



Elaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet

Simon Ilas

► To cite this version:

Simon Ilas. Elaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet. Autre [cond-mat.other]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066068 . tel-01020851

HAL Id: tel-01020851

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01020851>

Submitted on 8 Jul 2014

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

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

Thèse de doctorat de l'Université-Pierre-et-Marie-Curie

École doctorale physique et chimie des matériaux

Spécialité : sciences des matériaux

Par Simon Ilas

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE-PIERRE-ET-MARIE-CURIE

Élaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet

Directeur de thèse : M. Gérard Aka

Soutenue le 4 mars 2014

Devant le jury composé de :

M. C. Bonhomme	Professeur, LCMCP, Paris	Président
M. P. Papet	Professeur, Institut Charles Gerhardt, Montpellier	Rapporteur
M. K. Lebou	Chargé de recherches, Institut Lumière Matière, Lyon	Rapporteur
M. G. Mennerat	Ingénieur docteur, IRAMIS, CEA Saclay	Examineur
M. D. Rytz	Ingénieur docteur, FEE GmbH, Allemagne	Examineur
M. G. Aka	Professeur, IRCP, Chimie Paristech	Directeur de thèse
M. P. Loiseau	Maître de conférences, IRCP, Chimie Paristech	Invité

Thèse préparée à l'école nationale supérieure de Chimie de Paris



**Cette thèse a été financée par la Fondation
Airbus Group (projet 088-A009-1006)**



Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (LCMCP) de Chimie Paristech (École nationale supérieure de chimie de Paris). Mes premiers remerciements vont à la Fondation Airbus Group pour avoir accepté de financer cette thèse. Je remercie Monsieur Christian Bonhomme d'avoir accepté de présider ce jury de thèse, ainsi que Messieurs Philippe Papet et Kheirreddine Lebbou, rapporteurs de ce travail. Je remercie également Messieurs Daniel Rytz et Gabriel Mennerat d'avoir accepté de participer à ce jury. Merci à tous pour vos questions et remarques qui ont amené une discussion très enrichissante.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Gérard Aka et encadrée par Pascal Loiseau. Tout d'abord, merci de m'avoir fait confiance pour travailler sur ce projet si passionnant. Grâce à vous, j'ai énormément appris sur la recherche mais aussi sur moi. Vous avez su m'encourager, mais aussi me bousculer quand cela était nécessaire. Je garde d'excellents souvenirs de nos voyages en Chine et au Japon. Cet arrêt impromptu sur l'autoroute à Shanghai (Gérard, j'attends toujours la vidéo...), la nuit dans une capsule hôtel à Osaka et la dégustation de makis aux goûts exotiques resteront de grands moments. Ce fut un privilège de travailler avec vous durant ces trois années. Merci pour tout. Un grand merci à Michel Quarton pour ses conseils, les discussions toujours très enrichissantes mais aussi pour son cours passionnant sur les défauts dans les solides.

Je remercie également tous les membres de l'ANR UV Challenge avec qui j'ai eu la chance de discuter durant de nombreuses réunions : Alain Maillard, Philippe Villeval, François Salin et Benjamin Cocquelin (merci pour votre accueil chez Eolite), François Balembois et Loïc Deyra (merci pour votre enthousiasme sur CBF — cristal peu séduisant au premier abord pour un lasériste —, n'oublie pas Loïc, c'est bien ce cristal qui t'a fait t'envoler vers Hawaï !), et Daniel Rytz (merci pour votre passion communicative pour ce fabuleux matériau qu'est le YAB, j'ai toujours beaucoup apprécié nos discussions).

Merci à Takunori Taira et à Lucian Gheorghe de m'avoir accueilli dans leur laboratoire à Okazaki (Japon) et à Bucarest.

Je souhaiterais également remercier tous les membres du laboratoire, avec qui cela a été un véritable plaisir de travailler pendant ces trois années. Un grand merci à Isabelle (qui est depuis partie pour d'autres aventures), Catherine et Ikrame pour votre gentillesse, votre bonne humeur et votre disponibilité. Merci à Laurent (maintenant au soleil à l'IRDEP) de m'avoir formé au polissage, mais également pour ces discussions passionnantes sur le jeu du PSG (eh oui, c'est long de polir...). Merci à tous les thésards et thésardes de la promo 2011 (Christian, Andreas, Frédéric, Nolwenn, Samuel, Arnold et Robert) pour votre accueil et vos conseils précieux. Merci à Julien L. pour son imitation si juste de l'accent chti, à Daniel (ton humour est top, ne change rien), à Odile (merci pour ton aide précieuse sur le TP verre), à Bruno (il revient bien Federer, non ?), à Yann pour ces discussions « otaku », à Laurent B. et à Didier pour leurs conseils en RPE (c'est pas sympa le fer, hein ?), à Philippe B. pour ce beau bonjour matinal qui faisait plaisir, à Domitille pour sa bonne humeur, à Patrick A. (les chansons de Brassens en salle laser ainsi que les devinettes à midi me manqueront), à Patrick G. pour son rire communicatif, à Gilles d'avoir

partagé sa passion pour la cristallographie, à Akiko pour sa générosité et la japan touch, à Anne-Laure pour les discussions à l'improviste dans les couloirs.

Spéciale dédicace à la mafia italo-brésilienne travaillant sur l'information quantique (Alban, Philippe, Andrea — forza Viola, Juve m... —, Biagio — quand tu seras riche, prévien-moi —, Karmel). J'ai toujours aimé discuter science, musique (qu'est-ce qu'il est bon ce Jaco Pastorius, n'est-ce pas Philippe ?), football, etc., avec vous. Merci Philippe et Alban pour vos encouragements et conseils lors de cette période agitée de la rédaction.

Spéciale dédicace également à mes compagnons de route. Une thèse, c'est certes compliqué, mais ça l'est toujours moins lorsque l'on a à ses côtés des thésards top qualité. Merci donc à Anaël, c'était vraiment cool de partager ce bureau avec toi pendant ces trois années, mais aussi quelques bières pour surmonter certains moments de détresse (ah, cristallogenèse, source de bonheurs et de grands malheurs !). Merci au duo infernal Mathieu & Xavier de m'avoir baptisé Billy (surnom dont je suis bien évidemment très fier) en hommage à mes inestimables talents de bricoleur. Merci pour tous ces excellents moments passés ensemble mais aussi pour vos encouragements dans les moments difficiles. Je n'oublierai pas. Merci également à Thomas, Carole et Sophie pour ces petites pauses-café détente et les bons moments partagés au sein de l'ATCP.

Merci au labo ami qu'est le labo de métallurgie, composé de gens très sympathiques : Philippe Vermaut, Frédéric Prima et Richard Portier. Merci à Peggy, Sébastiana et Julien des TP matériaux. Je souhaite plein de courage aux futurs docteurs du laboratoire : Alexandre, Guilherme, Hélène, Jacinthe, Pierre (c'est bientôt fini !), Jinlei, Federico, Réka, Jérémy, Mariem. Mention spéciale aux jeunes padawans (Federico et Jinlei) des cristaux pour l'ONL qui deviendront, j'en suis sûr, des maîtres jedi : faites péter les watts !

Un grand merci à André, Étienne, Sylvain, Maxence et Michel pour leur amitié fidèle. Merci à mes parents pour leur soutien et leur confiance.

Enfin, merci à toi Perrine pour ton soutien infailible pendant ces trois ans, ta relecture minutieuse du manuscrit, mais surtout d'être à mes côtés au jour le jour. Je te dois tellement...

Table des matières

Introduction générale	11
------------------------------------	-----------

Chapitre 1: Rappels et généralités	13
---	-----------

Introduction	13
1.1 Quelques applications des lasers solides émettant dans l'ultraviolet	14
1.1.1 Applications vers 350 nm	14
1.1.2 Applications vers 250 nm	15
1.2 Rappels théoriques sur l'optique linéaire et non linéaire (ONL)	15
1.2.1 Généralités	15
1.2.2 Propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope	18
1.2.3 Des milieux anisotropes	20
1.2.4 Quelques définitions d'optique cristalline	21
1.2.5 Accord de phase	25
1.2.6 Type d'accord de phase et angle d'accord de phase	27
1.3 Paramètres non linéaires	32
1.3.1 Susceptibilité non linéaire	32
1.3.2 Rendement de conversion	33
1.3.3 Coefficient non linéaire effectif d_{eff}	34
1.3.4 L'angle de double réfraction (walk-off)	35
1.3.5 Tolérances angulaire, thermique et spectrale	37
1.4 Méthodes de cristallogenèse	38
1.4.1 Généralités	38
1.4.2 Méthode de tirage Czochralski	38
1.4.2.a Avantages et inconvénients	42
1.5 Méthode de cristallogenèse en flux	42
1.5.1 Principe	42
1.5.2 Dispositif	43

1.5.3	Croissance à partir du flux.....	46
1.5.4	Avantages et inconvénients.....	47
1.6	Critères de sélection des matériaux.....	47
1.6.1	Relations structure - propriétés	48
	Conclusion.....	50
	Bibliographie	51

Chapitre 2: Élaboration et caractérisation de $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) pour la génération de troisième harmonique à 343 nm 53

	Introduction	53
2.1	État de l'art des matériaux pouvant générer le troisième harmonique à 343 nm et 355 nm.....	54
2.1.1	LiB_3O_5 (LBO).....	54
2.1.2	CsB_3O_5	55
2.1.3	$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ (BABF).....	57
2.1.4	$\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB)	59
2.1.5	$\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF)	60
2.2	Croissance cristalline	71
2.2.1	Réaction à l'état solide.....	71
2.2.2	Croissance de monocristaux de CBF par la méthode Czochralski	73
2.3	Tests de génération de troisième harmonique à 343 nm.....	89
2.3.1	Caractéristiques des faisceaux infrarouge et vert	89
2.3.2	Caractéristiques des cristaux de CBF et GTH à 1030 nm	90
2.3.3	GTH à 1030 nm dans un cristal de LBO.....	93
2.3.4	Estimation des coefficients non linéaires effectifs.....	94
2.3.5	Comparaison des résultats de GTH dans CBF et LBO.....	94
2.4	Étude de la solution solide $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$	95
2.4.1	État de l'art	95
2.4.2	Croissance de monocristaux de $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (MCBF) par la méthode Czochralski	

2.4.3	Détermination de la composition par absorption atomique (ICP – AES)	105
2.4.4	Détermination des paramètres de maille.....	106
2.4.5	Fenêtre de transparence.....	107
	Conclusion.....	109
	Bibliographie	110

Chapitre 3: Élaboration et caractérisation du cristal $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB): un matériau prometteur pour la génération de 4^{ème} harmonique ($\lambda = 266 \text{ nm}$)..... 115

	Introduction	115
3.1	État de l'art des matériaux pouvant générer le 4 ^{ème} harmonique à 266 nm	116
3.1.1	$\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ (BBO).....	116
3.1.2	$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) et $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KABO).....	117
3.1.3	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)	123
3.1.4	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB)	124
3.2	Croissance cristalline	141
3.2.1	Réaction à l'état solide.....	141
3.2.2	Comportement thermique – Analyse thermique différentielle (ATD)	142
3.2.3	Croissance en flux par la méthode Top Seeded Solution Growth (TSSG)	143
3.3	Caractérisation chimique et structurale du YAB	158
3.3.1	Détermination de la composition par absorption atomique (ICP-AES).....	158
3.3.2	Détermination structurale	158
3.3.3	Étude EXAFS d'un monocristal de YAB au seuil L_3 du lanthane	164
3.3.4	Expansion thermique.....	166
3.4	Défauts physiques et chimiques dans le YAB.....	169
3.4.1	Spectroscopie d'absorption UV – visible.....	169
3.4.2	Étude d'un monocristal YAB : Yb par spectroscopie à basse température.....	177
3.4.3	Observation de défauts étendus, d'inclusions et d'inhomogénéités de composition chimique par microscopie électronique à balayage et ombroscopie.....	178
3.5	Étude des macles dans le YAB.....	184

3.5.1	La macle par mériédrie.....	186
3.5.2	La macle par mériédrie réticulaire	194
3.5.3	Analyse des résultats.....	200
3.6	Estimation des propriétés linéaires	202
3.6.1	Détermination des indices de réfraction	202
3.6.2	Calculs théoriques pour la GSH	203
3.7	Tests de génération du quatrième harmonique à $\lambda = 266$ nm...204	
3.7.1	Caractéristiques des faisceaux laser infrarouge et vert	204
3.7.2	Rendement de conversion.....	208
3.7.3	Étude des pertes dans le YAB	213
3.7.4	Rendement de conversion dans BBO	216
	Conclusion.....	220
	Bibliographie	222
Conclusion générale		232
Perspectives		235
Annexe A : fiche cristallographique du groupe R32		238
Annexe B : analyse GDMS du cristal YAB 10		240

Introduction générale

L'intérêt pour des systèmes laser compacts émettant dans l'ultraviolet ne cesse de s'accroître du fait de leurs nombreuses applications dans les domaines de la chirurgie médicale (notamment ophtalmologique), de la microélectronique, de la photolithographie, du marquage de plastiques, de la chimie, des sciences des matériaux, . . . En effet, du fait des caractéristiques du rayonnement UV (aptitude à être fortement focalisé, haute énergie permettant d'induire des ruptures de liaisons chimiques,...), de tels lasers pourraient être utilisés en microélectronique pour le micro-usinage de circuits imprimés et pour l'inspection ou la réalisation de masques sur semi-conducteurs. Dans ce contexte, ils devraient permettre à terme de supplanter les lasers à gaz actuellement utilisés (lasers excimères XeCl, KrF, ArF voire F₂ émettant respectivement à 351 nm, 248 nm, 193 nm et 157 nm): ces derniers utilisent des gaz corrosifs dans des tubes à décharge de haute tension, sont encombrants et nécessitent une maintenance régulière et coûteuse. Au contraire, les lasers solides ont potentiellement des durées de vie plus longues, engendrent des coûts d'utilisation plus faibles et permettent d'envisager une miniaturisation des dispositifs. De plus, ils sont capables d'opérer à des taux de répétition plus élevés en régime impulsif, ils sont caractérisés par des largeurs spectrales d'émission plus fines et de meilleures qualités de faisceau, et ils permettent la conception de sources laser UV accordables.

Actuellement, la voie la plus explorée pour la réalisation de tels dispositifs laser solides consiste à disposer en cascade plusieurs cristaux non linéaires générant des sommes de fréquence à partir d'une émission laser fondamentale située dans le proche infra-rouge (émission fournie par un cristal dopé néodyme ou ytterbium vers 1 μ m par exemple). De cette façon, la longueur d'onde fondamentale d'émission laser d'un cristal Y₃Al₅O₁₂ : Nd (YAG : Nd) à 1064 nm peut d'abord être doublée en fréquence (2 ω , λ = 532 nm) puis convertie en longueurs d'onde ultraviolettes par génération de 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème},... harmonique (3 ω , 4 ω , 5 ω , ... à λ = 355 nm, 266 nm, 213 nm, ... respectivement). Dans le but de trouver des matériaux destinés à la conversion de fréquence dans le domaine UV, les plus gros efforts de recherche actuels s'orientent vers des cristaux à base de borates du fait des bonnes propriétés générales de cette classe de matériaux en terme de transparence dans l'ultraviolet, d'efficacité non linéaire et de résistance aux dommages laser, combinées à leur grande richesse chimique. Ces composés présentent alors des propriétés non linéaires intrinsèques, spécifiques, liées à leur composition et à leur structure qui détermine leur domaine spectral d'application.

La recherche et le développement menés depuis près de 30 ans sur des matériaux borates dans le domaine de l'optique non linéaire a permis la réalisation de dispositifs laser solide UV générant des puissances moyennes de l'ordre de la dizaine de watts aux longueurs d'onde 355 nm et 266 nm. Cependant, les matériaux borates utilisés dans ces lasers tels que β - BaB₂O₄ (BBO), CsLiB₆O₁₀ (CLBO) et LiB₃O₅ (LBO) affichent quelques limitations au niveau de leur stabilité chimique (hygroscopie, etc.) (CLBO), de leurs propriétés non linéaires (BBO) ou de leur durée de vie (LBO) si bien que le champ d'investigation dans le domaine des matériaux non linéaire pour l'ultraviolet reste largement ouvert. Cette thèse s'inscrit donc dans la recherche menée depuis dix

ans au LCMCP sur les matériaux non linéaires pour l'UV à travers l'élaboration et la caractérisation de matériaux prometteurs que sont 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).

Ce manuscrit se compose de 3 chapitres :

- Le premier chapitre présentera quelques applications des lasers UV ainsi qu'un rappel général sur les principes du phénomène optique non linéaire. Nous présenterons également les méthodes de cristallogenèse utilisées pour élaborer les différents matériaux étudiés dans cette thèse et exposerons les critères de sélection des matériaux ONL pour des applications dans la région 180 nm – 400 nm.
- Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la contribution que nous apportons à l'étude du composé à fusion non congruente $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ qui s'est révélé être un matériau prometteur pour la génération de la troisième harmonique à l'issue d'une thèse effectuée au laboratoire entre 2004 et 2007. Différentes expériences visant à améliorer la qualité cristalline de CBF seront présentées (étude de nouveaux flux, modification des gradients thermiques). Puis, nous présenterons les tests de génération du troisième harmonique. Nous clôturerons cette partie par l'étude de la solution solide $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ visant à modifier, voire améliorer les propriétés optiques et thermiques de CBF.
- Nous consacrerons le troisième chapitre au composé $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, actuellement très étudié par différents groupes de recherche, comme matériau pouvant générer la quatrième harmonique à 266 nm. La croissance de ce matériau à fusion non congruente sera réalisée en four résistif à l'aide d'un nouveau flux à base de lanthane. Les cristaux obtenus seront caractérisés d'un point de vue chimique et structural. Les défauts chimiques (impuretés) et physiques (défauts étendus) seront étudiés. Enfin, les résultats des tests de génération de la quatrième harmonique à 266 nm seront exposés et comparés à ceux effectués sur BBO, matériau de référence pour cette application.

Chapitre 1: Rappels et généralités

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord quelques applications des lasers solides émettant dans l'ultraviolet, puis nous rappellerons le principe du phénomène d'optique non linéaire qui permet de convertir un rayonnement laser infrarouge en un rayonnement laser visible puis ultraviolet. Cette conversion de fréquence peut être réalisée dans un milieu anisotrope lorsque la condition dite d'accord de phase est satisfaite. Nous définirons plusieurs paramètres optiques non linéaires : susceptibilités non linéaires, coefficient non linéaire effectif, tolérance thermique et angulaire, etc.

Enfin, nous présenterons les méthodes de croissance cristalline utilisées pour l'élaboration des cristaux étudiés dans ce mémoire : le tirage Czochralski et la croissance en flux, ainsi que les critères de sélection des matériaux ONL pour des applications dans la zone 250 – 350 nm.

1.1 Quelques applications des lasers solides émettant dans l'ultraviolet

Les marchés potentiels pour les sources lasers solides UV sont vastes et variés. Nous allons présenter dans cette partie certaines des applications des lasers solides émettant dans l'ultraviolet.

1.1.1 Applications vers 350 nm

- « Drilling »

Il s'agit de percer des milliers de trous de petite dimension dans les circuits électroniques afin d'y souder les composants. Le diamètre typique des trous est de l'ordre de 50 μm et le matériau comprend généralement des couches d'époxy et de cuivre. Seul l'UV permet de percer sans changer de laser l'ensemble de la structure. Le nombre de trous est très élevé et le faible coût des composants impose un coût de la fonction perçage extrêmement faible lui aussi. On assiste donc à une augmentation de la puissance des lasers impulsionnels utilisés pour augmenter les cadences et diminuer les coûts. Les puissances moyennes sont typiquement de l'ordre de 7 à 25 W moyens pour des impulsions de 10-30 ns et des cadences de 100 à 200 kHz.

- Usinage de très nombreux matériaux

La plupart des matériaux absorbent fortement le rayonnement UV. Il est donc relativement facile de les usiner sans les chauffer de façon excessive. Par exemple, les lasers UV sont utilisés pour découper ou percer des céramiques, du silicium, des plastiques. L'intérêt majeur est la qualité des usinages. La puissance moyenne utilisée dépend des applications mais se situe en général entre 5 et 25 W.

- Le marquage plastique

Les plastiques sont très fréquemment marqués par laser pour des questions de traçabilité (par exemple le réseau de câbles d'un avion). L'utilisation de l'UV permet de marquer la plupart des plastiques sans les brûler et en gardant une bonne lisibilité. Les puissances peuvent être ici plus faibles mais le coût doit être très bas. L'environnement coûteux des cristaux pousse à l'utilisation de lasers plus puissants dont on divise le faisceau pour des opérations en parallèle.

1.1.2 Applications vers 250 nm

- Instrumentation pour la microélectronique

Afin d'inspecter la qualité des masques utilisés pour la fabrication des circuits électroniques dont la taille des composants diminue au fil des années, il faut diminuer la longueur d'onde d'éclairage. On cherche donc des sources autour de 250 nm voire plus bas. Les puissances en jeu ne sont pas très élevées (quelques dizaines de mW) mais la fiabilité doit être grande et les durées d'utilisation correspondent à plusieurs milliers d'heures par an.

- Découpe du verre et usinage de polymères

Il s'agit d'un énorme marché pour le monde des écrans plats, des panneaux solaires et des dispositifs lumineux au sens large. La difficulté provient de la transparence du verre qui impose de descendre loin en UV pour obtenir une interaction entre le laser et le matériau. La puissance est un argument important mais la fiabilité est pour l'instant le point bloquant. À terme, une puissance moyenne de quelques dizaines de watts en dessous de 300 nm sera nécessaire. Quant aux polymères, un certain nombre d'entre eux n'absorbent pas à 350 nm et obligent à utiliser des sources laser émettant à des longueurs d'onde en dessous de 250 nm.

- Découpe de LED

Le marché des LED est en croissance extrêmement rapide. Les LED sont fabriqués sur des substrats transparents (souvent du saphir) qu'il faut ensuite couper pour obtenir des émetteurs élémentaires. Le saphir est très transparent et il faut utiliser des lasers à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm pour faire ces découpes. Ce marché a un gros potentiel, limité actuellement par la faible durée de vie (quelques dizaines d'heures) des cristaux non linéaires permettant d'atteindre cette gamme de longueurs d'onde.

1.2 Rappels théoriques sur l'optique linéaire et non linéaire (ONL)

1.2.1 Généralités

L'interaction Lumière-Matière se manifeste par la création de dipôles électriques oscillants, phénomène qui porte le nom de polarisation. Lorsque l'onde incidente est de faible amplitude, la polarisation, de même fréquence que cette dernière, est la source d'un champ électromagnétique

oscillant à cette même fréquence. Il y a alors proportionnalité entre le champ électrique et la polarisation du milieu :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{Eq 1.1}$$

où $\vec{P}$ est la polarisation, ϵ_0 est la permittivité du vide, $\vec{E}$ est le champ électrique de l'onde incidente. Les charges qui se déplacent sont les électrons liés aux atomes. S'ils se déplacent peu par rapport au noyau, la force de rappel sera linéaire. La polarisation est directement proportionnelle à $\chi \vec{E}$.

En revanche lorsque l'intensité de champ électrique augmente, le déplacement des charges est de l'ordre de grandeur des dimensions de l'atome, et la force de rappel des électrons n'est plus proportionnelle à l'écart à la position d'équilibre. Au lieu d'avoir la simple relation linéaire $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ (χ est un tenseur), on aura la relation [1] :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(4)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \text{etc.}) \quad \text{Eq 1.2}$$

$\chi^{(1)}$ est la **susceptibilité linéaire** : elle correspond aux propriétés optiques linéaires (indice de réfraction, absorption, biréfringence).

En régime de forte intensité de champ électrique, les termes en $\vec{E}^2$ et en $\vec{E}^3$ peuvent devenir importants. Les matériaux non linéaires sont alors caractérisés par les paramètres $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(4)}$ qui sont les susceptibilités non linéaires des deuxième, troisième et quatrième ordres respectivement. Il est à noter que $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$ et que, par conséquent, la puissance des champs rayonnés aux ordres multiples sera beaucoup plus faible que celle du champ incident : elle est négligeable pour les ordres supérieurs à 3.

$\chi^{(2)}$ est responsable de tous les effets du second ordre :

- La génération de somme de fréquence (GSF) : absorption virtuelle d'un photon de fréquence ω_1 et d'un photon de fréquence ω_2 , et émission d'un photon à la fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ (**Figure 1.1**).

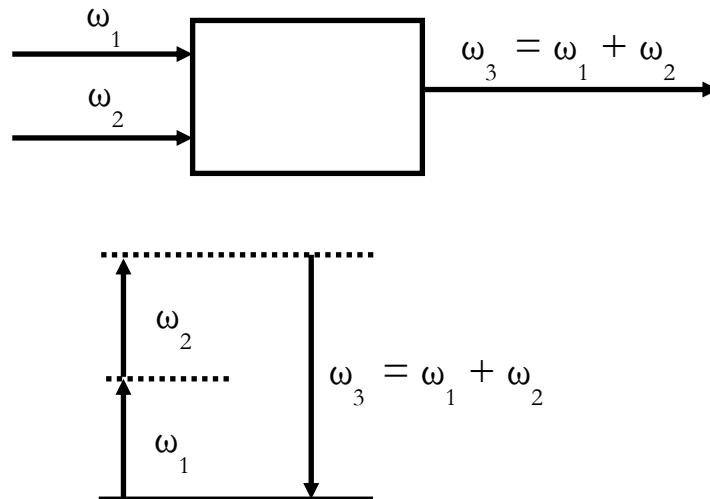


Figure 1.1 : Schématisation de la somme de fréquence du point de vue du matériau (haut), du point de vue énergétique (bas).

Dans le cas particulier où $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, c'est la génération du second harmonique (GSH) : absorption virtuelle de deux photons à la fréquence ω , et émission d'un photon à fréquence double 2ω . Ce que l'on appelle abusivement génération du troisième harmonique (GTH) est en fait la somme de fréquence entre le second harmonique et l'onde fondamentale ($\omega_3 = \omega + 2\omega = 3\omega$). Par la somme de fréquence, nous pouvons également réaliser (**Figure 1.1**) :

- La génération du quatrième harmonique (GQH), soit par la GSH du second harmonique, soit par la GSF de l'onde fondamentale et de son troisième harmonique.
- La génération du cinquième harmonique (GCH) par la GSF, soit du second et du troisième harmonique, soit du fondamental et du quatrième harmonique.

➤ La génération de différence de fréquence (GDF) : c'est pratiquement le processus inverse de la somme de fréquence (**Figure 1.2**). La fréquence d'émission est la différence des fréquences incidentes ($\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$). L'oscillation paramétrique optique (OPO) est une application importante de la GDF. L'OPO génère deux ondes que l'on appelle souvent « signal » et « idler » aux fréquences ω_3 et ω_2 à partir d'une onde fondamentale à la fréquence ω_1 . En général, à partir d'une longueur d'onde ultraviolette, il est possible de produire deux ondes, l'une dans le domaine visible, l'autre dans le proche infrarouge.

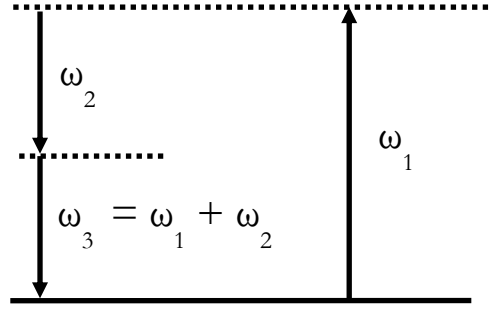


Figure 1.2 : Schématisation de la différence de fréquences du point de vue énergétique.

Dans le cadre de nos études ONL, nous n'avons étudié que la somme de fréquence parmi tous les effets du second ordre. Les rayonnements issus de ces effets dépendent étroitement de la structure du matériau. Les solides centrosymétriques présentent un coefficient $\chi^{(2)} = 0$, c'est-à-dire que cette classe de matériaux ne pourra pas produire d'émission par conversion de fréquence de second ordre. Par conséquent, nous nous sommes exclusivement intéressés à des matériaux non centrosymétriques.

1.2.2 Propagation d'une onde plane dans un milieu anisotrope

a) Généralités

Dans le cadre de l'électromagnétisme, la contrainte est le champ électrique $\vec{E}$ et la réponse du milieu est la polarisation $\vec{P}$. Dans un milieu anisotrope, la relation de constitution linéaire est tensorielle : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ où χ est le tenseur de susceptibilité d'ordre 1 de rang 2. Il en résulte que $\vec{P}$ n'est plus, en général, parallèle à $\vec{E}$. La raison physique tient à l'anisotropie de l'arrangement des atomes. χ est un tenseur réel, symétrique, et les différentes composantes du vecteur polarisation (annotées 1, 2, 3) s'écrivent :

$$\begin{aligned}\vec{P}_1 &= \epsilon_0(\chi_{11}\vec{E}_1 + \chi_{12}\vec{E}_2 + \chi_{13}\vec{E}_3) \\ \vec{P}_2 &= \epsilon_0(\chi_{21}\vec{E}_1 + \chi_{22}\vec{E}_2 + \chi_{23}\vec{E}_3) \\ \vec{P}_3 &= \epsilon_0(\chi_{31}\vec{E}_1 + \chi_{32}\vec{E}_2 + \chi_{33}\vec{E}_3)\end{aligned}\tag{Eq 1.3}$$

En supposant que le milieu anisotrope, non conducteur, est magnétiquement isotrope, ce tenseur de susceptibilité est relié aux équations de Maxwell [2][3] :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0\end{aligned}\tag{Eq 1.4}$$

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{H} &= -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{Eq 1.5}$$

avec :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

où $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ et $\mu = \mu_0(1 + \mu_m) \approx \mu_0$, μ_m étant la perméabilité magnétique du milieu.

$\vec{D}$ est le vecteur déplacement électrique : il est relié au champ électrique par un tenseur d'ordre 2 que l'on peut noter ϵ_{ij} . χ_{ij} , le tenseur de susceptibilité est alors remplacé par ϵ_{ij} qui est nommé la permittivité diélectrique. Il existe un système d'axes particuliers (X, Y, Z), appelés axes diélectriques, tels que ϵ_{ij} soit diagonal :

$$\vec{D} = \epsilon_{ii} \vec{E}_i \quad \text{avec } i \in [X, Y, Z] \quad \epsilon_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j$$

Dans le cas général, le repère diélectrique (X, Y, Z) n'est pas confondu avec le repère cristallographique, qui n'est d'ailleurs pas toujours orthogonal contrairement à (X, Y, Z). De plus, les vecteurs $\vec{D}$ et $\vec{E}$ ne sont en général pas colinéaires (**Figure 1.3**).

Dans la **Figure 1.3**, le vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{n\omega \vec{s}}{c}$ est selon la direction de propagation de l'onde électromagnétique.

n : indice de réfraction

$\vec{s}$: vecteur unitaire

ω : fréquence angulaire de l'onde électromagnétique

En combinant $\vec{k}$ et les équations **1.4** et **1.5**, on obtient :

$$\vec{k} \times \vec{E} = + \mu_0 \omega \vec{H} \tag{Eq 1.6}$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = - \omega \vec{D} \tag{Eq 1.7}$$

À partir des équations précédentes, on montre que (**Figure 1.3**):

$\vec{D}$ et $\vec{E}$ sont perpendiculaires à $\vec{H}$

$\vec{H}$ et $\vec{D}$ sont perpendiculaires à $\vec{k}$

Bien qu'en général non colinéaires, $\vec{D}$ et $\vec{E}$ sont dans un même plan perpendiculaires à $\vec{H}$ (et $\vec{B}$) contenant également $\vec{k}$ (perpendiculaire à $\vec{D}$ et $\vec{H}$). Enfin, la direction de propagation de l'énergie est définie par le vecteur de Poynting $\vec{\Pi} = \vec{E} \times \vec{H}$, perpendiculaire à $\vec{E}$. $\vec{\Pi}$ et $\vec{k}$ ne sont en général pas colinéaires, c'est-à-dire que la direction de propagation d'une onde électromagnétique $\vec{k}$ est différente de la direction de propagation d'énergie $\vec{\Pi}$. Comme $\vec{D}$ et $\vec{E}$, $\vec{\Pi}$ et $\vec{k}$ forment un angle ϱ qui est défini comme l'angle de double réfraction (en anglais, on parle de l'angle de walk-off).

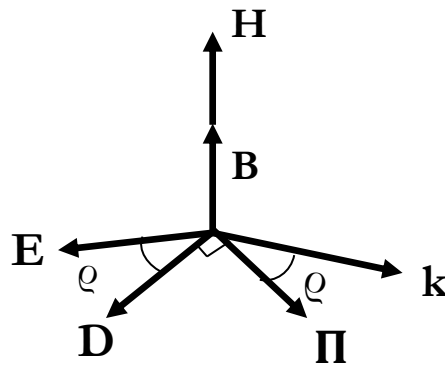


Figure 1.3 : Orientation relative des vecteurs, $\vec{B}$, $\vec{H}$, $\vec{D}$, $\vec{E}$, $\vec{\Pi}$ et $\vec{k}$.

1.2.3 Des milieux anisotropes

Dans le cadre de nos recherches, nous avons étudié des solides dont nous pouvons spécifier la symétrie des cristaux selon leurs groupes ponctuels qui sont au nombre de 32. Ces 32 groupes ponctuels sont classés en 7 systèmes cristallins : cubique, hexagonal, quadratique, trigonal, orthorhombique, monoclinique et triclinique. Quand on recherche un cristal pour des applications non linéaires du second ordre, un grand nombre de classes cristallines sont systématiquement éliminées à cause de la présence du centre d'inversion. Les cristaux cubiques ne sont pas favorables parce qu'ils sont isotropes. Les 18 classes cristallines pouvant conduire à des effets du second ordre sont données dans le **Tableau 1.1**.

Tableau 1.1 : Les classes cristallines non centrosymétriques et non cubiques.

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, -4, 4mm, 422, -42m
trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3, 32, 3m
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6, -6, 6mm, 622, -6m2

1.2.4 Quelques définitions d'optique cristalline

Les cristaux anisotropes sont qualifiés d'uniaxes ou de biaxes selon la symétrie de leur tenseur de susceptibilité d'ordre 1 et donc des relations qui existent entre leurs indices propres de réfraction ($n = \sqrt{1 + \chi}$). Quel que soit le type de milieu, nous nous rapporterons toujours au repère optique diélectrique (X, Y, Z). Dans ce repère, une direction de propagation « $\vec{s}$ » sera caractérisée en coordonnées sphériques par les angles θ et φ , comme le montre la **Figure 1.4**.

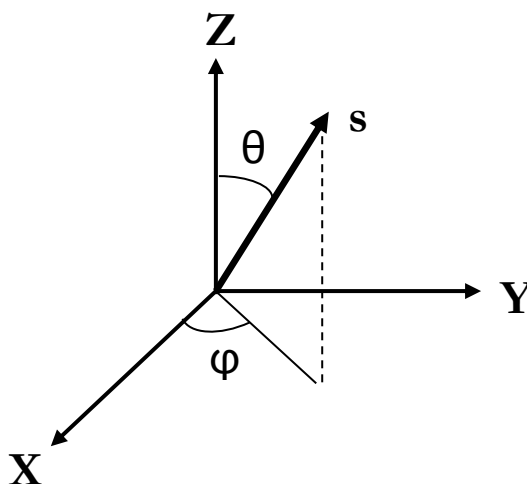


Figure 1.4 : Définition du repère diélectrique (X, Y, Z) et des angles associés pour une direction de propagation $\vec{s}$.

➤ Les cristaux uniaxes

Les cristaux hexagonaux, trigonaux et quadratiques forment ensemble la classe des cristaux uniaxes : ils sont caractérisés par 2 indices de réfraction principaux $n_x = n_y = n_o$ et $n_z = n_e$, où n_o est appelé indice ordinaire et n_e indice extraordinaire. Deux types d'onde sont ainsi définis :

L'onde ordinaire est polarisée perpendiculairement au plan principal 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 de l'onde qui traverse le milieu étudié : il lui correspond l'indice noté n_o qui est indépendant de θ et φ .

L'onde extraordinaire est polarisée dans le plan principal : il lui correspond l'indice noté $n_e(\theta)$ dont la valeur varie en fonction de l'angle θ entre la direction de propagation de cette onde et l'axe optique. $n_e(\theta)$ est compris entre n_o pour $\theta=0$ et n_e pour $\theta=\pi/2$.

La différence entre n_o et n_e est nommée la biréfringence Δn : cette grandeur conditionne de nombreuses caractéristiques des matériaux optiques non linéaires.

Deux cas sont possibles dans la classe des cristaux uniaxes :

- ✓ uniaxe positif si $n_o < n_e$
- ✓ uniaxe négatif si $n_o > n_e$

La détermination du caractère uniaxe peut se faire par l'étude des figures d'interférence en lumière convergente à l'aide d'un conoscope de “des Cloiseaux” (**Figure 1.5**). Cette méthode optique nous permet également d'orienter des cristaux uniaxes (et biaxes, voir plus loin) tout du moins en ce qui concerne des orientations simples.

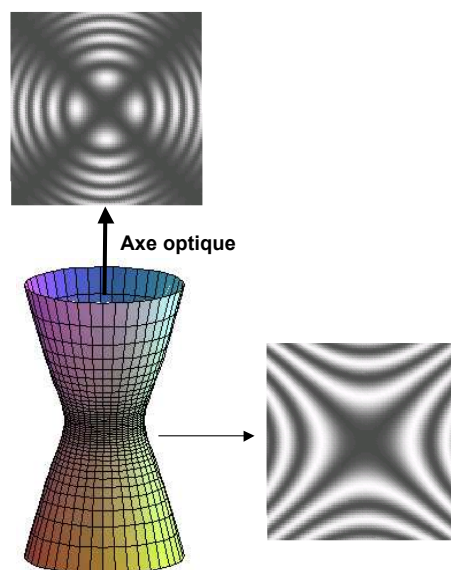


Figure 1.5 : surface d'égalité de phase et figures d'interférence pour un milieu uniaxe (en haut : vue perpendiculaire à l'axe optique ; à droite : vue parallèle à cet axe).

➤ Les cristaux biaxes

Les cristaux orthorhombiques, monocliniques et tricliniques forment ensemble la classe des cristaux biaxes : ils sont caractérisés par trois indices de réfraction n_x , n_y et n_z . Il existe deux sections circulaires de l'ellipsoïde des indices où l'indice est constant et égal à n_y (**Figure 1.6**). Ces deux sections contiennent chacune Y et un vecteur du plan XZ de longueur de n_y ; elles sont symétriques par rapport aux axes d'ordre 2 de l'ellipsoïde. Les directions perpendiculaires à chacune des deux sections circulaires constituent deux axes optiques (A.O.) [4], d'où l'appellation de « biaxes » : elles sont situées dans le plan XZ et sont symétriques par rapport à l'axe OZ. Elles forment un angle aigu $2V$, qui est lié aux indices de réfraction. Cet angle sert à déterminer le signe optique (positif ou négatif) des cristaux biaxes (**Figure 1.7**) :

Signe optique d'un biaxe :

- si Z est bissecteur de l'angle aigu $2V$, il s'agit d'un cristal biaxe positif
- si X est bissecteur de l'angle aigu $2V$, il s'agit d'un cristal biaxe négatif

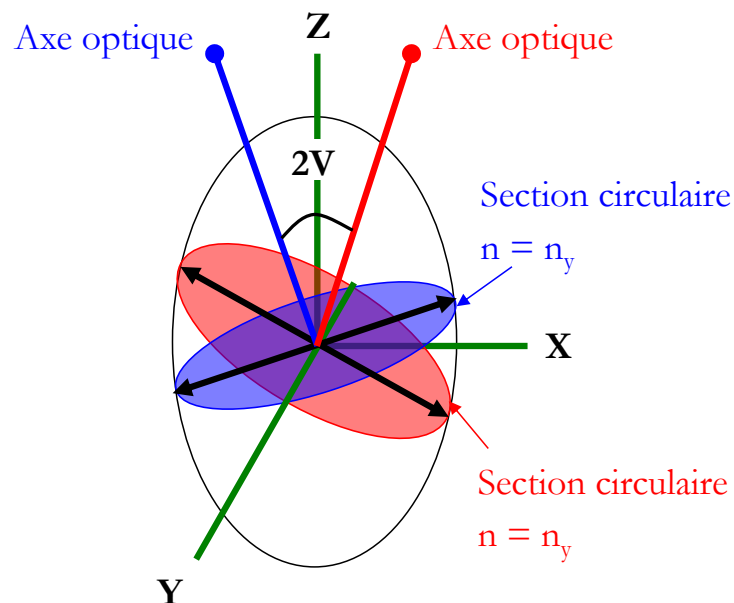


Figure 1.6 : cristal biaxe avec 2 axes optiques.

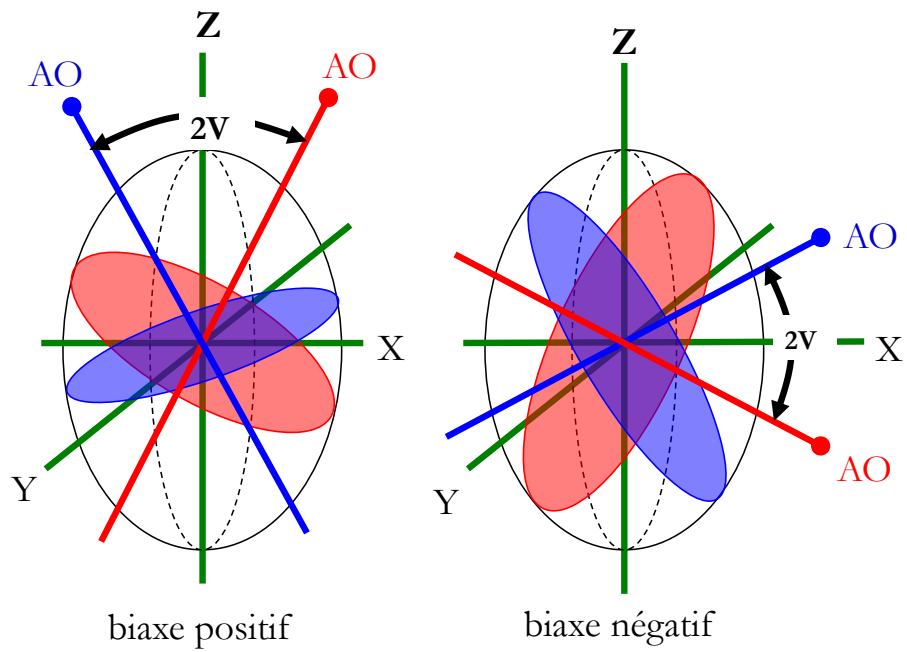


Figure 1.7 : Cristal biaxe positif (gauche) et cristal biaxe négatif (droite).

À l'aide de la technique conoscopique, on pourra caractériser et orienter les cristaux biaxes par leurs figures d'interférence (**Figure 1.8**).

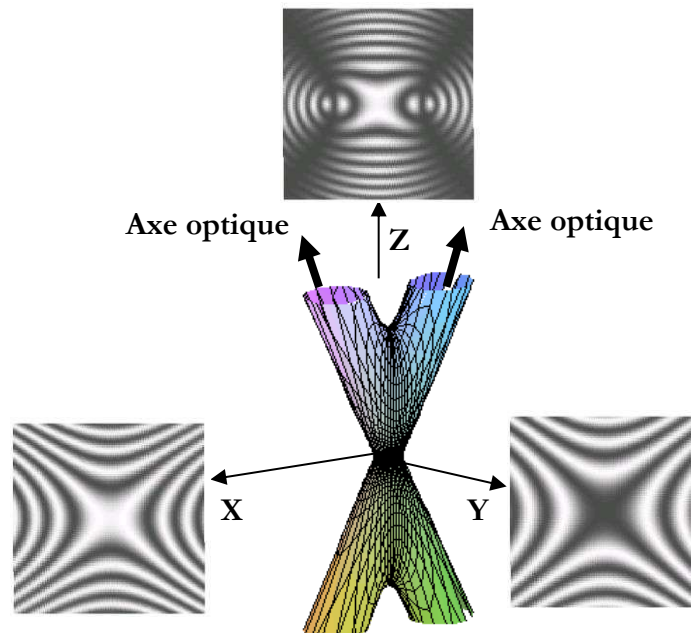


Figure 1.8 : Surface d'égale différence de phase et figures d'interférence en lumière convergente pour un milieu biaxe.

1.2.5 Accord de phase

a) Généralités

Les interactions de somme de fréquence résultent de couplages optiques entre trois ondes dans un cristal anisotrope devant notamment satisfaire la loi de conservation de l'énergie ($E = \hbar\omega$). Dans le cas de la somme de fréquence, un photon de fréquence ω_1 combiné à un deuxième photon de fréquence ω_2 génère un troisième photon à la fréquence ω_3 , telle que :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad \text{Eq 1.8}$$

Simultanément, une seconde condition restreint le mélange d'ondes : celle de la conservation de la quantité de mouvement dite d'« accord de phase ». Puisque la quantité de mouvement ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$) d'une onde électromagnétique est déterminée par son vecteur d'onde $\vec{k}$, on peut écrire :

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad \text{Eq 1.9}$$

Pour satisfaire l'équation précédente d'accord de phase, nous pouvons simplement ajuster les angles entre les vecteurs $\vec{k}$ des trois ondes. Cette situation correspond en général à un accord de phase non colinéaire [5] (**Figure 1.9**). Le désavantage de celui-ci est que les trois ondes interagissent sur une très courte distance, réduisant l'efficacité du processus. Nous préférons donc travailler en accord de phase colinéaire pour que les trois ondes restent en interaction le plus longtemps possible.

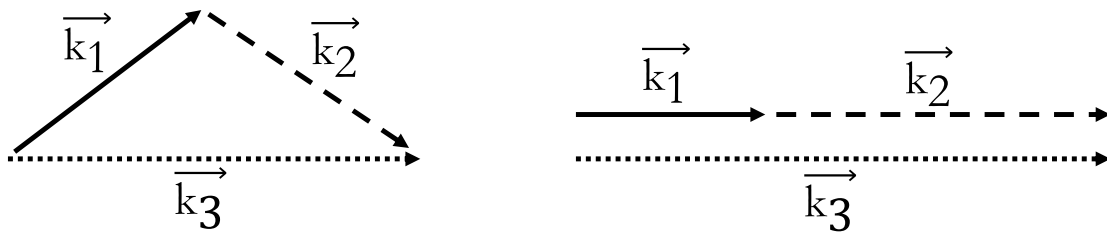


Figure 1.9 : Accord de phase non colinéaire (à gauche) et colinéaire (à droite).

À partir de maintenant, nous nous limiterons au cas de l'accord de phase colinéaire. Puisque $k = \frac{n\omega}{c_0}$, l'équation **Eq 1.9** s'écrit alors :

$$n_1\omega_1 + n_2\omega_2 = n_3\omega_3 \quad \text{Eq 1.10}$$

Où n_1 , n_2 et n_3 sont les indices de réfraction dépendant de la fréquence et de la polarisation de l'onde pour une direction de propagation donnée. En général, loin des résonances du milieu (l'absorption est alors négligée), l'indice de réfraction croît de manière monotone avec la fréquence (**Figure 1.10**). Donc, si $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$, alors $n_1 > n_2 > n_3$.

