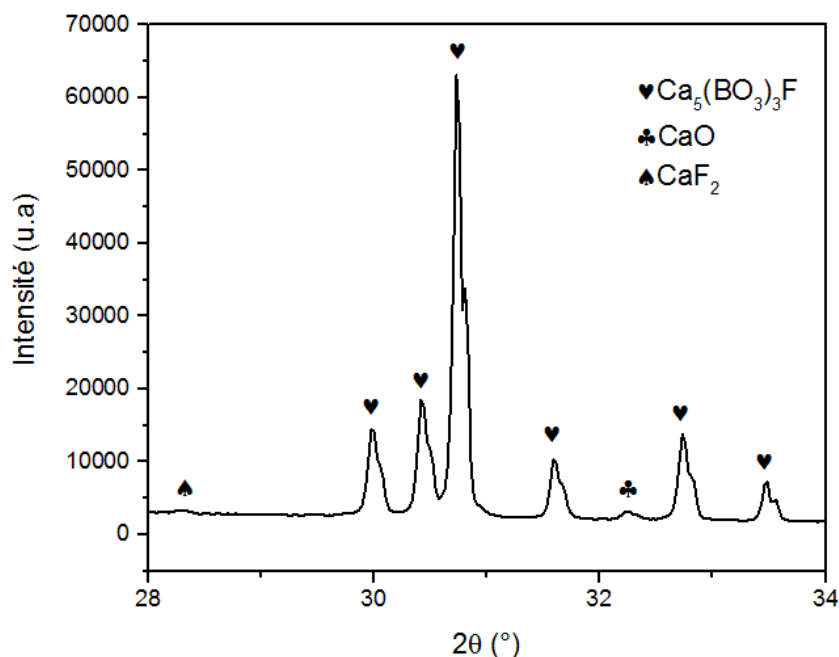


Figure 18 : Diagramme de diffraction du $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ synthétisé en trois étapes.

Bien que la méthode de synthèse en trois étapes permet d'obtenir de la poudre de CBF de bonne qualité, elle reste cependant fastidieuse à mettre en œuvre et sujette à la présence de phases parasites sous forme de trace. Celles-ci seront gênantes lors que de la croissance de CBF par la méthode Czochralski car les impuretés d'oxyde de calcium (CaO) peuvent former une croûte à la surface du bain fondu, ce qui perturbera la prise en masse du cristal.

Ainsi nous nous sommes attachés dans la suite de notre étude à optimiser la réaction à l'état solide du CBF en une seule étape afin d'avoir un composé monophasé. **Le protocole opératoire développé par K. Xu sera notre méthode de référence**, à ceci près que l'étape de compactage de la poudre sera effectuée dans une presse uniaxe au lieu d'une presse isostatique car elle est plus adaptée pour de petite quantité de matières. Les différents échantillons frittés seront ensuite analysés par l'appareil de diffraction de rayon X du laboratoire (X'Pert PRO-PANalytical).

La pureté des réactifs utilisés est résumée dans le tableau suivant :

Composés	CaCO_3	CaF_2	B_2O_3	NH_4F
Pureté	99,95 %	99,95 %	99,98 %	98 %
Fournisseur	Cerac	Cerac	Alfa Aesar	Alfa Aesar

Tableau 2 : Pureté des poudres utilisées pour la réaction à l'état solide

II.2.1.3 Etude de l'effet du broyage

Nous avons vu précédemment que la réaction à l'état solide en une seule étape du CBF conduit à la formation d'impuretés dans le barreau fritté, notamment du $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ qui est un intermédiaire réactionnel du CBF. Dans l'optique de limiter leur présence, nous avons tenté d'augmenter la réactivité du mélange réactionnel en augmentant la surface spécifique des réactifs de départ. Pour cela, nous avons substitué l'étape d'homogénéisation du mélange réactionnel dans un Turbula par un broyage

dans un broyeur planétaire (FRITSCH Pulverisette 6) pendant 2x5 min à 400 tr/min. Le diffractogramme des rayons X du composé fritté est ensuite comparé au produit obtenu par la méthode de référence.

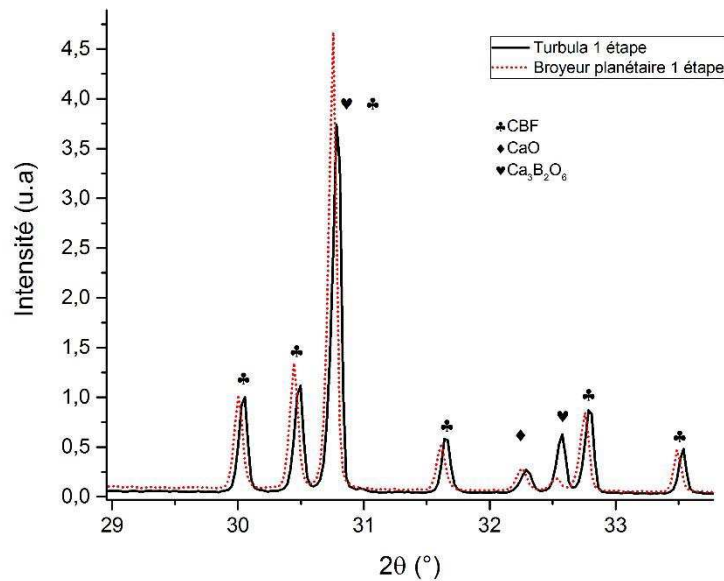


Figure 19 : Diffractogrammes des rayons X de CBF obtenus avec mélange mécanique (Turbula) et broyage mécanique.

Nous constatons dans un premier temps qu'avec le protocole de référence utilisant le Turbula, nous avons obtenu le CBF avec uniquement du CaO et du $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ comme impuretés (figure 19). Ensuite le broyage des réactifs de départ a pour effet diminuer sensiblement l'intensité du signal du $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($2\theta = 32,6^\circ$) et donc sa proportion dans le produit final. Mais il n'a aucune influence sur la proportion de CaO ($2\theta = 32,3^\circ$).

II.2.1.4 Etude de l'effet d'un excès de B_2O_3

L'oxyde de calcium (CaO) en fin de réaction pourrait avoir pour origine le carbonate de calcium (CaCO_3) ou le fluorure de calcium (CaF_2) qui, n'ayant pas réagi avec l'oxyde de bore (B_2O_3), serait alors le réactif limitant dans la réaction à l'état solide. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à des réactions à l'état solide avec un excès de B_2O_3 de 1% et 5% massique.

La figure 20 montre qu'un excès de B_2O_3 de 1% massique permet de réduire la concentration de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($2\theta = 32,6^\circ$) mais il a peu d'influence, voire de façon légèrement négative, sur la proportion de CaO ($2\theta = 32,3$) dans le produit final. Quant à l'excès massique de 5%, il en résulte non seulement une augmentation de la proportion de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ mais également l'apparition d'une phase supplémentaire : $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($2\theta = 31,2$).

Ainsi l'ajout de B_2O_3 en excès dans le mélange réactionnel n'influence pas la concentration de CaO dans le produit final.

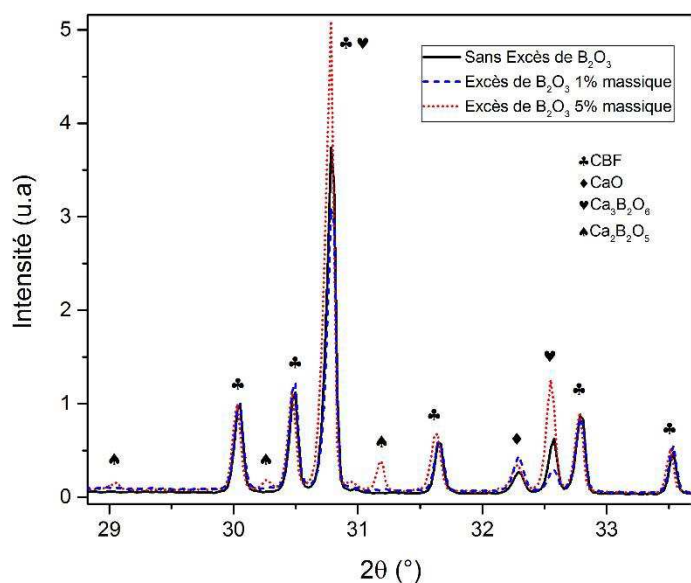


Figure 20 : Diffractogramme des rayons X du CBF obtenu par réaction à l'état solide en une étape avec un mélange stoechiométrique, excès de B_2O_3 de 1% et 5% massique.

II.2.1.5 Etude de l'effet de la concentration en NH_4F

Le NH_4F joue le rôle d'agent fluorant dans la réaction à l'état solide pour compenser la perte de fluor lors de l'étape de frittage. Ainsi nous avons décidé d'augmenter la proportion de NH_4F de 0,2 à 0,4 par mol de CaF_2 , en espérant que cela limiterait la formation de CaO . Cependant, le diagramme de diffraction (figure 21) du produit fritté montre qu'une augmentation de NH_4F de 0,2 à 0,4 (en proportion molaire) conduit à un accroissement de la concentration en CaO alors que la proportion de $Ca_3B_2O_6$ diminue en dessous du seuil de détection par la méthode de diffraction des rayons X.

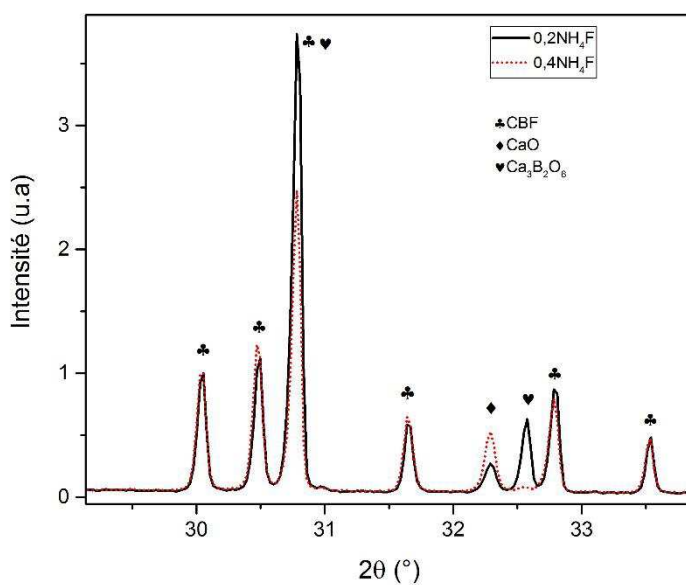


Figure 21 : Diffractogramme des rayons X du CBF synthétisé par réaction à l'état solide en une seule étape pour des proportions molaires de NH₄F de 0,2 et 0,4 par rapport au CaF₂.

II.2.1.6 Influence de l'enrobage de la pastille dans du CaF₂

Dans l'optique de limiter l'éventuelle perte de fluor lors de la synthèse du CBF, nous avons procédé à un frittage du CBF enrobé dans de la poudre de CaF₂, en espérant saturer l'atmosphère autour de la pastille. Le diffractogramme des rayons X de la pastille frittée (figure 22) montre sans surprise un fort signal à 2θ = 28,3° qui correspond à du CaF₂ d'enrobage que nous n'avons pas pu séparer totalement de la pastille. En ce qui concerne le CaO, il est toujours présent dans le produit final et l'enrobage de CaF₂ n'influence pas la formation de CaO. Par contre nous sommes parvenu à éliminer Ca₃B₂O₆.

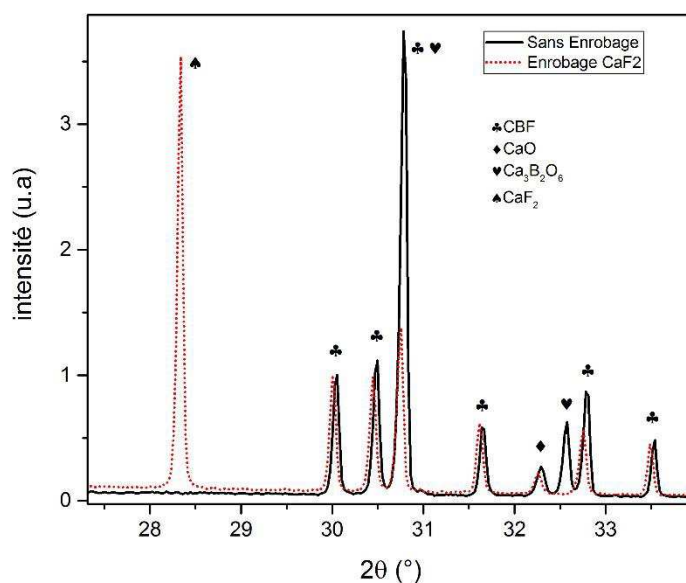


Figure 22 : Diffractogramme des rayons X du CBF synthétisé par réaction à l'état solide en une seule étape avec la pastille de frittage enrobé dans du CaF_2

II.2.1.7 Etude de l'effet de la température

Dans la réaction à l'état solide en trois étapes, la dernière étape de frittage est effectuée à 1190°C et elle donne de meilleurs résultats, comparés à celle en une seule étape à 1100°C. Ainsi nous nous sommes orientés vers la synthèse du CBF en une seule étape à 1190°C pour évaluer l'impact de la température sur la concentration en phases parasites. Malheureusement, on constate qu'un accroissement de la température de 1100°C à 1190°C favorise la formation de CaO et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (figure 23). Ceci s'interprète par le fait qu'une augmentation de la température favorise la décomposition CBF en $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

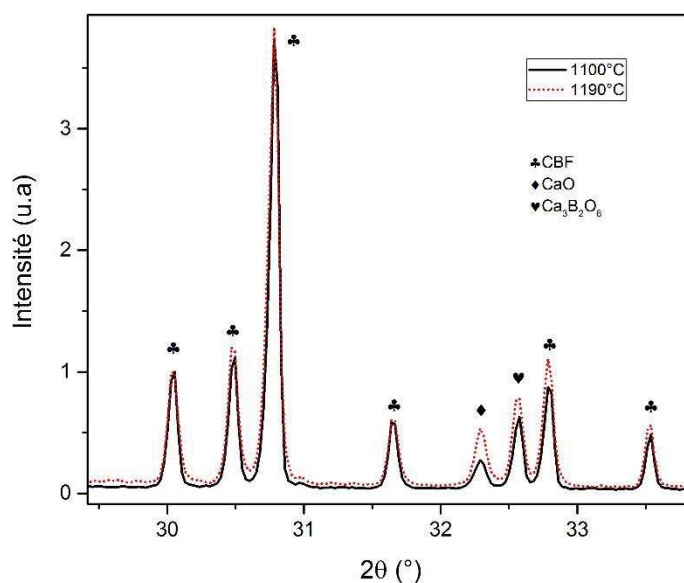


Figure 23 : Diffractogramme des rayons X du CBF synthétisé par réaction à l'état solide en une seule étape à 1100°C et 1190°C.

II.2.1.8 Influence de l'atmosphère de frittage

Une des hypothèses pour expliquer la formation de CaO lors du frittage est qu'il pourrait être issu de l'oxydation du CBF par les molécules de dioxygène (O_2) de l'air. Pour la vérifier, nous avons procédé à un frittage de CBF sous atmosphère d'argon à 1100°C pendant 48h avec un débit de 0,4 L/min. La surface et le bord de la pastille de CBF sont plus blancs que les essais précédents. Le diffractogramme aux rayons X du CBF montre que le frittage sous atmosphère d'argon permet d'éliminer totalement le $Ca_3B_2O_6$ mais malheureusement le changement d'atmosphère n'a aucun effet sur CaO, l'hypothèse de départ est donc à écarter. De plus cette condition réactionnelle favorise l'apparition de CaF_2 ainsi qu'un nouveau composé que nous ne sommes pas parvenu à identifier.

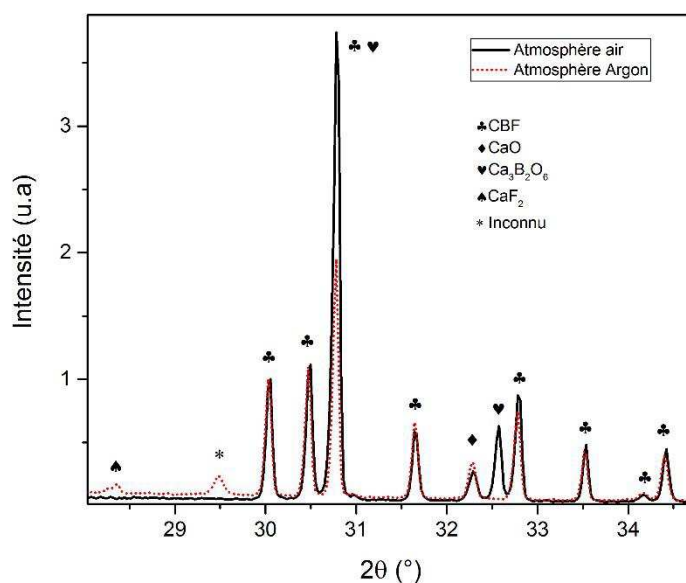


Figure 24 : Diffractogramme des rayons X du CBF synthétisé par réaction à l'état solide en une seule étape sous atmosphère air et d'argon.

En résumé, la présence de la phase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ peut être aisément limitée en broyant le mélange réactif de départ, en ajoutant un excès NH_4F , en enrobant la pastille dans du CaF_2 , ou bien en effectuant un frittage sous atmosphère d'argon. Mais le broyage reste la méthode optimale car elle ne favorise pas la formation de CaO , contrairement au NH_4F et elle n'introduit pas d'impureté supplémentaire comme c'est le cas pour l'enrobage de CaF_2 et l'atmosphère d'argon. Quant à la phase CaO , les paramètres étudiés ne permettent pas d'influencer sa formation pendant l'étape de frittage.

II.2.2 Croissance de monocristaux de CBF par la méthode Czochralski

Traditionnellement la méthode de croissance Czochralski est employée pour l'élaboration de monocristaux de composés à fusion congruente. Mais en raison de l'importante vitesse de croissance radiale des monocristaux de CBF en four résistif, la méthode Czochralski a été privilégiée, à condition d'optimiser les gradients thermiques par une isolation adéquate du montage afin de garantir des gradients thermiques radiaux suffisants pour contrôler la croissance mais pas trop élevés pour limiter l'évaporation du bain.

II.2.2.1 Croissance en flux LiF

Le flux utilisé pour l'élaboration des monocristaux de CBF est le LiF en proportion $20\text{CBF}+80\text{LiF}$ (% mol) : c'est la composition optimale déterminée par K. Xu et S. Ilas dans leurs travaux de thèse. La charge initiale de CBF a été synthétisée par la méthode en trois étapes qui demeure la méthode

optimale donnant le moins de CaO dans le produit final. Les paramètres de croissance sont résumés dans le tableau 3 page 89, et un germe de YCOB orienté selon b a été utilisé pour initier la cristallisation.

Le tirage du cristal **CBF1** a été effectué avec la composition 20CBF+80LiF (% mol). Durant la croissance nous avons imposé une vitesse de rotation de 10 à 15 tr/min et une translation de 0,2 mm/h pour le corps du cristal. En ce qui concerne le montage isolant, nous avons tenté d'imposer un fort gradient thermique axial ; cela consiste à isoler le creuset de tirage dans un cylindre en zircon (ZrO₂) rempli de graine de zircon, l'ensemble est ensuite placé dans un cylindre de quartz garni de laine d'alumine (figure 25). La partie supérieure du montage est constitué simplement d'un cylindre de zircon entouré par de la laine d'alumine, le cylindre est surmonté par des rondelles d'alumine denses puis d'alumine poreuse. La prise en masse lors de ce tirage est instable, avec une oscillation périodique de la masse d'amplitude $\pm 0,01$ g avec une période de l'ordre de la demi-heure.

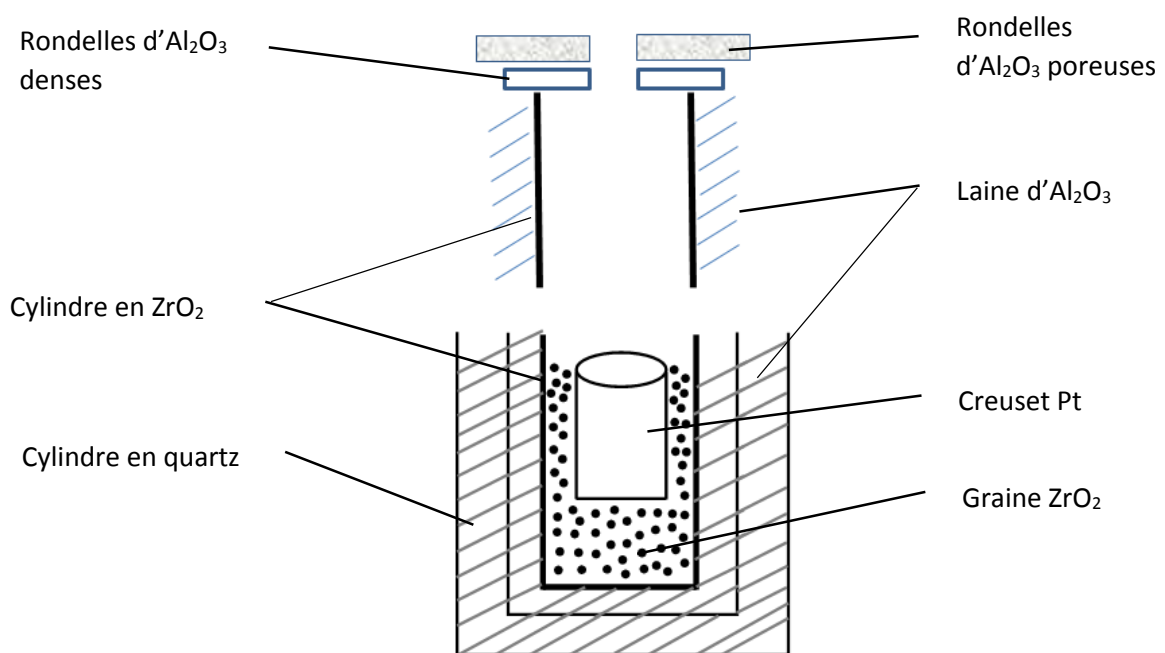


Figure 25 : Schéma du montage Czochralski 1 à fort gradient thermique

Le cristal de **CBF1** obtenu (figure 26) fait 13,4 g, il est fracturé dès le début de l'étape d'affinage et ne contient aucune zone transparente exploitable. De plus le cristal tombe en morceaux au bout de quelques semaines. La mauvaise qualité cristalline est probablement due à une volatilité trop importante du bain. La perte en masse par évaporation est très importante, elle est de 41,5% massique, soit une vitesse d'évaporation de 0,25 g/h. Le diffractogramme des rayons X d'un morceau du cristal montre que le composé obtenu est bien du CBF, cependant il révèle également la présence de LiF.



Figure 26 Photo de cristaux de CBF obtenus par la méthode Czochralski avec la composition 80CBF+20LiF (% massique)

Nous avons par la suite modifié le montage 1 en ajoutant un cône de zircone au-dessus du creuset afin de diminuer le gradient thermique axial et de limiter l'évaporation bain, l'étage supérieur étant inchangé (figure 27). La croissance du cristal **CBF2** est plus stable que celle du CBF1 ; des oscillations de la prise en masse ont été constatées en début tirage mais la diminution de la vitesse de rotation de 10 à 2 tr/min a permis de les éliminer (tableau 2 page 30). Le cristal obtenu fait 21 g, il est très fracturé mais contrairement au cristal CBF1, le début de l'affinage contient des zones transparentes. La perte de masse lors de cette croissance est de 11%, soit une vitesse d'évaporation de 0,05 g/h. Ainsi la diminution des gradients thermiques axiaux a permis de limiter grandement la perte en masse et d'améliorer légèrement la qualité cristalline.

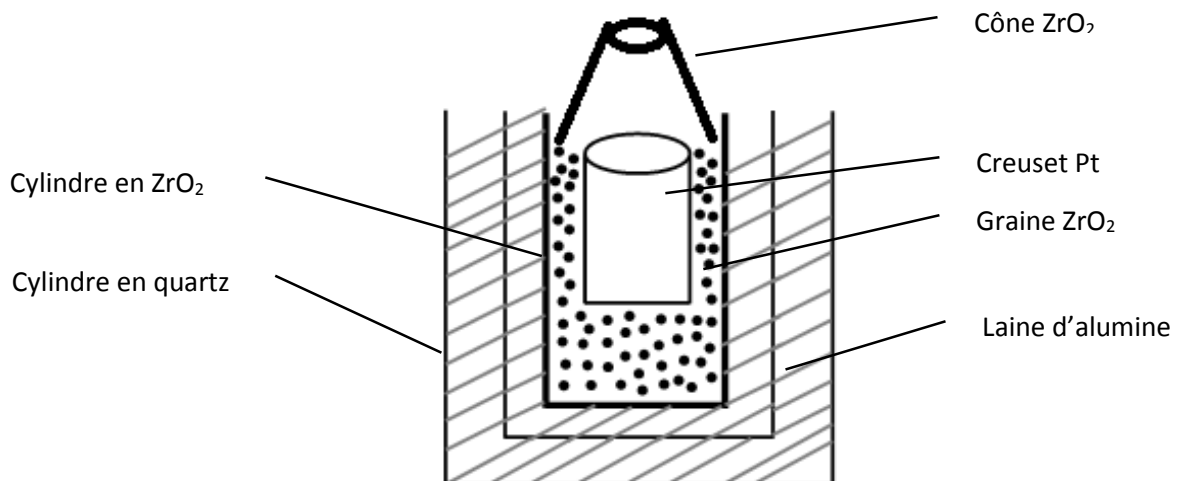


Figure 27 : Schéma du montage Czochralski 2

Dans l'optique de diminuer d'avantage le gradient thermique, nous avons modifié légèrement le montage 2 en ajoutant de la laine d'alumine autour du cône de zircone (figure 28). La croissance s'effectue de manière instable comme pour le tirage du cristal CBF1, et le changement de la vitesse de rotation n'a aucun effet (cf tableau 3 page 89). Étonnement un cristal de 12,6 g (**CBF3**) de bonne qualité optique est obtenu, le début du corps contient des zones non fracturées et transparentes (figure 26). La perte de masse pour ce tirage est de 31,4%, soit une vitesse d'évaporation moyenne de 0,20 g/h, ce qui est assez surprenant comparé aux résultats avec le montage 2. Ceci est probablement dû au fait qu'on a effectué un surchauffe du creuset avant tirage, d'où l'importante évaporation constatée en fin de croissance.

Bien que la perte en masse de ce tirage soit importante, nous sommes parvenus à obtenir un cristal de bonne qualité avec une partie exploitable. C'est donc ce montage qui sera retenu pour les futures croissances.

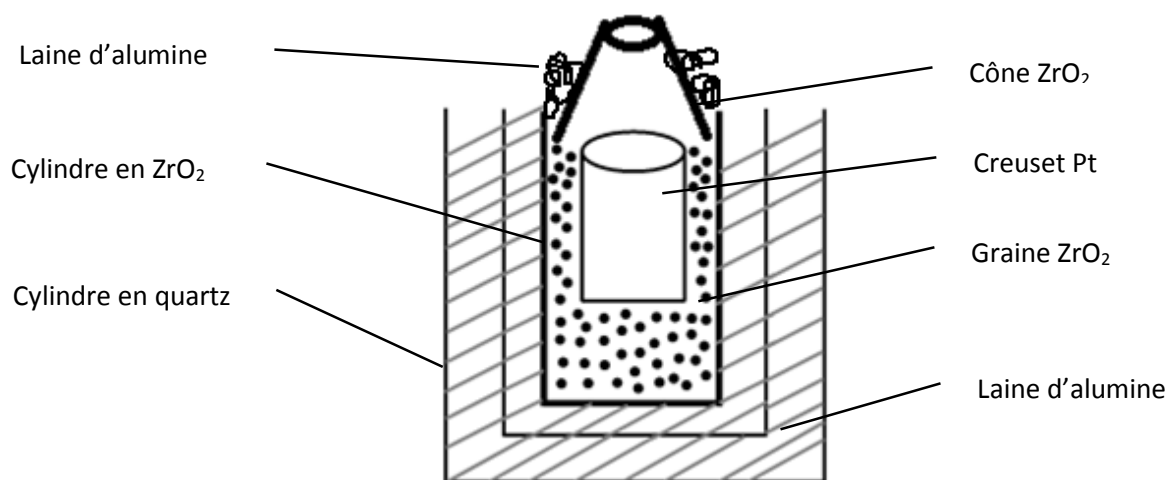


Figure 28 : Schéma du montage Czochralski 3

II.2.2.2 Croissance en flux CaF_2

Les études d'analyse thermique différentielle et de nucléations spontanées menées par S. Ilas dans ses travaux de thèse [57] sur le flux CaF_2 ont montrées que la composition 35CBF+65 CaF_2 (%mol) est optimale pour la croissance de CBF : la température de cristallisation du CBF intervient autour de 1200°C, ce qui permet de ne pas être trop proche du point eutectique, ni de la température de décomposition du CBF autour de 1250°C. Il a ensuite procédé à une première croissance de CBF avec le montage 1. La prise en masse de cette croissance était stable mais le cristal obtenu contenait de nombreuses fractures, sans zones exploitables.

A la suite de ceci, nous avons décidé de modifier le montage 1 en diminuant les gradients thermiques axiaux par l'ajout d'un cône en zircone au-dessus du creuset. Puis nous avons substitué le cylindre en quartz et la laine d'alumine par un empilement de brique en mullite pour former un cylindre

L'élaboration du CBF4 a ensuite été effectuée avec la composition 35CBF+65 CaF_2 dans un creuset en platine de $\phi=50$ mm. Le germe utilisé pour ce tirage est un monocristal de CBF de 6 mm de long non orienté. Suite à des instabilités de la balance pendant le tirage, la vitesse de rotation a été

augmentée de 15 à 30 tr/min pendant la phase de corps (cf tableau 3 page 89). Le cristal de **CBF4** obtenu est totalement opaque et ne contient aucune zone exploitable (figure 29). De plus le cristal commençait à tomber en morceaux au bout de quelques semaines.



Figure 29 : Photo du monocristal de CBF4 synthé par la méthode Czochralski en flux CaF_2

Un morceau du cristal CBF4 a ensuite été broyé pour analyse par diffraction des rayons X (figure 30), il en résulte que le cristal obtenu est bien du CBF mais il contient du CaO provenant probablement de la charge initiale et de CaF_2 inclus dans le monocristal. La présence des inclusions de CaF_2 ainsi que la présence de CaO pourraient être à l'origine des instabilités de croissance menant à la formation de ce cristal fracturé.

Dans l'optique d'améliorer la qualité cristalline du CBF en flux CaF_2 , il faudrait d'une part optimiser la réaction à l'état solide du CBF afin de limiter au maximum la présence de CaO dans la charge initiale et d'autre part effectuer la croissance avec le montage 3 qui a permis d'obtenir un cristal de bonne qualité.

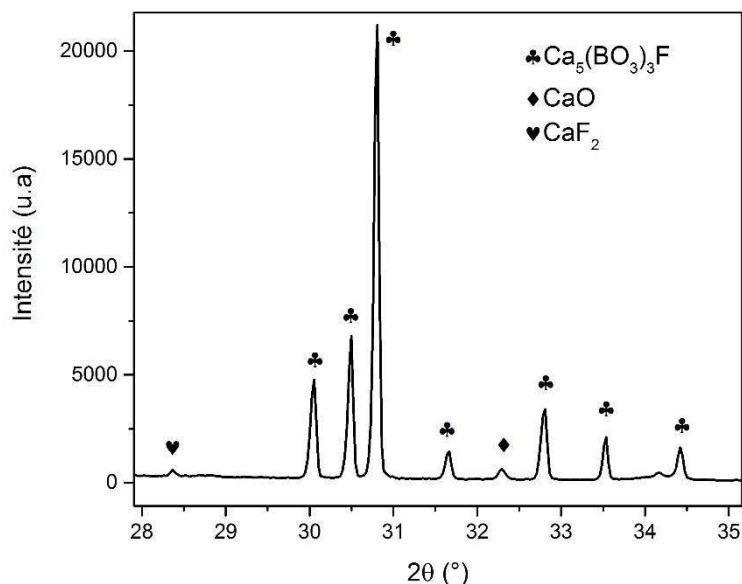


Figure 30 : Diffractogramme des rayons X du monocristal de CBF1

Cristal		CBF 1	CBF 2	CBF 3	CBF 4
Montage		Montage 1	Montage 2	Montage 3	Montage 4
Composition du mélange	% massique	80CBF + 20LiF	80CBF + 20LiF	80CBF + 20LiF	35CBF + 65CaF ₂
Affinage	Longueur (mm)	10	12	4,5	4,8
	Diamètre (mm)	6	6	6	6
	R (tr/min)	15	2	15	15
	V (mm/h)	0,4	0,4	0,3	0,4
Tête	½ angle (°)	50	50	50	50
	R (tr/min)	15	2	15	15
	V (mm/h)	0,3	0,3	0,2	0,3
Corps	Longueur (mm)	21	21,2	10,5	18
	Diamètre (mm)	20	20	20	22
	R (tr/min)	15 pendant 43h puis 10	10 puis 2	15	15 puis 30
	V (mm/h)	0,2	0,2	0,1	0,2
Pieds	½ angle (°)	75	75	75	75
	R (tr/min)	10	2	15	30
	V (mm/h)	0,3	0,3	0,2	0,3
Perte en masse	%	41,5	11,0	31,4	
Volatilité	g/h	0,25	0,05	0,20	

Tableau 3 : Paramètres de tirages de cristaux de CBF par la méthode Czochralski en flux LiF et CaF₂

II.3 Caractérisation des propriétés optiques

Dans les dispositifs lasers, la température du CBF peut varier au cours de son utilisation. Cette variation thermique a impact important sur le rendement de conversion. Ainsi nous nous sommes attachés dans cette partie à déterminer les acceptances thermiques du CBF pour la GSH à 1064nm en type I et II. D'autres parts, nous nous réaliserons pour la première fois avec le CBF la GTH d'un laser Nd :YAG émettant à 1064 nm. Ces résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus avec un cristal de LBO qui est actuellement le matériau de référence pour la GTH à cette longueur d'onde.

II.3.1 Mesure de l'acceptance thermique du CBF

Le laser utilisé pour la mesure de l'acceptance thermique du CBF est un laser microchip YAG :Nd³⁺/YAG :Cr⁴⁺ passivement déclenché (20 Hz) et pompé par diode. Il produit un faisceau à 1064nm pour une durée d'impulsion de 500 ps avec une énergie maximale de 2,2mJ, soit une puissance crête d'environ 4MW calculée pour un faisceau de profil gaussien à partir de la relation $P_{\omega} = 0,94 \frac{E_{\omega}}{\tau_{\omega}}$ avec E_{ω} et τ_{ω} respectivement l'énergie et la durée d'une pulsation.

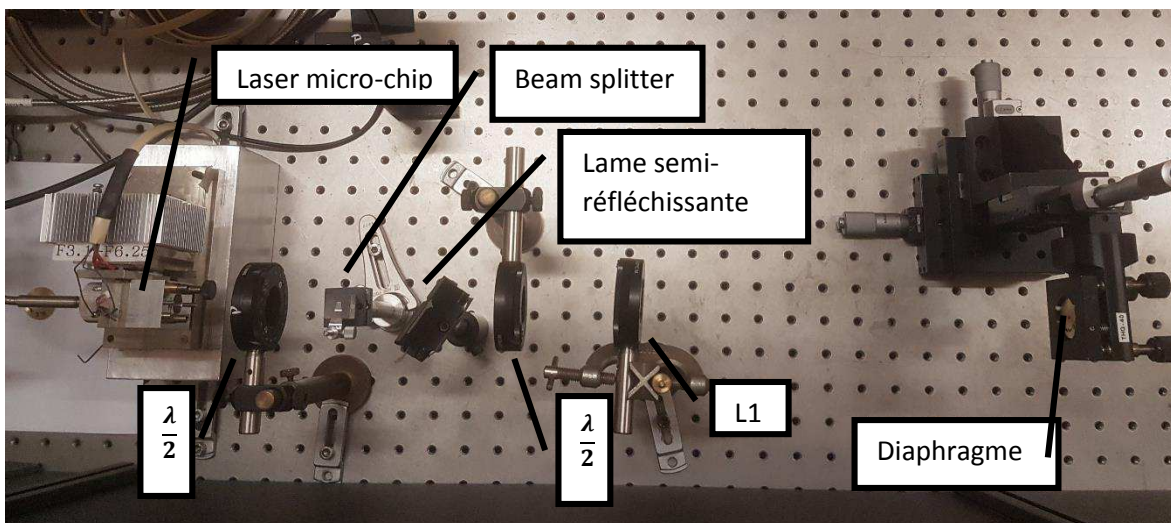
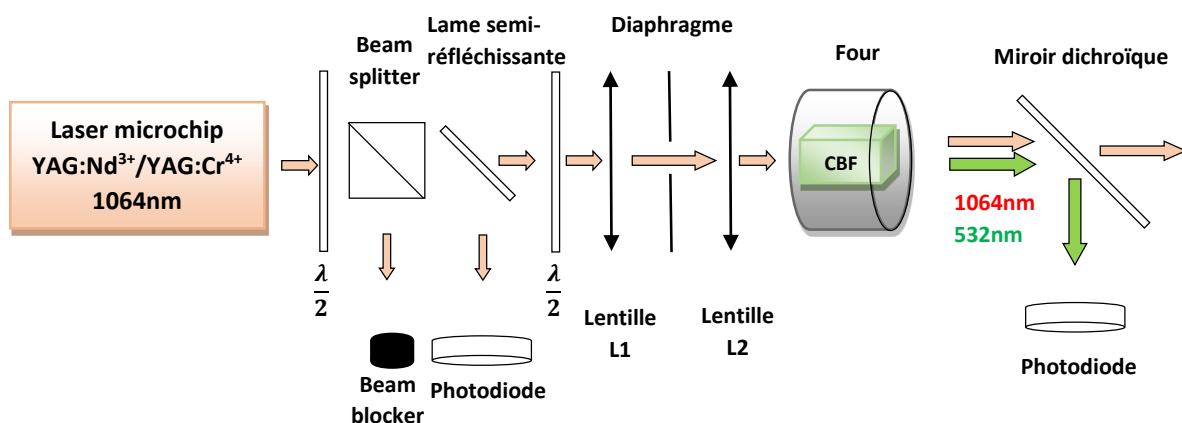


Figure 31 Schéma et photo de montage pour la mesure de l'acceptance thermique du CBF

Le montage expérimental est décrit par le schéma de la figure 31. Le faisceau infrarouge à 1064 nm passe dans un premier temps à travers un système de deux lames demi-onde $\frac{\lambda}{2}$ et d'un « beam splitter » afin d'avoir un faisceau laser polarisé verticalement d'énergie variable. Le « beam splitter » agit comme un polariseur : il éjecte vers un stoppeur de faisceau (beam block) la lumière polarisée horizontalement ce qui permet de construire un variateur de puissance grâce à la lame demi-onde placée en amont. Une petite portion de l'énergie du faisceau est prélevée dans ce système à l'aide d'une lame de verre semi-réfléchissante afin d'étalonner l'énergie à l'entrée du cristal de doublage de fréquence en fonction de la fuite prélevée par la lame de verre (figure 32). Par la suite, le faisceau laser est focalisé par la lentille L1 = 150 mm à travers un diaphragme afin d'avoir un faisceau le plus gaussien possible. Une lentille, L2 = 175 mm, est ensuite utilisée pour focaliser le faisceau infrarouge dans le cristal de doublage de fréquence qui se trouve dans un four thermostaté. A la sortie du cristal, les faisceaux infrarouge (1064 nm) et vert (532 nm) sont séparés par un miroir dichroïque et l'énergie du faisceau vert est mesuré à l'aide d'une photodiode.

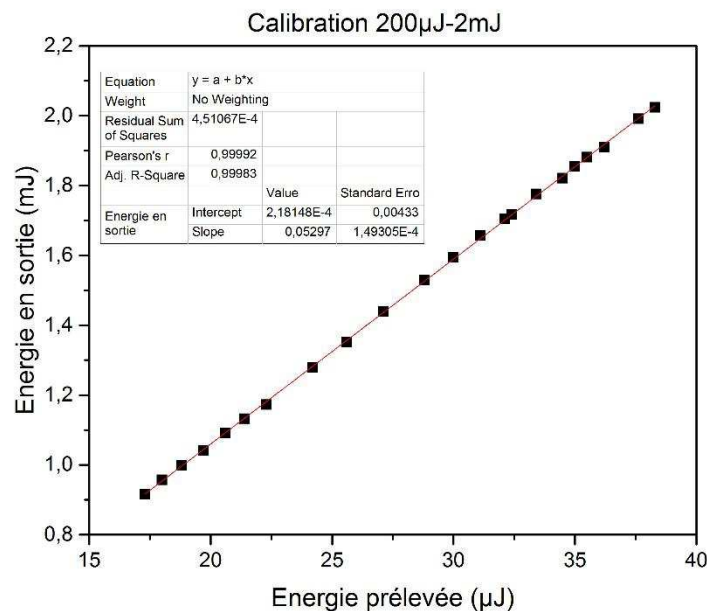


Figure 32 : Courbe de calibration du faisceau infrarouge à 1064nm après la lentille L2.

La qualité du faisceau infrarouge M^2 ainsi que son waist¹ (w_0) ont été mesurés en utilisant la méthode du « knife-edge » [64] selon les directions horizontales x et verticales y. Ces paramètres sont déterminés à l'aide de la relation :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2}$$

On définit ainsi la longueur de Rayleigh Z_R , qui correspond à la distance (comptée en partant du waist w_0) au bout de laquelle le diamètre du faisceau augmente d'un facteur $\sqrt{2}$ et le paramètre confocal $b=2Z_R$, qui est la distance sur laquelle le front d'onde du faisceau laser est considéré comme plan.

¹ Le waist représente le rayon (au sens géométrique du terme) du faisceau laser au point de focalisation.

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2}{M^2 \lambda}$$

Ainsi nous sommes parvenus à en déduire la qualité du faisceau IR dans la direction horizontale $M_x^2 = 1,73$ et verticale $M_y^2 = 1,57$, soit un M^2 moyen de 1,65 (figure 33), ce qui correspond à un faisceau de qualité acceptable (un faisceau parfaitement gaussien a un $M^2=1$). Quant au waist w_0 du faisceau, il est de $w_x=210,4 \mu\text{m}$ pour sa composante horizontale et $w_y= 198,4\mu\text{m}$ pour sa composante verticale, soit une moyenne de $w_0 = 204,4\mu\text{m}$. Pour notre montage la longueur de Rayleigh vaut $Z_R = 4,5 \text{ cm}$, et le paramètre confocal $b = 9,0 \text{ cm}$. Le tableau 3 résume les paramètres du faisceau IR utilisé.

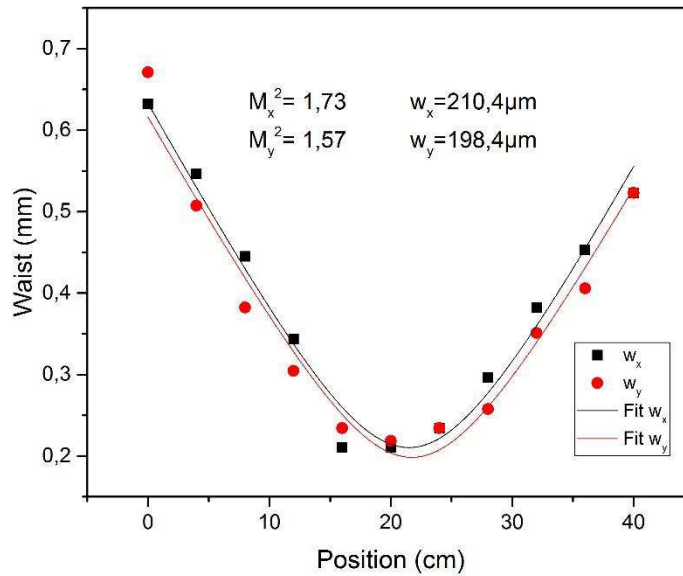


Figure 33 : Mesure de la qualité du faisceau à 1064nm selon deux directions transverses x et y (horizontale et verticale)

Longueur d'onde (nm)	Waist (μm)	M^2	Longueur de Rayleigh (cm)	Durée d'impulsion (ps)	Energie maximale d'un pulse (mJ)	Puissance crête (MW)
1064	204,4	1,65	4,5	500	2,2	4,1

Tableau 4 : Caractéristiques du faisceau infrarouge (1064 nm)

Deux échantillons de CBF élaborés par K. Xu lors de sa thèse et taillés en accords de phase de type I et II pour la GSH de 1064 nm à 532 nm ont été utilisés pour mesurer de leurs acceptances thermiques. L'échantillon de type I a pour référence KX-CBF3-1, il est taillé dans le plan XY ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 21,7^\circ$) et de dimension $3,8 \times 3,9 \times 6,7 \text{ mm}^3$. Concernant l'échantillon de type II de référence KX-CBF3-2, il est également taillé dans le plan XY ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 49,4^\circ$) et de dimension $3,9 \times 3,9 \times 7,1 \text{ mm}^3$. Les cristaux ne sont pas traités antireflets. Les valeurs du coefficient non linéaire effectif de ces cristaux mesurés par K. Xu valent :

$$d_{eff}^{I,XY} = d_{13} \sin(\varphi) = 0.14 \text{ pm/V}$$

$$d_{eff}^{II,XY} = d_{31} \sin^2(\varphi) + d_{32} \cos^2(\varphi) = 0,64 \text{ pm/V}$$

Elle en déduit ainsi la valeur du coefficient non linéaire $d_{13} = 0,39 \text{ pm/V}$, mais d_{31} et d_{32} ne sont pas connus actuellement.

Pour la mesure de l'acceptance thermique dans le CBF en type I, un faisceau IR d'énergie $E_{1064} = 2,07 \text{ mJ}$ par pulse est envoyé dans le cristal et l'énergie du faisceau vert en sorti vaut $E_{532} = 143 \mu\text{J}$, soit un rendement de $\eta = 6,9\%$ à température ambiante. Ensuite la température du four est augmentée progressivement par pas de 5°C . Nous obtenons ainsi l'évolution de l'intensité du faisceau vert généré en fonction de la température (figure 35). Nous en déduisons l'acceptance thermique du CBF en type I qui vaut $\Delta T.L = 38,9^\circ\text{C.cm}$.

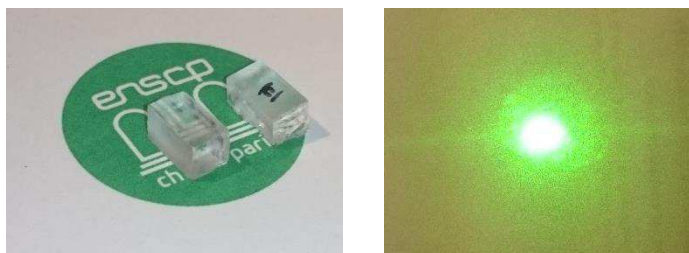


Figure 34 : Monocristaux de CBF taillé en accord de phase de type I et II (à gauche), spot du faisceau laser à 532 nm généré par le cristal de CBF en type I (à droite).

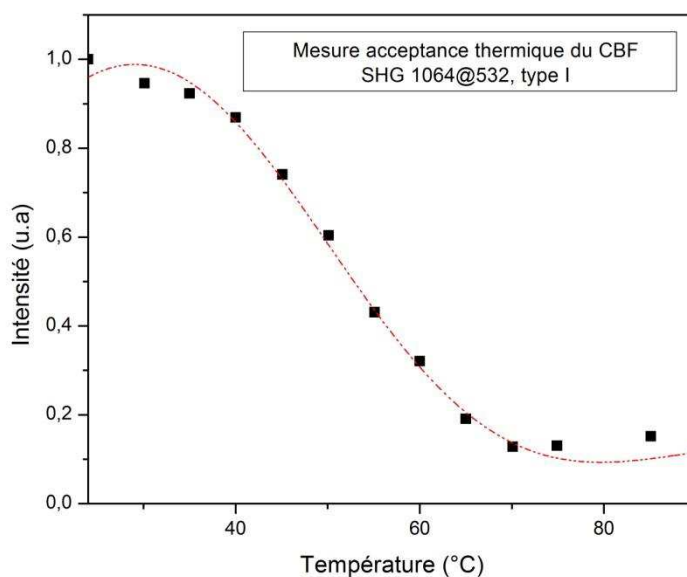


Figure 35 : Evolution de l'intensité du faisceau à 532 nm par GSH à 1064 nm dans un cristal de CBF taillé en accord de phase de type I ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 21,7^\circ$) en fonction de la température

De la même manière, nous obtenons un $\Delta T.L = 40,3^\circ\text{C.cm}$ pour le cristal de CBF en type II avec cette fois-ci une énergie à l'entrée de $E_{1064} = 1,08 \text{ mJ}$ par pulse et $E_{532} = 176 \mu\text{J}$ en sorti, soit un rendement de 16,3% à température ambiante (figure 36).

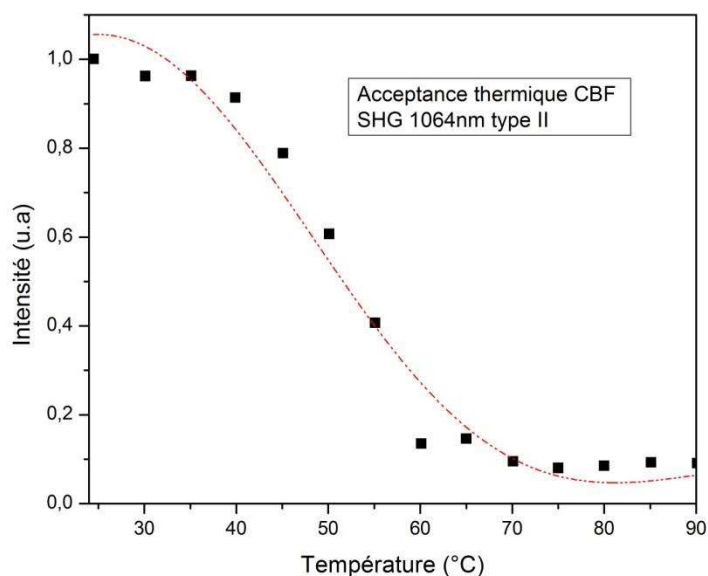


Figure 36 : Evolution de l'intensité du faisceau à 532 nm par GSH à 1064 nm dans un cristal de CBF taillé en accord de phase de type II ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 49,4^\circ$) en fonction de la température

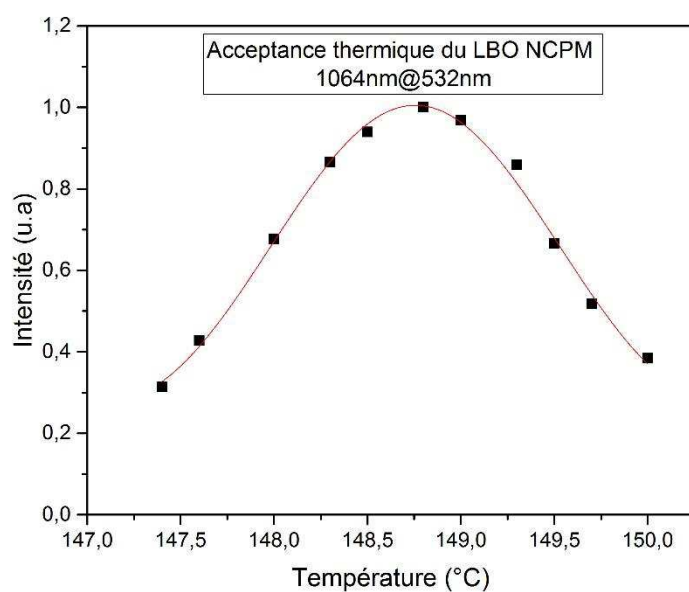


Figure 37 : Evolution du faisceau à 532 nm par GSH à 1064 nm dans un cristal de LBO en accord de phase non critique ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0$) en fonction de la température.

Pour comparaison, l'acceptance thermique d'un cristal de LBO taillé en accord de phase non critique de type I ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) a été mesurée (figure 37). Le cristal a été généreusement fourni par M. Philippe VILLEVAL de la société Cristal Laser, que je tiens à remercier. Il est de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ mm}^3$ et traité antireflet pour les longueurs d'onde à 1064 nm et 532 nm. Son coefficient non linéaire effectif vaut $d_{\text{eff}} = 1,39 \text{ pm/V}$. L'énergie du faisceau incident a dû être atténuée pour se

retrouver dans des conditions de faible rendement de conversion : $E_{1064} = 119,3\mu\text{J}$, $E_{532} = 39,7\mu\text{J}$, soit un rendement de 33,3% tout de même. L'acceptance thermique du cristal vaut $\Delta L = 3,2^\circ\text{C.cm}$, ce qui est assez proche de la valeur relevée dans la littérature $\Delta L = 4,0^\circ\text{C.cm}$ [65]

En conclusion, les acceptances thermiques des cristaux de CBF taillés en accord de phase de type I et II sont relativement similaires. Ceci est prévisible étant donné que les deux cristaux sont taillés dans le même plan XY et orientés dans des directions proches : $\varphi = 21,7^\circ$ pour le type I et $\varphi = 49,4^\circ$ pour le type II. Cette valeur est environ dix fois plus élevée que celle du cristal de LBO taillé en accord de phase non critique $\Delta T = 3,2^\circ\text{C.cm}$.