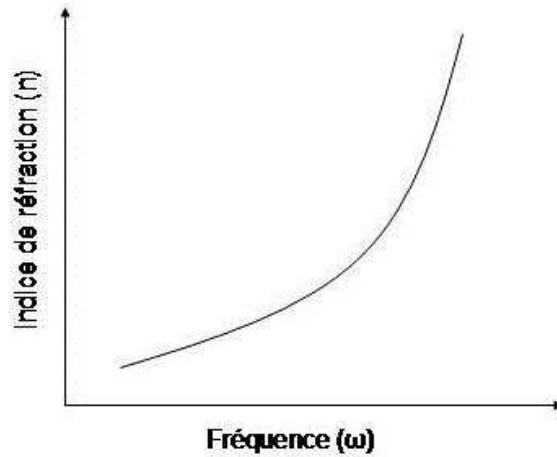


Figure 1.10 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence.

Remplaçons ω_3 par la somme des deux autres fréquences (**Eq 1.8**) :

$$(n_3 - n_1)\omega_1 + (n_3 - n_2)\omega_2 = 0 \quad \text{Eq 1.11}$$

Si $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, $\omega_3 = 2\omega$, c'est la génération du second harmonique (GSH). Dans le cas où les deux ondes de fréquence ω ont la même polarisation, nous trouvons la condition d'accord de phase pour la GSH :

$$n_3(2\omega) = n_1(\omega) \quad \text{Eq 1.12}$$

Si $\omega_1 = \omega$ et $\omega_2 = 2\omega$, $\omega_3 = 3\omega$, c'est la génération du troisième harmonique (GTH).

La condition d'accord de phase pour GTH est obtenue :

$$3n_3(3\omega) = n_1(\omega) + 2n_2(2\omega) \quad \text{Eq 1.13}$$

En suivant le même raisonnement, nous pourrions déduire les conditions d'accord de phase pour la GQH, la GCH, etc. [6][7].

Quand on parle d'isotropie optique, on entend que l'indice de réfraction du milieu ne dépend ni de la direction de propagation ni de la polarisation des ondes qui le traversent. Les cristaux cubiques et les matériaux amorphes (verre et polymère) sont des exemples de milieux isotropes : ils n'ont qu'un indice de réfraction. Dans le cas d'un phénomène de dispersion normale, on a toujours $n(2\omega) > n(\omega)$: la condition de GSH (**Eq 1.12**) ne peut jamais être satisfaite. Par contre, dans un milieu anisotrope, l'indice de réfraction dépend de la polarisation des ondes : on peut donc trouver une direction de propagation telle que la condition d'accord de phase soit vérifiée. Les ondes, polarisées perpendiculairement entre elles, se propagent alors à des vitesses différentes.

1.2.6 Type d'accord de phase et angle d'accord de phase

➤ Cas des cristaux uniaxes

Dans le cas d'un cristal uniaxe négatif ($n_o > n_e$), la condition d'accord de phase (**Eq 1.12**) devient $n_{e0}(2\omega) = n_o(\omega)$. Dans le cas d'un cristal uniaxe positif ($n_o < n_e$), l'**Eq 1.12** s'écrit $n_o(2\omega) = n_{e0}(\omega)$ (**Figure 1.11**).

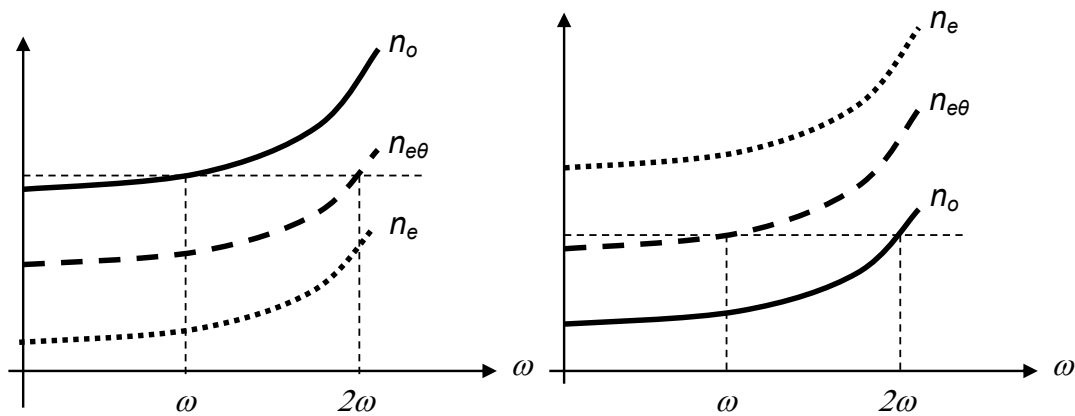


Figure 1.11 : conditions d'accord de phase dans un cristal uniaxe négatif (à gauche) et positif (à droite).

Il existe deux types d'accord de phase (**Figure 1.12**) :

L'accord de phase en Type I : les deux ondes incidentes ont la même polarisation et la troisième onde générée sera polarisée dans la direction perpendiculaire à celle des ondes incidentes.

L'accord de phase en Type II : les deux ondes incidentes ont des polarisations orthogonales et la troisième onde produite sera polarisée dans une direction perpendiculaire à l'une de deux ondes incidentes.

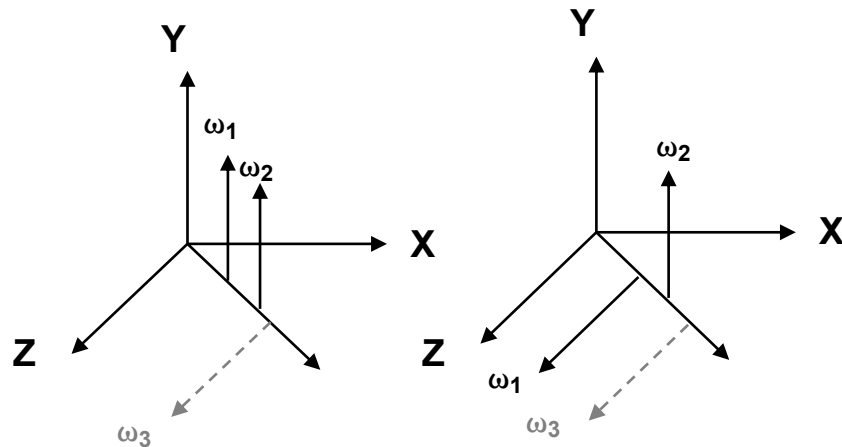


Figure 1.12 : Type d'accord de phase en Type I (à gauche) et Type II (à droite) dans un cristal uniaxe.

Pour des cristaux uniaxes négatifs et positifs, il correspondra des interactions différentes pour chaque type d'accord de phase (**Tableau 1.2**).

Tableau 1.2 : Les différents types d'interaction pour des cristaux uniaxes négatifs et positifs (o : polarisation ordinaire ; e : polarisation extraordinaire).

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

Pour des cristaux uniaxes, la condition d'accord de phase ne dépend que de l'angle θ repérant la direction de propagation par rapport à l'axe optique (**Figure 1.4**) ; par contre, l'efficacité non linéaire dépend des angles θ et φ , comme cela sera détaillé plus loin.

L'indice ordinaire est constant en fonction de la direction de propagation alors que l'indice extraordinaire vérifie la relation [7] :

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin \theta)^2 + (n_e \cos \theta)^2}} \quad \text{Eq 1.14}$$

L'angle d'accord de phase θ pourra être calculé par la combinaison entre l'expression de l'indice extraordinaire **Eq 1.14** et la condition d'accord de phase **Eq 1.10 (Tableau 1.3)**.

Tableau 1.3 : Formules permettant de calculer l'angle d'accord de phase dans le cas de cristal uniaxe pour la GSH (les indices 1, 2, 3 repèrent les trois ondes interagissantes) [7].

Uniaxe négatif	Uniaxe positif
$\tan^2 \theta (ooe) = (1-U) / (W-1)$	$\tan^2 \theta (ceo) = (1-U) / (U-S)$
$\tan^2 \theta (eoe) = (1-U) / (W-R)$	$\tan^2 \theta (oeo) = (1-V) / (V-Y)$
$\tan^2 \theta (oee) = (1-U) / (W-Q)$	$\tan^2 \theta (eoo) = (1-T) / (T-Z)$
Définition : $U = (A+B)^2/C^2$; $W = (A+B)^2/F^2$; $R = (A+B)^2/(D+B)^2$; $Y = B^2/E^2$; $T = A^2/(C-B)^2$; $Q = (A+B)^2/(A+E)^2$; $S = (A+B)^2/(D+E)^2$; $V = B^2/(C-A)^2$; $Z = A^2/D^2$; $A = n_{o1}/\lambda_1$; $B = n_{o2}/\lambda_2$; $C = n_{o3}/\lambda_3$; $D = n_{e1}/\lambda_1$; $E = n_{e2}/\lambda_2$; $F = n_{e3}/\lambda_3$	

➤ Cas des cristaux biaxes

La condition d'accord de phase est plus compliquée dans un cristal biaxe que dans un cristal uniaxe parce que celle-ci dépend alors des deux angles θ et φ définissant la direction de propagation. Par analogie avec les cristaux uniaxes, les notions d'ondes ordinaire et extraordinaire sont utilisées uniquement pour les propagations dans les plans principaux (XY, XZ, YZ). Les définitions de Type I et Type II restent les mêmes. Les exposants + et – sont néanmoins employés dans l'expression des types d'accord de phase pour distinguer les différents plans principaux. Ici on ne cite que le cas des cristaux biaxes négatifs ($n_x < n_y < n_z$) qui ont fait l'objet d'une partie de notre travail de thèse :

- ✓ Pour le plan XY, les types d'accord de phase sont dénommés par type I⁻ et type II⁻.
- ✓ Pour le plan YZ, les types d'accord de phase sont qualifiés de type I⁺ et type II⁺.
- ✓ Pour le plan XZ, si $\theta < V_z$, on a les types I⁻ et types II⁻ ; si $\theta > V_z$, on a les types I⁺ et types II⁺.

Des considérations similaires sont utilisées pour les cristaux biaxes positifs. Pour plus d'informations, le lecteur pourra se reporter à la référence [7].

Les indices de réfraction des deux modes de polarisation rectiligne sont déterminés par résolution de l'équation de Fresnel [2][3] :

$$\frac{s_X^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_X^2}} + \frac{s_Y^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_Y^2}} + \frac{s_Z^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_Z^2}} = 0$$

Eq 1.15

$$s_X = \cos \varphi \sin \theta$$

$$s_Y = \sin \varphi \sin \theta$$

$$s_Z = \cos \theta$$

La combinaison de la relation donnant l'indice de réfraction **Eq 1.15** et de la condition d'accord de phase **Eq 1.10** permet de calculer l'angle d'accord de phase dans les plans principaux. Dans le **Tableau 1.4**, ne sont reportés que des calculs d'angles d'accord de phase pour des cristaux biaxes négatifs.

Tableau 1.4 : formules permettant de calculer l'angle d'accord de phase dans le cas d'un cristal biaxe négatif [7].

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

1.3 Paramètres non linéaires

1.3.1 Susceptibilité non linéaire

La susceptibilité $\chi_{ijk}^{(2)}$ du second ordre conditionne les effets quadratiques d'optique non linéaire. En général, le terme $\chi_{ijk}^{(2)}$ est substitué par le terme d_{ijk} . La relation entre les deux termes est la suivante :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad \text{Eq 1.16}$$

La notation contractée suivante est utilisée pour le tenseur $d_{ijk} = d_{il}$:

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

Le tenseur de rang 3 de susceptibilité non linéaire est alors représenté par la matrice 3 x 6 suivante :

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.17}$$

Maintenant, la matrice ne comporte plus que 18 éléments. Dans le cas des cristaux centrosymétriques, tous ces éléments sont égaux à 0. Pour les 21 classes cristallines non centrosymétriques, le nombre des éléments indépendants de la matrice d_{il} est réduit jusqu'à 10 en considérant les conditions de symétrie de Kleinman qui supposent que la susceptibilité non linéaire est essentiellement indépendante des fréquences optiques utilisées. Finalement, les conditions de symétrie de Kleinman conduisent à la matrice Eq 1.18 de part les relations suivantes :

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

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

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.18}$$

1.3.2 Rendement de conversion

Le rendement de conversion η d'une onde fondamentale de vecteur d'onde $\vec{k}$ est défini pour la génération du second harmonique [6] (formalisme d'onde plane) dans le cas de faible rendement de conversion comme :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 I_{\omega}^2 \sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\epsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega} c_0 \lambda_{\omega}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad \text{Eq 1.19}$$

P_{ω} : la puissance IR fondamentale.

$P_{2\omega}$: la puissance de l'onde harmonique.

d_{eff} : le coefficient non linéaire effectif (voir Eq 1-22).

L : la longueur de cristal.

n_{ω} : l'indice de réfraction à la fréquence ω .

$n_{2\omega}$: l'indice de réfraction à la fréquence 2ω .

c_0 : la vitesse de la lumière.

Δk : le désaccord de phase ($\Delta k = \|\vec{k}_3 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2\|$)

I_{ω} : l'intensité d'onde fondamentale.

ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide.

λ_{ω} : la longueur d'onde de la radiation à la fréquence ω .

L'Eq 1.19 montre que le rendement de conversion est proportionnel au carré de l'intensité de l'onde fondamentale.

Dans le cas de fort rendement de conversion, l'expression du rendement est la suivante :

$$\eta = \tanh^2 \left(\frac{5,454 \times d_{\text{eff}} \times L \times \sqrt{I_0/2}}{\sqrt{n^3} \times \lambda} \right) \quad \text{Eq 1.20}$$

1.3.3 Coefficient non linéaire effectif d_{eff}

Pour une configuration donnée, la polarisation non linéaire peut se mettre sous la forme suivante dans le cas de la GSH :

$$P(2\omega) = 2d_{\text{eff}}E^2(\omega) \quad \text{Eq 1.21}$$

C'est cette relation qui définit le coefficient non linéaire effectif d_{eff} .

Une fois la direction d'accord de phase localisée, la caractérisation physique du cristal non linéaire nécessite de mesurer l'efficacité de conversion de fréquence définie comme $P(2\omega)/E^2(\omega)$ afin d'en déduire le coefficient non linéaire effectif associé. Il caractérise donc l'importance de la non-linéarité. Celui-ci varie d'une direction d'accord de phase à une autre. En général, la direction de propagation n'est pas le long des axes principaux du cristal et le coefficient d_{eff} est alors une combinaison linéaire de plusieurs coefficients optiques ONL d_i .

Dans le cas des cristaux uniaxes, le coefficient non linéaire effectif d_{eff} pour chaque accord de phase et pour chaque classe de symétrie est donné dans le **Tableau 1.5** [8].

Tableau 1.5 : Tableau récapitulatif du coefficient non linéaire effectif de différentes classes de cristaux uniaxes pour la génération de somme de fréquence [8].

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

Dans le cas des cristaux biaxes, nous ne montrons que le coefficient non linéaire pour le groupe d'espace C_m associé à la classe cristalline m dans le **Tableau 1.6**. Pour les autres classes cristallines des cristaux biaxes, la formule de d_{eff} peut être trouvée dans la référence [9].

Tableau 1.6 : Expression des coefficients non linéaires effectifs correspondant à la classe cristalline m pour la génération de somme de fréquence [9].

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

1.3.4 L'angle de double réfraction (walk-off)

L'angle de walk-off est inhérent à la biréfringence du matériau exploitée pour réaliser l'accord de phase. Il peut être interprété de deux façons différentes. La première explication est mentionnée dans ce chapitre : dans un milieu biréfringent, le phénomène de walk-off [10][11] correspond à une différence d'orientation entre les directions de propagation du flux énergétique et de l'onde elle-même. C'est ainsi que la propagation de l'énergie de l'onde fondamentale forme un angle ϱ (l'angle de walk-off) avec celle de l'onde du second harmonique. La deuxième interprétation de l'angle de walk-off est montrée dans la **Figure 1.13**. Dans un cristal uniaxe, les faisceaux des ondes ordinaires et extraordinaires ne rencontrent pas les mêmes indices de réfraction : ils s'écartent l'un de l'autre de l'angle ϱ qui correspond à l'angle de walk-off (ou de double réfraction). Il y a qu'une seule polarisation qui subit une déviation due à l'effet de walk-off, c'est l'onde extraordinaire ; l'onde ordinaire, comme son nom le sous-entend, ne présente pas de walk-off. Néanmoins, on rencontre cela pour les deux polarisations dans le cas général d'un cristal biaxe.

Pour un **cristal uniaxe**, la valeur de l'angle de walk-off peut être calculée en utilisant l'**Eq 1.22**.

$$\varrho(\theta) = \pm \arctan \left[\left(\frac{n_e}{n_o} \right)^2 \tan \theta \right] \quad \text{Eq 1.22}$$

Dans cette formule, le signe du haut est utilisé pour des cristaux uniaxes négatifs, le signe du bas concerne les cristaux uniaxes positifs.

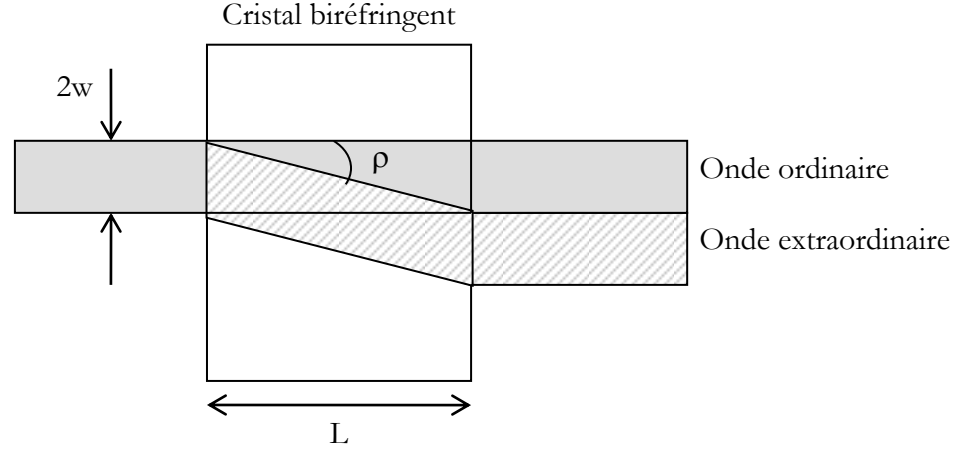


Figure 1.13 : Schéma du principe de double réfraction. L'angle de double réfraction est ρ .
 $2w$ correspond au diamètre du faisceau incident.

Pour un **cristal biaxe**, en première approximation, nous pouvons utiliser la même formule que pour le cristal uniaxe, mais elle n'est valable que dans les plans principaux. Pour un calcul précis, l'**Eq 1.23** peut être utilisée :

$$\tan Q = n^2 \left[\left(\frac{s_X}{n^2 - n_X^2} \right)^2 + \left(\frac{s_Y}{n^2 - n_Y^2} \right)^2 + \left(\frac{s_Z}{n^2 - n_Z^2} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad \text{Eq 1.23}$$

$$\text{avec } \begin{pmatrix} s_X \\ s_Y \\ s_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

Il est primordial de connaître précisément l'amplitude du phénomène de walk-off pour évaluer l'aptitude d'un cristal à être utilisé sur une grande longueur comme doubleur de fréquence. Pour des cristaux de petite épaisseur, l'effet n'est pas trop gênant, mais la puissance de l'onde harmonique générée est limitée dès que le cristal est trop long ou que le faisceau est de trop petite taille.

L'angle de walk-off est nul pour l'accord de phase non critique, c'est-à-dire lorsque la propagation des ondes s'effectue selon l'un des axes principaux du milieu X, Y ou Z (et que la direction de ces axes est indépendante de la fréquence).

1.3.5 Tolérances angulaire, thermique et spectrale

La formule de rendement de conversion (**Eq 1-19**) contient un facteur en sinus cardinal $\sin^2(\Delta kL/2)/(\Delta kL/2)^2$. Ce facteur vaut 1 (maximum) quand Δk est égal à 0, c'est-à-dire que l'efficacité de doublage est maximale quand la condition d'accord de phase est satisfaite. Les tolérances angulaire, thermique et spectrale quantifient les écarts en angle, en température et en fréquence des ondes interagissantes de telle sorte que l'intensité du doublage soit réduite de moitié par rapport à sa valeur maximale obtenue pour un accord de phase parfait (**Figure 1.14**).

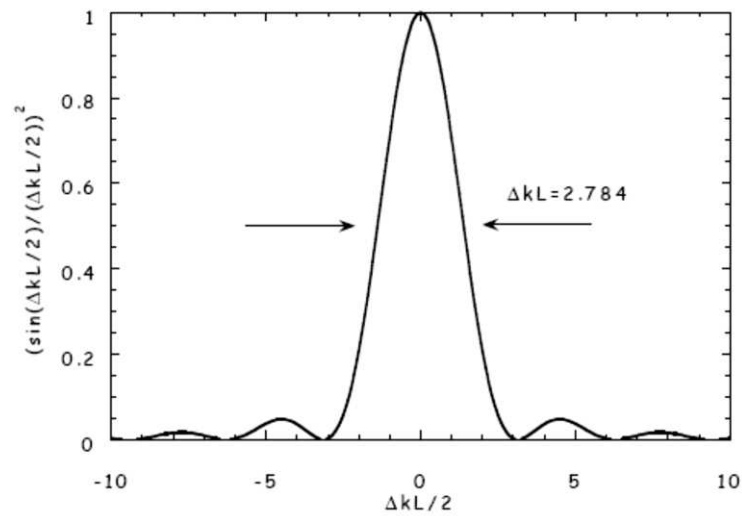


Figure 1.14 : Représentation de la fonction sinus cardinal au carré.

Le principe général pour calculer ces tolérances consiste à développer Δk en série de Taylor au voisinage des angles, longueurs d'onde et températures de condition d'accord de phase. Par exemple, dans le cas de la tolérance angulaire, la variation du désaccord de phase Δk avec θ pour un cristal uniaxe s'écrit par [12][13].

$$\Delta k = (\Delta k)_{\theta=\theta_m} + \left. \frac{\partial(\Delta k)}{\partial \theta} \right|_{\theta=\theta_m} \cdot \Delta \theta + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2(\Delta k)}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=\theta_m} \cdot (\Delta \theta)^2 + \dots \quad \text{Eq 1.24}$$

Les formules précises qui permettent de calculer la tolérance angulaire sont données dans la référence [7].

Pour le choix de cristaux pour l'optique non linéaire, on préférera des tolérances angulaires, thermiques et spectrales élevées. Les raisons en sont les suivantes :

- Une tolérance angulaire élevée permet une plus grande marge dans l'orientation et la taille des cristaux. Également, une tolérance angulaire élevée permet une focalisation du faisceau plus forte, et ainsi un rendement de conversion plus grand.
- Une tolérance thermique élevée donne un gage de stabilité de la conversion de fréquence quelles que soient les fluctuations de température ressenties par le cristal.
- Une tolérance spectrale élevée autorise une plus grande variation de la fréquence du rayonnement laser incident.

1.4 Méthodes de cristallogenèse

1.4.1 Généralités

Le développement de l'optique, tant sur le plan fondamental qu'applicatif, est indissociable des progrès réalisés en science et génie des matériaux. En effet, l'optique est très consommatrice de matériaux massifs, de couches minces ou de fibres, qu'ils soient minéraux ou organiques, amorphes ou cristallisés. Dans ce domaine, les cristaux occupent une place prépondérante. Il est alors important d'être capable de développer des méthodes d'élaboration de nouveaux matériaux en fonction de l'évolution des besoins. La nature du cristal à élaborer conditionne pour une grande part la technique d'élaboration à utiliser.

Si les compositions de la phase liquide et de la phase solide en équilibre sont identiques à celle du cristal souhaité, le composé est dit à **fusion congruente**. Il est possible d'entreprendre la croissance cristalline directement à partir du matériau fondu par des techniques telles que la méthode Verneuil, la méthode Czochralski, la méthode Bridgman-Stockbarger, Kyropoulos ou encore la méthode de fusion de zone. Ce sont des méthodes à croissance rapide, de l'ordre du mm/h à plusieurs cm/h selon le composé considéré.

Dans le cas contraire, le composé est dit à **fusion non congruente**. La cristallogenèse nécessite l'utilisation d'un solvant (habituellement appelé flux lorsqu'il opère à haute température), ce qui introduit une difficulté supplémentaire ; la croissance en solution aqueuse, la croissance en flux et la croissance hydrothermale en sont des exemples. Ces sont des méthodes à croissance lente.

1.4.2 Méthode de tirage Czochralski

La méthode de tirage Czochralski a été inventée par Jan Czochralski en 1916 [14][15] et elle est aujourd'hui très employée dans l'industrie pour la synthèse du silicium ou du grenat. À partir de cette méthode, il est possible d'obtenir de cristaux de grande dimension ($\sim 2,5$ cm de diamètre au laboratoire) et de très bonne qualité optique. Cette méthode est en général privilégiée pour la synthèse de matériaux à fusion congruente pour des applications optiques.

a) *Dispositif*

Un creuset en platine ou en iridium contenant la charge frittée (mélange pré-réagi du cristal souhaité) est placé dans un ensemble réfractaire pour limiter les pertes de chaleur et donc les gradients thermiques (graine de zircon, tube de zircon, laine d'alumine). Le creuset est alors chauffé par induction pour fondre la charge. La charge occupant un volume plus important que le liquide, le remplissage se fait en plusieurs étapes à l'aide d'un entonnoir en quartz (**Figure 1.15**).

Une fois toute la charge fondue dans le creuset, on dispose un germe cristallin au bout d'une tige d'alumine reliée à un système de pesée combinant des moteurs de rotation et de translation, le tout placé au-dessus du creuset. Ainsi le germe est amené à quelques centimètres de la surface du bain fondu. En approchant lentement le germe cristallin au contact du bain, celui-ci « s'accroche » par capillarité au germe. Cet instant est déterminé en lisant la valeur de la masse indiquée par la balance qui augmente brusquement en raison des forces de tension superficielle qui s'exercent sur le germe au moment du contact avec le bain.

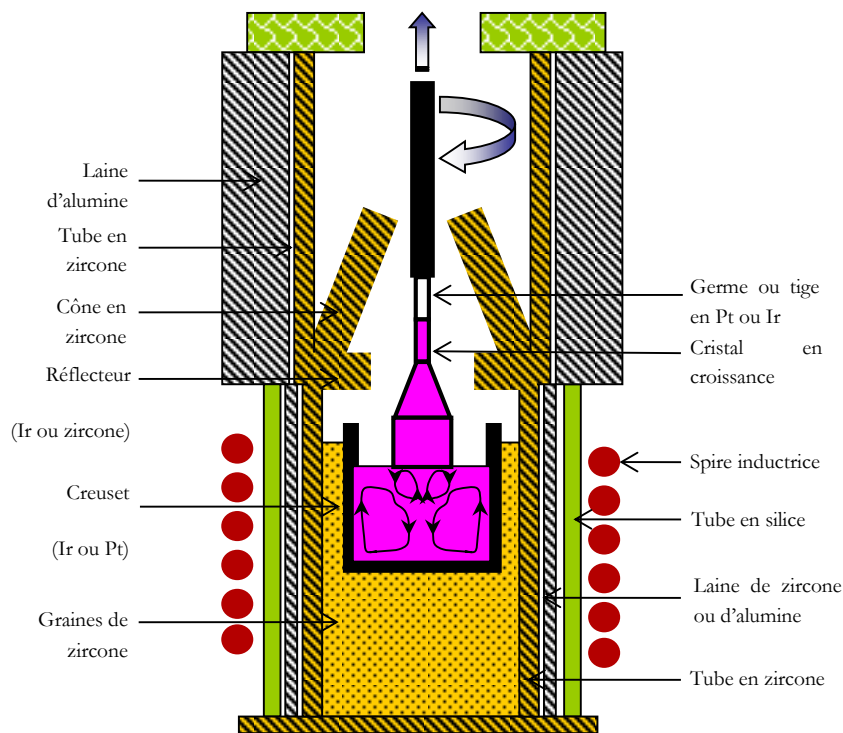


Figure 1.15 : Schéma du montage Czochralski et photo du dispositif.

b) *Paramètres de croissance*

Une fois les conditions d'équilibre du germe avec le bain trouvées, il convient d'identifier les paramètres nécessaires au bon déroulement de la croissance. En effet, un programme

informatique de régulation du procédé requiert, pour fonctionner, la connaissance d'un certain nombre de données. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories principales : paramètres géométriques, et paramètres de tirage.

➤ Paramètres géométriques

La croissance d'un cristal se déroule en quatre étapes, qui résultent dans la forme de cristal typique illustrée sur la **Figure 1.16**. Durant les premières heures de la croissance, le diamètre du cristal est maintenu à une valeur inférieure ou égale à celle du germe : c'est l'affinage, qui 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 mise en contact du germe et du bain. Un premier paramètre que l'utilisateur doit fixer est donc le diamètre et la longueur de cet affinage.

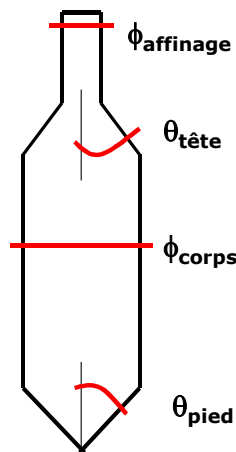


Figure 1.16 : Paramètres géométriques définissant la forme du cristal.

Lorsque quelques millimètres au moins de cristal se sont ainsi formés, il est enfin possible d'élargir progressivement le diamètre du cristal jusqu'à sa valeur nominale : c'est la tête. Une manière de définir sa forme consiste à imposer son demi-angle conique. Une fois la tête achevée, le corps du cristal peut se former. Il s'agit de la partie utile du cristal, c'est également la plus massive. Comme dans le cas de l'affinage, ce corps est caractérisé par son diamètre et sa longueur. Enfin, il est utile de réduire en fin de tirage le diamètre du cristal. En effet, à la fin de la croissance, il faut désolidariser le cristal du bain. Le cristal est soulevé assez brutalement, et il se produit un choc thermique au moment où le contact avec le bain est rompu. Cela engendre dans le cristal des contraintes, qui peuvent se traduire dans certains cas par l'apparition de fractures. Afin de minimiser ce choc thermique, il convient de réduire la surface de contact entre le solide et le liquide. La zone de cristal dans laquelle intervient cette réduction du diamètre est appelée pied. Comme la tête, elle peut être caractérisée par son demi-angle conique. L'ensemble des paramètres ainsi définis est nécessaire à l'utilisateur pour caractériser la forme de cristal visée. La régulation du diamètre du cristal par sa pesée lors du tirage est assistée par ordinateur. En effet, tous les

paramètres caractéristiques du cristal cités sont saisis dans un programmeur commandé par Labview qui va faire varier la puissance de chauffe (et donc la température du bain) en fonction de la vitesse massique de cristallisation du cristal.

- Si la cristallisation est trop importante, avec une prise de poids trop élevée (donc un diamètre du cristal plus grand que la valeur souhaitée), le programme réagit par une augmentation de la puissance de chauffe.
- Si la cristallisation est trop lente, avec une prise de poids trop faible (donc un diamètre du cristal plus petit que la valeur souhaitée), le programme réagit par une diminution de la puissance de chauffe.

➤ Paramètres de tirage

Parmi les paramètres de tirage figurent la vitesse de tirage et le diamètre du creuset. Avec la donnée des densités du solide et du liquide, deux paramètres liés au matériau, ils permettent en effet de calculer la vitesse linéaire de cristallisation. Lors de la formation du cristal, cette vitesse de cristallisation résulte non seulement du tirage du germe, mais également de la baisse progressive du niveau du liquide dans le creuset, consommé au fur et à mesure de la croissance. Cette vitesse est donnée par l'Eq 1.25 :

$$v_c = \frac{v_p}{1 - \frac{\rho_s r^2}{\rho_l R_c^2}} \quad \text{Eq 1.25}$$

où v_c et v_p sont les vitesses linéaires de cristallisation et de tirage respectivement, ρ_l et ρ_s les densités du liquide et du solide, R_c le rayon du creuset et r celui du cristal.

L'utilisateur choisit la vitesse de tirage en fonction du matériau qu'il souhaite élaborer. Les vitesses de tirage utilisées en technique Czochralski pour les matériaux oxydes sont de l'ordre de quelques mm/heure s'ils sont non dopés. En cas de dopage, il est nécessaire de diminuer fortement cette vitesse jusqu'à quelques dixièmes de mm par heure. Cette réduction permet de réduire les instabilités liées à des phénomènes locaux de surfusion et d'obtenir une concentration en dopant la plus homogène possible dans le cristal. Ce problème est particulièrement critique dans le cas de substitution de cations ayant des rayons ioniques très différents en raison de phénomènes de ségrégation [16].

Un paramètre très important de tirage doit également être pris en compte pour assurer une bonne qualité cristalline : c'est la vitesse de rotation. La vitesse de rotation joue un rôle crucial sur l'interface de croissance. Il faut ajuster la vitesse de rotation de telle sorte que l'interface soit la plus plate possible, voire légèrement convexe.

1.4.3 Avantages et inconvénients

La technique Czochralski présente les avantages et les inconvénients suivants :

➤ **Avantages :**

- ✓ La croissance en surface libre accommode les variations de volume liées à la solidification.
- ✓ Des cristaux de grandes dimensions et de très bonne qualité optique peuvent être obtenus.
- ✓ La composition chimique est contrôlable.

➤ **Inconvénients :**

- ✓ Pollution éventuelle par le creuset.
- ✓ Stries.

1.5 Méthode de cristallogenèse en flux

1.5.1 Principe

La méthode de croissance en flux est utilisée pour l'élaboration des monocristaux présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- ✓ fusion non congruente,
- ✓ température de fusion élevée,
- ✓ tension de vapeur importante à la fusion,
- ✓ transformation allotropique.

L'utilisation d'un flux comme solvant permet d'obtenir des cristaux d'un composé en dessous de son point de fusion. Le rôle principal du flux est d'abaisser la température de cristallisation du composé à élaborer et de former un diagramme de phase de type eutectique avec le cristal désiré (**Figure 1.17**). La détermination du diagramme d'équilibre entre le soluté A et le solvant B se fait par la technique d'analyse thermique différentielle :

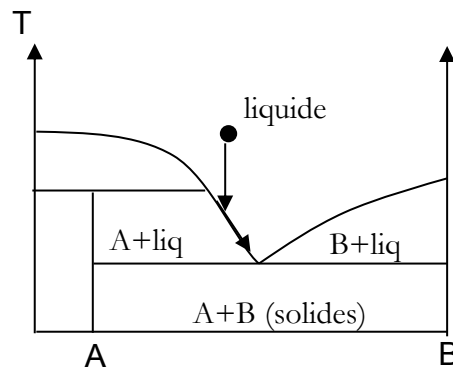


Figure 1.17 : Diagramme de phase d'un binaire. A = soluté (composé à cristalliser) ; B = solvant (flux). La flèche correspond au chemin de la concentration du liquide lors de la cristallogenèse.

La difficulté principale de cette méthode est le choix du flux. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de plus il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation. Les critères guidant le choix d'un flux sont :

- ✓ un pouvoir dissolvant assez grand,
- ✓ une inertie chimique vis à vis du composé à cristalliser,
- ✓ une faible volatilité,
- ✓ une faible viscosité pour limiter les problèmes de diffusion,
- ✓ une température de fusion basse, très éloignée de sa température d'ébullition,
- ✓ une grande solubilité dans l'eau ou dans un solvant courant dans le cas où il serait nécessaire d'éliminer le flux pour récupérer le cristal désiré.

Les flux les plus couramment utilisés sont : l'oxyde de plomb, de baryum, de molybdène, de bore, de bismuth ou les fluorures de plomb, d'alcalino-terreux et d'alcalins [17].

1.5.2 Dispositif

Avant de se lancer dans une croissance en flux, il est nécessaire d'effectuer au préalable des tests de nucléation spontanée afin d'évaluer la faisabilité de la cristallogenèse. Le mélange du soluté et du flux est placé dans un creuset (**Figure 1.18**) puis fondu en le portant à une température supérieure à la température de fusion (d'environ 50 °C). La cristallisation du composé est obtenue par refroidissement lent. Le flux est dissous pour récupérer les cristaux.

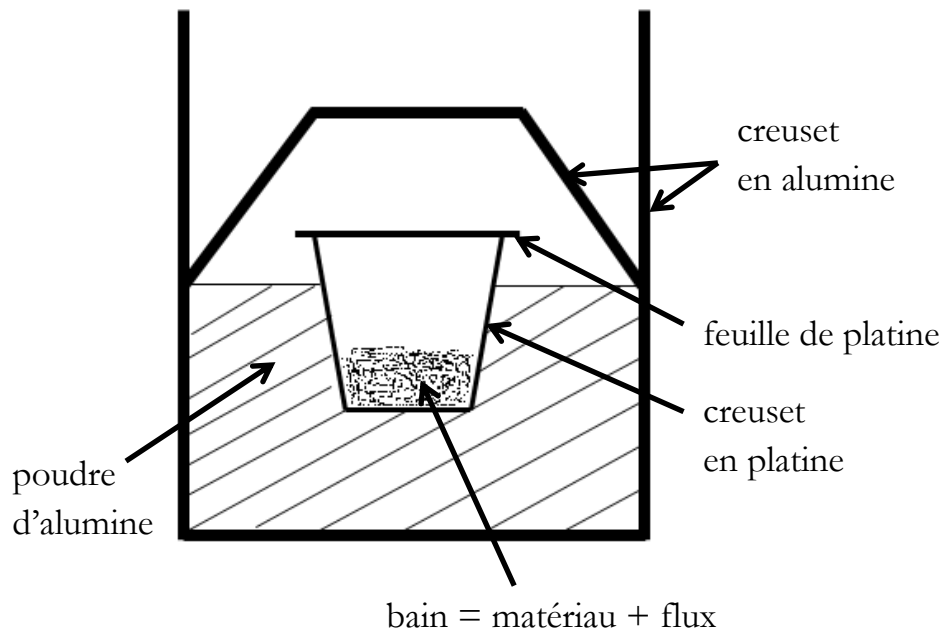


Figure 1.18 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse des cristaux par nucléation spontanée.

Ensuite, la croissance en flux sera réalisée en cherchant à contrôler la nucléation par l'utilisation d'un germe. Il existe plusieurs dispositifs de croissance en flux, tous utilisant en général le même type de four (Figure I-27). Leurs différences sont les suivantes :

- Top-Seeded-Solution Growth (TSSG) (**Figure 1.19** et **Figure 1.20**) : le germe est seulement en contact avec la surface du bain.
- Middle-Seeded-Solution Growth (MSSG): le germe est immergé dans le bain (et souvent excentré).
- Le tirage à partir du flux : le germe est mis en contact avec la surface du bain. Une translation très lente du germe vers le haut est ensuite appliquée (de l'ordre du millimètre par jour) quand la cristallisation démarre.



Figure 1.19 : photos de deux fours résistifs (2 zones et 3 zones) utilisés au laboratoire.

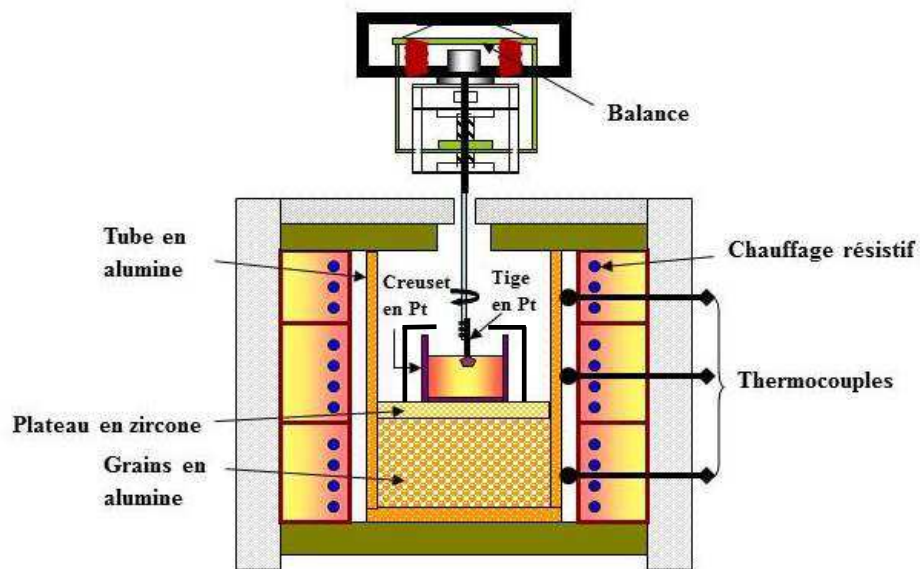


Figure 1.20 : montage du four TSSG trois zones.

Par comparaison, la grande différence entre le four de flux et le four Czochralski est en général le système de chauffage. Dans le four Czochralski, le creuset est chauffé par induction moyenne fréquence (15 kHz dans notre cas). La température du bain croît du centre vers les bords du creuset, en passant de la température de solidification à celle de fusion de la phase souhaitée. Par conséquent, il y a beaucoup de gradient thermique radial dans le bain. Ce gradient est difficile à mesurer à cause de couplage entre le thermocouple et la spire inductrice. Dans le four Czochralski, le gradient thermique axial (plus facile à estimer) au-dessus du creuset Pt est le plus élevé, il est de l'ordre de la dizaine de degrés par centimètre. Des mesures du gradient axial seront présentées dans la partie 2.2.2 dans le cadre de la croissance de cristaux de CBF Etant

donné que le facteur entre le gradient axial et le gradient radial est d'environ un ordre de grandeur, **le gradient thermique radial du four de Czochralski est probablement pour notre dispositif de quelques degrés par cm. Par comparaison avec le four Czochralski, il y a très peu de gradient thermique horizontal, environ 0,4 °C/cm, dans le four du flux que nous avons développé au laboratoire en raison du chauffage résistif.** La température varie donc très peu du centre vers le bord de creuset.

Deux fours pour la technique du flux ont été développés au laboratoire et sont constitués pour l'un de deux zones de chauffage et pour l'autre trois zones. Tout comme pour le four Czochralski, des mesures du gradient axial seront présentées dans la partie 3.2.3 dans le cadre de la croissance de cristaux de YAB. Le creuset est souvent mis dans la zone centrale dont la température est la plus homogène pour éviter d'être perturbé par la température extérieure. Les températures des zones sont mesurées par des thermocouples, et un système de régulation est assuré par pilotage informatique pour respecter le profil de température voulu par l'utilisateur. Ce système de régulation est complété d'un suivi de la croissance du cristal par un système de pesée. Si la vitesse de cristallisation est très élevée, la pente de refroidissement sera diminuée par l'opérateur; dans le cas contraire, la pente sera augmentée. Notre montage offre la possibilité d'une translation très lente du germe de l'ordre du dixième de millimètre par jour et un contrôle très précis du refroidissement de 0,1 °C/jour.

1.5.3 Croissance à partir du flux

Indépendamment des dispositifs, il y a plusieurs méthodes possibles pour synthétiser les cristaux par croissance en flux.

➤ L'évaporation du flux

C'est une méthode utilisée pour des flux volatils (par exemple, $\text{PbO} - \text{PbF}_2$). La croissance des cristaux est contrôlée par une limitation de la vitesse d'évaporation du flux entretenant la sursaturation du bain. Le palier d'évaporation peut être de trois à dix jours, suivi d'un refroidissement lent (5 à 10 °C/h).

➤ Le refroidissement lent

Cette méthode consiste en un refroidissement lent à partir d'une solution non saturée pour l'amener à saturation. La cristallisation débute quelques degrés en dessous de la température de saturation. La vitesse de refroidissement varie entre quelques degrés par jour et 0,1 °C/j. Le cristal, développé à partir d'un germe monté sur une canne de tirage, est désolidarisé du bain avant la cristallisation du flux.

➤ Le tirage à partir d'un flux

Après mise en solution (**Figure 1.17**) le bain est refroidi lentement pour atteindre la courbe du liquidus. Quand la température de saturation du soluté dans le solvant est atteinte, on place un germe en contact avec le bain pour permettre la cristallisation du composé. Un refroidissement lent d'environ 0,1 °C par jour est ensuite imposé pour suivre l'évolution de la courbe du liquidus causée par la variation de la composition du bain (diminution de la concentration en soluté suite à la cristallisation de celui-ci). Une translation lente (quelques millimètres par jour) est lancée en même temps avec le refroidissement lent.

1.5.4 Avantages et inconvénients

Comme les autres méthodes de cristallogenèse, la croissance en flux possède aussi des avantages et des inconvénients.

➤ Avantages :

- ✓ La température de fusion du mélange soluté-solvant est inférieure à celle du soluté.
- ✓ Des cristaux à fusion non congruente peuvent être élaborés.

➤ Inconvénients :

- ✓ Contamination éventuelle par le flux.
- ✓ Choix du flux difficile.
- ✓ Vitesse de refroidissement très lente (0,1 °C par jour), la durée de tirage est très longue (au moins 1 mois).
- ✓ La taille du cristal dépend de la taille du creuset.

1.6 Critères de sélection des matériaux

Une technique prometteuse pour la réalisation de dispositifs lasers solides émettant dans l'ultraviolet consiste à disposer en cascade plusieurs cristaux non linéaires pour convertir la fréquence d'un rayonnement laser fondamental infrarouge. Dans ce but, les plus gros efforts de recherche actuels s'orientent vers des cristaux à base de **borates** (non centro-symétriques et non cubiques pour permettre l'obtention d'un phénomène non linéaire) du fait des bonnes propriétés générales de cette classe de matériaux en terme de transparence dans l'ultraviolet, d'efficacité non linéaire et de résistance aux dommages laser, combinées à leur grande richesse chimique.

Les cristaux non centrosymétriques et non cubiques permettent d'obtenir un phénomène non linéaire, et les cristaux à base de borates sont souvent utilisés pour la génération de laser dans le visible et l'ultraviolet. Le cristal idéal doit posséder les propriétés suivantes :

- ✓ Des coefficients non linéaires d_{eff} élevés.
- ✓ Une biréfringence adéquate entre 0,05 et 0,1.
- ✓ Une fenêtre de transparence étendue de l'infrarouge à l'ultraviolet.
- ✓ Un seuil de dommage laser élevé.
- ✓ Une bonne stabilité chimique (non hygroscopique notamment) et mécanique.

1.6.1 Relations structure - propriétés

C. Chen *et al.* [18][19] ont établi la « **théorie des groupes anioniques** ». Ce modèle tend à relier les propriétés microstructurales et volumiques d'un cristal. Ces auteurs supposent que seuls les groupes anioniques contribuent aux processus non linéaires. Comme pour les matériaux organiques, chaque contribution d'une molécule liée à une structure de base est additionnée pour s'approcher des propriétés conférées au volume : le tenseur de susceptibilité macroscopique résulte de la superposition des susceptibilités non linéaires microscopiques.

Ainsi, les groupements borates simples B_3O_6 , B_3O_7 , BO_3 , BO_4 , précédemment ont des susceptibilités de second ordre qui évoluent comme suit :

$$\chi^{(2)}(B_3O_6) > \chi^{(2)}(B_3O_7) > \chi^{(2)}(BO_3) > \chi^{(2)}(BO_4) \quad [20]$$

Leur seuil d'absorption varie de façon inverse, car les bandes interdites de ces groupements anioniques vérifient les relations suivantes :

$$\Delta E_g(BO_4) > \Delta E_g(BO_3) > \Delta E_g(B_3O_7) > \Delta E_g(B_3O_6) \quad [20]$$

Un matériau ONL idéal aurait une susceptibilité du second ordre élevée et également une grande bande interdite. Le groupement B_3O_6 possède la plus grande susceptibilité du second ordre, mais sa bande interdite est a priori la plus étroite. En conséquence, ce n'est pas un bon choix pour un matériau ONL. Suivant le même raisonnement, le groupement BO_4 n'est pas favorable. Il faut trouver un bon compromis entre la susceptibilité et la largeur de bande interdite : **c'est pourquoi les groupements anioniques BO_3 et B_3O_7 sont généralement**

préférés pour la recherche de nouveaux matériaux borates ONL utilisés dans le domaine UV.

Avec le groupement BO_3 comme unité principale de structure, le matériau idéal non linéaire dans l'UV doit vérifier les critères suivants :

- ✓ Les groupements triangles doivent être « coplanaires » pour permettre d'avoir non seulement un grand coefficient non linéaire, mais également une biréfringence adéquate. Quand les groupements BO_3 adoptent un arrangement parfaitement coplanaire, la biréfringence peut être très importante. Cependant une très grande biréfringence n'est pas souhaitée pour un matériau optique non linéaire parce qu'elle conduit à un angle de « walk-off » élevé. Pour réaliser un optimum de biréfringence (0,05 - 0,1) avec conservation d'une grande bande interdite, il faut que l'alignement des groupements BO_3 ne soit pas parfait, mais qu'au moins une liaison B-O par triangle soit maintenue alignée. La **Figure 1.21** présente un bon compromis d'arrangement de groupements BO_3 :

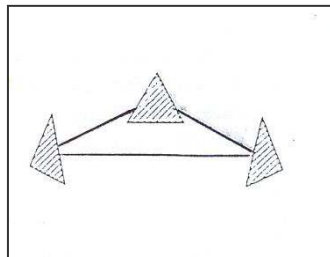


Figure 1.21 : Arrangement souhaitable des groupements BO_3 pour l'obtention d'un optimum de biréfringence avec conservation d'une grande bande interdite.

- ✓ La « densité » de groupements BO_3 doit être grande de sorte à obtenir un coefficient non linéaire élevé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons quelques applications vers 250 nm et 350 nm des lasers solides émettant dans l'ultraviolet, puis nous rappelons les principes de l'effet optique non linéaire qui sont au cœur de nos préoccupations. Ces principes montrent notamment comment il est possible d'obtenir une émission laser visible ou ultraviolette par génération de second harmonique (GSH), génération de troisième harmonique (GTH) et génération de quatrième harmonique (GQH) dans un cristal optique non linéaire. Puis nous exposons les principes de base des méthodes de croissance cristalline que nous utiliserons pour élaborer les monocristaux des matériaux non linéaires ainsi que les critères de sélection qui permettent leur choix.

Bibliographie

- [1] W. Ubachs, “Nonlinear optics,” *Lect. Note laser Cent. vrije Univ. amsterdam*, pp. 1–83, 2001.
- [2] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics, Electromagnetic theory of propagation interference and diffraction of light*. Cambridge University Press, 1980.
- [3] A. Yariv and P. Yeh, *Optical waves in crystals*. Wiley Toronto, 1984.
- [4] D. A. Roberts, “Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, no. 10, pp. 2057–2074, 1992.
- [5] G. C. Bhar and U. Chatterjee, “Analyses of phase matching for noncollinear three wave mixing in uniaxial crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 6, pp. 1103–1107, 1990.
- [6] R. L. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics*. Ed. Dekker New York, 1996.
- [7] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals*. Springer, 1997.
- [8] R. L. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics*. Ed. Dekker New York, 2003.
- [9] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals*. Springer, 1991.
- [10] B. Bréhat and B. Wyncke, “Calculation of the effective second-order nonlinear coefficient along the phase matching in acentric Orthorhombic biaxial crystals,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 22, pp. 363–373, 1989.
- [11] F. Bréhat and B. Wyncke, “Calculation of double refraction walk-off angle along the phase-matching direction in nonlinear biaxial crystals,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 22, pp. 1891–1898, 1989.
- [12] J. Yao, W. Sheng, and W. Shi, “Accurate calculation of the optimum phase matching parameters in the three-wave interactions with biaxial nonlinear optical crystals,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 9, no. 6, pp. 891–902, 1992.
- [13] D. Hon, *High average power, efficient second harmonic generation*. Holland publishing compagny, 1979.
- [14] M. Spiesser, “Jan Czochralski et la méthode du tirage,” *Bull. GFCC*, 1999.
- [15] J. Czochralski, “No Title,” *Z. Phys. Chem*, vol. 92, p. 219, 1918.

- [16] B. Boulanger, “Cristaux massifs et en couches minces pour l’optique: élaboration et caractérisation,” EDP Sciences, 2005.
- [17] D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal growth from high temperature solutions*. New York Academy Press, 1975.
- [18] C. Chen, “No Title,” *Acta Phys. Sin*, vol. 25, p. 146, 1976.
- [19] C. Chen and G. Z. Liu, “Recent advances in nonlinear optical and electro-optical materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci*, vol. 16, p. 203, 1986.
- [20] C. Chen, N. Ye, J. Lin, J. Jiang, W. Zeng, and B. Wu, “Computer-assisted search for nonlinear optical crystals,” *Adv. Mat*, vol. 11, no. 13, pp. 1071–1078, 1999.

Chapitre 2: Élaboration et caractérisation de $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) pour la génération de troisième harmonique à 343 nm

Introduction

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 au sein du LCMCP 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. De plus, aucune performance de génération du troisième harmonique n'a été enregistrée à ce jour. L'étude de ce matériau doit donc se poursuivre afin de déterminer s'il peut être une alternative solide à LBO.

Au sein de ce chapitre, nous présenterons un état de l'art des matériaux pouvant générer le troisième harmonique à 355 nm, puis nous exposerons les différentes pistes explorées tant au niveau des paramètres de croissance que de la nature du flux utilisé dans le but d'améliorer la qualité cristalline des monocristaux de CBF obtenus en four Czochralski. Nous présenterons les performances de génération du troisième harmonique que nous avons obtenues et les comparerons à celles obtenues à partir du cristal commercial LBO. Enfin, nous essayerons de substituer partiellement le calcium par le magnésium à travers des synthèses de la solution solide $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ sous forme polycristalline puis sous forme monocristalline par des croissances en four Czochralski. Les matériaux obtenus seront caractérisés d'un point de vue structural et chimique.

2.1 État de l'art des matériaux pouvant générer le troisième harmonique à 343 nm et 355 nm

Cette partie présente un état de l'art des principaux cristaux non linéaires pouvant générer le quatrième harmonique à 355 nm. Les propriétés structurales, thermiques, optiques linéaires et non linéaires ainsi que les principaux résultats GTH ($1064 + 532 \rightarrow 355$ nm) sont présentés pour chaque matériau. Toutes les données sont rassemblées dans les **Tableau 2.1**, **Tableau 2.2** et **Tableau 2.3**.

2.1.1 LiB_3O_5 (LBO)

Le borate de lithium LiB_3O_5 (LBO) a été reporté pour la première fois dans la littérature en 1955 par *Mazzetti et al.* [1]. Il cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ [2] et sa structure est composée de groupements borates $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$. La croissance de cristaux de LBO doit se faire par flux du fait de sa fusion non congruente à 834 °C précédée d'une décomposition en LiBO_2 et $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ à 595 °C [3]. Pendant de très nombreuses années, la croissance de LBO s'est faite en flux B_2O_3 . Par exemple, en 1990, *Wu et al.* ont synthétisé un cristal de LBO de dimensions 38 x 24 x 4 mm³ à partir d'un bain riche en B_2O_3 de composition 20 Li_2O – 80 B_2O_3 (% mol) [4]. Le défaut majeur des bains riche en bore est l'importante viscosité qui limite le transport de matière à l'interface liquide – solide et empêche donc l'obtention de cristaux de grandes dimensions en une période de temps raisonnable. Afin de diminuer la viscosité du bain, plusieurs composés peuvent être ajoutés tels que LiF, NaF, NaCl et MoO_3 [5][6]. À partir de 1996, le système Li_2O – B_2O_3 – MoO_3 a été étudié en détail [7]. L'avantage de MoO_3 est qu'il permet de réduire considérablement la viscosité du bain et donc d'obtenir des vitesses de cristallisation beaucoup plus élevées. L'amélioration du flux, combinée au développement de nouvelles méthodes de croissance, a permis ces dernières années la synthèse de cristaux de très grandes dimensions ayant une masse avoisinant les 2 kg et possédant une excellente qualité optique. On peut citer à ce titre, l'obtention par *I. Nikolov et al.* [8] de la société Coherent d'un cristal de LBO d'une masse de 2 kg à partir d'un flux à base de MoO_3 . La société française Cristal Laser [9], seul fabricant industriel en Europe de cristaux pour l'optique non linéaire, produit également des monocristaux de LBO de grandes dimensions comme on peut le voir sur la **Figure 2.1**.



Figure 2.1 : monocristal de LBO produit par la société française Cristal Laser [9].

Les propriétés non linéaires de ce matériau ont pour la première fois été reportées par le groupe de *C. Chen* en 1989 [10]. LBO présente une transparence étendue dans l'ultraviolet (seuil de coupure à 160 nm), une bonne efficacité non linéaire ($d_{31} = 0,96$ pm/V et $d_{32} = 1,04$ pm/V [11]) et une biréfringence modérée ($\Delta n = 0,043$ à 589 nm [12]). La plus courte longueur d'onde que puisse doubler en fréquence LBO est 554 nm (type I). Il ne possède donc pas de conditions d'accord de phase pour la génération du quatrième harmonique à 266 nm par simple doublage de fréquence. LBO, disponible commercialement, est largement employé pour la génération des deuxième et troisième harmoniques en type I et II de lasers tels que YAG : Nd et YVO₄ : Nd. On peut citer à ce titre la puissance moyenne de 43,7 W à 355 nm correspondant à un rendement de conversion de 42 % obtenue en 2013 par *Chen et al* à partir d'un cristal de LBO de dimensions 5 x 5 x 20 mm³ taillé pour un accord de phase en type II ($\theta = 42^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) et d'un laser YVO₄ : Nd possédant une puissance moyenne de 104 W, une fréquence de 400 kHz et une durée d'impulsion de 10 ns.

LBO est actuellement le matériau le plus utilisé pour la génération du troisième harmonique à partir de lasers tels que YAG : Nd. Cela s'explique par ses bonnes propriétés non linéaires et surtout par une excellente qualité optique, fruit d'un intense développement depuis près de trente ans qui permet d'utiliser pleinement son potentiel. Malgré tout, LBO continue d'être étudié notamment en vue d'améliorer sa durée de vie qui est limitée par la formation de défauts en surface [13][14][15].

2.1.2 CsB₃O₅

Le borate de césium CsB₃O₅ a été reporté pour la première fois dans la littérature en 1958 [16]. Il cristallise dans le groupe d'espace P2₁2₁2₁. Il possède comme LBO des groupements borate (B₃O₇)⁵⁻. Contrairement à LBO, CBO possède une fusion congruente à 835 °C. En 1993, *Y. Wu et al.* ont procédé à la croissance de cristaux de taille centimétrique à partir d'une composition stoechiométrique. À la fin des années 90, des cristaux de dimensions 40 x 25 x 25 mm³ ont été élaborés par les techniques Czochralski et Kyropoulos [17][18]. L'importante volatilité de Cs₂O rend généralement les croissances instables, notamment dans le cas de

techniques présentant des forts gradients thermiques telles que la technique Czochralski. Cela conduit notamment à la présence d'inclusions. Il est donc difficile d'obtenir des cristaux de CBO de bonne qualité et de grandes dimensions à partir de bains de composition stoechiométrique. Une des solutions est d'utiliser pour la croissance un bain riche en Cs_2O afin de compenser l'évaporation de ce dernier. En 1999, *Kagebayashi et al.* ont obtenu un cristal de dimensions $45 \times 41 \times 44 \text{ mm}^3$ ne possédant ni fracture ni inclusions à partir d'un bain enrichi de 8,9 % mol en Cs_2O [19]. Malgré un net progrès dans la qualité des cristaux obtenus, certains défauts tels que des centres diffusants sont toujours présents [20] (**Figure 2.2**).

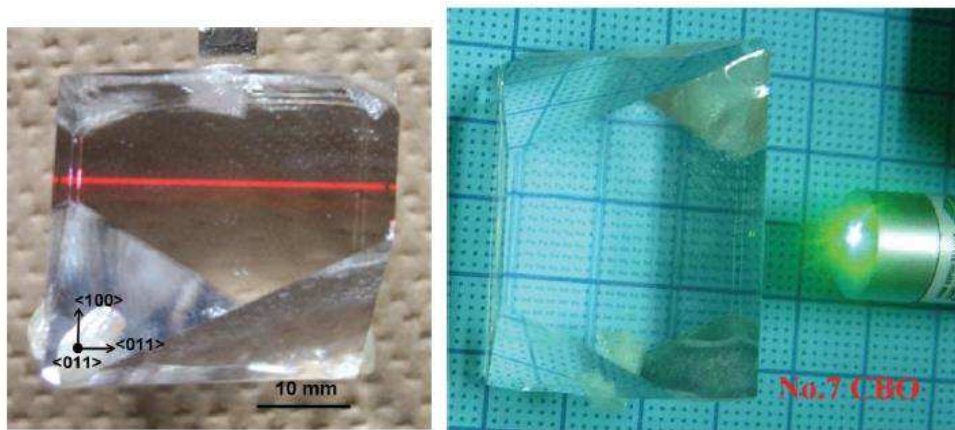


Figure 2.2 : centres diffusants observés (photo de gauche) dans un cristal de CBO synthétisé en « autoflux » $\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [20] et cristal synthétisé en flux $\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ne présentant pas de centres diffusants (photo de droite) [21].

Dans le but d'abaisser la température de croissance ainsi que la volatilité du bain, plusieurs flux tels que NaF , V_2O_5 et MoO_3 ont été proposés [22][23]. Ainsi en 2012, *S. Lin et al* [21] ont pu obtenir, à partir d'un bain de composition $2 \text{ Cs}_2\text{O} - 3 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{ MoO}_3$ (proportions molaires) (composition optimale d'un point de vue de la viscosité et de la volatilité selon les auteurs) un cristal de dimensions $29 \times 31 \times 47 \text{ mm}^3$ pesant 103 g. La température de saturation est de 611°C et la vitesse de refroidissement se situe entre $0,1^\circ\text{C}/\text{jour}$ et $0,8^\circ\text{C}/\text{jour}$. Comme on peut le voir sur la **Figure 2.2**, le cristal obtenu ne présente pas de centres diffusants. Récemment, ce même groupe a obtenu un cristal de dimensions $47 \times 45 \times 41 \text{ mm}^3$ d'une masse de 221 g à partir d'un bain de même composition que celui cité précédemment [24].



Figure 2.3 : cristal de CBO de dimensions $47 \times 45 \times 41 \text{ mm}^3$ et d'une masse de 221 g synthétisé à partir d'un bain de composition $2 \text{ Cs}_2\text{O} - 3 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{ MoO}_3$ (proportions molaires) [24].

Concernant les propriétés optiques linéaires et non linéaires, elles s'avèrent être très similaires à celles de LBO. En effet, CBO possède une biréfringence $\Delta n = 0,061$ à 589 nm [25] qui ne lui permet pas, tout comme LBO, de générer le quatrième harmonique à 266 nm par simple doublage de fréquence. Son seuil de coupure se situe à 170 nm. CBO possède un seul coefficient non linéaire non nul d_{14} qui vaut 1,15 pm/V [11], ce qui est similaire aux valeurs des coefficients de LBO. La différence majeure entre LBO et CBO se situe au niveau des valeurs des coefficients non linéaires effectifs d_{eff} pour la génération de troisième harmonique à 355 nm du fait des expressions différentes des d_{eff} pour les deux cristaux (**Tableau 2.2**). Les énormes progrès réalisés sur la croissance, ainsi qu'une efficacité non linéaire légèrement plus élevée que celle de LBO, font de CBO un matériau très intéressant pour la THG à 355 nm à partir d'un laser YAG : Nd. En 2013, N. Zhai *et al* [26] ont obtenu une puissance moyenne de 46,4 W à 355 nm correspondant à un rendement de conversion de 35,4 % à partir d'un cristal de CBO de dimensions $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ taillé pour un accord de phase en type II. Le laser infrarouge YAG : Nd est cadencé à 10 kHz et des impulsions d'une durée de 10 ns permettent d'obtenir une puissance moyenne de 150 W. Ce résultat récent témoigne du retard comblé par CBO par rapport à LBO au niveau de la qualité cristalline et le place comme une alternative en tant que cristal optique non linéaire dans les lasers solides émettant à 355 nm.

2.1.3 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ (BABF)

$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ est un matériau appartenant à la famille BaMBO_3F_2 ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) découverte par H. Park, H et J. Barbier en 2000 [27]. Il cristallise dans le groupe d'espace hexagonal P-62c [28]. La structure de BABF est constituée de pyramides trigonales AlO_3F_2 connectées entre elles par des groupements borates BO_3 . Ces groupements constituent des feuillets entre lesquels s'insèrent les atomes de baryum (**Figure 2.4**).

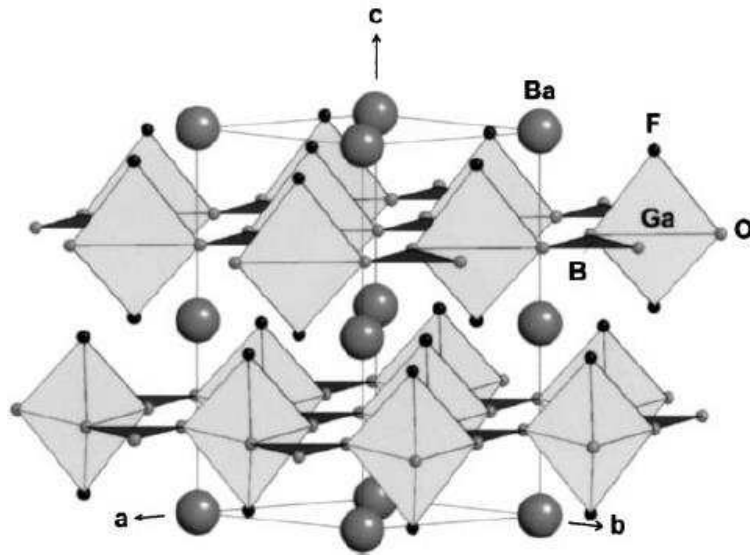


Figure 2.4 : structure de la famille BaMBO_3F_2 [27].

Sa décomposition autour de 975°C nécessite une croissance en flux. Les premiers cristaux ont été obtenus en flux NaF par la méthode MSSG [29]. Les cristaux obtenus possédaient des inclusions et la croissance était difficile à contrôler du fait de la forte volatilité du flux mais aussi du matériau puisqu'il contient du fluor. Ces problèmes ont été résolus par *Yue et al* [30] en utilisant comme flux le système $\text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$. 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 2.5**) [31].



Figure 2.5 : monocristal de BABF obtenu en flux $\text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$ [31].

Concernant les propriétés optiques, BABF ne peut pas générer le quatrième harmonique à 266 nm par simple doublage de 532 nm . 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 nm en type II. C'est pourquoi ce matériau est particulièrement étudié pour la génération du troisième harmonique à 355 nm . $2,9 \text{ W}$

à 355 nm et un rendement de conversion η ($1064 \rightarrow 355$ nm) = 9,8 % ont été obtenus grâce à un cristal de dimensions 4 x 4 x 12,14 mm³ taillé pour un accord de phase en type I à partir d'un laser Nd :YAG de 70 ns d'impulsion et 10 kHz de fréquence [31]. La puissance obtenue a été stabilisée sur une durée de huit heures. Cela met en évidence la bonne qualité cristalline du matériau.

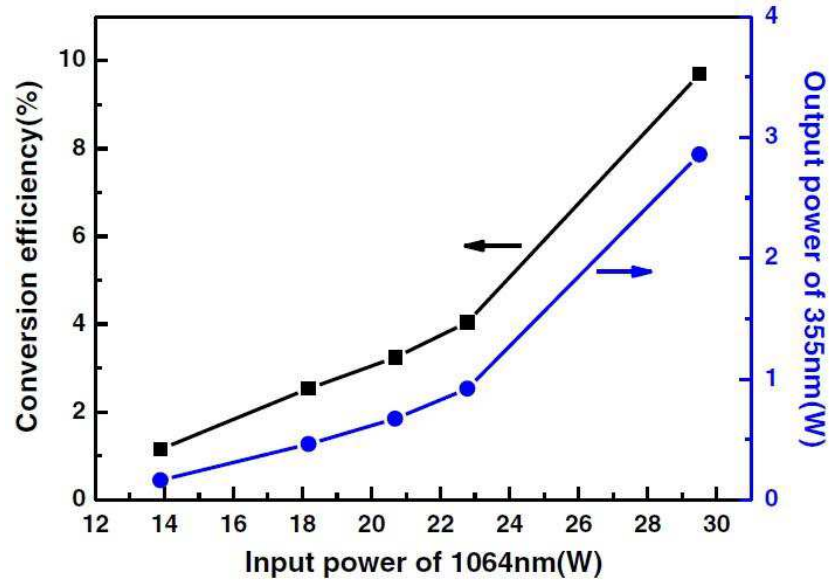


Figure 2.6 : puissance moyenne à 355 nm et rendement de conversion η ($1064 \rightarrow 355$ nm) en fonction de la puissance incidente à 1064 nm pour un cristal de BABF de dimensions 4 x 4 x 12,14 mm³ taillé pour un accord de phase en type I [31].

2.1.4 $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB)

Le borate de calcium et de lanthane $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ a été découvert par l'équipe de CT. Chen en 2001 [32]. LCB, de structure monoclinique, cristallise dans le groupe d'espace C2. Sa structure contient des groupements borates $[\text{B}_5\text{O}_{12}]$ constitués de trois tétraèdres BO_4 et de deux triangles BO_3 . LCB présente une fusion quasi congruente à 1043 °C. C'est pourquoi *Wu et al.* [33] ont étudié le diagramme pseudo-binaire $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{CaB}_4\text{O}_7$ et ont conclu qu'un excès de 30 % mol de CaB_4O_7 par rapport à la composition stœchiométrique permettait la croissance de LCB. La croissance peut également se faire grâce au flux $\text{CaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [34][35][36] (**Figure 2.7**). L'avantage de ce flux est que la température de croissance est plus basse (973 °C comparé à 1030 °C pour le flux CaB_4O_7). Il permet également de réduire l'incorporation d'inclusions.

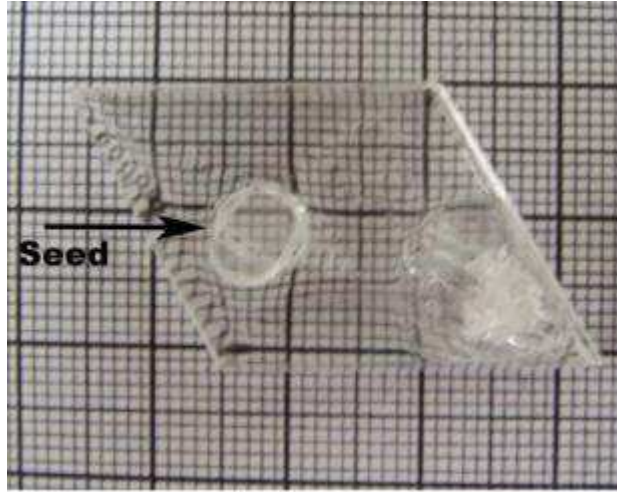


Figure 2.7 : monocristal de LCB synthétisé en flux $\text{CaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [35].

Malgré sa très basse symétrie qui induit par exemple un plus grand nombre de coefficients non linéaires d_{ij} à déterminer, les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ce matériau ont été largement étudiées en vue de la GTH à 355 nm. En effet, *Zhang et al.* [37] ont mesuré les indices de réfraction, les quatre coefficients non linéaires d_{ij} ainsi que les tolérances thermiques et angulaires à 355 nm. Ils ont également procédé à la GTH à 355 nm en type I et II à la fois en régime picoseconde et nanoseconde. On peut citer à ce titre l'obtention d'une puissance moyenne de 16 W à 355 nm (η ($1064 \rightarrow 355 \text{ nm}$) = 17,5 %) à l'aide d'un cristal de 16 mm de long et à partir d'un laser YAG : Nd de 10 ns et 10 kHz de fréquence. En 2012, *Wang et al* [38] ont quant à eux réussi à obtenir une puissance moyenne de 31,6 W à 355 nm avec un rendement de conversion η = 28,9 % à l'aide d'un cristal de dimensions $4 \times 4 \times 17,6 \text{ mm}^3$ et à partir d'un laser YAG : Nd (10 ns, 10 kHz). Une puissance moyenne de 28,5 W a été stabilisée durant une heure. Le très fort potentiel de ce matériau pour la génération de fortes puissances à 355 nm a été confirmé par *N. Zhai et al.* [39], qui ont réussi à stabiliser une puissance moyenne de 24,5 W pendant cinq heures. Parmi les nouveaux matériaux développés pour la GTH à 355 nm, le LCB s'affirme comme le plus sérieux concurrent de LBO.

2.1.5 $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF)

Le domaine de transparence restreint des oxoborates de terre rare et de calcium (seuil de coupure de 205 nm pour $\text{YCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{O}$ (YCOB)) combiné à leur biréfringence trop modeste ne permettent pas à ces cristaux d'offrir un vaste champ d'application dans le domaine UV. Pour remédier à ce problème, une solution est de modifier assez profondément la chimie de ces matériaux en procédant au schéma de substitution suivant : $\text{Tr}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$ (Tr : terre rare). Du fait de l'électronégativité plus grande du fluor par rapport à l'oxygène, une transparence plus étendue dans l'UV est attendue pour le fluoroborate de calcium $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) qui résulte de cette substitution couplée. CBF a fait l'objet d'une thèse au LCMCP entre 2004 et 2007

qui a permis de montrer que ce matériau était prometteur pour l'UV [40]. CBF est isostructural des oxoborates de terre rare et de calcium. Il cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique Cm et sa structure est composée de groupements borates $(\text{BO}_3)^{3-}$ [41]. Contrairement aux matériaux de type $\text{TrCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{O}$ (Tr = Gd, Y, La etc.), CBF présente une fusion non congruente. En effet, il se décompose vers 1250 °C et sa cristallogénèse peut se faire en flux de LiF [42][43], comme on peut le voir sur la **Figure 2.8**. Cette figure présente le diagramme d'analyse thermique différentielle d'un mélange de composition 84 CBF – 16 LiF (% massique). Les pics de cristallisation de CBF et de l'eutectique CBF – LiF se situent respectivement à 994 °C et 700 °C. Le diagramme pseudo-binaire CBF – LiF a été établi à partir d'expériences d'analyse thermique différentielle (**Figure 2.9**).

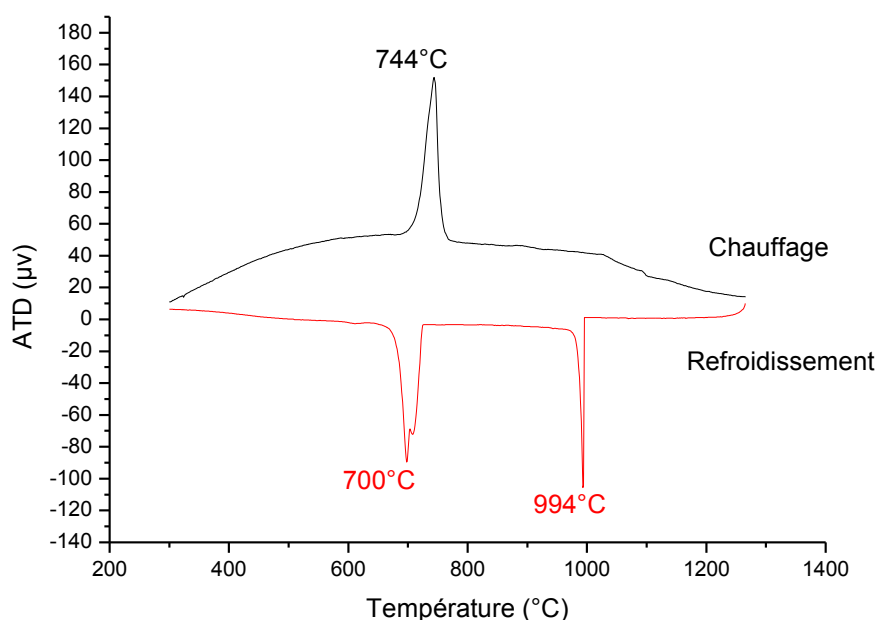


Figure 2.8 : diagramme d'analyse thermique différentielle d'un mélange de composition 84 CBF – 16 LiF (% massique) (montée et descente en température à une vitesse de 10 °C/min) [40].

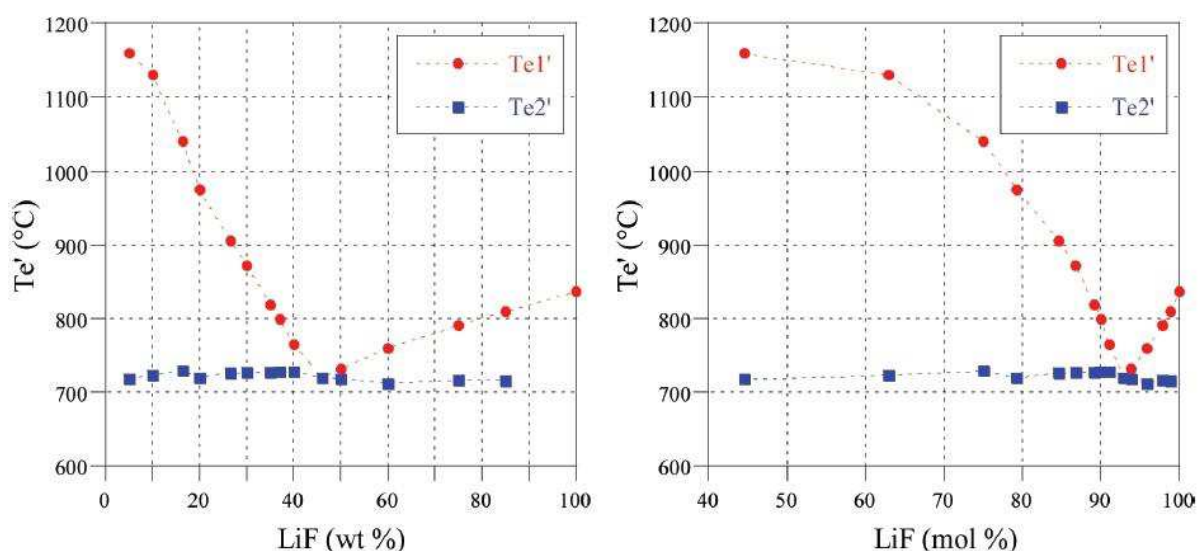


Figure 2.9 : diagramme de phase pseudo-binaire CBF – LiF construit à partir des refroidissements des expériences ATD.

Les meilleurs résultats de croissance de cristaux de CBF ont été obtenus avec des bains de composition 80 CBF – 20 LiF (% massique) ($T_{\text{fus}} \approx 1000$ °C) par la technique Czochralski (**Figure 2.10**) avec comme paramètres une vitesse de tirage de 0,1 mm/h et une rotation de 20 tr/min. En effet, la croissance de CBF dans un four résistif est très difficile à maîtriser du fait d'une cristallisation radiale très rapide et instable. La croissance dans un four inductif qui présente des gradients thermiques plus importants permet de mieux maîtriser la croissance. Précisons que l'utilisation de la technique Czochralski en four inductif est assez inhabituelle dans le cadre de croissance de matériaux à fusion non congruente qui se synthétisent habituellement grâce à la technique TSSG en four résistif.



Figure 2.10 : monocristal de CBF synthétisé à partir d'un bain de composition 80 CBF – 20 LiF (% massique) par la technique Czochralski.

Malgré une qualité cristalline suffisante pour diverses caractérisations, les cristaux de CBF 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 2.11**.

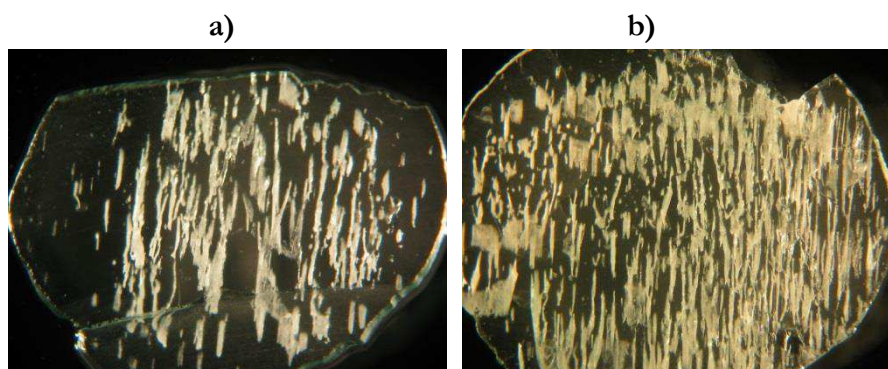


Figure 2.11 : inclusions de LiF situées dans le haut **a)** et le bas d'un cristal **b)** synthétisé en flux LiF avec la composition 80 CBF – 20 LiF (% massique) [40].

Une croissance à partir de la composition 20 CBF – 72,5 LiF – 7,5 B₂O₃ (% mol) (76,7 CBF – 18,3 LiF – 5 B₂O₃ (% massique)) a également été réalisée. En effet, l'ajout de B₂O₃ permet d'abaisser la température de cristallisation de CBF comme on peut le voir sur les diagrammes ATD présentés **Figure 2.12** [44]

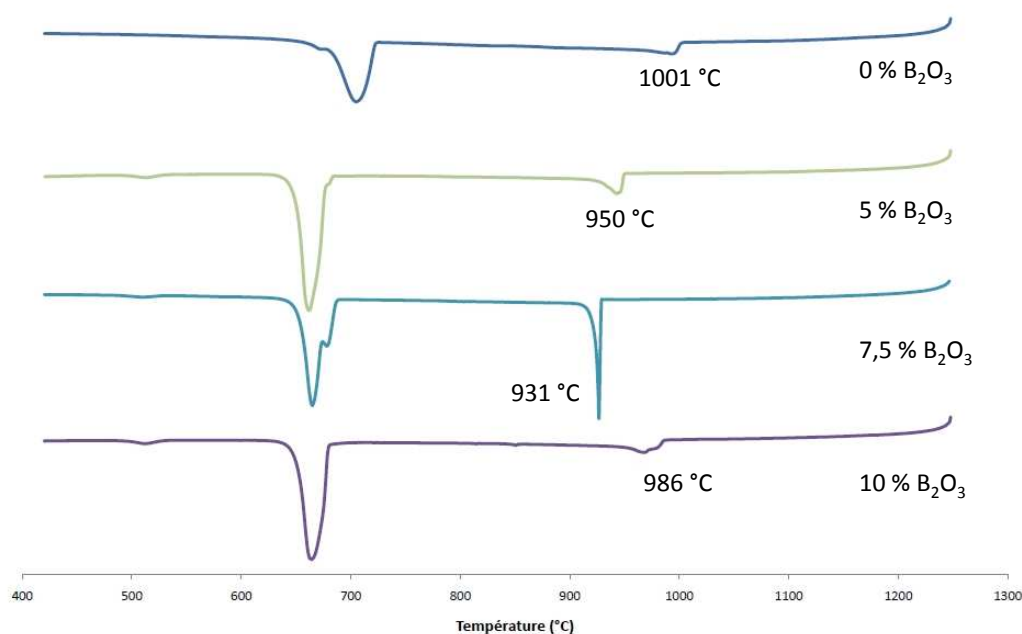


Figure 2.12 : diagrammes ATD de mélanges du système 20 CBF – (80 – x) LiF – x B₂O₃ (% mol) (seule la seconde descente en température est présentée) [44].

Le cristal obtenu à partir de la composition 20 CBF – 72,5 LiF – 7,5 B₂O₃ (% mol) est présenté **Figure 2.13**. Les paramètres de croissance sont les mêmes que pour le cristal synthétisé

à partir du mélange 20 CBF – 80 LiF (% mol). Bien que la température de cristallisation du CBF soit abaissée de 70 °C, ce qui permet de diminuer la volatilité du mélange, le cristal présente toujours des inclusions de LiF.

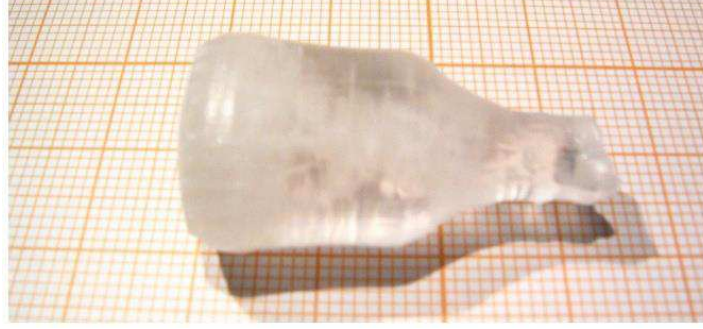


Figure 2.13 : monocristal de CBF synthétisé à partir d'un bain de composition 20 CBF – 72,5 LiF – 7,5 B₂O₃ (% mol) par la technique Czochralski [44].

Cette incorporation d'inclusions dans le cristal résulte en partie de la variation de la composition du bain durant le tirage due à la volatilité du flux LiF. Récemment, *M. Xia et al* [45] ont obtenu un cristal de CBF : Nd à partir du système CBF – Li₂O – B₂O₃ – LiF en utilisant la méthode TSSG. Aucun détail n'est donné sur la croissance.

Concernant les propriétés optiques linéaires et non linéaires, CBF possède un seuil de coupure dans l'UV se situant à 190 nm [43]. Les équations de Sellmeier ont été établies par *K. Xu et al* [46] :

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

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

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

CBF présente une biréfringence sensiblement plus élevée que les oxoborates de terre rare et de calcium ($\Delta n = 0,053$ à 589 nm [46]) ainsi que des courbes d'accord de phase déplacées vers les plus courtes longueurs d'onde. Cependant, tout comme YCOB, il ne peut pas générer le quatrième harmonique à 266 nm par simple doublage de fréquence. Comme on peut le voir sur la **Figure 2.14**, 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 et 1030 à la fois en type I et II (**Figure 2.15**).

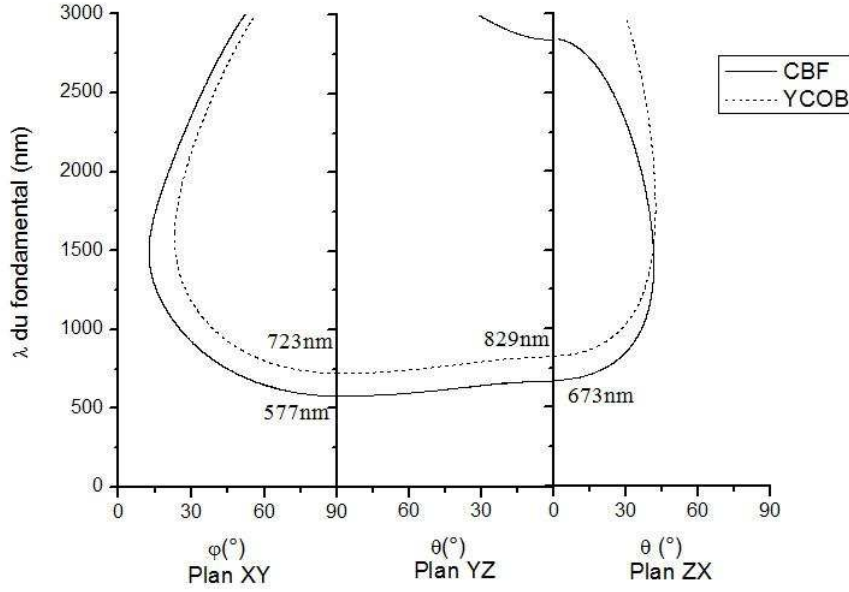


Figure 2.14 : courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GSH en type I de CBF comparées à celles du YCOB [40].

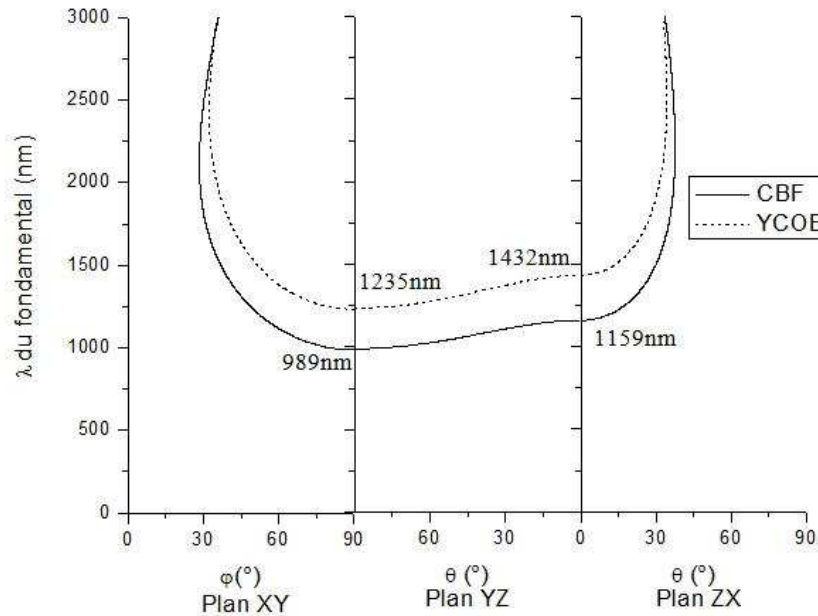


Figure 2.15 : courbes d'accord de phase dans les plans principaux pour la GTH en type II de CBF, comparées à celles de YCOB [40].

Concernant l'efficacité non linéaire, CBF possède 4 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* [46] 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 que CBF était un matériau prometteur pour la GTH en type II car il possède un faible walk-off ($\varrho = 8,38$ mrad) et une tolérance angulaire importante ($\Delta\theta.L = 3,83$ mrad.cm). Ces propriétés non linéaires sont comparables à celles de LBO ($\varrho = 9,30$ mrad, $\Delta\theta.L = 3,54$ mrad.cm). Cependant, aucune expérience GTH n'a été reportée dans la littérature. CBF mérite donc d'être développé afin de pouvoir évaluer pleinement son potentiel en tant que matériau pour la génération du troisième harmonique de lasers tels que YAG : Nd émettant à 1064 nm et YAG : Yb émettant à 1030 nm.

Tableau 2.1 : donnés sur les propriétés physico-chimiques des principaux cristaux optiques non linéaires pour la GTH (1064 + 532 → 355) à 1064 nm.

Unité structurale	Cristal	Formule chimique	Groupe d'espace	Température de fusion (°C)	Croissance cristalline	Système de flux	Hygroscopique
B_3O_7	LBO	LiB_3O_5	$Pna2_1$	$T_L = 834$ [47]	TSSG [8], Kyropoulos	B_2O_3 [48] $Li_2O - B_2O_3 - MoO_3$ [8]	oui
	CBO	CsB_3O_5	$P2_12_12_1$	$T_f = 835$ [47]	Kyropoulos [49], TSSG [50]	Cs_2O [50] $Cs_2O - MoO_3$ [21]	oui
$BO_4 + BO_3$	LCB	$La_2CaB_{10}O_{19}$	C2	$T_L = 1043$ [32]	TSSG [35]	CaB_4O_7 [33] $Li_2O - CaO - B_2O_3$ [34]	non
BO_3	BABF	$BaAlBO_3F_2$	$P\bar{6}2c$	$T_L = 974$ [29]	MSSG [29]	NaF [29] $LiF - B_2O_3 - NaF$ [30]	non
	CBF	$Ca_5(BO_3)_3F$	Cm	$T_L = 1395$ [40]	CZ [42] TSSG [45]	LiF [42][43] $Li_2O - B_2O_3 - LiF$ [45]	non

Tableau 2.2 : propriétés non linéaires des cristaux optiques non linéaires pour la GTH (1064 + 532 → 355) en types I et II à 1064 nm.

Cristal		LBO	CBO	LCB	BABF	CBF
Seuil de coupure (nm)		155 [10]	170 [25]	170 [37]	165 [31]	190 [43]
Δn @ 589 nm		0,043 [12]	0,058 [51]	0,057 [37]	0,042 [52]	0,053 [46]
Longueur d'onde fondamentale limite pour la GSH (nm)	I	552	546 [51]	576 [36]	546 [53]	577 [46]
	II	-	754 [51]	816 [36]	764 [53]	824 [46]
Angle d'accord de phase (°)	I	XY : 37,2 [54]	YZ : 25,5 [47] XZ : 77,9 [47]	ZX : 49,4 [38] YZ : 48,7	47,5 [53]	XY : 44,9 [46] ZX : 21,4
	II	YZ : 42,7 [55]	XY : 42,4 [55]	$\theta = 65,3$; $\varphi = 66$ [37]	61,8 [53]	XY : 66,8 [46] YZ : 45
d_{ij} et d_{eff} (pm/V) pour THG en type I et II à 1064 nm		$d_{31} = 0,96$ [11] $d_{32} = 1,04$ [11] $d_{33} = 0,06$ [11]	$d_{14} = 1,15$ [11]	$d_{14} = 0,70$ [37] $d_{21} = 0,58$ [37] $d_{22} = -1,04$ [37] $d_{23} = 0,25$ [37]	$d_{22} = 1,24$ [31] d_{eff} (type I) = 0,84 d_{eff} (type II) = 0,28	$d_{13} = 0,39$ [46]
ϱ (°)	I	1,05 [47]	YZ : 1 [55]	ZX : 1,82 [38] YZ : 1,78 [38]	1,64 [53]	XY : 1,15 [46] ZX : 1,32
	II	YZ : 0,53 [55]	XY : 0,93 [55]	-	1,35 [53]	XY : 1,05 YZ : 0,48
$\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	I	1,9 [47]	YZ : 2,07 [55]	ZX : 0,56 [37] YZ : 0,47 [38]	1,19 [53]	XY : 0,8 [46] ZX : 0,9
	II	5,6 [47]	XY : 2,9 [55]	$\Delta\theta.L = 2,16$ [37]	1,4 [56]	XY : 1,6

				$\Delta\varphi.L = 2,69$ [37]		YZ : 3,8
$\Delta\lambda.L$ (nm. cm)	I	-	-	-	-	-
	II	-	-	-	-	-
$\Delta T.L$ (°C. cm)	I	3,8 [47]	XZ : 7,8 [55]	ZX : 5,96 [37] YZ : 6,2 [38]	-	-
	II	3,7 [47]	XY : 5,7 [55]	7,07 [37]	-	-

Tableau 2.3 : résultats de la GTH ($1064 + 532 \rightarrow 355$) à 1064 nm pour les principaux cristaux non linéaires.