II.3.2 Génération de 3^{ème} harmonique (GTH)

Le montage de la figure 31 est légèrement modifié pour le test de génération de troisième harmonique : Un cristal de LBO de dimension $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$ et taillé en accord de phase non critique de type I ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) est utilisé pour générer le faisceau à 532 nm par GSH. Pour réaliser l'accord de phase non critique, le cristal est maintenu dans un four thermostaté à $149,0^\circ\text{C}$. Un cristal de CBF de dimension $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ est ensuite placé directement à la sortie du four, il est taillé en accord de phase de type II ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 72,5^\circ$) pour générer un faisceau à 355nm par somme de fréquence $1064 \text{ nm(o)} + 532 \text{ nm(e)} \rightarrow 355 \text{ nm(e)}$. Le faisceau à 355nm est ensuite isolé à l'aide de deux miroirs dichroïques et envoyé vers une photodiode. Le cristal de LBO est traité antireflet pour les longueurs d'onde 1064 nm et 533 nm, tandis que le CBF n'est pas traité antireflet.

Les pertes par réflexions pour *chaque face* d'un cristal non traité antireflet peuvent être estimées par la formule suivant :

$$I = I_0(1 - R)$$

$$R = \left(\frac{1 - n(\lambda)}{1 + n(\lambda)} \right)^2$$

Avec :

- I l'intensité du faisceau après réflexions
- I_0 l'intensité du faisceau incident
- R coefficient de réflexion
- $n(\lambda)$ indice optique du cristal

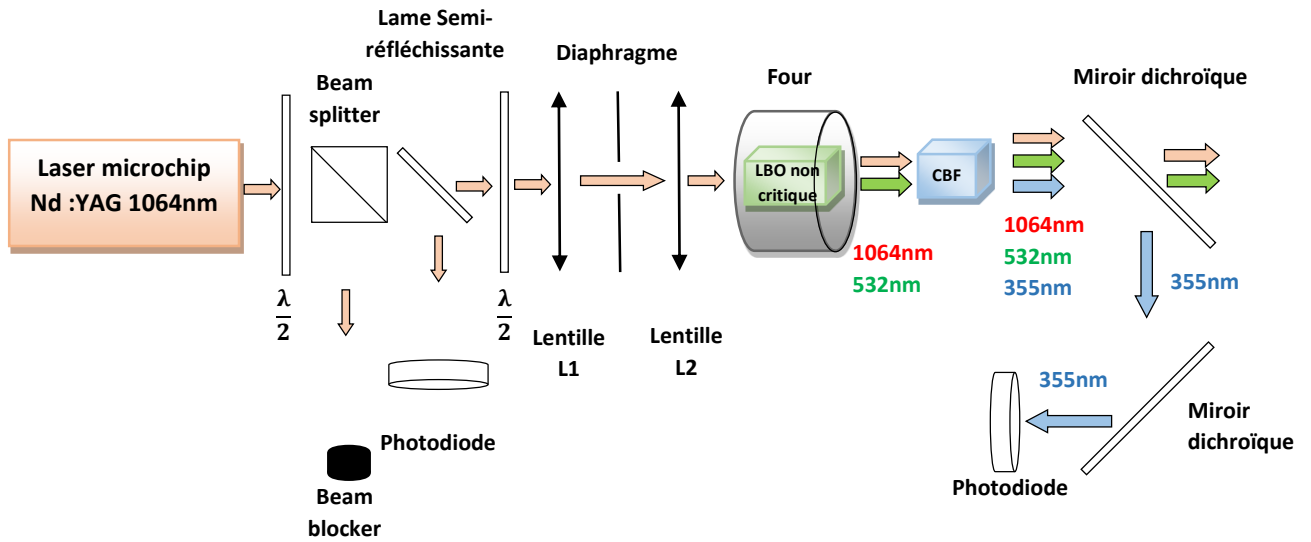


Figure 38: Schéma de montage pour la génération de 3^{ème} harmonique

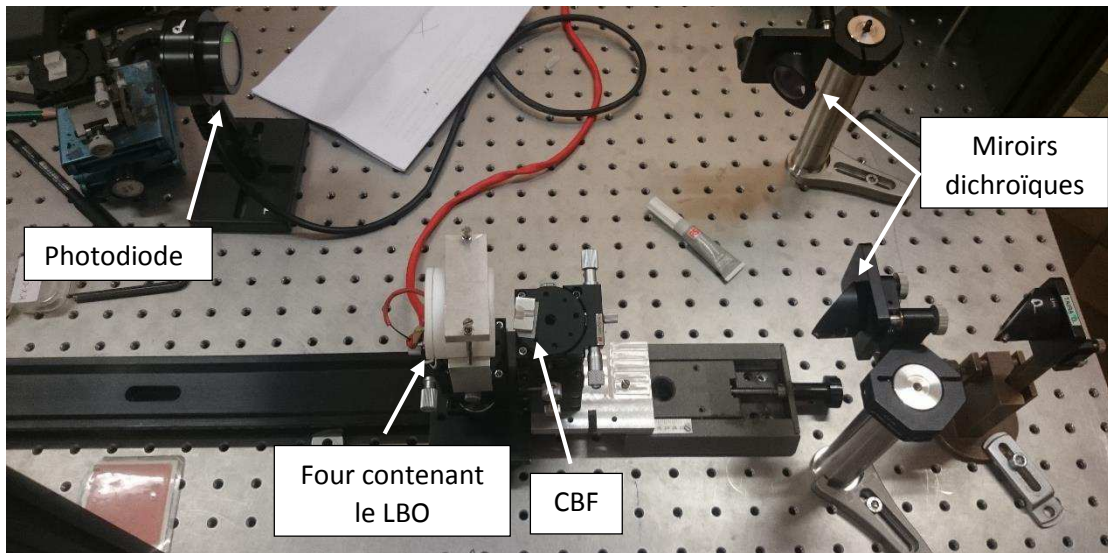


Figure 39 : Photo du montage pour la GTH

Dans un premier temps, nous mesurons l'énergie et le rendement de conversion du faisceau vert à 532 nm généré par le cristal de LBO en accord de phase non critique (figure 40). Le rendement de conversion arrive rapidement en saturation à partir d'une énergie IR à l'entrée de 1,16 mJ pour atteindre 56,9%, soit 0,66 mJ de vert. L'énergie maximale à 532 nm générée par notre montage est de 1,20 mJ pour un faisceau IR de 2,10 mJ. Idéalement, il faudrait optimiser la longueur du cristal de LBO pour s'approcher d'un rendement de 50%, c'est-à-dire autant d'énergie dans le faisceau à 1064 nm qu'à 532 nm pour la génération de somme de fréquence 1064 nm+532 nm → 355 nm.

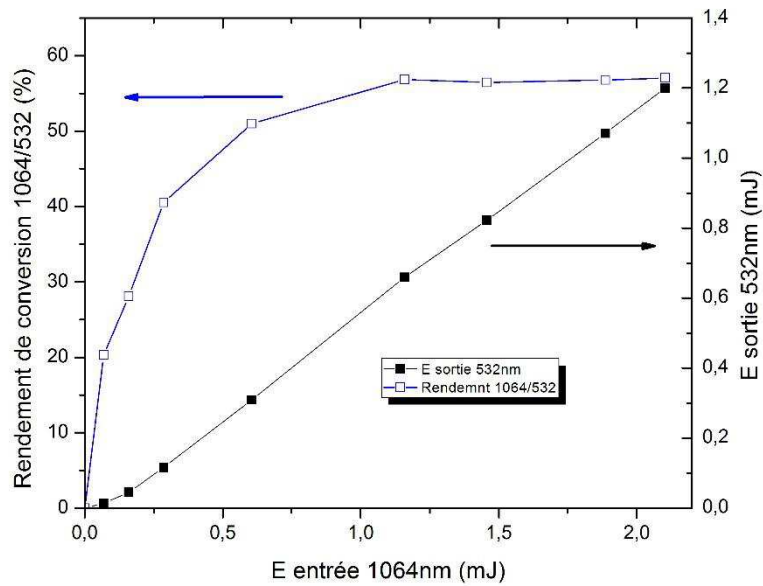


Figure 40 : Rendement de conversion et énergie du faisceau vert à 532 nm obtenus par GSH en fonction de l'énergie du faisceau IR à 1064nm pour un cristal de LBO (L=15 mm) taillé en accord de phase non critique de type I ($\theta=90^\circ$, $\phi=0$) à $149,0^\circ\text{C}$.

Le cristal de CBF utilisé pour la GTH est non traité antireflet, il provient d'un monocristal élaboré en flux LiF (composition 20CBF+80LiF (%mol)) par K. Xu lors de ses travaux de thèse [60]. L'échantillon, de dimension $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$, est taillé en conditions d'accord de phase de type II dans le plan XY ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 72,6^\circ$) pour la GTH d'un laser Yb : YAG (1030 nm+515 nm \rightarrow 343 nm). Il est à noter que le cristal est légèrement désorienté par rapport aux conditions d'accord de phase de type II dans le plan XY pour la GTH d'un laser Nd : YAG (1064 nm+532 nm \rightarrow 355 nm) qui est de $\theta = 90^\circ$ et $\phi = 66,8^\circ$. Le cristal de CBF est ensuite placé juste derrière le four thermostaté afin qu'il soit le plus proche du point de focalisation du faisceau IR. L'énergie maximale générée à la longueur d'onde de 355nm est de $E_{355} = 131,4 \mu\text{J}$ pour une énergie IR incidente de 2,17 mJ, soit un rendement de conversion de $\eta = 6,1\%$ corrigé des pertes par réflexion (figure 41). Le faible rendement de conversion constaté est en partie dû à l'orientation du cristal qui est loin d'être optimal, ainsi qu'à des inclusions en son sein qui diffusent le faisceau laser. Par ailleurs, le rendement de conversion n'atteint pas de seuil de saturation comme dans le cas du LBO pour la GSH de 1064 nm à 532 nm, on constate en effet dans la figure 41 une évolution quasiment linéaire du rendement de conversion, caractéristique d'un régime de non déplétion. Ainsi avec un laser plus puissant et en optimisant la proportion de l'énergie des faisceaux infrarouge et vert, le rendement de conversion du cristal pourrait être plus élevé.

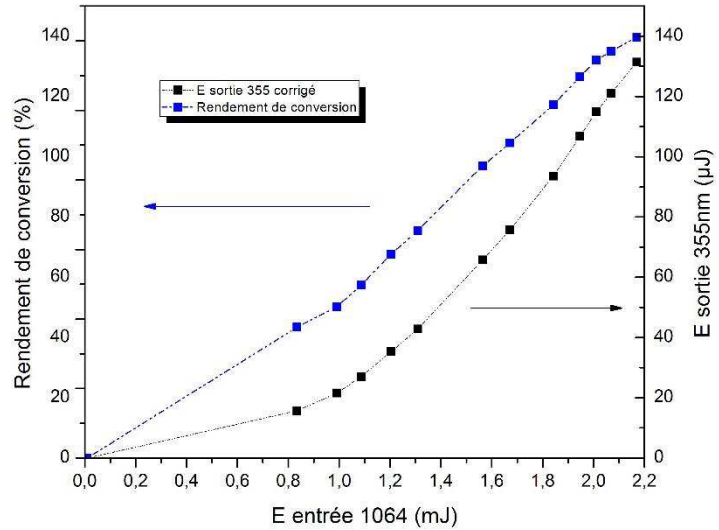
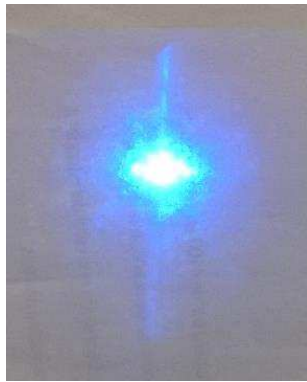


Figure 41 : Photo du spot laser à 355 nm (à gauche) et Courbe de l'énergie et du rendement de conversion du faisceau à 355 nm en fonction du faisceau IR à 1064 nm (droite)

Ces résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus avec un cristal de LBO de dimension $6 \times 6 \times 14 \text{ mm}^3$, soit environ 3 fois plus long, taillé en accord de phase de type II ($\theta = 43^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) pour la GTH. Ce cristal est généreusement fourni par la société Cristal Laser et il est traité antireflet pour les longueurs d'onde de 1064 nm, 532 nm et 355 nm. Ainsi, nous sommes parvenus à obtenir une énergie maximale de $E_{355} = 290 \mu\text{J}$ à 355 nm pour un faisceau IR en sortie du laser Nd : YAG de 2,11 mJ, soit un rendement de conversion 13,8% (figure 42).

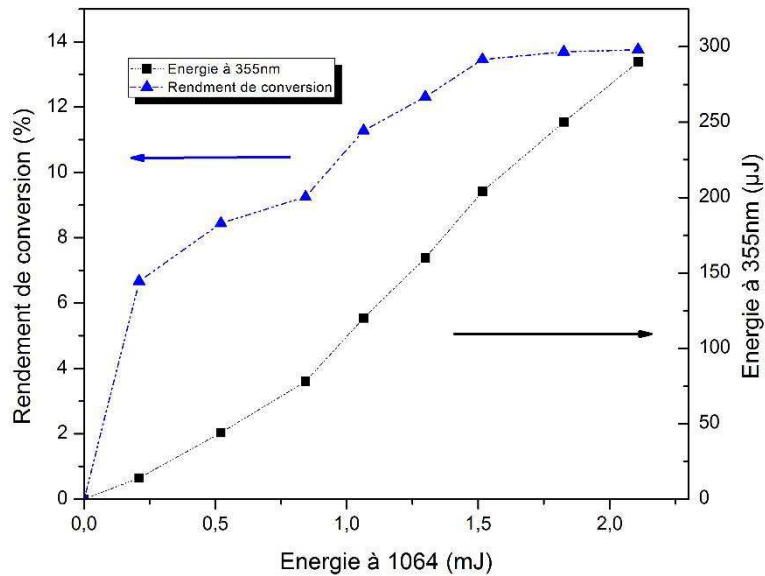


Figure 42 : Rendement de conversion et énergie UV à 355 nm obtenu en fonction de l'énergie du laser Nd :YAG à 1064 nm pour un cristal de LBO de 14 mm taillé en accord de phase de type II dans le plan YZ ($\theta = 43^\circ$, $\varphi = 90^\circ$).

Cristal	CBF (plan XY)	LBO (plan YZ)
d_{eff} (pm / V)	0,45	0,46
Acceptance angulaire (mrad. cm)	2	3,45
Walk-off (mrad)	14,5	9,2
Longueur (mm)	5	14
Energie à 343 nm (μJ)	131,4	290
Rendement de conversion η (1030 nm \rightarrow 343 nm) (%)	6,1	13,8

Tableau 5 : Propriétés non linéaires de CBF et LBO pour la GTH à 1064nm en type II

On remarque d'après le tableau 4 que les propriétés non linéaires du CBF et du LBO sont a priori assez similaires. La puissance UV plus élevée obtenue avec le cristal de LBO s'explique par sa longueur presque 3 fois plus grande que celle du CBF. De plus, le cristal de CBF est légèrement désorienté par rapport aux angles d'accord de phase pour la GTH de type II dans le plan XY à 1064 nm. Et enfin la qualité cristalline de LBO est bien meilleure que celle de CBF, qui est sujet à des inclusions responsable de la diffusion du faisceau laser. Au regard de ces résultats, nous avons bon espoir de croire qu'un cristal de CBF de même longueur et de qualité similaire aura des performances voisines voire supérieures au LBO pour la GTH d'un laser Nd : YAG à 1064 nm. Ainsi des efforts doivent être poursuivis dans l'optimisation de la qualité cristalline du CBF qui reste le principal obstacle à l'essor de ce matériau.

II.4 Etude de la substitution du $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ par des alcalino-terreux

Le $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ est un matériau prometteur pour la GTH d'un laser Nd : YAG à 1064nm. Cependant, c'est un composé à fusion non congruente dont l'élaboration par la méthode Czochralski reste difficile. De plus la longueur d'onde la plus courte qu'il puisse doubler par GSH est de 577nm, il ne peut donc pas être utilisé pour générer des faisceaux à 266nm par simple doublage de fréquence à 532nm. Ces raisons nous incitent donc à améliorer ses propriétés physico-chimiques en modifiant la structure cristalline du CBF. Ainsi K. Xu et S. Ilas ont étudié dans leurs travaux de thèse l'effet de la substitution du calcium dans le CBF par d'autres alcalino-terreux comme le magnésium ou le strontium. L'écart élevé des rayons ioniques de ces trois atomes ($R(\text{Mg}^{2+}) = 72$ pm, $R(\text{Ca}^{2+}) = 100$ pm et $R(\text{Sr}^{2+}) = 118$ pm) fait qu'une substitution partielle aura des conséquences importantes sur la structure cristalline du matériau, et donc sur ses propriétés physico-chimiques. Ceux-ci peuvent avoir trois conséquences :

- L'insertion d'un autre alcalino-terreux modifie les indices de réfractions et la biréfringence du matériau, et donc les conditions d'accord de phase. Un des objectifs serait de pouvoir atteindre la quatrième harmonique du laser Nd :YAG à 1064 nm par simple doublage de la longueur d'onde de 532 nm vers 266 nm, voire accéder à la cinquième harmonique à 213 nm par somme de fréquence $2\omega + 3\omega$ ou $\omega + 4\omega$. Un deuxième objectif serait de permettre la génération de 3^{ème} harmonique à 355 nm en condition d'accord de phase non critique par ajustement de la composition du cristal.

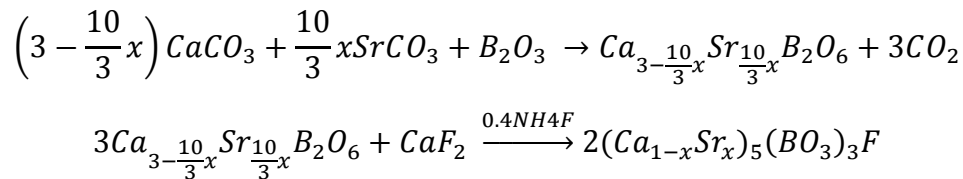
- La modification structurale pourrait entraîner une modification du comportement thermique du matériau. Le cas le plus favorable consisterait à s'approcher d'un composé à fusion quasi congruente : la différence de température entre la température du liquidus et la température de décomposition pourrait diminuer. On pourrait alors faire croître plus facilement le monocristal par la technique Czochralski avec moins de flux. Un autre effet favorable serait de baisser la température de liquidus du matériau pour limiter les phénomènes d'évaporation du flux.
- La largeur de la fenêtre de transparence pourrait aussi être déplacée. Il nous faut un matériau transparent dans l'UV avec une fenêtre de transparence la plus large possible.

II.4.1 Etude de la solution solide de $Sr_{5x}Ca_{(5-5x)}(BO_3)_3F$ (SCBF)

Nous nous sommes intéressés aux effets de la substitution du calcium dans le CBF par des atomes de strontium pour former du $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$ (SCBF).

II.4.1.1 Réaction à l'état solide

La substitution du calcium s'effectue pendant l'étape de réaction à l'état solide en s'inspirant de la méthode de synthèse en trois étapes du CBF. L'équation de réaction est la suivante :



Le protocole opératoire utilisé est similaire à celui de la synthèse du CBF en 3 étapes :

- Mélange et broyage de $CaCO_3$, $SrCO_3$ et B_2O_3 en proportion stœchiométrique dans un mortier en porcelaine pendant 20 min
- Homogénéisation dans un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 30 min
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Préfrittage du barreau à $900^\circ C$ pendant 12h avec des rampes de température de $+5^\circ C/min$ en chauffe et $-5^\circ C/min$ en refroidissement.
- Broyage du barreau préfritté dans un mortier en agate
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Frittage à la température $1200^\circ C$ pendant 12h avec des rampes de température de $\pm 5^\circ C/min$
- Broyage du barreau fritté dans un mortier en agate
- Mélange et broyage de $Ca_{3-\frac{10}{3}x} Sr_{\frac{10}{3}x} B_2O_6$, CaF_2 et NH_4F en proportion stœchiométrique dans un mortier en porcelaine pendant 20 min
- Homogénéisation dans un mélangeur mécanique de type Turbula pendant 30 min
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Frittage à la température T pendant 15h avec des rampes de température de $\pm 5^\circ C/min$

Dans un premier temps, la température de frittage a été fixée à $T_{frittage} = 1190^\circ C$, comme pour le CBF non substitué. Mais nous avons constaté que toutes les pastilles ont partiellement fondue car

l'introduction du strontium dans le composé a pour effet de diminuer la température de liquidus de la solution solide. Ainsi T_{frittage} est fixée en fonction du taux de substitution en strontium x :

x	0,1	0,2	0,3	0,4
Température(°C)	1070	1050	1000	1000

Tableau 6 : Température de frittage du SCBF en fonction du taux de substitution en strontium x

II.4.1.2 Diffractogramme du composé $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$

Le diffractogramme du $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$ obtenu par réaction à l'état solide montre que comme pour le CBF non substitué le produit obtenu n'est pas totalement pur ; il contient une quantité non négligeable de CaO comme par exemple pour le cas $x = 0,2$ (figure 43).

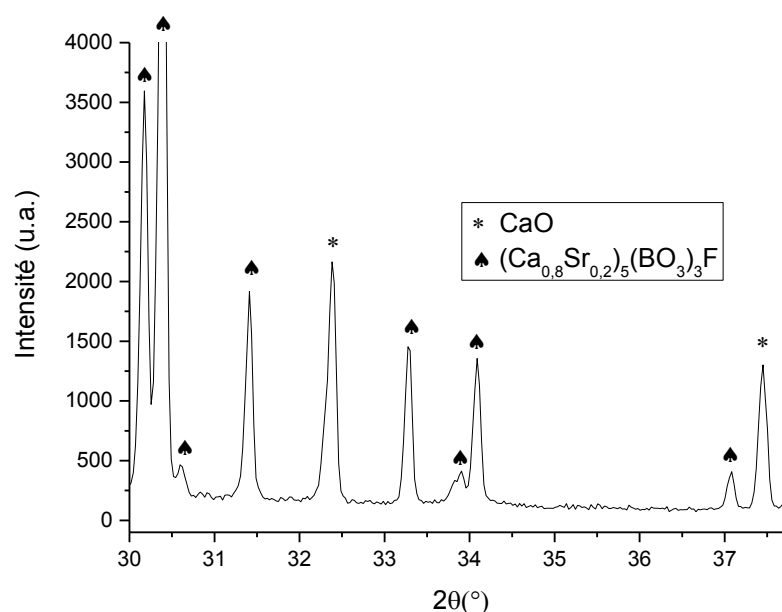


Figure 43 : Diffractogramme du composé $Sr_{5x}Ca_{(5-5x)}(BO_3)_3F$ avec $x=0,2$ fritté à 1050°C.

Le rayon ionique de l'atome de strontium ($R(Sr^{2+}) = 118$ pm) étant plus important que celui du calcium ($R(Ca^{2+}) = 100$ pm), une substitution partielle des atomes de calcium dans le CBF par des atomes de strontium aura pour effet une augmentation des paramètres de maille, et donc de la distance inter-réticulaire, de la structure qui en résulte. Or la distance inter-réticulaire est liée aux angles de diffraction par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, θ_{hkl} l'angle diffracté, λ longueur d'onde.

Ainsi une augmentation de la distance inter-réticulaire implique un décalage des angles de diffraction vers les petits angles. C'est bien ce que nous constatons sur les diffractogrammes du SCBF. De plus le décalage des angles de diffractions vers les petits angles augmente avec le taux de strontium x ; cela signifie que le strontium s'incorpore de façon croissante dans la nouvelle structure (figure 44)

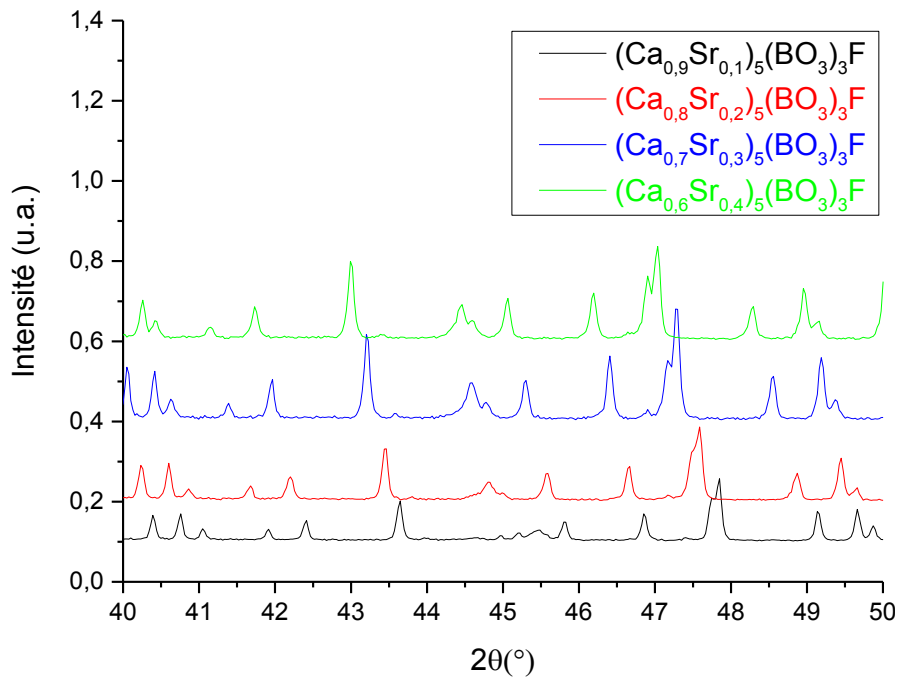


Figure 44 : Diffractogrammes des solutions solides $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$ pour $x=0,1$; $0,2$; $0,3$ et $0,4$

Les paramètres de mailles obtenus pour les solutions solides $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$ pour $x=0,1$; $0,2$; $0,3$ et $0,4$ sont regroupés dans le tableau 6 :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
x = 0,1	8,1747(3)	16,1253(5)	3,5667(1)
x = 0,2	8,2122(3)	16,1869(5)	3,5910(1)
x = 0,3	8,2501(3)	16,2510(6)	3,6184(1)
x = 0,4	8,2858(3)	16,3119(7)	3,6449(1)

Tableau 7 : Paramètres de mailles des solutions solides $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$ pour $x=0,1$; $0,2$; $0,3$ et $0,4$

D'après la loi empirique de Végard, au sein d'un alliage ou d'une solution solide, à température constante, il existe une relation linéaire et monotone entre les paramètres de maille de la structure cristalline et le taux de substitution x . En reportant les paramètres de maille du SCBF en fonction du taux de substitution x , nous obtenons des droites qui vérifient bien cette loi en première approximation (figure 45)

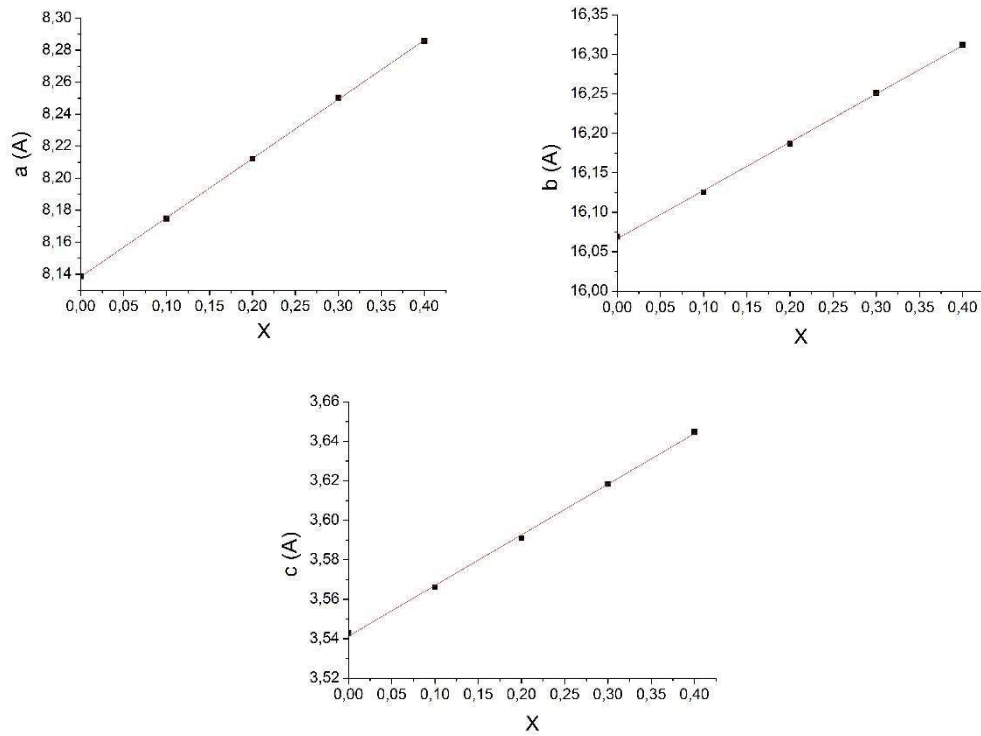


Figure 45 : Evolution des paramètres de maille de la structure CBF en fonction du taux de substitution x dans $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_5(BO_3)_3F$ pour $x=0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$

Ces courbes peuvent être utilisées par la suite pour quantifier le taux de substitution du strontium dans des cristaux de SCBF à partir de leurs paramètres de maille.

II.4.1.3 Cristallisation spontanée par refroidissement lent

A la suite de ces résultats encourageants, un essai de cristallisation par refroidissement lent a été réalisé en utilisant le LiF comme flux avec la composition 20SCBF+80LiF (%mol), comme dans le cas du CBF. Les quatre taux de substitutions retenus ($x=0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$) suivent le même programme de refroidissement décrit par la figure 46 :

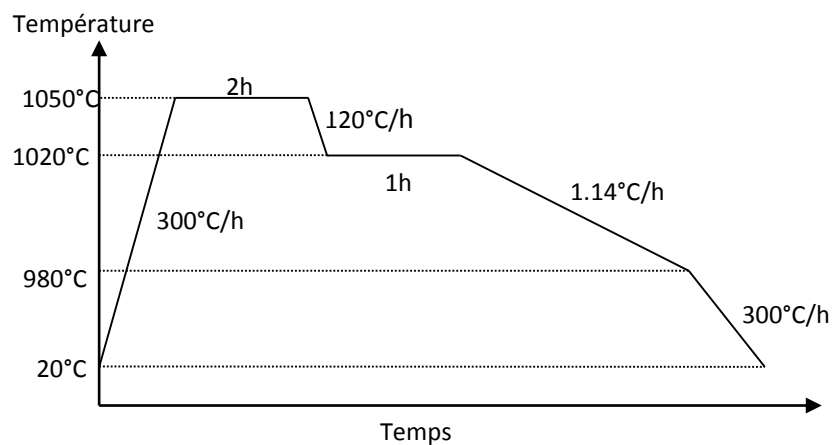


Figure 46 : Programme de température pour la cristallisation spontanée par refroidissement lent de SCBF en flux LiF

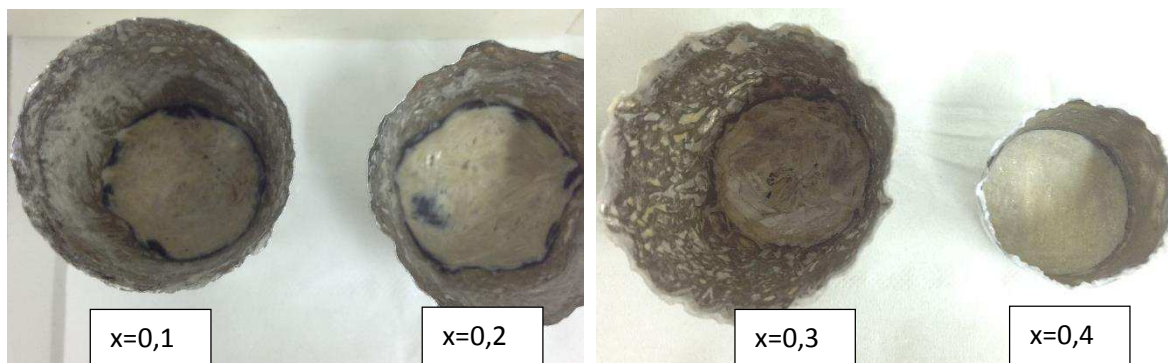


Figure 47 : Cristallisation spontanée par refroidissement lent des mélanges $20[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}+80\text{LiF}$ (%mol) pour $x=0,1$; $0,2$; $0,3$ et $0,4$

En fin d'expérience, pour les taux de substitutions $x = 0,1$; $0,2$ et $0,3$, des cristaux en forme d'aiguilles sont observables dans les creusets (figure 47) ; leurs formes sont identiques aux cristaux de CBF obtenus par cristallisation spontanée par refroidissement lent.

Par contre pour le taux de substitution $x = 0,4$, nous n'observons pas de cristaux dans le creuset, il se pourrait que la gamme température de l'expérience soit trop élevée pour cette composition. En effet, nous avons observé une plus forte évaporation du creuset $x = 0,4$ au niveau du couvercle en alumine le recouvrant.

II.4.1.4 Croissance Czochralski

II.4.1.4.1 $[\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ $x = 0,3$

Nous avons procédé à la croissance cristalline à partir de la charge de composition $[\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (**SCBF1**) par la méthode Czochralski en sélectionnant dans un premier temps le taux de substitution $x = 0,3$ car c'est la composition qui a donné des cristaux par cristallisation spontanée par refroidissement lent tout ayant le taux de substitution le plus important. La composition du bain est de $20\text{SCBF}+80\text{LiF}$ (%mol)

Pour le tirage, le montage réfractaire utilisé s'inspire du montage Czochralski 3 de la partie II.2.2.1 en ajoutant toutefois une rondelle de ZrO_2 au-dessus du cône en ZrO_2 . Ceci permet une légère diminution des gradients thermiques dans le four. Le germe de croissance utilisé est un monocristal de YCOB orienté selon la direction b. La croissance s'est déroulée de manière très instable au niveau du poids de la balance avec notamment la présence de paillettes à la surface du bain. La vitesse de cristallisation appliquée est de $0,1$ mm/h, accompagnée d'une rotation de $15\text{tr}/\text{min}$. Un cristal de $18,86$ g est obtenu au bout de 7 jours de tirage mais il est très fracturé et il contient également des inclusions blanches (figure 48). Par ailleurs, la perte en masse bain par évaporation est relativement importante : elle est d'environ 31 g en 13 jours, soit $2,4$ g/j.



Figure 48 : Cristal issu de la charge $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ élaboré par la méthode Czochralski et son creuset en fin de tirage

Le corps du cristal est broyé puis analysé par diffraction des rayons X, il est ensuite comparé au diffractogramme des rayons X d'un cristal de CBF élaboré dans le même flux par la méthode Czochralski. Nous constatons que la phase $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ est présente dans le cristal et que les pics de diffraction sont déplacés vers les petits angles, ce qui témoigne de l'insertion du strontium dans la structure (figure 49). Il est à noter le diffractogramme des rayons X révèle également la présence de LiF dans le cristal ($2\theta = 38,69^\circ$) mais pas la phase CaO.

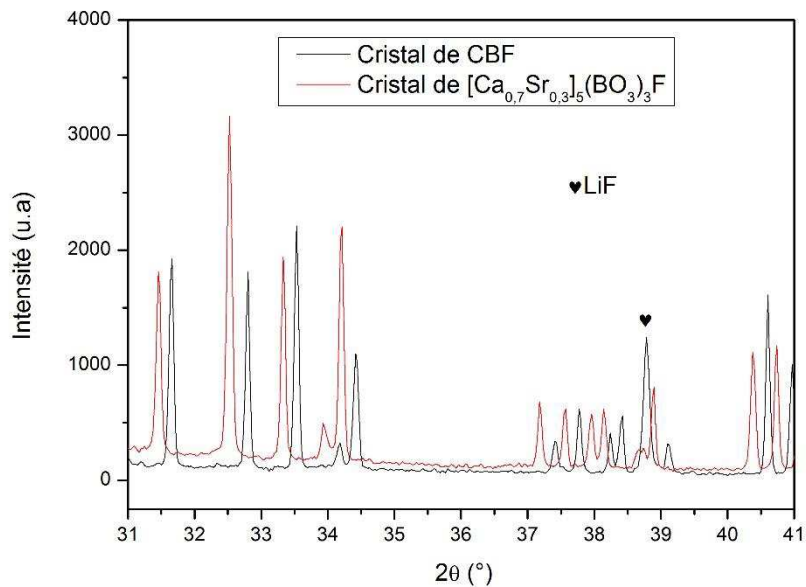


Figure 49 : Diffraction des rayons X de cristaux de CBF et $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ élaborés par la méthode Czochralski

Les paramètres de maille du cristal issu de la charge de composition $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ sont ensuite calculés à partir des diffractogrammes des rayons X pour différentes régions du cristal (tête, corps et pied). Il apparaît que les paramètres de maille augmentent progressivement à partir de la tête jusqu'au pied du cristal. Ceci signifie que le taux d'insertion de strontium dans le cristal est inhomogène et qu'il augmente également de la tête au pied (tableau 7). En utilisant la loi de Vegard obtenu à partir des composés de SCBF frittés, nous en déduisons un taux de substitution de $x = 0,106$ à $0,115$ selon la région du cristal. Ceci est très inférieur au taux théorique de 0,3, soit un rapport de 3 environ.

	Tête	Corps	Pied
a (Å)	8,1791	8,1811	8,1827
b (Å)	16,1348	16,1389	16,1397
c (Å)	3,5661	3,5669	3,5680
β (°)	101,033	101,042	101,058
Taux de substitution x	0,106	0,111	0,115

Tableau 8 : Paramètres de mailles des différentes parties du cristal issu de la composition $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$

II.4.1.4.2 $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ x = 0,2

Nous avons ensuite procédé au tirage d'un cristal à partir de la composition $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ (**SCBF2**) avec le flux LiF dans les proportions 20SCBF+80LiF (%mol) toujours en utilisant le montage de réfractaire Czochralski 3 de la partie II.2.2.1. Comme précédemment, nous avons constaté que des paillettes se sont formées à la surface du bain. Pour les éliminer, nous avons procédé à une cristallisation au préalable des paillettes autour d'une tige en platine. L'analyse du diffractogramme des paillettes montre qu'elles sont constituées de CaO, de SrF_2 et de CBF non substitué. Ensuite la croissance du SCBF s'est déroulée à partir d'un germe de YCOB orienté selon la direction b, à la vitesse de 0,1 mm/h avec une rotation de 15 tr/min. Cependant, l'évolution de la masse reste instable et des paillettes sont réapparues pendant la croissance. Après 7 jours de tirage, un cristal de 6,04 g est obtenu. Il possède des zones transparentes au niveau de la tête et du début du corps. De nombreuses inclusions sont localisées au niveau du pied (figure 50).



Figure 50 : Monocristal issu de la charge $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ élaboré par la méthode Czochralski avec la composition 20SCBF+80LiF (%mol)

L'affinage et la tête du cristal sont broyés puis analysés par diffraction des rayons X, il est ensuite comparé au diffractogramme du cristal issu de la charge $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ (x = 0,3) (figure 51). Comme nous pouvions l'attendre, les pics de diffraction du cristal issu de la charge $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ (x=0,2) sont décalés par rapport à ceux issus de $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ (x = 0,3) en raison d'une substitution plus faible d'atomes de strontium dans la structure. Par ailleurs nous constatons la présence de CaO ($2\theta = 37,46^\circ$). Dans le cristal issu de la composition x = 0,2 alors qu'il en existe pas pour x = 0,3, il provient après vérification de la charge de $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ synthétisé par réaction à l'état solide. Comme dans le cas de x = 0,3, le cristal issu de la composition x = 0,2 contient du LiF ($2\theta = 38,69^\circ$).

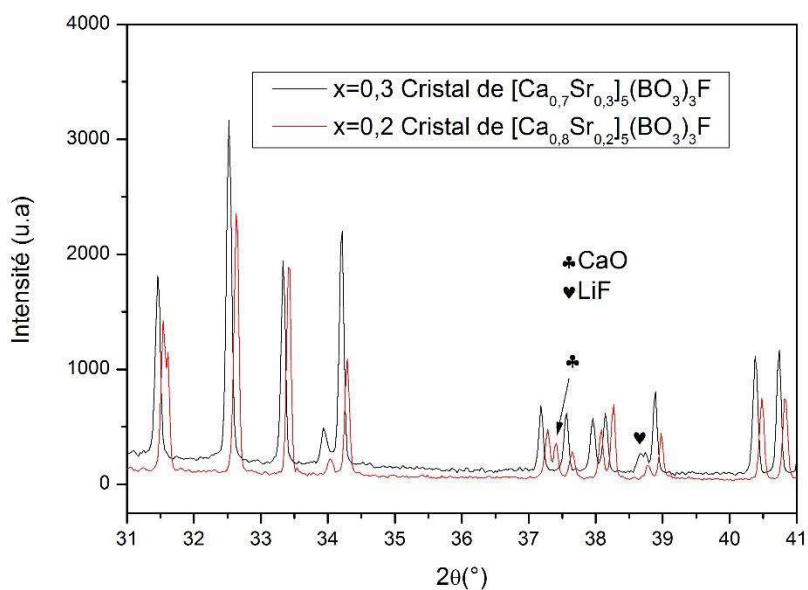


Figure 51 : Diffraction des rayons X du cristal de $[Ca_{0,7}Sr_{0,3}]_5(BO_3)_3F$ ($x=0,3$) et de $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ ($x=0,2$)

Les paramètres de maille calculés pour le cristal issu de la charge $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ ($x = 0,2$) calculés sont réunis dans le tableau 8. En utilisant les courbes de Vegard, nous en déduisons le taux de substitution réel dans le cristal qui est de $x = 0,064$, soit environ 3 fois plus faible que voulu. Ce faible taux de substitution peut s'expliquer par la différence non négligeable des rayons ioniques entre le calcium et le strontium : $R(Ca^{2+}) = 100$ pm et $R(Sr^{2+}) = 118$ pm.

	$[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$
a (Å)	8,1625
b (Å)	16,1081
c (Å)	3,5570
β (°)	100,984
Taux de substitution x	0,064

Tableau 9 : Paramètres de mailles du cristal obtenu à partir de la charge $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ ($x=0,2$)

II.4.1.4.3 Spectre de transmission

Le corps du cristal SCBF2 est découpé puis poli. Il fait 6,7 mm d'épaisseur. Il contient quelques fractures et beaucoup d'inclusions blanches en forme d'aiguille que nous avons identifiées comme étant du LiF et du CaO (figure 52).

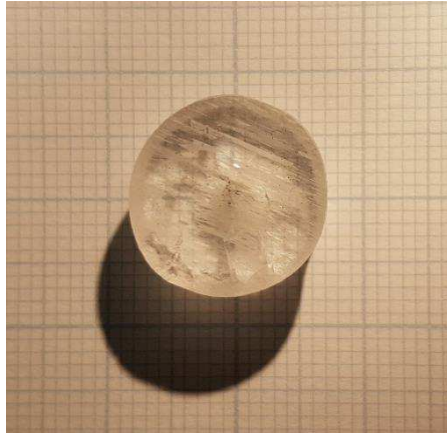


Figure 52 : Monocristal de $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ poli

Un spectre de transmittance est ensuite mesuré dans la gamme de longueur d'onde de 190nm à 800nm à l'aide d'un spectromètre double faisceau UV-visible-proche IR Cary 6000i (Varian).

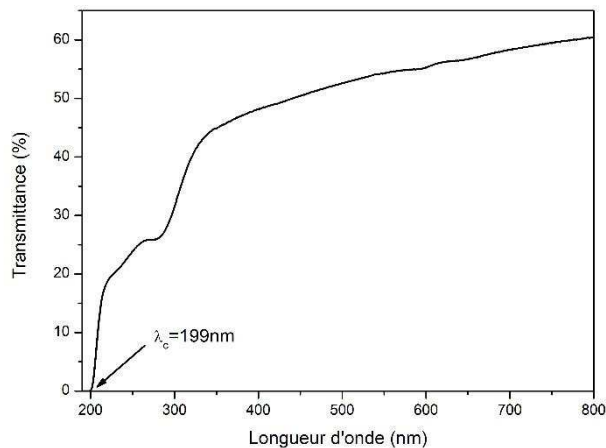


Figure 53 : Spectre de transmittance du $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$

Le seuil de coupure du cristal issu de la charge $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$ (figure 53) est de $\lambda_c = 199$ nm : il est sensiblement identique à celui du CBF non substitué mesuré par S. Ilas qui est de $\lambda_c = 195$ nm. Ainsi l'incorporation de strontium dans la structure du CBF à hauteur d'environ 6% modifie peu le seuil de coupure du cristal.

D'autre part, le spectre de transmittance met en évidence deux bandes d'absorption intenses autour de 235 nm et 280 nm. Ceci pourrait résulter des transitions de transfert de charge des ions Fe^{3+} présents dans le cristal issu de la charge $[Ca_{0,8}Sr_{0,2}]_5(BO_3)_3F$, elles ont déjà été observées dans d'autres cristaux tels que $K_2Al_2B_2O_7$ (KABO) [66], $BaAlBO_3F_2$ (BABF) [67] ou le $YAl_5(BO_3)_4$ (YAB) [57].

Les impuretés de Fe^{3+} pourraient provenir de la matière première (la pureté des réactifs est de 99,9%) ou du creuset de platine (pur à 99%) utilisé pour la croissance Czochralski, des investigations plus détaillées sont nécessaires pour préciser l'origine de cette pollution.

L'étude de la réaction à l'état solide du $[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (SCBF) pour $x = 0,1$ à $0,4$ a permis de montrer que les atomes de strontium peuvent s'insérer dans la structure du $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$. Puis en se basant sur les conditions de cristallisation spontanée par refroidissement du SCBF en flux LiF, nous avons montré que les compositions $x = 0,1$; $0,2$ et $0,3$ peuvent être utilisés pour la croissance du SCBF. Nous sommes parvenus à obtenir deux cristaux de tailles centimétriques de SCBF par la méthode Czochralski pour les taux $x = 0,2$ et $0,3$. Pour $x = 0,3$, le cristal est de très mauvaise qualité, il est fracturé et contient beaucoup d'inclusions blanches, identifiées comme étant du LiF. En revanche pour $x = 0,2$ ($[\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$), le cristal possède des zones transparentes qui ont permis de déterminer son seuil de coupure à $\lambda_c = 199$ nm, ce qui est très similaire au CBF ($\lambda_c = 195$ nm). Nous constatons également la présence de CaO en plus du LiF dans le cristal, après vérification le CaO provient de la charge de SCBF synthétisée par réaction à l'état solide. La diffraction des rayons X a permis de déduire le taux de substitution réel dans ces cristaux, qui valent $x = 0,064$ et $x = 0,110$ pour un taux dans la charge de $x = 0,2$ et $x = 0,3$ respectivement. La substitution partielle engendre une augmentation substantielle des paramètres de maille qui pourrait avoir un impact sur les courbes d'angle d'accord de phase du SCBF, qui doit encore être confirmé par la mesure de ses indices optiques.

II.5 Conclusion

Le $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ est un composé à fusion non congruente qui nécessite l'utilisation du flux LiF pour l'élaboration d'un monocristal par la méthode Czochralski. Dans le but d'optimiser sa cristallogénèse, nous nous sommes évertués à améliorer la pureté du composé de départ, synthétisé par réaction à l'état solide, en étudiant notamment l'influence des paramètres tels que le broyage des réactifs, l'excès de B_2O_3 , le frittage sous atmosphère d'argon, l'enrobage de CaF_2 . Les différents paramètres étudiés ont permis de limiter la formation de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et de CaF_2 mais ils ont peu d'influence sur la phase CaO. Nous avons ensuite réalisé plusieurs croissances de CBF par la méthode Czochralski avec différents gradients thermiques dans le four : les cristaux élaborés sont fracturés et contiennent beaucoup d'inclusions. Le meilleur cristal est obtenu avec un faible gradient thermique en plaçant un cône de ZrO_2 au-dessus du creuset et en l'isolant avec de la laine d'alumine.

Des échantillons de CBF élaborés précédemment au laboratoire ont été étudiés pour mesurer leurs acceptances thermiques pour la génération de la seconde harmonique de 1064 nm à 532 nm avec un laser Nd :YAG . Ces mesures ont permis d'avoir $\Delta T.L = 38,9^\circ\text{C.cm}$ pour la configuration de type I et $\Delta T.L = 40,3^\circ\text{C.cm}$ pour le type II. La génération de la troisième harmonique à 355 nm a été réalisée pour la première fois avec un cristal de CBF de dimension $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ taillé en accord de phase de type II. Bien que le cristal de CBF contienne beaucoup d'inclusions, une énergie de 131,4 μJ à 355 nm est obtenue, correspondant à un rendement de conversion de 6.1%. Ce résultat est à mettre en parallèle au 290 μJ obtenu avec un cristal de LBO trois fois plus long dans les mêmes conditions opératoires, soit un rendement de conversion de 13,8%. Ces résultats encourageants montrent qu'une amélioration de la qualité et de la taille des cristaux de CBF pourraient augmenter grandement les performances de conversion de fréquence dans l'UV.

Ce chapitre se conclut par l'étude du composé $[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ où les essais de cristallisation spontanée par refroidissement lent ont permis de montrer que les taux de substitution $x = 0,1 ; 0,2$ et $0,3$ sont propices à la croissance du SCBF. un cristal, issu de la composition $[\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}]_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$, est obtenu par la méthode Czochralski. La diffraction des rayons X de ce cristal a permis d'évaluer que la quantité de strontium inséré dans la structure est de $x = 0,064$. Cette quantité est suffisante pour augmenter les paramètres de maille du composé, ce qui pourrait avoir un impact sur les courbes d'accord de phase du CBF.

II.6 Bibliographie

- [1] C. Mazzetti and F. D. Carli, "Borates of lithium, cadmium, lead, and manganese", *Gazz. Chim. Ital.* **56**, pp. 19-29, 1926.
- [2] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, "New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 ", *J. Opt. Soc. Am. B*, **6** (4), pp. 616-621, 1989.
- [3] H. König and R. Hoppe, "on borates of the alkaline metals. II. On the knowledge of LiB_3O_5 ", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **439** (1), pp. 71-79, 1978.
- [4] M. Ihara, M. Yuge, J. Krogh-Moe, "Crystal structure of lithium triborate, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ", *Yogyo Kyoikaishi*, **88** (4), pp. 179-184, 1980.
- [5] A. P. Rollet and R. Bouaziz, "The binary system lithium oxide-boric anhydride", *Comp. Rend.*, **240**, pp. 2417-2419, 1955.
- [6] B. S. R. Sastry and F. A. Hummel, "Studies in lithium oxide system: I, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (1), pp. 7-17, 1958.
- [7] H. Kim, J. Kang, S. Lee, S. Chung, "Growth of lithium triborate crystals by the TSSG technique", *J. Cryst. Growth*, **187**, pp. 455-462, 1998.
- [8] Z. Hao, X. Ma, "Growth of high quality nonlinear optical crystal LBO by flux method", *J. Synth. Cryst.*, **31** (2), pp. 124-126, 2002.
- [9] J. Kim, C. Yoon and H. Gallagher, "The effect of NaCl melt-additive on the growth and morphology of LiB_3O_5 (LBO) crystal", *J. Cryst. Growth*, **222**, pp. 760-766, 2001.
- [10] C. Parfeniuk, I.V. Samarasekera and F. Weinberg, "Growth of lithium triborate crystals I. Mathematical model", *J. Cryst. Growth*, **158**, pp. 514-522, 1996.
- [11] C. Parfeniuk, I.V. Samarasekera, F. Weinberg, J. Edel, K. Fjeldsted, and B. Lent, "Growth of lithium triborate crystals II. Experimental results", *J. Cryst. Growth*, **158**, pp. 523-533, 1996.
- [12] N.A. Pylneva, N. G. Kononova, A. M. Yurkin, G. G. Bazarova, and V. I. Danilov, "Growth and non-linear optical properties of lithium triborate crystals", *J. Cryst. Growth*, **198/199**, pp. 546-550, 1999.
- [13] A.E. Kokh and N.G. Kononova, "Top-seeded solution growth of LiB_3O_5 crystals with a pulling", ICCG-14, Grenoble, p. 593, 2004.
- [14] Z. Hu, Y. Yue, Y. Zhao, H. Tu, "Growth of 5kg-level LBO for ultrashort and ultrahigh power laser", ECCG5, Bologna, p. 140, 2015.
- [15] C. Chen and T. Sasaki, *Nonlinear Optical Borate Crystals*, Wiley, 2012.
- [16] Dudley, David R., et al. "Q-switched diode-pumped Nd: YAG rod laser with output power of 420W at 532nm and 160W at 355nm." *SPIE LASE: Lasers and Applications in Science and Engineering*. International Society for Optics and Photonics, 2009.
- [17] H. Chen, Q. Liu, P. Yan and M. Gong, "High-power 355nm ultraviolet lasers operating at ultrahigh repetition rate", *Laser Phys. Lett.*, **10** (2), p. 025401, 2013.
- [18] G. Mennerat, D. Farcage, B. Mangote, D. Lupinski, « Quadruplement de fréquence à forte puissance moyenne dans LBO », JNCO 2015, Rennes, 2015.
- [19] J. Krogh-Moe, "Some new compounds in the system cesium oxide-boron oxide", *Arkiv. Kemi.*, **12** (26), pp. 247-249, 1958.
- [20] J. Krogh-Moe, "Refinement of the crystal structure of cesium triborate, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ", *Acta Crystallogr.*, **B30**, pp. 1178-1180, 1974.
- [21] N. Penin, M. Touboul and G. Nowogrocki, "New form of the $\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ phase diagram", *J. Cryst. Growth*, **256**, pp. 334-340, 2003.
- [22] Y. Wu, T. Sasaki, N. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C. Chen, "CsB₃O₅ : A new nonlinear optical crystal", *Appl. Phys. Lett.*, **62** (21), 2614-2615.
- [23] P. Fu, J. Wang, Z. Hu, Y. Wu, S. Yin and Z. Xu, "Growth and properties of ultraviolet nonlinear optical cesium triborate", *J. Synth. Cryst.*, **28** (3), pp. 215-218, 1999. (en chinois)
- [24] Y. Kagebayashi, Y. Mori, T. Sasaki, "Crystal growth of cesium triborate, CsB_3O_5 by Kyropoulos technique", *Bull. Mater. Sci.*, **22** (6), pp. 971-973, 1999.
- [25] C. Feng, P. Fu, Y. Wu, G. Chen, Z. Xu and C. Chen, "Growth of large CsB_3O_5 crystals", *J. Cryst. Growth*, **277**, pp. 298-302, 2005.
- [26] T. Saji, M. Yoshimura, N. Hisaminato, Y. Mori, T. Sasaki, T. Katsura, T. Tojimal, and J. Nishimae, "355-nm UV light generation in high-quality CsB_3O_5 fabricated by post-growth heat treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (14), pp. L422-L424, 2005.

- [27] D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, Y. Mori, R. Jayavel and T. Sasaki, "Investigations on Scattering Centers in CsB₃O₅ crystals", *Cryst. Growth Des*, **8** (10), pp. 3713-3716, 2008.
- [28] G. Chen, Y. Wu, P. Fu, « Crystal growth of CsB₃O₅ from NaF flux", *Chinese J. Struct. Chem.*, **26** (9), pp. 1047-1052, 2007.
- [29] N. A. Pylneva, L. L. Pylneva, A. B. Meshalkin, V. I. Kosyakov and A. B. Kaplun, "The growth of nonlinear optical crystals CsB₃O₅ from ternary oxide solutions", The 16th international conference on crystal growth (ICCG16), Beijing, 2010.
- [30] S. Liu, G. Zhang, K. Feng, Y. Wu, "Growth, thermophysical and dielectric properties of the nonlinear optical crystal CsB₃O₅", *J. Cryst. Growth*, **364**, pp.46-50, 2013.
- [31] S. Liu, G. Zhang, X. Li, F. Yang, Y. Bo, P. Fu, Y. Wu, "Growth and characterization of CsB₃O₅ Crystals without scattering centers", *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, pp.4738-4744, 2012.
- [32] X. Zhang, X. Wang, G. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, and C. Chen, "Determination of the nonlinear optical coefficients of the Li_xCs_(1-x)B₃O₅ crystals," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. **24** (11), pp. 2877–2882, 2007.
- [33] D. Rajesh, M. Yoshimura, T. Eiro, Y. Mori, T. Sasaki, R. Jayavel, T. Kamimura, T. Katsura, T. Kojima, J. Nishimae, K. Yasui, "UV laser-induced damage tolerance measurement of CsB₃O₅ crystals and its applications for UV light generation", *Opt. Mater.*, **31**, pp. 461-463, 2008.
- [34] E. M. Levin, and C. L. McDaniel, "The System Bi₂O₃-B₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (8), pp. 355-360, 1962.
- [35] P. Becker, J. Liebertz, and L. Bohaty, "Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB₃O₆", *J. Cryst. Growth.*, **203**, pp. 149–155, 1999.
- [36] J. Liebertz, "Metrik und Raumgruppe von BiB₃O₆", *Z. Kristallogr.*, **158**, p. 319, 1982.
- [37] A. V. Egorysheva, and V. M. Skorikov, "Efficient nonlinear optical material BiB₃O₆ (BIBO)", *Inorg. Mater.*, **43** (13), pp. 1461-1676, 2009.
- [38] B. Teng, J. Wang, S. Dong, X. Hu, Z. Wang, "Determining the optimal growth orientation of BiB₃O₆ crystal", *J. Cryst. Growth*. **275** (1-2), pp. 615-618, 2005.
- [39] B. Teng, J. Wang, Z. Wang, H. Jiang, X. Hu, R. Song, H. Liu, Y. Liu, J. Wei, Z. Shao, "Growth and investigation of a new nonlinear optical crystal: bismuth borate BiB₃O₆", *J. Cryst. Growth*, **224**, pp. 280-283, 2001.
- [40] M. Peltz, J. Bartschke, A. Borsutzky, R. Wallenstein, S. Vernay, T. Salva, D. Rytz, "Harmonic generation in bismuth triborate (BiB₃O₆)", *Appl. Phys. B*, **81**, pp. 487-495, 2005.
- [41] V. Petrov, M. Ghotbi, O. Kokabee, A. Esteban-Martin, F. Noack *et al*, "Femtosecond nonlinear frequency conversion on BiB₃O₆", *Laser & Photon. Rev.*, **4** (1), pp. 53-98, 2010.
- [42] M. Peltz, J. Bartschke, A. Borsutzky, R. Wallenstein, S. Vernay, T. Salva, D. Rytz, "Harmonic generation in bismuth triborate (BiB₃O₆)", *Appl. Phys. B*, **81**, pp. 487-495, 2005.
- [43] M. Ghotbi, Z. Sun, A. Malchrowski, E. Michalski, I. V. Kityk, M. Ebrahim-Zadeh, « Efficient third harmonic generation of microjoule picosecond pulses at 355nm in BiB₃O₆", *Appl. Phys. Lett.*, **89**, pp. 173124, 2006.
- [44] Y. Wu, J. Liu, P. Fu, J. Wang, H. Zhou, G. Wang and C. Chen, "A New Lanthnum and Calcium Borate La₂CaB₁₀O₁₉", *Chem. Mater.*, **13** (3), pp. 753-755, 2001.
- [45] Y. Wu, P. Fu, F. Zheng, S. Wan, X. Guan, "Growth of a nonlinear optical crystal La₂CaB₁₀O₁₉ (LCB)", *Opt. Mater.*, **23**, pp. 373-375, 2003.
- [46] F. Jing, Y. Wu, P. Fu, "Growth of La₂CaB₁₀O₁₉ single crystals from CaO-Li₂O-B₂O₃ flux" *J. Cryst. Growth*. **28**, pp. 270-274, 2005.
- [47] J. Zhang, Y. Wu, G. Zhang, Y. Zu, P. Fu, Y. Wu, "Growth of high-usage pure and Nd³⁺-doped La₂CaB₁₀O₁₉ crystals for optical applications", *Cryst. Growth Design*, **10**, pp. 1574-1577, 2010.
- [48] J. Zhang, L. Wang, G. Wu and P. Fu, "High-efficiency third harmonic generation at 355nm based on La₂CaB₁₀O₁₉", *Opt. Express*, **19** (18), pp. 16722-16729, 2011.
- [49] L. Wang, Y. Wu, G. Wang, J. Zhang, C. Wu and C. Chen, "31,6-W, 355-nm generation with La₂CaB₁₀O₁₉ crystals", *Appl. Phys.*, **108**, pp. 307-311, 2012.
- [50] H. Park and J. Barbier, "Crystal Structures of the New Borate Fluorides BaMBO₃F₂ (M=Ga, Al)", *J. Solid State Chem.*, **155**, pp. 354-358, 2000.
- [51] Z. Hu, M. Yoshimura, K. Muramatsu, Y. Mori and T. Sasaki, "A New Nonlinear Optical Crystal-BaAlBO₃F₂ (BABF)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, pp. L1131-L1133, 2002.
- [52] Y. Yue, Z. Hu and C. Chen, "Flux growth of BaAlBO₃F₂ crystals", *J. Cryst. Growth*, **310**, pp. 1264-1267, 2008.
- [53] Y. Yue, Z. Hu, Y. Zhou, J. Wang, X. Zhang, C. Chen and Z. Xu, "Growth and nonlinear optical properties of BaAlBO₃F₂ crystal", *J. Opt. Soc. Am. B*, **28** (4), pp. 861-866, 2011.
- [54] S. Lei, Q. Huang, Y. Zheng, A. Jiang, and C. Chen, "Structure of calcium fluoroborate, Ca₅(BO₃)₃F," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **45** (12), pp. 1861-1863, 1989.

- [55] K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, and J. Lejay, "A New Promising Nonlinear Optical Crystal for Ultraviolet Light Generation: $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$," *Cryst. Growth Des.*, **9** (5), pp. 2235-2239, 2009.
- [56] G. Chen, Y. Wu, and P. Fu, "Growth and characterization of a new nonlinear optical crystal $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$," *J. Cryst. Growth*, **292**, pp. 449-453, 2006.
- [57] S. Ilas, "Elaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet", Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2014.
- [58] B. Doumert, "Croissance cristalline et caractérisation de monocristaux destinés à la conception de systèmes laser émettant dans l'ultraviolet", rapport de stage, ENSCP, 2008.
- [59] M. Xia and R. K. Li, "Crystal growth and spectral properties of $\text{Nd}:\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$," *Cryst. Res. Technol.*, **47** (12), pp. 1243-1248, 2012.
- [60] K. Xu, "Nouveaux matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser solides émettant dans l'ultraviolet et le vert", Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2007.
- [61] G. Chen, Y. Wu, and P. Fu, "Growth and characterization of a new nonlinear optical crystal $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$," *J. Cryst. Growth*, **292**, pp. 449-453, 2006
- [62] K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, R. Maillard, A. Maillard, and T. Taira, "Nonlinear optical properties of $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ crystal," *Opt. Express*, **16** (22), pp. 17735-17744, 2008.
- [63] L. Deyra, S. Ilas, X. Délan, P. Loiseau, F. Balemblois, G. Aka, F. Salin and P. Georges "Third harmonic generation at 343nm in nonlinear $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) crystals", *Opt. Mater. Express*, **3** (11), pp. 1798-1802, 2013.
- [64] Y. Suzuki, and A. Tachibana, « Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge », *Appl. Opt.*, **14** (12), pp. 2809-2810, 1975.
- [65] J. Lin and J. Montgomery, "Temperature-tuned noncritically phase-matched frequency conversion in LiB_3O_5 crystal", *Opt. Commun.* **80** (2), pp. 159-165, 1990.
- [66] L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z. G. Hu, R. K. Li, and C. Chen, "Impact of Fe^{3+} on UV absorption of $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystals," *Solid State Sci.*, **11**, pp. 841-844, 2009.
- [67] Y. Yue, Z. Hu, Y. Zhou, J. Wang, X. Zhang, C. Chen, and Z. Xu, "Growth and nonlinear optical properties of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal," *J. Opt. Soc. Am. B*, **28** (4), pp. 861-866, 2011.
- [68] P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty, "Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB_3O_6 ," *J. Cryst. Growth*, **203**, pp. 149-155, 1999.
- [69] J. Jang, I. Yoon, C. Yoon, "Cause and repair of optical damage in nonlinear optical crystal of BiB_3O_6 ," *Opt. Mat.*, **31** (6), pp. 781-783, 2009.
- [70] Y. Yue, Z. Hu, Y. Zhou, J. Wang, X. Zhang, C. Chen, and Z. Xu, "Growth and nonlinear optical properties of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal" *J. Opt. Soc. Am. B.*, **28** (4), pp. 861-866, 2011.

Chapitre III

Sommaire du chapitre III

III. Croissance et caractérisation de monocristal de $YAl_3(BO_3)_4$ pour la génération de 4^{ème} harmonique ($\lambda=266nm$).....	121
III.1 Introduction	121
III.2 État de l'art des matériaux pouvant générer le 4 ^{ème} harmonique à 266nm.....	122
III.2.1 $\beta - BaB_2O_4$ (BBO)	122
III.2.2 $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF).....	123
III.2.3 $K_2AlB_2O_7$ (KABO).....	126
III.2.4 $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO)	128
III.2.5 $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB)	129
III.3 Croissance cristalline.....	139
III.3.1 Réaction à l'état solide	139
III.3.1.1 Synthèse du $YAl_3(BO_3)_4$	139
III.3.1.2 Synthèse du LaB_3O_6	140
III.3.2 Mesure des gradients thermiques des fours.....	141
III.3.3 Protocole d'élaboration de monocristaux de YAB	142
III.3.4 Croissance de YAB en flux $LaB_3O_6 + KF$	143
III.3.5 Croissance de YAB en flux $LaB_3O_6+LiF+KF$	145
III.3.6 Croissance de YAB en flux LaB_3O_6+LiF	149
III.3.6.1 $1YAB+1,4LaB_3O_6+0,6LiF$	149
III.3.6.2 $1YAB+1,2LaB_3O_6+0,8LiF$	151
III.3.6.3 $0,85YAB+1,2LaB_3O_6+0,8LiF$	153
III.3.6.4 $0,8YAB+1,2LaB_3O_6+0,8LiF$	154
III.3.7 $1YAB+(2-x)LaB_3O_6+x(3/2B_2O_3+1/2Y_2O_3)$	155
III.4 Mesures des propriétés linéaires du YAB	160
III.4.1 Mesure des indices de réfraction	160
III.4.2 Equation de Sellmeier et calcul des angles d'accord de phase.	161
III.5 Etude des défauts cristallins	163
III.5.1 Les impuretés dans les cristaux	163
III.5.1.1 Spectre de transmittance à température ambiante et à basse température	163
III.5.1.2 Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)	167
III.5.1.3 Traitement de l'alumine par réduction carbothermique	170
III.5.1.4 Effet des recuits.....	179
III.5.2 Les défauts structuraux	181

III.5.2.1	Substitution au lanthane des cristaux de YAB (%mol)	181
III.5.2.2	Observations ombroscopiques	182
III.5.2.3	Observations au microscope optique	183
III.6	Génération du quatrième harmonique à 266 nm.....	188
III.6.1	Caractéristiques des faisceaux laser 1064 nm et 532 nm	188
III.6.2	Rendement de conversion.....	192

III. Croissance et caractérisation de monocristal de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ pour la génération de 4^{ème} harmonique ($\lambda=266\text{nm}$)

III.1 Introduction

Les lasers solides UV possèdent des applications dans de nombreux domaines tels que la découpe et l'usinage dans l'industrie de la micro-électronique, la spectroscopie, la chirurgie ophtalmologique etc. La méthode souhaitée pour construire ce type de dispositif est d'utiliser un laser YAG : Nd^{3+} émettant à 1064 nm, qui est fiable et puissant, pour générer les longueurs d'onde à 532 nm puis à 266nm par doublages de fréquence successifs à l'aide de cristaux optiques non-linéaires. La longueur d'onde à 532 nm est en général obtenue à l'aide de cristaux de LBO (LiB_3O_5) disponibles commercialementⁱ ; c'est à ce jour le matériau de référence pour la GSH à 532 nm de hautes puissances. Actuellement, d'assez nombreux cristaux non-linéaires sont connus pour générer 266 nm par doublage de fréquence, les plus connus étant : β -BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$), KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) etc. Cependant, les défauts physico-chimiques ou optiques de ces matériaux limitent leurs durées de vie et leurs applications pour des lasers de fortes puissances. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'étude de l'alumino-borate d'yttrium ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ou YAB) pour la génération de quatrième harmonique. C'est un matériau étudié depuis les années 60 comme matrice laser, puis autodoubleur de fréquence mais ce n'est qu'à partir de 2008 qu'on s'est réellement intéressé à ses propriétés optiques non-linéaires dans le domaine UV avec la mise en évidence d'un accord de phase pour le doublage de fréquence de 532 nm. Dans ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps la croissance de monocristaux de YAB en flux LaB_3O_6 puis nous nous intéressons à l'étude des défauts chimiques et structuraux présents dans les cristaux élaborés et enfin nous aborderons les résultats de conversion de fréquence laser dans l'UV des monocristaux de YAB élaborés.

ⁱⁱ Société Cristal Laser

III.2 État de l'art des matériaux pouvant générer le 4^{ème} harmonique à 266nm

Dans cette partie, nous allons présenter succinctement un état de l'art des principaux cristaux non-linéaires connus pour la génération de quatrième harmonique à 266 nm. Nous nous intéresserons principalement à leurs propriétés structurales, thermiques et optiques, notamment leurs performances pour la conversion de fréquence laser (532 nm → 266 nm). L'accent sera également mis sur les défauts inhérents qui limitent leur utilisation à grande échelle et qui motivent la recherche de nouveaux matériaux optiques non linéaire pour la génération de quatrième harmonique. En fin de partie, les principales propriétés physico-chimiques des matériaux abordés sont présentées dans les tableaux 2, 3 et 4, respectivement pages 136, 137 et 138.

III.2.1 β - BaB₂O₄ (BBO)

Le BaB₂O₄ (BBO) est l'un des tout premiers borates anhydres à avoir été développé spécifiquement pour l'optique non linéaire dans les années 80 [1, 2]. Il se présente sous deux formes distinctes : la phase haute température α qui est centro-symétrique et la phase basse température β qui cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique R3c. La température de transition de phase α - β est située à 925 °C [3]. La cristallogenèse du BBO se fait principalement par la méthode TSSG car sa température de fusion est d'environ 1095 °C. De nombreux flux ont été étudiés depuis 30 ans et les plus utilisés sont actuellement Na₂O et NaF [4, 5]. Sa croissance peut également être réalisée par la méthode Czochralski à fort gradient thermique à partir d'un mélange de composition stœchiométrique [6], mais les cristaux obtenus sont soumis à de fortes contraintes mécaniques et propices aux fractures : il est donc difficile d'élaborer des cristaux massifs par cette technique. Le BBO est aujourd'hui un matériau commercial dont la cristallogenèse est bien maîtrisée. La structure de β -BaB₂O₄ est composée d'anneaux [B₃O₆] lui conférant une biréfringence assez grande ($\Delta n=0,118$ à 589nm) ainsi que des coefficients non linéaires élevés ($d_{22}(1064 \text{ nm}) = 1,6 \text{ pm.V}^{-1}$) [7]. Son seuil de coupure a été déterminé à 190 nm, il présente une longueur d'onde fondamentale de coupure pour le doublage de fréquence de 410 nm pour une interaction de type I.



Figure 1: Monocristaux de BBO de dimension 55x50x50mm³ (0,8kg) élaboré par la méthode TSSG [8]

Le BBO est actuellement le matériau de référence pour la génération de 4^{ème} harmonique de lasers émettant à 266 nm. Concernant l'utilisation de ce matériau pour des applications à forte puissance, plusieurs études ont été menées en régime picoseconde et nanoseconde. On peut citer à

ce titre les travaux du groupe de recherche de T. Taira qui a développé un microlaser UV (Figure 2) [9] utilisant le BBO pour la GSH à 266 nm. Ce microlaser de dimensions 155 x 95 x 60 mm³ est composé d'un microlaser infrarouge YAG : Nd³⁺ / YAG : Cr⁴⁺ délivrant une puissance crête de 13 MW avec des impulsions de 230ps à une fréquence de 100 Hz. La GSH (1064 nm → 532 nm) est effectuée grâce à un monocristal de LBO. Enfin, la GSH (532 nm → 266 nm) est réalisée grâce un cristal de BBO de dimensions 5 x 5 x 6 mm³. Une puissance crête de 4,3 MW est obtenue à 266nm avec des impulsions de 150ps et une fréquence de 100 Hz : le rendement de conversion $\eta(532\text{nm} \rightarrow 266\text{nm})$ est de 45,3%, soit un rendement total de $\eta(1064 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm})=33\%$. En régime nanoseconde, *Liu, Q et al.* [10] ont obtenu une puissance moyenne de 14,8 W à 266 nm pour un rendement de conversion $\eta(532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm})$ de 18,3% en utilisant un cristal de BBO de dimensions 4x4x7 mm³. Le faisceau fondamental à 1064 nm provient d'un laser Nd : YVO₄ ayant une puissance moyenne de 160W avec une durée d'impulsion de 10ns et une fréquence de 100kHz. Les résultats décrits ci-dessus témoignent du haut niveau de performance atteint par le β -BBO, matériau développé depuis plus de 30 ans.

Les principaux défauts du BBO tiennent à son important walk-off ($\rho = 85,3 \text{ mrad}$) qui limite la longueur utile du cristal, ainsi qu'une hygroscopie qui rend délicate sa mise en forme, notamment pendant l'étape de polissage.

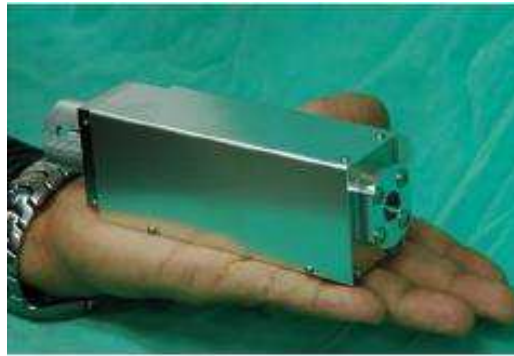


Figure 2: Photographie d'un prototype de microlaser utilisant BBO comme cristal non linéaire pour la GSH à 266 nm [11]

III.2.2 KBe₂BO₃F₂ (KBBF)

Le KBe₂BO₃F₂ (KBBF) et ses dérivés NaBe₂BO₃F₂ (NBBF), CsBe₂BO₃F₂ (CBBF), RbBe₂BO₃F₂ (RBBF) suscitent un intérêt tout particulier du fait de ses très bonnes propriétés non linéaires pour la génération de fréquence laser dans le domaine UV. Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement au KBBF car c'est le cristal le plus étudié parmi cette famille de cristaux.

Le KBBF a été synthétisé pour la première fois en 1968 par L. R. Batsanova *et al.* [12] mais ce n'est qu'au milieu des années 90 qu'on s'est réellement intéressé à ses propriétés optiques non linéaires dans le domaine VUV (*vacuum ultraviolet*, domaine de longueurs d'onde de 10 à 200 nm) [13, 14]. Le KBBF cristallise dans le groupe d'espace R32 et il se décompose (820 °C) avant d'atteindre sa température de liquidus à 1030 °C : sa cristallogenèse requiert donc l'utilisation d'un flux, tel que le KF-B₂O₃. Les méthodes de croissance les plus couramment employées sont la TSSG, la méthode hydrothermale ou la cristallisation spontanée par refroidissement lent. En raison de sa structure lamellaire, la croissance du cristal selon l'axe Z est très difficile. Les meilleurs résultats ont été obtenus par *Wang et al.* [15] en utilisant la méthode de cristallisation spontanée par refroidissement lent localisé en faisant des cycles de chauffe et de refroidissement autour de 740 °C, ils sont parvenu à obtenir un monocristal de dimension 50x40x3,7 mm³ de très bonne qualité (Figure 3)



Figure 3: Monocrystal de KBBF de dimension $50 \times 40 \times 3,7 \text{ mm}^3$ élaboré en flux $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ par la méthode de cristallisation spontanée par refroidissement lent localisé

N. Ye *et al.* [16] sont parvenus à obtenir un cristal de KBBF de 6mm d'épaisseur par la méthode hydrothermale à partir d'un mélange de composition stœchiométrique, mais en raison des défauts présents dans le cristal, les performances non linéaires des cristaux synthétisés sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus par cristallisation spontanée par refroidissement lent [17].

En ce qui concerne ses propriétés optiques, le KBBF possède une transparence très étendue dans l'UV (seuil de coupure de 147 nm) et une biréfringence modérée ($\Delta n = 0,078$ à 589 nm). Il offre des possibilités très étendues pour la conversion de fréquences dans l'UV avec une efficacité non linéaire moyenne ($d_{11}(1064 \text{ nm}) = 0,49 \text{ pm.V}^{-1}$): il est sans équivalent pour la génération d'harmoniques dans le domaine VUV [18, 19]. La plus courte longueur d'onde qu'il puisse doubler en fréquence est de 328nm en type I, même s'il faut noter que, dans ce cas, l'efficacité de conversion de fréquence devient nulle du fait de la symétrie du cristal.

Les résultats lasers utilisant le KBBF sont très nombreux, mais ils impliquent essentiellement la génération d'harmoniques de longueurs d'onde inférieures à 200 nm (177,3 nm [20] , 193 nm et 200 nm [21]). Concernant la génération du quatrième harmonique à 266 nm, Wang *et al.* [22] ont obtenu, en utilisant un monocrystal de KBBF de dimensions $20 \times 10 \times 1,8 \text{ mm}^3$ et un laser IR YAG : Nd^{3+} ayant une durée d'impulsion de 35ps à une fréquence de 10Hz, une énergie à 266 nm de 0,84 mJ correspondant à un rendement de conversion $\eta(532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm})$ de 30,6% (Figure 4).

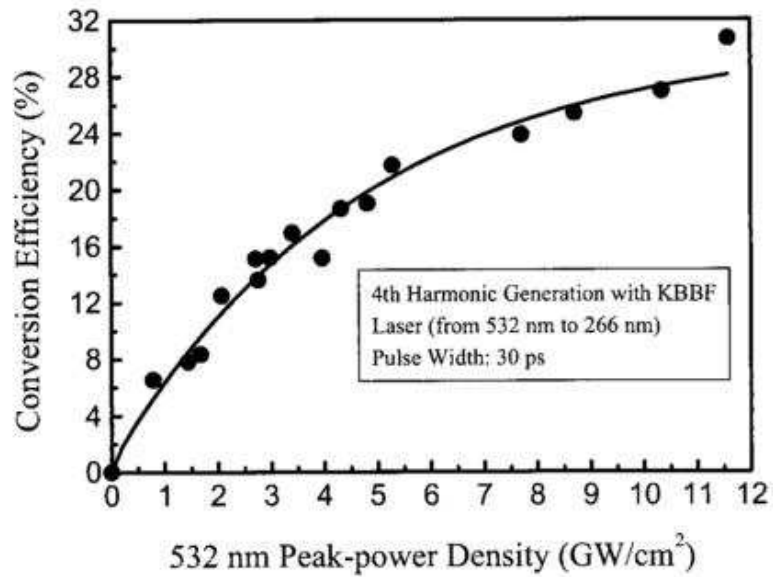


Figure 4: rendement de conversion η (532 nm \rightarrow 266 nm) en fonction de l'intensité à 532 nm pour un monocristal de KBBF de dimensions 20 x 10 x 1,8 mm³ [21].

Au-delà de ses problèmes de croissance, la synthèse de KBBF requiert la manipulation d'oxyde de béryllium qui est un composé hautement toxique. De plus, ce cristal possède de piètres caractéristiques mécaniques. L'utilisation de KBBF dans des dispositifs laser a alors pu se faire par leur insertion dans des prismes de CaF₂ maintenus par contact optique [23] (Figure 5). Toutes ces raisons constituent un frein à la commercialisation potentielle du matériau et incitent de nombreux groupes de recherches à travailler sur des composés dérivés du KBBF.

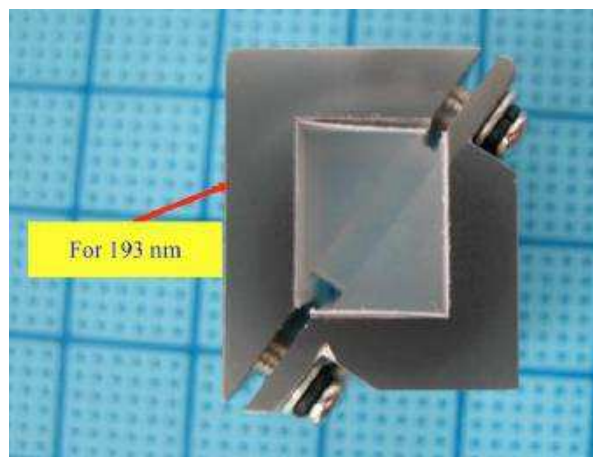
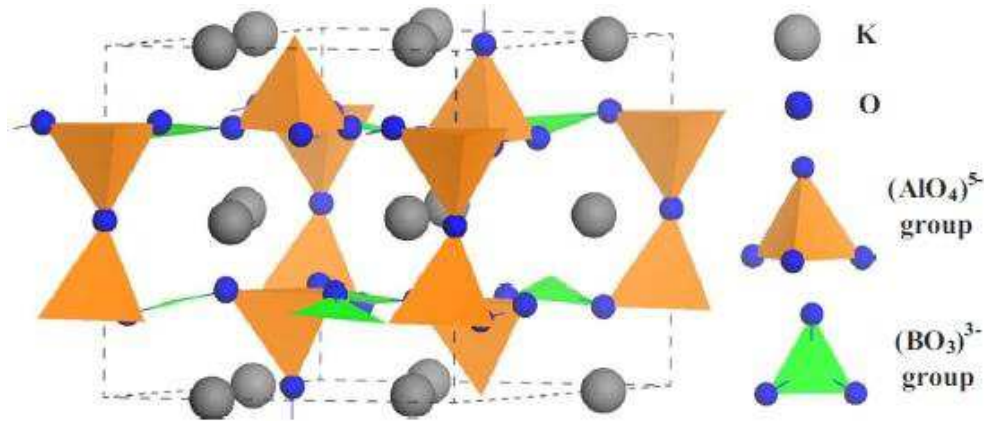


Figure 5: cristal de KBBF maintenu entre deux prismes de CaF₂

III.2.3 $K_2AlB_2O_7$ (KABO)

Le $K_2AlB_2O_7$ est un matériau qui a été conjointement découvert par des groupes de recherche chinois et japonais en 1998 [24, 25]. Il cristallise dans le groupe d'espace trigonal P32 et est constitué de groupements anioniques $[BO_3]$ comme le KBBF, mais ses propriétés mécaniques sont sensiblement améliorées du fait d'un caractère lamellaire moins prononcé. Les groupements $[BO_3]$ sont pratiquement coplanaires et sont connectés à des tétraèdres AlO_4 (Figure 6) [26]. Par ailleurs il ne contient aucun élément toxique tel que le béryllium.



Sa décomposition à 1052 °C avant fusion nécessite une croissance en flux. Les systèmes NaF [27, 28] et $K_2CO_3-B_2O_3-NaF$ [29] ont été largement étudiés en vue de croissance par les méthodes TSSG et MSSG. Le défaut du flux NaF est l'incorporation de sodium dans le cristal en substitution du potassium. Concernant le système $K_2CO_3-B_2O_3-NaF$, la viscosité et la température de cristallisation sont difficiles à optimiser. De plus, les cristaux contiennent des inclusions. Ces problèmes ont été résolus par l'utilisation du flux $KF-Al_2O_3-B_2O_3$ [30]. En effet l'emploi de KF permet d'éviter l'incorporation de sodium. De plus, l'ajout d' Al_2O_3 et de B_2O_3 permet de contrôler la viscosité et la volatilité du système. La croissance s'effectue vers 800 °C et des cristaux de bonne qualité peuvent être obtenus (Figure 7).

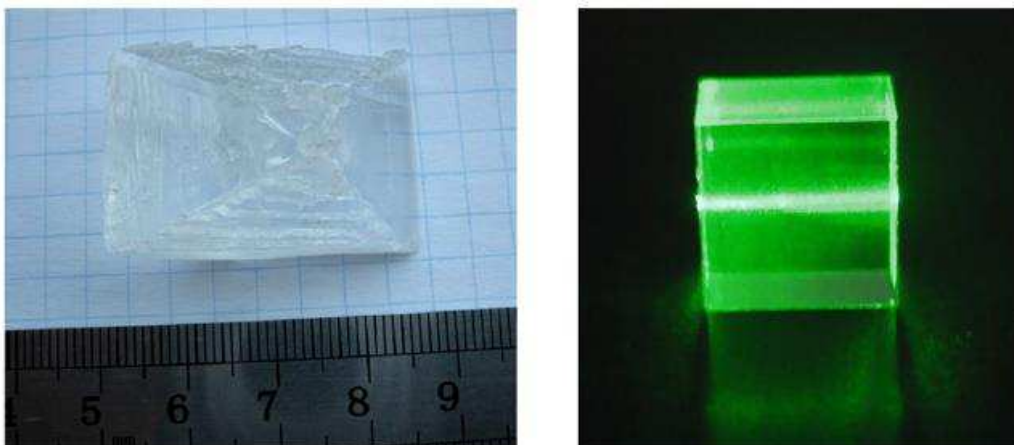


Figure 7: Monocristal de KABO obtenu à partir du flux $KF-Al_2O_3-B_2O_3$ et sa diffusion sous un laser émettant à 532 nm.

Cependant, les cristaux souffrent d'une forte absorption dans l'ultraviolet dus à des transferts de charges provenant d'ions Fe^{3+} en substitution d'ions Al^{3+} dans la structure (bandes situées à 216 nm

et 264 nm) [31]. Les ions Fe^{3+} proviennent principalement des matières premières. On peut voir sur la Figure 8, l'influence de la pureté de ces dernières sur la transmittance de cristaux de KABO. Malgré une augmentation de la transmittance en dessous de 300 nm grâce à l'utilisation de matières premières de très haute pureté (5N, 99,999%), on distingue encore les deux bandes d'absorption à 216 nm et 264 nm. Ces absorptions sont bien sûr un facteur limitant pour la génération d'harmoniques à 193 nm et 266 nm.

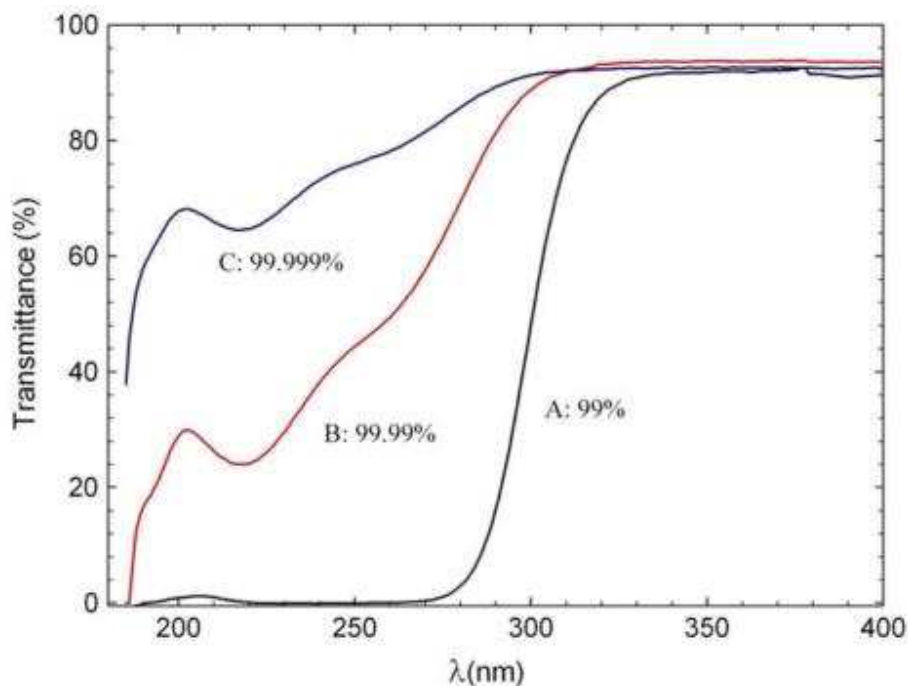


Figure 8: Spectre de transmission de trois monocristaux de KABO ($e = 1$ mm) synthétisés à partir de matières premières (K_2CO_3 , Al_2O_3 , H_3BO_3 and NaF) de puretés différentes (99 %, 99,99 % et 99,999 %).

Ce problème a été résolu par *Liu, C et al.* [32] en effectuant une croissance sous atmosphère réductrice (10% H_2 /90% N_2). Cela permet de réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} et empêche donc leur insertion dans la structure. Ainsi, une transparence de 93 % (corrigée des pertes par réflexion) est obtenue à $\lambda=190\text{nm}$ pour un cristal d'une épaisseur de 2mm. Cependant, malgré la résolution de ces problèmes, le cristal présente une diffusion assez importante comme on peut le voir sur la Figure 7.

Au niveau des propriétés optiques, la biréfringence du KABO est de $\Delta n = 0,074$ à 589 nm et son seuil de coupure est situé à 180 nm : ceci permet au KABO de générer des longueurs d'onde intéressantes, telles que 193 nm, 266 nm et 355 nm. Le walk-off est de $2,53^\circ$ pour la GSH (532 nm \rightarrow 266 nm) et son coefficient non-linéaire d_{eff} est de 0,26 pm/V, ce qui est assez faible comparé aux autres borates [33]. De nombreux tests laser en vue de générer le 4^{ème} harmonique à 266nm ont été menés. En régime picoseconde, *Liu, C et al.* [34] ont obtenu un rendement de conversion de $\eta = 33,4\%$ (532 nm \rightarrow 266 nm) sur un échantillon de $3 \times 3 \times 8,85 \text{ mm}^3$ à partir d'un laser YAG : Nd^{3+} ayant une durée d'impulsion de 25 ps et une cadence de 10Hz. En régime nanoseconde, *Wang, Y et al.* [35] ont obtenu une puissance moyenne de 440m W à 266 nm sur un échantillon de $4 \times 4 \times 7,04 \text{ mm}^3$ à partir d'un laser YAG : Nd^{3+} d'impulsion de 10ns et d'une fréquence de 10 Hz. Ceci est à ce jour le meilleur résultat obtenu en termes de puissance moyenne pour le KABO. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 9, une chute du rendement de conversion intervient à partir de $\eta=3,72\%$. Cela serait dû à la présence

de centres diffusants (Figure 7). En conclusion, le KABO est un matériau intéressant par sa capacité à générer plusieurs longueurs d'onde, notamment 266 nm par doublage de fréquence. Cependant, la faible efficacité de conversion dans l'UV, la pollution en Fe^{3+} et la présence de centre diffusants dans le cristal limitent grandement la génération de fortes puissances à 266 nm et sa commercialisation.

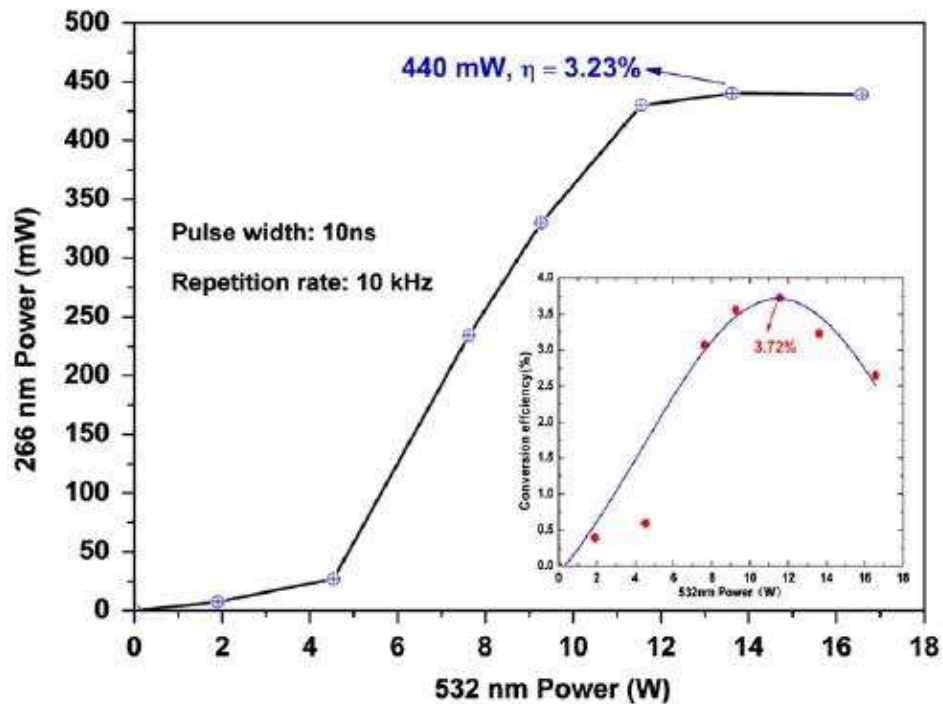


Figure 9: Puissance obtenue à 266 nm et efficacité de conversion η (532 nm \rightarrow 266 nm) en fonction de la puissance à 532 nm pour un monocristal de KABO de taille 4 x 4 x 7,04 mm³ [31].

III.2.4 CsLiB₆O₁₀ (CLBO)

Le CsLiB₆O₁₀ a été découvert conjointement en 1995 par les équipes de Sasaki *et al.* [36] et Mori *et al.* [37], c'est un matériau de structure proche de LBO (groupe d'espace I-42d) mais qui fond de manière congruente à 848 °C. Sa cristallogenèse se fait traditionnellement par la méthode TSSG à partir d'un mélange stœchiométrique et des cristaux de grandes dimensions et de très bonne qualité peuvent être obtenus en peu de temps. On peut citer par exemple les travaux de Mori *et al.* qui sont parvenus à élaborer un cristal de CLBO de 14x11x11 cm³ en 3 semaines seulement [37] (Figure 10).



Figure 10: Monocristal de CLBO élaboré par la méthode TSSG

Le CLBO présente des efficacités non linéaires et une tenue au flux laser similaires au LBO. Bien que sa transparence dans l'UV soit plus restreinte (seuil de coupure de 180 nm) que celle du LBO, le point fort de CLBO est sa biréfringence plus élevée ($\Delta n = 0,052$ à 589 nm). Ses possibilités d'accord de phase sont donc nettement déplacées vers les plus courtes longueurs d'onde : la limite inférieure de CLBO pour le doublage de fréquence est de 476 nm. Ainsi, avec un cristal de CLBO de dimension $5,54 \times 5,24 \times 40,15 \text{ mm}^3$ taillé en accord de phase de type I pour la GSH ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$, $\theta = 62^\circ$, $\varphi = 0$), 28,4 W à 266 nm a été obtenus à partir d'un laser YAG: Nd³⁺ (laser Q-switched, 120 W, 80 ns, 10 kHz à 532 nm) [38]. Cependant, le CLBO présente une très forte hygroscopicité qui nécessite de le maintenir dans un four à 150 °C, ce qui rend sa mise en forme très délicate. C'est son principal défaut qui limite son essor commercial.

III.2.5 YAl₃(BO₃)₄ (YAB)

Le YAl₃(BO₃)₄, de groupe d'espace R32, est un composé dérivé de la huntite (CaMg₃(CO₃)₄) : un minéral naturel qui a servi de prototype pour toute une variété de composé isostructural de formule TrMe₃(BO₃)₄ (Tr=Terre rare ; Me=Al, Cr, Ga, Sc). Le YAB a été synthétisé pour la première fois en 1962 par A. A. Ballman [39], c'est un composé à fusion non-congruente qui se décompose en YBO₃ et Al₁₈B₄O₃₃ à partir de 1280 °C [40]. Historiquement sa cristallogenèse se fait par la méthode TSSG en utilisant le K₂Mo₃O₁₀ comme flux. On peut citer à ce titre les travaux de G. Wang *et al.* [41] qui sont parvenus à obtenir un monocristal de YAB dopé Cr³⁺ de dimension $22 \times 16 \times 12 \text{ mm}^3$ à partir d'un mélange de composition 22YAB :Cr³⁺-75K₂Mo₃O₁₀-3B₂O₃ (%massique). Par ailleurs, N. I. Leonyuk *et al.* [42] ont montré que le flux K₂Mo₃O₁₀-B₂O₃-Y₂O₃ peut également être utilisé pour la croissance de YAB :Yb³⁺. En utilisant un germe orienté dans la direction Z, ils ont ainsi obtenu un cristal de $15 \times 15 \times 20 \text{ mm}^3$, les cristaux synthétisés à partir d'un germe orienté dans cette direction sont caractérisés par des facettes régulières dont les directions sont données dans la figure 11 [43].

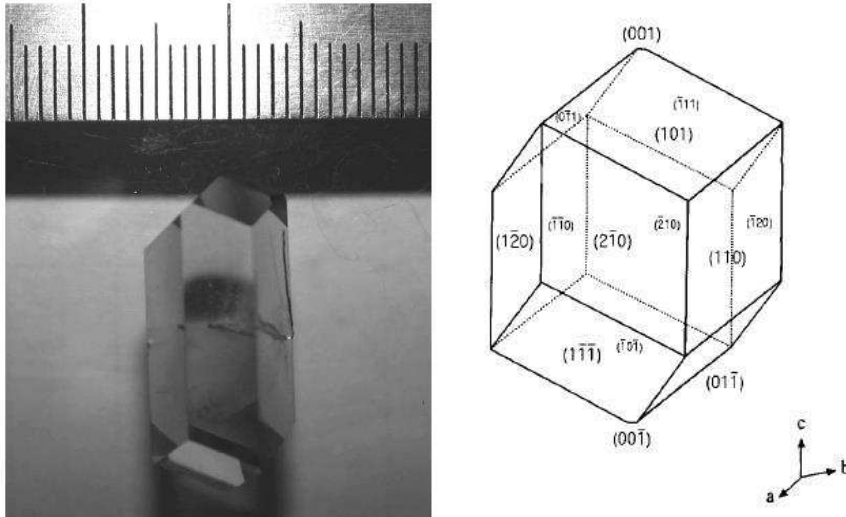


Figure 11: Monocrystal de YAB:Yb³⁺ synthétisé en flux K₂Mo₃O₁₀-B₂O₃-Y₂O₃

Bien que les cristaux synthétisés en flux K₂Mo₃O₁₀ soient de bonnes qualités pour des applications d'auto-doublage de fréquence dans le domaine du visible, leur transmittance chute à partir de 350nm, conduisant à un seuil de coupure autour de 300 nm (Figure 12) [44], ceci est dû à la pollution des cristaux par des ions de transitions issus du flux de croissance. L'emploi du flux Bi₂Mo₃O₁₂-Li₂MoO₄ a permis d'augmenter la transparence des cristaux dans le domaine UV mais cela n'est pas suffisant pour la GSH de 532 nm à 266 nm. Pour cette raison jusqu'au début des années 2000, on s'est peu intéressé aux propriétés optiques non-linéaires du YAB dans le domaine UV.

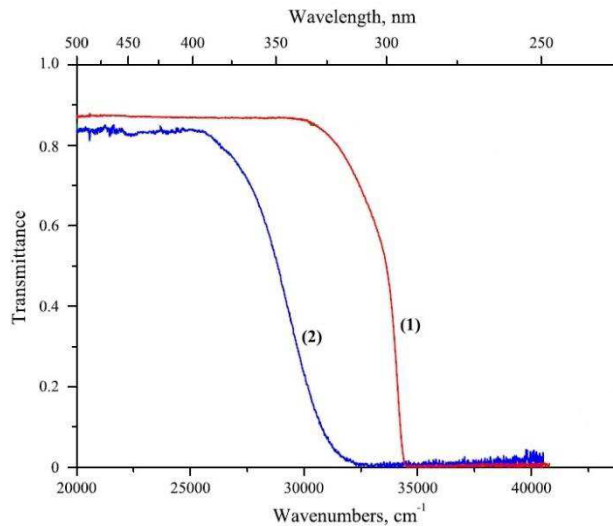


Figure 12: Spectre de transmission à température ambiante de cristaux de YAB :Yb³⁺ d'épaisseur e=0,2mm synthétisé dans les flux (1) Bi₂Mo₃O₁₂-Li₂MoO₄, et (2) K₂Mo₃O₁₀

En 2008, Rytz *et al.* [45] ont montré, par la mesure des indices de réfraction dans le domaine UV, que le YAB possédait un accord de phase de type I à 532nm permettant de générer par simple doublage de fréquence du 266nm (plan ZX, $\theta = 66,2^\circ$, type I). Ainsi plusieurs groupes de recherches ont cherché à développer de nouveaux flux sans molybdène pour la croissance du YAB. H. Liu *et al.* [46] ont proposé en 2011 l'élaboration du YAB en flux Li₂WO₄-B₂O₃ ; ils ont obtenu au bout de 4 semaines un cristal de

dimensions 30x25x20 mm³ (Figure 13) avec un mélange de composition 20YAB+30Li₂WO₄+50B₂O₃ (%mol), l'emploi de tungstate diminue la volatilité du bain par rapport au molybdate. Le cristal est transparent et sans fractures, mais son spectre de transmittance présente des bandes d'absorption en dessous de 350 nm (Figure 13).

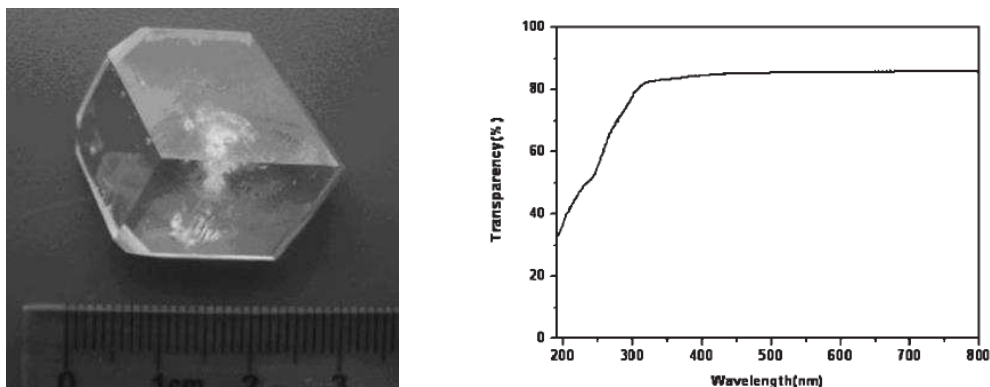


Figure 13: Cristal de YAB élaboré avec le mélange 20YAB+30Li₂WO₄+50B₂O₃ (%mol) et spectre de transmittance

En 2010, X. Yu *et al.* [47] ont réussi à élaborer un cristal de YAB de dimension 16x16x18 mm³ par la technique TSSG en utilisant un flux à base de borate de lithium de composition : 1YAB+(7-14)H₃BO₃+(0,5-3)Li₂CO₃ (%mol) (Figure 14). Le cristal est incolore mais il présente des inclusions au niveau du germe de croissance. Le spectre de transmittance d'un échantillon de e = 0,720 mm enregistré entre 120 nm et 380 nm montre que le seuil de transmittance du matériau est situé à 170 nm, bien inférieur à ceux obtenus en flux molybdate (Figure 12). Comme dans le cas du flux tungstate, une chute de la transmittance est observée en dessous de 350nm. Selon les auteurs, cela proviendrait des impuretés d'ions Fe³⁺ qui se substitueraient aux ions Al³⁺ dans la structure. Or les ions Fe³⁺ possèdent des bandes d'absorptions par transfert de charge très larges et intense dans le domaine UV, d'où un coefficient d'absorption élevé de l'échantillon à 266 nm : $\alpha_{266nm}=8,7\text{cm}^{-1}$. Ce phénomène a déjà été observé dans les cristaux de KABO, cf paragraphe III.2.3.

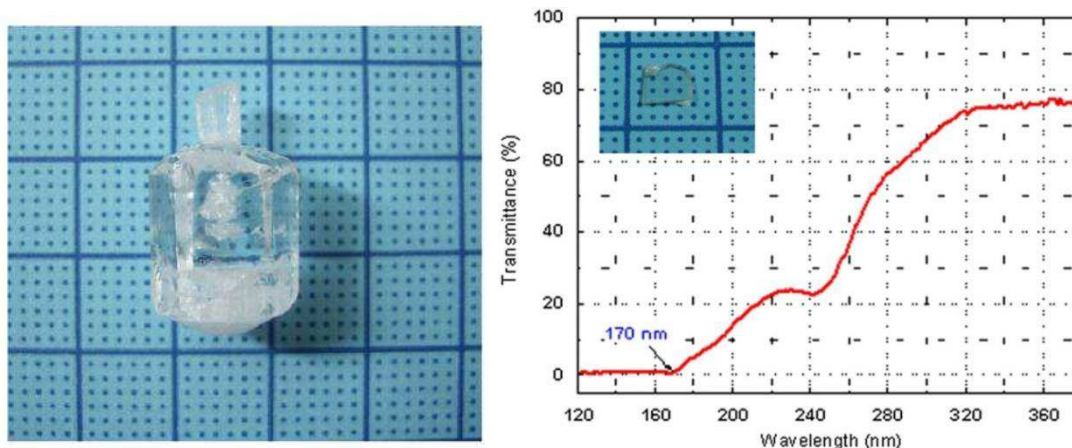


Figure 14: Cristal de YAB élaboré en flux Li₂O-B₂O₃ de dimensions 16x16x18mm³ (à gauche) et spectre de transmittance d'une tranche d'épaisseur e=0,720mm enregistré à température ambiante.