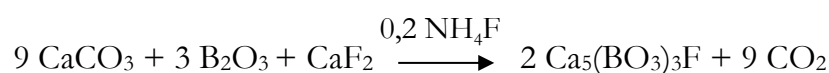
Cristal	Longueur du cristal (mm)	Caractéristiques du laser à 1064 nm				Puissance moyenne à 355 nm (W)	Rendement de conversion η (1064 $\rightarrow$ 355 nm) (%)
		Type de laser	Durée d'impulsion	Fréquence	Puissance moyenne (W)		
LBO (II)	20	Nd : YVO ₄	7,5	400 kHz	105	43,7	41,6
LBO (II) [57]	15	-	12 ps	1 MHz	84	39,1	46
CBO [26]	15	Nd : YAG	10 ns	10 kHz	150	46,4	35,4
LCB (I, ZX) [37]	10	Nd : YAG	25 ps	10 Hz	0,018	0,005	28,3
LCB (II) [37]	8,2	Nd : YAG	25 ps	10 Hz	0,018	0,0038	21,1
LCB (I, ZX) [37]	16	Nd : YAG	10 ns	10 kHz	104	16	17,5
LCB (II) [37]	8,2	Nd : YAG	10 ns	10 kHz	104	7,6	7,9
BABF (I) [31]	12,1	Nd : YAG	70 ns	10 kHz	29,5	2,9	9,8

2.2 Croissance cristalline

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus concernant la croissance de monocristaux de CBF en flux par tirage en four Czochralski. Une modification des gradients thermiques du four ainsi que l'étude de nouveaux flux pour CBF visant à améliorer la qualité cristalline de ce dernier sont exposés.

2.2.1 Réaction à l'état solide

Le protocole de synthèse par réaction à l'état solide de CBF a été optimisé par *K. Xu* lors de sa thèse [40]. Il consiste en une seule étape de frittage réactif selon la réaction suivante :



Le mélange stœchiométrique est broyé dans un mortier puis homogénéisé avec un agitateur mécanique (type Turbula) pendant dix minutes. Il est ensuite comprimé avec une presse isostatique (600 bars). Les barreaux obtenus subissent alors un traitement thermique sous atmosphère d'air qui va permettre le frittage et la réaction à l'état solide. Le barreau de CBF subit un frittage à 1100 °C pendant 48 heures. Cela conduit à l'obtention d'une seule phase qui est bien $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$.

Nous avons donc repris cette méthode de synthèse afin de préparer des barreaux en vue de croissances de monocristaux de CBF. Cependant, contrairement à *K. Xu*, nous n'avons pas obtenu un matériau monophasé. Comme on peut le voir sur la **Figure 2.16**, l'échantillon contient les phases parasites CaO , $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 et CaF_2 en quantité non négligeable. L'apparition de ces phases parasites pourrait s'expliquer par la nature de matières premières (**Tableau 2.4**) utilisées mais aussi par une éventuelle différence entre la température de consigne et la température réelle du four. Afin de vérifier cela, nous avons effectué d'autres synthèses en changeant la température de frittage et en utilisant d'autres matières premières. Ces essais n'ont pas été concluants puisque les phases parasites étaient toujours présentes.

Tableau 2.4 : pureté des poudres utilisées pour la réaction à l'état solide.

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

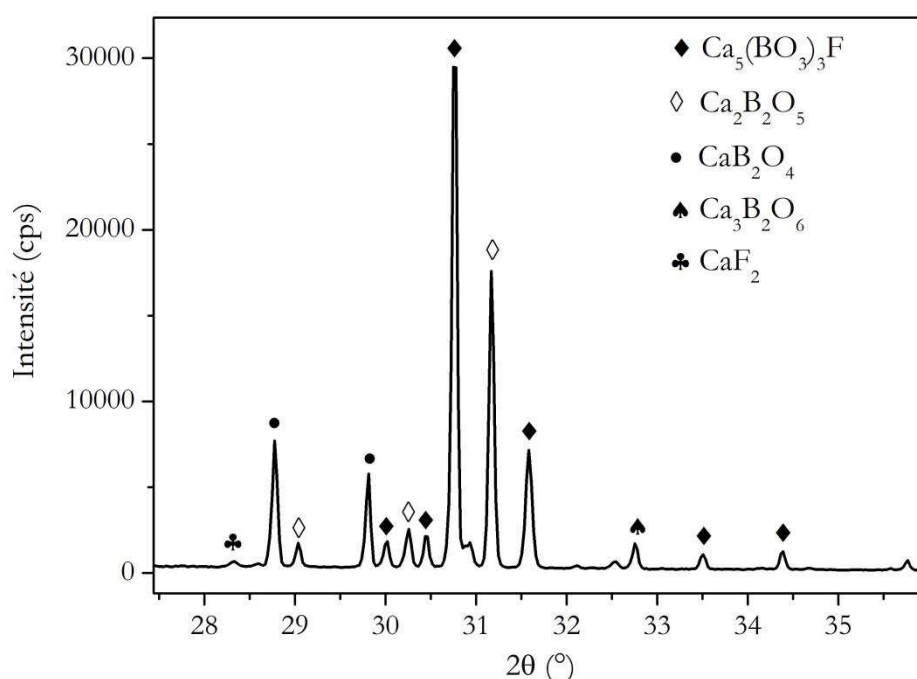
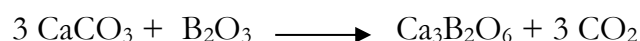


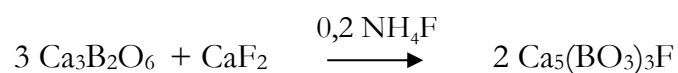
Figure 2.16 : diagramme de diffraction des rayons X de CBF polycristallin synthétisé grâce à une seule étape de frittage à 1100 °C pendant 48 heures.

La solution a donc été d'utiliser une autre méthode de synthèse développée au laboratoire consistant tout d'abord à former le borate de calcium $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ grâce à la réaction suivante :



Le barreau obtenu après mélange des poudres et compression dans la presse isostatique subit un préfrittage à 900 °C pendant 12 h. Cette étape permet de décarbonater le carbonate de calcium CaCO_3 . Le barreau obtenu est ensuite broyé puis comprimé et subit une étape de frittage à 1200 °C pendant 12 h qui nous permet d'obtenir la phase intermédiaire $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$. La caractérisation par diffraction des rayons X montre que la phase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ est alors bien pure.

Le fluoroborate de calcium CBF est ensuite formé à partir du précurseur $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ grâce à la réaction suivante :



Le barreau obtenu après mélange de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ et CaF_2 subit alors un frittage à 1190 °C pendant 15 h. Le diffractogramme présenté **Figure 2.17** montre que cette synthèse en 3 étapes

permet d'éliminer totalement les phases parasites $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ et CaB_2O_4 . Quant aux phases CaF_2 et CaO , elles restent présentes en très faible quantité. Le matériau polycristallin obtenu peut donc être utilisé en vue de la préparation d'une charge pour une croissance d'un monocristal.

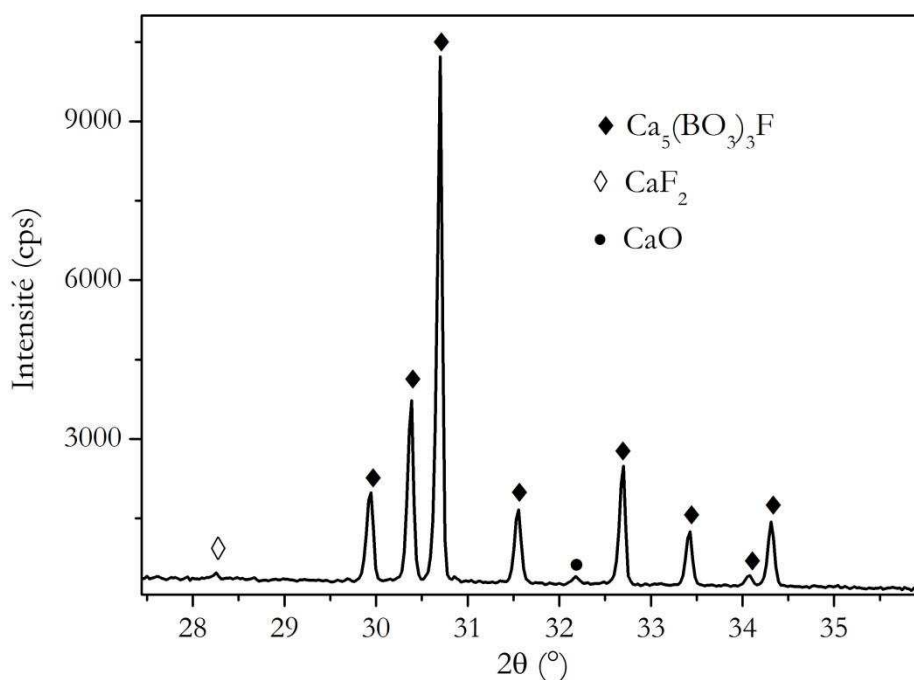


Figure 2.17 : diagramme de diffraction des rayons X de CBF polycristallin synthétisé en 3 étapes.

2.2.2 Croissance de monocristaux de CBF par la méthode Czochralski

a) Croissance de monocristaux en flux LiF

De nombreux monocristaux de CBF ont été synthétisés grâce à la technique Czochralski durant la thèse de K. Xu. Comme il a été dit dans l'état de l'art (partie 2.1.5), les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de la composition 80 CBF – 20 LiF (% massique) où LiF joue le rôle de flux. Avant de tester de nouveaux paramètres de croissance et de nouveaux flux, une première croissance a été effectuée à partir de la composition optimale 80 CBF – 20 LiF (% massique). La croissance s'est effectuée sous air dans un creuset en platine de 45 mm de hauteur et 45 mm de diamètre. La rotation est de 15 trs/min et les vitesses de translation pour l'affinage, la tête, le corps et le pied du cristal sont respectivement égales à 0,4 mm/h, 0,3 mm/h, 0,2 mm/h et 0,3 mm/h. Précisons que les vitesses de translation choisies sont faibles afin de pouvoir faciliter l'élaboration du matériau non congruent par la méthode Czochralski. La température de fusion du mélange est environ égale à 1000 °C. Une croissance d'une dizaine de jours permet d'obtenir un cristal (**Figure 2.18**) de 23 g. Les paramètres de croissance sont résumés dans le **Tableau**

2.5. Précisons que toutes les croissances ont été réalisées à partir d'un germe de $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB) orienté selon $\vec{b}$.



Figure 2.18 : photo du cristal CBF 1.

On remarque sur la photo que la tête et le début du corps du cristal sont d'assez bonne qualité. Quant au reste du corps et au pied du cristal, ils sont de très mauvaise qualité. Cela peut s'expliquer par la variation de la composition du bain durant le tirage, due à la volatilité du flux LiF. Cela conduit à une croissance instable et donc à la présence d'inclusions de LiF qui augmente de la tête au pied du cristal. Néanmoins, le cristal obtenu est de moins bonne qualité que celui obtenu par *K. Xu* lors de sa thèse et qui est présenté **Figure 2.10**. Afin de vérifier que la composition 80 CBF – 20 LiF (% massique) était bien la composition optimale pour nos conditions de cristallogenèse, nous avons effectué deux croissances à partir des compositions suivantes : 75 CBF – 25 LiF (% massique) (CBF 2) et 85 CBF – 15 LiF (% massique) (CBF 3) présentant respectivement des températures de fusion à 920 °C et 1070 °C. Les paramètres de croissance utilisés sont similaires à ceux de la croissance du CBF 1. Les cristaux CBF 2 et 3 pèsent environ 23 g (**Figure 2.19**).



Figure 2.19 : photos des cristaux CBF 2 et 3.

Les cristaux obtenus sont de très mauvaise qualité. Ils présentent de nombreuses fractures ainsi qu'un grand nombre d'inclusions de LiF. Précisons que durant le tirage, la masse indiquée sur la balance était très instable ($\Delta m = \pm 0,02$ g) ce qui pourrait expliquer la forme irrégulière de ces deux cristaux contrairement au CBF 1. Ces deux croissances confirment que la composition optimale en vue d'une croissance d'un monocristal de CBF par la méthode Czochralski est bien 80 CBF – 20 LiF (% massique).

Nous avons alors envisagé des modifications de paramètres de croissance mais aussi du flux afin d'améliorer la qualité cristalline des cristaux de CBF. Les résultats de ces essais sont présentés ci-après.

b) Influence des gradients thermiques sur la croissance des monocristaux de CBF

Les croissances des monocristaux CBF 1, 2 et 3 ont été effectuées grâce au montage 1 présenté **Figure 2.20**. Ce montage est composé de plusieurs réfractaires permettant de limiter les gradients thermiques qui sont assez élevés dans un four inductif. Les deux cônes de ZrO_2 sont des isolants supplémentaires permettant de limiter au maximum les gradients thermiques et la volatilité du flux.

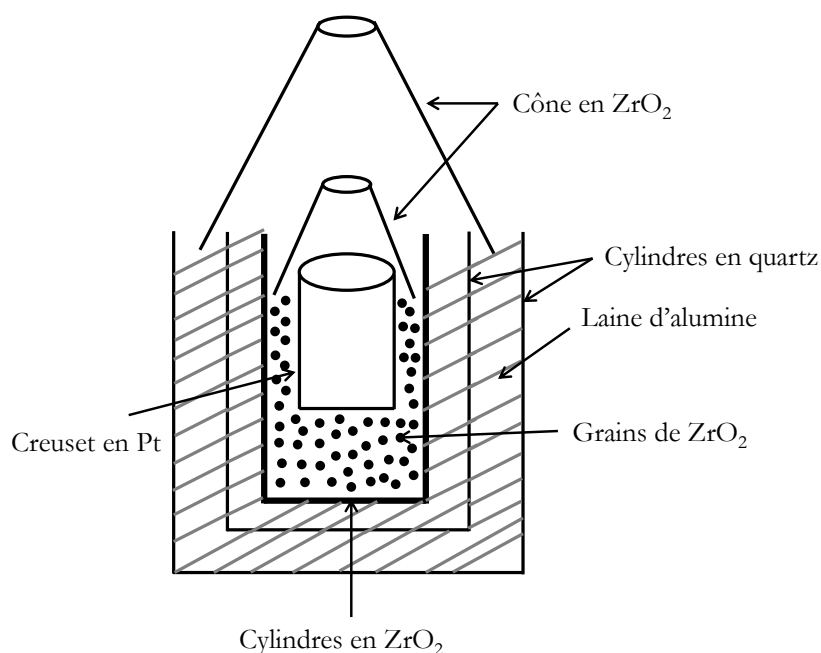


Figure 2.20 : montage 1 utilisé pour les croissances des monocristaux de CBF 1, 2 et 3.

Les gradients thermiques de ce montage ont été mesurés à la fois dans le bain mais aussi au-dessus de la surface du bain (**Figure 2.21**). La température reste globalement constante au sein du bain, puis subit une légère baisse à l'approche de la surface. Celle-ci chute considérablement à

l'interface bain/air et continue de chuter lorsque l'on s'éloigne de la surface. Dans le cadre d'une croissance par la méthode Czochralski, le cristal se forme à l'interface bain/air. Les gradients thermiques au-dessus du bain sont donc des données importantes. Ils sont égaux dans le « montage 1 » à 35 °C/cm au-dessus du bain.

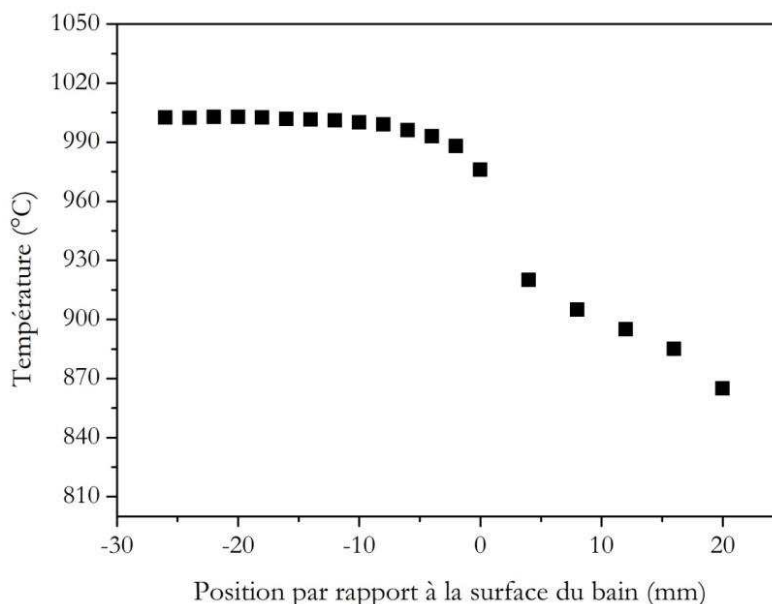


Figure 2.21 : gradients thermiques du montage 1.

Comme précédemment mentionné, des faibles gradients thermiques permettent de limiter la volatilité du bain. Cependant, dans le cadre des croissances des monocristaux CBF 1, 2 et 3, la balance affichait d'importantes variations de masse (particulièrement dans le cas des monocristaux 2 et 3), ce qui témoignait d'une croissance instable. L'augmentation des gradients thermiques permettrait éventuellement de mieux contrôler la cristallisation. La contrepartie est bien sûr l'augmentation de la volatilité du bain. Afin d'augmenter les gradients, nous avons envisagé un montage 2 qui a consisté en la suppression des deux cônes en ZrO_2 du montage 1 (Figure 2.22).

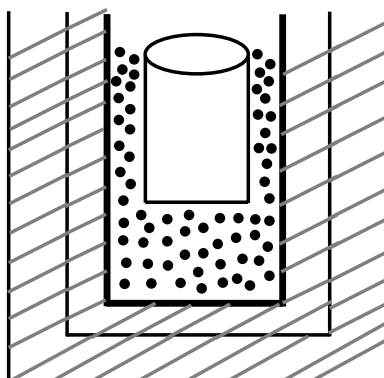


Figure 2.22 : schéma du montage 2.

Les gradients thermiques ont également été mesurés et sont présentés **Figure 2.23**. Les gradients thermiques au-dessus du bain sont plus élevés que ceux du montage 1 et sont égaux à 50 °C/cm. Afin de voir l'influence des gradients thermiques sur la croissance des monocristaux de CBF, nous avons effectué la croissance d'un cristal de CBF à partir de la composition 80 CBF – 20 LiF (% massique), pour pouvoir le comparer ensuite au cristal CBF 1. Les paramètres de croissance sont similaires à ceux utilisés pour le cristal CBF 1 (**Tableau 2.5**).

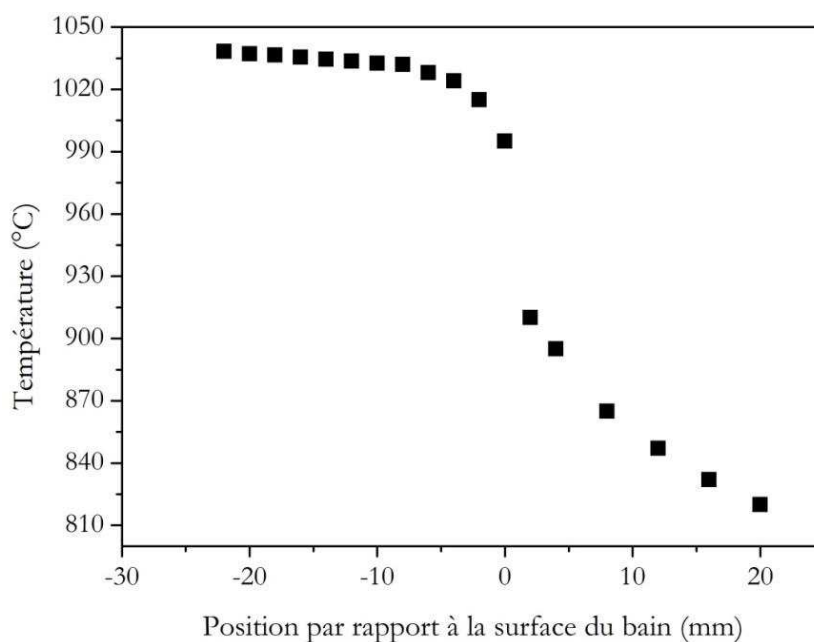


Figure 2.23 : gradients thermiques du montage 2.

Le cristal CBF 4, d'une masse de 13 g, obtenu après 5 jours de croissance est présenté **Figure 2.24**. Il est de bien meilleure qualité que le cristal CBF 1. La tête ainsi qu'une grande partie du corps sont exploitables en vue par exemple de la découpe de pièces taillées à l'accord de phase pour la GTH. En effet, deux cubes de dimensions 5 x 5 x 5 mm³ ont été taillés pour la GTH à 343 nm en type II (**Figure 2.24**). On remarque cependant, tout comme pour le cristal CBF 1, que l'extrémité du cristal est blanche, caractéristique de la présence d'un grand nombre d'inclusions de LiF.

Malgré une importante volatilité, comme en témoigne l'intérieur de la cuve du four qui est tapissée d'une fine poudre blanche (**Figure 2.25**), un cristal de CBF (CBF 4) d'assez bonne qualité a été obtenu, et cela grâce à l'augmentation des gradients thermiques du four.

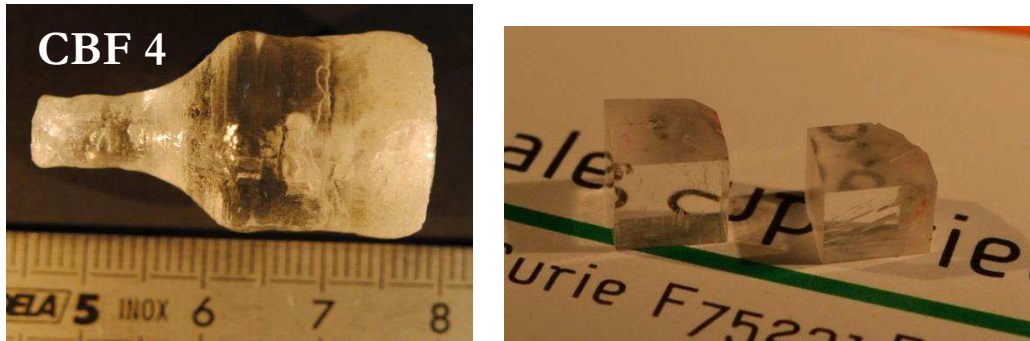


Figure 2.24 : photo du cristal CBF 4 et de deux cubes de dimensions $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ taillés pour la GTH à 343 nm en type II.



Figure 2.25 : intérieur de la cuve du four Czochralski tapissée d'une fine poudre blanche due à l'évaporation du bain durant la croissance.

c) Recherche d'un nouveau flux pour CBF

Au-delà de la modification des paramètres de croissance tels que l'augmentation des gradients thermiques, la modification du flux pourrait être une solution pour améliorer la qualité cristalline de CBF. En effet, le défaut majeur du flux LiF est sa volatilité. Il serait donc intéressant de modifier ce flux afin notamment d'abaisser la température de cristallisation de CBF ou de remplacer partiellement LiF par un autre fluorure moins volatil.

- Flux LiF – NaF

L'ajout de NaF au flux LiF pourrait permettre éventuellement d'abaisser la température de cristallisation de CBF. En effet, NaF forme un eutectique avec LiF, pour la composition 40 NaF – 60 LiF à $T = 648,9 \text{ }^\circ\text{C}$ comme on peut le voir **Figure 2.26**. NaF est un composé qui a déjà été utilisé dans le cadre de la croissance de composés à fusion non congruente tels que BABF (partie

2.1.3). Cinq compositions du système 20 CBF – (80 – x) LiF – x NaF (% mol) ont été examinées par analyse thermique différentielle. La quantité de NaF a été augmentée par pas de 5 % jusqu'à atteindre 32 % où la composition 20 CBF – 48 LiF – 32 NaF correspond à l'eutectique de LiF - NaF. Deux cycles de montée et descente en température ont été effectués entre 20 °C et 1200 °C à une vitesse de 10 °C/min. Les secondes descentes en température sont présentées **Figure 2.27**.

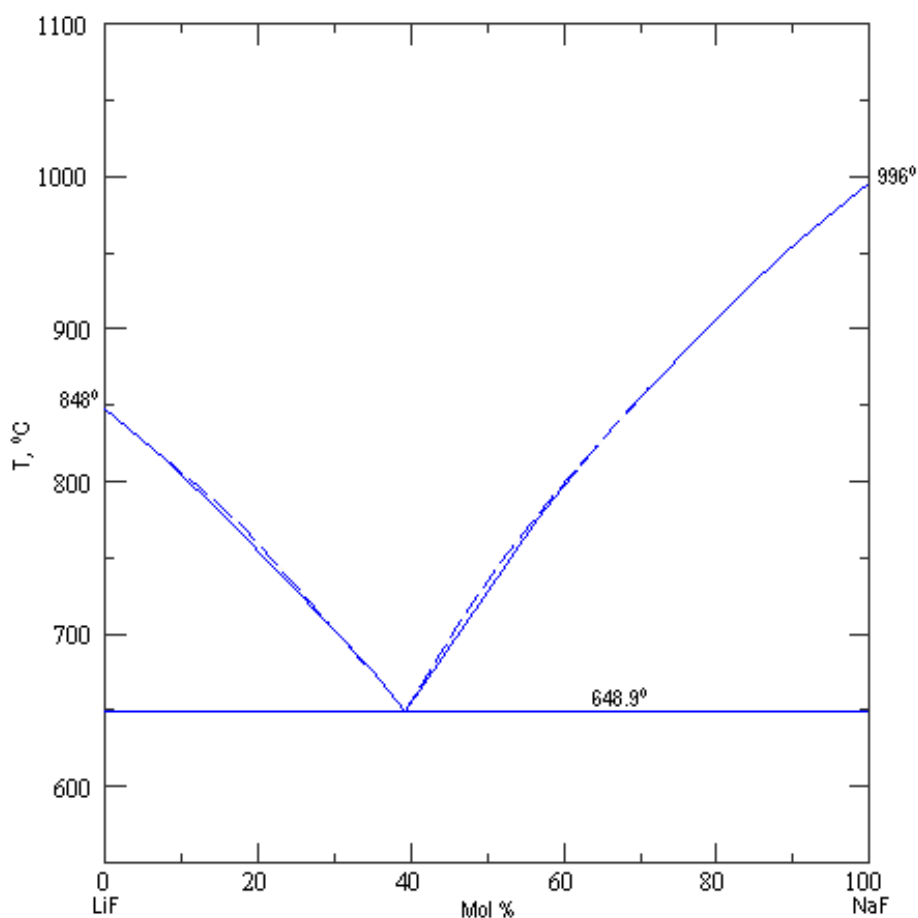


Figure 2.26 : diagramme binaire LiF – NaF (% mol).

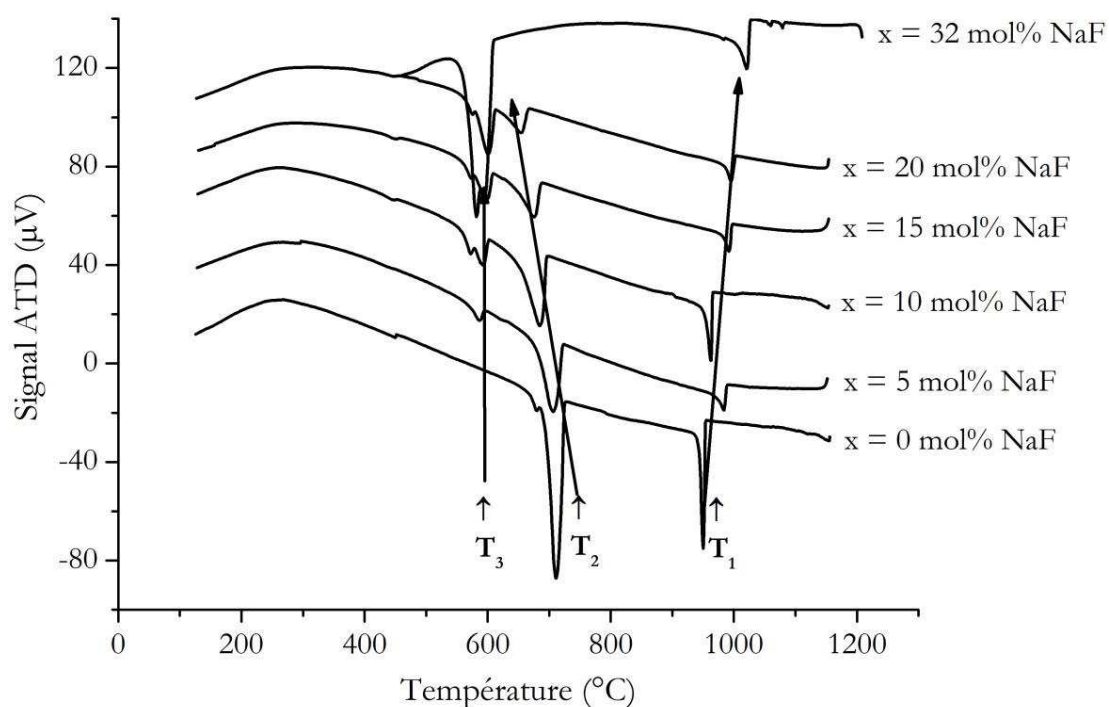


Figure 2.27 : diagrammes ATD (secondes descentes en température) de plusieurs compositions dans le système 20 CBF – (80 – x) LiF – x NaF (% mol).

On distingue sur la **Figure 2.27** trois pics situés aux températures T_1 , T_2 et T_3 . Celui à T_1 est probablement attribuable à la cristallisation du CBF, celui à T_2 à la cristallisation d'un mélange LiF-CBF, et celui à T_3 à la cristallisation supplémentaire de NaF. La dispersion des pics à T_1 est probablement due à des problèmes de surfusion. En revanche, on voit que le pic à T_2 se décale vers des températures plus basses lorsqu'on augmente la teneur en NaF. Par conséquent, l'écart de température entre le pic à T_1 et T_2 augmente, ce qui est favorable pour la cristallisation du CBF.

Nos suppositions doivent être confirmées et complétées par des études de cristallisation spontanée par refroidissement lent pour identifier par DRX les cristaux éventuels qui se développent.

- Flux LiF – CaF₂

Il peut être intéressant d'étudier le flux LiF – CaF₂ car CaF₂ est un réactif pour la synthèse de CBF. De plus, tout comme NaF, CaF₂ forme un eutectique avec LiF, comme on peut le voir sur la **Figure 2.28**. Il serait donc intéressant de savoir si cet eutectique est susceptible de diminuer la température de cristallisation primaire de CBF.

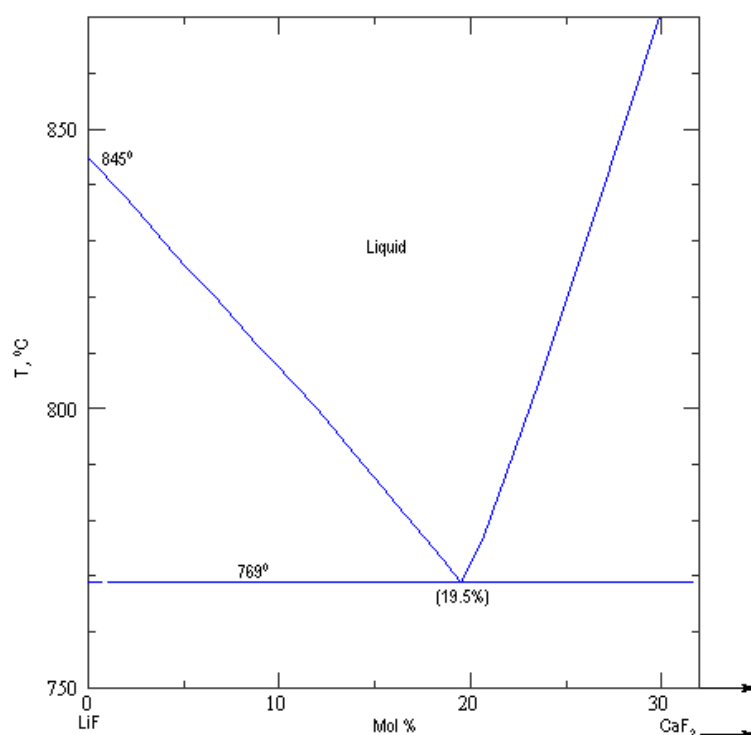


Figure 2.28 : diagramme binaire LiF – CaF₂ (% mol).

Le système CBF – LiF – CaF₂ a été étudié par analyse thermique différentielle en faisant varier les quantités de CaF₂ et de LiF et en laissant à 20% molaire la quantité de CBF. Deux cycles de montée et descente en température ont été effectués entre 20 °C et 1200 °C à une vitesse de 10°C/min. Nous avons représenté sur la **Figure 2.29** les secondes descentes en température de chaque expérience.

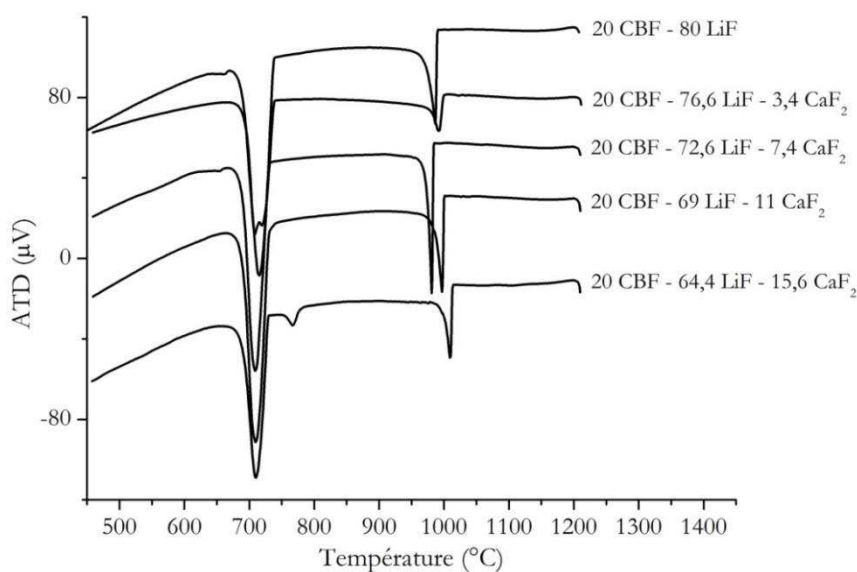


Figure 2.29 : Analyse thermique différentielle du système 20 CBF – (80 – x) LiF – x CaF₂ (% mol). L'analyse se compose de deux cycles de montée et de descente en température ($T_{\max} = 1200$ °C, $v = 10$ °C/min). Seule la seconde descente est ici présentée.

Le résultat positif de cette étude est que le comportement pseudo-binaire du système CBF – LiF est conservé. Il en est de même pour les températures de cristallisation de CBF ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) et de l'eutectique ($\approx 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui varient peu en fonction de la quantité de CaF_2 . Cela est vrai pour tous les mélanges sauf pour celui qui contient 15,6 % de CaF_2 et qui correspond à l'eutectique LiF – CaF_2 . En effet, il y a un troisième pic qui apparaît à $760\text{ }^{\circ}\text{C}$: il pourrait correspondre à la cristallisation de CaF_2 . La composition à retenir de cette étude est donc : 20 CBF – 64,4 LiF – 11 CaF_2 (% mol) car c'est celle qui contient la plus grande quantité de CaF_2 tout en conservant le comportement pseudo-binaire. Le choix de cette composition permet donc de réduire la quantité de LiF et donc d'éventuellement diminuer la volatilité du bain car CaF_2 est moins volatil que LiF.

Le cristal CBF 5 a été synthétisé à partir du mélange de composition 20 CBF – 64,4 LiF – 11 CaF_2 (% mol) en utilisant le montage 1. Le mélange n'a jamais pu être fondu complètement malgré l'augmentation de la température. La trempe du germe s'est donc effectuée en présence d'une fine croûte sur la surface. Le monocristal de CBF 5 d'une masse de 27 g a été obtenu à l'issue d'une croissance de 10 jours (**Figure 2.30**).



Figure 2.30 : photo du cristal CBF 5.

Le cristal CBF 5 est de très mauvaise qualité. Il présente une forme irrégulière tout comme le cristal CBF 2, caractéristique d'une croissance instable. Avant de tirer des conclusions définitives sur le flux LiF – CaF_2 , un nouveau tirage serait nécessaire afin de voir si le problème de la fonte du mélange se produit à nouveau. De plus, il faudrait tester d'autres compositions afin de voir l'influence de celles-ci sur la qualité cristalline.

- Flux CaF_2

Le but de la modification du flux LiF par l'ajout de CaF_2 était de limiter la volatilité du bain. Il pourrait également être intéressant de remplacer totalement LiF par CaF_2 (connu pour sa grande stabilité) afin de réaliser un « autoflux », puisque le calcium et le fluor sont des constituants du CBF. Le fluorure de calcium, du fait de son haut point de fusion ($T_f = 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$), n'est pas connu pour être un composé utilisé en tant que flux dans le cadre de la croissance de matériaux non congruents. Afin de vérifier si CaF_2 était un flux possible pour CBF, le mélange de

composition 40 CBF – 60 CaF_2 (% mol) a été étudié par ATD. Le diagramme (**Figure 2.31**) montre un premier pic de cristallisation à 1180 °C présentant une légère surfusion et un deuxième pic à 1063 °C lors de la descente en température. L'allure du diagramme est similaire aux diagrammes ATD du système CBF – LiF, bien que les événements thermiques se situent à des températures plus élevées, ce qui est logique vu le haut point de fusion de CaF_2 .

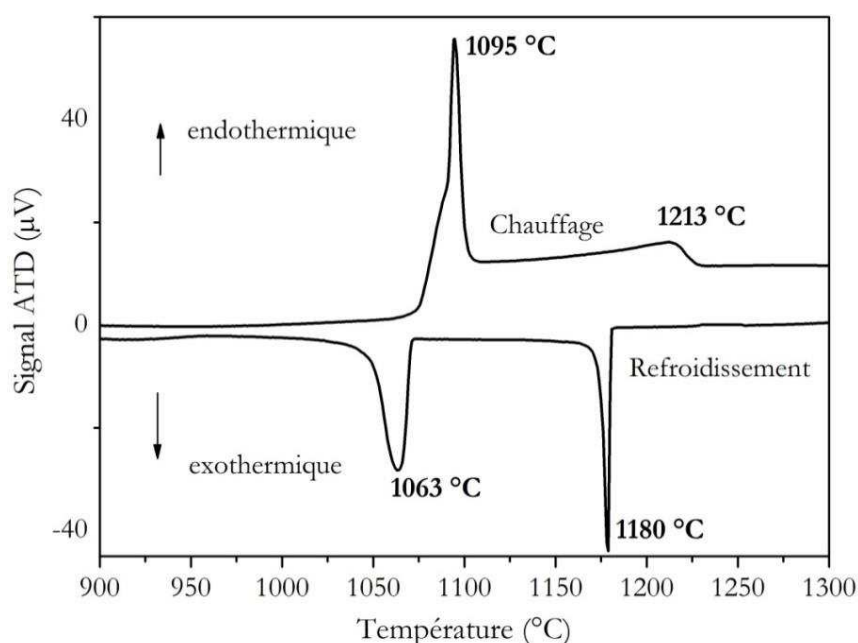


Figure 2.31 : analyse thermique différentielle du mélange de composition 40 CBF – 60 CaF_2 (% mol) (10 °C/min).

Afin de vérifier la nature des phases obtenues à l'issue du refroidissement, nous avons procédé à une expérience de nucléation spontanée où un mélange de composition 40 CBF – 60 CaF_2 (% molaire) a subi le cycle thermique suivant : montée jusqu'à 1350 °C à une vitesse de 10 °C/min, palier de 15 min à 1350 °C, puis refroidissement jusqu'à température ambiante à une vitesse de 5 °C/min. Une photo du creuset après expérience est présentée **Figure 2.32**.



Figure 2.32 : photo du mélange de composition 40 CBF – 60 CaF_2 à l'issue du refroidissement lent.

Le mélange a cristallisé sous forme d'aiguilles, ce qui est typique des cristaux de CBF. La nature des phases obtenues a été vérifiée par diffraction des rayons X. Il s'agit bien de CBF et de CaF_2 . Le système CBF – CaF_2 a donc été étudié par analyse thermique différentielle en faisant varier la proportion CBF – CaF_2 . Le résultat de cette étude est détaillé **Figure 2.33**, où sont représentées les montées en température du deuxième cycle.

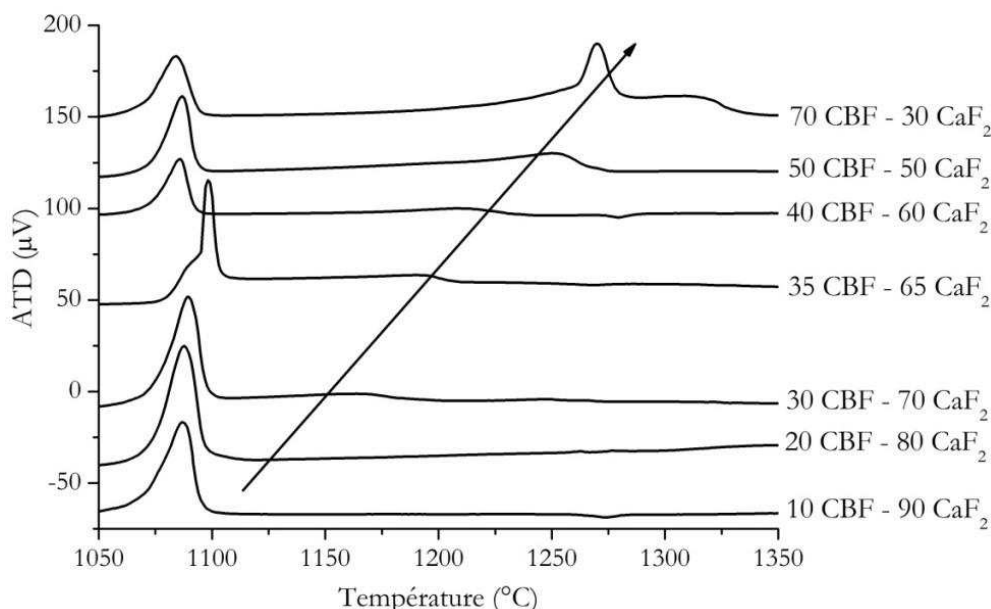


Figure 2.33 : analyse thermique différentielle du système CBF – CaF_2 (% mol). L'analyse se compose de deux cycles de montée et de descente en température ($T_{\text{max}} = 1350$ °C, $v = 10$ °C/min). La seconde montée est ici présentée.

On observe tout d'abord pour 90 % et 80 % de CaF_2 en proportion molaire un seul pic de fusion entre 1075 °C et 1100 °C potentiellement attribuable à un eutectique entre CBF et CaF_2 . De 70 % à 50 % en CaF_2 , on observe un deuxième effet endothermique large qui se déplace vers les hautes températures de 1170 °C à 1250 °C avec la diminution de la proportion molaire de CaF_2 . On observe pour la composition 70 CBF – 30 CaF_2 (% mol) l'apparition d'un troisième pic vers 1300 °C correspondant à la décomposition du CBF.

Concernant la température de fusion du CBF dans ce système, elle se situe vers 1170 °C pour le mélange de composition 30 CBF – 70 CaF_2 (% mol), ce qui est environ 150 °C plus élevé que pour le mélange de composition 20 CBF – 80 LiF (% mol). Cela n'est pas idéal du point de vue de la volatilité du bain. Cependant CaF_2 est beaucoup moins volatil que LiF . Afin de quantifier cette volatilité, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (ATG) du mélange de composition 30 CBF – 70 CaF_2 (% mol) (**Figure 2.34**). Un mélange d'une centaine de milligrammes a subi deux cycles de montée et descente en température à une vitesse de 10 °C/min entre 20 °C et 1300 °C. La perte de masse est d'environ 1%. Rappelons que la perte de masse déterminée dans les mêmes conditions pour le mélange de composition 20 CBF – 80 LiF est de 10 %. Cela montre que le système CBF – CaF_2 est beaucoup moins volatil que CBF – LiF .

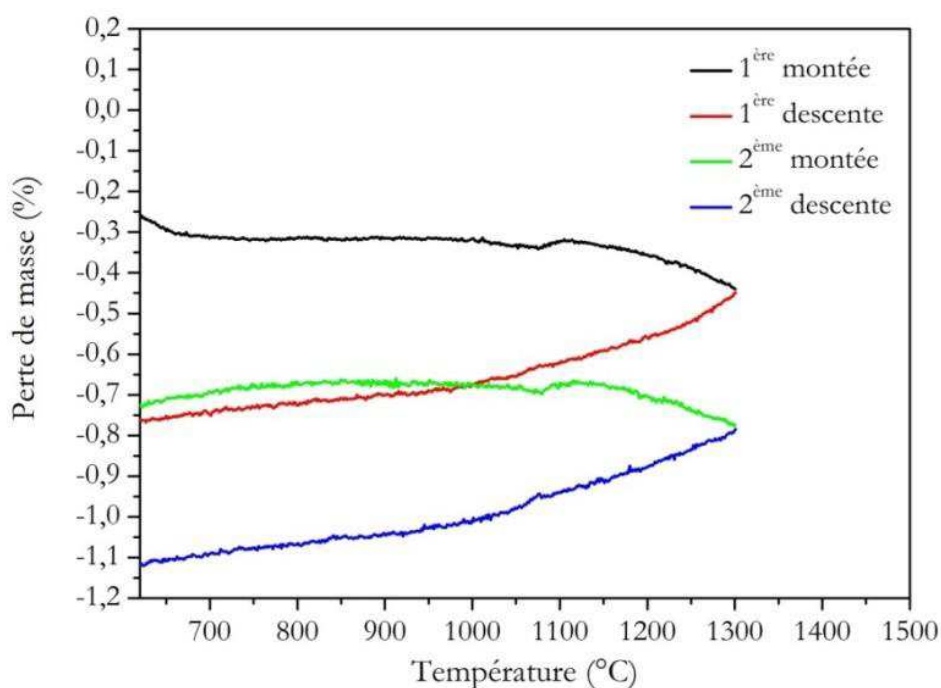


Figure 2.34 : analyse thermogravimétrique du mélange de composition 35 CBF – 65 CaF_2 (% mol).

Le mélange de composition 35 CBF – 65 CaF_2 (% mol) (73 CBF – 27 CaF_2 (% massique)) a été choisi en vue d'élaborer un monocristal. Dans ce cas, la cristallisation du CBF intervient vers 1200 °C, ce qui permet de ne pas être trop proche à la fois du point eutectique mais aussi de la zone de décomposition du CBF, qui intervient vers 1250 °C. Le montage 2 (**Figure 2.22**) a été choisi pour cet essai de cristallogénèse car il a donné de bons résultats dans le cadre de la croissance du CBF en flux LiF . Les paramètres de croissance sont résumés dans le **Tableau 2.5** et sont similaires à ceux des autres tirages. Le monocristal CBF 6 (**Figure 2.35**) présente de nombreuses fractures. Malgré tout, la croissance s'est avérée être très stable du point de vue de la prise de masse.



Figure 2.35 : photo du cristal CBF 6.

Le diagramme de diffraction des rayons X (**Figure 2.36**) montre que le monocristal obtenu est bien du CBF. Le diagramme révèle néanmoins la présence de CaF_2 sous forme d'inclusions dans le cristal.