Pour s'affranchir de ce problème de pollution par les ions Fe³⁺, J. Yu *et al.* [48] ont proposé d'élaborer les cristaux de YAB sous atmosphère réductrice (95% N₂ ou Ar/5% H₂), le but étant de réduire les ions Fe³⁺ en Fe²⁺ qui auraient plus de mal à se substituer aux ions Al³⁺ dans la structure. Pour cela, ils ont développé un nouveau flux basé sur le système Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃; un cristal de dimensions

30x30x25 mm³ est obtenu à partir d'un bain de composition 1YAB+3Al₂O₃+4,5Li₂O+12B₂O₃ (%mol). Le cristal est transparent et sans fractures mais il contient beaucoup d'inclusions blanches, qui pourraient être un frein pour la synthèse de cristaux de grande dimension. Le système de flux doit encore être amélioré (Figure 15)

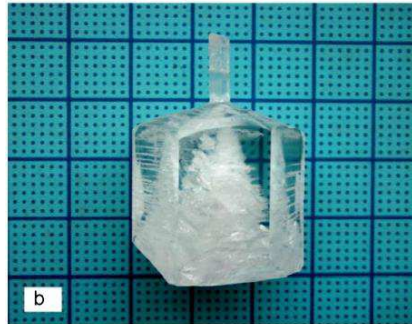


Figure 15: Cristal de YAB de dimension 30x30x25mm³ obtenu à partir d'un mélange 1YAB+3Al₂O₃+4,5Li₂O+12B₂O₃ (%mol)

Le spectre de transmittance d'un échantillon de 4 mm d'épaisseur a été enregistré entre 120nm et 380nm, il est ensuite comparé à un échantillon élaboré sous air de 2,5 mm d'épaisseur (Figure 16). On constate une nette amélioration de la transmittance dans l'échantillon synthétisé en atmosphère réductrice : sa transmittance à 266 nm est de T=79%, ce qui correspond à un coefficient d'absorption d'environ $\alpha_{266nm} = 0,15 \text{ cm}^{-1}$.

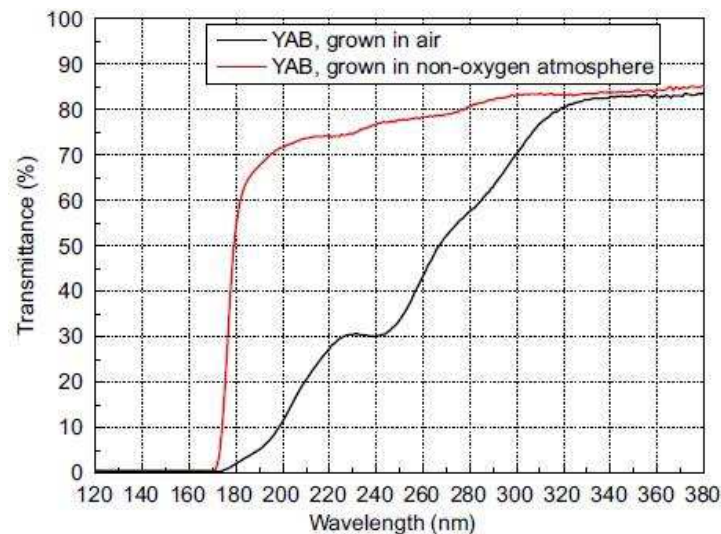


Figure 16: Spectres de transmission enregistrés à température ambiante entre 120 et 380nm de cristaux de YAB synthétisés sous air (e=2,5mm) et sous atmosphère réductrice (95% N₂ ou Ar/ 5% H₂) (e=4mm)

En parallèle, à l'Institut de Recherche de Chimie Paris, S. Ilas *et al.* [49] étudiait la croissance du YAB en flux LaB₃O₆. Il est parvenu à obtenir des cristaux de taille centimétrique à partir d'un mélange de composition 1YAB+2LaB₃O₆ (%mol) (Figure 17). Mais ces derniers sont fracturés et contiennent des inclusions blanches, attribué en partie à la grande viscosité du bain de croissance.



Figure 17: Cristaux de YAB élaborés avec un bain de composition $1\text{YAB}+2\text{LaB}_3\text{O}_6$ (%mol)

Pour remédier à ce problème, il a proposé d'ajouter du fluorure de lithium LiF dans le système afin de le fluidifier. Ainsi il est parvenu à élaborer plusieurs cristaux de taille centimétrique à partir de bain de composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,4\text{LiF}$ (%mol). Les cristaux obtenus sont transparents et présentent moins de fractures et d'inclusions (Figure 18). Des mesures EDX au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que les inclusions sont composées de LaBO_3 et de $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$.

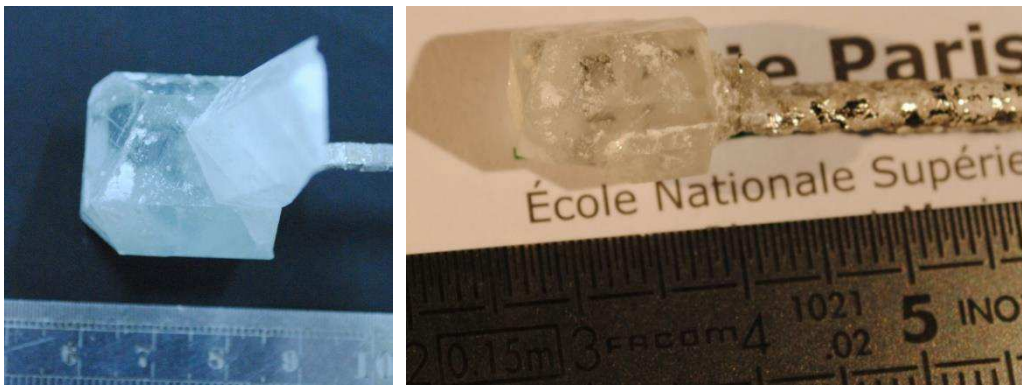


Figure 18: Cristaux de YAB élaborés avec un bain de composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,4\text{LiF}$

Par ailleurs au niveau microscopique, des observations par ombroscopie et par MEB montrent que les cristaux élaborés en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6\text{-LiF}$ présentent des défauts étendus comme des macles et des stries de croissances (Figure 19), dont la problématique est peu abordée dans la littérature alors qu'ils contribuent au phénomène de diffusion du faisceau laser dans le cristal.

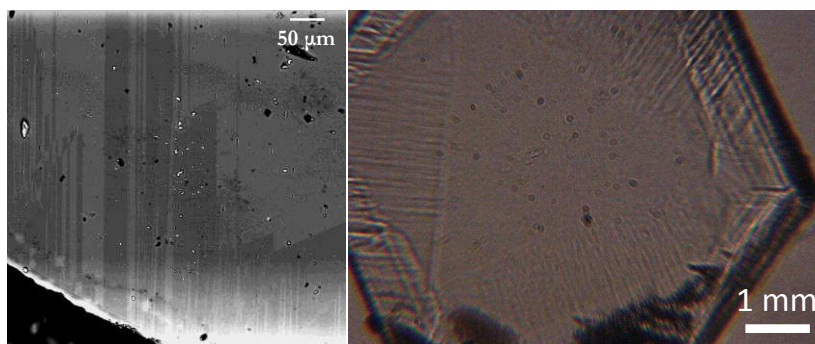


Figure 19: Cliché MEB (obtenus en électrons rétrodiffusés, à gauche) et ombroscopie (droite) d'une tranche de YAB coupé perpendiculairement à \vec{c}

Tout comme les précédentes études, le spectre de transmittance de ces cristaux révèle la présence de deux bandes d'absorption larges dans le domaine UV qui confèrent aux échantillons un coefficient d'absorption de $\alpha_{266nm} = 2,7 cm^{-1}$ à 266nm dû aux ions Fe^{3+} . La présence du Fe^{3+} est confirmée par des mesures de résonance paramagnétique de l'électron (RPE) et de *Glow Discharge Mass Spectroscopy* (GDMS). Cette dernière méthode a permis de déterminer une concentration de 4,8 ppm de fer dans les cristaux de YAB. Rytz *et al.* [50] ont établi grâce à l'analyse par microsonde qu'un ppm de fer entraînait une absorption de $0,46 cm^{-1}$ à 285 nm. Dans le cas des cristaux de S. Ilas *et al.*, le coefficient d'absorption à 285 nm est égal à $\alpha_{285nm} = 2,07 cm^{-1}$, ce qui correspond à une concentration en fer de 4,5 ppm. Ceci est très proche de la concentration déterminée par GDMS. Au-delà du problème de fer, l'analyse chimique par ICP-AES (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*) d'un monocristal de YAB élaboré en flux LaB_3O_6-LiF révèle la substitution d'atome d'yttrium par du lanthane à hauteur de 24%, ce qui conduit à un cristal de composition $Y_{0,76}La_{0,24}Al_3(BO_3)_4$. Cette insertion se traduit par une augmentation des paramètres de maille par rapport à un monocristal synthétisé en flux $K_2Mo_3O_{10}$.

Le YAB est un matériau prometteur pour la GSH à 532 nm. Il possède un walk-off, comparable à celui de CLBO (Tableau 1) bien inférieur à celui du BBO. De plus sa tolérance angulaire est plus importante que celle du BBO, ce qui permet une plus grande focalisation des faisceaux lasers. Bien que son coefficient non linéaire effectif d_{eff} est plus faible que celui du BBO, il reste malgré tout similaire à celui du CLBO. YAB et CLBO ont des propriétés optiques proches mais il a l'avantage d'être non hygroscopique et chimiquement très stable (il est peu sensible aux attaques d'acides à chaud tel que HCl ou H_2SO_4), ce qui est une grande force par rapport au BBO et au CLBO.

	Angle d'accord de phase (type I) (°)	d_{eff} (pm/V)	Tolérance angulaire (mrad.cm)	Tolérance thermique (°C.cm)	Walk-off (°)
BBO	47,5	1,1	0,17	5	4,8
CLBO	61,5	0,8	0,49	6,2	1,9
YAB	66,2	0,69	0,41	/	1,9

Tableau 1: Comparaison des propriétés non linéaires pour la GSH à 532 nm des cristaux de BBO, CLBO et YAB [51]

Par ailleurs, le YAB est un matériau uniaxe négatif dont le seuil de coupure est situé à 170nm. Il possède une biréfringence modéré de $\Delta n = 0,075$ à 589 nm [52] et la plus courte longueur d'onde qu'il peut doubler en fréquence est 492 nm ; il peut donc générer 266 nm par simple doublage de fréquence (532 nm \rightarrow 266 nm) de type I (plan ZX, $\theta = 66,2^\circ$), avec un coefficient non linéaire effectif de $d_{eff} = 0,69 pm/V$ [53]. La première mise en évidence de la génération de quatrième harmonique du YAB a été démontrée par X. Yu *et al.* [54] en 2010. Ils sont parvenus à obtenir une puissance moyenne de 2,4 mW à 266 nm, soit un rendement de conversion (532 nm \rightarrow 266 nm) de 15,6%. Le cristal utilisé est de dimensions 3x3x5 mm³ élaboré en flux $H_3BO_3-Li_2CO_3$, et il est taillé pour un accord de phase de type I à 532 nm. La source infrarouge est un laser YAG : Nd émettant à 1064 nm avec une durée d'impulsion de 20 ps et une fréquence de 10 Hz.

En 2011, Q. Liu *et al.* [53] améliorent les précédents résultats en générant une puissance moyenne de 5,05 W à 266 nm en utilisant un cristal de dimensions 3x3x6 mm³, soit un rendement de conversion de 12,3%. Le cristal, taillé en accord de phase de type I, est élaboré en flux $Li_2O-B_2O_3-AlBO_3$. Il possède un coefficient d'absorption très faible $\alpha_{266nm}=0,67 cm^{-1}$. Leur source infrarouge est un laser $YVO_4 :Nd^{3+}$ émettant une puissance moyenne de 80 W avec une durée d'impulsion de 19,5 ns et un taux de répétition de 65 kHz.

Plus récemment, S. Ilaş *et al.* sont parvenus à générer une énergie de 113 μJ à 266 nm, soit un rendement de conversion de 12,2%, à partir d'un cristal de dimensions 15x15x2,94 mm³ taillé en accord de phase de type I ($\theta = 66,9^\circ$, $\varphi = 0$). La source infrarouge à 1064nm est un microlaser YAG :Nd³⁺/YAG :Cr⁴⁺ passivement déclenché (100 Hz) et pompé par diode laser. La durée d'impulsions est de 580ps avec une énergie maximale de 1,71 mJ.

Malgré les défauts des cristaux de YAB (impuretés de fer, stries de croissance, macles, inclusions etc.), ces résultats de conversion de fréquence très encourageants et nous incitent à poursuivre les efforts pour améliorer la qualité cristalline des monocristaux de YAB et faire de ce matériau une alternative crédible au BBO et CLBO comme cristaux non linéaire pour la conversion de fréquence laser dans le domaine UV.

Cristal	Formule chimique	Unité structurale	Groupe d'espace	Température de fusion ou de liquidus (° C)	Croissance cristalline	Système de flux	Hygroscopique
β -BBO	β -BaB ₂ O ₄	B ₃ O ₆	R3c	1095	CZ, TSSG	NaF, Na ₂ O	+
CLBO	CsLiB ₆ O ₁₀	B ₃ O ₇	I-42d	848	Kyropoulos, TSSG	décalage en composition ou bain stoechiométrique	+++
KBBF	KBe ₂ BO ₃ F ₂	BO ₃	R32	1030	TSSG, hydrothermale ou croissance spontanée	KF-B ₂ O ₃	non
KABO	K ₂ Al ₂ B ₂ O ₇	BO ₃	P32	1110	TSSG ou MSSG	NaF, K ₂ CO ₃ – B ₂ O ₃ – NaF, KF – Al ₂ O ₃ – B ₂ O ₃	non
YAB	YAl ₃ (BO ₃) ₄	BO ₃	R32	1235	TSSG	K ₂ Mo ₃ O ₁₀ , K ₂ Mo ₃ O ₁₀ -B ₂ O ₃ , K ₂ Mo ₃ O ₁₀ -B ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃ , Li ₂ O-B ₂ O ₃ , Li ₂ WO ₄ -B ₂ O ₃ , Li ₂ O-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	non

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques des principaux cristaux non linéaires pour la GSH (532nm→266nm)

Cristal	Seuil de coupure (nm)	$\Delta n @ 589 \text{ nm}$	Longueur d'onde limite pour GSH (nm)	Angle d'accord de phase ($^{\circ}$)	Coefficients non linéaires et d_{eff} (pm/V) pour GSH en type I à 532 nm	Walk-off ρ ($^{\circ}$)	Tolérance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Tolérance spectrale $\Delta\lambda.L$ (nm.cm)	Tolérance thermique $\Delta T.L$ (C.cm)
β - BBO	191	0,12	409,6	47,5	$d_{22}=1,60$ $d_{31}=0,11$ $d_{\text{eff}}=1,00$	4,8	0,31	2,1	3,8
CLBO	180	0,053	472	61,4	$d_{36}=0,92$ $d_{\text{eff}}=0,82$	1,8	0,55	5,6	6,2
KBBF	147	0,084	322,2	36,6	$d_{11}=0,47$ $d_{\text{eff}}=0,38$	3,03	0,42	-	-
KABO	180	0,069	465	58,1	$d_{11}=0,45$ $d_{\text{eff}}=0,26$	2,53	0,34	-	-
YAB	170	0,075	492	66,9	$d_{11}=1,62$ $d_{\text{eff}}=0,69$	1,9	0,41	-	-

Tableau 3: Propriétés non linéaires des principaux cristaux pour la GSH (532nm→266nm) en type I

Cristal	Longueur du cristal (mm)	Caractéristiques du laser à 1064 nm					Énergie à 266 nm (mJ)	Puissance moyenne à 266 nm (W)	Puissance crête à 266 nm	Rendement de conversion moyenne η (532 \rightarrow 266 nm) (%)
		Type de laser	Durée d'impulsion à 1064nm	Fréquence	Puissance moyenne	Puissance crête				
B-BBO	5	Nd : YAG / Cr ⁴⁺ : YAG	365 ps	100 Hz	-	8,2 MW	0,562	-	2,2 MW	50
B-BBO	6	Nd : YAG	365 ps	100 Hz	-	8,2 MW	0,840	-	3,4 MW	60
B-BBO	9,5	Nd : YAG	550 ps	1 kHz	2,3	4 MW	-	0,530	980 kW	38
CLBO	15	Nd : YAG	$\tau_{532}=80$ ns	10 kHz	-	-	-	20,5	-	19,4
CLBO	40,15				-	-	-	28,4	-	24,7
KBBF	1,8	Nd : YAG	35ps	10 Hz	-	-	0,84	-	-	30,6
KABO	7,04	Nd : YAG	10ns	10 kHz	-	-	-	0,440	-	3,7
KABO	3,6	Nd : YAG	30ps	10 Hz	-	-	-	0,400	-	13
YAB	5	Nd : YAG	20ps	10 Hz	-	-	-	0,002	-	15,6
YAB	6	Nd : YVO ₄	19,5ns	65 kHz	80	-	-	5,05	-	12,3
YAB	2,9	Nd : YAG	530ps	100Hz	-	3MW	0,113	-	237kW	12,2

Tableau 4: Résultats de la GSH (532nm \rightarrow 266nm) en type I pour les principaux cristaux non linéaires

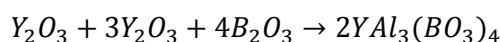
III.3 Croissance cristalline

S. Ilas a montré dans ses travaux de thèses que l'élaboration des monocristaux de YAB est possible en flux LaB_3O_6 , $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}$ et $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{KF}$. Il a plus particulièrement mené une étude intensive sur les compositions **1YAB+2LaB₃O₆** et **1YAB+1,6LaB₃O₆+0,4LiF** (% mol) avec lesquelles des cristaux de tailles centimétriques ont obtenu. Ces cristaux comportent cependant de nombreux défauts tels que des fractures, des inclusions, des pollutions par des ions Fe^{3+} et La^{3+} , des macles² etc. A la suite de cela, nous avons décidé de poursuivre ses travaux en présentant dans la première partie la réaction à l'état solide du YAB et du LaB_3O_6 . Ensuite nous nous focaliserons sur la croissance du YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{KF}$, puis $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}$ avec lequel S. Ilas *et al.* ont obtenu les meilleurs résultats en modifiant les rapports $\text{LaB}_3\text{O}_6/\text{LiF}$ d'une part et $\text{YAB}/(\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF})$ d'autre part. Enfin dans la dernière partie, nous étudierons le flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{« YB}_3\text{O}_6 \text{»}$ dans le but de limiter la substitution d'ions Y^{3+} par des ions La^{3+} dans les monocristaux de YAB.

III.3.1 Réaction à l'état solide

III.3.1.1 Synthèse du $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$

La méthode de synthèse du YAB par réaction à l'état solide a été mise au point au laboratoire. Elle fait intervenir l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et l'oxyde de bore (B_2O_3) selon la réaction à l'état-solide:



Le protocole opératoire utilisé est le suivant:

- Mélange dans un mortier en porcelaine des réactifs en proportion stœchiométrique sauf pour le B_2O_3 qui est ajouté avec un excès de 5% massique³
- Broyage du mélange dans un broyeur planétaire, deux cycles de 15 min à 400 tr/min
- Compactage à l'aide d'une presse isostatique à 600 bars
- Frittage du barreau à 1150 °C pendant 20h avec des rampes de chauffe et de refroidissement de +5 °C/min et -5 °C/min respectivement

Le diffractogramme des rayons X (Figure 20) montre que le produit obtenu est constitué majoritairement de YAB avec quelques traces de YBO_3 . Ceci n'est pas gênant pour la croissance de monocristaux de YAB par TSSG car le composé ne sera pas synthétisé au préalable ; nous utiliserons directement les réactifs de départ, c'est-à-dire : Al_2O_3 , Y_2O_3 et B_2O_3 en proportions stœchiométriques, sauf pour B_2O_3 qui sera en excès de 5% massique (cf III. 3.3). Le YAB obtenu par réaction à l'état solide

² Une macle est une association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques, dits individus, reliés par une opération de symétrie.

³ Le B_2O_3 est légèrement hygroscopique et il a tendance à s'évaporer pendant l'étape de frittage ($T_{f,\text{B}_2\text{O}_3} = 450^\circ\text{C}$, $T_{f,\text{Y}_2\text{O}_3} = 2425^\circ\text{C}$, $T_{f,\text{Al}_2\text{O}_3} = 2072^\circ\text{C}$). L'excès massique de 5% a pour but de compenser la masse d'eau absorbée et son évaporation pendant l'étape de frittage. Une méthode alternative pour s'affranchir partiellement de ces problèmes serait d'utiliser l'acide borique (H_3BO_3) mais il a l'inconvénient de produire de la vapeur d'eau lors de la réaction, ce qui fait gonfler le barreau de frittage ou mousser le bain de croissance.

est utilisé pour des études préliminaires (mesures ATD, cristallisation spontanée par refroidissement lent).

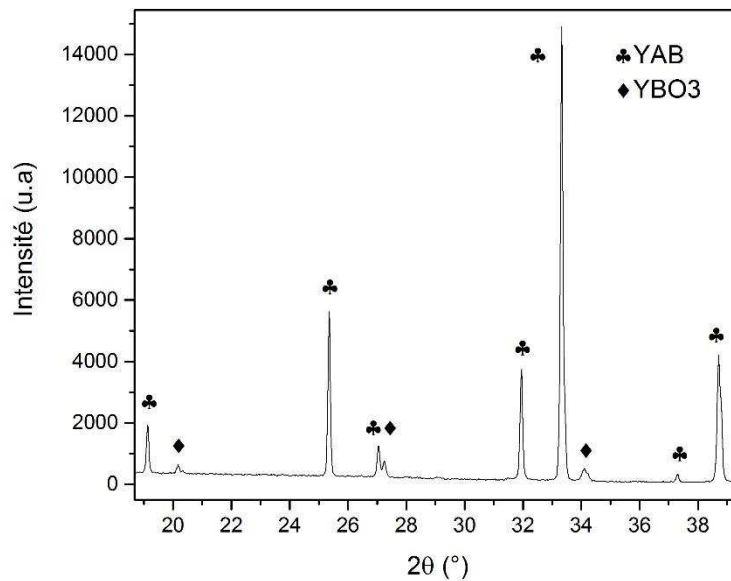
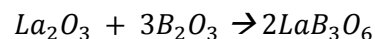


Figure 20: Diffractogramme des rayons X du YAB fritté

III.3.1.2 Synthèse du LaB_3O_6

La synthèse du LaB_3O_6 s'effectue de manière moins conventionnelle, car la méthode de réaction à l'état solide conduit irrémédiablement à la formation de $LaBO_3$ en quantité non négligeable. Pour éviter sa formation, le mélange réactionnel est fondu à 1300 °C puis retiré du four pour réaliser une trempe soit dans de l'eau, soit sur une plaque de cuivre à température ambiante. L'équation réactionnelle est la suivante :



Protocole opératoire :

- Séchage de La_2O_3 à 1000 °C pendant 12h
- Mélange des réactifs avec un excès de 5% massique pour le B_2O_3 dans un mortier en porcelaine
- Homogénéisation dans un mélangeur mécanique type Turbula
- Compactage de la poudre à l'aide d'une presse isostatique à 600bars
- Fonte du barreau dans un creuset de platine à 1300 °C (vitesse de chauffe +5 °C/min)
- Tempe du mélange dans de l'eau ou sur une plaque de cuivre à température ambiante

Les analyses par diffraction des rayons X (Figure 21) montrent que le composé obtenu est du LaB_3O_6 pur.

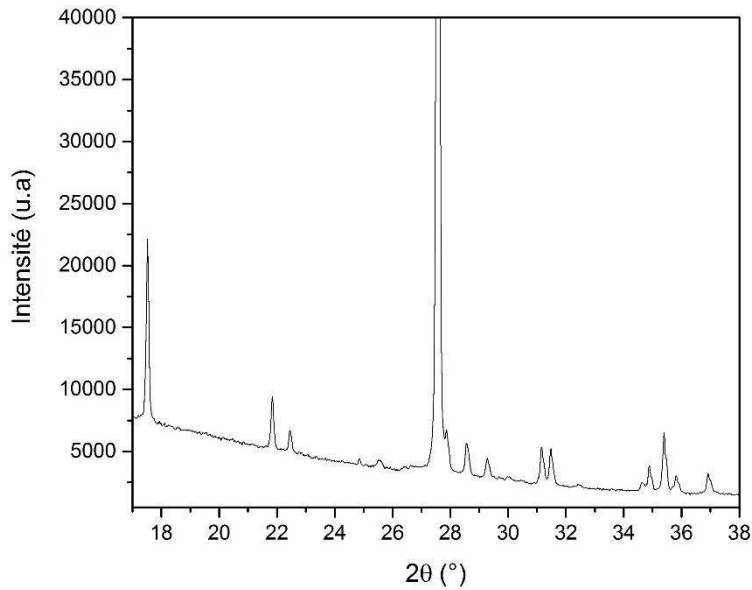


Figure 21: Diffractogramme des rayons X du LaB_3O_6 obtenu par tremp

III.3.2 Mesure des gradients thermiques des fours

La croissance du YAB par la méthode de TSSG se déroule dans deux fours résistifs développés au laboratoire. Le premier est constitué de 3 zones chauffantes et le deuxième en contient 2. Tous les essais de croissance ont été réalisés en programmant des températures identiques entre les différentes zones de chauffe.

Les gradients thermiques des deux fours ont été mesurés à l'aide d'un thermocouple S (Pt/Rh) dans un bain composé de YAB en flux LaB_3O_6 (Figure 22). La température consigne imposée à toutes les zones de chauffe est de $T_{\text{consigne}} = 1120 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous constatons qu'il existe un décalage entre la température consigne et la température mesurée, elle est d'environ $+34 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le four 3 zones et $+17 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le four 2 zones. La différence entre la température consigne et la température du four est probablement pour origine une différence d'étalonnage des thermocouples. La différence de température entre les deux fours de croissance est due à des montages réfractaires différents.

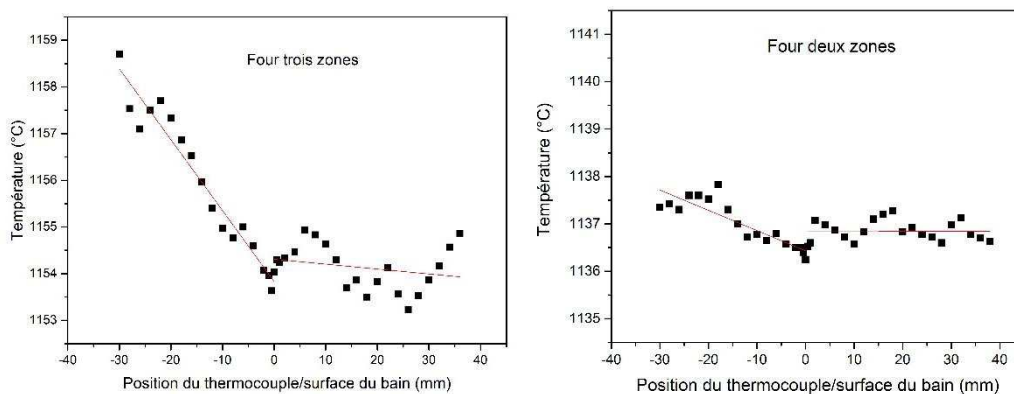


Figure 22: Gradients thermiques des fours résistifs deux et trois zones mesurés au-dessus et en-dessous d'un bain de croissance de monocristal de YAB

Les gradients thermiques moyens en-dessous du bain entre les fours trois zones et deux zones valent respectivement $-1,5\text{ °C/cm}$ et $-0,4\text{ °C/cm}$. Ceux sont des valent typiques pour des fours résistifs. Par contre au-dessus du bain, ces gradients sont beaucoup plus faibles ($-0,1\text{ °C/cm}$ pour le four trois zones) voire nul (four deux zones).

III.3.3 Protocole d'élaboration de monocristaux de YAB

L'élaboration des monocristaux de YAB dans ce manuscrit a été effectuée (sauf mention contraire) suivant le protocole opératoire ci-dessous :

- Mélange de toutes les matières premières composant la charge (sans synthèse au préalable) dans un mortier en porcelaine, puis homogénéisation dans un mélangeur de type Turbula
- Compactage dans une presse isostatique à 600 bars
- Remplissage dans un creuset de platine ($H=50\text{mm}$, $\phi=50\text{mm}$) en plusieurs fois dans un four résistif
- Mise en place du creuset dans le four résistif de croissance (2 zones ou 3 zones)
- Fonte du mélange
- Homogénéisation du mélange pendant 24h à l'aide d'un agitateur en platine à la vitesse de 40tr/min
- Détermination de la température de saturation à l'aide d'un germe de cristal de YAB
- Trempe du germe de croissance orienté selon la direction \vec{c} à la surface du bain. Vitesse de rotation égale à 40 tr/min. Le germe est décalé de 5mm par rapport à son axe de rotation
- Décapage du germe pendant 30 min à 20 °C au-dessus de la température de saturation
- Retour à la température de saturation puis lancement du programme de refroidissement du four.
- Translation du germe vers le bas à la vitesse de $-0,01\text{ mm/h}$ pendant la première phase de la croissance et rotation à la vitesse de 40 tr/min
- Décrochage du cristal en fin de croissance ($+5\text{ mm/h}$)
- Refroidissement du four à température ambiante

Les croissances de monocristaux de YAB, par la méthode TSSG dans ce manuscrit, se font toujours à partir des réactifs de départ : Y_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , B_2O_3 , LiF, KF, sans synthèse au préalable du YAB ou du LaB_3O_6 . Cependant l'étude de nouveaux flux pour le YAB nécessite toujours sa synthèse au préalable, notamment pour les analyses thermiques différentielles (ATD). L'oxyde de bore est toujours ajouté avec un excès de 5% massique par rapport au YAB et au LaB_3O_6 dans l'élaboration de monocristaux pour les mêmes motifs que pour la réaction à l'état solide (cf paragraphe III.3.1.1).

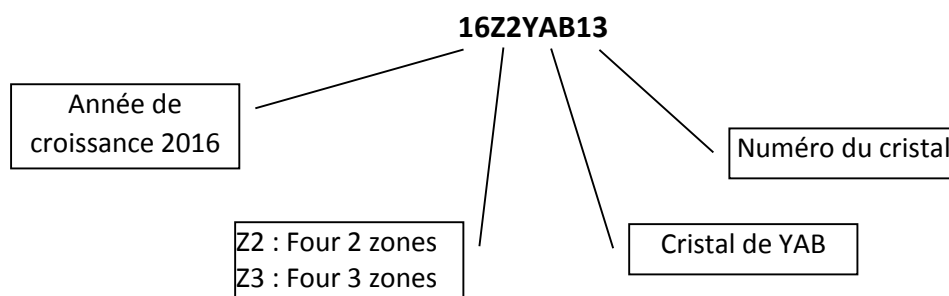
La pureté des réactifs utilisés est donnée dans le Tableau 5:

	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	LiF	KF
Pureté	99,999%	99,997%	99,98%	99,999%	99,95%	99,5%
Fournisseur	HEFA Rare Earth	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Materion	Sigma-Aldrich

Tableau 5: Pureté des réactifs utilisés pour la croissance de monocristaux de YAB

Nomenclature des cristaux de YAB :

En raison de la différence de gradients thermiques dans les fours 2 et 3 zones, nous avons décidé d'adopter une nomenclature les prenant en comptes pour les cristaux de YAB, par exemple :



III.3.4 Croissance de YAB en flux LaB₃O₆ + KF

La composition **1YAB+1,4LaB₃O₆+0,4KF** (%mol) a été étudié dans un premier temps par S. Ilas. Il a obtenu un cristal de mauvaise qualité en raison d'une croissance débutant sur la tige en platine et non à partir du germe de YAB. Nous avons poursuivi l'étude avec la composition **1YAB+1,4LaB₃O₆+0,6KF** (%mol) dans un four deux zones. L'expérience a été interrompue prématurément car le cristal est entré en contact avec le bord du creuset en platine. Un cristal de 23,8 g a été obtenu (14Z2YAB2) au bout de 42 jours de croissance. Une translation verticale de -0,01 mm/h est appliquée pendant les 30 premiers jours de croissance. Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le Tableau 6 page 159. Le cristal est peu exploitable car il est très fracturé et contient beaucoup d'inclusions, notamment une «gangrène» au milieu qui est à l'origine des chocs sur les parois du creuset (Figure 23). Par ailleurs, le cristal est de couleur verte [55], ceci est dû au creuset conique en platine utilisé pour la croissance ; ceci a été pollué par des ions Cr³⁺ lors de croissances antérieures. La mesure de la masse du creuset avant et après croissance permet de déterminer la perte par évaporation qui est de 34,2 g, soit une vitesse d'évaporation de 0,66 g/j⁴.

⁴ La vitesse d'évaporation est calculée par rapport à la durée de chauffe du creuset, qui est supérieure à la durée de croissance.



Figure 23: Photo du monocristal de YAB (14Z2YAB2) élaboré avec la composition 1YAB+1,4LaB3O6+0,4KF (a) et creuset en fin de croissance (b)

Les dépôts blancs autour du creuset sont analysés par diffraction des rayons X, ils sont constitués de $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{BO}_3$, YBO_3 et $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (Figure 24).

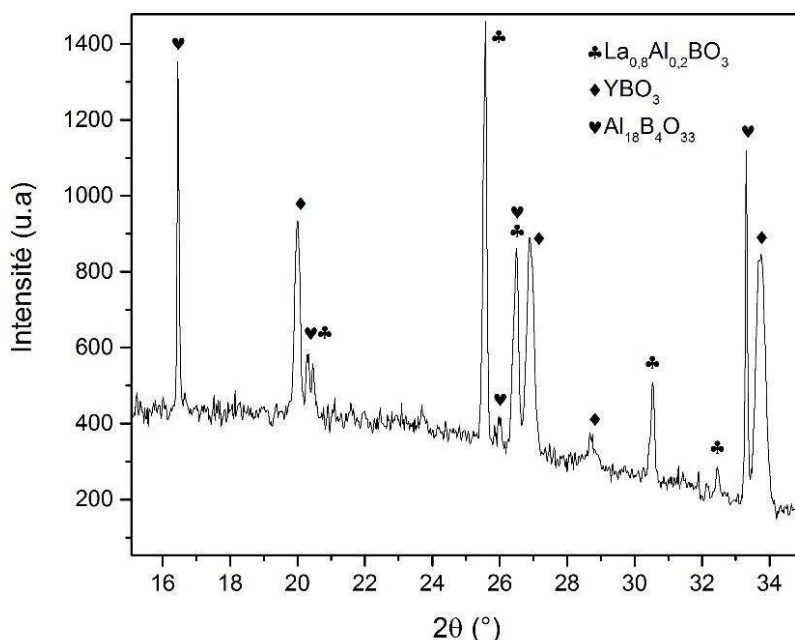


Figure 24: Le diffractogramme des rayons X des dépôts d'évaporation après croissance de YAB

Normalement la méthode TSSG n'implique pas de translation du germe de croissance pendant l'expérience. Mais à cause de la volatilité du flux, nous avons décidé de traduire le germe vers le bas à la vitesse de -0,01 mm/h (vitesse minimale réglable) pour compenser l'évaporation et éviter que le cristal ne décroche du bain.

En conclusion, la composition 1YAB+1,4LaB3O6+0,6KF (%mol) n'est pas optimale pour l'élaboration de monocristaux de YAB

III.3.5 Croissance de YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}+\text{KF}$

La volatilité du flux à base de LaB_3O_6 est relativement importante : avec nos conditions de croissance elle peut atteindre jusqu'à 20% massique de la charge initiale. De plus le bain est très visqueux. Dans l'optique de limiter l'évaporation et la dérive en composition du bain, nous avons décidé de substituer le flux KF par un mélange eutectique de LiF-KF en espérant abaisser la température de saturation du YAB dans le bain. En effet, les températures de fusion de LiF et KF sont respectivement de 845 °C et 858 °C mais leur mélange eutectique fond à 491 °C [56] (Figure 25).

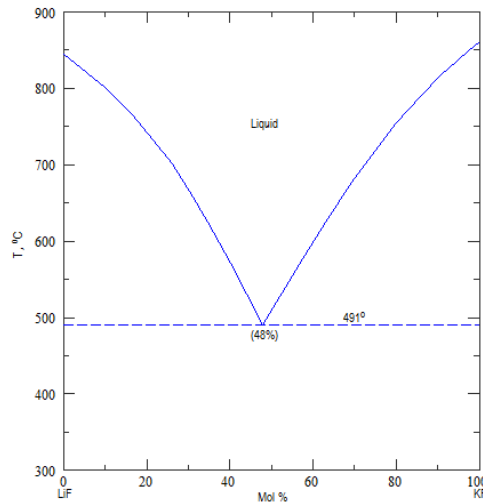


Figure 25: Diagramme binaire LiF-KF [56]

Ainsi nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la composition **1YAB+1,4LaB₃O₆+0,3LiF+0,3KF** (%mol) avec laquelle un cristal de 17x19x28 mm³ pour 9,9 g (14Z3YAB3) est obtenu au bout de 51 jours de croissance. La température de croissance est située dans la gamme : 1140 à 1087°C et les vitesses de refroidissement de -0,01 à -0,06 °C/h. Une translation de -0,01 mm/h est appliquée pendant 13 jours en début de croissance, ce qui a pour conséquence une tête de cristal de forme conique (Figure 26a). Le cristal contient beaucoup moins d'inclusions que la croissance précédente et il est légèrement fracturé au niveau du pied avec notamment la présence d'un plan de clivage.

Le changement de flux a permis une légère baisse de la température de saturation (1114 °C au lieu de 1120 °C), mais elle semble entraîner une hausse du taux d'évaporation : 1,02 g/j au lieu des 0,66 g/j pour la composition 1YAB+1,4LaB₃O₆+0,6KF. Cependant le cristal obtenu est de meilleure qualité, tant au niveau des inclusions que des fractures. Ainsi nous avons décidé de poursuivre l'étude du flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}+\text{KF}$ en diminuant la proportion de LiF+KF par rapport au LaB_3O_6 .

Le pied du cristal est très asymétrique (Figure 26b). Cette asymétrie reprend la forme du germe qui a été utilisé et dont l'extrémité suivait un plan de clivage pour former une pointe (Figure 26c). Pour la suite, nous avons donc décidé d'utiliser des germes parallélépipédiques rectangles avec une face (001) horizontale en extrémité pour garantir la symétrie de la croissance du cristal.

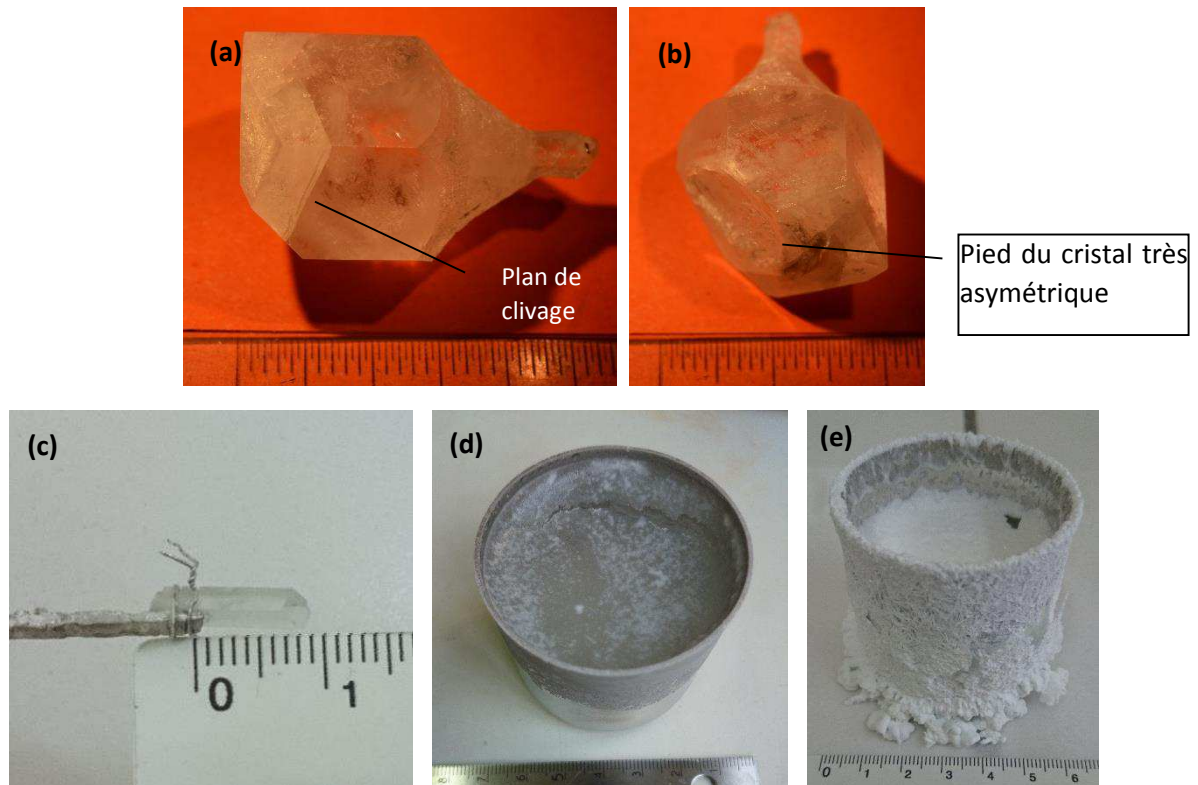


Figure 26: Monocrystal de YAB ($14Z3YAB3$) élaboré avec la composition $1YAB+1,4LaB_3O_6+0,3LiF+0,3KF$ (a) et (b), germe de croissance (c) et creuset avant (d) et après (e) croissance.

Une autre croissance a été effectuée dans le four trois zones avec la composition $1YAB+1,6LaB_3O_6+0,2LiF+0,2KF$ (%mol). En raison de contraintes techniques, la croissance s'est déroulée avec des vitesses de refroidissement plus rapide que les croissances précédentes, un cristal de dimension $8 \times 9 \times 16 \text{ mm}^3$ pesant 2,8 g ($14Z3YAB6$) est obtenu au bout de 17 jours sur une plage de température de 1110 °C à 1084 °C à la vitesse de $-0,01$ à $-0,2 \text{ °C/h}$ (Figure 27a). De plus une translation de $-0,01 \text{ mm/h}$ est appliquée pendant 11 jours. Le cristal n'est pas exploitable, il contient beaucoup de fractures et d'inclusions. De plus le pied du cristal a une forme de spirale en escalier, ce qui n'a jamais été observé auparavant.

En raison de la faible durée de croissance, nous avons décidé de réutiliser le bain de précédent pour élaborer le cristal $15Z2YAB6bis$ selon le protocole usuel cité dans le paragraphe III.3.3. Ce cristal a pour dimension $12 \times 15 \times 28 \text{ mm}^3$ et une masse de 12,81 g (Figure 27c). Il a été obtenu après 60 jours de croissance dans la gamme de température de 1120 à 1080 °C et avec des vitesses de refroidissement de $-0,01$ à $0,06 \text{ °C/h}$. La température de saturation est de 10 °C plus élevée que la croissance précédente en raison d'une composition initiale du bain différente et au changement de four de croissance : four 2 zones au lieu du four 3 zones. Ce cristal est translaté pendant 19 jours à la vitesse de $-0,01 \text{ mm/h}$. Il contient beaucoup d'inclusions en son cœur, tandis que le bord est transparent sur une épaisseur de 1 à 2 mm. Au niveau du pied, le cristal fait apparaître un triangle équilatéral résultant de la croissance des faces rhomboédriques, mais il contient également des traces d'une croissance en spirale avec des inclusions blanches en son sein (Figure 27d).

Le taux d'évaporation des croissances des cristaux $14Z3YAB6$ et $15Z2YAB6bis$ sont respectivement de $1,10 \text{ g/j}$ et $0,98 \text{ g/j}$: ils sont très proches de la valeur obtenue pour la composition

1YAB+1,4LaB₃O₆+0,3LiF+0,3KF (14Z3YAB3). Par ailleurs, l'aspect des dépôts d'évaporation autour des creusets en fin d'expérience est très similaire (Figure 26e, Figure 27b et Figure 27e)

Suite à cela, une troisième croissance a été menée avec la même composition dans le four 3 zones. Le cristal 14Z3YAB7 est obtenu au bout de 54 jours de croissance dans la gamme de température de 1115 à 1080 °C avec des vitesses de refroidissement de -0,01 à -0,06 °C/h. Une translation de -0,01 mm/h est appliquée pendant 20 jours. Le cristal de masse 13,93 g a pour dimensions 15x18x23 mm³. Il est ensuite nettoyé dans de l'acide chlorhydrique à 37% à chaud pendant 10 jours. Il contient très peu d'inclusions et de fractures (Figure 27f). Au niveau du pied, le cristal fait apparaître un triangle équilatéral comme pour la croissance précédente (15Z3YAB6bis) et il présente également une surface terminale irrégulière qui pourrait être les prémices d'une spirale (Figure 27g).

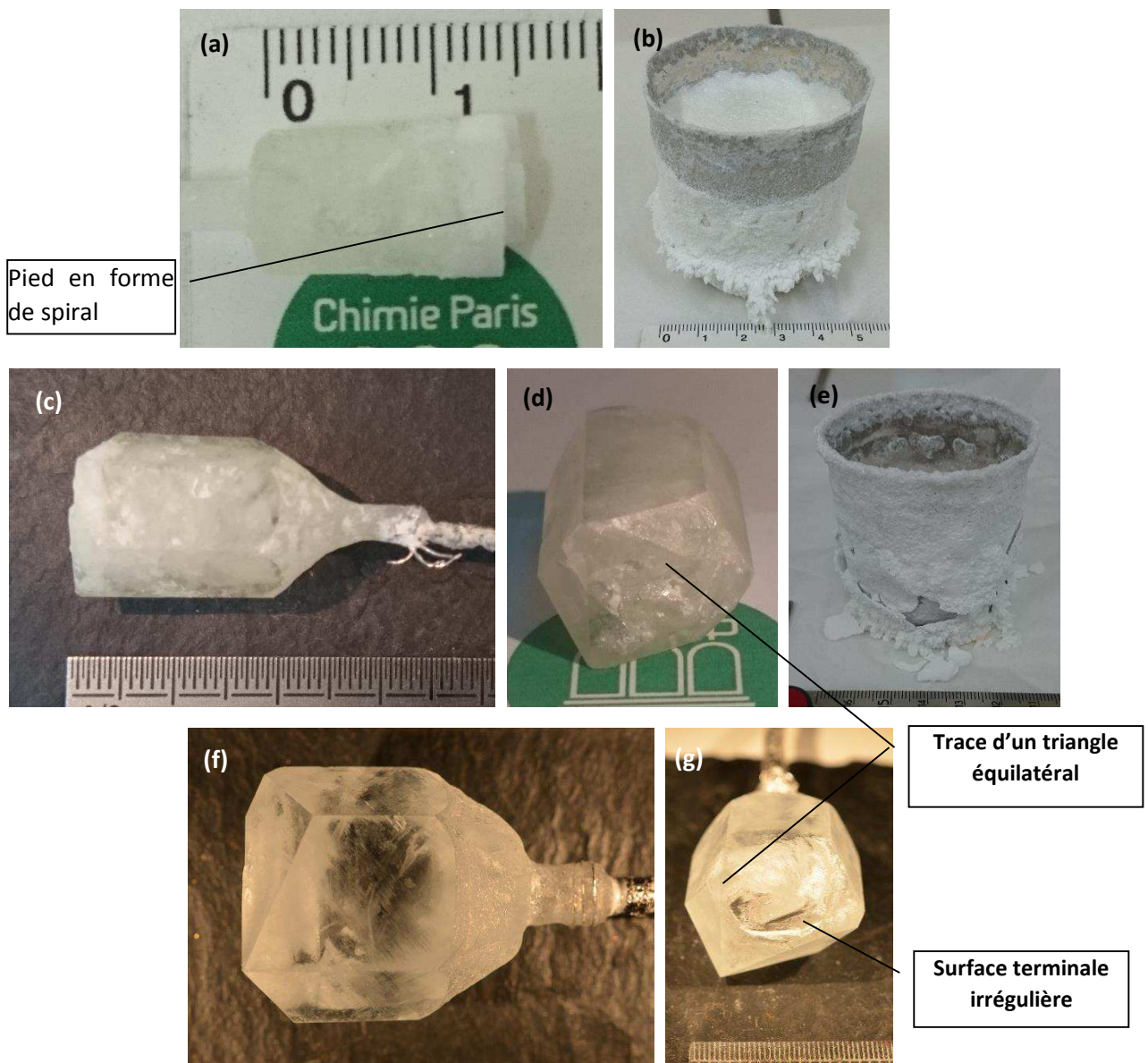


Figure 27: Monocristaux de YAB 14Z3YAB6 (a) et creuset en fin de croissance (b), 15Z2YAB6bis (c), (d) et son creuset à la fin de la croissance (e) et monocristal de 14Z3YAB7 (d) et (e).

Le taux d'évaporation de cette croissance est de 0,79 g/j, ce qui est un peu plus faible que pour la croissance précédente de même composition.

Les résultats encourageant du cristal **14Z3YAB7** nous incitent à poursuivre l'étude de la composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$. Cependant, ce cristal contient toujours de petites inclusions. En ayant un cristal de plus grande dimension, il se pourrait que les parties exploitables soient également plus étendues. Ainsi nous décidons d'élaborer un cristal de YAB dans un creuset de diamètre 80 mm au lieu de 50 mm car la taille d'un cristal est conditionnée par la taille du creuset de croissance.

Le changement de creuset nécessite une modification du montage des réfractaires du four trois zones (figure 28 du chapitre 1): le cylindre en zircone est remplacé par un cylindre en quartz plus grand (Figure 28a) et un morceau d'alumine poreux est également rajouté au fond du creuset afin d'absorber tout débordement éventuel de flux ou éviter que le creuset ne se colle au cylindre.

Le changement de creuset entraîne des difficultés d'une part au niveau de l'homogénéisation du bain. Malgré une agitation de 2 semaines au lieu de 24h pour les croissances précédentes, le bain de croissance reste opaque tandis ceux ayant permis d'obtenir les cristaux 14Z3YAB6 ou 14Z3YAB7 étaient totalement transparents. D'autre part en raison du rétrécissement du socle en réfractaire du creuset pendant la croissance, la hauteur du creuset s'est abaissée (Figure 28b). Ainsi lorsque la translation verticale est arrêtée après 17 jours de croissance, le germe s'est décroché du bain au 21^{ème} jour. Comme le cristal obtenu ne contient ni inclusions, ni fractures apparentes (Figure 28c), nous avons décidé de le replonger dans le bain pour poursuivre la croissance en appliquant une translation de $-0,01$ mm/h pendant toute l'expérience.

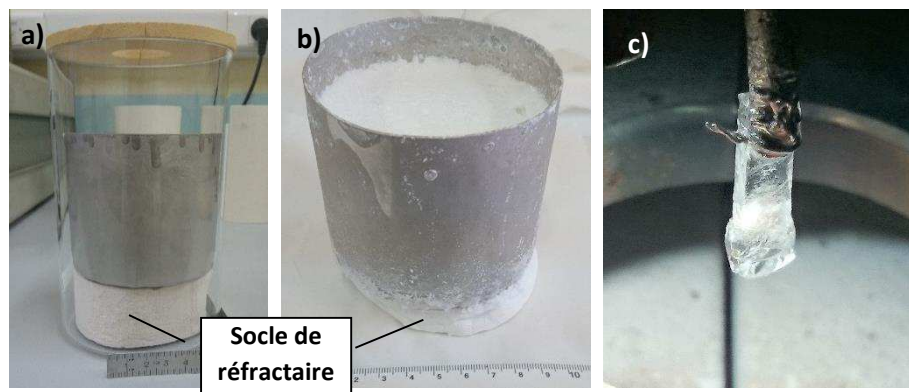


Figure 28: Montage du creuset de croissance du cristal 15Z3YAB8 (a), creuset après croissance (b), germe de croissance sorti du bain (c)

Le cristal **15Z3YAB8** a été obtenu au bout de 64 jours de croissance dans la gamme de température de 1120 à 1080 °C avec des vitesses de refroidissement de $-0,01$ à $-0,06$ °C/h entre 1120 °C à 1080 °C. Le cristal a pour dimension $16 \times 18 \times 43$ mm³ et pèse 48,18 g (Figure 29a). Il est très fracturé et contient beaucoup d'inclusions. Ceci provient peut-être de la difficulté d'obtenir un bain de croissance homogène ou par le fait que le cristal soit sorti du bain pendant la croissance. Par ailleurs le cristal possède un pied en forme de spirale comme le cristal **14Z3YAB6** (Figure 29b).

En ce qui concerne le taux d'évaporation, il est de 1,25 g/j, soit un peu plus élevé que les précédentes croissances de même composition chimique. Ceci peut s'expliquer par une plus grande surface d'évaporation du bain.

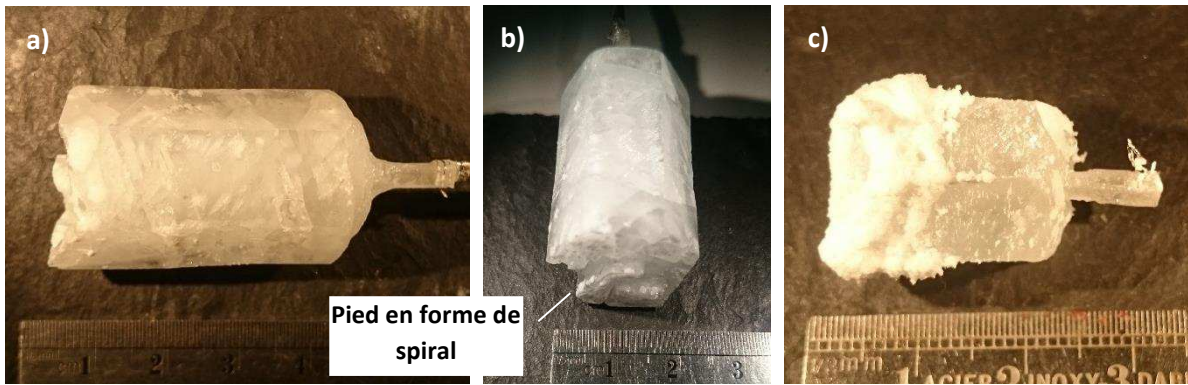


Figure 29: Monocristaux de YAB: 15Z3YAB8 (a) et (b), 15Z3YAB10 (c).

Une deuxième croissance a été menée dans le même four 3 zones avec ce même creuset. Afin d'améliorer l'homogénéité du bain, l'agitateur est décentré de 1cm pour avoir brassé davantage le bain. De plus des gradients thermiques de +15 °C et -15 °C (remis à zéro après) sont appliquées respectivement au niveau des résistances chauffantes du bas et du haut, afin de favoriser une convection dans le bain. Après 5 jours d'agitation, le bain reste opaque.

En raison d'un problème technique (panne au niveau des résistances chauffantes), la croissance du cristal **15Z3YAB10** est arrêtée après 28 jours de croissance dans la gamme de température de 1115 °C à 1108 °C avec des vitesses de refroidissement de -0,01 à -0,02 °C/h. Le cristal fait 15x17x24 mm³ pour 13,67g (Figure 29c). La translation de -0,01 mm/h a été appliquée pendant 24 jours. Le cristal contient des inclusions et il est assez fracturé. Le dépôt blanc autour du cristal résulte probablement de l'arrêt inopiné de la résistance chauffante centrale du four. Par ailleurs le taux d'évaporation de cette croissance 2,53 g/j est beaucoup plus élevé que les autres croissances. Ceci est probablement dû aux gradients thermiques appliqués en début de croissance et à une surface du bain plus grande.

En conclusion la composition 1YAB+1,6LaB₃O₆+0,2LiF+0,2KF (%mol) permet d'obtenir des cristaux de qualité relativement bonne mais elle est souvent sujette à la formation d'un pied en forme de spiral. Par ailleurs, les problèmes de reproductibilité de la croissance lors du passage d'un creuset de diamètre 50 mm à 80 mm nécessitent une nouvelle optimisation des paramètres de croissance.

III.3.6 Croissance de YAB en flux LaB₃O₆+LiF

III.3.6.1 1YAB+1,4LaB₃O₆+0,6LiF

Dans cette partie, nous revenons sur l'étude du flux LiF qui joue le rôle de fluidifiant consistant à diminuer la viscosité du bain. Nous avons décidé dans un premier temps d'augmenter sa proportion par rapport au LaB₃O₆.

Le cristal 14Z3YAB1 est obtenu dans le four trois zones au bout de 57 jours de croissance dans la gamme de température de 1120 °C à 1081 °C. La température de saturation est légèrement plus élevée que celle constatée pour les compositions 1YAB+1,6LaB₃O₆+0,2LiF+0,2KF et 1YAB+1,4LaB₃O₆+0,3LiF+0,3KF. Les paramètres de croissances sont résumés dans le Tableau 6 de la page 159. Le cristal est de forme hexagonale et de dimension 20x20x25 mm³ pour une masse 18,7 g.

Il contient des inclusions blanches et de petites fractures par endroits (Figure 30c et Figure 30d). Il y a également beaucoup de dépôt blanc sur la tige de platine sur laquelle est attaché le cristal ainsi qu' autour du creuset (Figure 30b)

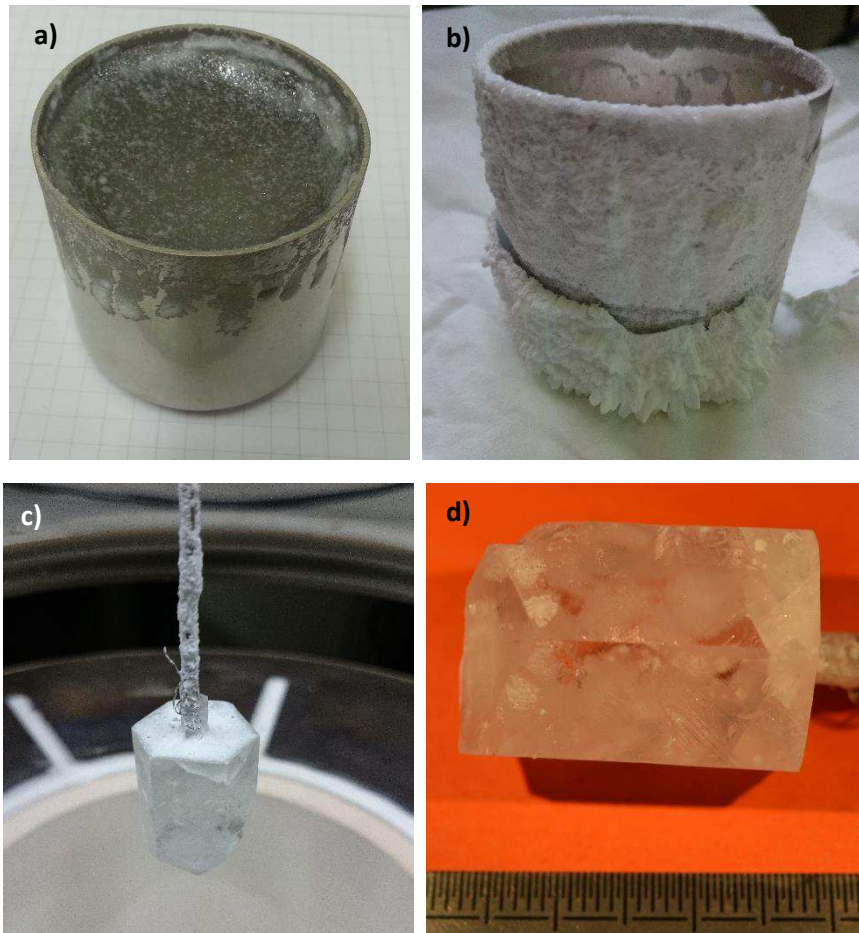


Figure 30: Photos du creuset avant (a) et après (b) croissance. Photo du cristal de YAB 14Z3YAB1 (c) et (d).

Les analyses par diffractions des rayons X des dépôts blancs sur la tige de platine et autour du creuset montrent qu'ils n'ont pas la même composition chimique (Figure 31). Au niveau du creuset, nous trouvons du $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, $\text{La}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{BO}_3)$, YBO_3 et $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$. Tandis que sur la tige de platine, le dépôt est constitué de YBO_3 , $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$, LiAl_5O_6 , $\text{Al}_5\text{O}_6(\text{BO}_3)$, Al_2O_3 et YAlO_3 .

Par ailleurs, la masse du bain a été mesurée avant et après croissance ; nous constatons une perte par évaporation de 51,3g pendant toute la durée à laquelle le creuset est à haute température, soit un taux d'évaporation de 0,78 g/j. Il est du même ordre que ceux observés avec les compositions $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$, $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,3\text{LiF}+0,3\text{KF}$ et $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,6\text{KF}$.

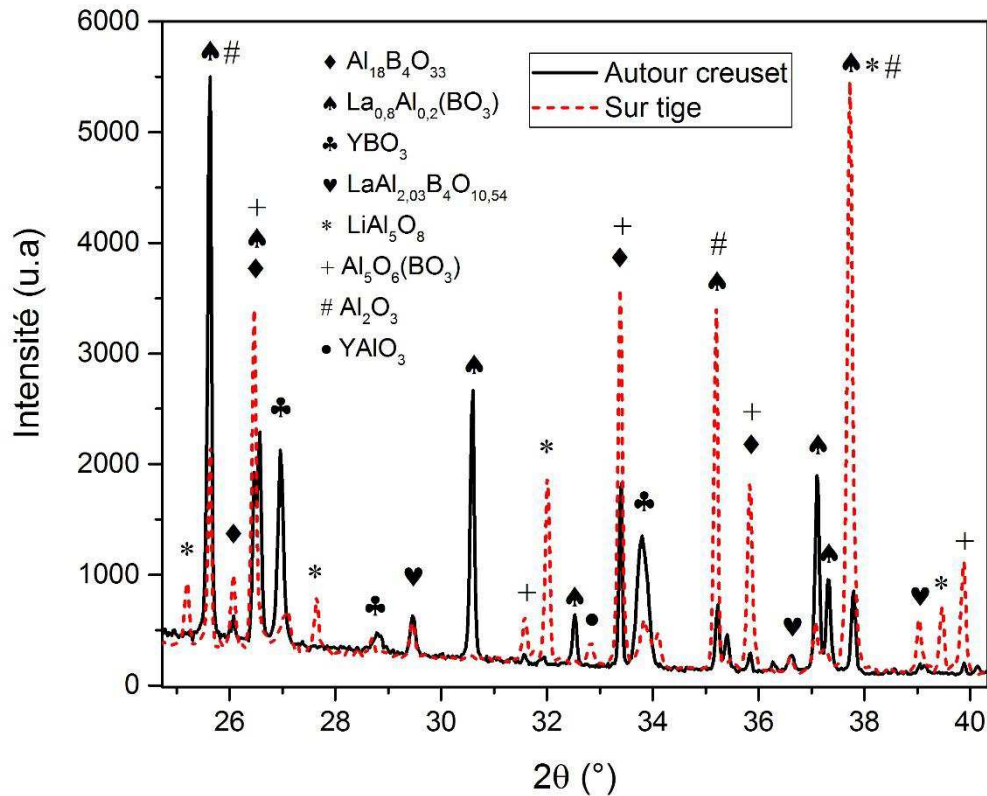


Figure 31: Diffraction des rayons X des dépôts d'évaporation sur la tige et autour du creuset après croissance du monocristal de YAB 14Z3YAB1

III.3.6.2 1YAB+1,2LaB₃O₆+0,8LiF

Nous avons par la suite souhaité augmenter la proportion de LiF dans le bain. Ainsi une croissance de composition **1YAB+1,2LaB₃O₆+0,8LiF** (%mol) a été effectuée dans le four 2 zones. La croissance a dû être arrêtée prématurément à cause de l'apparition de cristaux dans bain ; le cristal de croissance est entré en contact avec ces derniers. La croissance est arrêtée au bout de 41 jours dans la gamme de température de 1103 °C à 1085 °C, une translation est appliquée pendant toute la durée de l'expérience. Le cristal obtenu (**15Z2YAB11**) pèse 1,15g pour une taille de 5x5x10mm³ (Figure 32a). Il ne contient aucune inclusion sauf au niveau de la tête. Le cristal n'est pas fracturé à la sortie du four, mais après quelques jours un plan de clivage est apparu au niveau de la tête.

En fin de croissance, nous constatons qu'il y a de nombreux cristaux au centre et sur les parois du creuset. Les plus gros cristaux font plus de 15 mm (Figure 32b). C'est la première fois que nous observons cela et c'est probablement sur ces derniers que le cristal 15Z3YAB11 est entré en contact pendant la croissance. Ce creuset est ensuite nettoyé dans de l'acide chlorhydrique à chaud. Les cristaux apparus dans le bain sont ensuite extraits et analysés par diffraction des rayons X : le diffractogramme confirme qu'il s'agit uniquement de cristaux de YAB. Par ailleurs, le taux d'évaporation du bain pour cette croissance est de 0,54 g/j. ce qui est relativement faible par rapport aux croissances précédentes où il est de l'ordre de 1 g/j.

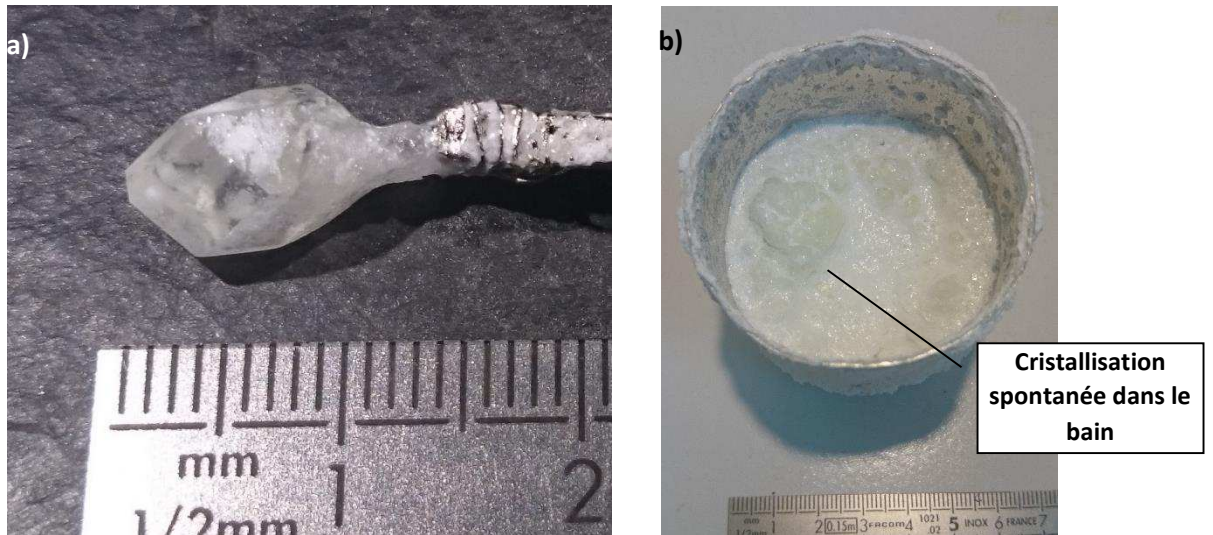


Figure 32: Cristal de YAB (15Z3YAB11) obtenu en flux $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ (a) et le creuset en fin de croissance (b)

La croissance spontanée et inhabituelle dans le creuset nous incite à refaire l'expérience avec la même composition chimique. Cependant cette fois-ci, nous avons décidé de décentrer le germe de croissance de 10mm par rapport à l'axe de rotation au lieu des 5 mm habituels afin de mieux homogénéiser le bain et limiter les problèmes de diffusion.

Nous obtenons ainsi le cristal **15Z3YAB12** de dimension $12 \times 12 \times 17 \text{ mm}^3$ pour une masse de 6,5 g au bout de 51 jours de croissance dans la gamme de température de $1126 \text{ }^\circ\text{C}$ à $1098 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 33a). La température de saturation est $+23 \text{ }^\circ\text{C}$ (four 3 zones) par rapport à celle de la croissance du cristal 15Z2YAB11 élaboré dans le four 2 zones (ceci est dû à un décalage entre les thermocouples des fours 2 et 3 zones). Par précaution, nous avons mis fin à la croissance avant qu'il n'arrive à son terme, car nous voulions éviter qu'il entre en contact avec d'éventuels cristaux de YAB issus de la cristallisation spontanée sur les parois du creuset. Le cristal ne contient pas de fracture à la sortie du four mais un plan de clivage au niveau de la tête s'est développé au bout de quelques jours, ceci pourrait être lié aux inclusions qui sont présentes au niveau de la tête. Quant au corps et au pied du cristal, aucune inclusion, ni fracture ne sont observées. A ce stade, c'est le meilleur cristal de YAB que nous sommes parvenus à élaborer.

La perte en masse par évaporation est de 51,5 g au bout de 58 jours de chauffe, soit un taux d'évaporation de $0,89 \text{ g/j}$, ce qui est plus élevé que la croissance précédente de même composition ($0,54 \text{ g/j}$). Ceci pourrait être lié à des gradients thermiques différents dans les fours de croissances 2 et 3 zones.

Concernant le creuset en fin de croissance, il contient beaucoup de cristaux issus de cristallisation spontanée. Nous sommes donc en présence d'une composition où la cristallisation du YAB est facilitée dans le bain (Figure 33b).

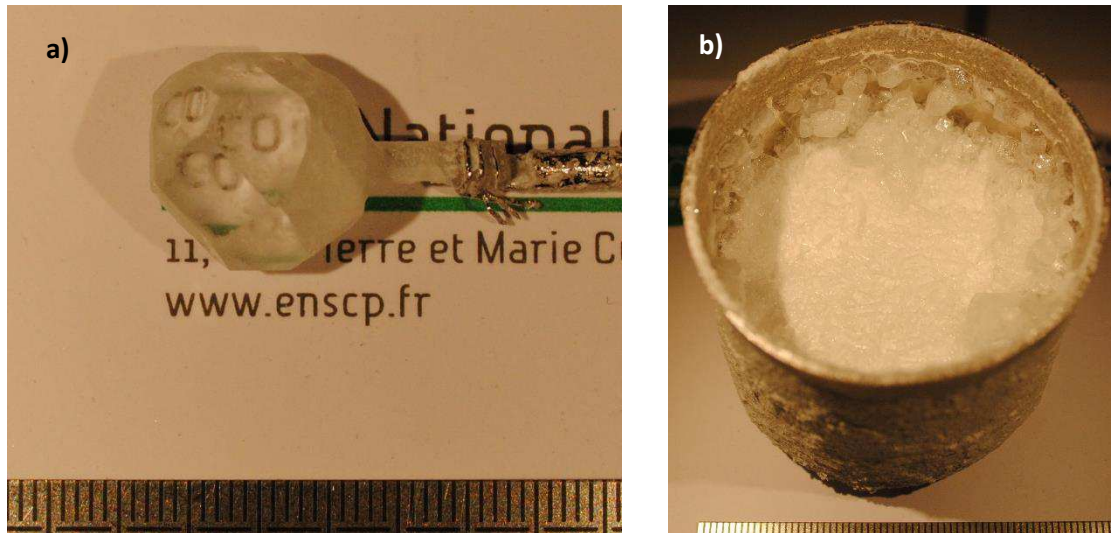


Figure 33: Cristal de YAB (15Z3YAB12) obtenu en flux $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ (a) et le creuset en fin de croissance (b)

La composition $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ (%mol) a permis d'obtenir l'un des meilleurs monocristaux de YAB avec très peu d'inclusions et de fractures.

Nous avons également testé le mélange de composition $1,0\text{YAB}+1,0\text{LaB}_3\text{O}_6+1,0\text{LiF}$. La croissance s'est déroulée de manière problématique avec la présence d'une voile solide surnageant dans le bain pendant toute l'expérience, ce qui entraîne des instabilités au niveau de la balance. Le bain de croissance n'est pas transparent, contrairement au croissance de compositions $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ ou $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,6\text{LiF}$. Au final nous ne sommes pas parvenus à obtenir de cristal en fin d'expérience.

III.3.6.3 $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$

Afin de limiter la cristallisation spontanée dans le creuset, nous avons décidé de diminuer la proportion de YAB dans le bain avec la composition **$0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$** . La croissance est réalisée dans le four 2 zones. Comme précédemment, le germe de croissance est décentré de 12 mm par rapport à l'axe de rotation et une rotation alternée est appliquée afin de mieux homogénéiser la couche de diffusion autour du cristal (alors que ce n'était pas le cas dans les croissances précédentes).

Le cristal (**16Z2YAB13**) obtenu mesure $11 \times 11 \times 20 \text{ mm}^3$ pour une masse de 4,1 g. Pour des raisons techniques, cette croissance est interrompue au bout de 26 jours, elle s'est déroulée sur la gamme de température de 1105 °C à 1095 °C . La température de saturation est abaissée de 21 °C par rapport au bain de composition $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$. La qualité du cristal est identique au cristal 15Z3YAB12 : la tête du cristal contient une petite inclusion et un plan de clivage (apparu au bout de quelques jours), tandis que le corps et le pied en sont totalement dépourvus (Figure 34a et Figure 34b). La cristallisation spontanée a été réduite mais elle n'est pas totalement éliminée (Figure 34c).

Curieusement, la perte en masse par évaporation de cette croissance est de 1,9g pendant 33 jours de chauffe, soit un taux d'évaporation de 0,06 g/j, largement plus faible que toutes les croissances observées auparavant, ceci est très intéressant pour la stabilité du bain et de la croissance.

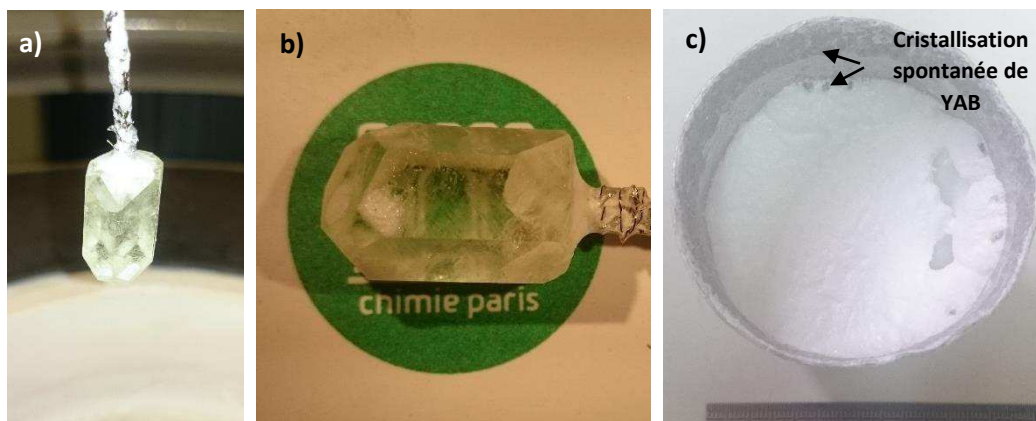


Figure 34: Cristal de YAB (16Z2YAB13) obtenu avec la composition $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ (a) et (b), et creuset en fin de croissance (c)

III.3.6.4 $0,8\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$

La croissance du cristal 16Z2YAB13 ($0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$, %mol) a permis de limiter la cristallisation spontanée du YAB dans le creuset, cependant il en subsiste toujours en fin d'expérience. Ainsi nous avons décidé de diminuer de nouveau la proportion du YAB par rapport au flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}$ en étudiant la composition $0,8\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$. La croissance a duré 56 jours dans la gamme de température de $1095\text{ }^\circ\text{C}$ à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ avec des vitesses de refroidissement de $-0,01\text{h}$ à $-0,06\text{ }^\circ\text{C/h}$, mais le cristal de YAB obtenu (16Z2YAB15) est resté dans le bain suite à une mauvaise programmation du refroidissement du four en fin de croissance. Cette composition ne supprime pas la cristallisation spontanée sur le bord du creuset (Figure 35a). Comme on pouvait s'y attendre le cristal obtenu contient beaucoup de fractures, qui résultent probablement des contraintes générées lors de son refroidissement dans bain.

La position du cristal par rapport au bain solidifié pourrait montrer qu'en fin de croissance, la tête du cristal est émergée du bain, ainsi la limite entre la tête et le corps du cristal représenterait le niveau du bain à la fin de l'expérience (Figure 35b)

La perte en masse pour cette composition du bain est de 10 g en 63 jours, soit un taux d'évaporation de $0,16\text{ g/j}$. Comme pour le bain de composition $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$, il est beaucoup plus faible que d'habitude. La diminution de la proportion du YAB dans le bain limite l'évaporation de ce dernier, ceci qui est une bonne nouvelle pour avoir une croissance stable.

En conclusion les bains de compositions $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ et $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$, combinés aux changements des paramètres de rotations (décentrage et rotation alternée) ont permis d'obtenir les meilleurs cristaux de YAB à ce jour : absence d'inclusions et peu de fractures au niveau du corps et du pied. Afin de limiter les phénomènes de cristallisation spontanée, les efforts doivent être poursuivis en étudiant des bains contenant moins de YAB pour la même proportion de $\text{LaB}_3\text{O}_6-\text{LiF}$.

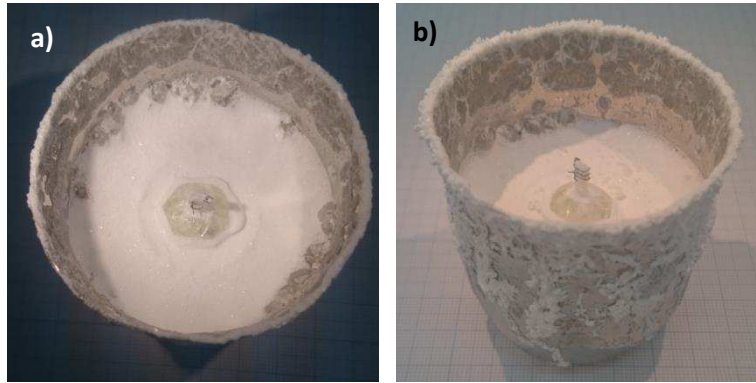


Figure 35: creuset en fin de croissance du monocristal de YAB (16Z2YAB15) de composition 0,8YAB+1,2LaB₃O₆+0,8LiF (a) et (b)

III.3.7 1YAB+(2-x)LaB₃O₆+x(3/2B₂O₃+1/2Y₂O₃)

S. Ilas *et al.* ont montré par des mesures ICP-AES que les ions Y³⁺ des cristaux YAB obtenus avec la composition 1YAB+2LaB₃O₆ sont substitués par des ions La³⁺ à hauteur de 24%. Cette substitution est inhérente au flux LaB₃O₆. Pour limiter cette substitution, nous avons tenté de le remplacer par «YB₃O₆» qui pourrait jouer le rôle d'autoflux pour le YAB. Cependant la phase «YB₃O₆» n'existe pas, comme l'indique le diagramme de phase du mélange B₂O₃-Y₂O₃ (Figure 36). Nous nous sommes donc intéressés aux bains de composition 1YAB+(2-x)LaB₃O₆+x(3/2B₂O₃+1/2Y₂O₃) (%mol).

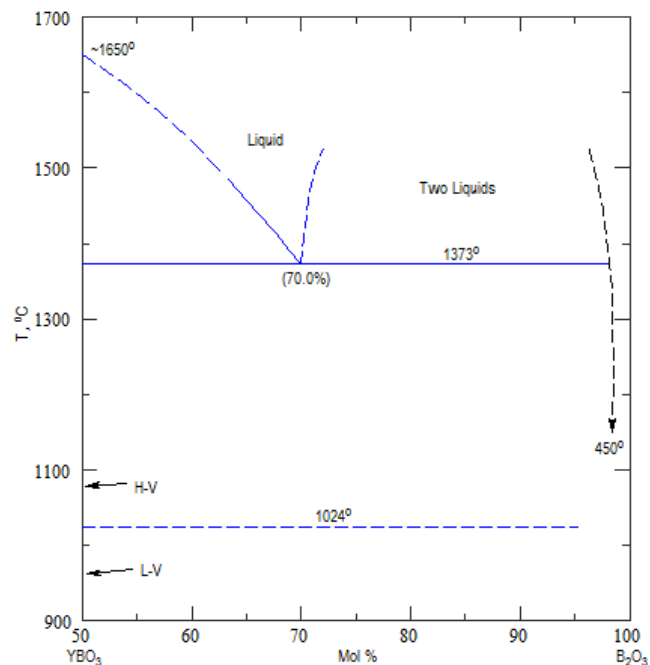


Figure 36: Diagramme des phases de B₂O₃-Y₂O₃ [57]

Les mesures ATD des compositions x=0 ; 0,2 et 0,4 ont tous les 3 une température de liquidus autour de 1000 °C mais elles permettent pas de mettre en évidence des pics de cristallisation en

dessous de 1250 °C (Figure 37) alors que nous savons que la cristallisation du YAB est possible autour de 1100 °C pour $x = 0$, ceci est probablement dû au fait que la cristallisation est trop lente pour être mesurable par l'appareil d'ATD. Ainsi nous avons décidé d'effectuer une cristallisation spontanée par refroidissement lent de ces trois compositions en suivant le programme de refroidissement de la Figure 38.

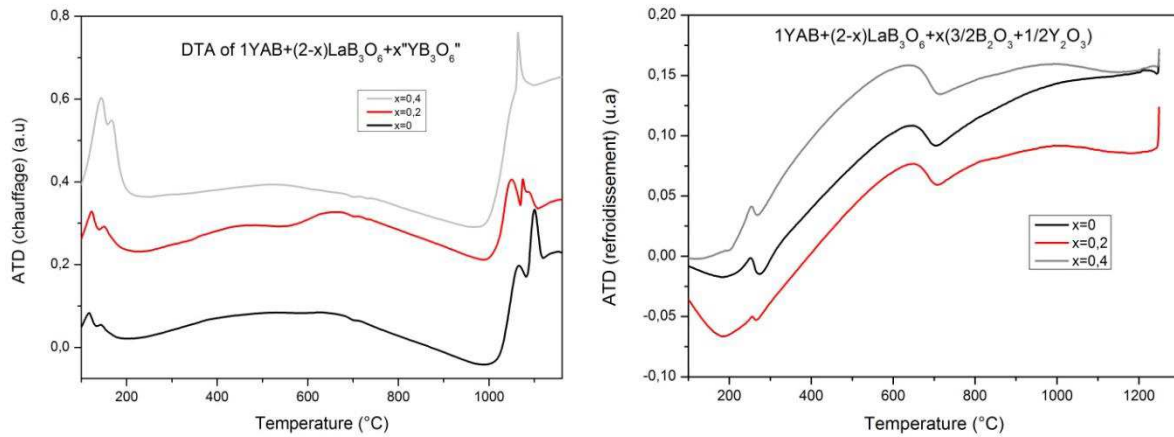


Figure 37: Analyse thermique différentielle du système $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x(3/2\text{B}_2\text{O}_3+1/2\text{Y}_2\text{O}_3)$ (%mol) comprenant une montée et une descente en température entre 25 °C et 1250 °C (10 °C/min) en creuset Pt

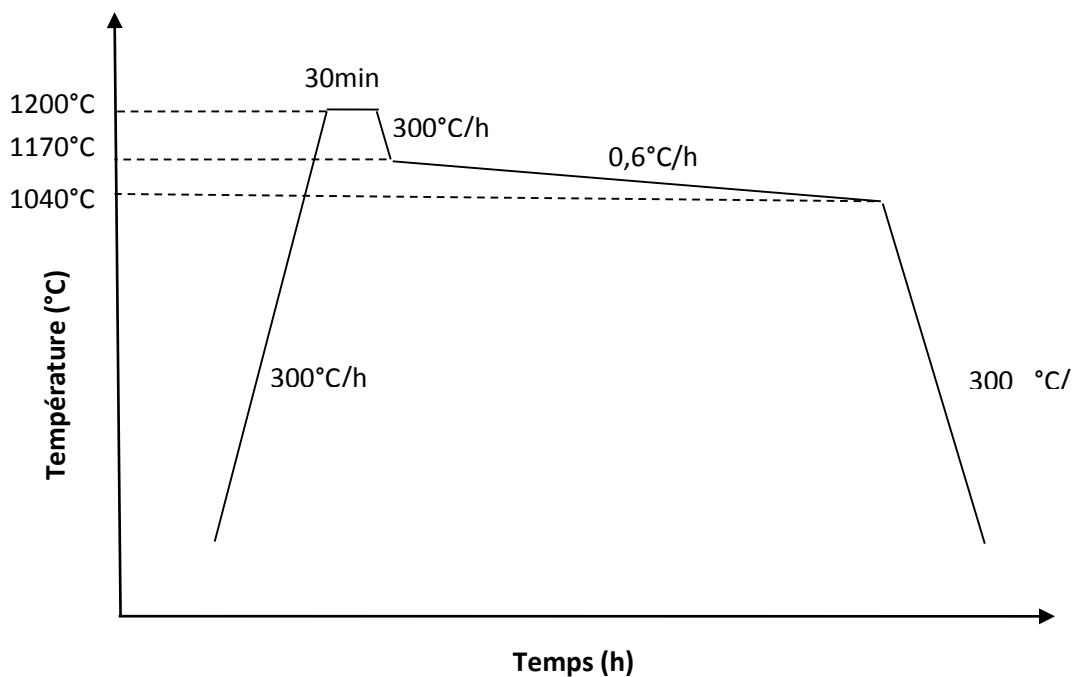


Figure 38: Profil de température pour la cristallisation spontanée par refroidissement lent

En fin de refroidissement lent, nous constatons que les creusets de composition $x = 0$ et $x = 0,2$ contiennent de nombreux cristaux figés dans du verre. Ils sont de formes hexagonales et les plus gros peuvent atteindre 5mm de long (Figure 39a et Figure 39b). Leurs formes sont caractéristiques des monocristaux de YAB.

Pour la composition $x = 0,4$ nous observons toujours des cristaux dans le creuset, mais ils sont beaucoup moins nombreux et de taille plus petite. De plus ces cristaux sont enrobés dans un solide de couleur blanche.



Figure 39: Creusets après refroidissement lent de bain de composition $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x(3/2\text{B}_2\text{O}_3+1/2\text{Y}_2\text{O}_3)$

La diffraction des rayons X permet de confirmer que les cristaux obtenus sont bien du YAB (Figure 40). Cependant, la composition $x=0,4$ favorise la formation de YBO_3 qui a une température de fusion d'environ $1650\text{ }^\circ\text{C}$ [58] et qui peut perturber la croissance des cristaux de YAB. Ainsi cette composition n'est pas considérée comme optimale pour la croissance de monocristaux de YAB.

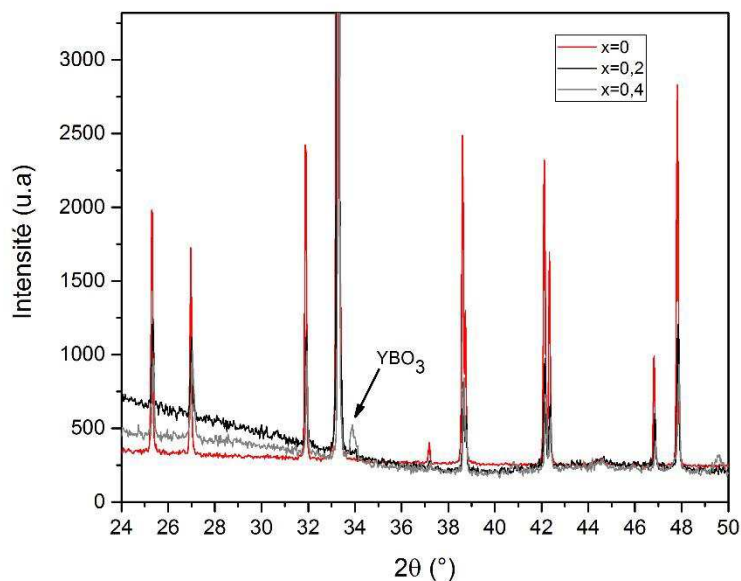


Figure 40: Diffraction des rayons X des monocristaux de YAB issus du refroidissement lent de compositions $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x(3/2\text{B}_2\text{O}_3+1/2\text{Y}_2\text{O}_3)$

A la suite de cette étude, nous avons procédé à une croissance de YAB avec la composition $x=0,2$ ($1\text{YAB}+1,8\text{LaB}_3\text{O}_6+0,3\text{B}_2\text{O}_3+0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ %mol) dans le four 2 zones. Malheureusement la croissance a été interrompue après 25 jours de croissance suite à une coupure de courant, le cristal de YAB (15Z2YAB9) s'est donc figé dans le bain (Figure 41a). La croissance s'est effectuée dans la gamme de température de 1125°C à 1105°C . Nous sommes parvenus à récupérer le cristal qui a pour dimension $14 \times 16 \times 17\text{ mm}^3$ et pèse $8,49\text{ g}$. Mais il est très fracturé et il contient beaucoup d'inclusions dès le début

de la croissance, ce qui implique que cette composition n'est pas adaptée pour la croissance de monocristaux sans inclusions (Figure 41b).

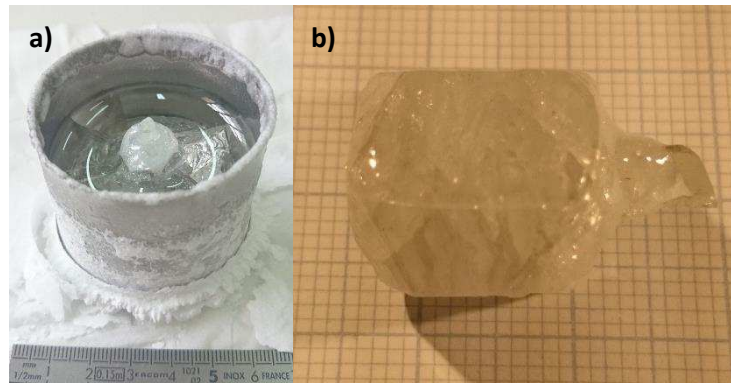


Figure 41: Creuset (a) et cristal de YAB (15Z2YAB9) (b)

Le taux d'évaporation pour cette croissance est de 1,11 g/j, ce qui est très proche des valeurs des croissances de composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$.

En résumé :

- La composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$ améliore légèrement la qualité cristalline des monocristaux de YAB obtenus par rapport à la composition $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,6\text{LiF}$ mais ceux-ci peuvent toujours contenir un peu d'inclusions et de fractures. De plus les cristaux ont tendance à développer des pieds en forme de spirales. La croissance dans un grand creuset ($\Phi = 80\text{mm}$) entraîne d'important problème d'homogénéité du bain qui pourrait être résolu en changeant le système d'homogénéisation.
- Les compositions $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ et $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ permettent d'obtenir les meilleurs monocristaux de YAB, sans fractures ni inclusions. De plus les taux d'évaporation de ces deux compositions (de l'ordre de 0,1 g/j) sont environ dix fois plus faibles que ceux obtenus jusqu'à présents, propice à croissance plus stable. Cependant la cristallisation spontanée de YAB sur les parois du creuset pose des problèmes et limite le rendement de cristallisation de la croissance. Ces deux compositions sont donc perfectibles.

Cristal	Composition (%mol)	durée chauffage (jour)	durée croissance (jour)	masse cristal (g)	masse évaporée (g)	Vitesse évaporation (g/jour)	Température de croissance (°C)	gamme de vitesse (°C/h)	durée de translation (jour)	Fractures
14Z3YAB1	1YAB+1,4LaB ₃ O ₆ +0,6LiF	66	57	18,7	51,3	0,78	1120,05 à 1081,47	-0,01 à -0,06	49	++
14Z2YAB2	1YAB+1,4LaB ₃ O ₆ +0,6KF	52	42	23,8	34,2	0,66	1120,01 à 1088,94	-0,01 à -0,06	13	+++
14Z3YAB3	1YAB+1,4LaB ₃ O ₆ +0,3LiF+0,3KF	55	51	9,89	56,1	1,02	1114,85 à 1087,37	-0,01 à -0,06	6	+
14Z2YAB4	1YAB+1LaB ₃ O ₆ +1LiF	55	48	0	20,0	0,36	1114,85 à 1084,93	-0,01 à -0,06	0	/
14Z3YAB5	1YAB+1,4LaB ₃ O ₆ +0,6KF	56	51	0	56,0	1	1113,82 à 1083,01	-0,01 à -0,06	4	/
14Z3YAB6	1YAB+1,6LaB ₃ O ₆ +0,2LiF+0,2KF	23	17	2,8	25,2	1,10	1110,00 à 1083,66	-0,01 à 0,20	11	+++
14Z3YAB7	1YAB+1,6LaB ₃ O ₆ +0,2LiF+0,2KF	56	54	13,93	44,1	0,79	1115,00 à 1080,33	-0,01 à -0,06	20	+
15Z2YAB6bis	1YAB+1,6LaB ₃ O ₆ +0,2LiF+0,2KF	73	60	12,81	71,2	0,98	1120,00 à 1080,00	-0,01 à -0,06	19	++
15Z3YAB8	1YAB+1,6LaB ₃ O ₆ +0,2LiF+0,2KF	80	64	48,18	99,8	1,25	1120 à 1080	-0,01 à -0,06	37	+++
15Z2YAB9	1YAB+1,8LaB ₃ O ₆ +0,1Y ₂ O ₃ +0,3B ₂ O ₃	32	25	8,49	35,5	1,11	1125 à 1105	-0,01 à -0,06	23	+++
15Z3YAB10	1YAB+1,6LaB ₃ O ₆ +0,2LiF+0,2KF	42	28	13,67	106,3	2,53	1115,00 à 1108,32	-0,01 à -0,02	24	++
15Z2YAB11	1YAB+1,2LaB ₃ O ₆ +0,8LiF	79	41	1,15	42,9	0,54	1110,00 à 1085,42	-0,01 à -0,04	41	+
15Z3YAB12	1YAB+1,2LaB ₃ O ₆ +0,8LiF	58	51	6,5	51,5	0,89	1126,00 à 1098,48	-0,01 à -0,04	21	+
16Z2YAB13	0,85YAB+1,2LaB ₃ O ₆ +0,8LiF	33	26	4,09	1,9	0,06	1105,00 à 1095,35	-0,01 à -0,04	13	+
16Z3AYB14	1YAB+1,6LaB ₃ O ₆ +0,2LiF+0,2KF	53	49	6,89	15,1	0,29	1120 à 1088,64	-0,01 à -0,06	7	++
16Z2YAB15	0,8YAB+1,2LaB ₃ O ₆ +0,8LiF	63	56	0	10,0	0,16	1093 à 1050	-0,01 à -0,06	7	+++

Tableau 6: Paramètres de croissances des monocristaux de YAB

III.4 Mesures des propriétés linéaires du YAB

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à déterminer les indices optiques du YAB élaboré en flux LaB_3O_6 . S. Ilas *et al* avaient montré que les monocristaux de YAB élaborés dans ce système de flux étaient substitués par du lanthane jusqu'à hauteur de 24% pour la composition $1\text{YAB}+2\text{LaB}_3\text{O}_6$ (%mol). Nous avons étudié l'influence de cette substitution sur les indices optiques et les angles d'accord de phase qui en découlent.

III.4.1 Mesure des indices de réfraction

Un prisme est taillé à partir du cristal 14Z3YAB1, élaboré avec la composition $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,6\text{LiF}$ (%mol), selon la direction du schéma de la Figure 42 afin de mesurer les indices ordinaire n_o et extraordinaire n_e du YAB par la méthode du minimum de déviation à l'aide d'un goniomètre. Le prisme contient un plan de clivage, qui est apparu après polissage. Les sources de lumière utilisées sont des lampes spectrales Hg, Zn et Cd pour le domaine du visible et un OPO de marque EKSPLA (NT342B-SH/SFG-10-WW) pour les domaines de l'infrarouge et l'ultraviolet. Dans le cas de l'OPO, une caméra CCD est utilisée pour repérer le faisceau laser.

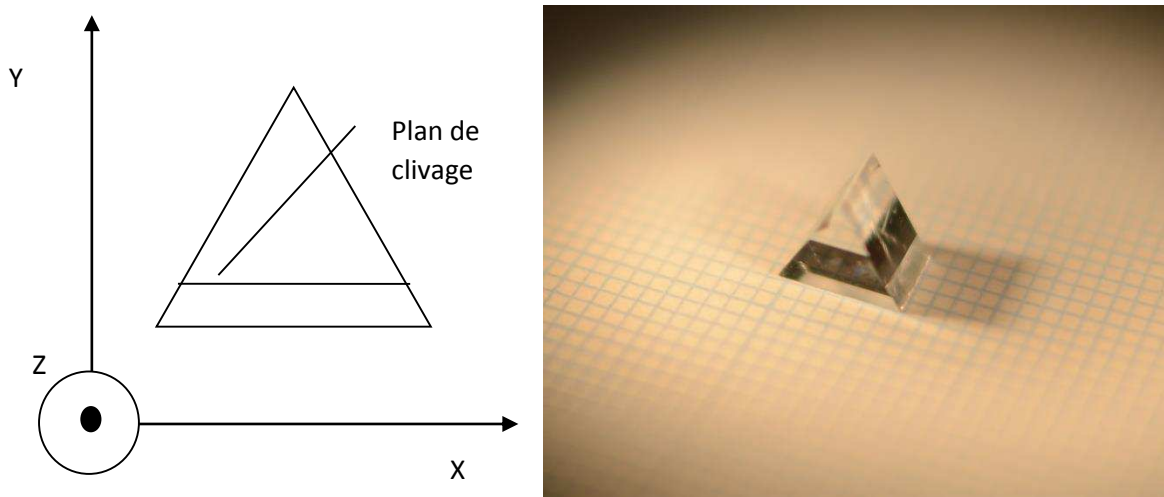


Figure 42: Schéma (a) et photo (b) du prisme de YAB

Les indices de réfractifs mesurés sont ensuite comparés à ceux obtenus par J. Yu *et al.* [59] à partir d'un monocristal de YAB élaboré en flux $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Nos indices sont plus grands de 4.10^{-3} (Tableau 7). Ceci est probablement la conséquence de la substitution des atomes d'yttrium par du lanthane pour les cristaux élaborés en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6\text{-LiF}$.

Longueur d'onde (μm)	Indices mesurés		Biréfringence	Indices littérature [60]		Biréfringence
	$n_z=n_e$	$n_x=n_y=n_o$	Δn	$n_z=n_e$	$n_x=n_y=n_o$	Δn
1,2	1,6884	1,7599	0,0715			
1,1	1,6903	1,7624	0,0721			
1,064	1,6910	1,7639	0,0730			
1,014			-	1,6888	1,7596	0,0708
0,8521			-	1,6917	1,7638	0,0721
0,8	1,6963	1,7708	0,0745			
0,7065			-	1,6954	1,7688	0,0734
0,64385	1,7020	1,7764	0,0744	1,6977	1,7718	0,0740
0,6328	1,7019	1,7769	0,0750			
0,5893	1,7044	1,7795	0,0751			
0,5875			-	1,7004	1,7751	0,0747
0,57906	1,7050	1,7803	0,0753			
0,54607	1,7070	1,7829	0,0759	1,7028	1,7781	0,0753
0,50858	1,7098	1,7863	0,0764			
0,47999	1,7124	1,7893	0,0769	1,7082	1,7846	0,0764
0,46782	1,7136	1,7908	0,0772			
0,43584	1,7173	1,7958	0,0785	1,7132	1,7907	0,0775
0,4047			-	1,7178	1,7962	0,0784
0,404	1,7221	1,8010	0,0789			
0,363	1,7303	1,8113	0,0811	1,7257	1,8057	0,0801
0,355	1,7322	1,8138	0,0816			

Tableau 7: Indices de réfraction mesurés pour le monocristal 14Z3YAB1 élaboré en flux 1YAB+1,4LaB₃O₆+0,6LiF, comparés au cristal élaboré en flux 1YAB+3Al₂O₃+4,5Li₂O+12B₂O₃ [60]

III.4.2 Equation de Sellmeier et calcul des angles d'accord de phase.

A partir des mesures d'indices de réfraction, nous avons modélisé les équations de Sellmeier du YAB en se basant sur une équation de la forme :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2$$

Nous obtenons ainsi :

$$n_e^2 = 2,86275 + \frac{0,01598}{\lambda^2 - 0,01175} - 0,01588\lambda^2$$

$$n_o^2 = 3,11966 + \frac{0,01837}{\lambda^2 - 0,02005} - 0,02367\lambda^2$$

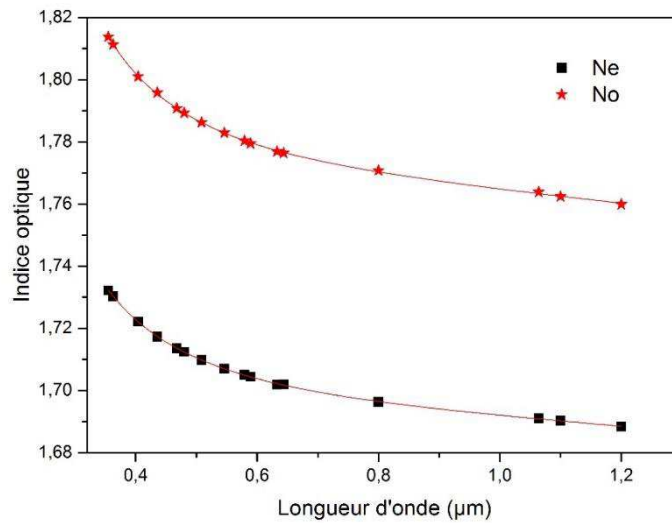


Figure 43: Indices de réfraction du YAB élaboré en flux LaB_3O_6

Ainsi, à partir des formules détaillées dans la partie I.1.5.2.2 (chapitre I), nous pouvons déterminer les angles d'accord de phase de type I du YAB pour la GSH de 1064 nm à 532 nm et de 532 nm à 266 nm :

	Angles d'accord de phase	
	calculé	Littérature
Type I 1064nm→532nm	30,6	30,8
Type I 532nm→266nm	66,6	66,9

Tableau 8 : Angle d'accord de phase de type I pour la GSH de 1064nm@532nm et 532nm@266nm

Les angles d'accord de phase obtenus sont assez proches de ceux de la littérature. Ceci montre que la substitution du lanthane dans les cristaux de YAB a peu d'effet sur les angles d'accord de phase du matériau et la plus faible longueur d'onde que peut doubler en fréquence le YAB est de 492 nm (Figure 44).

Le coefficient non linéaire effectif d_{eff} pour une symétrie ponctuelle 32 et un accord de phase de type I s'obtient grâce à la relation :

$$d_{eff} = d_{11} \cos\theta \cos 3\varphi$$

Donc pour avoir un coefficient non linéaire effectif maximal, il faut que φ soit un multiple de $\frac{\pi}{3}$, dans la pratique on prendra $\varphi = 0^\circ$.

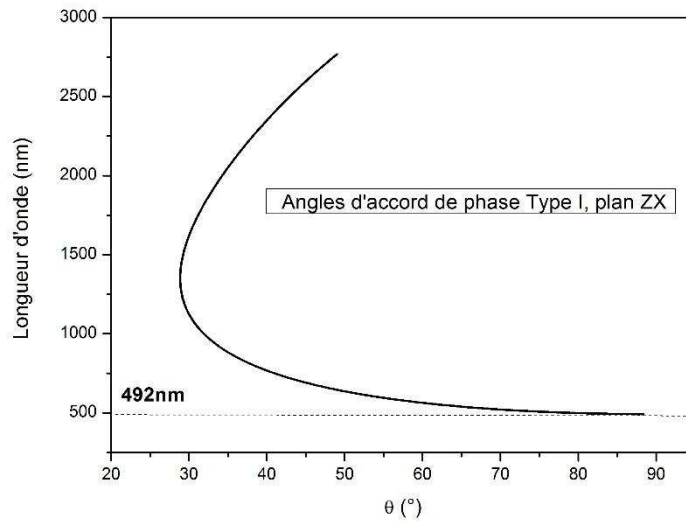


Figure 44: Courbe d'accord de phase de type I du YAB dans le plan ZX

III.5 Etude des défauts cristallins

Les défauts dans les monocristaux peuvent être classés dans deux catégories : les défauts chimiques, liés à la pollution en fer principalement, et les défauts structuraux (stries de croissance et macles). Ils ont pour conséquence de limiter le rendement de conversion lors de la GSH (532 nm → 266 nm), soit en absorbance, soit en diffusant une partie du faisceau laser. Nous nous sommes donc intéressés dans cette partie à caractériser ces défauts, puis à développer des méthodes pour les éliminer.

III.5.1 Les impuretés dans les cristaux

III.5.1.1 Spectre de transmittance à température ambiante et à basse température

Spectre de transmittance à température ambiante :

Un échantillon de YAB issu du cristal **14Z3YAB1** est taillé en condition d'accord de phase de type I (plan ZX, $\theta = 66,2^\circ$) pour la GSH 532 nm → 266 nm. Son spectre de transmittance a été collecté dans la gamme de longueur d'onde de 190 nm à 800 nm à la température ambiante et sous lumière non polarisée.