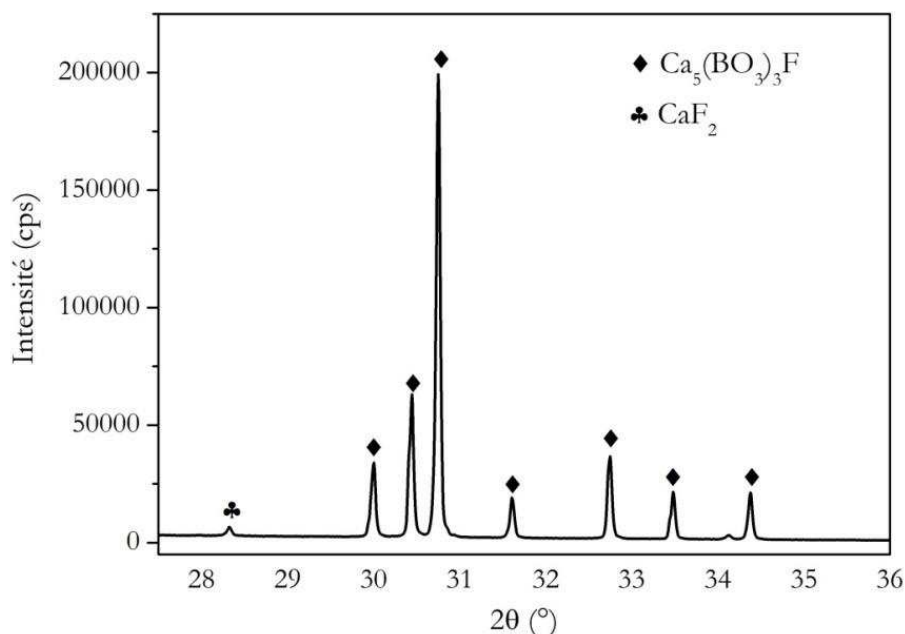


Figure 2.36 : diagramme de diffraction des rayons X du cristal CBF 6.

Une tranche de ce cristal ($e = 1,2$ mm) (**Figure 2.37**) a été coupée perpendiculairement à la direction de croissance en vue d'une caractérisation en spectroscopie optique. Un spectre de transmission optique à température ambiante et en lumière non polarisée a été enregistré entre 1200 nm et 190 nm (**Figure 2.38**). Le seuil de coupure se situe à 195 nm, ce qui correspond bien au seuil de coupure du CBF. CaF_2 s'avère donc être un flux prometteur pour CBF. D'autres croissances devront être effectuées en modifiant les paramètres de croissance mais aussi en testant d'autres compositions afin d'améliorer la qualité cristalline.



Figure 2.37 : photo d'une lame de CBF 6 d'épaisseur 1,2 mm coupée perpendiculairement à la direction de croissance.

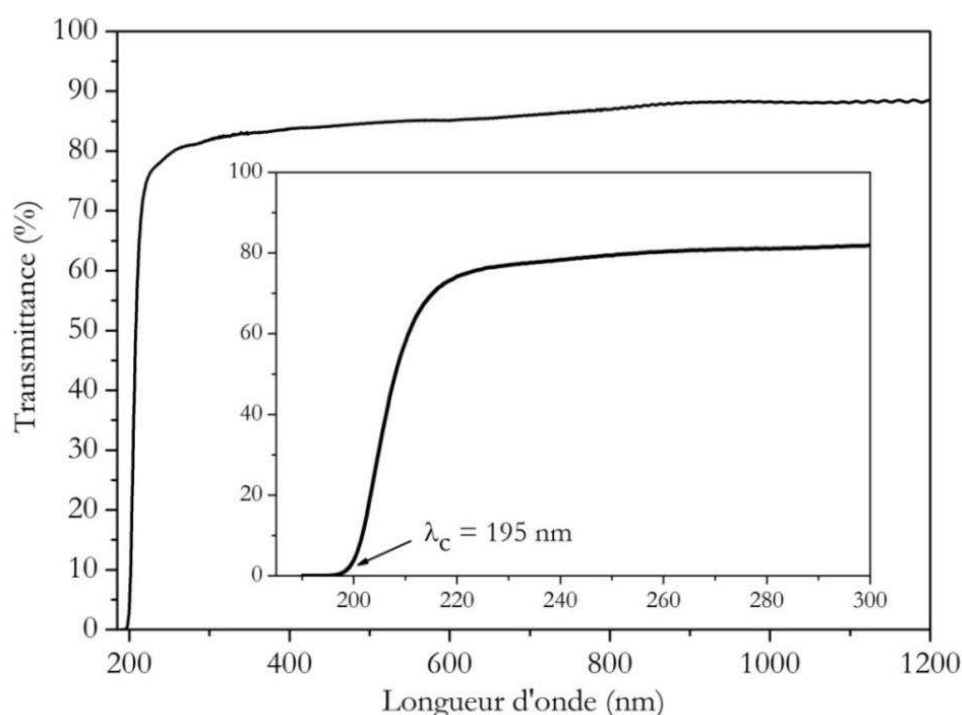


Figure 2.38 : spectre en transmission à température ambiante en lumière non polarisée d'une tranche du monocristal CBF 6 coupée perpendiculairement à la direction de croissance ($c = 1,2$ mm).

La croissance cristalline du CBF est difficile et délicate à mener car très instable en raison de la forte volatilité du flux. Le mélange de composition 20 CBF – 80 LiF (% molaire) permet d'obtenir des cristaux de qualité satisfaisante. Cependant, les cristaux présentent de nombreuses inclusions du fait d'une croissance instable. Des modifications portant sur les gradients thermiques et sur le flux ont donc été étudiées. De prime abord, l'augmentation modérée des gradients thermiques à travers une modification du montage de croissance a permis d'obtenir un cristal de meilleure qualité dans le cas de la composition 20 CBF – 80 LiF (% molaire). Ensuite, des études ATD ont été menées et ont montré que les flux LiF – NaF, LiF – CaF_2 et CaF_2 étaient des flux possibles pour la croissance de monocristaux de CBF. L'obtention d'un monocristal de CBF en flux CaF_2 montre que le flux CaF_2 est une réelle alternative à LiF, notamment grâce à sa plus faible volatilité.

Tableau 2.5 : paramètres de tirage des six cristaux de CBF obtenus par la technique Czochralski dans les flux LiF, CaF₂ et LiF – CaF₂.

Cristal		CBF 1	CBF 2	CBF 3	CBF 4	CBF 5	CBF 6
Montage		1	1	1	2	1	2
Composition du mélange	% massique	80 CBF - 20 LiF	75 CBF - 25 LiF	85 CBF - 15 LiF	80 CBF - 20 LiF	75 CBF – 17 LiF – 8 CaF ₂	73 CBF – 27 CaF ₂
Affinage	Longueur (mm)	12	15	12	4	12	4
	Diamètre (mm)	6	6	6	6	6	6
	R (tr/min)	15	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Tête	½ angle (°)	40	30	30	50	30	50
	R (tr/min)	15	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Corps	Longueur (mm)	28	25	25	16	24,6	15
	Diamètre (mm)	22	22	22	22	22	22
	R (tr/min)	15	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pieds	½ angle (°)	70	70	70	75	70	70
	R (tr/min)	15	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

2.3 Tests de génération de troisième harmonique à 343 nm

Les tests de génération de troisième harmonique à $\lambda = 343$ nm effectués sur des cristaux de CBF ont été réalisés en collaboration avec le groupe « Lasers » du laboratoire Charles-Fabry de l'Institut d'optique (L. Deyra, F. Balembois).

2.3.1 Caractéristiques des faisceaux infrarouge et vert

Le schéma du montage utilisé pour ces tests de génération de troisième harmonique à 343 nm est présenté **Figure 2.39**. La source infrarouge est un laser à fibre monocristalline : YAG : Yb délivrant une puissance moyenne de 20 W à 1030 nm. La fréquence est de 30 kHz avec une durée d'impulsion de 15 ns. La qualité de faisceau est excellente puisque $M^2 = 1,1$. Le faisceau infrarouge est focalisé dans un cristal de LBO grâce à une lentille de focale $f = 175$ mm ce qui permet d'obtenir un diamètre de faisceau de $170 \mu\text{m}$ à 1030 nm. Un cristal de LBO traité antireflet à 1030 nm et 515 nm de dimensions $(5 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3)$ est taillé pour un accord de phase non critique en type I à 1030 nm pour une température $T = 150$ °C. Une puissance moyenne maximale de 8,2 W a pu être obtenue à 515 nm, correspondant à un rendement de conversion de 41 %. Le cristal de CBF est placé juste après le cristal de LBO et permet de générer un faisceau laser UV à 343 nm par somme de fréquences en type II : $1030 + 515 \rightarrow 343$. Les faisceaux infrarouge, vert et ultraviolet sont séparés grâce au miroir dichroïque M indiqué dans la **Figure 2.39** (HT à 1030 nm et 515 nm, HR à 343 nm).

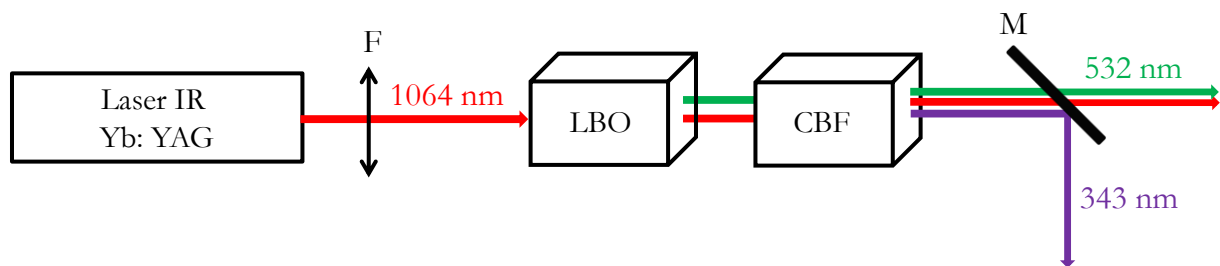


Figure 2.39 : schéma du montage pour les tests de génération de troisième harmonique à 343 nm.

2.3.2 Caractéristiques des cristaux de CBF et GTH à 1030 nm

Les cristaux non traités antireflet utilisés pour ces expériences proviennent d'un monocristal de CBF synthétisé en flux LiF (composition : 20 CBF – 80 LiF (% mol)) lors de la thèse de K. Xu [40]. Deux cristaux de dimensions $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ ont été taillés pour un accord de phase en type II dans le plan YZ ($\theta = 57,7^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) (**a** et **b**) et un troisième cristal de dimensions $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ a été taillé pour un accord de phase en type II dans le plan XY ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 72,6^\circ$) (**c**) (**Figure 2.40** et **Figure 2.41**). Tous les cristaux ne sont pas traités antireflet.

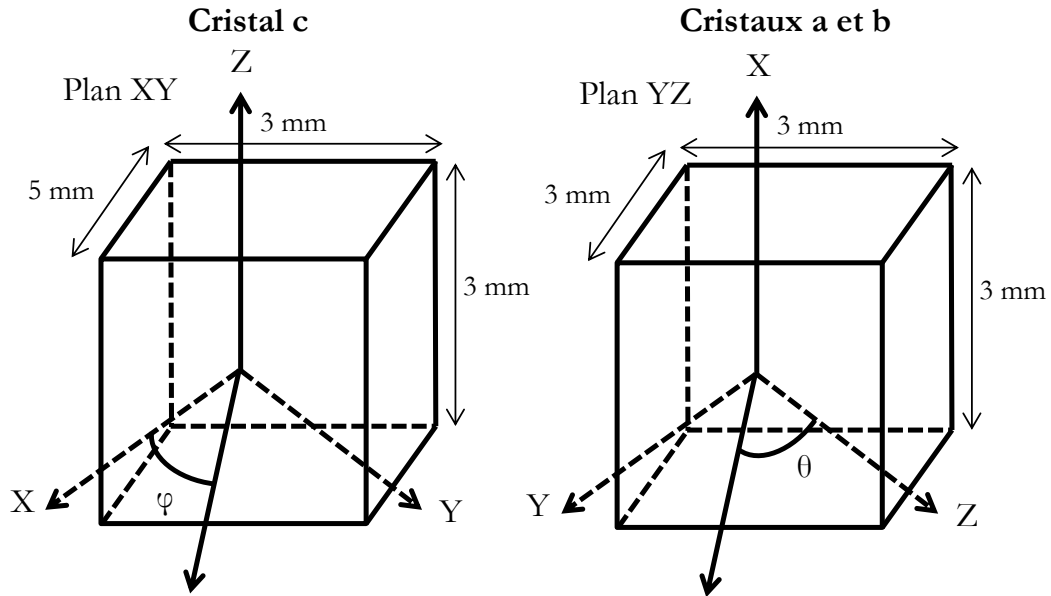


Figure 2.40 : deux configurations possibles pour la GTH en type II : cristaux **a** et **b** taillés dans le dans le plan YZ et cristal **c** taillé dans le plan XY.

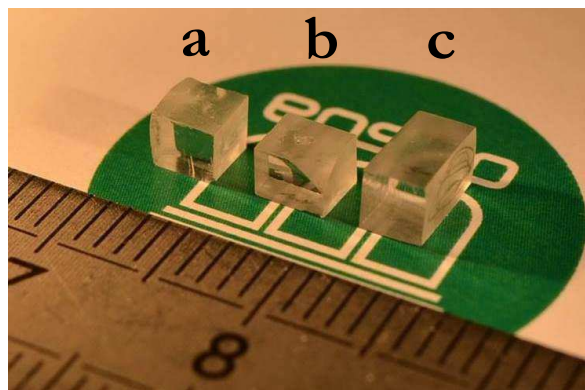


Figure 2.41 : Photos des cristaux taillés en condition d'accord de phase pour réaliser la GTH à 343 nm. a) et b) deux cristaux taillés dans le plan YZ, c) un cristal taillé dans le plan XY.

Les transmittances des cristaux de CBF ont été enregistrées à température ambiante en lumière non polarisée sur une gamme de longueur d'onde de 190 nm à 1200 nm. L'appareil utilisé est un spectromètre double faisceau UV-Visible-proche IR Cary 6000i (Varian). Les spectres obtenus sont présentés **Figure 2.42**. Les transmittances réelles et théoriques y sont représentées.

Ces dernières sont calculées à partir des pertes par réflexion déterminées à partir de l'équation de Fresnel et des relations suivantes :

$$I_0(\lambda) = (1 - R(\lambda))^2$$

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

Où $n(\lambda)$ est l'indice de réfraction. La lumière étant non polarisée, les réflectances calculées dans les plans XY et YZ est donc une moyenne des réflectances calculées à partir des couples d'indices (n_Z, n_{XY}) et (n_X, n_{YZ}) . Ces derniers ont été calculés dans la gamme de longueurs d'onde du spectre grâce aux équations de Sellmeier déterminées par *K. Xu et al* [42].

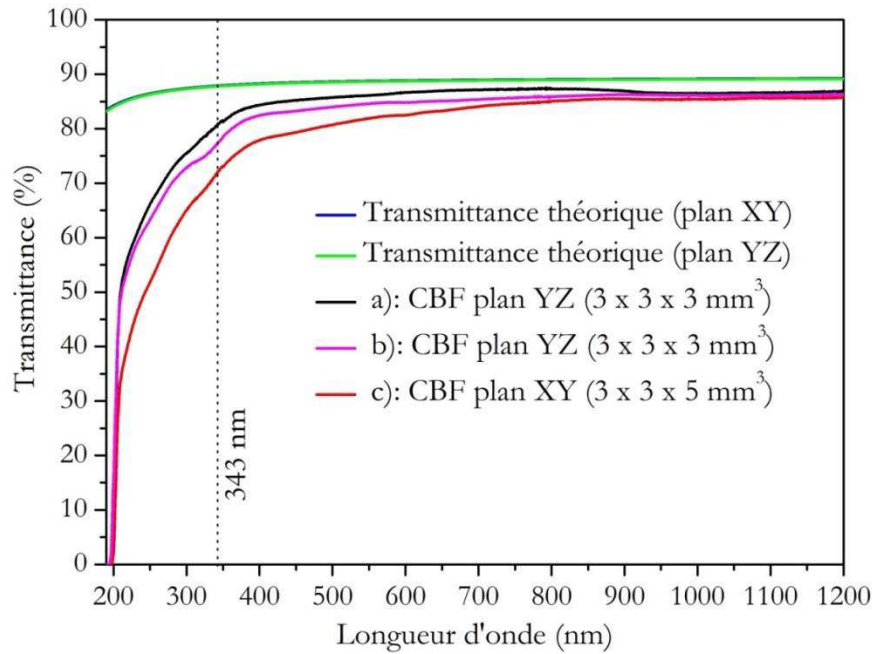


Figure 2.42 : spectre en transmission enregistré entre 190 et 1200 nm sur les cristaux de CBF a), b) et c) à température ambiante en lumière non polarisée (pas de 0,5 nm, temps par pas de 0,1 s).

La chute significative de la transmittance des trois cristaux en dessous de 400 nm est principalement due à des pertes par diffusion : même si les cristaux ont été taillés dans des zones où il y avait peu d'inclusions, il subsiste une diffusion non négligeable causée par ces inclusions. L'expérience de GTH présentée par la suite a donc été réalisée dans des zones où la diffusion était minimisée.

Les puissances moyennes obtenues à 343 nm par GTH ($1030 + 515 \rightarrow 343$ nm) en fonction de la puissance moyenne à 1030 nm pour les cristaux **a** et **c** taillés respectivement dans les plans YZ et XY sont représentées **Figure 2.43**. En tenant compte des pertes par réflexion, 126 mW et 424 mW sont respectivement obtenues dans les cristaux **a** et **c**. Les rendements de conversion (η (1030 nm $\rightarrow$ 343 nm)) dans les cristaux **a** et **c** sont respectivement de 0,6 % et de

2,1 %. Nous ne présentons pas les résultats concernant le cristal **b** car ils sont similaires à ceux du cristal **a**. Le spectre présenté **Figure 2.44** prouve que l'on a bien généré un rayonnement laser à 343 nm.

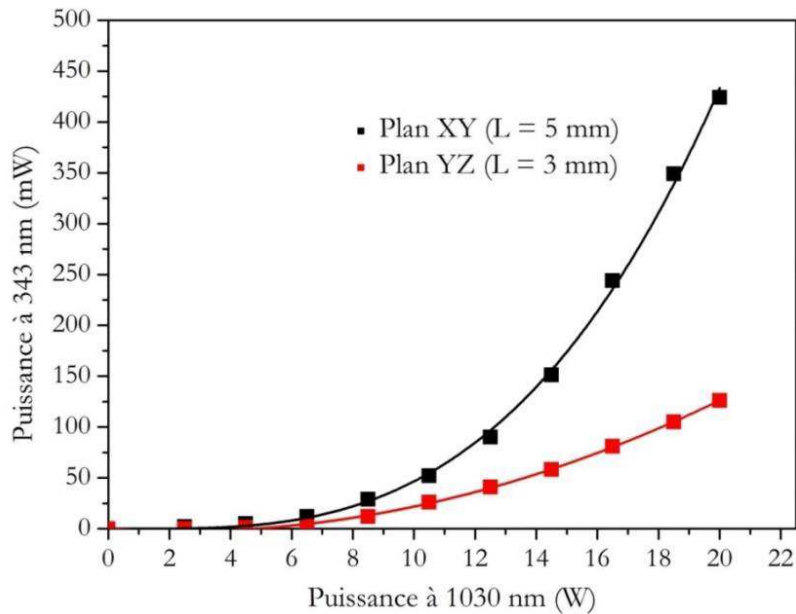


Figure 2.43 : puissance moyenne UV à 343 nm en fonction de la puissance moyenne IR à 1030 nm pour les deux cristaux a) et c) taillés respectivement dans les plans YZ et XY.

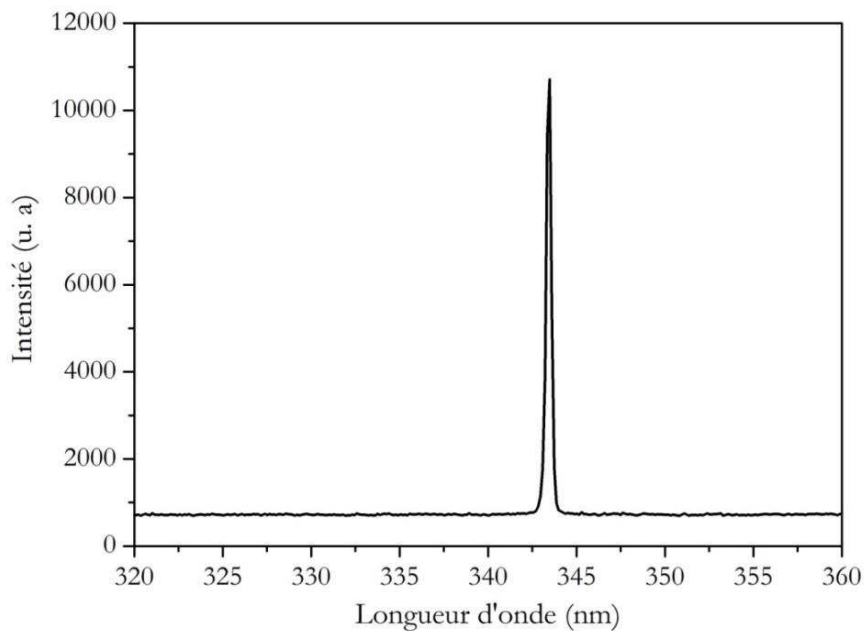


Figure 2.44 : spectre d'émission du faisceau UV.

La stabilité de la puissance moyenne à 343 nm a été mesurée pour le cristal taillé dans le plan XY donnant la plus forte puissance. Après 20 minutes, la puissance se stabilise autour de 300 mW et reste stable pendant plus d'une demi-heure (**Figure 2.45**). La qualité cristalline très perfectible du CBF pourrait expliquer ce lent déclin de la puissance avant une stabilisation.

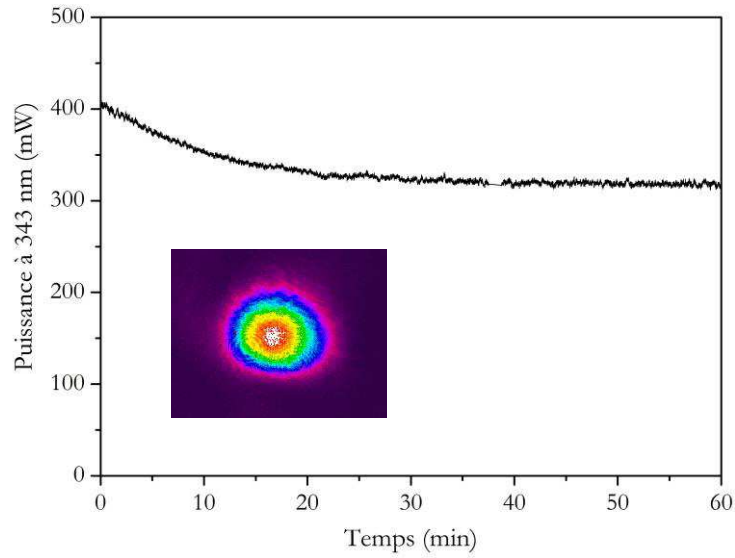


Figure 2.45 : stabilité de la puissance UV à 343 nm pendant 1 h et profil du faisceau UV.

2.3.3 GTH à 1030 nm dans un cristal de LBO

À titre de comparaison, nous avons également mené une expérience de GTH à 1030 nm dans un cristal de LBO. Ce cristal de dimensions $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ est taillé pour un accord de phase en Type II dans le plan YZ ($\theta = 50,5^\circ$, $\varphi = 90^\circ$). La puissance moyenne obtenue à 343 nm en fonction de la puissance moyenne à 1030 nm est représentée **Figure 2.46**. En tenant compte des pertes par réflexion, 5,6 W à 343 nm ont été obtenus, ce qui correspond à un rendement de conversion (η (1030 nm $\rightarrow$ 343 nm)) de 28 %.

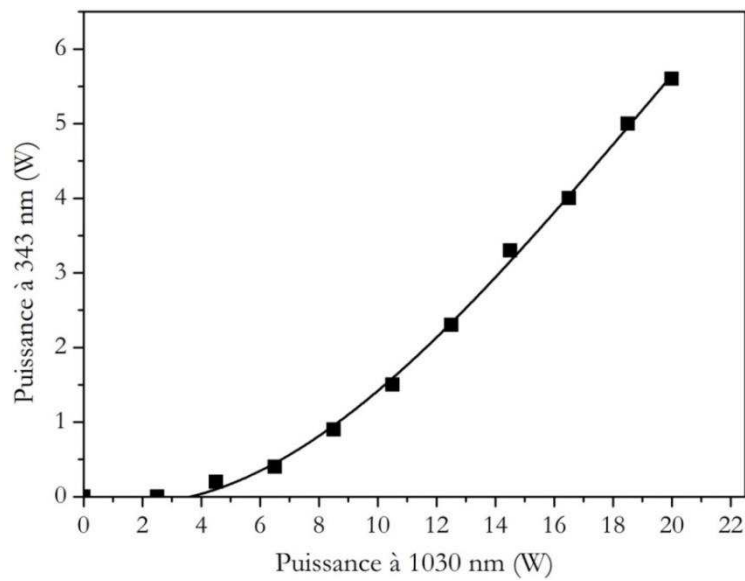


Figure 2.46 : puissance moyenne UV à 343 nm en fonction de la puissance moyenne IR à 1030 nm pour un cristal de LBO ($L = 15 \text{ mm}$) taillé pour un accord de phase type II dans le plan YZ.

2.3.4 Estimation des coefficients non linéaires effectifs

Les coefficients non linéaires effectifs d_{eff} pour une symétrie ponctuelle m et un accord de phase de type II dans les plans XY et YZ sont indiqués ci-dessous :

$$d_{\text{eff}}^{\text{YZ}} = d_{31} \sin \theta$$

$$d_{\text{eff}}^{\text{XY}} = d_{31} \sin^2 \varphi + d_{32} \cos^2 \varphi$$

Les valeurs expérimentales des coefficients non linéaires d_{31} et d_{32} ne sont pas connues. Néanmoins, en utilisant $d_{31} = 0,49 \text{ pm / V}$ et $d_{32} = -0,52 \text{ pm / V}$ [58], qui sont des valeurs théoriques calculées, les coefficients non linéaires effectifs estimés du CBF pour la GTH à 1030 nm sont : $d_{\text{eff}}^{\text{XY}} = 0,41 \text{ pm/V}$ et $d_{\text{eff}}^{\text{YZ}} = 0,45 \text{ pm/V}$.

Ces coefficients ont été également estimés à partir des mesures de rendement de conversion en utilisant le logiciel SNLO. Les valeurs obtenues sont : $d_{\text{eff}}^{\text{XY}} = 0,45 \text{ pm/V}$ et $d_{\text{eff}}^{\text{YZ}} = 0,38 \text{ pm/V}$. Les valeurs obtenues dans les deux cas sont assez proches et montrent que les coefficients non linéaires effectifs dans le cas de la THG à 343 nm en type II sont environ égaux à 0,4 pm/V.

2.3.5 Comparaison des résultats de GTH dans CBF et LBO

Le **Tableau 2.6** ci-dessous présente les principales propriétés non linéaires de CBF et LBO pour la GTH à 1030 nm en type II ainsi que les puissances et les rendements de conversion obtenus à 343 nm dans cette étude.

Tableau 2.6 : propriétés non linéaires de CBF et LBO pour la GTH à 1030 nm en type II.

Cristal	CBF (plan XY)	CBF (plan YZ)	LBO (plan YZ)
d_{eff} (pm / V)	0,45	0,38	0,46
Acceptance angulaire (mrad. cm)	2	4,1	3,45
Walk-off (mrad)	14,5	7,6	9,2
Longueur (mm)	5	3	15
Puissance moyenne à 343 nm (W)	0,3	0,126	5,6
Rendement de conversion η (1030 nm $\rightarrow$ 343 nm) (%)	1,5	0,6	28

On remarque d'après le tableau que les propriétés non linéaires des deux matériaux sont a priori assez similaires. Malgré tout, la puissance UV obtenue grâce au cristal de LBO est bien plus importante que celles obtenues à l'aide des cristaux de CBF. Cela se justifie tout d'abord par la longueur du cristal de LBO, qui est beaucoup plus importante que celles des cristaux de CBF. De plus, la qualité cristalline de LBO est bien meilleure que celle de CBF, qui est un matériau dont la croissance doit être améliorée. Au vu des paramètres non linéaires présentés dans le **Tableau 2.6**, on a bon espoir qu'un cristal de CBF de même longueur que le LBO et de qualité cristalline aussi bonne puisse conduire à un rendement de conversion voisin de celui du LBO. L'amélioration de la qualité cristalline du CBF reste donc un verrou à surmonter pour atteindre cet objectif. L'optimisation de la croissance cristalline d'un monocristal de CBF en flux CaF_2 est certainement une piste à explorer.

2.4 Étude de la solution solide $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$

Cette partie est consacrée à l'étude de la solution solide $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$. L'état de l'art présentera le contexte de l'étude. Les cristaux obtenus par la méthode Czochralski seront présentés ainsi que la caractérisation chimique et structurale.

2.4.1 État de l'art

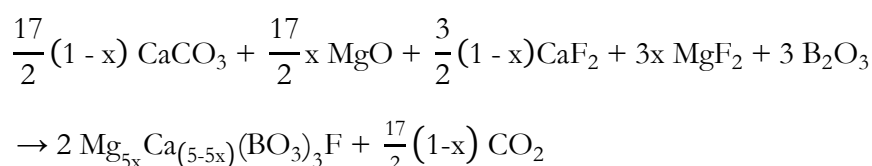
$\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ apparaît comme un matériau prometteur pour la GTH de l'émission laser vers 1064 nm ou 1030 nm. Cependant, il n'est pas capable de réaliser la GSH à 532 nm. En effet, la longueur d'onde la plus courte que puisse doubler ce matériau est a priori 577 nm. De plus, CBF est un composé à fusion non congruente et sa cristallogenèse est donc assez difficile à mettre en œuvre. Enfin, sa fenêtre de transparence ne s'étend que jusqu'à 190 nm. *Ke. Xu* mentionne dans sa thèse [40] que la substitution du calcium dans CBF par d'autres alcalino-terreux pourrait modifier l'ensemble de ces propriétés. Nous avons choisi de nous intéresser au magnésium qui présente un rayon ionique très différent de celui du calcium ($r_{\text{Ca}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mg}} = 0,57 \text{ \AA}$). Toute substitution, même partielle, entraînera des modifications structurales qui pourront avoir trois effets sur les propriétés optiques du matériau :

- L'insertion d'un autre alcalino-terreux pourra modifier les indices de réfraction, changer la biréfringence du matériau, et donc modifier les conditions d'accord de phase. L'un des objectifs ainsi visés serait de pouvoir atteindre par doublage de fréquence le quatrième harmonique du YAG : Nd à 266 nm par doublage de 532 nm. De même un des objectifs serait de pouvoir réaliser la génération du cinquième harmonique ($\lambda_{5\omega} = 213 \text{ nm}$) du YAG : Nd par somme de fréquence $2\omega + 3\omega$, voire $\omega + 4\omega$.
- La modification de la structure 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.

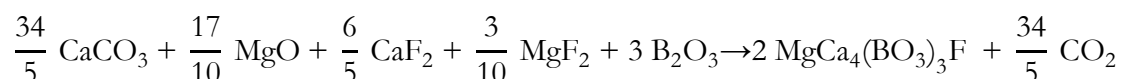
- La largeur de la fenêtre de transparence pourrait aussi être déplacée. Il nous faut un matériau transparent dans l'UV avec une fenêtre de transparence la plus large possible. Le mieux serait de descendre en dessous de 180 nm.

La solution solide $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ est obtenue grâce à la réaction suivante :



Le fluor a été mis en excès car il s'évapore très facilement au profit de l'oxygène. K. Xu a montré que le domaine de solution solide entre le calcium et le magnésium était étroit (inférieur à 20 % de magnésium). Cela s'explique par la grande différence des rayons ioniques du calcium et du magnésium.

Un protocole de synthèse par réaction à l'état solide a été optimisé et permet la synthèse du composé $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($x = 0,2$) avec une seule étape de frittage réactif à 1050 °C pendant 48 heures selon la réaction suivante :



L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 2.47**) du matériau obtenu à la suite de cette synthèse révèle les phases suivantes : CBF, CaF_2 et MgO. En fait, les pics de diffraction du MCBF sont légèrement décalés vers les grands angles par rapport à ceux du CBF (**Figure 2.48**). Cela indique que les atomes de calcium de la structure ont été partiellement substitués par des atomes de magnésium. En effet, un décalage des pics de diffractions vers les grands angles indique une diminution du volume de la maille, ce qui doit être le cas puisque l'atome de magnésium ($r = 0,57 \text{ \AA}$) est beaucoup plus petit que l'atome de calcium ($r = 1,00 \text{ \AA}$). La présence de CaF_2 et MgO montre que la réaction n'est pas complète, ce qui n'est pas étonnant car MgO est un oxyde très stable et peu réactif.

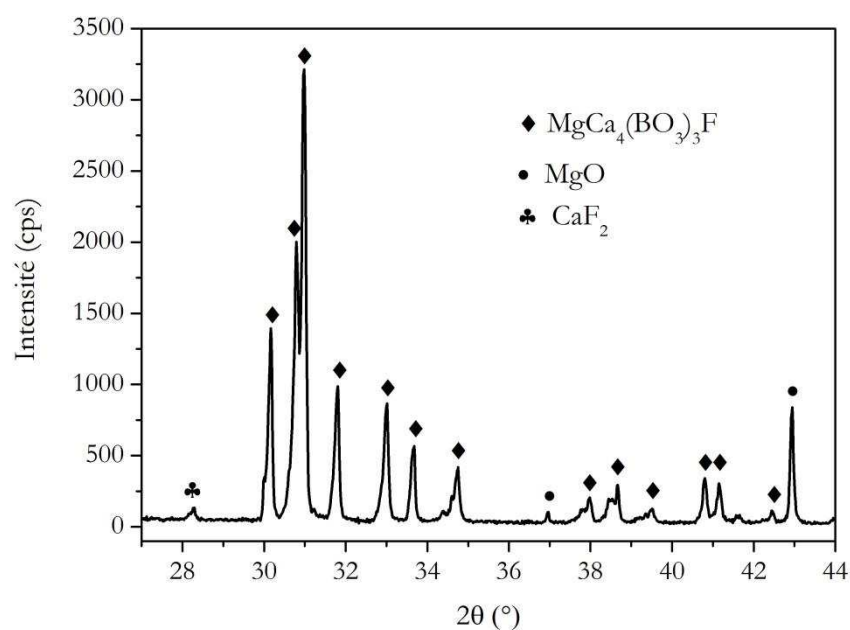


Figure 2.47 : diagramme de diffraction des rayons X de MCBF polycristallin synthétisé grâce à une seule étape de frittage à 1050 °C pendant 48 heures.

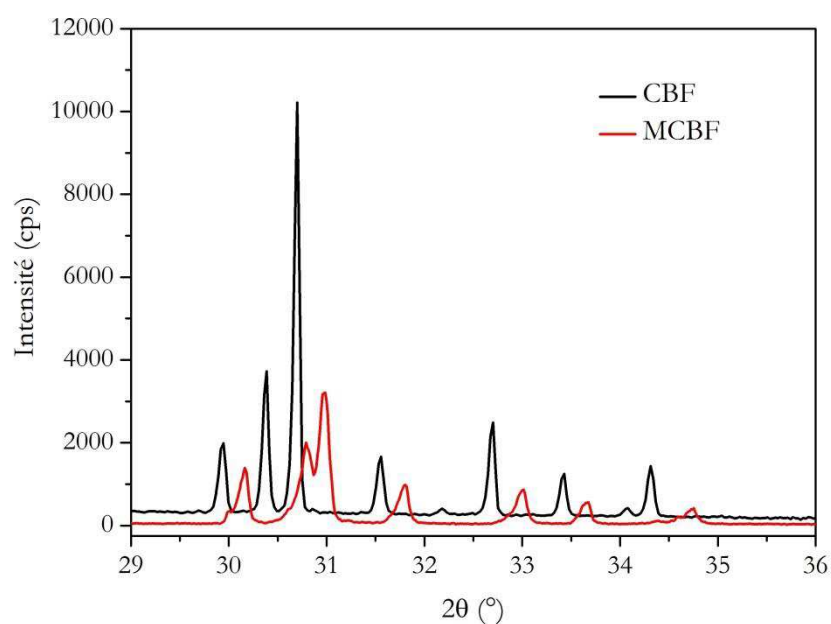


Figure 2.48 : comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de MCBF polycristallin synthétisé grâce à une seule étape de frittage à 1050 °C pendant 48 heures et de CBF polycristallin synthétisé en 3 étapes.

Une étude précédente au laboratoire [59] avait montré que les paramètres de maille de la solution solide $\text{Mg}_{85x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ suivaient la loi empirique de Végard. Cette loi énonce que dans

un alliage ou 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 . Les paramètres de maille obtenus pour les solutions solides $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (frittés) où x varie de 0 à 0,2 par pas de 0,05 vérifient bien la loi de Végard en première approximation : on obtient des évolutions décroissantes en fonction du taux de substitution x (**Figure 2.49**).

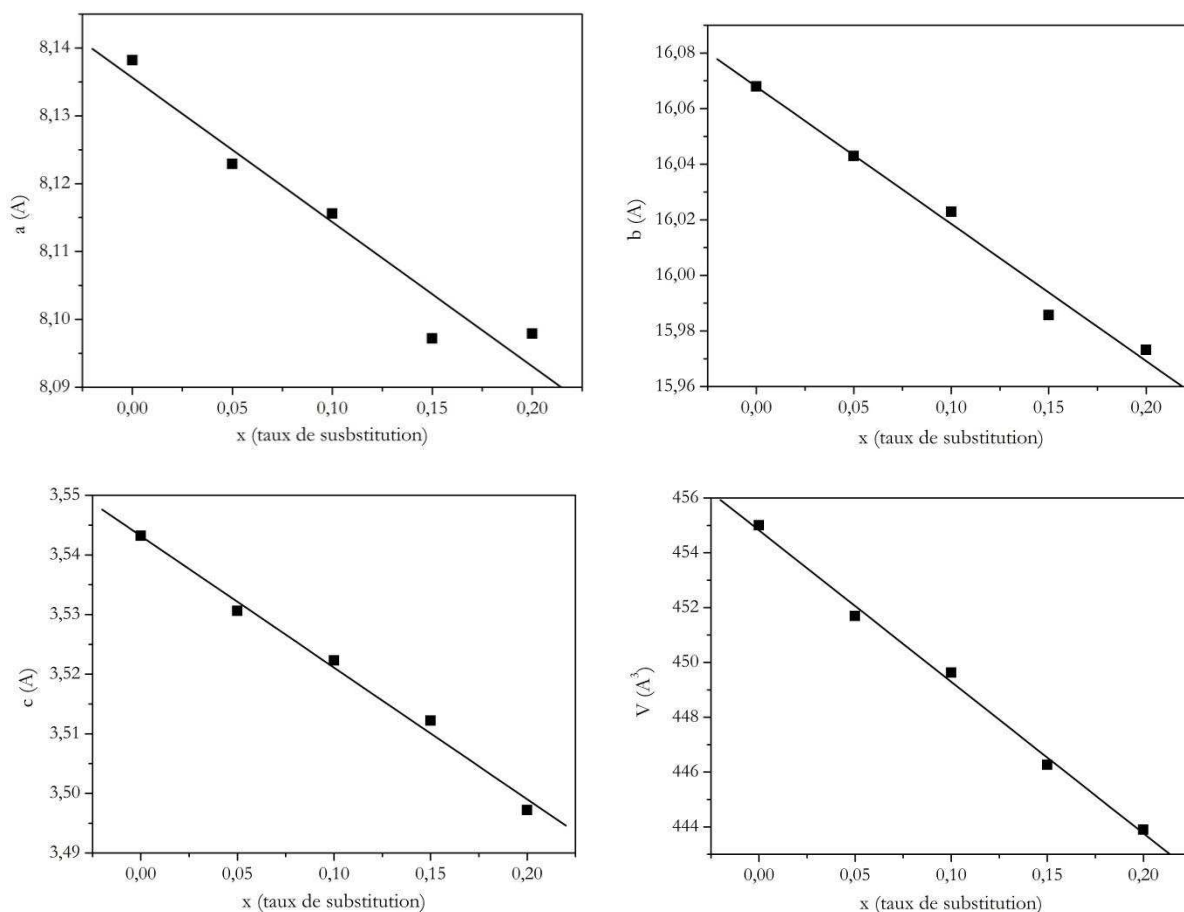


Figure 2.49 : évolution des paramètres de maille de la structure CBF en fonction du taux de substitution x dans $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ [59].

À la suite de ces résultats encourageants, une croissance d'un monocristal de $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (MCBF 1) par la méthode Czochralski avait été effectuée sous air dans un creuset en platine ($H = 45$ mm, $D = 45$ mm), placé dans un montage de réfractaire similaire au montage 1 (partie 2.2.2), à partir de la composition 20 MCBF – 72,5 LiF – 7,5 B_2O_3 (% mol) [60]. Le choix de la composition se basait sur les résultats positifs obtenus pour CBF à partir des mêmes compositions et quantité de flux (partie 2.1.5) (**Figure 2.13**). Le monocristal MCBF 1 présenté **Figure 2.50** d'une masse de 19 g a été obtenu à la suite d'une croissance d'une semaine. La rotation est de 10 trs/min et les vitesses de translation pour l'affinage, la tête, le corps et le pied du cristal sont respectivement égales à 0,3 mm/h, 0,2 mm/h, 0,1 mm/h et 0,2 mm/h. Ce monocristal présente une forme assez irrégulière (similaire au cristal CBF 5 (**Figure 2.30**))

caractéristique d'une croissance instable due comme pour le CBF à un changement de composition du bain durant la croissance. Néanmoins, le cristal présente des zones exploitables sauf dans la zone du pied qui est de mauvaise qualité malgré la présence d'inclusions de LiF.

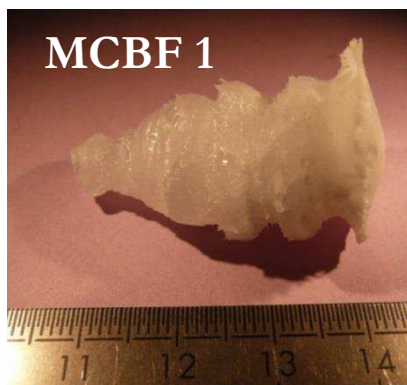


Figure 2.50 : photo du cristal MCBF 1 [60].

L'analyse par diffraction des rayons X du bain de croissance révèle la présence de la phase CaMgB_2O_5 (**Figure 2.51**). Une des solutions possibles pour ne pas obtenir cette phase parasite serait de changer le flux et de procéder par exemple à une croissance à partir de la composition 20 MCBF – 80 LiF (% mol). En effet, l'étude du système 20 CBF – $(80 - x)$ LiF – x B_2O_3 par analyse thermique présentée partie 2.1.5 révélait que la phase parasite $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ devenait de plus en plus importante avec l'ajout de B_2O_3 .

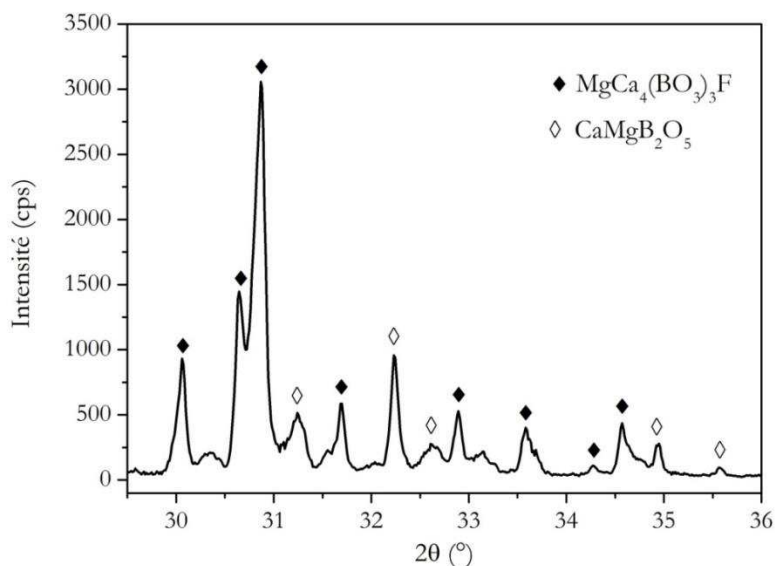


Figure 2.51 : diagramme de diffraction des rayons X du bain de croissance du cristal MCBF 1.

La suite de cette partie consacrée à la solution solide $\text{Mg}_{55x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ présentera des croissances de cristaux en flux LiF et LiF – B_2O_3 par la méthode Czochralski ainsi que la

caractérisation chimique et structurale de certains des cristaux obtenus ainsi que du cristal MCBF 1.

2.4.2 Croissance de monocristaux de $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (MCBF) par la méthode Czochralski

Avant de procéder à la croissance de monocristaux de MCBF par la méthode Czochralski en flux LiF (20 MCBF – 80 LiF (% mol)), nous avons effectué une analyse thermique différentielle sur un mélange de composition 20 MCBF – 80 LiF (% mol) (**Figure 2.52**). L'allure du diagramme est proche de celle du mélange de composition 20 CBF – 80 LiF (% mol) avec deux événements principaux de cristallisation lors de la descente en température correspondant à la cristallisation de MCBF et de l'eutectique. On observe cependant que la température de liquidus du MCBF ($T = 958\text{ °C}$) est environ 40 °C plus basse que celle du CBF. Cette baisse de la température pourrait être bénéfique du point de vue de la volatilité.

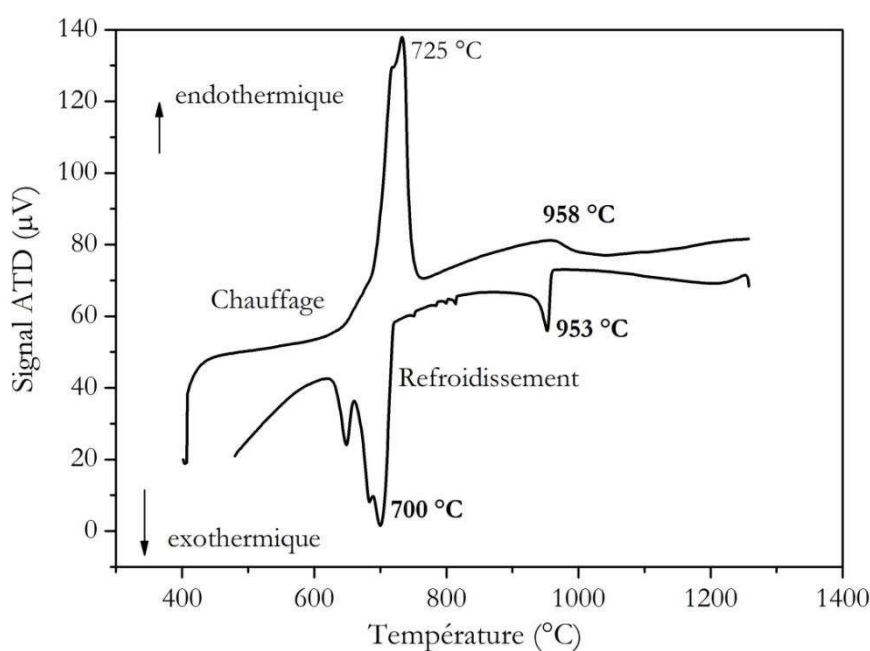


Figure 2.52 : diagramme ATD du mélange de composition 20 MCBF – 80 LiF (% mol) (montée et descente en température à 10 °C/min).