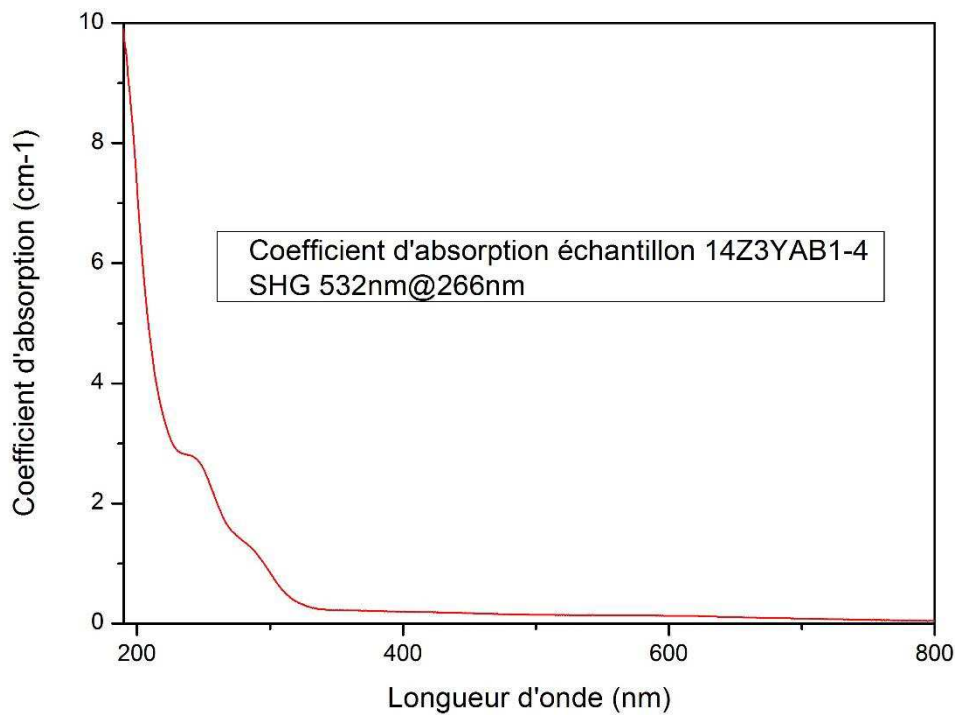
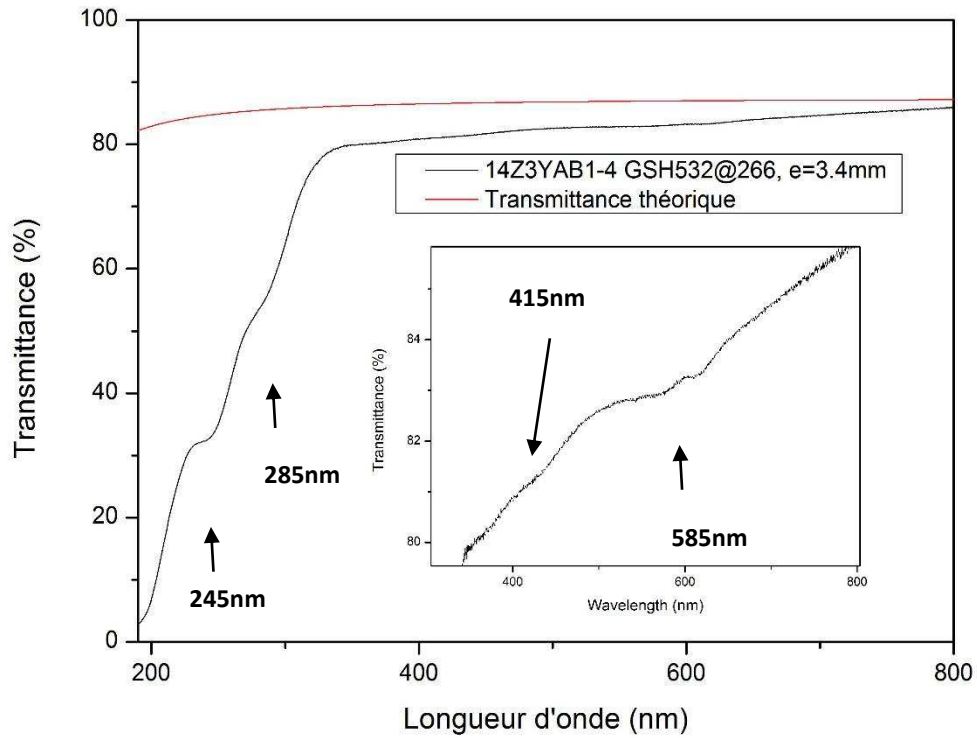


Figure 45: Spectre de transmittance et d'absorbance d'un échantillon de YAB (14Z3YAB1-4) taillé en condition d'accord de phase pour la GSH de 532 nm à 266 nm et d'épaisseur 3,4 mm.

L'appareil utilisé est un spectromètre double faisceau UV-visible-proche IR Cary 6000i (Varian). Le spectre est ensuite comparé au spectre de transmission théorique calculé à l'aide des relations :

$$T_0(\lambda) = (1 - R(\lambda))^2$$

$$R(\lambda) = \left(\frac{n(\lambda) - 1}{n(\lambda) + 1} \right)^2$$

Où :

- $T_0(\lambda)$ est la transmittance théorique.
- $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion.
- $n(\lambda)$ est l'indice de réfraction du cristal.

La lumière étant non polarisée, la réflectance calculée ici est donc une moyenne des deux coefficients de réflexion calculés à partir des indices n_o et n_e pour la direction d'accord de phase. Ils sont calculés à partir des équations de Sellmeier déterminées dans la partie III.4.2.

La transmittance T dépend de l'épaisseur e de l'échantillon. Pour s'affranchir de ce paramètre, on introduit le coefficient d'absorption α qui est défini selon l'expression :

$$\alpha = - \frac{\ln(T)}{e}$$

Ce coefficient est généralement donné en cm^{-1} .

Le spectre de transmittance du cristal fait apparaître deux bandes d'absorption larges autour de 245 nm et 285 nm. Celles-ci ont déjà été constatées [60, 61] et sont attribuées aux bandes de transfert de charge de Fe^{3+} . Les ions Fe^{3+} peuvent se substituer au cation Al^{3+} dans les monocristaux de YAB, car leurs rayons ioniques sont proches ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645\text{\AA}$ et $r(\text{Al}^{3+}) = 0,535\text{\AA}$). La pollution en fer pourrait provenir de la matière première utilisée ou du creuset de croissance en platine qui est garanti à 99% de pureté. Ces transferts de charges consistent en une transition d'un électron d'une orbitale de type 2p de l'oxygène vers le fer : elles sont permises et très intenses, ce qui fait que même une faible quantité de Fe^{3+} peut perturber le spectre de transmittance du YAB. Rytz *et al.* [62] ont établi grâce à l'analyse de monocristaux de YAB par microsonde qu'un ppm de fer entraîne une absorbance de $0,46 \text{ cm}^{-1}$ à 285 nm. Dans le cas de notre échantillon, l'absorbance à 285 nm est de $1,09 \text{ cm}^{-1}$ (Tableau 9) ce qui impliquerait une concentration en Fe^{3+} de l'ordre de 2,4 ppm.

Longueur d'onde (nm)	Transmittance T (%)	Coefficient d'absorption α (cm^{-1})
245	33	2,60
266	47	1,55
285	55	1,09
415	80	0,20
585	82	0,14

Tableau 9: Transmittances et coefficients d'absorption d'un monocristal de YAB (14Z3YAB1-4) élaboré en flux $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,6\text{LiF}$

Les échantillons obtenus par S. Ilas *et al.* présentent parfois deux bandes d'absorption larges autour de 415 nm et 585 nm attribuées aux transitions des orbitales d-d des cations Cr^{3+} : celle-ci sont peu perceptibles sur le spectre de transmittance de notre échantillon (figure 45). Mais sur certains échantillons, ces bandes d'absorption ne sont plus négligeables comme dans le cas du cristal 16Z2YAB13 qui a été élaboré dans un creuset que nous supposons pollué par du chrome, ce qui donne une couleur verte caractéristique au cristal (Figure 46). Ce constat est systématique pour tous les cristaux obtenus dans ce creuset.



Figure 46: Cristal de YAB (16Z3YAB13)

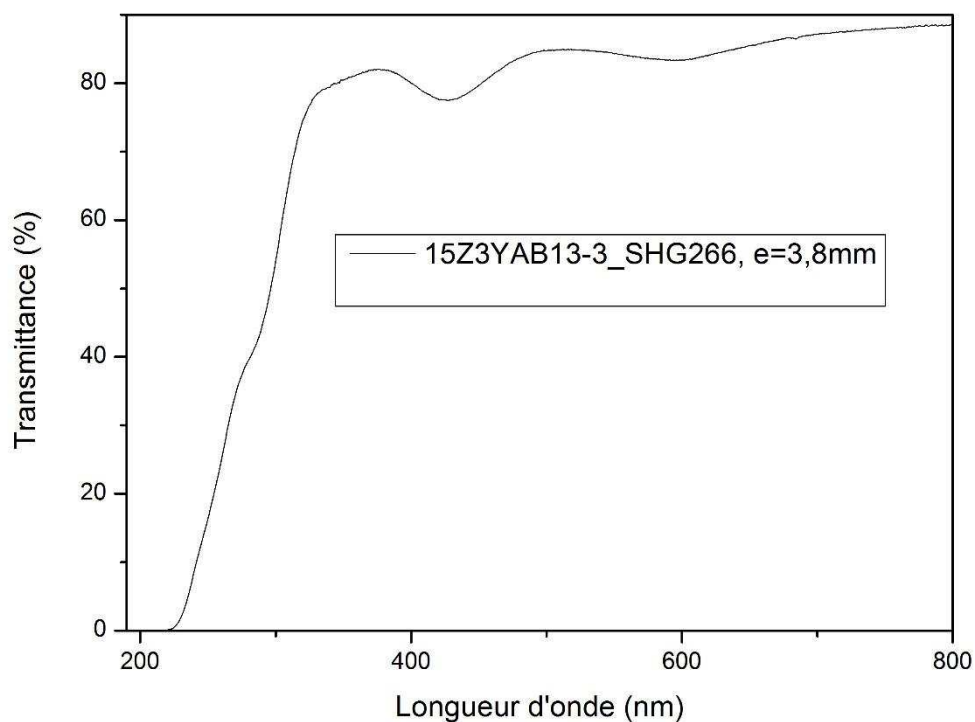


Figure 47: Spectre de transmittance d'un échantillon de YAB (16Z2YAB13-3) élaboré dans un creuset pollué

Ainsi une attention particulière doit être portée sur la qualité du creuset pour l'élaboration de monocristaux de YAB, afin d'éviter une contamination par des atomes de chromes.

Spectre de transmittance à basse température :

Un échantillon de YAB (16Z2YAB13-1) orienté perpendiculairement à la direction Z est placé dans un cryostat. Son spectre de transmittance est mesuré à différentes températures dans la gamme de longueur d'onde de 190 à 350 nm (Figure 48).

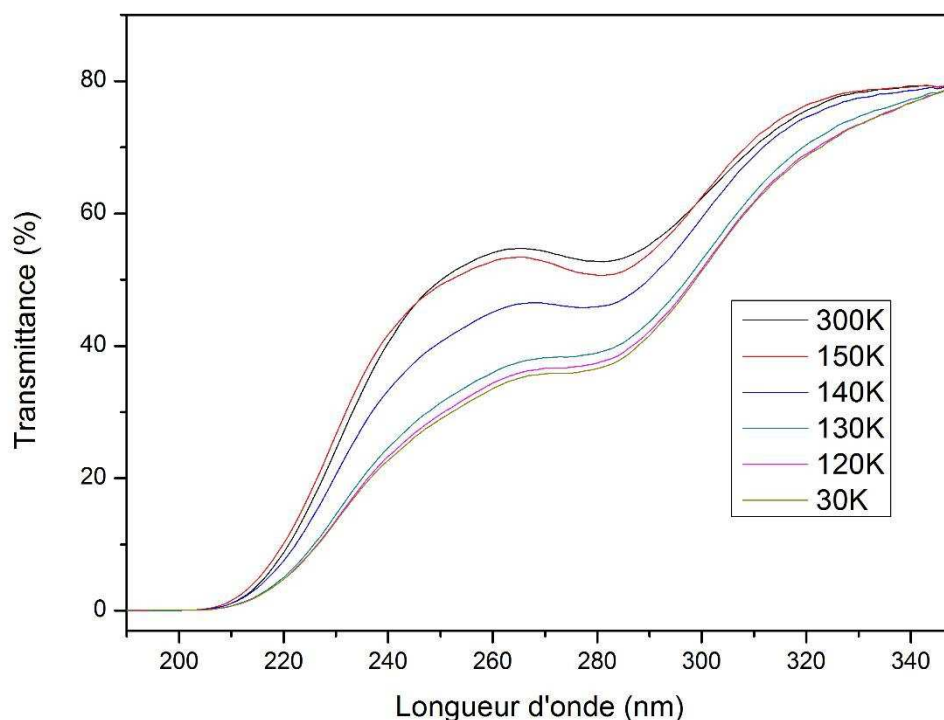


Figure 48: Spectre de transmittance du YAB (16Z2YAB13-1 d'épaisseur $e=3,8\text{mm}$ et orienté dans la direction Z) à différentes températures

Dans notre mesure, il est à noter dans un premier temps que la bande d'absorption à 245 nm se superpose avec le seuil de transmission de l'échantillon situé 205 nm environ, ce qui fait que cette bande ne soit pas visible. Concernant la bande d'absorption à 285 nm, son intensité transmise diminue lorsque la température chute bien qu'il ne me semble pas y avoir de changement notable au niveau de la largeur de la bande.

III.5.1.2 Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Nous avons vu précédemment que la pollution en fer des monocristaux de YAB est l'un des problèmes majeurs pour ses applications de GSH dans le domaine UV. Nous nous sommes donc intéressés à développer une nouvelle méthode d'analyse accessible au laboratoire pour quantifier le fer dans les monocristaux de YAB.

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse multi-élémentaire qui permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon (que ce soit à l'état solide, liquide ou gazeux) sans préparation au préalable dont la durée de mesure est de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes. La technique consiste à utiliser un laser afin de vaporiser une petite quantité de l'échantillon, conduisant à la formation d'un plasma. Le rayonnement du plasma étant caractéristique des éléments composant le matériau, il est collecté et analysé par un spectromètre relié à un ordinateur (Figure 49). La longueur d'onde des raies permet d'identifier les éléments présents (analyse qualitative) et l'intensité des raies permet de déterminer les concentrations élémentaires (analyse quantitative) après étalonnage de l'instrument à l'aide

d'échantillons de référence. L'identification des éléments se fait à l'aide de bases de données telles que NIST (National Institute of Standards and Technology).

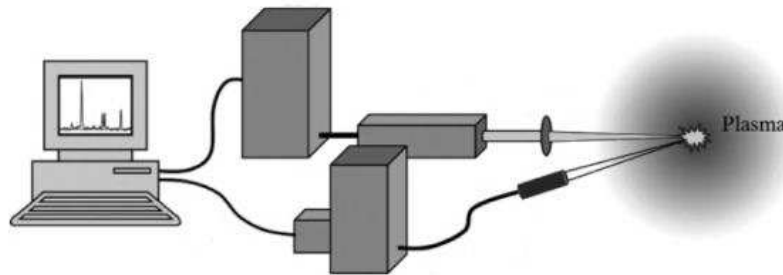


Figure 49: Schéma de principe de l'analyse LIBS [63]

Le plasma généré contient des molécules, des atomes et des ions à l'état excités. Durant les premiers instants de la relaxation du plasma, son intensité lumineuse est dominée par un rayonnement continu dû majoritairement au *bremsstrahlung* (rayonnement émit lors du ralentissement d'une particule chargée) et aux recombinaisons radiatives (*free-bound transition*). Ce rayonnement décroît au fur et à mesure que la densité et la température du plasma diminuent (Figure 50). Parallèlement, un spectre de raies discret est émis par le plasma correspondant aux atomes neutres ou ionisés. C'est cette dernière émission qui sera exploitée pour l'analyse LIBS. Pour cela il est nécessaire de définir les paramètres suivants :

- Temps délai (T_d), qui est le décalage temporel entre le début de l'impulsion laser et le début de l'enregistrement du signal. C'est le temps nécessaire à respecter pour que les raies d'émission atomique émergent du continuum.
- Temps porte (T_p), qui correspond à la durée de mesure du signal.

Le couple T_d et T_p doit être ajusté de façon à optimiser le signal LIBS de l'élément souhaité.

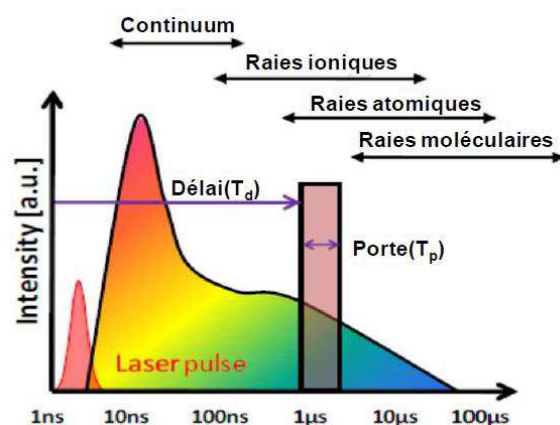


Figure 50: Schéma d'évolution d'un rayonnement du plasma

Par ailleurs, le rayonnement du plasma dépend également de nombreux autres paramètres tels que : l'énergie du laser incident, de sa durée d'impulsion, de la température ambiante, de la pression

etc. Ceci fait que l'intensité du signal LIBS peut varier d'une mesure à l'autre. Pour des analyses quantitatives, on cherchera à **mesurer l'intensité du signal du fer par rapport à un élément de référence dans la matrice du YAB**, dont la proportion pourrait être supposée constante dans le matériau. Comme les réseaux de diffraction du spectromètre utilisé ont une fenêtre spectrale de 4 à 14 nm, il est donc nécessaire que l'écart entre les signaux du fer et de l'élément de référence soit inférieur à 14 nm.

Le laser utilisé dans notre étude est un YAG :Nd³⁺ Brio de Quantel quadruplé en fréquence et émettant à 266 nm avec une durée d'impulsion de 4 ns et une énergie maximale de 12mJ/tir (dans nos mesures, l'énergie a été fixé à 3mJ/tir). La cadence du laser est de 20Hz. Il est couplé à spectromètre équipé d'un monochromateur Acton SP2756i de Princeton Instruments.

L'analyse du spectre d'émission plasma d'un échantillon de monocristal de YAB⁵ entre 200 nm et 800 nm a permis d'identifier une plage de longueur d'onde s'étendant de 371,5 nm à 377,5 nm contenant à la fois des signaux du fer et de l'yttrium (Figure 51). La raie à $\lambda = 374,96 \text{ nm}$ a été identifié comme étant le fer à l'aide de la base de donnée NIST. Afin d'optimiser ce signal, les temps délai (T_d) et porte (T_p) ont été fixés respectivement à 500ns et 10 μ s. De plus une accumulation de 100 spectres a été effectuée afin d'augmenter le contraste entre ce signal et la ligne de base. Ceci a permis de mettre en évidence trois autres raies du fer à $\lambda = 372,48 \text{ nm}$, $\lambda = 376,12 \text{ nm}$ et $\lambda = 375,54 \text{ nm}$ mais des doutes subsistent car elles pourraient correspondre aux signaux LIBS de l'oxygène qui pourraient également sortir vers ces longueurs d'onde. La fenêtre spectrale ainsi déterminée convient pour les mesures quantitatives du fer à condition d'avoir une connaissance au préalable de la quantité d'yttrium substitué par du lanthane dans le cristal de YAB.

Par ailleurs, la plage de longueur d'onde étudiée montre la présence d'une raie intense à $\lambda = 375,89 \text{ nm}$ et d'une autre à $\lambda = 371,56 \text{ nm}$: elles sont attribuées au lanthane provenant du flux LaB₃O₆ utilisé pour la croissance cristalline.

⁵ Echantillon 14Z3YAB1 élaboré avec la composition 1YAB+1,4LaB₃O₆+0,6LiF (%mol)

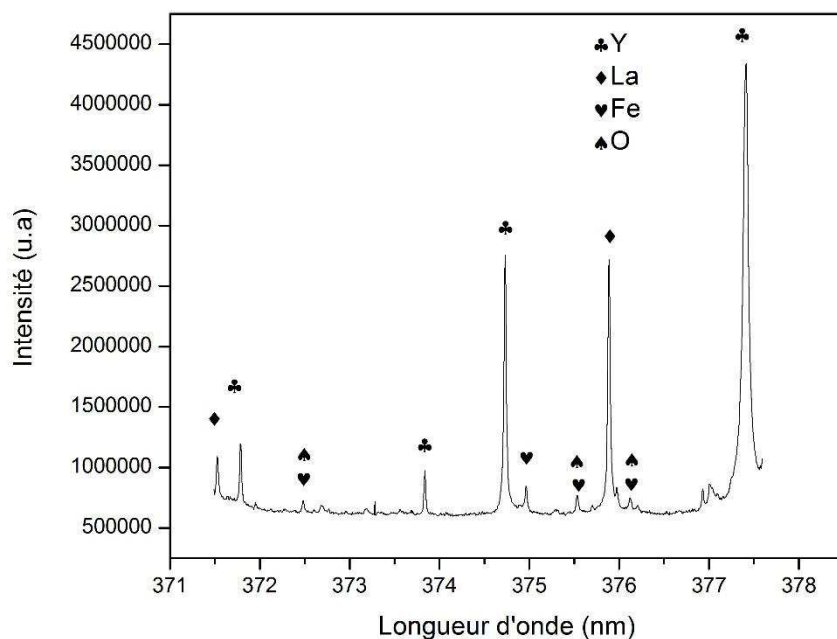


Figure 51: Spectre LIBS d'un monocristal de YAB (14Z3YAB1) élaboré avec la composition 1YAB+1,4LaB₃O₆+0,6LiF (%mol)

La LIBS est une méthode d'analyse prometteuse pour déterminer le taux de fer dans les monocristaux de YAB non substitués par du lanthane. Nous sommes parvenus à identifier une raie du fer à proximité de celle de l'yttrium dans la plage de longueur d'onde de 371,5 nm à 377,5 nm. Dans la suite il faudrait obtenir des échantillons de YAB dopés par du fer afin d'établir une courbe d'étalonnage pour procéder à des mesures quantitatives. Néanmoins, pour s'affranchir des variations de composition en yttrium et en lanthane de nos cristaux en fonction des conditions de croissance, il serait souhaitable d'exploiter tout d'abord cette méthode pour des monocristaux élaborés avec des systèmes de flux sans lanthane comme Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ ou Li₂WO₄-B₂O₃.

III.5.1.3 Traitement de l'alumine par réduction carbothermique

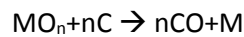
Les impuretés de fer présentes dans les monocristaux de YAB peuvent avoir des origines multiples; ils pourraient provenir soit du four de croissance, soit du creuset de platine dont la pureté est garantie à 99%, soit enfin des matières premières utilisées. C'est sur cette dernière hypothèse que nous avons travaillé pour trouver une méthode de purification vis-à-vis du fer.

Parmi les réactifs impliqués dans l'élaboration du YAB, nous pensons que l'alumine est l'une des sources principales de fer car les cations Fe³⁺ peuvent substituer aisément les cations Al³⁺ dans l'alumine. De plus l'alumine représente environ 20% massique d'un bain de croissance.

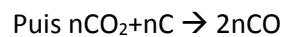
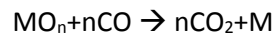
III.5.1.3.1 Réduction de l'alumine par du graphite

La réaction carbothermique, consiste à réduire une substance à l'aide du carbone comme agent réducteur : c'est une technique répandue dans l'industrie pour purifier les métaux tels que le silicium [64], l'aluminium, le magnésium [65] etc. La réaction se déroule en générale à haute température en une ou plusieurs étapes :

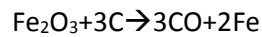
Une seule étape :



Deux étapes via un gaz intermédiaire :



Dans le cas particulier d'oxyde de fer la réaction se résume selon l'équation:



Dans les conditions température et de pression de la réaction carbothermique, le fer réduit peut s'évaporer ; ce qui conduit à la purification du métal.

D. P. F de Souza *et al.* [66] ont montré que la poudre de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenu par le procédé Bayer peut être purifiée de ses oxydes métalliques par la réduction carbothermique. Elle permet d'éliminer jusqu'à 90% des impuretés de Fe_2O_3 . Nous nous sommes inspirés de leur protocole opératoire pour l'appliquer au traitement de l'alumine. Nous avons fait le choix d'étudier le traitement carbothermique de l'alumine Baikowski ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Baikowski GE6 99,99%, 4 ppm de fer) car c'est un composé de grande pureté dont la concentration en fer peut être mesurée par la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE). Quant au carbone, il est fourni par Sigma-Aldrich (99,95%, 8ppm de fer).

3% massique de graphite est ajouté à l'alumine Bakowski, puis homogénéisé dans un mélangeur de type Turbula (l'apport en fer provenant du carbone est négligeable par rapport à ceux présents dans l'alumine). Puis le mélange est chauffé sous atmosphère d'argon à 1450 °C pendant 48h : le débit du gaz est fixé à 0,2 L/min et la montée et descente en température est de $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Dans un premier essai, la poudre est compactée avant chauffage afin d'augmenter la réactivité entre Fe_2O_3 et le carbone. Mais nous constatons qu'en fin traitement, la surface de la pastille est devenue blanche mais le cœur est de couleur grise comme avant la réaction. Ceci privilégierait l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel en deux étapes initié par le monoxyde de carbone provenant de la réaction du carbone avec le dioxygène présent dans l'argon sous forme de trace. La diffusion du monoxyde de carbone au sein de la pastille serait le paramètre limitant de la réaction.

Un autre essai a été mené avec un mélange non compacté de 10 g où la poudre est simplement déposée sur une feuille de platine. Après traitement elle est complètement blanche. Mais nous constatons la présence de structures cristallines en forme d'aiguille au-dessus de la poudre qui pourrait témoigner d'une recristallisation en phase vapeur (Figure 52).

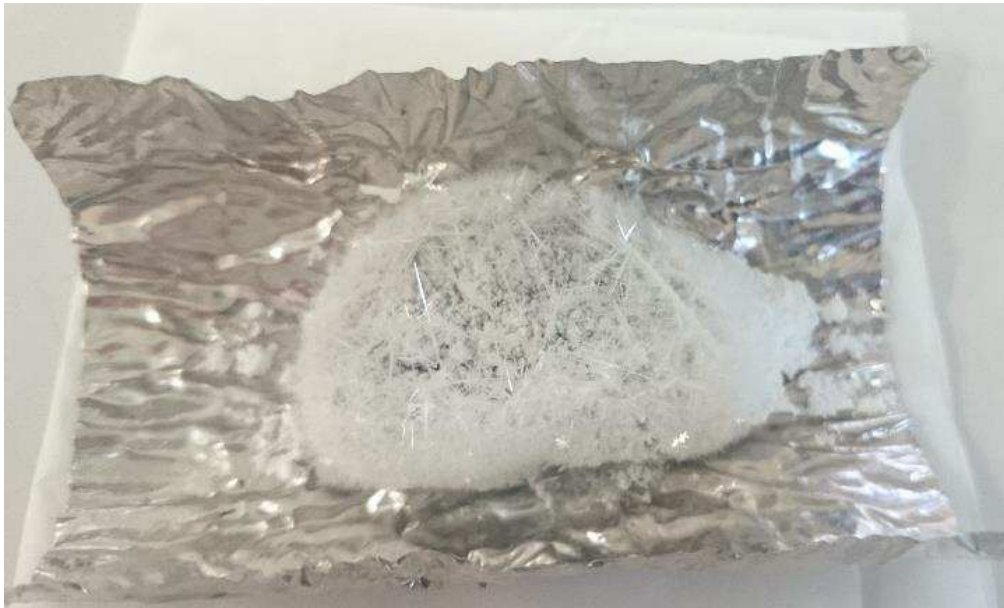


Figure 52: Poudre d'alumine Baikowski après traitement carbothermal

L'alumine traitée est ensuite analysée par RPE en bande X à température ambiante. Cette technique est bien adaptée pour la détection d'élément paramagnétique tel que l'ion Fe^{3+} . Afin de vérifier l'efficacité du traitement, nous avons comparé les spectres RPE de l'alumine Baikowski traitée et non traitée ainsi que l'alumine Alfa Aeser (99,997%, <1ppm de fer) utilisée pour les croissances de YAB. Nous constatons que l'alumine Alfa Aeser ne présente aucun signal en RPE : sa concentration en Fe^{3+} est en dessous du seuil de détection de la méthode. Quant à l'alumine Baikowski traitée, les signaux caractéristiques du Fe^{3+} à $g = 15,41$, $5,15$ et $1,99$ ont complètement disparus, ce qui confirme l'efficacité de la méthode pour éliminer le Fe^{3+} dans l'alumine (Figure 53). Cependant, nous constatons que le pic à $g=3,21$ (imperceptible avant traitement) augmente légèrement, ceci peut s'interpréter comme le signal du Fe^{2+} en site octaédrique. La réduction du Fe^{3+} en Fe n'est donc pas complète. Des études d'optimisation doivent être menées afin d'éliminer totalement le fer de l'alumine.

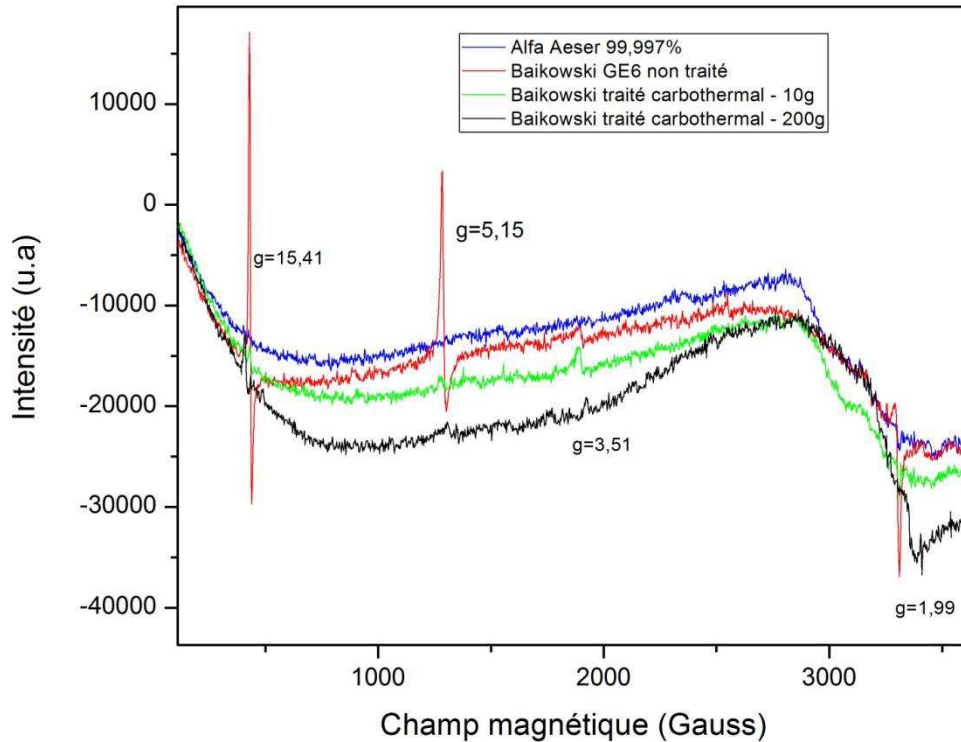


Figure 53: Analyse RPE en bande X d'alumines traitées par réduction carbothermique

III.5.1.3.2 Croissance Czochralski d'un monocristal de Al_2O_3

A la suite de ces résultats encourageants, nous avons décidé d'étudier les conséquences du traitement carbothermique sur la transmittance des cristaux de saphir dans le domaine UV. Pour cela, une charge de 200 g d'alumine a été traitée en plusieurs fois dans un four résistif. En raison d'une plus grande quantité à traiter, la charge obtenue est légèrement grise, ce qui suppose que le graphite n'a pas totalement réagi pendant le traitement. L'analyse RPE montre que le signal à $g=15,41$ a diminué mais il n'a pas totalement disparu (Figure 53) : une partie du Fe^{3+} est toujours présent dans la charge.

L'alumine traitée est ensuite utilisée pour élaborer un cristal de saphir par la méthode Czochralski. La cristallisation est initiée sur une tige d'iridium. Durant la croissance, il y a eu beaucoup d'évaporation dans le four; des dépôts blancs se sont formés sur les parois du four et sur la canne alumine sur laquelle le germe est attaché (Figure 54a). Pour des raisons de sécurité, la croissance a été interrompue prématurément à cause des problèmes de fonte de la charge, un cristal de 18,20 g est obtenu (Figure 54b).

De la même manière, un autre cristal de saphir a été élaboré à partir d'une charge d'alumine non traité pour faire office référence, mais dans un creuset différent pour des raisons de disponibilités. La croissance du cristal s'est déroulée normalement (pas d'évaporation constatée), mais en fin de croissance le cristal s'est décroché et il s'est figé dans le bain (Figure 54c).

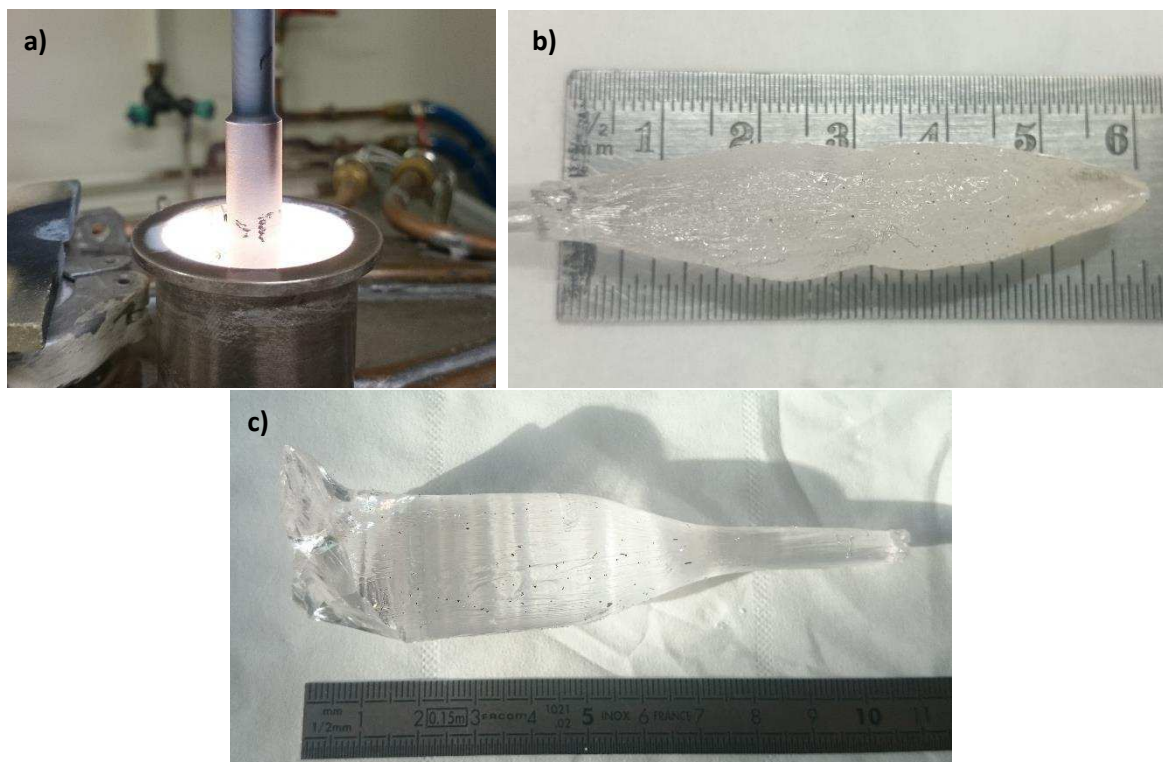


Figure 54: Dépôt sur la tige d'alumine (a), cristal de saphir traité (b) et non traité (c) carbothermique.

Les paramètres de croissance sont résumés dans le Tableau 10 :

Cristal		Saphir traité	Saphir non traité
Montage		Montage 1	Montage 2
Composition du mélange	% massique	Al ₂ O ₃ +C (3%wt)	Al ₂ O ₃
Affinage	Longueur (mm)	50	30
	Diamètre (mm)	6	6
	R (tr/min)	10	10
	V (mm/h)	2	2
Tête	½ angle (°)	20	20
	R (tr/min)	10	10
	V (mm/h)	2	2
Corps	Longueur (mm)	40	70
	Diamètre (mm)	20	25
	R (tr/min)	10	10
	V (mm/h)	2	2
Pieds	½ angle (°)	45	45
	R (tr/min)	10	10
	V (mm/h)	2	2

Tableau 10: Paramètres de croissance des saphirs par la méthode Czochralski

III.5.1.3.3 Spectre de transmission de monocristaux de saphir

Les deux cristaux de saphirs, traité et non traité par voie carbothermique, sont ensuite découpés puis polis pour obtenir deux tranches d'épaisseur respectivement 1,5 mm et 1,8 mm. Les spectres de transmittance des deux échantillons montrent qu'ils sont totalement transparents dans le domaine de longueur d'onde du visible. Dans le domaine UV, ils possèdent deux bandes d'absorption autour de 216 nm et 264 nm (bandes d'absorption attribuées aux ions Fe^{3+}) comme dans les échantillons de monocristaux de YAB. Par contre il n'y a pas de différence notable entre les deux spectres de transmittance (Figure 55a). Quant à leurs coefficients d'absorption α , l'échantillon traité est légèrement plus absorbant : $\alpha = 0,13 \text{ cm}^{-1}$ contre $\alpha = 0,10 \text{ cm}^{-1}$ à 266 nm (Figure 55b). Le traitement carbothermique n'a pas eu l'effet escompté sur la transmittance des échantillons de saphir. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la croissance des cristaux a été effectuée dans deux creusets. Ainsi l'essai devra être reconduit en utilisant le même creuset et en prolongeant les traitements par voie carbothermique pour avoir une poudre blanche. De plus, nous pouvons envisager d'étudier une alumine contenant une quantité plus importante de fer (dopage à 100 ppm par exemple) afin de mieux voir les évolutions éventuelles.

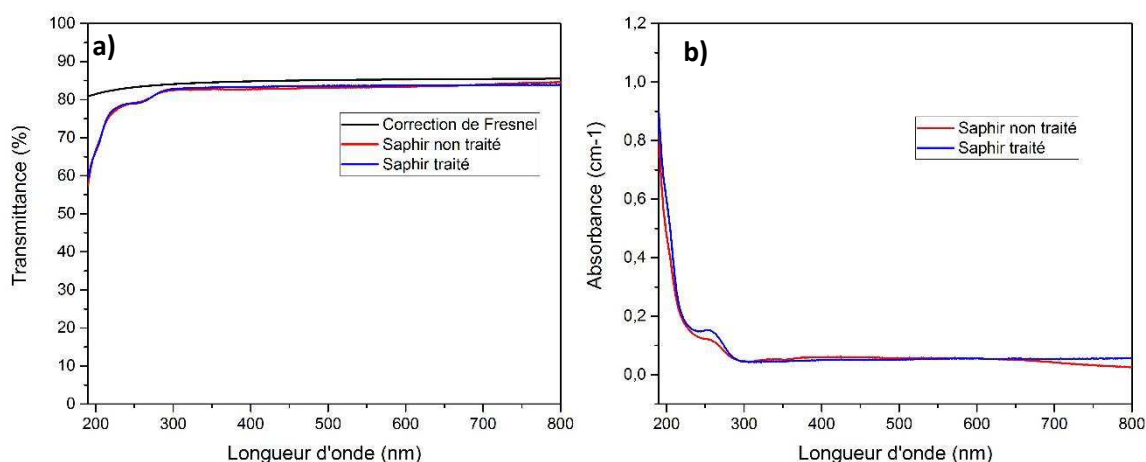


Figure 55: Spectre de transmission (a) et d'absorption (b) de cristaux de saphir traité et non traité par voie carbothermique.

III.5.1.3.4 Croissance du YAB en creuset graphite

Au lieu de purifier les réactifs avant croissance, une autre approche pour réduire le Fe^{3+} dans le YAB consisterait à élaborer les monocristaux directement dans un creuset en graphite. Ceci aura l'avantage de traiter tous les réactifs en même temps et éviter les pollutions éventuelles liées au creuset en platine.

Dans un premier temps, nous avons mené un essai de cristallisation spontanée par refroidissement lent afin de vérifier la faisabilité de la croissance de YAB en creuset graphite et sous atmosphère d'argon : une charge de composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$ est fondue dans un creuset graphite ($\phi = 40 \text{ mm}$) sous atmosphère d'argon et une autre dans un creuset platine ($\phi = 30 \text{ mm}$) sous air. Le programme de refroidissement est décrit ci-dessous :

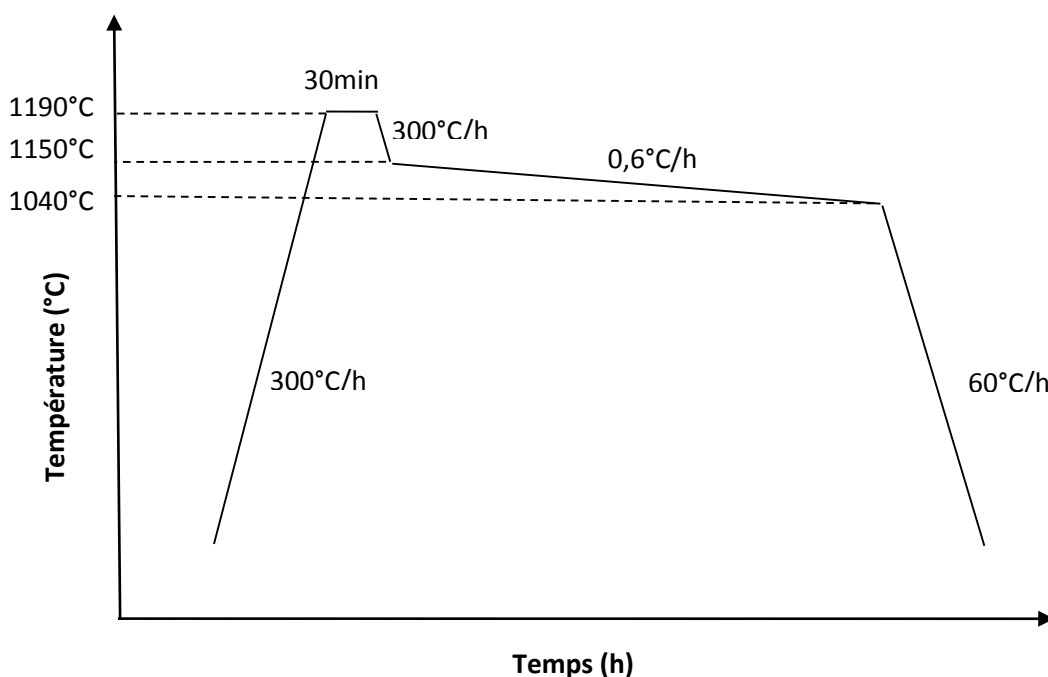


Figure 56: Programme de température adopté pour la cristallisation spontanée par refroidissement lent de YAB en creuset graphite

En fin d'expérience, la charge dans le creuset graphite s'est vitrifiée (Figure 57a à gauche) tandis que celle en creuset platine contient des cristaux de tailles millimétriques (Figure 57a à droite). Nous pensons qu'en raison d'une faible mouillabilité de la charge fondue dans le creuset graphite, la nucléation des germes de YAB ne s'est pas produite sur les parois, ce qui conduit à la formation d'un verre. Le verre est refondu dans un creuset en **platine** puis refroidit lentement suivant le même programme de refroidissement. Des cristaux de YAB sont obtenus cette fois-ci. Les parois rugueuses et une plus grande mouillabilité du bain avec le creuset en platine favorisent la nucléation spontanée des cristaux.

Dans un deuxième essai, pour favoriser la nucléation spontanée, un fil de platine est placé dans le bain à travers le couvercle en alumine⁶ du creuset pour jouer le rôle de centre de nucléation, de sorte que le fil ne soit pas en contact avec le creuset en graphite. Des cristaux millimétriques sont formés en fin d'expérience (Figure 57b), mais étonnamment la partie du fil plongée dans le creuset a été fondue alors que la température du four est largement inférieure à la température de fusion du platine pur ($T_f = 1768$ °C), confirmant ainsi l'atmosphère réductrice de l'expérience. Les cristaux sont ensuite nettoyés dans de l'acide chlorhydrique à chaud (Figure 57c). L'analyse du diffractogramme des rayons X montre que ceux-ci sont bien des cristaux de YAB.

⁶ Le couvercle en alumine a pour but d'éviter que le fil de platine soit fragilisé par le graphite à haute température.

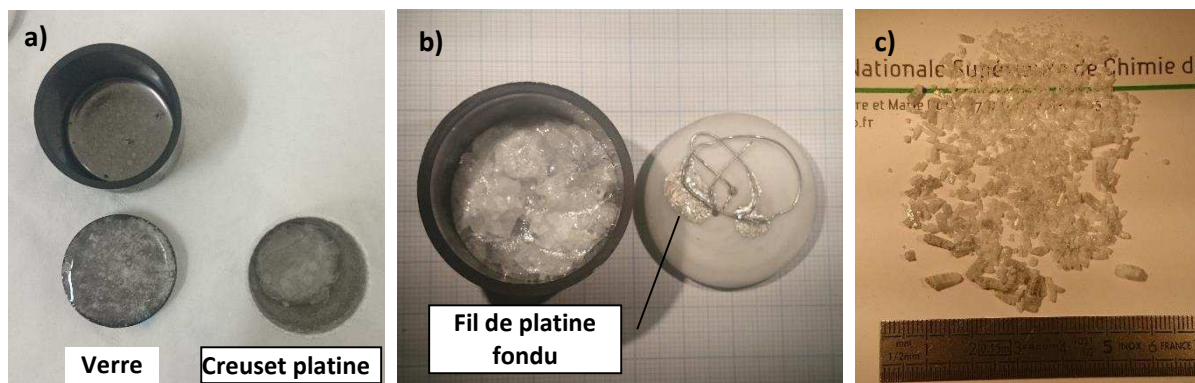


Figure 57: Crystallisation spontanée par refroidissement du mélange de composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$. Creuset graphite (a), (b) et cristaux (c)

Des cristaux de tailles millimétriques sans fractures, ni inclusions ont pu être récupérés puis polis manuellement. Les spectres de transmittance montrent que l'échantillon élaboré dans le creuset graphite est plus transparent dans le domaine UV (52% à 266 nm) que celui élaboré en creuset platine (40% à 266 nm), alors qu'il est deux fois plus épais : $e = 0,51$ mm contre $e = 0,24$ mm (Figure 58a). Quant à l'échantillon vitrifié en creuset graphite puis cristallisé dans un creuset platine, sa transmittance est plus faible que les deux échantillons précédents (31% à 266 nm). Cependant du point de vue du coefficient d'absorption (Figure 58b), il est moins absorbant que l'échantillon élaboré en creuset platine car l'échantillon est plus épais ($e = 0,60$ mm). Les coefficients d'absorption sont : $\alpha = 3,4\text{cm}^{-1}$ (creuset graphite), $\alpha = 10,9\text{cm}^{-1}$ (creuset graphite, puis platine) et $\alpha = 16,1\text{cm}^{-1}$ (creuset platine).

Ainsi la cristallisation spontanée du YAB en creuset graphite a permis d'améliorer leur transmittance dans le domaine UV. De plus les résultats montrent que même un traitement préalable dans un creuset graphite permet d'améliorer sensiblement la transmittance.

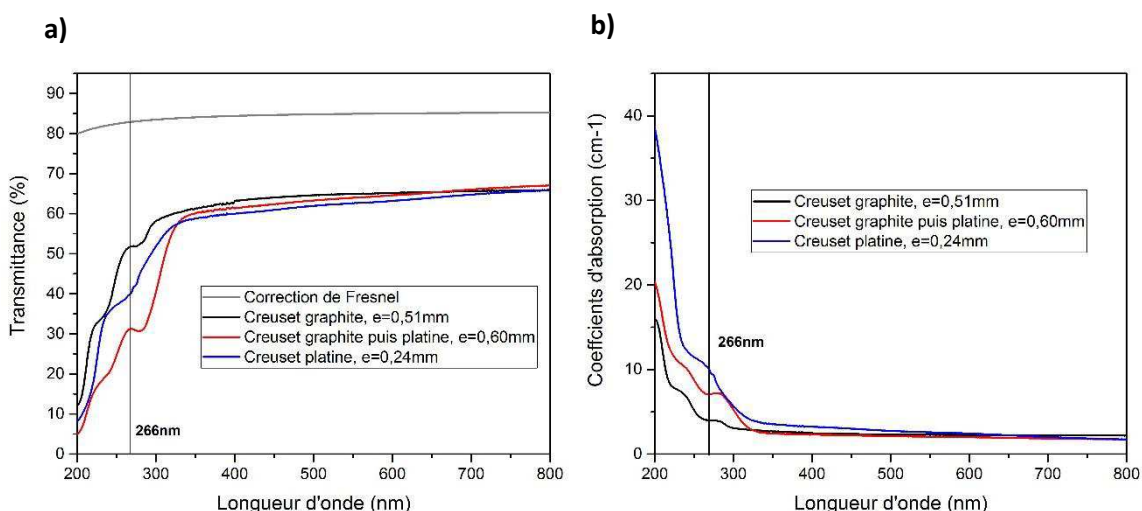


Figure 58: Spectres de transmittance (a) et coefficient d'absorption (b) du YAB élaboré par cristallisation spontanée par refroidissement lent en creuset graphite.

A la suite de ces résultats prometteurs, une charge plus importante a été traitée dans un four de plus grande dimension au Laboratoire Matériaux Optique, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'université de Lorraine suivant le programme de refroidissement de la Figure 56. Afin de renforcer la réduction du Fe^{3+} , le traitement a été effectué sous atmosphère réductrice : 95% Ar+5% H_2 . La charge est ensuite transférée dans un creuset platine puis fondue dans le four résistif trois zones. Après 49 jours de croissance sous air, un cristal de dimension $13 \times 15 \times 17 \text{ mm}^3$ pour 6,89g est obtenu (16Z3YAB14). Le cristal ne contient pas d'inclusion mais il est fracturé (Figure 59). La perte en masse par évaporation est de 15,1 g, soit un taux d'évaporation de 0,29 g/j. Ceci est plus faible que les précédentes croissances de même composition dont les valeurs se situent entre 0,79 et 1,10 g/j. Une évaporation s'est déjà produite pendant le pré-traitement de la charge suivant le profil indiqué dans la Figure 56.



Figure 59: Monocrystal de YAB élaboré en flux $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$ (16Z3YAB14) et traité en creuset graphite.

Un échantillon orienté selon la direction Z est taillé dans le cristal puis poli (16Z3YAB14-1). Son spectre de transmittance est ensuite comparé à une tranche de YAB élaboré sans traitement en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}+\text{KF}$ dans le même creuset platine (14Z3YAB3-3) et en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}$ dans un creuset de platine pollué au chrome (16Z2YAB13-1).

L'échantillon traité en creuset graphite exhibe une transmittance beaucoup plus faible par rapport à ceux non traités ; les deux bandes d'absorption situées à 216 nm et 264 nm (attribuées aux ions Fe^{3+}) sont beaucoup plus importantes. La transmittance de l'échantillon est de 15% ($e = 1,87 \text{ mm}$) à 266nm contre 51% ($e = 1,93 \text{ mm}$) pour le creuset non pollué et 57% ($e = 1,32 \text{ mm}$) pour le creuset pollué (Figure 60a). Dans le domaine du visible, l'échantillon traité en creuset graphite présente deux bandes larges situées à 425 nm et 595 nm et une bande fine à 684 nm que G. Wang *et al* [67] attribue aux cations Cr^{3+} dans la matrice de YAB (Figure 60b), comme dans le cas de l'échantillon élaboré dans en creuset de platine pollué. Quant à son coefficient d'absorption, il vaut $8,2 \text{ cm}^{-1}$ à 266 nm contre $2,8 \text{ cm}^{-1}$ (creuset pollué) et $2,5 \text{ cm}^{-1}$ (creuset non pollué) (Figure 60c).

Au final, le cristal traité en creuset graphite contient plus d'impureté que le cristal non traité, notamment au niveau des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} . Nous pensons que la pollution pourrait provenir du creuset en graphite utilisé qui n'aurait pas la même origine que le creuset utilisé pour les essais de cristallisation spontanée.

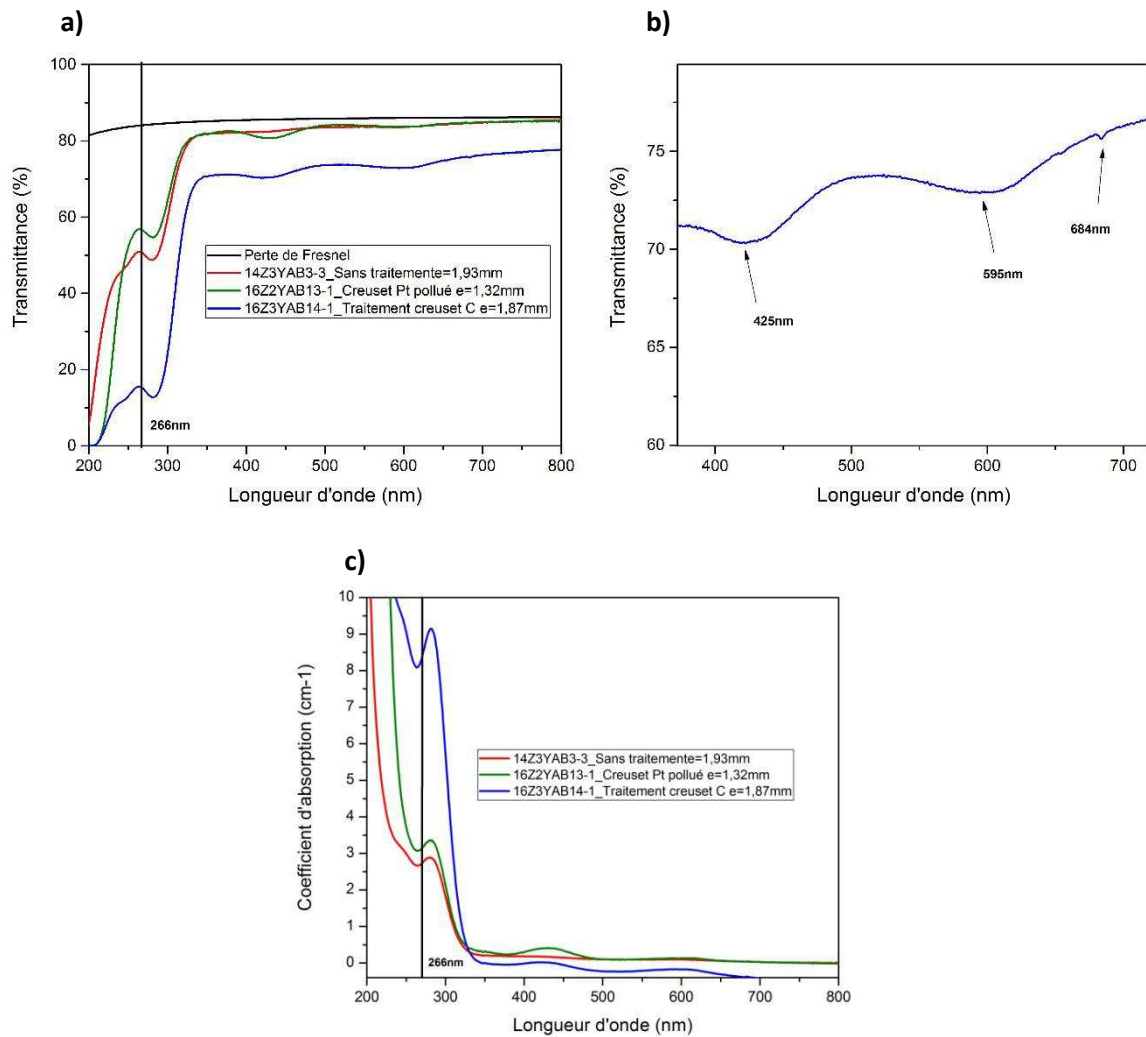


Figure 60: Spectre de transmittance (a), (b) et coefficient d'absorption de monocristaux de YAB (c)

En conclusion, la cristallisation spontanée de YAB en creuset graphite par la méthode de refroidissement lent a permis de montrer que la transmittance des cristaux est améliorée dans le domaine UV. De plus elle démontre également qu'un traitement au préalable en creuset graphite a dans une moindre mesure les mêmes effets. Cependant, une croissance en creuset graphite par la méthode TSSG (sous atmosphère neutre) doit être réalisée pour démontrer l'efficacité du procédé.