Le cristal MCBF 2 (**Figure 2.53**) d'une masse de 16 g a été obtenu à la suite d'une croissance d'une durée de 15 jours. Les paramètres de croissance sont résumés dans le **Tableau 2.7**. La charge de MCBF a tout d'abord été synthétisée sous forme polycristalline en suivant le protocole de synthèse décrit dans l'état de l'art (partie 2.4.1) et présente un diagramme de diffraction des rayons X similaire à celui de la **Figure 2.47**. Le cristal MCBF 2 présente une forme de spirale : durant la croissance, la prise de masse du cristal était très instable. La forme irrégulière du cristal pourrait être également expliquée par le fait que la charge contenue dans le

creuset n'a jamais pu être totalement fondue : le germe a donc été trempé en présence d'une phase solide surnageante comme on peut le voir sur la **Figure 2.54**.



Figure 2.53 : photo du cristal MCBF 2.

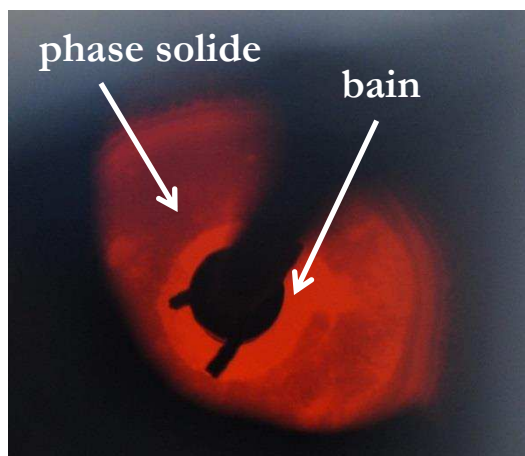


Figure 2.54 : photo du bain au début de la croissance du cristal MCBF 2.

La difficulté à fondre le mélange pourrait provenir de la présence de MgO en quantité non négligeable dans le bain. Le haut point de fusion ($T_f = 2852\text{ °C}$) de MgO pourrait empêcher la fonte du mélange. D'ailleurs, les diffractogrammes de rayons X de la surface et du volume du bain (**Figure 2.55**) montrent la présence unique de MgO en surface du bain. Cela n'était pas le cas pour la croissance du MCBF 1 où MgO était totalement absent.

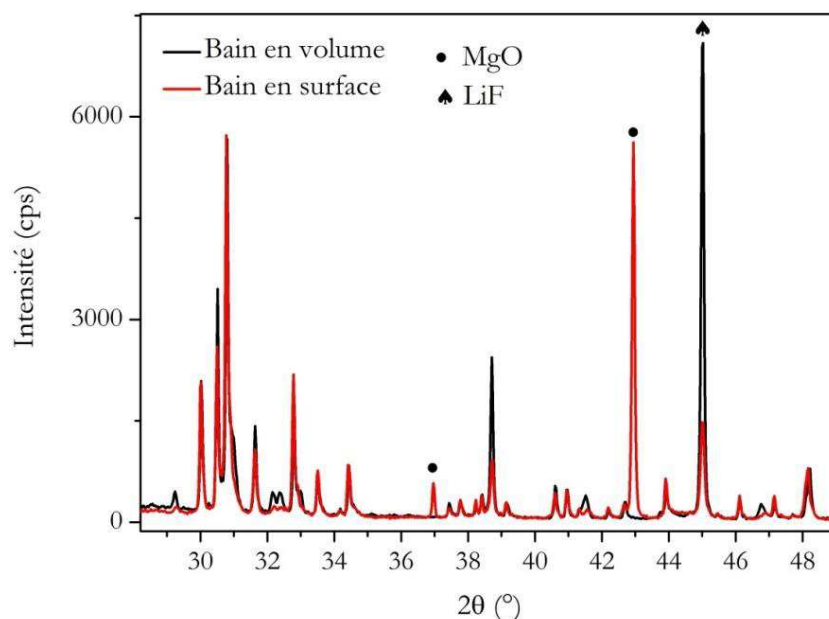


Figure 2.55 : comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X du bain en surface et en volume de la croissance du cristal MCBF 2.

Pour confirmer les mauvais résultats de MCBF 2, un cristal MCBF 3 d'une masse de 21 g présenté **Figure 2.56** a été obtenu à l'issue d'une croissance de 8 jours. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la croissance du cristal MCBF 2 (**Tableau 2.7**). Les résultats tant au niveau de la forme irrégulière du cristal que du problème de la fonte du mélange sont similaires à ceux du MCBF 2. Une autre voie de synthèse de la charge doit donc être envisagée afin de s'affranchir de la présence de MgO dans le bain de croissance.

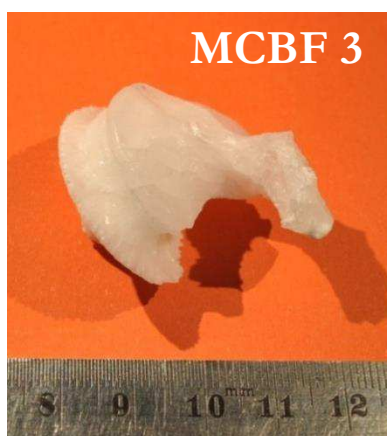
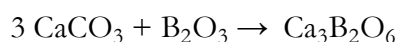
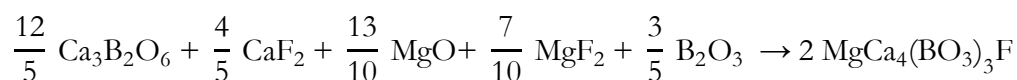


Figure 2.56 : photo du cristal MCBF 3.

La charge utilisée pour la croissance du MCBF 4 a été préparée en synthétisant préalablement le borate de calcium $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ à partir de la réaction suivante :



L'étape de frittage à $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 12 heures permet d'obtenir un produit monophasé. $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ est ensuite directement mélangé aux matières premières CaF_2 , MgF_2 , MgO et B_2O_3 selon la réaction suivante :



Le mélange obtenu est compacté puis placé dans le creuset. Cette méthode de préparation de la charge a également été employée pour les croissances suivantes. Le cristal MCBF 4 (**Figure 2.57**) d'une masse de 15 g a été obtenu à l'issue d'une croissance d'une semaine. Les vitesses de translation pour l'affinage, la tête, le corps et le pied du cristal ont été augmentées et sont respectivement égales à 0,4 mm/h, 0,3 mm/h, 0,2 mm/h et 0,3 mm/h. L'augmentation des vitesses de translation permet de procéder à une croissance plus rapide pour juger assez vite si le changement de préparation de la charge a une influence sur la qualité du cristal.

La première remarque à faire sur la croissance du cristal MCBF 4 est que la charge a cette fois-ci pu être fondue entièrement. Néanmoins, le cristal obtenu est de très mauvaise qualité. Aucune zone n'est transparente. La croissance du cristal ne s'est pas déroulée en spirale. Cela est peut-être dû à la trempe et à la croissance qui ont cette fois-ci eu lieu sans phase solide en surface du bain.



Figure 2.57 : photo du cristal MCBF 4.

La croissance du cristal MCBF 5 a été réalisée à partir du mélange de composition 20 MCBF – 72,5 LiF – 7,5 B_2O_3 (% mol) pour essayer de reproduire les résultats obtenus pour MCBF 1 mais avec une méthode différente de préparation de la charge. Le cristal MCBF 5 (**Figure 2.58**) d'une masse de 26 g a été obtenu à l'issue d'une croissance de trois semaines. La durée importante de la croissance s'explique par le choix des faibles vitesses de translation pour l'affinage, la tête, le corps et le pied du cristal qui sont respectivement égales à 0,25 mm/h, 0,15 mm/h, 0,05 mm/h et 0,15 mm/h (**Tableau 2.7**). Tout comme pour le MCBF 4, la charge a pu être fondue entièrement. Cependant, malgré une croissance très lente, le cristal MCBF 5 est de moins bonne qualité que le cristal MCBF 1.



Figure 2.58 : photo du cristal MCBF 5.

L'analyse du bain de croissance pour le cristal MCBF 5 montre la présence de la phase parasite CaMgB_2O_5 en plus grande quantité que dans le bain de croissance du cristal MCBF 1. Cela pourrait occasionner une plus grande instabilité à l'interface de croissance et donc l'obtention d'un cristal de moins bonne qualité.

La dernière croissance s'est effectuée à partir du bain de composition 28 MCBF – 72 LiF (% mol) (85 MCBF – 15 LiF (% massique)) et a permis d'obtenir le cristal MCBF 6 (**Figure 2.59**) d'une masse de 15 g à l'issue d'une croissance courte de 5 jours. La composition a été changée afin de voir l'influence de la quantité du flux LiF sur la croissance. Tout comme pour les croissances des cristaux MCBF 4 et 5, le bain était totalement liquide au moment de la trempe du germe. Le bain de croissance après tirage contient également la phase CaMgB_2O_5 ce qui peut expliquer, comme pour les cristaux MCBF 4 et 5, la mauvaise qualité cristalline du cristal MCBF 6.



Figure 2.59 : photos du cristal MCBF 6

Tableau 2.7 : paramètres de tirage des six cristaux de MCBF obtenus par la technique Czochralski dans les flux LiF et LiF – B₂O₃.

Cristal		MCBF 1	MCBF 2	MCBF 3	MCBF 4	MCBF 5	MCBF 6
Composi- tion du mélange	% molaire	20 MCBF – 72,5 LiF – 7,5 B ₂ O ₃	20 MCBF - 80 LiF	20 MCBF - 80 LiF	20 MCBF - 80 LiF	20 MCBF – 72,5 LiF – 7,5 B ₂ O ₃	28 MCBF – 72 LiF
Affinage	Longueur (mm)	4,5	15	15	6	5	4
	Diamètre (mm)	6	6	6	6	6	6
	R (tr/min)	10	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,3	0,3	0,3	0,4	0,25	0,4
Tête	½ angle (°)	45	55	55	55	50	55
	R (tr/min)	10	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,15	0,3
Corps	Longueur (mm)	18	20	20	15	20	10
	Diamètre (mm)	20	22	22	22	22	22
	R (tr/min)	10	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,1	0,1	0,1	0,2	0,05	0,2
Pied	½ angle (°)	75	65	65	70	70	70
	R (tr/min)	10	15	15	15	15	15
	V (mm/h)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,15	0,3

La croissance de la solution solide MCBF s'avère délicate. En effet, au-delà d'un problème de reproductibilité, les différentes voies de préparation de la charge entraîne l'apparition de phases parasite telles que MgO et CaMgB₂O₅ dans le bain de croissance. Ces problèmes doivent être nécessairement résolus en vue de l'obtention de cristaux de bonne qualité.

2.4.3 Détermination de la composition par absorption atomique (ICP – AES)

Les compositions des cristaux MCBF 1, 2 et 3 ont été déterminées par analyse chimique (ICP – AES). Les résultats d'analyse chimique sont fournis dans le **Tableau 2.8**.

Tableau 2.8 : compositions chimiques des cristaux MCBF 1, 2 et 3.

Eléments chimiques	Pourcentage massique (%)				Coefficients stoechiométriques			
	Théorie	Mesure			Théorie	Mesure		
		MCBF 1	MCBF 2	MCBF 3		MCBF 1	MCBF 2	MCBF 3
Mg	6,33	1,62	0,49	0,42	1	0,3	0,08	0,07
Ca	42,31	48,3	49,8	49,3	4	4,7	4,92	4,93
B	8,54	8,07	7,94	7,77	3	3	3	3
F	4,95	5,19	5,35	5,76	1	1	1	1

La composition théorique chimique visée $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{5-5x}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ où $x = 0,2$) n'est pas du tout celle des cristaux MCBF 1, 2 et 3. En effet, ces derniers ont respectivement les compositions $\text{Mg}_{0,3}\text{Ca}_{4,7}(\text{BO}_3)_3\text{F}$, $\text{Mg}_{0,08}\text{Ca}_{4,92}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ et $\text{Mg}_{0,07}\text{Ca}_{4,93}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (les taux de substitution x des cristaux MCBF 1, 2 et 3 sont respectivement 0,06, 0,016 et 0,014. Ces valeurs sont très éloignées du taux de substitution théorique qui est 0,2). La faible substitution du calcium par le magnésium dans les trois cristaux s'explique par la grande différence de rayons ioniques ($r_{\text{Ca}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mg}} = 0,57 \text{ \AA}$) responsable d'un coefficient de ségrégation bien inférieur à 1 pour le magnésium entre le cristal et le bain. Néanmoins, on remarque que le cristal MCBF 1 contient environ trois à quatre fois plus de magnésium que les cristaux MCBF 2 et 3. Cela s'explique probablement par le fait que dans les bains de croissance des MCBF 2 et 3, le magnésium était principalement présent sous forme de MgO et ne pouvait donc pas s'insérer dans la structure du CBF lors du processus de cristallisation. Ce n'était pas le cas pour la croissance du cristal MCBF 1.

Analysons maintenant l'influence de la substitution partielle du calcium par le magnésium dans CBF sur la structure.

2.4.4 Détermination des paramètres de maille

Les paramètres de la maille du cristal MCBF 1 ont été déterminés et comparés à ceux du CBF [40] (**Tableau 2.9**). L'insertion de magnésium dans la structure du CBF provoque bien une diminution non négligeable des paramètres de maille et donc du volume de la maille malgré un taux de substitution modeste.

Tableau 2.9 : comparaison des paramètres de maille du cristal MCBF 1 avec ceux du CBF.

Paramètres de maille					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
MCBF 1	8,1112(2)	16,0194(3)	3,51906(5)	100,9691(9)	448,90(2)
CBF [40]	8,134(3)	16,062(5)	3,5422(9)	100,88(2)	454(2)

La composition du cristal MCBF 1 a été déterminée plus haut par analyse chimique. Le taux de substitution x dans $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ pour le cristal MCBF 1 peut également être estimé à partir de la **Figure 2.49** (partie 2.4.1) qui présente l'évolution des paramètres de maille de la structure CBF en fonction du taux de substitution x dans $\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ pour des composés polycristallins synthétisés à 1050 °C. L'évolution des paramètres de maille suit la loi de Végard. L'utilisation de ces courbes nous permet d'estimer le taux de substitution x dans le cristal MCBF 1 (**Tableau 2.10**).

Tableau 2.10 : taux de substitution x déduits pour le cristal MCBF 1 à partir de l'évolution de chaque paramètre de maille.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å³)
x	0,115	0,097	0,107	0,096	0,106

On remarque que x se situe autour de 0,1 pour chaque paramètre de maille, soit une composition du type $\text{Mg}_{0,5}\text{Ca}_{4,5}(\text{BO}_3)_3\text{F}$. Cela confirme que le magnésium s'est inséré dans la structure. Cependant, le taux de substitution déterminé ici est 1,7 fois plus important que celui déterminé par analyse chimique. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans la **Figure 2.49**, les composés analysés sont polycristallins et présentent donc une cristallinité plus faible que les cristaux analysés par ICP – AES.

2.4.5 Fenêtre de transparence

Une tranche du cristal MCBF 1 (**Figure 2.60**) a été coupée perpendiculairement à la direction de croissance en vue d'une caractérisation en spectroscopie optique. Un spectre de transmission optique à température ambiante et en lumière non polarisée a été enregistré entre 800 nm et 190 nm (**Figure 2.61**). Comme on peut le voir sur le spectre, l'insertion de magnésium dans la structure ne modifie pas le seuil de coupure du CBF qui reste donc égal à 195 nm. La décroissance de la transmittance s'explique par des pertes par diffusion dues à des inclusions de LiF malgré l'enregistrement du spectre dans une zone relativement « belle » se situant près du bord de la tranche. Les deux bandes d'absorption se situant entre 200 et 300 nm ne sont normalement pas présentes sur les spectres de transmission de CBF. Une pollution du cristal par du fer provenant du creuset pourrait être responsable de cette absorption.



Figure 2.60 : photo d'une lame du cristal MCBF 1 coupée perpendiculairement à la direction de croissance.

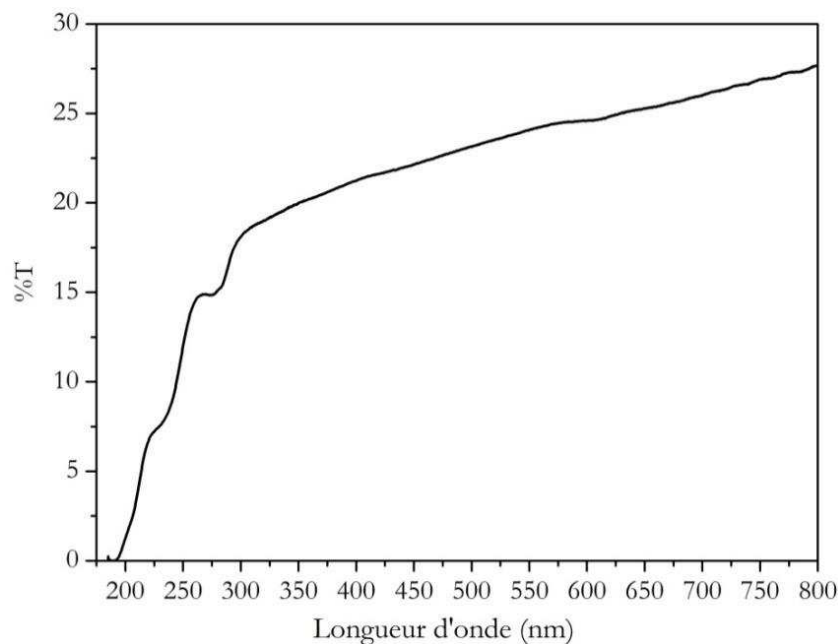


Figure 2.61 : spectre de transmission à température ambiante en lumière non polarisée d'une tranche du cristal MCBF 1 coupée perpendiculairement à la direction de croissance.

De nombreuses croissances cristallines de $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ont été effectuées en se basant sur les conditions de cristallogenèse de CBF. Elles ont conduit à des cristaux de mauvaise qualité quelles que soient les conditions de croissance (préparation de la charge, flux utilisé, vitesses de cristallisation etc.), ce qui montre que la croissance de MCBF a un comportement différent de celle de CBF. Les analyses chimiques ont montré que le magnésium s'insérait en faible quantité dans la structure ($0,014 < x < 0,06$ au lieu de $x = 0,2$), ce qui est compréhensible vu la différence significative de rayons ioniques entre le calcium et le magnésium. Néanmoins, cette substitution partielle engendre déjà une diminution substantielle des paramètres de maille qui pourrait avoir un impact sur les courbes d'angle d'accord de phase de CBF. Concernant les propriétés optiques, le seuil de coupure reste inchangé par rapport au CBF et se situe donc à $\lambda = 195 \text{ nm}$.

Conclusion

$\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ cristallise dans le groupe d'espace Cm ($Z = 2$) et sa structure, apparentée à celle des oxoborates de calcium et de terre rare, est composée uniquement de groupements $[\text{BO}_3]$. Ce composé présente une fusion non congruente qui contraint à une croissance par la méthode du flux. Les meilleurs cristaux ont été obtenus jusqu'à présent avec une composition 20 CBF – 80 LiF (% mol) par tirage en utilisant un four Czochralski. Cependant, les cristaux présentent de nombreuses inclusions du fait d'une croissance instable liée à la volatilité du flux. Des modifications visant à améliorer la qualité cristalline ont donc été apportées sur les gradients thermiques et sur le flux. Dans le cas de la composition 20 CBF – 80 LiF (% mol), l'augmentation modérée des gradients thermiques (35 °C/cm à 50 °C/cm) a permis d'obtenir un cristal de meilleure qualité que dans le cas de gradients plus faibles. De nouveaux flux tels que LiF – NaF, LiF – CaF_2 et CaF_2 ont été étudiés par ATD. Les comportements thermiques observés montrent qu'ils pourraient permettre la croissance de cristaux de CBF. L'obtention d'un cristal de CBF, bien que fracturé, à partir de la composition 35 CBF – 65 CaF_2 montre que le flux CaF_2 est une réelle alternative à LiF notamment du fait de sa faible volatilité.

La génération du troisième harmonique à 343 nm a été réalisée pour la première fois dans CBF. Des cristaux de dimensions 3 x 3 x 3 mm³ et 3 x 3 x 5 mm³ ont respectivement été taillés pour un accord de phase en type II dans les plans YZ et XY. Le meilleur résultat a été obtenu pour le cristal taillé dans le plan XY avec une puissance moyenne de 300 mW correspondant à un rendement de conversion η (1030 $\rightarrow$ 343 nm) = 1,5 %. La faible puissance obtenue s'explique par la qualité cristalline de CBF qui est loin d'être optimale. Les coefficients non linéaires effectifs dans les deux plans ont été estimés à partir des mesures de rendement : $d_{\text{eff}}^{\text{XY}} = 0,45$ pm / V et $d_{\text{eff}}^{\text{YZ}} = 0,38$ pm / V. L'obtention de meilleures performances passe par une amélioration de la qualité cristalline qui pourrait être obtenue grâce à l'utilisation des nouveaux flux étudiés lors de cette thèse.

Ce chapitre se conclut par l'étude du composé $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ où $x = 0,2$). Plusieurs croissances de cristaux de $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ont été réalisées. Les cristaux obtenus sont de mauvaise qualité. La quantité de magnésium dans certains cristaux a été évaluée par analyse chimique et à partir des paramètres de maille. Présent en faible quantité, il permet malgré tout la diminution des paramètres de maille ce qui pourrait avoir un impact sur les courbes d'accord de phase de CBF.

Bibliographie

- [1] C. Mazzetti and F. D. Carli, “Borates of lithium, cadmium, lead, and manganese,” *Gazz. Chim. Ital*, vol. 56, pp. 19–29, 1926.
- [2] H. König and R. Hoppe, “On borates of the alkaline metals. II. On the knowledge of LiB_3O_5 ,” *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol. 439, no. 1, pp. 71–79, 1978.
- [3] 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.*, vol. 41, no. 1, pp. 7–17, 1958.
- [4] Y. C. Wu, A. D. Jiang, S. F. Lu, C. T. Chen, and Y. S. Shen, “Crystal growth and structure of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$,” *J. Synth. Cryst*, vol. 19, no. 1, pp. 33–38, 1990.
- [5] J. Kim, C. Yoon, and H. G. Gallagher, “The effect of NaCl melt-additive on the growth and morphology of LiB_3O_5 (LBO) crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 222, pp. 760–766, 2001.
- [6] Z. W. Hao and X. M. Ma, “Growth of high quality nonlinear optical crystal LBO by flux method,” *J. Synth. Cryst*, vol. 31, no. 2, pp. 124–126, 2002.
- [7] 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*, vol. 198–199, pp. 546–550, Mar. 1999.
- [8] I. Nikolov, D. Perlov, S. Livneh, E. Sanchez, P. Czechowicz, V. Kondilenko, and D. Loiacono, “Growth and morphology of large LiB_3O_5 single crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 331, pp. 1–3, Sep. 2011.
- [9] “www.cristal-laser.fr.”
- [10] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, “New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 ,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6, no. 4, pp. 616–621, Apr. 1989.
- [11] X. Zhang, X. Wang, G. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, and C. Chen, “Determination of the nonlinear optical coefficients of the $\text{Li}_x\text{Cs}_{(1-x)}\text{B}_3\text{O}_5$ crystals,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 24, no. 11, pp. 2877–2882, 2007.
- [12] K. Kato, “Tunable UV generation to 0.2325 μm in LiB_3O_5 ,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 1173–1175, 1990.
- [13] S. Möller, A. Andresen, C. Merschjann, B. Zimmermann, M. Prinz, and M. Imlau, “Insight to UV-induced formation of laser damage on LiB_3O_5 optical surfaces during long-term sum-frequency generation,” *Opt. Express*, vol. 15, no. 12, pp. 7351–7356, Jun. 2007.

- [14] H. Hong, Q. Liu, L. Huang, and M. Gong, "Improvement and formation of UV-induced damage on LBO crystal surface during long-term high-power third-harmonic generation," *Opt. Express*, vol. 21, no. 6, pp. 7285–7293, Mar. 2013.
- [15] Q. Liu, F. Wang, H. Hong, L. Huang, and M. Gong, "Investigation of UV laser-induced damage by precursors at the surface of LBO crystal," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 31, no. 2, pp. 189–194, Jan. 2014.
- [16] J. Krogh-Moe, "Some new compounds in the system cesium oxide - boron oxide," *Ark. Kemi*, vol. 12, no. 26, pp. 247–249, 1958.
- [17] Y. C. Wu, "Crystal growth and nonlinear optical properties of cesium triborate," *Proc. Int. Symp. Laser Nonlinear Opt. Mater.*, pp. 120–125, 1997.
- [18] P. Z. Fu, J. X. Wang, Z. G. Hu, Y. C. Wu, S. T. Yin, and Z. Y. Xu, "Growth and properties of ultraviolet nonlinear optical cesium triborate," *J. Synth. Cryst*, vol. 28, no. 3, pp. 215–218, 1999.
- [19] Y. Kagebayashi, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal growth of cesium triborate, CsB_3O_5 by Kyropoulos technique," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 971–973, 1999.
- [20] D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, Y. Mori, R. Jayavel, and T. Sasaki, "Investigations on Scattering Centers in CsB_3O_5 Crystals," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 10, pp. 3713–3716, 2008.
- [21] S. Liu, G. Zhang, X. Li, F. Yang, Y. Bo, P. Fu, and Y. Wu, "Growth and characterization of CsB_3O_5 crystals without scattering centers," *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 4738–4744, 2012.
- [22] G. J. Chen, Y. C. Wu, and P. Z. Fu, "Crystal growth of CsB_3O_5 from NaF flux," *Chin. J. Struct. Chem.*, vol. 26, no. 9, pp. 1047–1052, 2007.
- [23] N. A. Pylneva, L. L. Pylneva, A. B. Meshalkin, V. I. Kosyakov, and A. B. Kaplun, "The growth of nonlinear optical crystals CsB_3O_5 from ternary oxide solutions," in *The 16th international conference on crystal growth (ICCG16)*, 2010.
- [24] S. Liu, G. Zhang, K. Feng, and Y. Wu, "Growth, thermophysical and dielectric properties of the nonlinear optical crystal CsB_3O_5 ," *J. Cryst. Growth*, vol. 364, pp. 46–50, Feb. 2013.
- [25] Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, and C. Chen, " CsB_3O_5 : A new nonlinear optical crystal," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 21, pp. 2614 – 2615, 1993.
- [26] N. Zhai, S. Liu, G. Wang, G. Zhang, Y. Wu, and C. Chen, "Characterization of CsB_3O_5 crystal for high-average-power third harmonic generation," *Opt. Commun.*, vol. 298–299, pp. 196–201, Jul. 2013.

- [27] H. Park and J. Barbier, “Crystal Structures of the New Borate Fluorides BaMBO_3F_2 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Al}$),” *J. Solid State Chem.*, vol. 155, pp. 354–358, Dec. 2000.
- [28] Z. Hu, Y. Yue, X. Chen, J. Yao, J. Wang, and Z. Lin, “Growth and structure redetermination of a nonlinear $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal,” *Solid State Sci.*, vol. 13, pp. 875–878, May 2011.
- [29] Z. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, “Growth of a new nonlinear optical crystal— $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$,” *J. Cryst. Growth*, vol. 260, pp. 287–290, Jan. 2004.
- [30] Y. Yue, Z. Hu, and C. Chen, “Flux growth of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 1264–1267, Mar. 2008.
- [31] 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*, vol. 28, no. 4, pp. 861–866, 2011.
- [32] Y. Wu, J. Liu, P. Fu, J. Wang, H. Zhou, G. Wang, and C. Chen, “A New Lanthanum and Calcium Borate $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$,” *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 753–755, 2001.
- [33] Y. Wu, P. Fu, F. Zheng, S. Wan, and X. Guan, “Growth of a nonlinear optical crystal $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB),” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 23, pp. 373–375, Aug. 2003.
- [34] F. Jing, Y. Wu, and P. Fu, “Growth of $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ single crystals from $\text{CaO-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ flux,” *J. Cryst. Growth*, vol. 285, pp. 270–274, Nov. 2005.
- [35] F. Jing, Y. Wu, and P. Fu, “Growth of $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ single crystals by top-seeded solution growth technique,” *J. Cryst. Growth*, vol. 292, pp. 454–457, Jul. 2006.
- [36] F. Jing, P. Fu, Y. Wu, Y. Zu, and X. Wang, “Growth and assessment of physical properties of a new nonlinear optical crystal: Lanthanum calcium borate,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 30, pp. 1867–1872, Aug. 2008.
- [37] J. Zhang, L. Wang, Y. Wu, G. Wang, and P. Fu, “High-efficiency third harmonic generation at 355nm based on $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 18, pp. 16722–16729, Aug. 2011.
- [38] L. R. Wang, Y. Wu, G. L. Wang, J. X. Zhang, Y. C. Wu, and C. T. Chen, “31.6-W, 355-nm generation with $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ crystals,” *Appl. Phys. B*, vol. 108, pp. 307–311, May 2012.
- [39] N. Zhai, Y. Li, G. Zhang, Y. Wu, and C. Chen, “Temperature-dependent Sellmeier equations of nonlinear optical crystal $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 18, pp. 20641–20648, Aug. 2013.
- [40] 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.

- [41] S. Lei, Q. Huang, Y. Zheng, A. Jiang, and C. Chen, "Structure of calcium fluoroborate, $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 45, no. 12, pp. 1861–1863, 1989.
- [42] 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.*, vol. 9, no. 5, pp. 2235–2239, 2009.
- [43] 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*, vol. 292, pp. 449–453, Jul. 2006.
- [44] B. Doumert, "Croissance cristalline et caractérisation de monocristaux destinés à la conception de systèmes laser émettant dans l'ultraviolet," 2008.
- [45] 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.*, vol. 47, no. 12, pp. 1243–1248, Dec. 2012.
- [46] 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*, vol. 16, no. 22, pp. 17735–17744, 2008.
- [47] C. Chen and T. Sasaki, *Nonlinear Optical Borate Crystals*. Wiley, 2012.
- [48] S. Zhao, C. Huang, and H. Zhang, "Crystal growth and properties of lithium triborate," *J. Cryst. Growth*, vol. 99, pp. 805–810, 1990.
- [49] F. Chang, P. Fu, Y. Wu, G. Chen, Z. Xu, and C. Chen, "Growth of large CsB_3O_5 crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 277, pp. 298–302, Apr. 2005.
- [50] T. Saji, N. Hisaminato, M. Nishioka, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "Growth of nonlinear optical crystal CsB_3O_5 from self-flux solution," *J. Cryst. Growth*, vol. 274, pp. 183–190, Jan. 2005.
- [51] K. Kato, "Tunable UV Generation to 0.185 μm in CsB_3O_5 ," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 31, no. 1, pp. 169–171, 1995.
- [52] Z. G. Hu, M. Yoshimura, K. Muramatsu, Y. Mori, and T. Sasaki, "A new nonlinear optical crystal $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ (BABF)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, pp. 1131–1133, 2002.
- [53] Y. Zhou, Y. Yue, J. Wang, F. Yang, X. Cheng, D. Cui, Q. Peng, Z. Hu, and Z. Xu, "Nonlinear optical properties of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal," *Opt. Express*, vol. 17, no. 22, pp. 20033–20038, 2009.
- [54] A. V Smith, "Computer code SNLO," 1997.

- [55] L. Guo, G. L. Wang, H. B. Zhang, D. F. Cui, Y. C. Wu, L. Lu, J. Y. Zhang, J. Y. Huang, and Z. . Xu, “High-power picoseconds 355 nm laser by third harmonic generation based on CsB_3O_5 crystal,” *Appl. Phys. B*, vol. 88, pp. 197–200, Jun. 2007.
- [56] Y. Zhou, G. Wang, Y. Yue, C. Li, Y. Lu, D. Cui, Z. Hu, and Z. Xu, “High-efficiency 355 nm generation in barium aluminum borate difluoride $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 6, pp. 746–748, Mar. 2009.
- [57] P. Zhu, D. Li, Q. Liu, J. Chen, S. Fu, P. Shi, K. Du, and P. Loosen, “39.1 μJ picosecond ultraviolet pulses at 355 nm with 1 MHz repeat rate,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 22, pp. 4716–4718, 2013.
- [58] M. J. Xia and R. K. Li, “Structure and optical properties of a noncentrosymmetric borate $\text{RbSr}_4(\text{BO}_3)_3$,” *J. Solid State Chem.*, vol. 197, pp. 366–369, Jan. 2013.
- [59] X. Pétrissans, “Etude de matériaux non linéaire pour la conversion de fréquences dans le domaine ultraviolet,” 2008.
- [60] S. Ilas, “Recherche, élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux destinés à la conception de dispositifs lasers solides émettant dans l’ultraviolet,” 2009.

Chapitre 3: Élaboration et caractérisation du cristal $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB): un matériau prometteur pour la génération de 4^{ème} harmonique ($\lambda = 266 \text{ nm}$)

Introduction

Les lasers solides UV émettant à 266 nm trouvent de nombreuses applications dans des domaines variés, par exemple pour la découpe de matériaux absorbant uniquement en dessous de 300 nm ou pour la microélectronique dans le cas de l'inspection de la qualité des masques de fabrication des circuits électroniques. Afin de fabriquer de tels lasers, il faut trouver les matériaux ONL permettant de générer le quatrième harmonique à 266 nm d'un laser YAG : Nd à 1064 nm par simple doublage de son second harmonique à 532 nm. Les matériaux transparents à 266 nm présentant une possibilité d'accord de phase pour la GSH à 532 nm ainsi qu'une bonne efficacité de conversion sont peu nombreux. Deux matériaux sont actuellement disponibles commercialement : β – BaB_2O_4 (β -BBO) et $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO). Bien que très utilisés, ces matériaux présentent des désavantages du point de vue de leurs propriétés optiques non linéaires et/ou de leur stabilité chimique qui sont dommageables pour certaines applications. C'est pourquoi le champ d'investigation dans le domaine des matériaux non linéaires pour l'ultraviolet, et plus précisément à 266 nm, reste largement ouvert. L'aluminoborate d'yttrium $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB), matériau connu depuis les années 1960 et étant une excellente matrice laser, suscite depuis 2008 un regain d'intérêt comme simple cristal non linéaire en vue d'obtenir le quatrième harmonique à 266 nm.

Au sein de ce chapitre, nous présenterons un état de l'art des matériaux pouvant générer le quatrième harmonique à 266 nm puis nous décrirons la méthode d'élaboration de monocristaux de YAB en flux LaB_3O_6 . Les monocristaux ainsi que leurs défauts seront caractérisés d'un point de vue structural et chimique. Enfin, nous présenterons les performances de génération du quatrième harmonique à 266 nm que nous avons obtenues.

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

Cette partie présente un état de l'art des principaux cristaux non linéaires pouvant générer le quatrième harmonique à 266 nm. Les propriétés structurales, thermiques, optiques linéaires et non linéaires ainsi que les principaux résultats GSH ($532 \rightarrow 266$ nm) sont présentés pour chaque matériau. Toutes les données sont rassemblées dans les **Tableau 3.3**, **Tableau 3.4** et **Tableau 3.5**.

3.1.1 β – BaB_2O_4 (BBO)

La forme basse température β de BaB_2O_4 , non centrosymétrique de groupe d'espace $R3c$ et stable en dessous de 925°C (la température de fusion est d'environ 1095°C), a été découverte dans la première moitié des années 1980 [1][2] : c'est l'un des tout premiers borates anhydres à avoir été spécifiquement développés pour l'optique non linéaire. Il s'agit aujourd'hui d'un matériau commercial (**Figure 3.1**) dont la cristallogenèse peut se faire en flux [3] ou par la méthode Czochralski sous fort gradient de température à partir de mélanges de composition stoechiométrique [4]. La structure de β - BaB_2O_4 est composée d'anneaux $[\text{B}_3\text{O}_6]$ lui conférant une biréfringence assez grande ($\Delta n = 0,118$ à 589 nm) ainsi que certains coefficients non linéaires élevés (d_{22} (1064 nm) = $1,6 \text{ pm.V}^{-1}$) [5]. Pour une interaction de type I, il présente une longueur d'onde fondamentale de coupure pour le doublage de fréquence de 410 nm.



Figure 3.1 : monocristal de β - BBO produit par la société chinoise Castech [6].

Les principaux défauts de β – BBO sont : sa large biréfringence qui est responsable d'un important walk-off ($\varrho = 85,3$ mrad) ainsi qu'une hygroscopie qui rend délicate sa mise en forme, notamment le polissage. Malgré ces défauts, β – BBO est le principal cristal optique non linéaire utilisé dans les dispositifs laser émettant à 266 nm. Concernant l'utilisation de ce matériau pour

des applications à forte puissance, plusieurs études ont été menées que ce soit en régime picoseconde ou nanoseconde. On peut citer à ce titre les travaux du groupe de recherche de T. Taira qui a développé un microlaser UV [7] (**Figure 3.2**) utilisant BBO pour la GSH à 266 nm. Ce microlaser de dimensions $155 \times 95 \times 60 \text{ mm}^3$ est composé d'un laser microchip infrarouge YAG : Nd / YAG : Cr⁴⁺ délivrant une puissance crête de 13 MW avec des impulsions de 230 ps à une fréquence de 100 Hz. La GSH (1064 → 532) est effectuée grâce à un cristal de LBO. Enfin, la GSH (532 → 266) est réalisée grâce un cristal de BBO de dimensions $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$. Une puissance crête de 4,3 MW est obtenue à 266 nm avec des impulsions de 150 ps et une fréquence de 100 Hz : le rendement de conversion est $\eta (532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}) = 45,3 \%$. Le rendement total obtenu est $\eta (1064 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}) = 33 \%$. En régime nanoseconde, *Lin, Q et al* ont obtenu une puissance moyenne de 14,8 W à 266 nm pour un rendement de conversion $\eta (532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}) = 18,3 \%$ en utilisant un cristal de BBO de dimensions $4 \times 4 \times 7 \text{ mm}^3$. Le faisceau fondamental à 1064 nm provient d'un laser Nd : YVO₄ ayant une puissance moyenne de 160 W avec une durée d'impulsion de 10 ns et une fréquence de 100 kHz. Les résultats décrits ci-dessus témoignent du haut niveau de performance atteint par β – BBO, matériau développé depuis plus de 30 ans.



Figure 3.2 : photographie d'un prototype de microlaser utilisant BBO comme cristal non linéaire pour la GSH à 266 nm [7]

3.1.2 KBe₂BO₃F₂ (KBBF) et K₂Al₂B₂O₇ (KABO)

La famille MBe₂BO₃F₂ (M = K, Na, Cs, Rb) [8], comprenant KBe₂BO₃F₂ (KBBF) [9], NaBe₂BO₃F₂ (NBBF) [10], CsBe₂BO₃F₂ (CBBF) [11] et RbBe₂BO₃F₂ (RBBF) [12], suscite un intérêt tout particulier du fait de ses très bonnes propriétés non linéaires pour la génération de rayonnements UV. Nous allons ici exposer les propriétés de KBBF car c'est celui, parmi les différents membres de cette famille, qui a été le plus étudié. En effet, avec un seuil de transmission dans l'UV de 147 nm [9] (**Figure 3.3**) et une biréfringence modérée ($\Delta n = 0,078$ à 589 nm), KBBF 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 (« vacuum ultraviolet ») [13][14], et la plus courte longueur d'onde qu'il puisse doubler en fréquence est de 328 nm 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 (groupe d'espace R32).

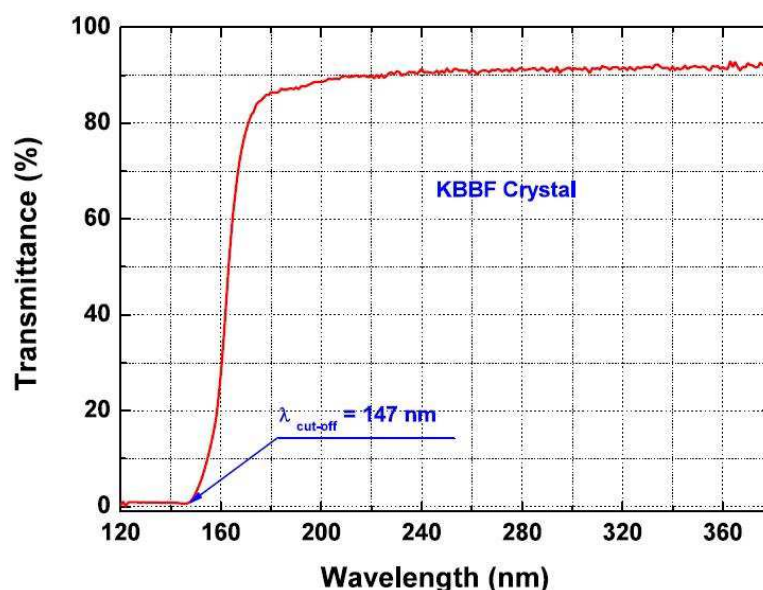


Figure 3.3 : transparence d'un cristal de KBBF dans l'ultraviolet [9].

Néanmoins, KBBF, de structure lamellaire (croissance selon $\vec{c}$ extrêmement difficile) et de fusion non congruente (décomposition à 820 °C [9]), est difficile à élaborer. Les trois techniques de croissance permettant d'obtenir des cristaux de KBBF sont la croissance par TSSG [15], la croissance hydrothermale [16] et la croissance par nucléation spontanée [17][18]. Cette dernière a donné les meilleurs résultats. En effet, *Wang et al.* [18] ont obtenu par une nucléation – croissance spontanée se déroulant sur la gamme de température 740 – 730 °C un cristal de KBBF d'une épaisseur de 3,7 mm à partir d'un mélange KBBF – KF – B₂O₃ où KF – B₂O₃ est le flux (**Figure 3.4**). Le défaut majeur de KBBF est que sa synthèse implique la manipulation de béryllium (hautement toxique). De plus, il 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 (**Figure 3.5**).



Figure 3.4 : monocristal de KBBF d'épaisseur 3,7 mm obtenu par nucléation spontanée à partir du mélange KBBF – KF – B₂O₃ [18].

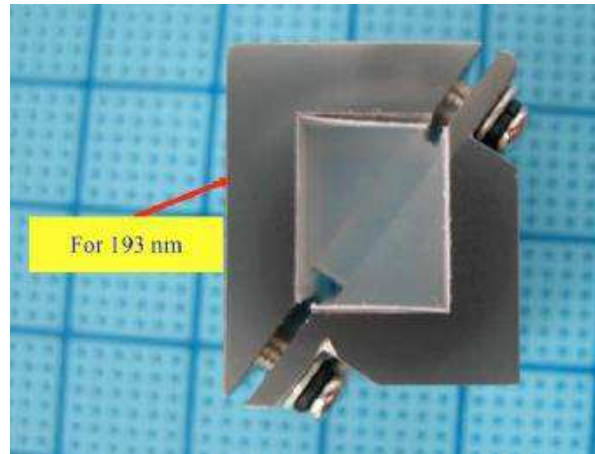


Figure 3.5 : cristal de KBBF maintenu entre deux prismes de CaF_2 [19].

Les résultats lasers impliquant KBBF sont très nombreux, mais ils impliquent essentiellement la génération d'harmoniques de longueurs d'onde inférieures à 200 nm (177,3 nm [20][14], 193 nm et 200 nm [19]). Concernant la génération du quatrième harmonique à 266 nm, *Wang et al.* [21] ont obtenu, en utilisant un monocristal de KBBF de dimensions $20 \times 10 \times 1,8 \text{ mm}^3$ et un laser IR YAG : Nd présentant une durée d'impulsion de 35 ps à une fréquence de 10 Hz, une énergie à 266 nm de 0,84 mJ correspondant à un rendement de conversion ($532 \rightarrow 266$) de 30,6 % (**Figure 3.6**).

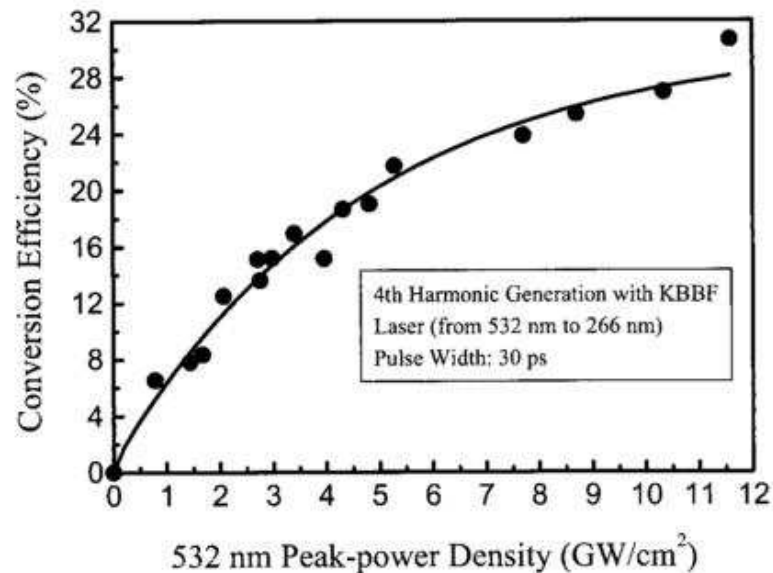


Figure 3.6 : rendement de conversion η ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) en fonction de l'intensité à 532 nm pour un monocristal de KBBF de dimensions $20 \times 10 \times 1,8 \text{ mm}^3$ [21].

La difficulté de mise en œuvre, les mauvaises propriétés mécaniques ainsi que la toxicité de KBBF ont poussé de nombreux groupes de recherche à travailler sur une famille d'autres composés basée sur KBBF, à savoir les alumino-borates. Il s'agit par exemple de $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ (BABF) [22], $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (BABO) [23] et $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KABO). Ils sont tous constitués de groupements anioniques $[\text{BO}_3]$ comme KBBF, mais leurs propriétés mécaniques sont sensiblement améliorées du fait d'un caractère lamellaire moins prononcé (**Figure 3.7**). De plus, ils ne contiennent aucun élément toxique tel que le beryllium.

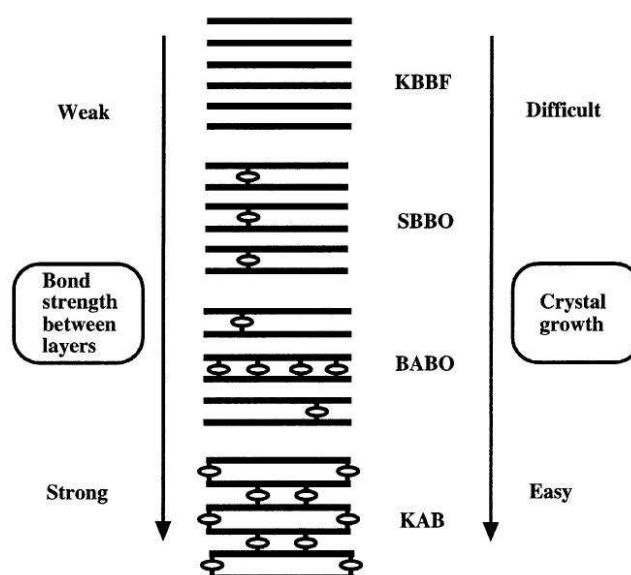


Figure 3.7 : comparaison de la difficulté de la croissance et de la force de liaison entre les feuillets pour les matériaux KAB (KABO), BABO, SBBO et KBBF [24].