III.5.1.4 Effet des recruits

Nous avons précédemment tenté de purifier le Fe³⁺ dans les monocristaux de YAB par un traitement des réactifs avant croissance (traitement carbothermique de l'alumine) ou pendant la croissance (traitement en creuset graphite). Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la purification des monocristaux de YAB après croissance. Pour cela nous avons effectué le recuit d'un échantillon de YAB (14Z3YAB3-1, e = 0,68 mm, Figure 61a) dans un four à 900 °C pendant 48h et sous atmosphère réductrice (95%Ar/5%H₂ Noxal 4). Il est ensuite comparé à un échantillon de YAB (14Z3YAB3-2, e = 0,70 mm, Figure 61b) issu du même cristal et orienté selon la même direction z.

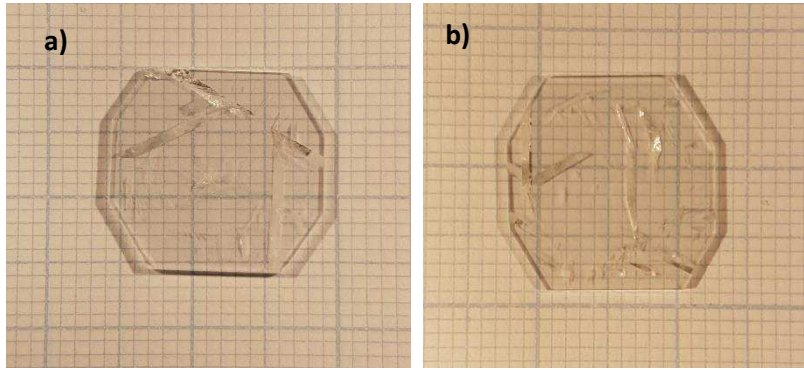


Figure 61: Monocristaux de YAB orienté selon la direction Z, recuit sous atmosphère réductrice (a) et non recuit (b)

Les spectres de transmittance des deux échantillons sont mesurés dans la gamme de longueur de 190 nm à 800 nm (Figure 62). Ils montrent que le recuit sous atmosphère réductrice améliore sensible la transmittance de l'échantillon dans le domaine UV. Par exemple à 266 nm, il permet une augmentation de la transmittance de 56% à 61%, ou une diminution du coefficient d'absorption de $3,7 \text{ cm}^{-1}$ à $3,0 \text{ cm}^{-1}$.

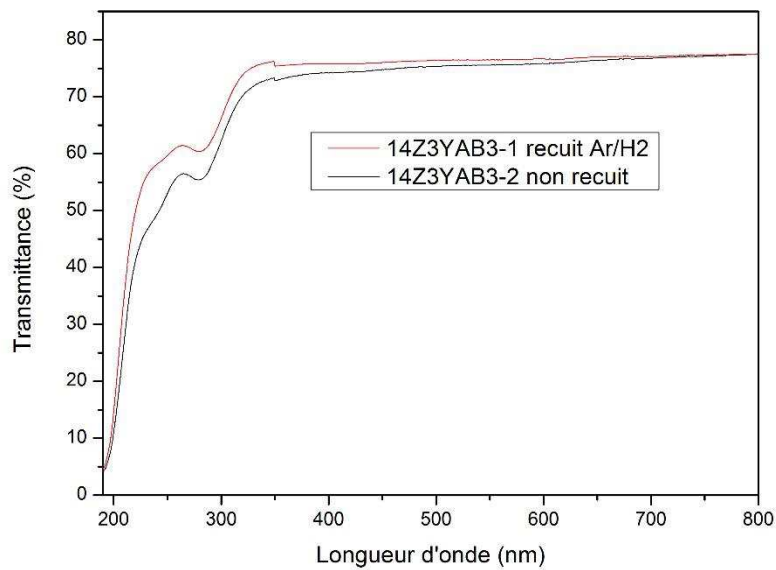


Figure 62: Spectres de transmittance de monocristaux de YAB (14Z3YAB3-1 et 14Z3YAB3-2) traité et non traité sous atmosphère réducteur (95% Ar/5% H₂)

Quant aux défauts structuraux de l'échantillon, les conditions expérimentales n'ont pas permis d'obtenir une différence notable entre l'échantillon recuit et non recuit. En effet, les deux échantillons restent malgré tout très perturbés par des stries de croissances, des plans de clivages (Figure 63).

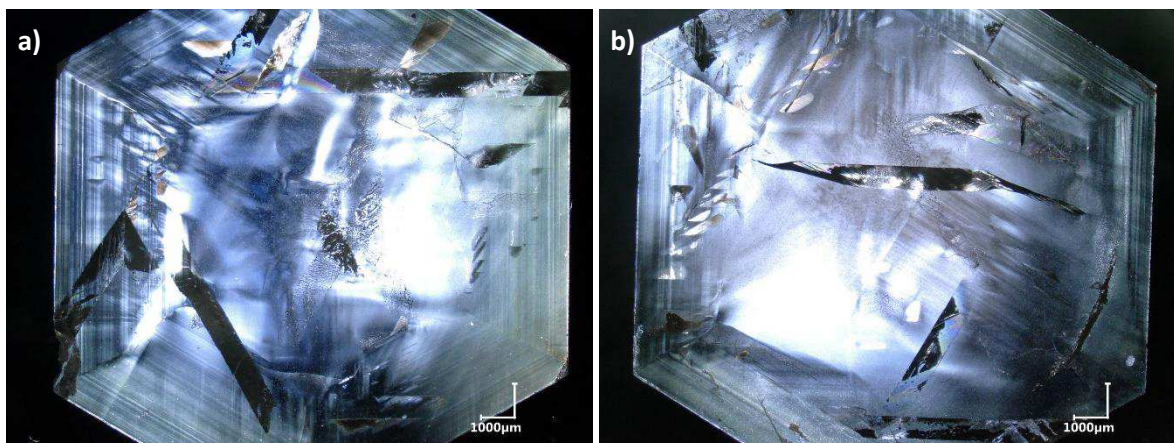


Figure 63: Observation au microscope optique sous lumière polarisée de plaque de YAB (a) recuit sous atmosphère réductrice et (b) non recuit

Le traitement a un effet bénéfique au niveau de la transparence du cristal dans le domaine UV. Cependant les paramètres de traitement (température, durée, débit du gaz etc...) ont été fixé arbitrairement dans l'optique de limiter la dégradation du cristal à haute température. Une étude d'optimisation de ces paramètres pourrait améliorer d'avantage la transparence des cristaux de YAB dans le domaine UV, voire réduire les défauts structuraux.

III.5.2 Les défauts structuraux

Les cristaux de YAB obtenus en flux LaB_3O_6 contiennent de nombreux défauts structuraux que nous allons tenter de caractériser dans ces parties.

III.5.2.1 Substitution au lanthane des cristaux de YAB (%mol)

L'élaboration de monocristaux de YAB ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$) en flux LaB_3O_6 s'expose à la substitution d'atomes d'yttrium par du lanthane dans la structure. S. Ilas *et al.* [49] a mis en évidence par l'analyse ICP-AES que cette substitution est de l'ordre de 24% pour un cristal élaboré avec la composition $1\text{YAB}+2\text{LaB}_3\text{O}_6$ (proportions molaires) et elle entraîne une expansion des paramètres de mailles par rapport à ceux élaboré en flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ car le rayon ionique des ions La^{3+} ($r(\text{La}^{3+}) = 1,03\text{\AA}$) est plus important que celui des ions Y^{3+} ($r(\text{Y}^{3+}) = 0,9\text{\AA}$). A la suite de ces observations, nous nous sommes intéressés à l'influence de la composition du bain de croissance sur la structure du YAB : pour cela nous avons déterminé, par diffraction des rayons X, les paramètres de maille des monocristaux de YAB élaborés avec les compositions $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x\text{LiF}$ (proportion molaire) pour $x = 0 ; 0,4, 0,6$ et $0,8$ ⁷. Nous constatons qu'il y a une décroissance linéaire des paramètres de mailles a et c des monocristaux en fonction du paramètre x (Figure 64). Cette décroissance est cohérente avec la diminution de la proportion de lanthane dans le bain. Par ailleurs, le caractère linéaire est à relier avec la loi empirique de Vegard qui stipule une relation linéaire entre les paramètres de mailles et le taux de substitution.

⁷ Pour les compositions $x = 0$ et $x = 0,4$, les monocristaux ont été élaboré par S. Ilas pendant ses travaux de thèse (YAB6 pour $x = 0$ et YAB8 pour $x = 0,4$, références de son manuscrit de thèse). Quant aux compositions $x = 0,6$ (YAB1) et $0,8$ (YAB12), ils sont issus respectivement des cristaux 14Z3YAB1 et 15Z3YAB12 (références de ce manuscrit)

Ainsi ce taux de substitution peut être contrôlé à partir du bain de croissance, à condition que ledit bain permette l'élaboration de YAB.

D'autre part, des mesures IPC-AES pourraient être utilisées pour établir une courbe d'étalonnage permettant de prédire le taux de substitution dans un monocristal à partir des paramètres de maille en fonction de la composition du bain de croissance.

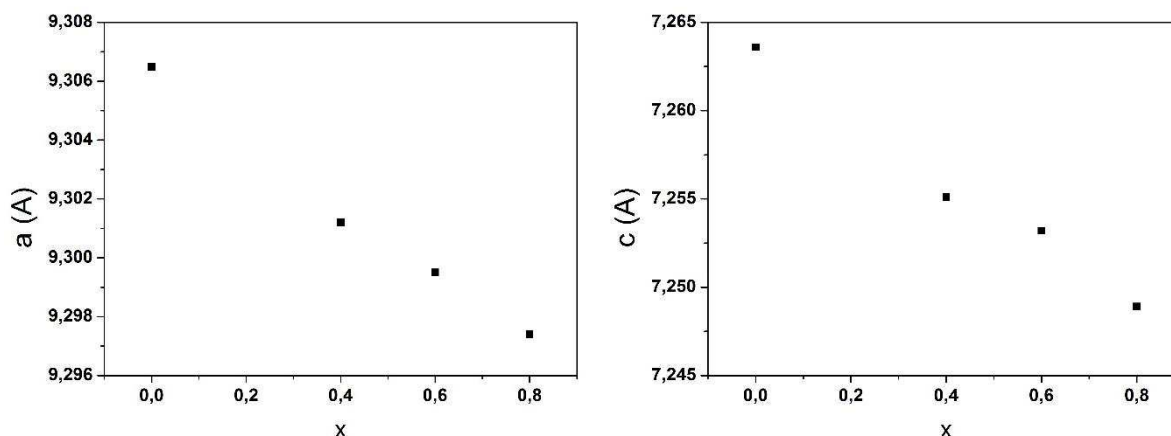


Figure 64: Paramètres de mailles de monocristaux de YAB élaborés avec les compositions $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x\text{LiF}$ (%mol)

x	a (Å)	c (Å)	α (°)	γ (°)
0	9,3065	7,2636	90	120
0,4	9,3012	7,2551	90	120
0,6	9,2995	7,2532	90	120
0,8	9,2974	7,2489	90	120

Tableau 11: Paramètres de maille de monocristaux de YAB en fonction de la composition du bain de croissance $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x\text{LiF}$ (%mol)

III.5.2.2 Observations ombroscopiques

L'ombroscopie ou « Photography Schlieren » est une technique d'analyse qui consiste à observer sur un écran (ou une caméra) l'ombre portée d'un objet transparent placé dans un faisceau de lumière parallèle. C'est une méthode de visualisation basée sur le phénomène de déviation ou d'obstruction des faisceaux lumineux (Figure 65). Elle permet d'observer de façon non destructive les défauts dans un échantillon (inhomogénéité de l'indice de réfraction, bulles, inclusions, strie de croissance, plan de clivage etc.)

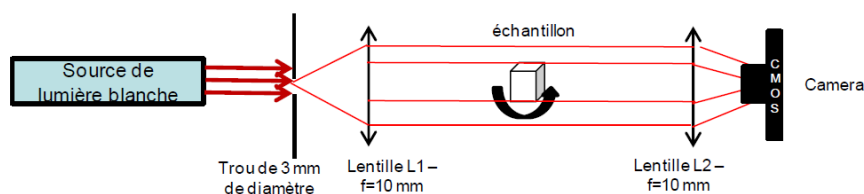


Figure 65: Schéma expérimental du montage ombroscopique

Sur un échantillon de YAB issu du cristal 14Z2YAB2 (prélevé au niveau de la tête) et orienté selon la direction Z (14Z2YAB2-1), l'ombroskopie permet de mettre en évidence la présence de stries de croissance formant des hexagones concentriques, ainsi que deux inclusions au centre du cristal, le rectangle au milieu est probablement la trace du germe de croissance. De petites fractures sont également visibles par cette méthode (Figure 66b).

Quant au prisme utilisé précédemment pour la mesure des indices de réfraction, l'ombroskopie permet de mettre en évidence deux zones distinctes dans le cristal : une zone contenant de nombreuses stries de croissance et une autre (base du prisme) qui est relativement homogène et peu perturbée, les lignes de stries s'arrêtent brusquement au niveau d'un plan séparant ces deux zones : ce plan est vraisemblablement celui d'une macle macroscopique (Figure 66d).

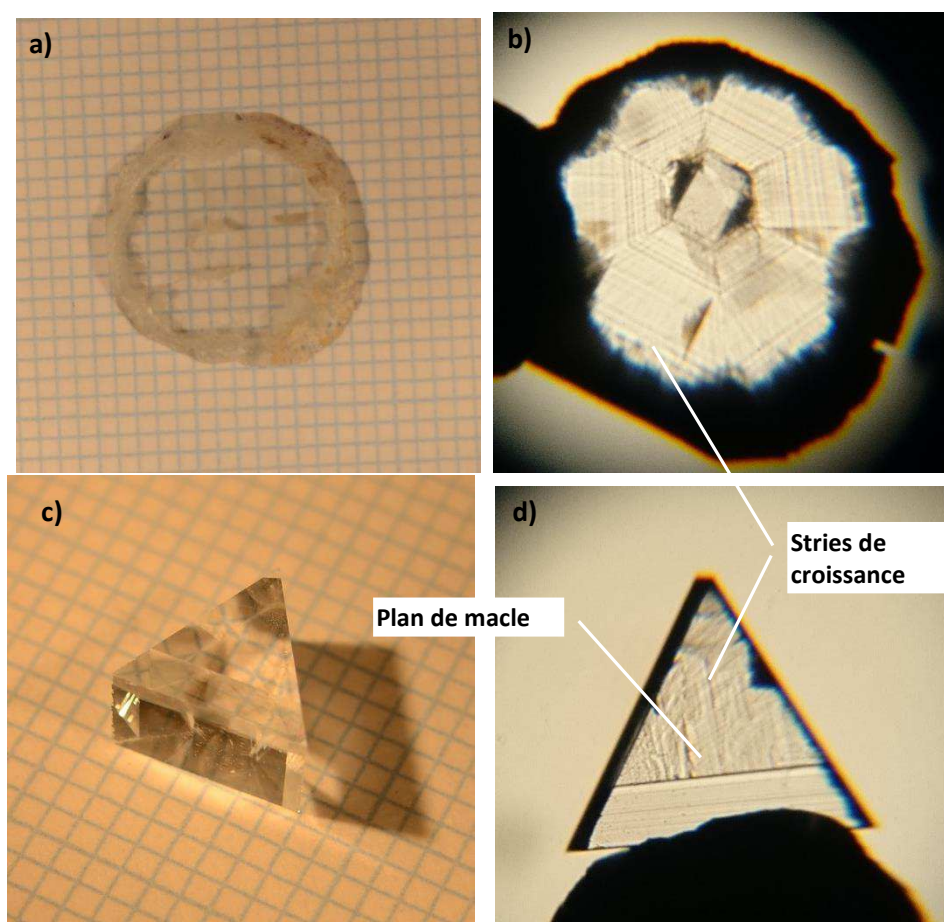


Figure 66 Photos et ombroscopies de monocristaux de YAB (a) et (b) orienté selon la direction Z, (c) et (d) prisme

III.5.2.3 Observations au microscope optique

Des deux mêmes échantillons de YAB que précédemment ont été observés à l'aide d'un microscope optique (Keyence VHX-5000) sous lumière polarisée. Cela permet de confirmer les observations ombroskopiques qui soulignaient la présence de nombreuses stries de croissance (lignes rouges Figure 67c) sur le même échantillon d'étude. Ces stries résultent de la croissance du cristal, elles sont probablement les vestiges des faces hexagonales $[(1\bar{2}0), (2\bar{1}0), (110), (\bar{1}20), (\bar{2}10)]$,

$(\bar{1}\bar{1}0)$] et des faces rhomboédriques $[(1\bar{1}\bar{1}), (01\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1})]$ avec lesquelles elles sont parallèles (Figure 68). Ce qui expliquerait le croisement des lignes de stries. Par ailleurs, il faut souligner que les lignes de stries issues des faces rhomboédriques ne sont pas observables par ombroscopie car les images sont moins contrastées. D'autre part, des raies (lignes vertes) témoignant des traces des arêtes du cristal sont également visibles. Tous ces défauts contribuent à la diffusion du faisceau laser dans le cristal, ce qui diminuerait l'efficacité de conversion de fréquence laser de l'échantillon.

Le microscope Keyence dispose d'un logiciel permettant de reconstituer en 3 dimensions les inclusions dans l'échantillon. Ainsi au centre du cristal, nous constatons que des inclusions au centre du cristal se distribuent dans un plan incliné de 24° par rapport à la surface de la plaque (Figure 67d et Figure 67e). L'origine de ce plan d'inclusion reste à éclaircir.

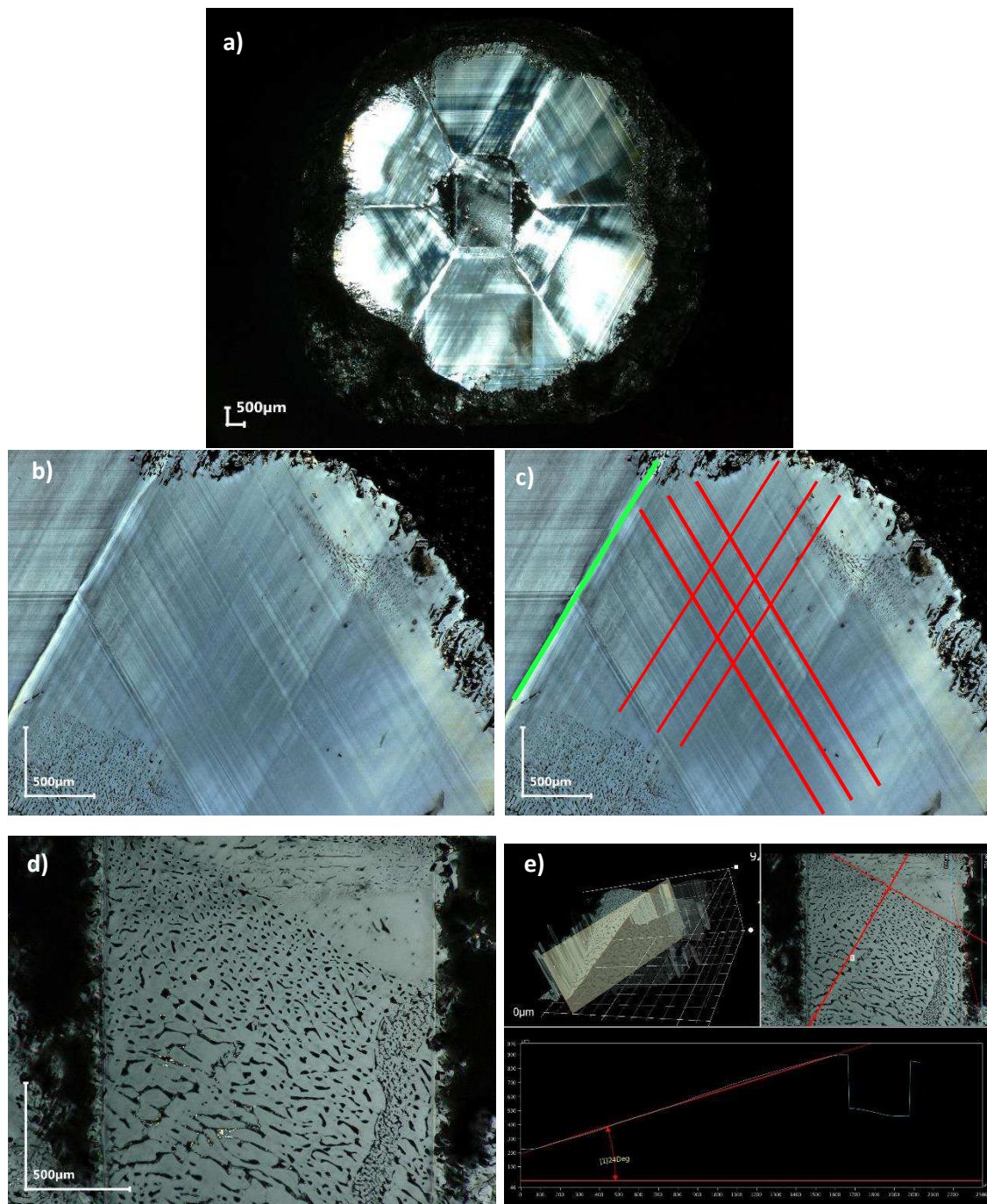


Figure 67: Observation au microscope optique sous lumière polarisée d'une tranche de monocristal de YAB (14Z2YAB2-1)

orienté selon la direction Z

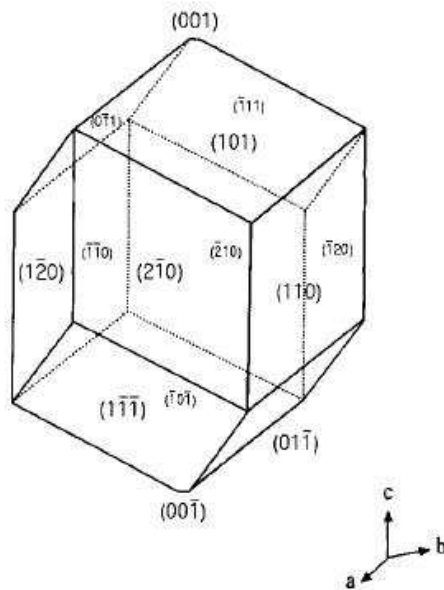


Figure 68: Schéma des faces naturelles du cristal de YAB

Quant au prisme, abordé précédemment, l'observation au microscope sous lumière polarisée confirme l'existence de deux zones distinctes dans le cristal ayant des polarisations croisées qui confirme la présence d'un plan de macle macroscopique (Figure 69a et Figure 69b). Le microscope optique permet une observation plus en détails de stries et de la zone perturbée. On peut également distinguer des inclusions au sommet du prisme (Figure 69a).

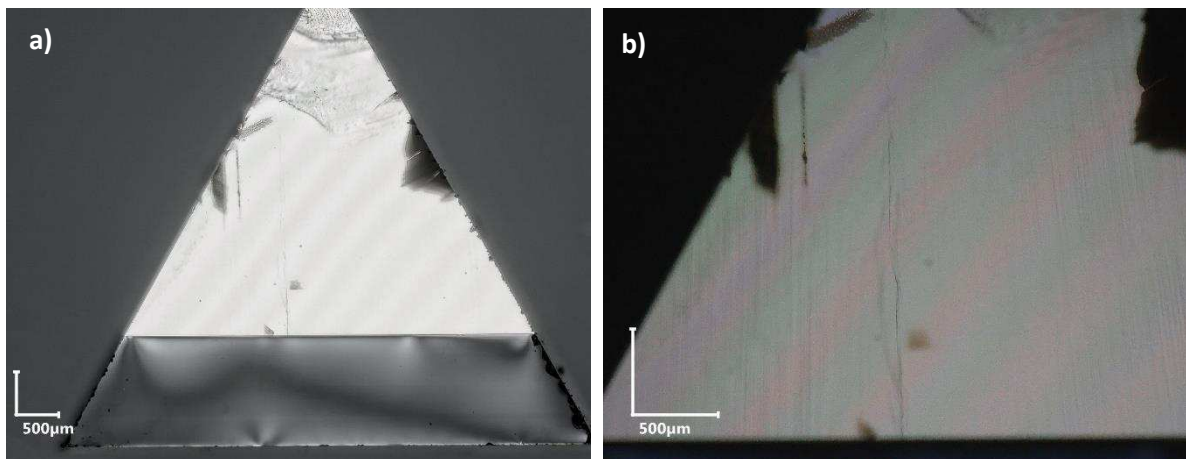


Figure 69: Observation au microscope optique sous lumière polarisée d'un prisme de monocristal de YAB

En parallèle, nous avons observé différentes régions du cristal **16Z2YAB13** élaboré avec la composition **0,85YAB+1,2LaB₃O₆+0,8LiF**. Au niveau de la tête et du pied (Figure 70a et Figure 70b), les deux échantillons sont très perturbés par des stries de croissances, la présence d'une grande ligne de fracture et un peu d'inclusions au niveau de la tête. Quant au cœur du cristal, nous y avons taillé une

plaque orientée en condition d'accord de phase de type I pour la GSH (532 nm \rightarrow 266 nm). Les stries de croissance sont nettement moins prononcées mais elles restent visibles. Cette observation est également reproductible sur d'autres cristaux tels que le **15Z3YAB12** élaboré dans le bain de composition **1YAB+1,2LaB3O6+0,8LiF** (Figure 71). Malgré une amélioration très importante de la qualité cristalline par rapport aux cristaux obtenus dans une précédente thèse par S. Ila, nous devons continuer nos efforts afin d'éliminer complètement ces défauts.

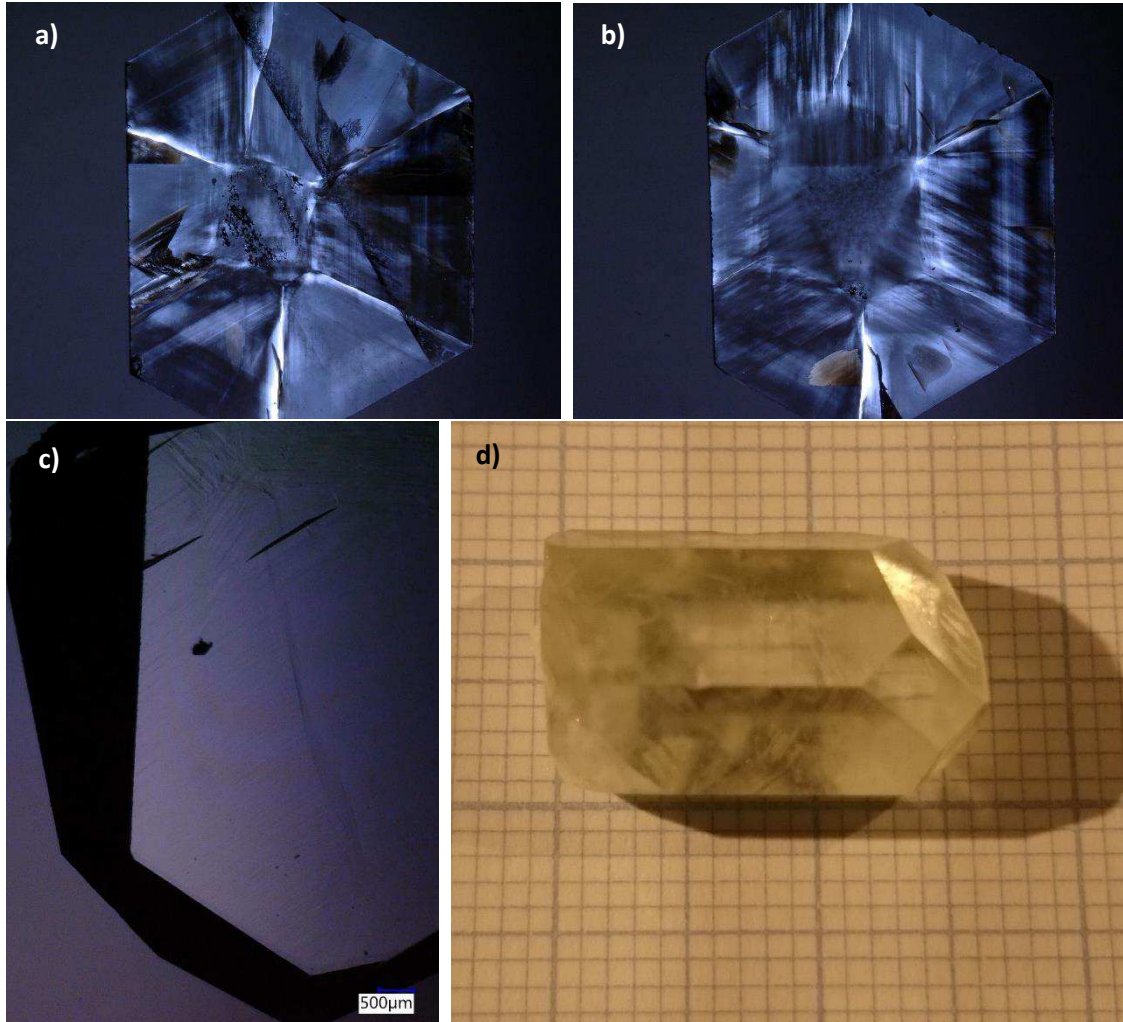


Figure 70: Observation au microscope optique sous lumière polarisée de monocristaux de YAB (16Z2YAB13) dans différentes régions : a) tête et b) pied du cristal orientés selon la direction Z, c) plaque taillée en condition d'accord de phase de type I pour la GSH (532 nm \rightarrow 266 nm), d) photo du cristal entier.

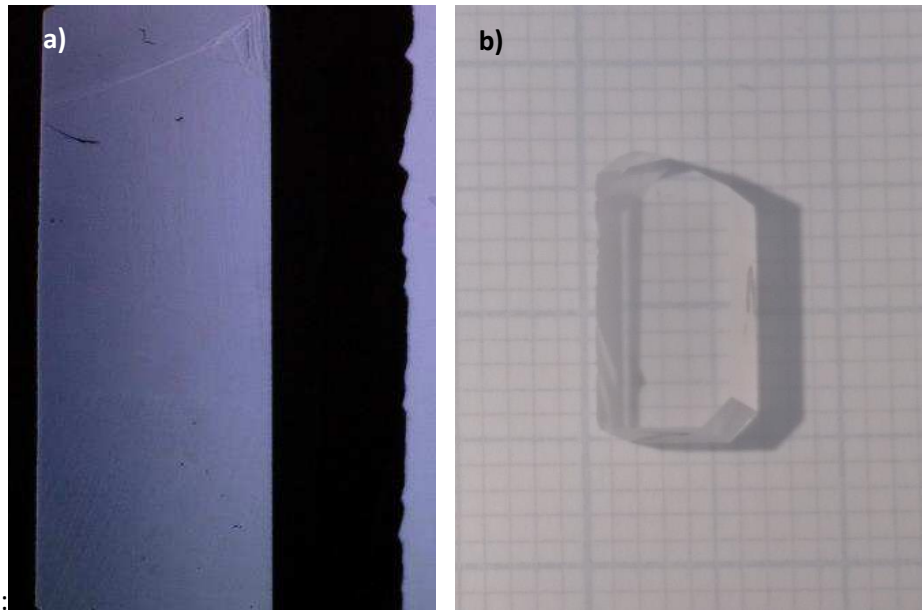


Figure 71: (a) Observation au microscope optique sous lumière polarisée et (b) photo de monocristal de YAB (15Z3YAB12-3) orienté en condition d'accord de phase de type I pour la GSH (532nm→266nm)

III.6 Génération du quatrième harmonique à 266 nm

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux expériences de génération de quatrième harmonique à $\lambda=266$ nm des monocristaux de YAB. Elles ont été réalisées à Chimie ParisTech à l'aide d'un microlaser YAG :Nd³⁺/YAG :Cr⁴⁺ développé par l'*Institute for Molecular Science* (Japon). Nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques du faisceau laser incident à 532nm puis nous aborderons les résultats de GSH (532 nm \rightarrow 266 nm) sur deux monocristaux de YAB (SIYAB10-3 et 15Z3YAB12-3) élaborés au laboratoire. Ils seront ensuite comparés à ceux obtenus avec un cristal de BBO commercial, qui est actuellement le matériau de référence pour la conversion de fréquence laser dans le domaine UV.

III.6.1 Caractéristiques des faisceaux laser 1064 nm et 532 nm

Le faisceau infrarouge à $\lambda=1064$ nm est généré par un microlaser YAG :Nd³⁺/YAG :Cr³⁺ passivement déclenché (100 Hz) et pompé par diode (Figure 72). L'énergie maximale en sortie est de $E = 2,2$ mJ par impulsion, pour une durée de $\tau = 500$ ps. En considérant que le profil temporel du faisceau laser est parfaitement gaussien, sa puissance se calcule selon la formule : $P = 0,94 \frac{E}{\tau}$, soit 4,1 MW.

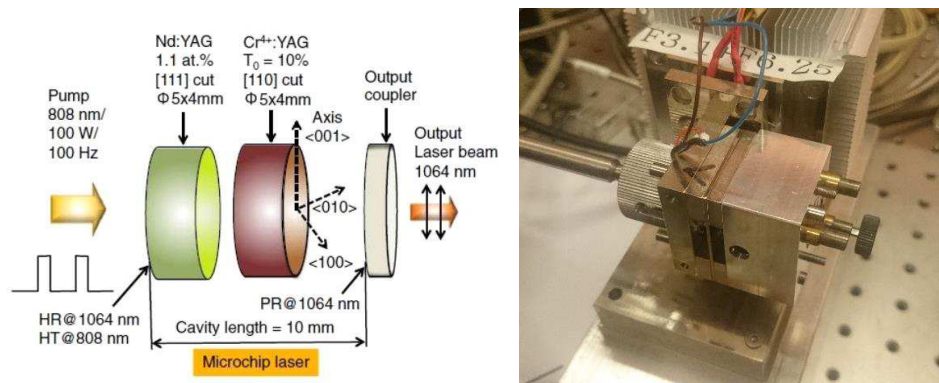


Figure 72: Schéma (gauche) et photo (droite) du microlaser YAG :Nd³⁺/YAG :Cr³⁺

Montage expérimental :

La puissance et la polarisation du faisceau infrarouge sont modulées à l'aide de deux lames demi-onde et d'un beam-splitter (Figure 73). Il est ensuite focalisé sur un monocristal de LBO en utilisant deux lentilles L1 (175 mm) et L2 (150 mm). Le diaphragme sert à améliorer le profil gaussien du faisceau (filtre spatial). Le monocristal de LBO (de dimension 10x10x10 mm³) sert à générer un faisceau vert à $\lambda = 532$ nm par doublage de fréquence, il est traité antireflet et taillé en accord de phase de type I pour la GSH de 1064 nm à 532 nm ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 11,4^\circ$). Le choix de LBO pour la GSH est motivé par sa très grande qualité cristalline et un bon coefficient non linéaire effectif $d_{\text{eff}}=0,83$ pm/V. Les faisceaux infrarouge et vert générés sont ensuite séparés par deux miroirs dichroïques (1064 nm/532 nm) M1 et M2 qui transmettent l'infrarouge et réfléchissent le vert. La puissance et la polarisation du faisceau vert à $\lambda = 532$ nm sont à leurs tours modulées par deux lames demi-ondes et un beam splitter,

puis focalisé à l'aide de la lentille L3 (200 mm) sur un cristal de YAB non traité anti-reflet et taillé en accord de phase pour la GSH de type I. Le faisceau UV généré à $\lambda=266\text{nm}$ est isolé grâce à deux miroirs dichroïques (532 nm/266 nm) M3 et M4 puis renvoyé vers la photodiode pour mesurer son énergie.

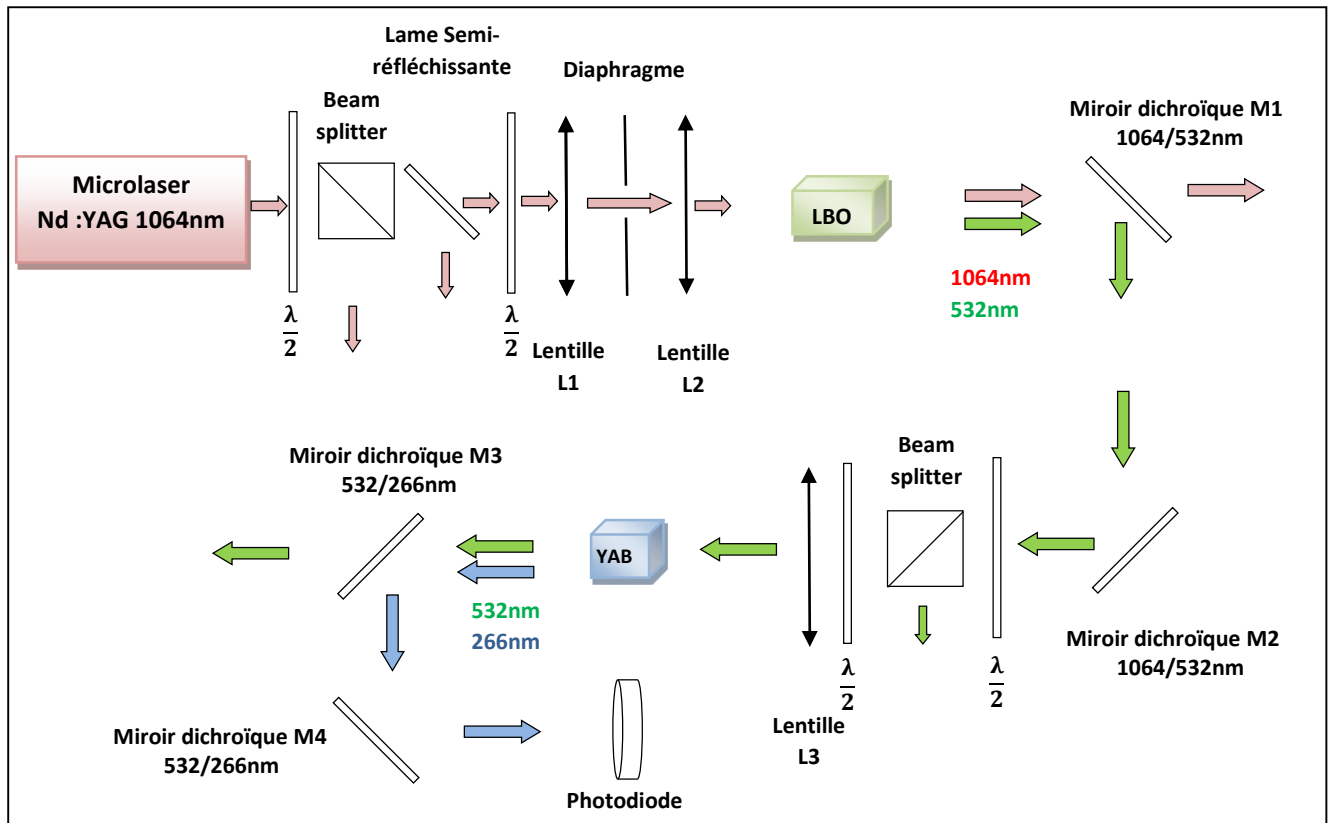


Figure 73: Schéma du montage de génération de 4^{ème} harmonique

Courbe d'étalonnage :

La lame semi-réfléchissante juste après le premier « beam splitter » sert à prélever une partie du faisceau infrarouge pour établir une courbe de calibration du faisceau avant son entrée dans le cristal de LBO :

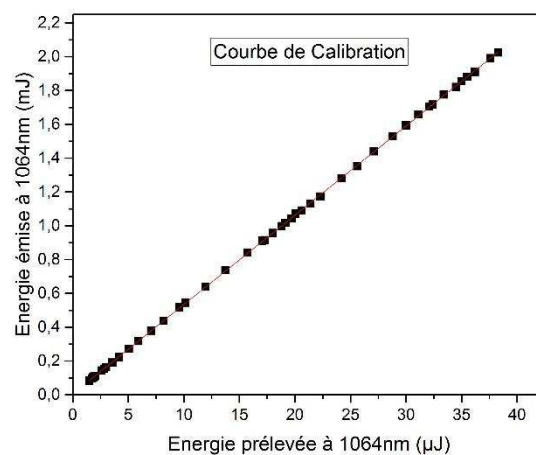


Figure 74: Courbe de calibration du faisceau infrarouge à 1064 nm

Waist et M^2 :

La largeur d'un faisceau laser gaussien selon la direction de propagation z est donné par l'expression :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{(z - z_0)}{Z_R} \right)^2}$$

Où :

- w_0 , appelé waist, est le rayon minimal (au sens géométrique) du faisceau laser (Figure 75)
- $M^2 \geq 1$ désigne la qualité du faisceau, pour un faisceau parfaitement gaussien $M^2 = 1$. Dans la réalité, on cherchera à obtenir un M^2 le plus proche possible de 1.
- Z_R est appelée longueur de Rayleigh, c'est la distance par rapport à la position du waist w_0 où le rayon du faisceau augment d'un facteur $\sqrt{2}$ (Figure 75). On peut définir également le paramètre confocal : $b = 2Z_R$ qui est la distance sur laquelle le front d'onde est considéré comme quasiment plan.

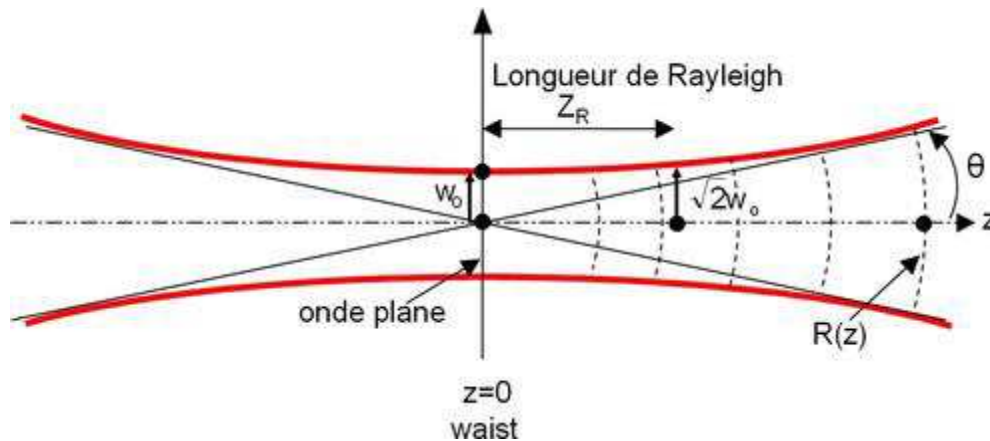


Figure 75: Profil d'un faisceau laser gaussien avec $z_0=0$

La qualité M^2 du faisceau infrarouge ainsi que son waist w_0 ont été mesurés à l'aide de la méthode « knife-edge » [68] selon les directions horizontale M_x et verticale M_y . On obtient en moyenne $M^2 = 1,65$, ce qui est un faisceau d'assez bonne qualité. Son waist vaut $w = 204,4 \mu\text{m}$, valeur moyenne (Figure 76).

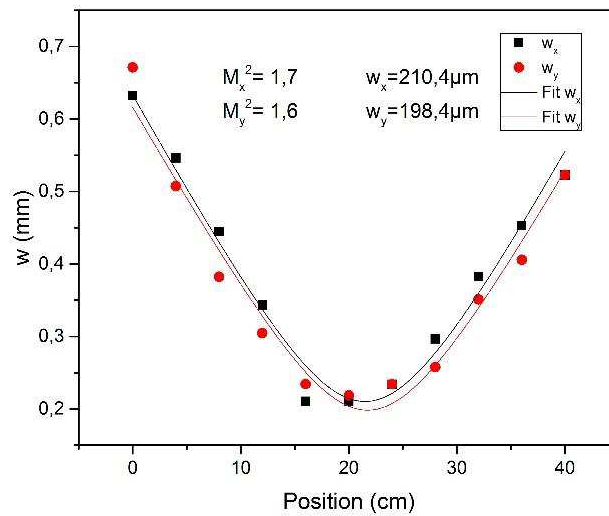


Figure 76: Mesure de la qualité de faisceau M2 à 1064 nm selon deux directions transverses x et y

La puissance du faisceau infrarouge est contrôlée en ajustant la position de la première lame demi-onde $\frac{\lambda}{2}$. L'efficacité de conversion du cristal de LBO pour la génération de second harmonique est donnée en Figure 77. Pour une énergie incidente de 2,12 mJ, l'énergie du faisceau généré à $\lambda = 532 \text{ nm}$ vaut 1,48 mJ, soit un rendement de 69,6%.

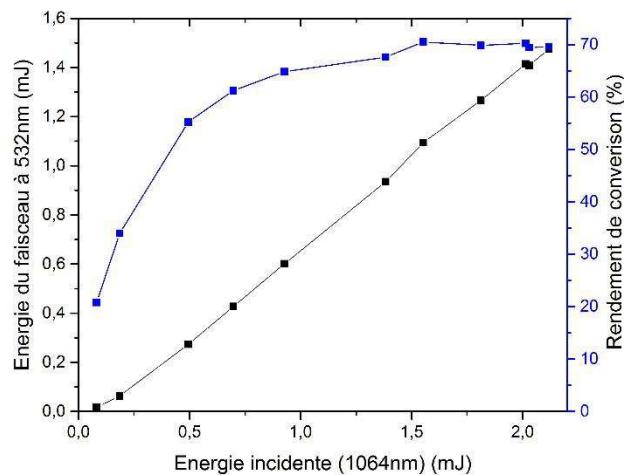


Figure 77: Rendement de conversion d'un monocristal de LBO taillé en condition d'accord de phase de type I pour le GSH de 1064 nm → 532 nm

De la même manière, la qualité du faisceau vert M^2 et son waist w_0 ont été mesurés avec la méthode « knife-edge » : $M^2 = 1,9$ et $w_0 = 155,8 \mu\text{m}$ (Figure 78). Cependant, il y a un décalage non négligeable entre les waists et la qualité de faisceau M^2 dans les directions horizontale et verticale.

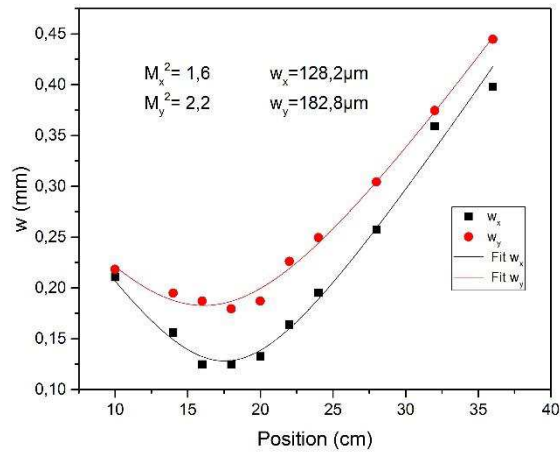


Figure 78: Mesure de la qualité de faisceau M2 à 532 nm selon deux directions transverses x et y

Les caractéristiques du faisceau vert à 532 nm sont résumées dans la tableau ci-dessous :

Waist w_0 (μm)	M^2	Longueur de Rayleigh Z_R (cm)	Paramètre confocal b (cm)
155,8	1,9	3,97	7,94

Tableau 12: Caractéristique du faisceau vert à $\lambda = 532$ nm

III.6.2 Rendement de conversion

Plusieurs échantillons de YAB ont été élaborés durant la thèse et le meilleur cristal a été sélectionné pour effectuer des tests de conversion de fréquence pour le quatrième harmonique : l'échantillon de YAB (**15Z3YAB12-3**) issu du cristal **15Z3YAB12** est taillé (par la société Cristal Laser) en accord de phase pour la GSH de type I de 532nm à 266 nm (plan ZX, $\theta = 66,2^\circ$, $\varphi = 0^\circ$). Le cristal a une épaisseur de 2,8mm et il n'est pas traité antireflet. Il a été élaboré en flux $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$. Sa transmittance à 532nm et 266nm est respectivement de 86% et 43% (Figure 79).

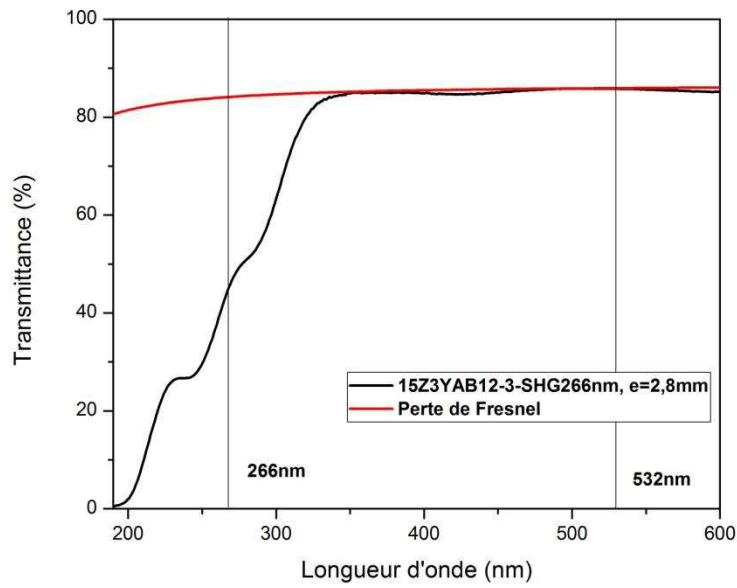


Figure 79: Spectre de transmittance du cristal de YAB (15Z3YAB12-3), taillé en condition accord phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 66,2^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) pour la GSH (532nm \rightarrow 266nm)

Le cristal et son orientation sont donnés par la Figure 80:

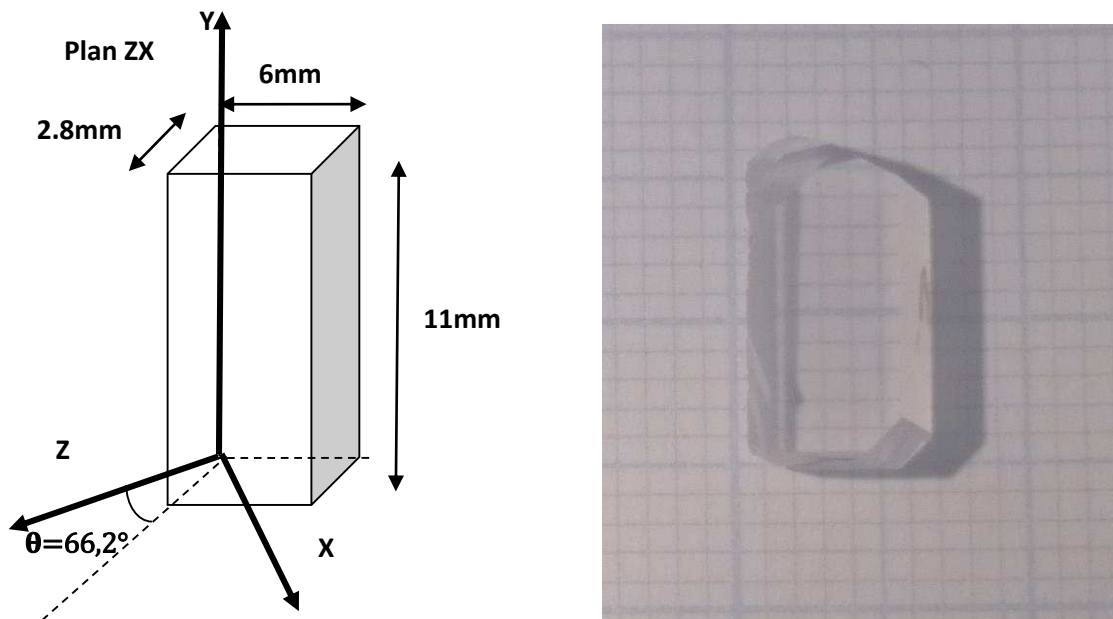


Figure 80: Photo de la lame du cristal de YAB (15Z3YAB12-3) taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 66,2^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) pour la GSH (532 nm \rightarrow 266 nm)

Le coefficient non linéaire effectif d_{eff} pour une symétrie ponctuelle 32 et un accord de phase de type I s'obtient grâce à la relation :

$$d_{eff} = d_{11} \cos\theta \cos 3\varphi$$

On obtient $d_{\text{eff}} = 0,63 \text{ pm/V}$ en prenant $d_{11} = 1,62 \text{ pm/V}$ [69] Le walk-off ρ est quant à lui égal à 33 mrad [70]. Ainsi la connaissance de ρ et w_0 nous permet de calculer la longueur d'interaction L_I grâce à la relation :

$$L_I = \frac{w_0 \sqrt{\pi}}{\rho}$$

L_I est une indication de la longueur maximale où le cristal ne va pas être sensible au walk-off et donc où la conversion va être efficace. L_I vaut ici $8,4 \text{ mm}$, ce qui est supérieure à l'épaisseur de notre cristal qui est de $2,8 \text{ mm}$. Nous n'avons pas taillé de cristaux plus épais pour éviter que sa transmittance à 266 nm soit trop faible.

Les propriétés de notre cristal sont résumées dans le tableau suivant :

Angle d'accord de phase (°)	d_{eff} (pm/V)	Tolérance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	ρ (mrad)	Longueur du cristal (mm)	Coefficient d'absorption α (cm ⁻¹) à 266nm	L_I (mm)
66,2	0,63	0,41	33	2,8	1,0	8,4

Tableau 13: Propriétés du cristal de YAB étudié (15Z3YAB12-3)

Le rendement de conversion n'est pas uniforme dans tout le cristal ; il existe de petites zones dans l'échantillon où le rendement peut doubler, voire tripler par rapport au reste du cristal. Cependant l'homogénéité est très supérieure à celle atteinte dans les travaux de S. Ilas [49]. L'orientation optimale de ces zones n'est pas exactement la même dans tout le cristal, ainsi il faut le réorienter légèrement pour chaque zone afin d'optimiser l'énergie du faisceau UV. De plus, de la diffusion, voire de la diffraction du faisceau vert à 532 nm et 266 nm est observé dans certaines zones de l'échantillon, celles-ci peuvent être causées par la présence de macles dans le cristal de YAB. Ce qui fait que la qualité du faisceau UV est assez variable d'une zone à l'autre (Figure 81) :

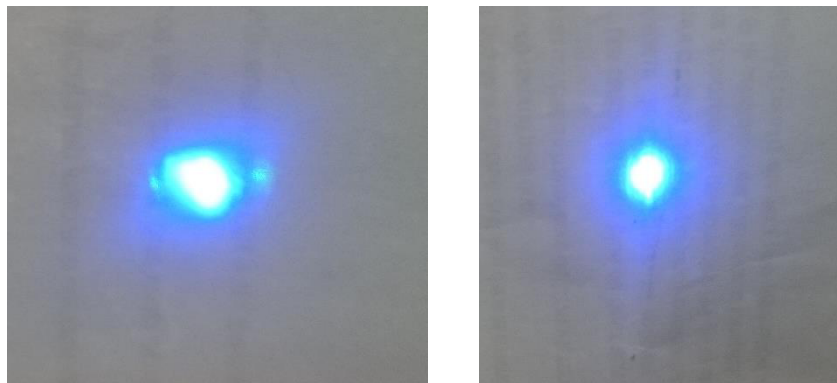


Figure 81: Photos de deux faisceaux UV à 266nm obtenu par GSH dans deux positions différentes du cristal.

Le rendement de conversion par GSH ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) ainsi que l'énergie générée à 266 nm en fonction de l'énergie incidente à 532 nm sont représentés par la Figure 82. En tenant compte des pertes par réflexion du cristal à 532 nm et 266 nm , une énergie de $163 \mu\text{J}$ à 266 nm est obtenue pour $1,11 \text{ mJ}$ à l'entrée, soit un rendement de conversion de $14,7\%$, qui sature dès $0,6 \text{ mJ}$ d'énergie incidente.

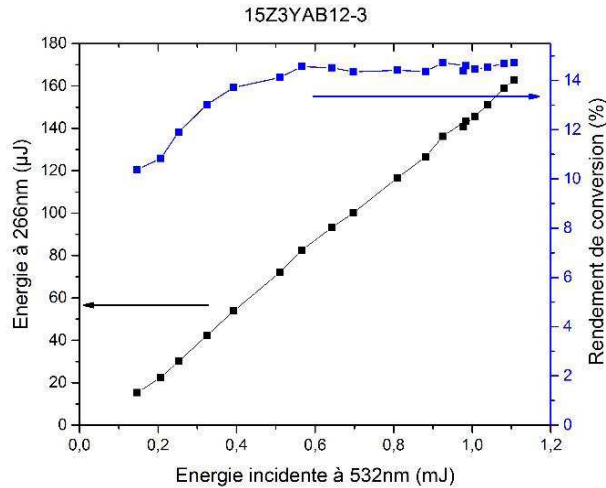


Figure 82: Rendement de conversion et énergie du faisceau UV à 266 nm obtenu par GSH (532 nm → 266 nm) sur un cristal de YAB (15Z3YAB12-3) de 2,8 mm d'épaisseur taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 66,2^\circ$; $\varphi = 0^\circ$)

Pour comparaison, nous avons effectué le même test sur un cristal de YAB (SIYAB10-3) de 2,94mm d'épaisseur élaboré par S. Ilas *et al* en flux 1YAB+1,6LaB₃O₆+0,4LiF. Le cristal est taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 67^\circ$; $\varphi = 0^\circ$). Le coefficient d'absorption du cristal à 266nm est de $\alpha = 2,7 \text{ cm}^{-1}$. Une énergie de 97μJ à 266 nm est obtenu pour 1,04 mJ de vert après correction des réflexions sur le cristal, soit un rendement de 9,2% (Figure 83). Les faibles performances de ce cristal par rapport à l'échantillon 15Z3YAB12-3 est dû en grande partie à son coefficient d'absorption plus élevé et une diffusion plus importante.

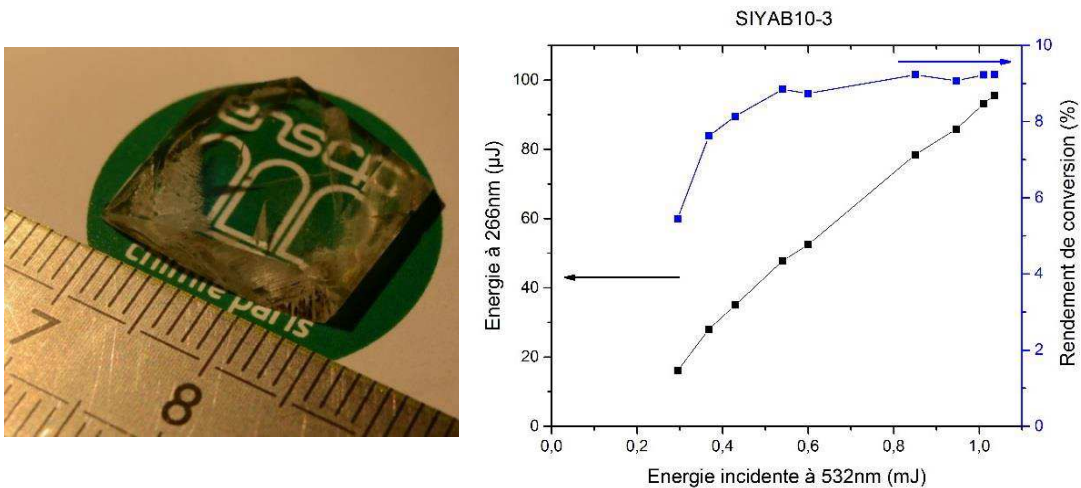


Figure 83: Photo du cristal de YAB (SIYAB10-3) et rendement de conversion et énergie du faisceau UV à 266nm obtenu par GSH (532nm → 266nm) sur un cristal de YAB (15Z3YAB12-3) de 2,94mm d'épaisseur taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 67^\circ$; $\varphi = 0^\circ$)

Par ailleurs, des tests de conversion de fréquence ont également été effectués en collaboration avec l'Institute for Molecular Science (Japon) par L. Zheng et T Taira [71] sur un monocrystal de YAB (14Z3YAB1-4) élaboré à Chimie ParisTech (cf section III .2.6.1). Le cristal est taillé en condition d'accord

de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 66,2^\circ$; $\varphi = 0^\circ$) et d'épaisseur 3,4mm. Le faisceau infrarouge est généré par un microlaser YAG :Nd³⁺/YAG :Cr⁴⁺ passivement déclenché (100Hz) et pompé par diode de puissance 400 W. La durée d'impulsion est de 78µs. Un cristal de LBO de dimension 10x10x10 mm³ et taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan XY ($\theta = 90^\circ$; $\varphi = 11,30^\circ$) est utilisé pour la GSH (1064 nm → 532 nm) d'un faisceau vert de pulsation 272ps et d'énergie maximale de 1,3mJ. La qualité du faisceau mesurée est de M²=1,7. Différentes focalisations du faisceau vert ont été étudiées :

	Lentille (mm)	Waist (µm)
Cas A	88,3	270
Cas B	125	350
Cas C	175	510

Tableau 14: Tableau des différentes conditions de focalisation du faisceau vert à $\lambda = 532$ nm

Le meilleur rendement de conversion est obtenu pour un waist de 350 µm avec une lentille de focal 125 mm (Cas B). Une énergie de 211 µJ à 266 nm est obtenue pour 1,3 mJ d'énergie incidente à 532 nm, soit un rendement de conversion de 16,2% (Figure 84)

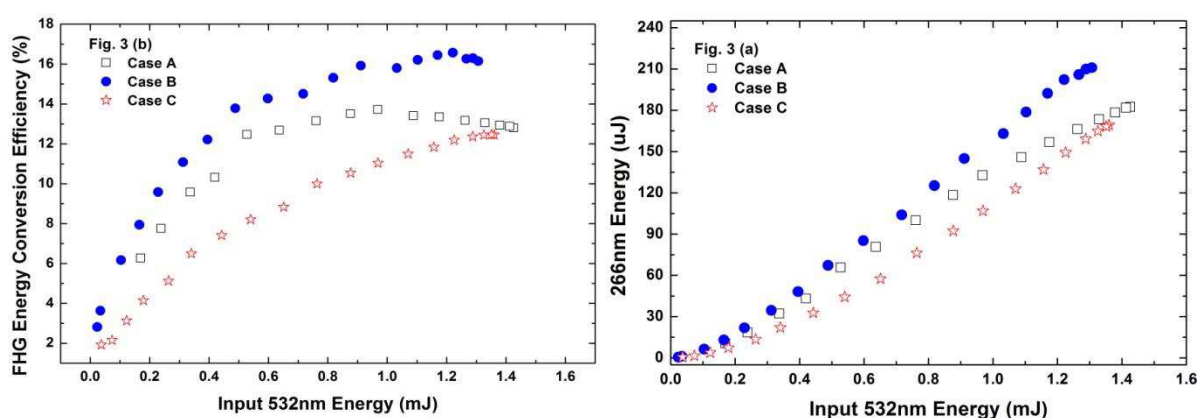


Figure 84: Rendement de conversion et énergie du faisceau UV à 266 nm obtenu par GSH (532 nm → 266 nm) sur un cristal de YAB (14Z3YAB1-4) de 3,4 mm d'épaisseur taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 66,2^\circ$; $\varphi = 0^\circ$)

Le BBO étant actuellement le cristal commercial de référence pour la GSH à 266 nm, nous avons donc décidé de réaliser des mesures de rendement de conversion sur notre microlaser pour le comparer aux performances du YAB. Pour cela, nous avons utilisé un cristal de BBO, non traité antireflet, de dimension 3x5x5 mm³ taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$; $\varphi = 90^\circ$). Le rendement de conversion par GSH (532 nm → 266 nm) ainsi que l'énergie générée à 266 nm est donnée en Figure 85.

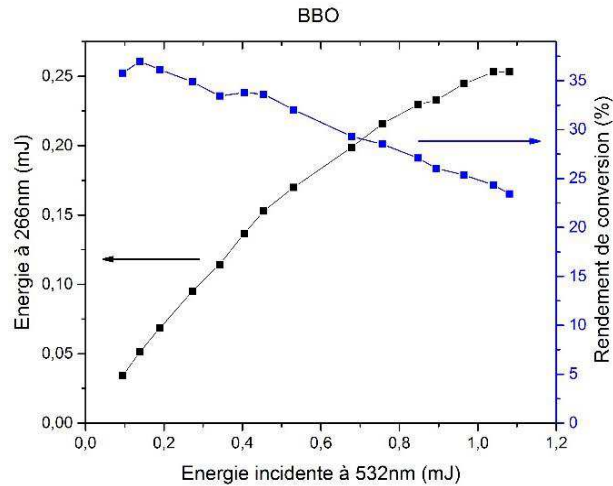


Figure 85: Rendement de conversion et énergie du faisceau UV à 266nm obtenu par GSH (532nm→266nm) sur un cristal de BBO commercial de 3,0mm d'épaisseur taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$; $\varphi = 0^\circ$)

Une énergie de 253 μJ à 266 nm et un rendement de conversion de 37,0% ont été obtenus au maximum. L'efficacité de conversion est environ deux fois plus élevée par rapport au cristal de YAB (15Z3YAB12-3) : ceci s'explique par une plus grande qualité cristalline du BBO et une valeur de coefficient non linéaire effectif plus élevée $d_{\text{eff}} = 1,75 \text{ pm/V}$. De plus l'absorption linéaire à 532 nm et à 266 nm du cristal sont très faibles, elles valent respectivement $0,08 \text{ cm}^{-1}$ et $0,28 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 86).

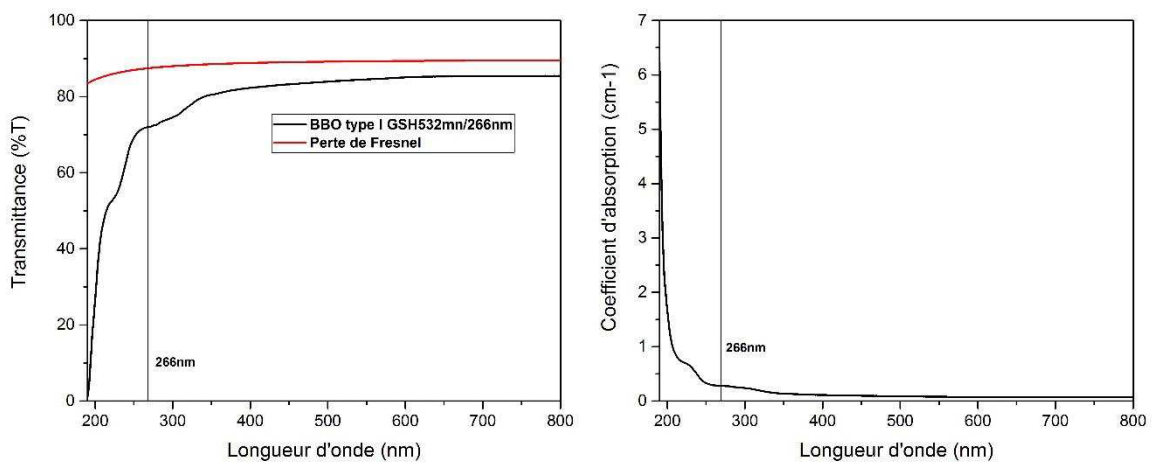


Figure 86: Courbes de transmittance et de coefficients d'absorption du monocristal de BBO taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$; $\varphi = 90^\circ$).

L'allure de la courbe de rendement de conversion est similaire à celle obtenue par S. Ilas *et al* et Bhandarie *et al*. [72] à l'Institut for Molecular Science (Japon) avec des échantillons de BBO de 6 mm et 5 mm d'épaisseur respectivement (Figure 87). Les microlasers utilisés sont du type YAG :Nd³⁺/YAG :Cr⁴⁺ passivement déclenchés, dont les caractéristiques sont résumés dans le Tableau 15 :

	Type de laser	Cadence (Hz)	Durée d'impulsion (ps)	Energie maximale à 532nm (mJ)
Chimie ParisTech	YAG :Nd ³⁺ /YAG :Cr ⁴	100	500	1,2
S. Ilas <i>et al</i>	YAG :Nd ³⁺ /YAG :Cr ⁴	100	580	0,9
Bhandari <i>et al</i>	YAG :Nd ³⁺ /YAG :Cr ⁴	100	365	3

Tableau 15: Caractéristiques des microlasers utilisés pour la GSH 532 nm → 266 nm

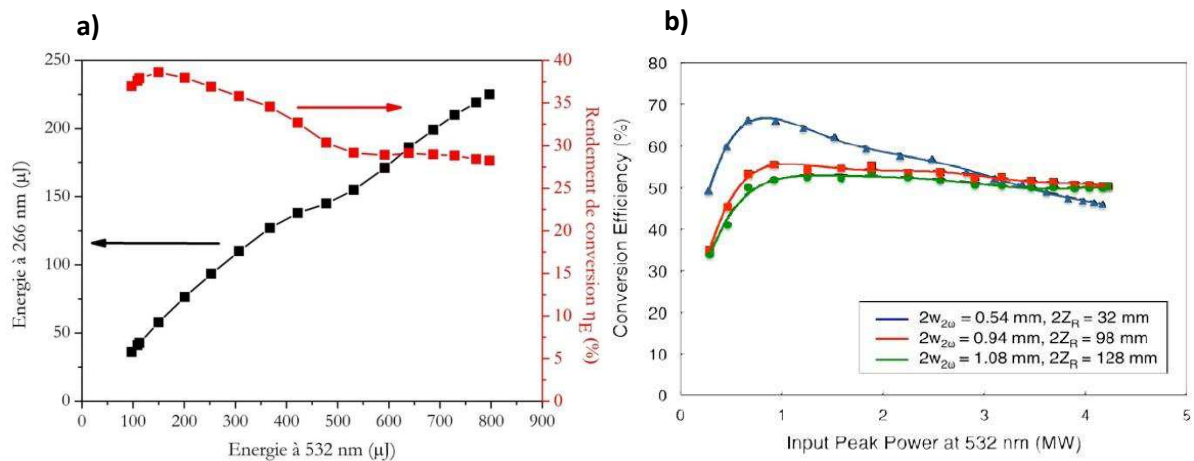


Figure 87: Rendement de conversion et énergie UV générés par GSH (532nm → 266nm) pour des cristaux de BBO taillé en condition d'accord de phase type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$, $\phi = 0^\circ$) réalisé par S. Ilas *et al.* [49] (a) et par Bhandari *et al* avec plusieurs conditions de focalisations [72] (b)

Dans les trois expériences, nous constatons une chute importante du rendement de conversion à forte énergie. Une grande partie de l'énergie impliquée dans le processus de conversion de fréquence est perdue, elle peut se calculer selon l'équation :

$$E_{PERTE} = E_{532}^0 - E_{532}^R - E_{266}$$

Où :

- E_{532}^0 est l'énergie incidente à 532 nm
- E_{532}^R est l'énergie résiduelle en sortie du cristal à 532 nm
- E_{266} est l'énergie en sortie cristal à 266 nm

La Figure 88 représente les pertes d'énergie mesurées à Chimie ParisTech sur le cristal de BBO de 3 mm d'épaisseur :

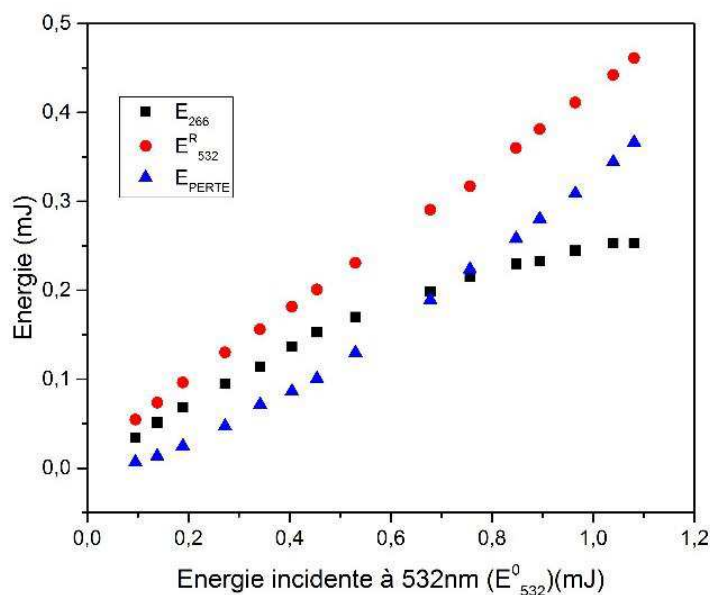


Figure 88 Energie à 266 nm (E_{266}), énergie résiduelle à 532 nm E_{532}^R et perte d'énergie (E_{PERTE}) en fonction de l'énergie incidente à 532nm (E_{532}^0) pour le cristal de BBO lors de la GSH (532 nm \rightarrow 266 nm)

Les pertes constatées (points bleus) peuvent avoir plusieurs origines :

- Pertes par diffusion
- Pertes par absorption linéaire à 266 nm
- Pertes par absorption linéaire à 532 nm
- Pertes par absorption non linéaire de type absorption à deux photons qui peuvent être de trois types : absorption de deux photons à 532 nm, absorption d'un photon à 266 nm et d'un photon à 532 nm ou absorption de deux photons à 266 nm.

S. Ilas *et al.* et Bhandari *et al.* démontrent que les pertes par diffusion et absorption linéaire à 532 nm et 266 nm sont négligeable du fait de la très bonne qualité optique des cristaux de BBO. Les pertes sont essentiellement dues aux absorptions à deux photons à 266 nm.

En conclusion, une énergie de 163 μ J à 266 nm, soit 14,7% de rendement de conversion, a été obtenue sur un monocristal de YAB de 2,8 mm d'épaisseur taillé en accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 66,2^\circ$; $\varphi = 0^\circ$) et élaboré en flux 1YAB+1,2LaB₃O₆+0,8LiF : malgré une transmission de 43% à 266 nm. Les mêmes expériences ont été effectuées sur un cristal de BBO commercial de dimension 3x5x5 mm³ pour comparaison. Le cristal est taillé en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$; $\varphi = 0^\circ$). Une énergie de 253 μ J à 266 nm, soit un rendement de 37,0%, est obtenue. Les meilleures performances de BBO sont en partie dues à une plus grande transparence à 266 nm, une meilleure qualité cristalline et un meilleur coefficient non linéaire effectif.

Conclusion :

Nous avons étudié, dans ce chapitre, la croissance de monocristaux de YAB en flux LaB_3O_6 par la méthode TSSG. La composition $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,6\text{KF}$ (%mol) permet la croissance de YAB mais le cristal obtenu est très fracturé et contient beaucoup d'inclusions. En raison d'une importante évaporation du bain de croissance, le fluorure de lithium est additionné dans la composition. Ainsi les compositions $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$ et $1\text{YAB}+1,4\text{LaB}_3\text{O}_6+0,3\text{LiF}+0,3\text{KF}$ ont permis d'obtenir des cristaux de qualité relativement bonne ayant peu de fractures et d'inclusions. La composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,2\text{LiF}+0,2\text{KF}$ est sélectionnée pour élaborer un monocristal dans un creuset de grandes dimensions ($\phi = 80$ cm contre $\phi = 50$ cm auparavant) mais le changement d'échelle entraîne des problèmes de reproductibilité de la croissance et d'homogénéisation du bain. Par conséquent les cristaux obtenus contiennent beaucoup d'inclusions. Nous nous sommes ensuite orientés vers l'étude du flux $\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{LiF}$. Les compositions $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ et $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ ont permis d'obtenir des monocristaux de YAB ayant très peu d'inclusions et de fractures et correspondant aux meilleurs cristaux synthétisés à ce jour au laboratoire. Cependant des optimisations du flux doivent encore être menées afin de limiter les cristallisations spontanées du YAB sur les parois du creuset. Le flux « YB_3O_6 » est étudié dans l'optique de limiter la substitution d'yttrium par le lanthane dans les cristaux, la composition sélectionnée : $1\text{YAB}+(2-x)\text{LaB}_3\text{O}_6+x(3/2\text{B}_2\text{O}_3+1/2\text{Y}_2\text{O}_3)$ ne permet malheureusement pas d'obtenir un cristal de bonne qualité.

Le spectre de transmittance du YAB met en évidence la présence de deux bandes d'absorption large autour de 245 nm et 285 nm qui limitent l'utilisation du matériau pour la génération de la quatrième harmonique à 266nm. Ceci est dû à une pollution du cristal par du fer, confirmé par des analyses LIBS. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons décidé de purifier l'alumine utilisée par un traitement carbothermique. L'analyse RPE montre que le protocole opératoire mise en place est efficace pour éliminer le fer sur des petites quantités mais le cristal de saphir élaboré par la méthode Czochralski ne montre pas d'amélioration significative. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à un traitement au préalable de la charge de croissance en creuset graphite, puis à l'élaboration de monocristaux de YAB en creuset platine. Les échantillons issus de cristallisations spontanées par refroidissement lent sont plus transparents dans l'UV que ceux non traités. Cependant nous n'avons pas pu reproduire cette observation à plus grande échelle sur un cristal élaboré par la méthode TSSG. L'utilisation du flux LaB_3O_6 implique une substitution des atomes d'yttrium par du lanthane dans les cristaux de YAB. Nous avons montré que les paramètres de maille, des cristaux élaborés, qui suivent une loi linéaire de type Vegard dépendent de la proportion de LaB_3O_6 dans le bain de croissance. Concernant les défauts structuraux, les observations au microscope optique et par ombroscopie montrent que la tête et le pied des cristaux contiennent de nombreux défauts tels que des fractures, des plans de clivage, des stries de croissance et des inclusions. Cependant, ces défauts sont beaucoup plus limités dans le corps du cristal.

Le YAB possède un accord de phase pour la GSH de 532 nm à 266 nm en type I dans le plan ZX. Avec un échantillon de 2,8 mm d'épaisseur ($\theta = 66,2^\circ$; $\phi = 0$), nous sommes parvenus à générer une énergie de 163 μJ à 266 nm, soit un rendement de conversion de 14,7%, malgré une importante absorption du faisceau laser à 266 nm. Les mêmes expériences ont été effectuées sur un cristal de BBO commercial de dimension $3\times 5\times 5$ mm³ orienté en condition d'accord de phase de type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$; $\phi = 0^\circ$). Une énergie de 253 μJ à 266 nm est obtenue, soit un rendement de conversion de 37%. Les meilleures performances de BBO sont en partie dues à une plus grande qualité cristalline et un meilleur coefficient non linéaire effectif.

Bibliographie :

- [1] J. Liebertz and S. Stähr, "Zur tieftemperaturphase von BaB₂O₄", *Z. Krist.*, **165**, p. 91, 1983.
- [2] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, "A New ultra-violet SHG crystal β -BaB₂O₄", *Sci. Sin.*, **18**, p. 235, 1985.
- [3] K.H. Hubner, "Über die Borate 2BaO.5B₂O₃, 2BaO.B₂O₃ und 4BaB₂O₃", *Neues Jahrb. Mineralog Mh.*, **111**, pp. 335-343, 1969.
- [4] L. Cheng, W. Bosenberg and C. Tang, "Growth and characterization of low temperature phase barium metaborate crystals", *J. Cryst. Growth*, **89**, pp. 553-559, 1988.
- [5] Y.S. Oseledchik, V. V. Osadchuk, A. L. Prosvirnin *et al*, "Growth of high-quality barium metaborate crystals from Na₂O-NaF solution" *J. Cryst. Growth*, **131**, pp. 199-203, 1993.
- [6] K. Ltoh, F. Marumo and Y. Kuwano, " β -barium borate single crystal growth by a direct Czochralski method", *J. Cryst. Growth*, **106**, pp. 728-731, 1990.
- [7] C. Chen, B. C. Wu, A. D. Jiang, and G. You, "A New ultra-violet SHG crystal beta-BaB₂O₄", *Sci. Sin*, **18**, p. 235, 1985.
- [8] D. Perlov, S. Livneh, P. Czechowicz, A. Goldgirsh, and D. Loiacono, "Progress in growth of large β -BaB₂O₄ single crystals", *Cryst. Res. Technol.*, **46** (7), pp. 651-654, 2011.
- [9] R. Bhandari and T. Taira, "Palm-top size megawatt peak power ultraviolet microlaser," *Opt. Eng.*, **52** (7), pp. 076102_1-076102_6, Jul. 2013.
- [10] Q. Liu, X. Yan, X. Fu, M. Gong and D. Wang, "High power all-solid-state fourth harmonic generation of 266nm at the pulse repetition rate of 100 kHz", *Laser Phys. Lett.* **6** (3), pp. 203-206, 2009.
- [11] R. Bhandari and T. Taira, "Palm-top size megawatt peak power ultraviolet microlaser," *Opt. Eng.*, **52** (7), pp. 076102_1-076102_6, Jul. 2013.
- [12] L. R. Batsanova, V. A. Egorov, and A. V. Nikolaev, "Fluoroborate of beryllium", *Dokl. A. N. SSSR*, **178**, pp. 1317-1319, 1968.
- [13] C. Chen, Y. Wang, Y. Xia, B. Wu, D. Tang, K. Wu, W. Zeng, and L. Yu, "New development of nonlinear optical crystal for the ultraviolet region with molecular engineering approach", *J. Appl. Phys.*, **77** (6), p. 2268, 1995.
- [14] Y. Xia, C. Chen, B. Wu, and D Tang, "New nonlinear optical crystals for UV and VUV harmonic generation", *Adv. Mater.* **7** (1), pp. 79-81, 1995.
- [15] X. Wang, X. Yan, S. Luo, and C. Chen, "Flux growth of large KBBF crystals by localized spontaneous nucleation," *J. Cryst. Growth*, **318**, pp. 610-612, 2011.
- [16] N. Ye, and D. Tang, "Hydrothermal growth of KBe₂BO₃F₂ crystals", *J. Cryst. Growth*, **293** (2), pp. 233-235, 2006.
- [17] C. Chen, G. Wang, X. Wang, and Z. Xu, "Deep-UV nonlinear optical crystal KBe₂BO₃F₂-discovery, growth, optical properties and applications", *Appl. Phys. B*, **97**, pp. 9-25, 2009.
- [18] C. Chen, "Recent advances in deep and vacuum-UV harmonic generation with KBBF crystal," *Opt. Mater. (Amst)*, **26**, pp. 425-429, 2004.
- [19] G. Wang, X. Wang, Y. Zhou, Y. Chen, C. Li, Y. Zhu, Z. Xu, and C. Chen, "12.95 mW sixth harmonic generation with KBe₂BO₃F₂ crystal," *Appl. Phys. B*, **91**, pp. 95-97, 2008.
- [20] Z. Wang, J. Zhang, F. Yang, X. Cheng, Y. Zhou, Y. Xu, Y. Bo, Q. Peng, D. Cui, Z. Xu, X. Wang, and C. Chen, "Stable operation of 4 mW nanoseconds radiation at 177,3 nm by Second Harmonic Generation in KBe₂BO₃F₂ crystals," *Opt. Express*, **17**(22), pp. 20021-20032, 2009
- [21] C. T. Chen, T. Kanai, X. Y. Wang, Y. Zhu, and S. Watanabe, "High-average-power light source below 200 nm from a KBe₂BO₃F₂ prism-coupled device.," *Opt. Lett.*, **33**(3), pp. 282-284, 2008.
- [22] G. Wang, C. Zhang, C. Chen, A. Yao, J. Zhang, Z. Xu, and J. Wang, "High-efficiency 266-nm output of a KBe₂BO₃F₂ crystal," *Appl. Opt.*, **42** (21), pp. 4331-4334, 2003.
- [23] C. T. Chen, T. Kanai, X. Y. Wang, Y. Zhu, and S. Watanabe, "High-average-power light source below 200 nm from a KBe₂BO₃F₂ prism-coupled device.," *Opt. Lett.*, **33** (3), pp. 282-284, 2008.

- [24] Z.-G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. K. Yap, Y. Kagebayashi, and T. Sasaki, "A new nonlinear optical crystal $K_2Al_2B_2O_7$," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **37**, pp. L1093-L1094, 1998.
- [25] N. Ye, Z. Weng, B. Wu, and C. Chen, "Two new nonlinear optical crystals $BaAl_2B_2O_7$ and $K_2Al_2B_2O_7$," *Electro-Optic Second Harmon. Gener. Mater. Devices Appl. II*, **3556**, pp. 21-23, 1998.
- [26] Z. S. Lin, L. F. Xu, L. Liu, J. Xu, M. H. Lee, Z. Fang, and C. Chen, "Eliminating ultraviolet optical absorption through Fe-impurity engineering: Ab initio study of the nonlinear optical crystal $K_2Al_2B_2O_7$," *Phys. Rev. B*, **82**, pp. 035124_1-035124_6, 2010.
- [27] C. Zhang, J. Wang, X. Hu, H. Jiang, Y. Liu, and C. Chen, "Growth of large $K_2Al_2B_2O_7$ crystals," *J. Cryst. Growth*, **235**, pp. 1-4, 2002.
- [28] C. Zhang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, J. Wei, Y. Liu, Y. Wu, and C. Chen, "Top-seeded growth of $K_2Al_2B_2O_7$," *J. Cryst. Growth*, **231**, pp. 439-441, 2001.
- [29] Z. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "Flux growth of the new nonlinear optical crystal: $K_2Al_2B_2O_7$," *J. Cryst. Growth*, **212**, pp. 368-371, 2000.
- [30] Y. Wang, L. Wang, X. Gao, G. Wang, R. K. Li, and C. Chen, "Growth, characterization and the fourth harmonic generation at 266nm of $K_2Al_2B_2O_7$ crystals without UV absorptions and Na impurity," *J. Cryst. Growth*, **348**, pp. 1-4, 2012.
- [31] L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z. G. Hu, R. K. Li, and C. Chen, "Impact of Fe^{3+} on UV absorption of $K_2Al_2B_2O_7$ crystals," *Solid State Sci.*, **11**, pp. 841-844, 2009.
- [32] C. Liu, L. Liu, X. Zhang, L. Wang, G. Wang, and C. Chen, "Crystal growth and optical properties of non-UV absorption $K_2Al_2B_2O_7$ crystals," *J. Cryst. Growth*, **318**, pp. 618-620, 2011.
- [33] N. Ye, W. Zeng, J. Jiang, B. Wu, C. Chen, B. Feng, and X. Zhang, "New nonlinear optical crystal $K_2Al_2B_2O_7$," *J. Opt. Soc. Am. B*, **17**(5), pp. 764-768, 2000.
- [34] C. Liu, L. Liu, X. Zhang, L. Wang, G. Wang, and C. Chen, "Crystal growth and optical properties of non-UV absorption $K_2Al_2B_2O_7$ crystals," *J. Cryst. Growth*, **318**, pp. 618-620, 2011.
- [35] Y. Wang, L. Wang, X. Gao, G. Wang, R. K. Li, and C. Chen, "Growth, characterization and the fourth harmonic generation at 266nm of $K_2Al_2B_2O_7$ crystals without UV absorptions and Na impurity," *J. Cryst. Growth*, **348**, pp. 1-4, 2012.
- [36] T. Sasaki, Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe, and S. Nakai, "Caesium lithium borate: a new nonlinear crystal," *Acta Crystallogr.*, **C51**, pp. 2222-2224, 1995.
- [37] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai, "New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate," *Appl. Phys. Lett.*, **67**, pp. 1818-1820, 1995.
- [38] G. Wang, A. Geng, Y. Bo, H. Li, Z. Sun, Y. Bi, D. Cui, Z. Xu, X. Yuan, X. Wang, G. Shen, and D. Shen, "28.4W 266nm ultraviolet-beam generation by fourth-harmonic generation of an all-solid-state laser," *Opt. Commun.* **259** (2), pp. 820-822, 2006.
- [39] A. A. Ballman, "A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite," *Am. Mineral.*, **47**, pp. 1380-1383, 1962.
- [40] N. I. Leonyuk and L. I. Leonyuk, "Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **31**, pp. 179-278, 1995.
- [41] G. Wang, H. G. Gallagher, T. P. J. Han, and B. Henderson, "Crystal growth and optical characterisation of Cr^{3+} -doped $YAl_3(BO_3)_4$," *J. Cryst. Growth*, **153**, pp. 169-174, 1995.
- [42] N. I. Leonyuk, E. V. Koporulina, V. V. Maltsev, J. Li, H. J. Zhang, J. X. Zhang, and J. Y. Wang, "Growth and characterization of $(Tm,Y)Al_3(BO_3)_4$ and $(Yb,Y)Al_3(BO_3)_4$ crystals," *J. Cryst. Growth*, **277**, pp. 252-257, 2005.
- [43] S. T. Jung, D. Y. Choi, J. K. Kang, and S. J. Chung, "Top-seeded growth of $Nd:YAl_3(BO_3)_4$ from high temperature solution," *J. Cryst. Growth*, **148**, pp. 207-210, 1995.
- [44] K. N. Boldyrev, M. N. Popova, M. Bettinelli, V. L. Temerov, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, and N. I. Leonyuk, "Quality of the rare earth aluminum borate crystals for laser applications, probed by high-resolution spectroscopy of the Yb^{3+} ion," *Opt. Mater. (Amst.)*, **34**, pp. 1885-1889, 2012.
- [45] D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, and V. Wesemann, " $YAl_3(BO_3)_4$: a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths," *Proc. Spie*, **6998**, pp. 699814_1-699814_12, 2008.

- [46] H. Liu, J. Li, S. H. Fang, J. Y. Wang, and N. Ye, "Growth of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals with tungstate based flux," *Mater. Res. Innov.*, **15** (2), pp. 102-106, 2011
- [47] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, and Z. Hu, " $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Crystal growth and characterization," *J. Cryst. Growth*, **312**, pp. 3029-3033, 2010.
- [48] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, and C. Chen, "Crystal growth and optical properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ for UV applications," *J. Cryst. Growth*, **341**, pp. 61-65, 2012.
- [49] S. Ilas, "Elaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet", Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2014.
- [50] D. Rytz, "Communication privée," 2013
- [51] D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, and V. Wesemann, " $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths," *Proc. Spie*, **6998**, pp. 699814_1-699814_12, 2008
- [52] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, and C. Chen, "Crystal growth and optical properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ for UV applications," *J. Cryst. Growth*, **341**, pp. 61-65, 2012
- [53] Q. Liu, X. Yan, M. Gong, H. Liu, G. Zhang, and N. Ye, "High-power 266 nm ultraviolet generation in yttrium aluminum borate," *Opt. Lett.*, **36** (14), pp. 2653-2655, 2011.
- [54] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, and Z. Hu, " $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Crystal growth and characterization," *J. Cryst. Growth*, **312**, pp. 3029-3033, 2010.
- [55] M. Iwai, Y. Mori, T. Sasaki, S. Nakai, N. Sarykura, Z. Liu, and Y. Segawa, "Growth and optical characterization of Cr^{3+} : YAB and Cr^{3+} : YGAB crystal for new tunable and self-frequency doubling laser", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, pp. 2338-2343, 1995.
- [56] C. Margheritis, G. Flor, and C. Sinistri, "Miscibility Gaps in Fused Salts. Note X. The Reciprocal Ternary System K, Li/Br, F", *Z. Naturforsch.* 34a, pp. 836-839, 1979.
- [57] E. M. Levin, "Liquid Immiscibility in Oxide Systems", in "Phase Diagrams 1970-1978 vol. 3", New York, Ed. By A. M. Alper. Academic Press, chap 5, pp. 143-236, 1970.
- [58] E. M. Levin and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", 1975 Supplement, Fig 4390, Am. Ceram. Soc., Columbus, 1975
- [59] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, C. Chen, "Crystal growth and optical properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ for UV applications", *J. Cryst. Growth*, **341** (1), pp. 61-65, 2012.
- [60] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, and Z. Hu, " $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Crystal growth and characterization," *J. Cryst. Growth*, **312**, pp. 3029-3033, 2010.
- [61] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, and C. Chen, "Crystal growth and optical properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ for UV applications," *J. Cryst. Growth*, **341**, pp. 61-65, 2012.
- [62] D. Rytz, "Communication privée," 2013
- [63] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester, West Sussex, U.K.: John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- [64] K. Itaka, T. Ogasawara, A. Boucetta, R. Benioub, M. Sumiya, T. Hashimoto, H. Koinuma, and Y. Furuya, "Direct carbothermic silica reduction from purified silica to solar-grade silicon", *J. Phys. Conf. Ser.*, **596**, 012015, 2015.
- [65] C. Yang, Y. Tian, T. Qu, B. Yang, B. Xu, Y. Dai, "Production of magnesium during carbothermal reduction of magnesium oxide by differential condensation of magnesium and alkali vapours", *J. Magnesium Alloys*, **1** (4), pp. 323-329, 2013.
- [66] Dulcina P. F. de Souza and Milton F. de Souza, "Alumina purification by carbothermal reduction", *J. Mater. Chem.* **6**, pp. 233-238, 1996.
- [67] G. Wang, H. G. Gallagher, T. P. Han, and B. Henderson, "Crystal growth and optical characterisation of Cr^{3+} -doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ", *J. Cryst. Growth*, **153**, pp. 169-174, 1995.
- [68] Y. Suzuki and A. Tachibana, "Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge" *Appl. Opt.*, **14** (12), pp. 2809-2810, 1975.
- [69] Z. Luo, J. Lin, A. Jiang, Y. Huang, and M. Qui, "Recent advances of nonlinear crystals for frequency conversion", *Proc. Spie*, **1104**, pp. 132-141, 1989.
- [70] D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, and V. Wesemann, " $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: a novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths", *Proc. Spie*, **6998**, pp.699814-1 – 699814-12, 2008.

- [71] L. Zheng, J. Ren, P. Loiseau, G. Aka, T. Taira, "> 1 MW peak power at 266nm in nonlinear YAl₃(BO₃)₄ (YAB) single crystal", CLEO: Science and Innovations, San Jose, California United States, 2015.
- [72] R. Bhandari and T. Taira, "Megawatt level UV output from [110] Cr⁴⁺: YAG passively Q-switched microchip laser", *Opt. Express*, **19 (23)**, pp. 22510-22514, Nov. 2011.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons poursuivi les études initiées par *K. Xu* et *S. Ilas* à l'Institut de Recherche de Chimie Paris en 2004 et 2010 sur l'étude de deux matériaux très intéressants pour la génération de troisième et quatrième harmonique de lasers solides proche infrarouge de type YAG :Nd³⁺: le fluoroborate de calcium Ca₅(BO₃)₃F (CBF) et l'aluminoborate d'yttrium YAl₃(BO₃)₄ (YAB).

Ca₅(BO₃)₃F

Le premier volet de ce manuscrit porte sur l'étude du fluoroborate de calcium pour la génération de troisième harmonique à 355nm. Le CBF cristallise dans le groupe d'espace Cm ; il possède une structure analogue à celle des oxoborates de calcium et de terre rare de type Ca₄TR(BO₃)₃O (TR=Y, La, Gd, Lu). C'est un composé à fusion non congruente dont l'élaboration monocristalline requiert l'utilisation d'un flux. Le fluorure de lithium (LiF) a été étudié par *K. Xu* en tant que flux : elle a montré que la composition 20CBF+80LiF (%mol) est optimale pour l'élaboration du CBF par la méthode Czochralski, malgré la présence de nombreuses fractures et inclusions dans les cristaux. Elle a également souligné que le CBF possède un angle d'accord de phase en type I et II pour la GTH et ses propriétés non linéaires sont comparables à celles de LiB₃O₆ (LBO). *S. Ilas* a poursuivi ces travaux et étudié les flux LiF-NaF, LiF-CaF₂ et CaF₂ afin de limiter les inclusions de LiF. Il a identifié la composition 35CBF + 65CaF₂ (%mol) comme prometteuse pour la croissance de CBF en four Czochralski, avec notamment une plus faible volatilité du flux. Il a par la suite effectué pour la première fois la génération de troisième harmonique à 343 nm d'un laser fibre YAG :Yb à partir d'un cristal de CBF orienté en accord de phase de type II dans les plans XY. Une puissance moyenne de 300mW a été obtenue, soit un rendement de conversion (1030 nm → 343 nm) de 1,5%. La faible puissance générée est en grande partie due à une longueur du cristal limitée (5 mm) et à une qualité cristalline qui est loin d'être optimale.

A la suite de ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la synthèse du CBF utilisé pour la croissance Czochralski. Pour cela, nous avons étudié les paramètres influençant sa réaction à l'état solide tels que le broyage des réactifs, l'excès de B₂O₃, l'atmosphère de frittage etc. Nous avons ensuite réalisé plusieurs croissances de CBF par la méthode Czochralski avec la composition 20CBF+80LiF (%mol) en utilisant différents gradients thermiques dans le four. Les cristaux élaborés sont fracturés et contiennent beaucoup d'inclusions : le meilleur cristal est obtenu avec un faible gradient thermique en isolant le montage avec un cône de ZrO₂ et de la laine d'alumine.

Les acceptances thermiques du CBF pour la génération de la seconde harmonique de 1064 nm vers 532 nm ont été mesurées et valent ΔT.L = 38,9 °C.cm pour le type I et ΔT.L = 40,3 °C.cm pour le type II. La génération de troisième harmonique à 355nm a été réalisée pour la première fois avec un cristal de CBF de dimension 3x3x5 mm³ taillé en accord de phase de type II. Bien que le cristal de CBF contienne beaucoup d'inclusions, une énergie de 131,4 μJ à 355 nm est obtenue, soit un rendement de conversion de 6,1%. Il est à mettre en parallèle aux 290 μJ obtenus avec un cristal de LBO trois fois plus long dans les mêmes conditions opératoires, soit un rendement de conversion de 13,8%. Ces résultats encourageants montrent que des améliorations de la qualité optique et de la taille des cristaux de CBF pourraient augmenter grandement les performances de conversion de fréquence des cristaux de CBF et concurrencer le matériau de référence LBO pour la GTH de laser YAG :Nd.

Pour la suite de l'étude, il serait intéressant d'envisager la croissance de CBF en four résistif : historiquement au laboratoire, nous avons privilégié la croissance de ce matériau par la méthode Czochralski car elle permet l'obtention de cristaux de taille centimétrique, bien que cette méthode soit plus adaptée pour l'élaboration d'un matériau à fusion congruente. Le four résistif est communément utilisé pour la croissance en flux : il faudrait pour cela adapter la composition du flux pour permettre le contrôle de la cristallisation du CBF. Par ailleurs, dans nos travaux, nous avons peu approfondi l'étude de la croissance de CBF en flux CaF_2 , il serait intéressant de continuer dans cette voie en effectuant des croissances avec différents gradients thermiques. Concernant les propriétés non linéaires du CBF, elles ne sont pas totalement connues. Un seul (d_{13}) des six coefficients non linéaires d_{ij} a été mesuré jusqu'à présente. La détermination de ces éléments de tenseur permettrait de connaître précisément les valeurs des coefficients non linéaires effectifs d_{eff} dans les différentes configurations possibles pour la GTH à 1064 nm.

En ce qui concerne la croissance de CBF substitué par du strontium, nous sommes parvenus à élaborer un monocristal de SCBF à partir de la composition $([\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}]_5(\text{BO}_3)_3\text{F})$ en flux LiF . Des efforts doivent être poursuivis pour améliorer la qualité cristalline en étudiant la croissance de SCBF en flux CaF_2 ou SrF_2 qui pourraient être moins volatils que le flux LiF . Enfin, un prisme pourrait être taillé dans le cristal de SCBF élaboré afin de déterminer ses indices optiques et en déduire ses angles d'accord de phase. Cela permettra de déterminer si un accord de phase non critique par ajustement de la composition est possible pour la GTH.

$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Dans le deuxième volet de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'étude du $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) comme matériau pour la génération de quatrième harmonique à 266 nm. Le YAB cristallise dans le groupe d'espace $R32$: c'est un composé de la famille des huntites, minéral de formule chimique $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$. Le YAB est un composé à fusion non congruente qui se décompose à partir de 1280 °C. Sa cristallogenèse se réalise par la méthode TSSG à l'aide d'un flux. Les principaux flux utilisés sont à base de molybdate de potassium ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) ou de composés du lithium et d'oxyde de bore ($\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ etc.). S. Ilas a entrepris l'étude du flux LaB_3O_6 et a montré que la composition $1\text{YAB}+2\text{LaB}_3\text{O}_6$ (%mol) permet la croissance du YAB, mais en raison de la forte viscosité du bain de croissance, les cristaux obtenus sont de très mauvaise qualité. L'ajout de LiF a permis d'améliorer la qualité des monocristaux de YAB grâce à la composition $1\text{YAB}+1,6\text{LaB}_3\text{O}_6+0,4\text{LiF}$ (%mol), mais ils sont toujours sujets à de nombreuses fractures et inclusions. D'autre part, les cristaux sont pollués par des ions Fe^{3+} qui possèdent deux larges bandes d'absorption dans le domaine UV. S. Ilas a également montré que les cristaux élaborés en flux LaB_3O_6 sont sujets à une substitution partielle de l'yttrium par du lanthane.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons poursuivi les travaux de S. Ilas en étudiant les flux $\text{LaB}_3\text{O}_6\text{-KF}$, $\text{LaB}_3\text{O}_6\text{-KF-LiF}$ et $\text{LaB}_3\text{O}_6\text{-LiF}$. Nous sommes parvenus à élaborer des monocristaux de YAB de taille centimétrique par la méthode TSSG. Des cristaux dont le corps ne contient aucune fracture, ni inclusion sont obtenus à partir des compositions optimisées $1\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ et $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$. Les cristaux ainsi obtenus sont les meilleurs cristaux élaborés à ce jour au laboratoire.

Nous avons par la suite abordé la problématique de la pollution des monocristaux de YAB par le fer en s'attachant à purifier dans un premier temps l'alumine utilisée pour les croissances. Le

traitement carbothermique de petites quantités de poudre d'alumine permet d'éliminer efficacement le fer mais le cristal de saphir élaboré à partir de la matière première traitée ne montre pas d'amélioration significative au niveau de sa transmittance. Au vu de ces résultats, nous nous sommes orientés vers un traitement carbothermique du bain de croissance : la charge fondue préalablement sous argon en creuset graphite a permis d'élaborer, dans un creuset en platine sous air, des cristaux de YAB de tailles millimétriques par cristallisation spontanée par refroidissement lent. Les cristaux présentent une transmittance améliorée. Nous avons également réalisé une cristallisation spontanée par refroidissement lent directement dans un creuset en graphite sous argon. Cela a permis d'améliorer encore plus la transmittance du YAB dans le domaine UV. Cette observation doit encore être confirmée par l'élaboration d'un cristal de grande dimension par la méthode TSSG.

Concernant les défauts structuraux, nous sommes parvenus à améliorer grandement la qualité cristalline des monocristaux de YAB par rapport aux travaux précédents mais des efforts doivent être poursuivis pour limiter la présence de stries de croissance, plans de clivage, macles etc. notamment au niveau de la tête et du pied du cristal.

Enfin les tests, de génération de quatrième harmonique du YAB, montrent que malgré une forte absorbance du faisceau laser à 266 nm, nous sommes parvenus à obtenir des rendements de conversion de 14,7%, voire 16,2% sur des essais réalisés par L. Zheng à l'IMS (Japon). Ces résultats encourageants montrent que le YAB est un sérieux concurrent du BBO commercial comme cristal non linéaire pour la conversion de fréquence dans le domaine UV. Cependant, des efforts doivent être poursuivis dans l'optique d'améliorer la qualité optique du cristal, notamment au niveau de la transparence du matériau dans l'UV.

Pour la suite, il conviendrait de mener une étude d'optimisation du bain de composition $0,85\text{YAB}+1,2\text{LaB}_3\text{O}_6+0,8\text{LiF}$ afin de limiter les nucléations spontanées sur les parois du creuset. Une voie intéressante serait de diminuer la proportion du YAB dans cette composition. Par ailleurs les paramètres de croissance tels que la vitesse de refroidissement, le gradient thermique du four, la vitesse de rotation, de translation etc. n'ont jamais été étudiés en détail au cours des travaux de thèse menés sur ce matériau. Enfin nous avons vu que la morphologie du germe de croissance peut avoir un impact important sur la forme du cristal final. Il serait judicieux de mener une étude sur l'orientation et la morphologie du germe de croissance afin de limiter la génération de défauts dans le monocristal de YAB.

La pollution des monocristaux de YAB par du fer reste le problème majeur pour ce matériau. Il faudrait continuer d'une part l'étude du traitement carbothermique en effectuant des croissances de YAB dans un creuset graphite sous atmosphère neutre. D'autre part, il conviendrait d'optimiser le traitement carbothermique de la charge de croissance en contrôlant la qualité du creuset en graphite.

L'amélioration de la qualité optique et de la transparence du YAB permettrait certainement à ce matériau non linéaire d'avoir un avenir commercial prometteur pour la conversion de fréquence, de sources laser infrarouge à base d'ions Nd^{3+} dans l'UV.