$\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un matériau qui a été conjointement découvert par des groupes de recherche chinois et japonais en 1998 [23][25]. Il cristallise dans le groupe d'espace trigonal $P32$. Les groupements $[\text{BO}_3]$ sont pratiquement coplanaires et sont connectés à des tétraèdres AlO_4 (**Figure 3.8**).

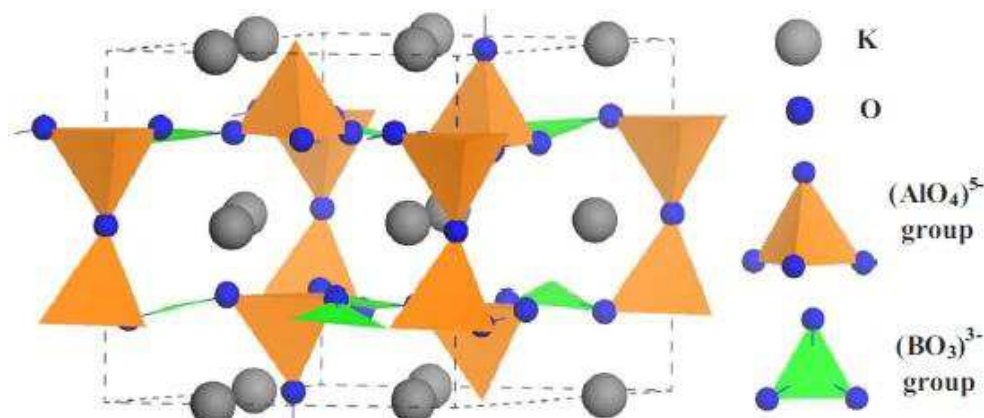


Figure 3.8 : maille élémentaire de KABO [26].

Sa décomposition à 1052 °C [27] nécessite une croissance en flux. Les flux NaF [28][29] et $K_2CO_3 - B_2O_3 - NaF$ [30][24] ont été beaucoup 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 $KF - Al_2O_3 - B_2O_3$ [31]. L'utilisation de KF permet d'éviter l'incorporation de sodium. De plus, l'ajout de Al_2O_3 et 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 3.10**). Cependant, ceux-ci 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) [32]. Les ions Fe^{3+} proviennent principalement des matières premières. On peut voir sur la **Figure 3.9**, 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 (99,999 %), on distingue encore les deux bandes d'absorption à 216 nm et 264 nm. Cette absorption est bien sûr un facteur limitant pour la génération d'harmoniques à 193 nm et 266 nm.

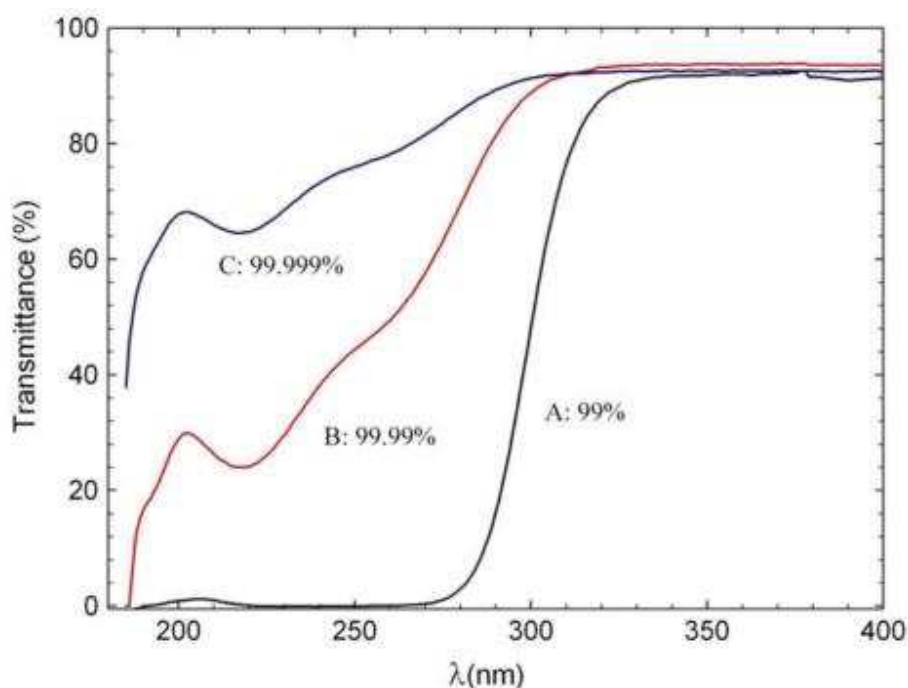


Figure 3.9 : spectre de transmission de trois monocristaux de KABO ($e = 1$ mm) synthétisés à partir de matières premières de puretés différentes (99 %, 99,99 % et 99,999 %) [32].

Ce problème a été résolu par *Liu, C et al.* [33] 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. De ce fait, une transparence de 93 % (corrigée de la réflexion) est obtenue à $\lambda = 190$ nm pour un cristal d'une épaisseur de 2 mm [31]. Cependant, malgré la

résolution de ces problèmes, le cristal présente une diffusion assez importante comme on peut le voir sur la **Figure 3.10**.

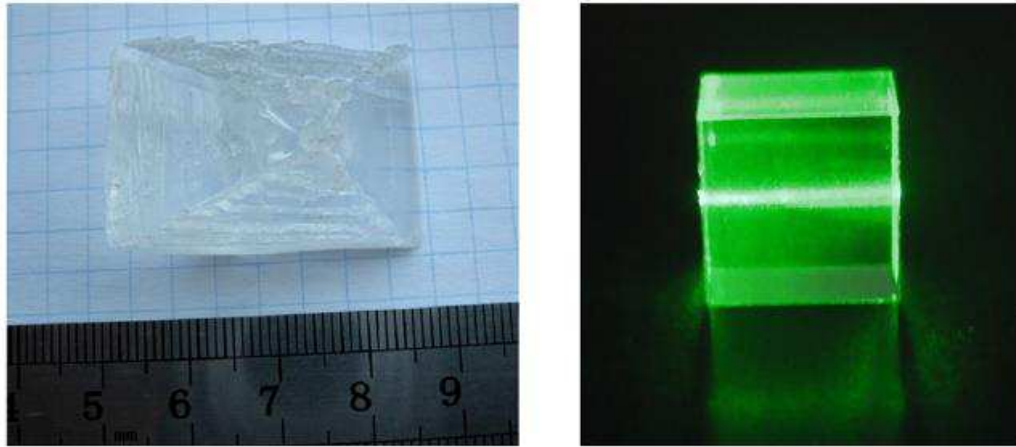


Figure 3.10 : monocristal de KABO obtenu à partir du flux $\text{KF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ et sa diffusion sous un laser émettant à 532 nm [31].

Sa biréfringence de 0,074 à 589 nm et son seuil de coupure situé à 180 nm permettent à KABO de générer des longueurs d'onde d'intérêt telles que 193 nm, 266 nm et 355 nm. Le walk-off est de $2,53^\circ$ pour la GSH ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) et son coefficient non-linéaire d_{eff} est de 0,26 pm/V, ce qui est assez faible comparé aux autres borates [27]. De nombreux tests laser en vue de générer le 4^{ème} harmonique à 266 nm ont été menés. En régime picoseconde, *Liu, C et al.* [33] ont obtenu un rendement de conversion η ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) = 33,4 % sur un échantillon de $3 \times 3 \times 8,85 \text{ mm}^3$ à partir d'un laser Nd : YAG d'une durée d'impulsion de 25 ps et d'une fréquence de 10 Hz. En régime nanoseconde, *Wang, Y et al.* [31] ont obtenu une puissance moyenne de 440 mW à 266 nm sur un échantillon de $4 \times 4 \times 7,04 \text{ mm}^3$ à partir d'un laser Nd : YAG d'une durée d'impulsion de 10 ns et d'une fréquence de 10 Hz. Cela est à ce jour le meilleur résultat obtenu en termes de puissance moyenne. Cependant, comme on peut le voir sur la **Figure 3.11**, une chute du rendement de conversion intervient à partir de $\eta = 3,72 \%$. Cela serait dû à des centres diffusants (**Figure 3.10**). En conclusion, KABO est un matériau intéressant par sa capacité à générer plusieurs longueurs d'onde dont notamment 266 nm par doublage direct de 532 nm. Malgré un faible walk-off, sa faible efficacité de conversion dans l'UV et la présence de centre diffusants dans le cristal limitent grandement la génération de fortes puissances à 266 nm.

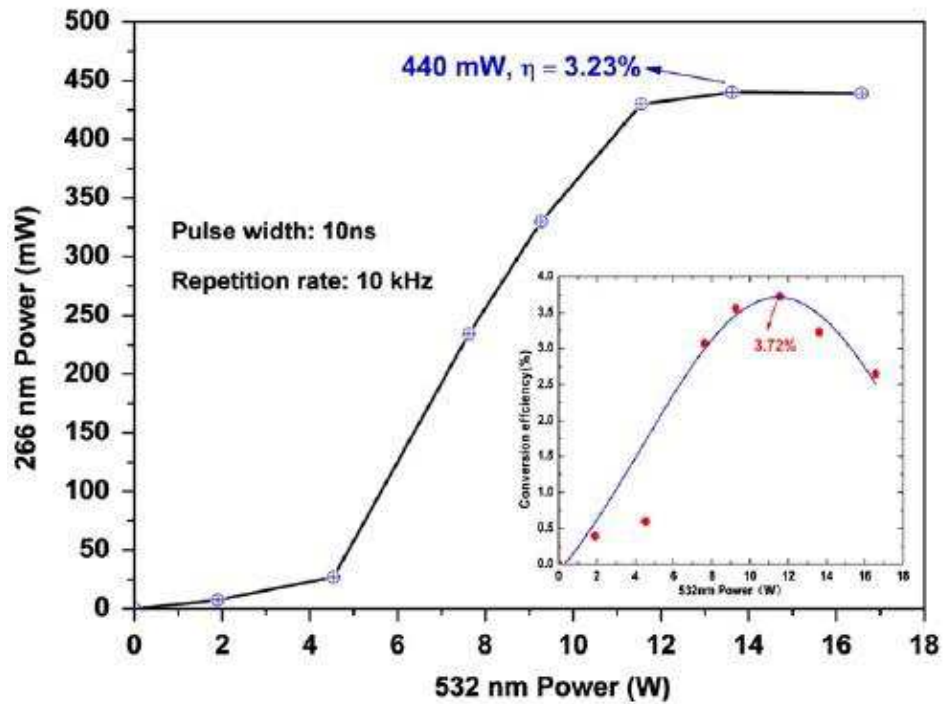


Figure 3.11 : puissance obtenue à 266 nm et efficacité de conversion η ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) en fonction de la puissance à 532 nm pour un monocristal de KABO de taille $4 \times 4 \times 7,04 \text{ mm}^3$ [31].

3.1.3 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)

CLBO est un matériau de structure parente de LBO (groupe d'espace I-42d). Il a été reporté dans la littérature en 1995 conjointement par le groupe de D. Keszler [34] et celui de T. Sasaki [35]. Contrairement à LBO, CLBO fond de manière congruente à 848°C [35]. Sa cristallogenèse peut donc être envisagée à partir de mélanges de composition stœchiométrique (méthodes Kyropoulos, voire Czochralski) ou le plus souvent en flux à partir de bains légèrement décalés en composition [36]. Des cristaux de grandes dimensions peuvent être obtenus. On peut citer à ce titre *Y. Mori et al* [35], qui ont obtenu un cristal de dimensions $14 \times 11 \times 11 \text{ cm}^3$ par la technique Kyropoulos à partir d'un bain légèrement appauvri en B_2O_3 . *X. Yuan et al* [37] ont quant à eux obtenu un cristal de dimensions $14,6 \times 13,2 \times 11,8 \text{ cm}^3$ par la technique Kyropoulos à partir d'un mélange stœchiométrique.

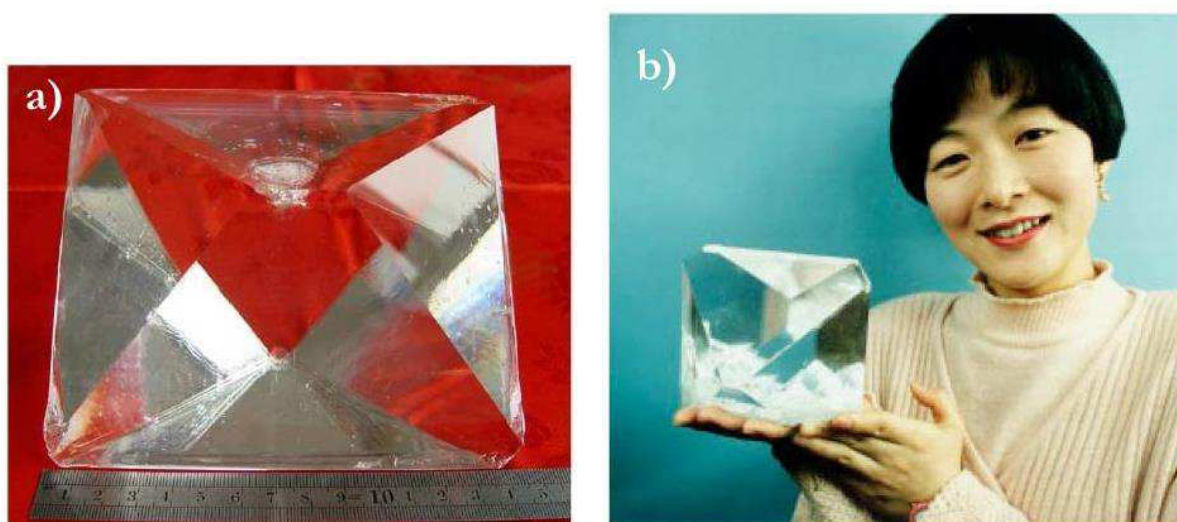


Figure 3.12 : a) cristal de CLBO de dimensions $14,6 \times 13,2 \times 11,8 \text{ cm}^3$ [37], b) cristal de CLBO de dimensions $14 \times 14 \times 11 \text{ cm}^3$ [35].

CLBO présente des efficacités non linéaires et une tenue au flux laser similaires à LBO. Bien que sa transparence dans l'UV soit plus restreinte que celle de LBO (seuil de coupure de 180 nm), 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 15 mm, 23 W à 266 nm ont été obtenus à partir de 100 W de vert fournis par un laser YAG: Nd doublé en fréquence (laser Q-switched à 10 kHz) [12]. Néanmoins, CLBO présente une très forte hygroscopicité. En effet, sa mise en forme délicate ainsi que son utilisation nécessitant un maintien à des températures de 150 °C sont des freins à son essor commercial.

3.1.4 $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB)

Cette partie est consacrée à l'état de l'art sur le YAB. Dans un premier temps, la croissance cristalline et les propriétés physiques du YAB et YAB : Tr (Tr = Nd, Yb), développé comme matrice laser et autodoubleur de fréquences, seront présentées. Les défauts chimiques et physiques ainsi que les performances du YAB comme cristal autodoubleur seront ensuite exposés. Enfin, les récents travaux (croissance, caractérisation et GSH à 532 nm) consacrés au YAB en tant que cristal pour l'optique non linéaire dans UV seront présentés.

a) Croissance cristalline et propriétés physiques de YAB et Tr : YAB (Tr = Nd, Yb)

La huntite, minéral de formule chimique $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ et de groupe d'espace non centrosymétrique R32 [38], est le prototype structural de toute une variété de matériaux de

composition $\text{TrMe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Tr = terre rare, Me = Al, Cr, Ga, Sc). De nombreux membres de cette famille ont été synthétisés pour la première fois par *A. A. Ballman* en 1962 [39]. En effet, les cristaux de type $\text{RAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ où R = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho et Yb ont été synthétisés à l'aide du flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Par exemple, le mélange 45 YAB – 55 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (% mol) refroidi lentement (2 °C/h) dans la plage de température 1150 – 900 °C permet d'obtenir des cristaux de YAB de tailles comprises entre 0,1 et 10 mm avec des paramètres de maille $a = b = 9,287 \text{ \AA}$ et $c = 7,256 \text{ \AA}$. La nécessité d'utiliser un flux pour la synthèse de ces matériaux témoigne du caractère non congruent de leur fusion. En effet, ils se décomposent pour la grande majorité à des températures élevées. Par exemple, YAB se décompose en YBO_3 et $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ [40] à $T = 1280 \text{ °C}$ [41]. De nombreux flux ont donc été étudiés ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ [42], $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ [43], $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{PbF}_2$ [44], $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{KF}$ [42], $\text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ [42], $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [45] et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [46]) en vue de synthétiser principalement des cristaux de YAB dopés par des ions de terres rares (Yb, Nd) et de transition (Cr) visant des applications laser et d'autodoublage de fréquence. Les flux les plus étudiés ont été les flux à base de $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ tels que $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Bien que l'utilisation du flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ conduise à l'obtention de cristaux de YAB [47], ceux-ci contiennent souvent des inclusions de Al_5BO_9 [48]. De plus, il s'avère que $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ est un composé assez volatil ce qui conduit à des croissances instables [49]. Dans le cadre de la synthèse de cristaux de YAB : Cr^{3+} , *G. Wang et al.* [43] ont étudié le système YAB - $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$. De nombreuses compositions ont été testées et ont conduit à l'établissement d'une région du diagramme ternaire YAB - $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ propre à la cristallisation primaire du YAB (**Figure 3.13**). Le meilleur résultat a été obtenu pour la composition 22 YAB : Cr^{3+} – 75 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – 3 B_2O_3 (% massique). Un cristal de dimensions 22 x 16 x 12 mm³ a pu être synthétisé dans la gamme de température 1060 – 950 °C avec une vitesse de refroidissement de 2 – 4 °C/jour et une rotation de 6 tpm. Les auteurs ont également montré que le flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ était moins volatil que $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Pour cela, ils ont chauffé les mélanges 22 Cr^{3+} : YAB – 78 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (% massique) et 22 Cr^{3+} : YAB – 75 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – 3 B_2O_3 (% massique) à 1100 °C pendant 6 heures. Les résultats de ces mesures sont présentés **Figure 3.14**. Au bout de 6 heures, la perte de masse du mélange b) a été réduite de 0,25 % par rapport au mélange a). Les auteurs concluent que sur la période d'une croissance d'un cristal de YAB (1 mois environ), l'excès de B_2O_3 permet de diminuer la perte de masse de près de 20 % par rapport au flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

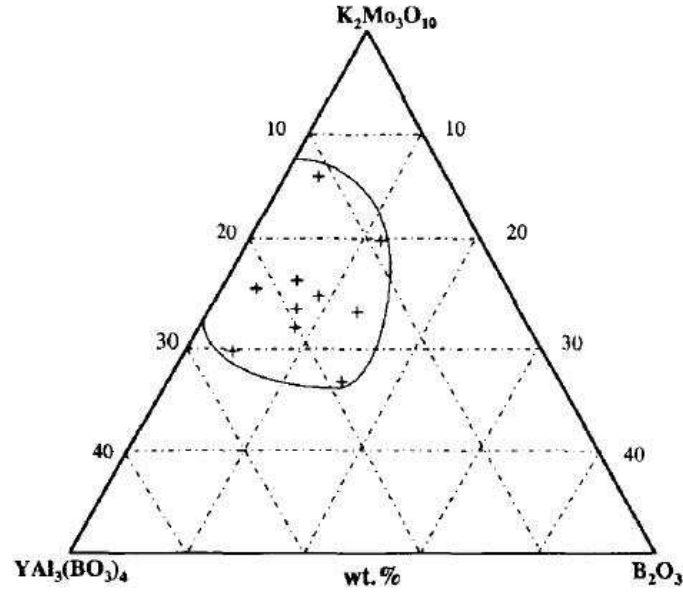


Figure 3.13 : région du diagramme ternaire YAB - $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ - B_2O_3 où des cristaux de YAB peuvent être synthétisés [43].

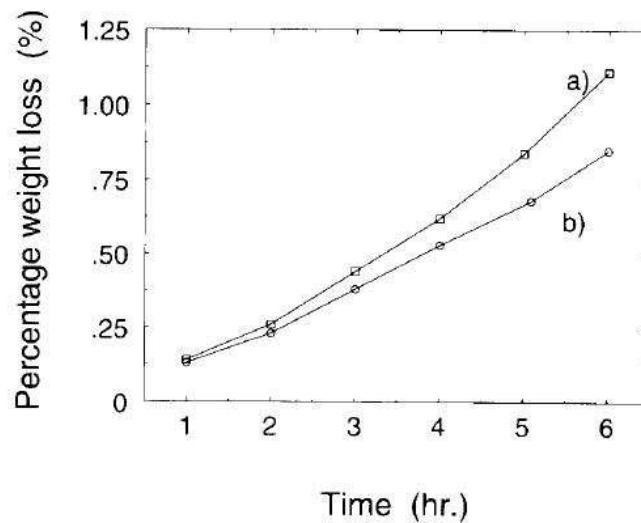


Figure 3.14 : pertes de masse pour les mélanges a) 22 YAB : Cr^{3+} - 78 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (% massique) et b) 22 YAB : Cr^{3+} - 75 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ - 3 B_2O_3 (% massique) à 1100 °C [43].

On peut également citer les travaux de *N. I Leonyuk et al.* qui ont eux précisément étudié le système YAB - $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ - B_2O_3 - Y_2O_3 à travers l'établissement de son diagramme de phase. La **Figure 3.15** présente les deux digrammes pseudo-quaternaires 20 YAB - 80 ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ - B_2O_3 - Y_2O_3) (% massique) et 17 YAB - 83 ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ - B_2O_3 - Y_2O_3) établis à partir de refroidissements lents entre 1150 °C et 1000 °C.

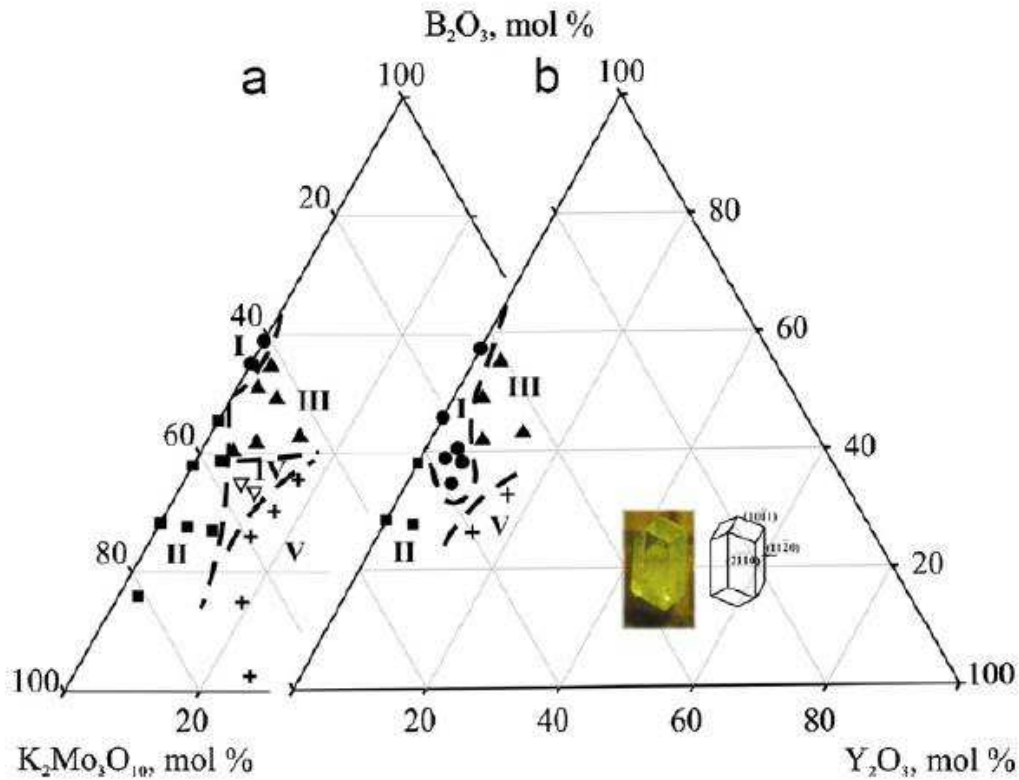


Figure 3.15 : diagrammes de phase pseudo-quaternaire des systèmes a) 20 YAB – 80 ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$) (% massique) et b) 17 YAB – 83 ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$) (% massique) dans la gamme de température 1150 – 900 °C. (I) : YAB, (II) : YAB + Al_5BO_9 , (III) : YAB + YBO_3 , (IV) : YAB + Al_5BO_9 + YBO_3 , (V) : ne fond pas à 1150 °C [50].

Les cristaux de YAB et YAB : Tr (Tr = Yb, Nd) obtenus grâce aux flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ présentent généralement une forme caractérisée par les facettes $\{2\bar{1}0\}$, $\{110\}$, $\{101\}$ et $\{001\}$ comme on peut le voir sur la **Figure 3.16** où sont présentés la morphologie d'un cristal de YAB dont la croissance s'est effectuée suivant c [51] ainsi qu'un cristal YAB : Yb^{3+} de dimensions 15 x 15 x 20 mm³ synthétisé en flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ par la méthode TSSG avec une vitesse de refroidissement comprise entre 0,2 et 5 °C/jour entre 1050 °C et 900 °C [52].

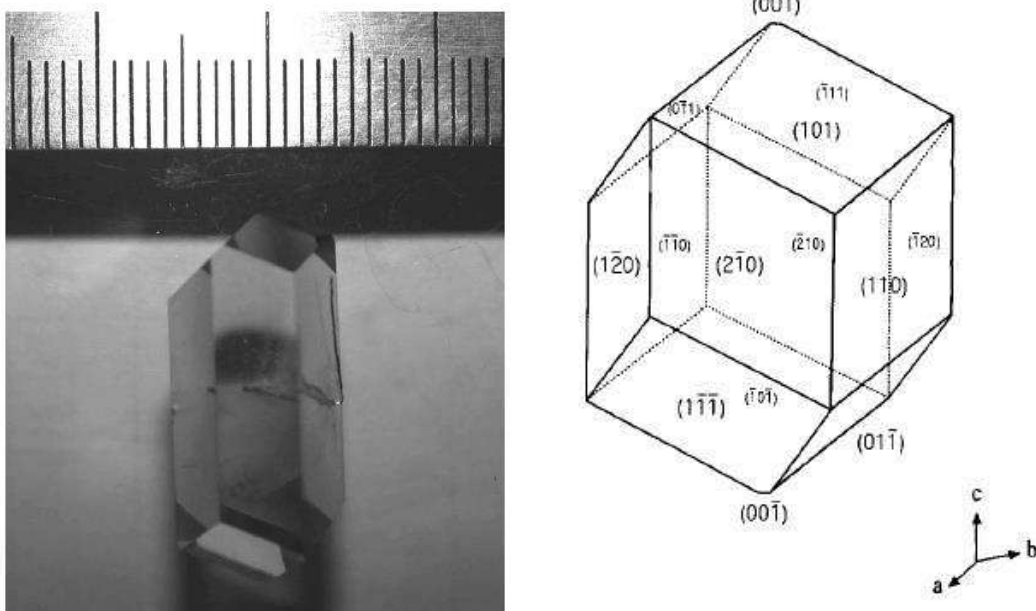


Figure 3.16 : morphologie typique d'un cristal de YAB dont la croissance s'est effectuée suivant c [51] et cristal de YAB : Yb^{3+} de dimensions $15 \times 15 \times 20 \text{ mm}^3$ synthétisé en flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [52].

Les propriétés physiques du YAB sont présentées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 3.1**) [53] :

Tableau 3.1 : propriétés physiques du YAB [53].

Structure	Trigonale, groupe d'espace R32
Paramètres de maille	$a = 0,9287 \text{ nm}$ $c = 0,7256 \text{ nm}$
Densité	$3,70 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion	Non congruent
Dureté	7,5 mohs
Stabilité chimique	non hygroscopique
Chaleur spécifique	$0,75 \text{ W.s.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Conductivité thermique	$3 - 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Fenêtre de transparence	160 – 2200 nm
Indices de réfraction	$n_o = 1,7553$ (à 1064 nm) $n_e = 1,6869$ (à 1064 nm) uniaxe négative ($n_o > n_e$)

Il est à noter que le YAB est un matériau assez dur et qu'il est non hygroscopique. Cela permet de le découper et de le polir assez facilement. Cela le distingue de matériaux comme BBO et CLBO, qui sont eux hygroscopiques.

b) Défauts physiques et chimiques

Les cristaux de YAB et YAB : Tr (Tr = Yb, Nd) obtenus grâce aux flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ sont généralement d'assez bonne qualité. Malgré tout, ils présentent des défauts chimiques et physiques. On peut citer à ce titre l'incorporation dans les cristaux d'ions molybdène provenant du flux. Des expériences de microsonde ont révélé des concentrations massiques en molybdène pouvant aller jusqu'à 0,5 % [48]. Les cristaux présentant une forte concentration en molybdène sont généralement de couleur bleue. Des expériences de RPE ont montré que le molybdène était généralement présent sous forme d'ions Mo^{5+} [47]. *K. N Boldyrev et al* [54][55] ont également mis en évidence, grâce à des expériences de spectroscopie haute résolution, la présence d'impuretés telles que le molybdène et le bismuth avec le flux $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dans des cristaux de YAB : Yb^{3+} . Les auteurs montrent que la mesure de la structure fine de la bande d'absorption zéro phonon $0(^2\text{F}_{7/2}) - 0(^2\text{F}_{5/2})$ de l'ytterbium dopé dans un cristal de YAB est une méthode sensible pour la détection d'impuretés dans le cristal liées au flux utilisé pour la croissance. Les spectres d'absorption enregistrés à $T = 10 \text{ K}$ sur des tranches perpendiculaires à c de différents cristaux de Yb^{3+} : YAB synthétisés dans les flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ sont présentés **Figure 3.17**.

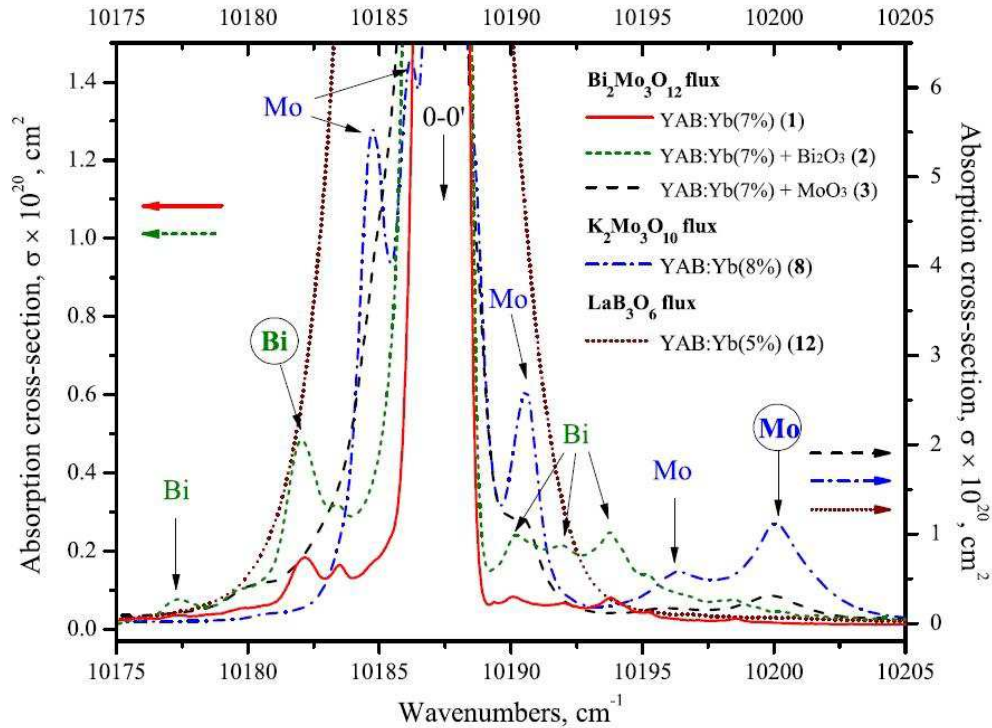


Figure 3.17 : bande d'absorption zéro phonon $0(^2\text{F}_{7/2}) - 0(^2\text{F}_{5/2})$ de l'ytterbium dopé dans des cristaux de YAB synthétisés dans différents flux [55].

On peut observer sur ces spectres différentes bandes d'absorption satellites dues à des ions ytterbium dans des sites proches de défauts. Ces défauts sont attribués à la présence de bismuth dans le site de l'yttrium et de molybdène dans le site de l'aluminium qui entraînent une déformation locale du réseau.

La conséquence des différentes pollutions que peuvent subir les cristaux de YAB est généralement une importante chute de la transmittance en dessous de 350 nm conduisant à un seuil de coupure vers 300 nm alors que le YAB possède intrinsèquement un gap se situant à 170 nm (**Figure 3.18**).

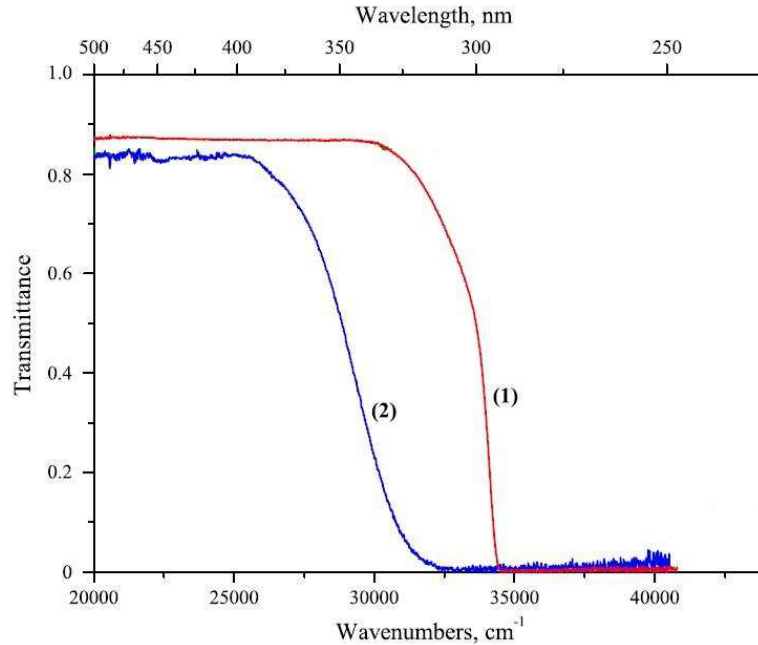


Figure 3.18 : spectre en transmission à température ambiante de tranche d'épaisseur $e = 0,2$ mm de cristaux de YAB : Yb^{3+} synthétisés dans les flux 1) $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ et 2) $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

Les cristaux possèdent également des défauts physiques. *A. Peter et al.* ont mis en évidence la présence de macles sur les faces $\{2\bar{1}0\}$ et $\{101\}$ (**Figure 3.16**) grâce à des attaques chimiques, comme on peut le voir sur la **Figure 3.19**.

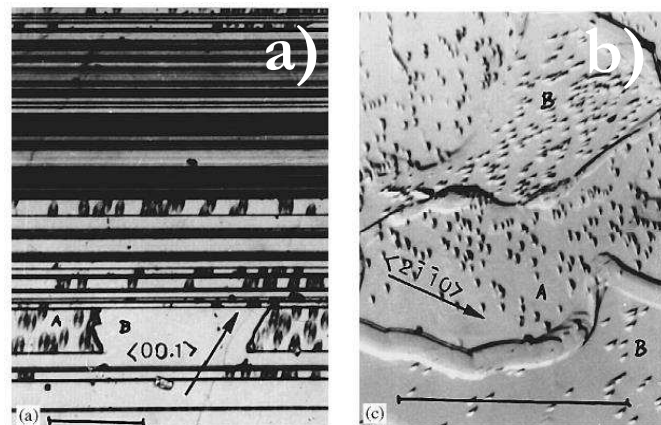


Figure 3.19 : a) macles sur la face $\{2\bar{1}0\}$ et b) sur la face $\{101\}$ d'un cristal de YAB ayant subi une attaque chimique dans $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ pendant 5 heures (le segment noir en bas des deux photos représente 0,1 mm) [56].

S. Zhao et al [57] ont également étudié la présence de défauts étendus dans des cristaux de Yb^{3+} : YAB par AFM et en ont déduit la présence de macles caractérisées par un plan de macle $\{110\}$ de type macle du Brésil que l'on observe également dans le quartz. Quant à *P. Dekker et al.* [58][59], ils ont révélé la présence de défauts étendus qu'ils estiment être des macles à travers la GSH ($1064 \rightarrow 532$) dans des cristaux de YAB : Yb. La **Figure 3.20** présente des cartographies où est représentée l'intensité de la GSH ($1064 \rightarrow 532$) dans un cristal de YAB : Yb de dimensions $3 \times 3 \times 4,1 \text{ mm}^3$ en fonction du désaccord de phase. Tout d'abord, à l'angle d'accord de phase, on observe que l'intensité de la GSH dans le cristal n'est pas homogène. De plus, lorsqu'on s'éloigne de l'angle d'accord de phase, l'intensité de la GSH dans certaines zones augmente tandis que dans d'autres zones elle baisse, comme on peut le voir sur les cartes d) et g).

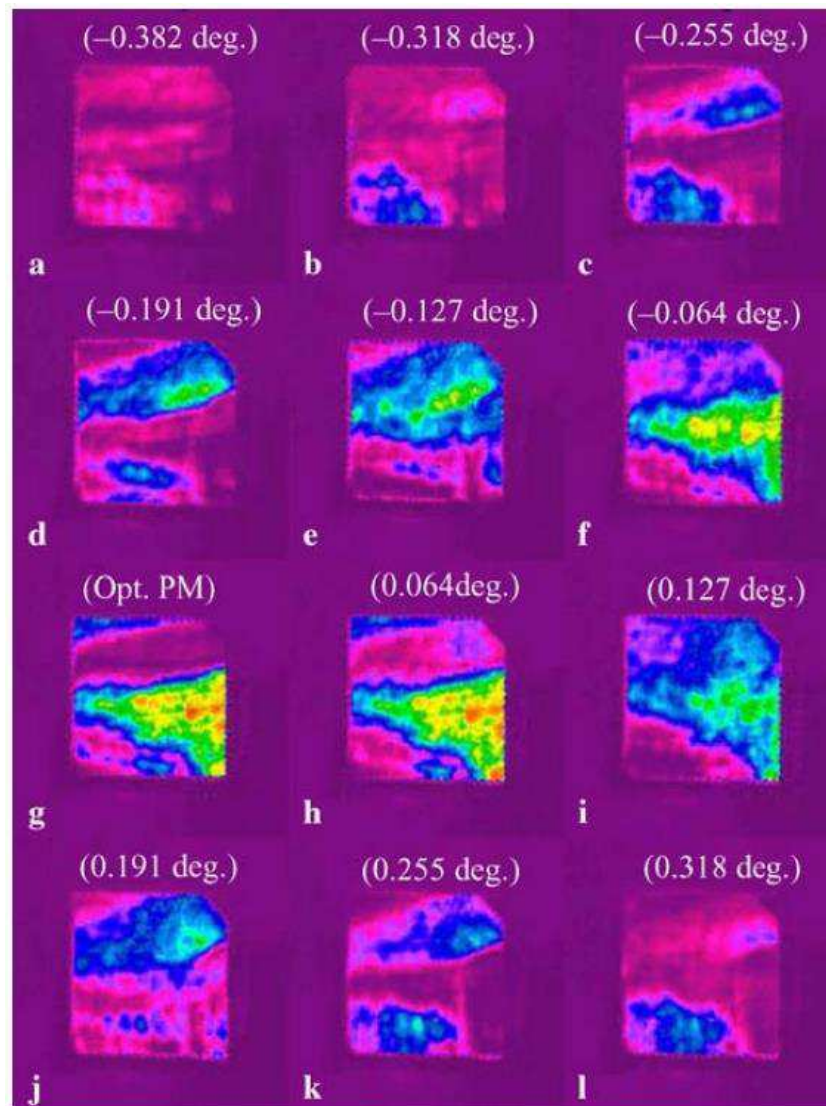


Figure 3.20 : cartographies représentant l'intensité de la GSH ($1064 \rightarrow 532$) dans un cristal de YAB : Yb de dimensions $3 \times 3 \times 4,1 \text{ mm}^3$ en fonction du désaccord de phase. Les zones vertes représentent des zones de forte intensité tandis que les zones violettes représentent des zones de faible intensité [58].

Ces défauts physiques et chimiques vont évidemment affecter les performances laser et d'autodoublage. Malgré tout, des résultats intéressants ont été obtenus par divers groupes notamment pour YAB : Yb³⁺, dans le cas de l'autodoublage de fréquence.

c) *Performances des cristaux autodoubleurs Tr : YAB (Tr = Nd, Yb)*

Les nombreuses études effectuées sur le YAB dopé par des ions de terres rares s'expliquent par le site qu'occupe la terre rare dans la structure. En effet, la terre rare occupe les sites prismatiques de l'yttrium qui sont isolés les uns des autres ($d(Y^{3+} - Y^{3+}) = 5,9 \text{ \AA}$) [60]. Cela autorise un dopage important du matériau tout en préservant un faible effet d'extinction de la fluorescence. L'autodoublage de fréquence a été réalisé pour la première fois dans un cristal de YAB : Nd³⁺ en 1981 [61]. Depuis, de nombreux résultats ont été publiés sur ce matériau [62][63][64]. On peut citer à ce titre les 225 mW à 532 nm en régime continu obtenus à partir d'un laser YAB : Nd³⁺ pompé par diode avec un rendement de conversion pompe/vert de près de 14% [65]. Malgré de bons résultats obtenus avec les cristaux de YAB : Nd³⁺, les études se sont principalement axées sur le cristal YAB : Yb³⁺. En effet, l'ion Yb³⁺ est plus facile à incorporer dans la structure du fait de son rayon ionique très proche de celui de l'yttrium ($r(Yb^{3+}) = 0,870 \text{ \AA}$, $r(Nd^{3+}) = 0,995 \text{ \AA}$, $r(Y^{3+}) = 0,893 \text{ \AA}$) [66]. De plus, il ne souffre pas de l'absorption à 532 nm rencontrée pour YAB : Nd³⁺ et qui réduit la puissance verte obtenue dans le cas de l'autodoublage. L'autodoublage de fréquence dans YAB : Yb³⁺ a principalement été étudié par le groupe de *P. Dekker* [67][68]. Un cristal de YAB : 10%Yb a été taillé en condition d'accord de phase ($\theta=31^\circ$) en type I pour l'émission laser à 1064nm avec la dimension $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$. Une bonne performance du laser vert à 532nm a été relevée avec 1,1 W en continu pour un pompage par diode laser à 977nm (11 W de puissance de pompe) (**Figure 3.21**). Ce même groupe a obtenu 2,27 W à 521 nm en régime pulsé [69].

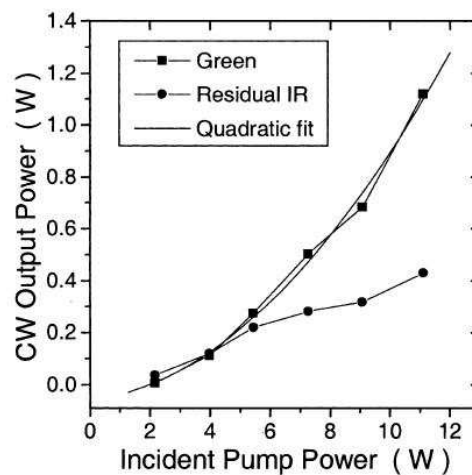


Figure 3.21 : puissance du laser vert et du laser infrarouge résiduel en fonction de la puissance incidente de la pompe pour l'autodoublage de fréquence dans YAB : Yb³⁺ [68].

Jusqu'à très récemment, le YAB était uniquement étudié comme matériau dopé par des ions de terres rare pour des applications d'autodoublage. Son caractère nonlinéaire exploité dans le cas de l'autodoublage n'a en revanche jamais été utilisé dans le cas d'un YAB non dopé en vue de génération d'harmoniques dans l'ultraviolet. Cela était dû à l'absence de mesures d'indices de réfraction dans l'ultraviolet qui ne permettait pas de connaître les conditions d'accord de phase dans cette gamme spectrale. En effet, les indices de réfraction étaient uniquement bien connus dans la plage de longueur d'onde 400 – 700 nm [70][61][71]. De plus, le YAB n'était pas transparent en dessous de 300 nm du fait de l'incorporation d'impuretés telles que des ions de transition. Cela empêchait donc l'éventuelle génération de faisceaux UV à 266 nm. Ce n'est que depuis 2008 que le YAB suscite un regain d'intérêt comme simple cristal optique non linéaire en vue d'application en dessous de 300 nm.

d) $YAl_3(BO_3)_4$: un matériau prometteur pour l'UV

Rytz *et al.* ont démontré en 2008 [53] par la détermination des indices de réfraction dans l'UV que le YAB possédait un accord de phase de type I à 532 nm permettant de générer le quatrième harmonique à 266 nm (plan ZX, $\theta = 66,2^\circ$, type I) par doublage de fréquence. La courbe d'accord de phase est représentée **Figure 3.22**.

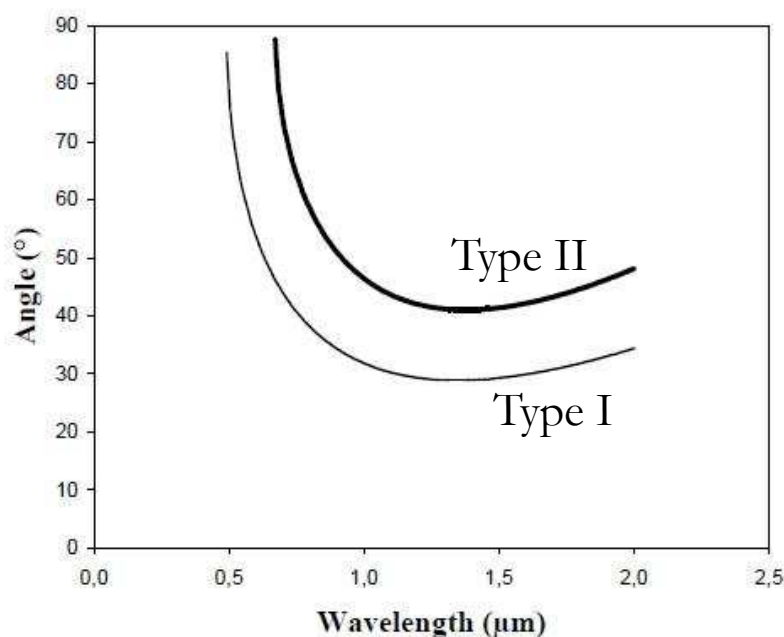


Figure 3.22 : angles d'accord de phase en fonction de la longueur d'onde pour la génération de seconde harmonique (GSH) en type I et II dans le YAB [53].

Ils ont également déterminé certaines propriétés non linéaires telles que la tolérance angulaire, le walk-off ainsi que le coefficient non linéaire d_{eff} dans le cadre de la GSH à 532 nm. Ces propriétés sont résumées dans le **Tableau 3.2** et comparées à celles des deux matériaux principalement utilisés pour 266 nm, à savoir BBO et CLBO.

Tableau 3.2 : comparaison des propriétés non linéaires pour la GSH à 532 nm des cristaux BBO, CLBO et YAB [53].

	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	plusieurs degrés	1,9

Au regard de ce tableau, le YAB apparaît comme un matériau prometteur pour la GSH à 532 nm. Il possède en effet un walk-off comparable à celui de CLBO et donc bien inférieur à celui de BBO. Sa tolérance angulaire est quant à elle supérieure à celle de BBO. Il possède malgré tout un coefficient d_{eff} similaire à CLBO mais plus faible que celui de BBO. Rappelons également que le YAB est non hygroscopique, ce qui est une grande force par rapport à BBO et CLBO. Bien que possédant de bonnes propriétés non linéaires, la transparence du YAB est limitée en dessous de 300 nm. C'est pourquoi de nombreuses équipes se sont mises à la recherche de nouveaux flux autres que des flux à base de $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ permettant d'obtenir des cristaux transparents en dessous de 300, et notamment à 266 nm.

En 2010, X. Yu *et al* [72] ont réalisé la croissance sous air d'un cristal de YAB par la technique TSSG grâce à un flux à base de borate de lithium ($\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$). Un cristal de dimensions 16 x 16 x 18 mm³ (**Figure 3.23**) a été obtenu à partir de la composition 1 YAB – (7-14) H_3BO_3 – (0,5-3) Li_2CO_3 (proportions molaires) avec une vitesse de refroidissement de 0,3 à 0,6 °C/jour sur une plage de 30 °C et une vitesse de rotation de 20 – 30 tpm.



Figure 3.23 : cristal de YAB de dimensions 16 x 16 x 18 mm³ synthétisé dans le flux $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [72].

Le cristal obtenu est incolore et présente des inclusions près du germe. Le spectre en transmission de ce cristal enregistré entre 120 et 380 nm sur une tranche d'épaisseur $e = 0,720$ mm est présenté **Figure 3.24**.

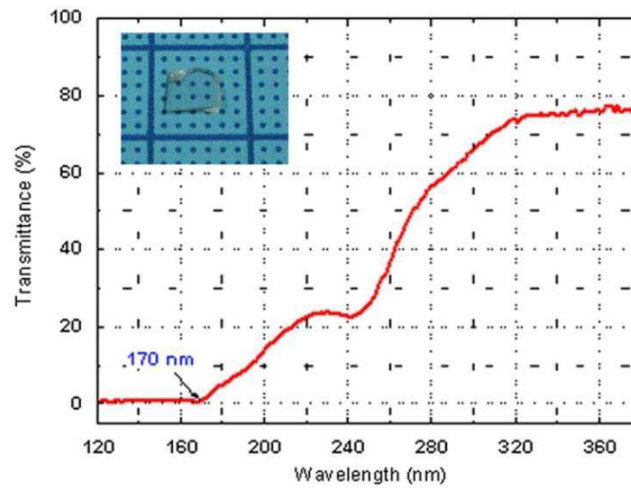


Figure 3.24 : spectre en transmission d'une tranche d'un cristal de YAB d'épaisseur 0,720 mm enregistré à température ambiante entre 120 et 380 nm [72].

Ce spectre est la première mise en évidence de la transparence du YAB dans en dessous de 300 nm avec une détermination expérimentale du gap vers 170 nm. Cette transparence en dessous de 300 nm est due à l'absence d'éléments de transition dans le flux tels que le molybdène. Cependant, une chute de la transmittance est observée en dessous de 320 nm. Selon les auteurs, cela proviendrait de la présence d'ions Fe^{3+} qui substitueraient dans la structure certains ions Al^{3+} . Cela entraînerait alors des absorptions par transfert de charge très efficaces ($\alpha_{266} = 8,7 \text{ cm}^{-1}$). Ce phénomène a déjà été observé dans le KABO [32][73]. Malgré tout, les auteurs ont réussi à obtenir grâce à un cristal de dimensions $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$, taillé pour un accord de phase à 532 nm en type I, une puissance moyenne à 266 nm de 2,4 mW correspondant à un rendement de conversion η ($532 \rightarrow 266 \text{ nm}$) = 15,6 % (**Figure 3.25**). Le laser infrarouge utilisé est un laser YAG : Nd émettant à 1064 nm avec une durée d'impulsion de 20 ps et une fréquence de 10 Hz. Cela constitue la première mise en évidence du YAB générant un faisceau à 266 nm.

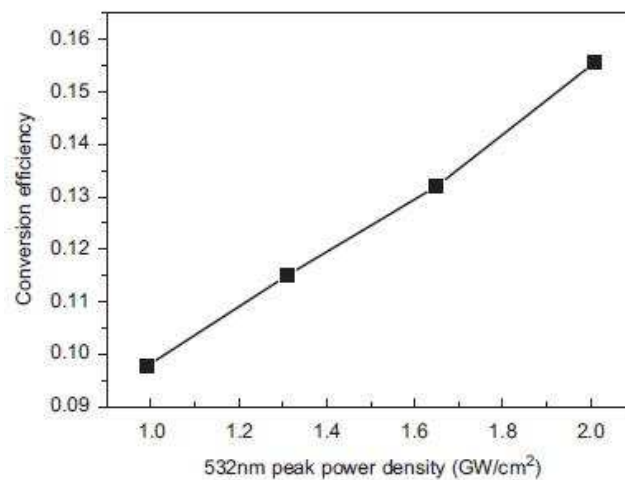


Figure 3.25 : rendement de conversion η ($532 \rightarrow 266 \text{ nm}$) en fonction de l'intensité à 532 nm.

D'autres flux à base de lithium et de bore ont été testés. On peut citer premièrement le flux $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ qui a permis à *H. Lin et al.* [74] d'obtenir sous air un cristal de dimensions $30 \times 25 \times 20 \text{ mm}^3$ à partir d'un bain de composition 20 YAB – 30 Li_2WO_4 – 50 B_2O_3 (% mol) avec une vitesse de refroidissement de $1 - 2 \text{ }^\circ\text{C/jour}$. Les auteurs ont mis en évidence la faible volatilité de ce flux comparée notamment aux flux à base de $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, comme on peut le voir sur la **Figure 3.26** [74].

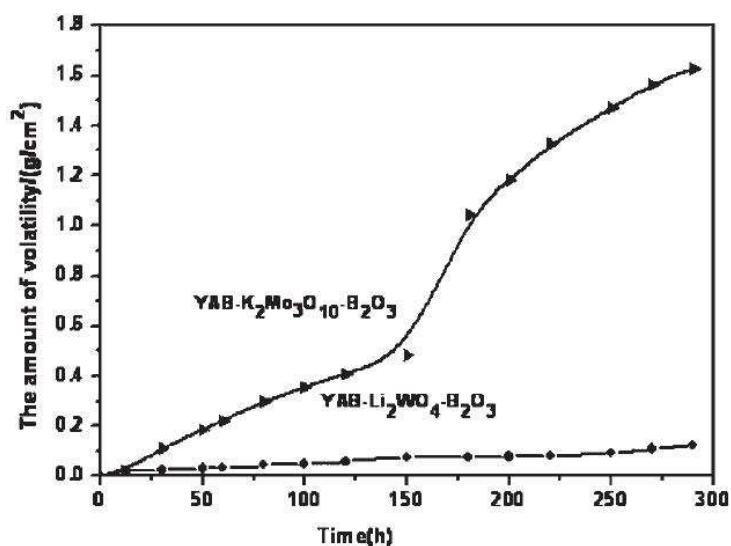


Figure 3.26 : volatilité des mélanges 17 YAB – 83 ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$) (% m) et 20 YAB – 30 Li_2WO_4 – 50 B_2O_3 (% mol) à $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [74].

J. Yu et al [75] ont quant à eux développé un troisième flux basé sur le système $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Ils ont pu ainsi obtenir un cristal de grandes dimensions ($30 \times 30 \times 25 \text{ mm}^3$) (**Figure 3.27**) à partir d'un bain de composition 1 YAB – 3 Al_2O_3 – 4,5 Li_2O – 12 B_2O_3 (ratios molaires) avec une vitesse de refroidissement de $0,2 - 0,5 \text{ }^\circ\text{C/jour}$ et une rotation de 30 tpm.

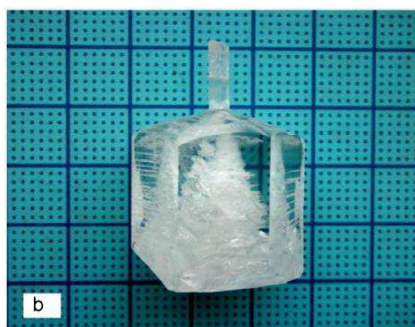


Figure 3.27 : cristal de YAB de dimensions $30 \times 30 \times 25 \text{ mm}^3$ obtenu à partir d'un mélange 1 YAB – 3 Al_2O_3 – 4,5 Li_2O – 12 B_2O_3 (proportions molaires) [75].

Les auteurs ont également réalisé une croissance de YAB sous atmosphère réductrice (95 % N_2 ou Ar / 5 % H_2) ayant pour but de réduire les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} , et donc d'empêcher l'insertion de fer dans la structure. Le spectre en transmission enregistré sur ce cristal entre 120 et 380 nm montre une importante hausse de la transmittance comparée à un cristal synthétisé sous air (**Figure 3.28**).

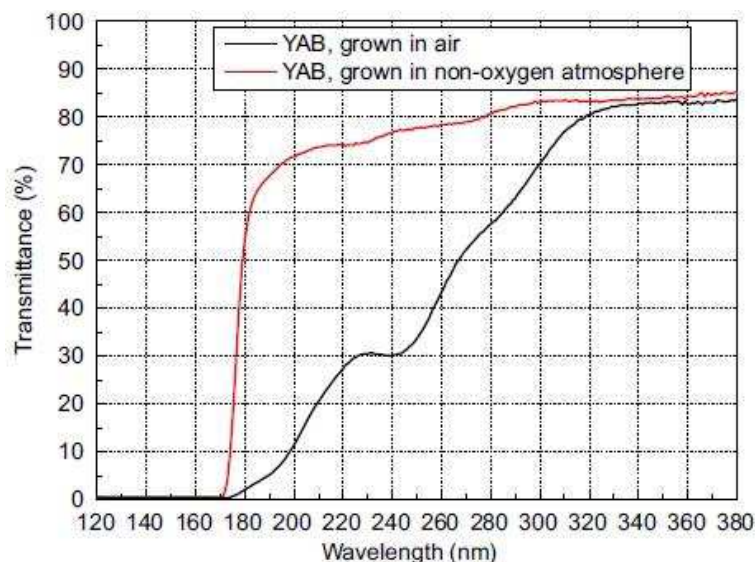


Figure 3.28 : spectres en transmission enregistrés à température ambiante entre 120 et 380 nm de cristaux de YAB synthétisés sous air ($e = 2,5$ mm) et sous atmosphère réductrice (95 % N_2 ou Ar / 5 % H_2) ($e = 4$ mm) [75].

Le cristal élaboré sous atmosphère réductrice possède une transmittance $T = 79$ % correspondant à un coefficient d'absorption d'environ $0,15 \text{ cm}^{-1}$ à 266 nm. La nette amélioration de la transmittance à 266 nm a permis à *Q. Lin et al* d'obtenir de bonnes performances dans le cas de la GSH à 532 nm. Grâce à l'utilisation d'un cristal de YAB de dimensions $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ taillé en accord de phase type I et possédant un faible coefficient d'absorption ($\alpha = 0,67 \text{ cm}^{-1}$), une puissance moyenne de 5,05 W à 266 nm correspondant à un rendement η ($532 \rightarrow 266 \text{ nm}$) = 12,3 % a été obtenue. Le laser infrarouge utilisé est un cristal $YVO_4 : Nd^{3+}$ émettant une puissance moyenne de 80 W à une fréquence comprise entre 65 et 100 kHz.

Les dernières améliorations sur la croissance des cristaux de YAB ainsi que les performances prometteuses affichées par ce matériau pour la GSH à 532 nm font du YAB un cristal capable de concurrencer dans les prochaines années des cristaux comme CLBO et BBO. Néanmoins, les défauts physiques (macles) et chimiques (pollution au fer) décrits précédemment sont pour l'instant un frein à un développement plus rapide de ce matériau. Les potentialités non linéaires du YAB nous ont conduits à faire le choix d'étudier ce cristal. La suite de ce chapitre est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de monocristaux de YAB en vue de la génération du quatrième harmonique à 266 nm. Ces derniers sont synthétisés à l'aide d'un nouveau flux : LaB_3O_6 . Ce dernier est mentionné parmi d'autres dans un brevet de 2006 [76] où il est indiqué qu'il peut être utilisé comme flux pour la croissance du YAB en partant notamment d'un mélange de composition molaire 33 YAB – 67 LaB_3O_6 (% mol). Cependant, ce flux n'a jamais fait l'objet d'études approfondies, c'est pourquoi nous avons décidé de l'utiliser pour la croissance des monocristaux de YAB.

Tableau 3.3 : données sur les propriétés physico-chimiques des principaux cristaux optiques non linéaires pour la GSH (532 → 266) à 532 nm.

Unité structurale	Cristal	Formule chimique	Groupe d'espace	Température de fusion ou de liquidus (° C)	Croissance cristalline	Système de flux	Hygroscopique
B ₃ O ₆	β - BBO	β – BaB ₂ O ₄	R3c	1095 [5]	CZ [77], TSSG [78]	NaF , Na ₂ O [3]	oui
B ₃ O ₇	CLBO	CsLiB ₆ O ₁₀	I-42d	848 [35]	Kyropoulos [35]	décalage en composition [35], bain stoechiométrique [37]	oui
BO ₃	KBBF	KBe ₂ BO ₃ F ₂	R32	1030 [9]	TSSG [17], hydrothermale [16][79], croissance spontanée [18]	KF – B ₂ O ₃ [18]	non
	KABO	K ₂ Al ₂ B ₂ O ₇	P32	1110 [80]	TSSG [81][31] MSSG [82]	NaF [81], K ₂ CO ₃ – B ₂ O ₃ – NaF [82], KF – Al ₂ O ₃ – B ₂ O ₃ [31]	non
	YAB	YAl ₃ (BO ₃) ₄	R32	1235 [83]	TSSG [72][75]	K ₂ Mo ₃ O ₁₀ [47], K ₂ Mo ₃ O ₁₀ – B ₂ O ₃ [43], K ₂ Mo ₃ O ₁₀ – B ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃ [52], Li ₂ O – B ₂ O ₃ [72], Li ₂ WO ₄ – B ₂ O ₃ [74], Li ₂ O – B ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ [75]	non

Tableau 3.4 : propriétés non linéaires des cristaux optiques non linéaires pour la GSH (532 → 266) en type I à 532 nm.

Cristal	Seuil de coupeure (nm)	$\Delta n @ 589 \text{ nm}$	Longueur d'onde limite pour GSH (nm)	Angle d'accord de phase (°)	Coefficients non linéaires et d_{eff} (pm/V) pour GSH en type I à 532 nm	Walk-off ρ (°)	Tolérance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Tolérance spectrale $\Delta\lambda.L$ (nm.cm)	Tolérance thermique $\Delta T.L$ (°C.cm)
β - BBO	191 [84]	0,12 [85]	409,6 [85]	47,5 [85]	$d_{22} = 1,60$ [5] $d_{31} = 0,11$ [5] $d_{\text{eff}} = 1,00$	4,8 [53]	0,31 [80]	2,1 [86]	3,8 [80]
CLBO	180 [35]	0,053 [87]	472 [87]	61,4 [87]	$d_{36} = 0,92$ [88] $d_{\text{eff}} = 0,82$	1,8 [89]	0,55 [89]	5,6 [86]	6,2 [87]
KBBF	147 [9]	0,084 [90]	322,2 [90]	36,6 [90]	$d_{11} = 0,47$ [9] $d_{\text{eff}} = 0,38$	3,03 [21]	0,42 [21]	-	-
KABO	180 [27]	0,069 [31]	465 [27]	58,1 [31]	$d_{11} = 0,45$ [27] $d_{\text{eff}} = 0,26$	2,53 [27]	0,34 [27]	-	-
YAB	170 [75]	0,075 [75]	492 [75]	66,9 [75]	$d_{11} = 1,62$ [91] $d_{\text{eff}} = 0,69$	1,9 [53]	0,41 [53]	-	-

Tableau 3.5 : résultats de la GSH (532 → 266) en type I à 532 nm pour les principaux cristaux non linéaires.

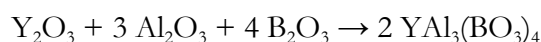
Cristal	Longueur du cristal (mm)	Caractéristiques du laser à 1064 nm					Énergie moyenne à 266 nm (mJ)	Puissance moyenne à 266 nm (W)	Puissance crête à 266 nm	Rendement de conversion η (532 → 266 nm) (%)
		Type de laser	Durée d'impulsion	Fréquence	Puissance moyenne	Puissance crête				
β – BBO [92]	5	Nd : YAG / Cr ⁴⁺ : YAG	365 ps	100 Hz	-	8,2 MW	0,562	-	2,2 MW	50
β – BBO [93]	6	Nd : YAG	365 ps	100 Hz	-	8,2 MW	0,840	-	3,4 MW	60
β – BBO [94]	9,5	Nd : YAG	550 ps	1 kHz	2,3	4 MW	-	0,530	980 kW	38
CLBO [95]	15	Nd : YAG	$\tau_{532} = 80$ ns	10 kHz	-	-	-	20,5	-	19,4
CLBO [96]	40,15				-	-	-	28,4	-	24,7
KBBF [21]	1,8	Nd : YAG	35 ps	10 Hz	-	-	0,84		-	30,6
KABO [31]	7,04	Nd : YAG	10 ns	10 kHz	-	-	-	0,440	-	3,7
KABO [97]	3,6	Nd : YAG	30 ps	10 Hz	-	-	-	0,400	-	13
YAB [72]	5	Nd : YAG	20	10 Hz		-	-	0,002	-	15,6
YAB [91]	6	Nd : YVO ₄		100 kHz	80	-	-	5,05	-	12,3

3.2 Croissance cristalline

Cette partie est consacrée à la croissance cristalline des monocristaux de YAB en flux LaB_3O_6 et $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Li}$). Quatorze croissances ont été effectuées durant cette thèse. Dix de ces croissances (les quatre autres croissances ont échoué à cause de problèmes techniques) ont permis d'obtenir un cristal.

3.2.1 Réaction à l'état solide

La synthèse par réaction à l'état solide de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ sous forme polycristalline peut s'effectuer en une seule étape. La réaction chimique est la suivante :



Il est à noter que, dans le but de limiter la quantité de phases parasites, il est nécessaire d'introduire un excès de 5% (massique) de B_2O_3 qui permet de favoriser le processus de frittage et de limiter la formation de YBO_3 comme phase parasite.

Dans le cas de la préparation de petites quantités pour des ATD ou des expériences de refroidissement lent, les étapes de préparation suivantes sont généralement suivies :

1. Pesée des différents réactifs.
2. Mélange dans un broyeur planétaire (le mélange de poudres est contenu dans un bol en présence de billes, le tout est mis en rotation pendant 15 minutes) : 2 cycles de 15 minutes avec une rotation de 400 tours/minute.
3. Compression du mélange dans une presse isostatique (700 bars) (obtention d'un barreau) ou à l'aide d'une presse uniaxiale afin de former des pastilles. La compression du mélange de poudres permet sa densification. Cela facilite la diffusion et donc la réaction à l'état solide.
4. Frittage réactif : il se déroule sous air. Un cycle thermique est programmé et l'échantillon est placé dans une barquette en alumine recouverte d'une feuille de platine afin d'éviter toute réaction entre l'échantillon et l'alumine.

Le cycle thermique est représenté **Figure 3.29** :

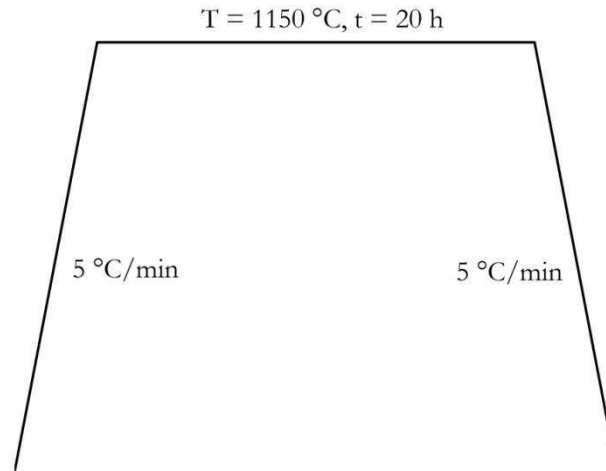


Figure 3.29 : traitement thermique utilisé lors de la synthèse par réaction à l'état solide de la phase YAB.

L'analyse de cet échantillon par diffraction des rayons X montre que la phase frittée est bien $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ et que celle-ci est pure.

3.2.2 Comportement thermique – Analyse thermique différentielle (ATD)

Une analyse thermique différentielle (**Figure 3.30**) a été effectuée sur un échantillon monocristallin de YAB. Un cycle composé d'une montée et une descente en température à la vitesse de 10 °C/min a été enregistré dans la plage de température 20 – 1500 °C. La montée révèle un début de décomposition vers 1200 °C. Quant à la descente, elle ne révèle aucune information puisque aucun pic de cristallisation n'est détecté : un verre se forme dans les conditions cinétiques de refroidissement du cycle ATD. Les produits de décomposition du YAB sont YBO_3 et $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ [40]. Ces produits de décomposition se forment probablement selon la réaction suivante :



La phase $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ est stable jusqu'à 1440 °C, tandis que YBO_3 fond vers 1650 °C. Cela met en évidence le caractère non congruent du YAB et donc la nécessité d'utiliser un flux pour la croissance de ce matériau.

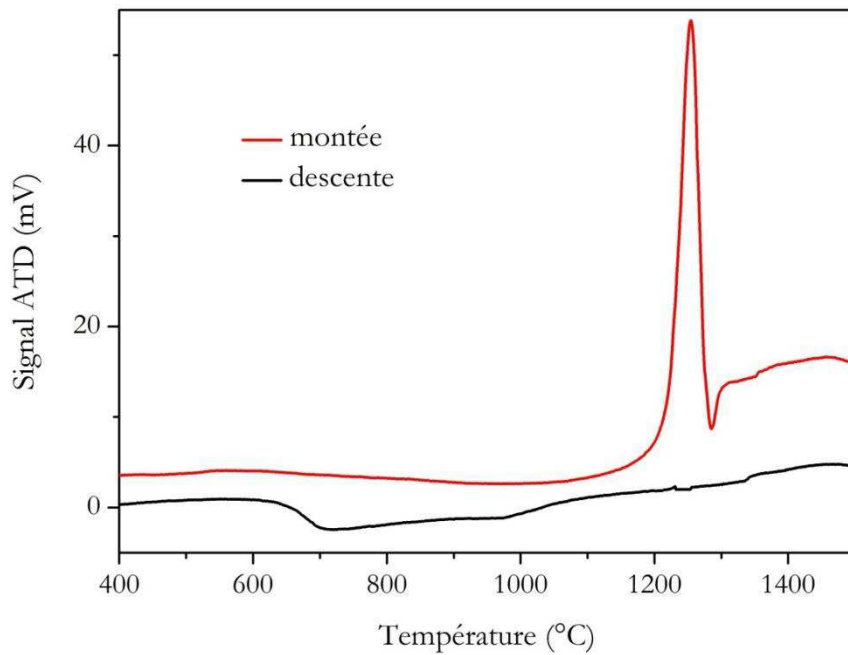


Figure 3.30 : diagramme ATD d'un monocristal de YAB pur.

3.2.3 Croissance en flux par la méthode Top Seeded Solution Growth (TSSG)

a) Présentation des fours utilisés pour la croissance des cristaux de YAB

Les croissances des cristaux de YAB ont été réalisées grâce à la méthode TSSG dans deux fours résistifs présentant pour l'un deux zones de chauffage et pour l'autre trois zones. Une photographie des deux fours ainsi que le montage du four trois zones sont présentés respectivement **Figure 1.19** et **Figure 1.20**. Tous les essais de croissance ont été réalisés en programmant des températures identiques pour tous les centres de zone des fours.

Les gradients thermiques des deux fours ont été mesurés. Ces mesures ont été effectuées à la fois en dessous et au-dessus de la surface d'un bain utilisé pour la croissance d'un monocristal de YAB utilisant, comme nous le verrons par la suite, un flux à base de LaB_3O_6 (**Figure 3.31**).

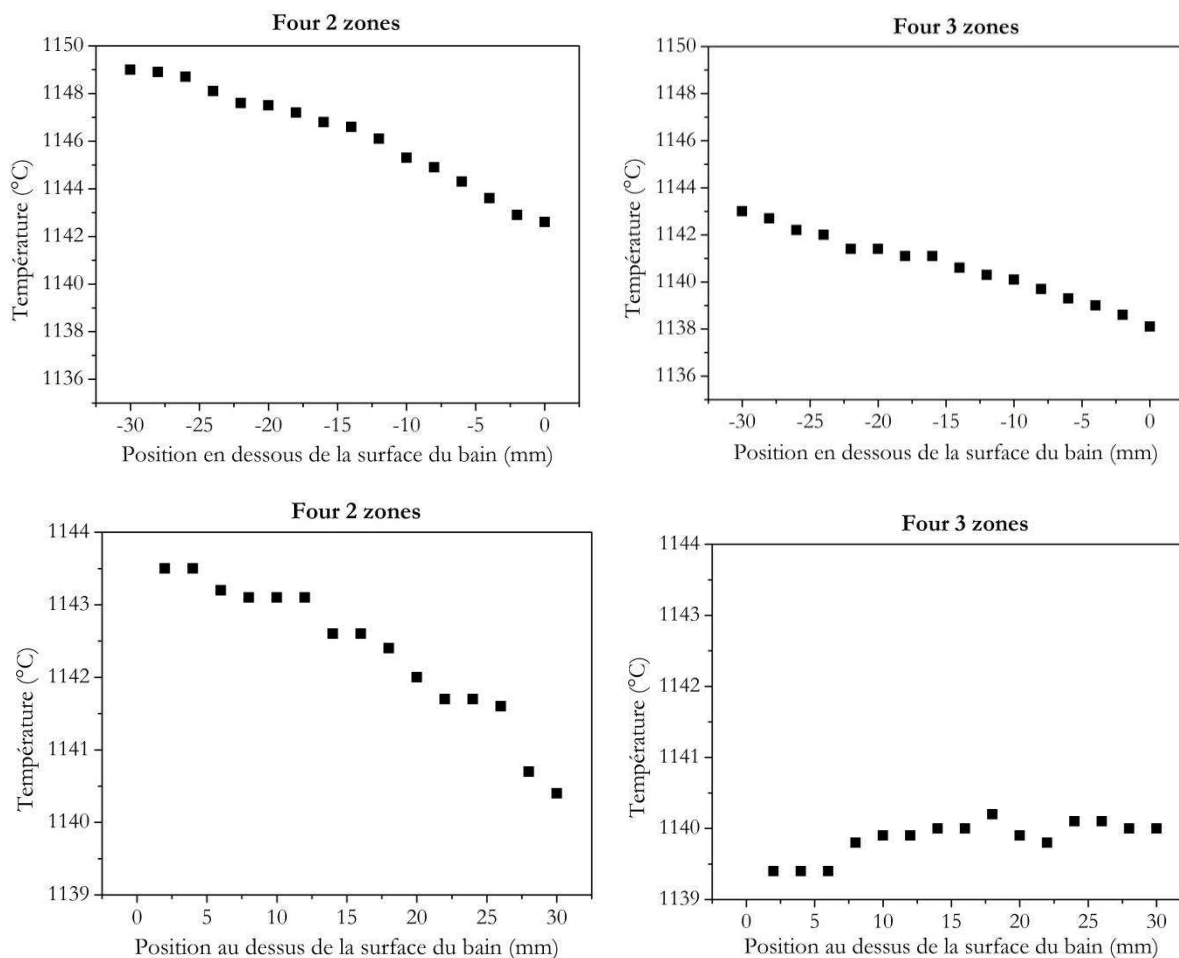


Figure 3.31 : gradients thermiques des fours 2 et 3 zones mesurés en dessous (en haut) et au-dessus (en bas) de la surface d'un bain utilisé pour la croissance d'un monocristal de YAB.

Les gradients thermiques moyens dans le bain des fours 2 et 3 zones sont respectivement égaux à $-2,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ et $-1,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Quant aux gradients thermiques moyens au-dessus de la surface du bain des fours 2 et 3 zones, ils sont respectivement égaux à $-1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ et $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Les valeurs obtenues sont typiques de fours résistifs. Néanmoins, les gradients thermiques du four 3 zones sont légèrement moins importants que ceux du four 2 zones, en particulier au-dessus de la surface libre du bain.

b) Croissances de monocristaux de YAB en flux LaB_3O_6

De nombreux flux peuvent être utilisés pour la croissance du YAB. Comme nous l'avons mentionné dans l'état de l'art (partie 3.1.4), plusieurs groupes de recherche chinois ont procédé à la croissance de cristaux de YAB dans des flux à base de borate de lithium ou de tungstate de

lithium [75][72][74]. Un autre flux peut être utilisé pour la croissance du YAB : il s'agit du borate de lanthane LaB_3O_6 . Protocole pour la croissance des monocristaux de YAB

Toutes les croissances de YAB effectuées durant cette thèse ont été réalisées en suivant les différentes étapes présentées ci-dessous :

- ✓ Mélange de toutes les matières premières composant la charge puis compression du mélange dans une presse isostatique.
- ✓ Remplissage du creuset ($50 \times 50 \text{ mm}^3$ (H x D)) en plusieurs étapes dans un four.
- ✓ Mise en place du montage dans l'un des deux fours résistifs de croissance.
- ✓ Fonte du mélange.
- ✓ Le liquide est mélangé pendant 24 h grâce à un agitateur en platine à une vitesse de 40 tpm afin d'obtenir un liquide homogène.
- ✓ Détermination de la température de saturation à l'aide de germes test de YAB.
- ✓ Mise en place d'un germe orienté $\vec{c}$.
- ✓ Trempe du germe à la surface du liquide.
- ✓ Refroidissement lent du four et mise en rotation de la canne de tirage.
- ✓ Décrochage du cristal en fin de croissance.
- ✓ Refroidissement jusqu'à température ambiante.

Comme il a été dit dans l'état de l'art sur le YAB, un des défauts de ce matériau est son absorption dans le visible et dans l'ultraviolet due à l'incorporation d'impuretés (Fe^{3+}). C'est pourquoi nous nous devons d'utiliser des matières premières de haute pureté. Les puretés des poudres ainsi que les fournisseurs sont indiqués dans le **Tableau 3.6**.

Tableau 3.6 : pureté des poudres utilisées pour les croissances de monocristaux de YAB.

Composés	Y_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	La_2O_3
Pureté	99,999 %	99,997 %	99,98 %	99,999 %
Fournisseur	-	Alfa Aesar	Alfa Aesar	-

Afin de vérifier la pureté des poudres, et notamment la présence de fer, des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été effectuées sur des poudres commerciales provenant de différents fournisseurs puisque l'ion Fe^{3+} , paramagnétique, est détectable par cette technique, le plus souvent même à température ambiante. La **Figure 3.32** montre l'étude menée pour Al_2O_3 où l'on voit bien l'augmentation de l'intensité du pic à $g = 21,3$ ($B \approx 326 \text{ G}$) en fonction de la teneur en fer (Fe^{3+}). Les concentrations massiques en fer des alumines Alfa Aesar 99,9 %, Baikowski 99,99 %, Alfa Aesar 99,99 % et Alfa Aesar 99,997 % indiquées dans les certificats d'analyse chimique sont respectivement 100 ppm, 5 ppm, 5 ppm et 1 ppm. Les mêmes analyses ont été effectuées sur Y_2O_3 et La_2O_3 et n'ont pas révélé la présence de fer à une concentration qui puisse être détectée par RPE.

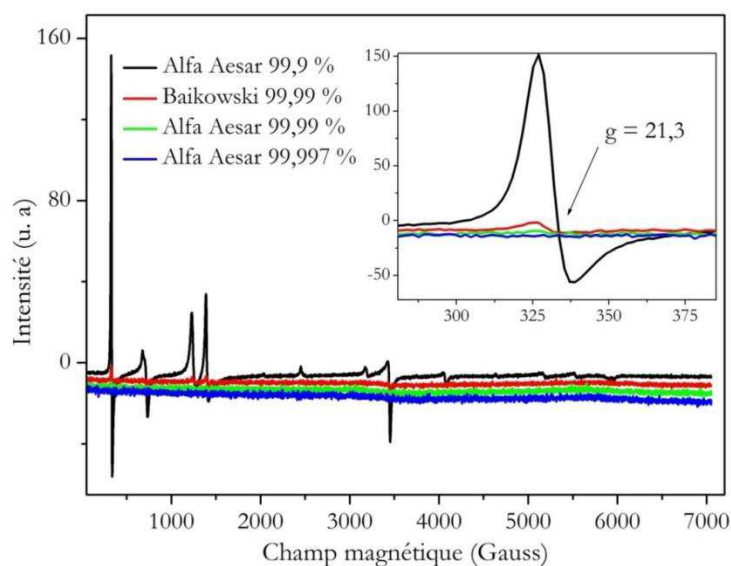


Figure 3.32 : analyses RPE à 300 K de différentes alumines afin de détecter la présence d'ions Fe^{3+} .

- Synthèse de LaB_3O_6

LaB_3O_6 cristallise dans le groupe d'espace $I2/c$ et fond de manière congruente vers 1140 °C (**Figure 3.33**). Ce composé se synthétise en effectuant une trempe à 1300 °C du liquide de composition LaB_3O_6 . Précisons que l'oxyde de lanthane La_2O_3 est très hygroscopique, il est chauffé à 1000 °C pendant 12 h avant d'être pesé.

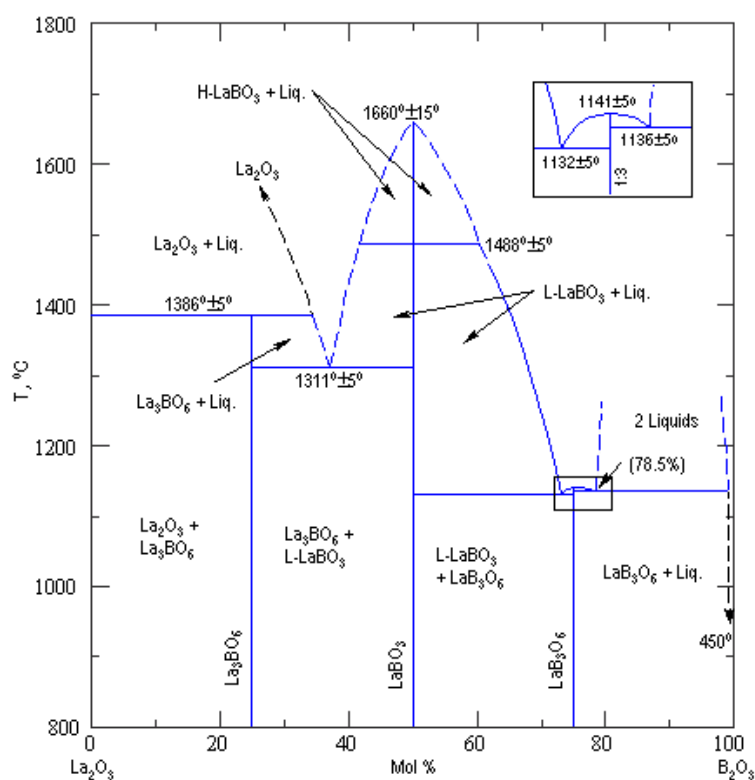


Figure 3.33 : diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

- Résultats des croissances de monocristaux de YAB en flux LaB_3O_6 (33 YAB – 67 LaB_3O_6 (% mol))

Les cristaux de YAB 1, 3, 4 et 6 (**Tableau 3.7**) sont issus de mélanges de composition 33 YAB – 67 LaB_3O_6 (% mol) (42,7 YAB – 57,3 LaB_3O_6 (% massique)). Les croissances ont été réalisées dans le four 2 zones et les températures (température de consigne) de liquidus des mélanges pour ces différents tirages se situent dans la plage 1125 – 1150 °C. Le bain est refroidi à une vitesse généralement comprise entre 0,01 °C/h (début de croissance) et 0,1 °C/h (fin de croissance) sur une plage de température $\Delta T \approx 50$ °C. Le cristal subit une rotation de 40 tpm dont le sens est inversé toutes les deux minutes. Enfin, le cristal est retiré du bain à une vitesse de 35 cm/h et refroidit jusqu'à température ambiante à 10 °C/h. Cela permet d'obtenir des cristaux dont la masse est comprise entre 6 et 14 g pour une durée de tirage moyenne d'environ 1 mois et demi. Précisons que toutes les croissances de cristaux de YAB ont été effectuées à partir d'un germe orienté $\vec{c}$.

Plusieurs commentaires peuvent être faits sur ces croissances. Tout d'abord, comme on peut le voir sur la photo du cristal YAB 1 (**Figure 3.34**), plusieurs cristaux sont visibles. Cela provient du fait que la croissance a débuté sur la tige en platine et non sur le germe (le liquide remonte par capillarité jusqu'à la tige). On a alors un phénomène de polynucléation. Le germe utilisé pour cette croissance est trop court, ce qui ne permet pas d'avoir une marge suffisante par rapport à la remontée du liquide lors de la trempe.

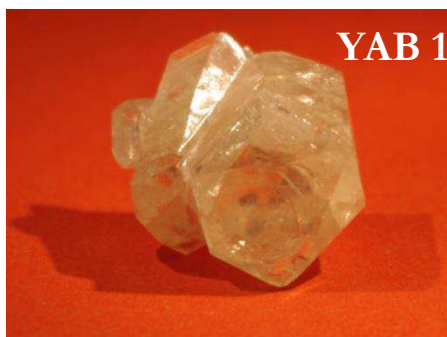


Figure 3.34 : photo du cristal YAB 1.

Au-delà de la polynucléation, le cristal YAB 1 présente de nombreuses fractures tout comme les cristaux YAB 3, 4 et 6 (**Figure 3.35**) ainsi que de nombreuses inclusions qui seront étudiées dans la partie 3.4.3. Ces fractures peuvent avoir plusieurs origines. Lors du retrait du cristal du bain, le cristal peut subir un choc thermique s'il est sensible thermiquement (anisotropie et importance des coefficients d'expansion thermique) (partie 3.3.4) mais également si la vitesse de retrait en fin de tirage est trop importante.

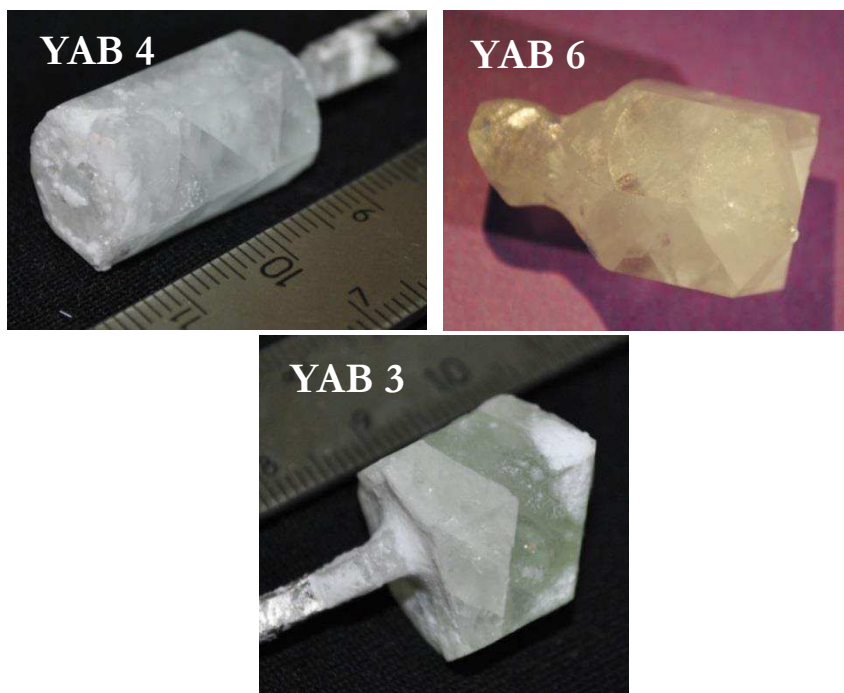


Figure 3.35 : photos des cristaux YAB 3, YAB 4 et YAB 6.

S'il est trop refroidi, l'importante viscosité du mélange pourrait engendrer des contraintes qui peuvent être également à l'origine des fractures observées. En effet, même si elle n'a pas pu être mesurée, la viscosité semble être élevée. Cela est dû à la forte concentration de B_2O_3 dans le bain, comme l'atteste la composition du mélange réécrite sous forme d'oxydes binaires : 6,25 Y_2O_3 - 12,5 La_2O_3 - 18,75 Al_2O_3 - 62,5 B_2O_3 (% mol). La **Figure 3.36** présente le bain du cristal YAB 6 après le tirage. On peut y observer l'empreinte laissée par le cristal lors de son retrait en fin de croissance, ce qui témoigne de la forte viscosité du mélange. Le bain a été analysé par DRX et le diagramme obtenu est présenté **Figure 3.37**. Le bain contient les phases parasites $LaAlB_4O_{10,54}$, $LaBO_3$ et YBO_3 qui pourraient éventuellement expliquer la présence d'inclusions dans les cristaux.



Figure 3.36 : bain du cristal YAB 6 à la fin de la croissance.

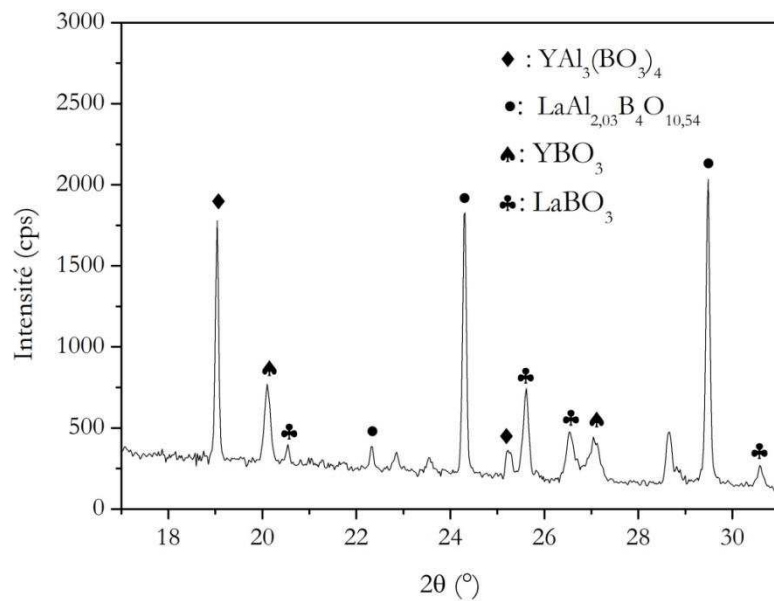


Figure 3.37 : diagramme de diffraction des rayons X du bain de croissance du cristal YAB 6.

La **Figure 3.36** montre également que durant la croissance, une partie du bain se volatilise, comme en témoigne la « mousse » présente autour et en bas du creuset. La pesée du cristal et du creuset contenant la charge avant et après le tirage permet d'évaluer la perte par évaporation. Celle-ci est d'environ 3 % massique. La mousse observée a été caractérisée par DRX. Le diagramme est présentée **Figure 3.38**. Les produits d'évaporation qui ont recristallisé sont YBO_3 , $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$ et Al_5BO_9 . L'évaporation étant assez faible, la composition du bain varie très peu au cours de la croissance.

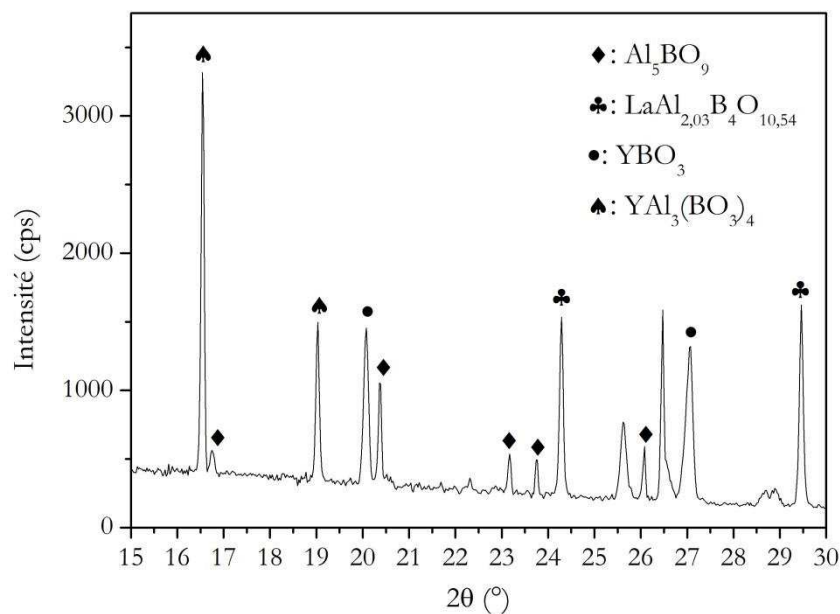


Figure 3.38 : diagramme de diffraction des rayons X du produit d'évaporation (mousse) obtenu à la suite de la croissance du cristal YAB 6.

La dernière observation concerne la couleur du cristal YAB 3 (**Figure 3.35**). En effet, celui-ci a une légère coloration verte. Cela provient du fait que l'un des deux creusets utilisé pour ces croissances de YAB est pollué par des ions de transition (le creuset a été contaminé lors de croissances d'autres matériaux). Durant la croissance, des éléments chimiques étrangers diffusent du platine vers le liquide et s'insèrent ensuite dans la structure du YAB. Cette couleur verte provient du Cr^{3+} , comme nous le montrerons dans la partie 3.4.1. Cela met malheureusement en évidence la capacité du YAB à accueillir facilement dans sa structure des ions de transition trivalents qui pourraient nuire à sa transparence dans le visible et l'ultraviolet (cas des ions Fe^{3+} et Cr^{3+}) (partie 3.4.1).

Nous présentons dans la partie suivante les modifications que nous avons apportées à la composition du flux ainsi qu'aux différents paramètres de croissance afin d'améliorer la qualité des cristaux.

c) *Croissance de monocristaux de YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{MF}$ ($M = \text{K}, \text{Li}$)*

- **Etude du système 1 YAB – (2 – x) LaB_3O_6 – x KF (mol)**

La première modification qui a été apportée à la croissance s'est faite au niveau du flux. Afin de diminuer la viscosité du bain, nous avons ajouté à la composition initiale un fluorure alcalin de type MF où $M = \text{K}, \text{Li}, \text{Na}$. Les températures de fusion de KF, LiF et NaF sont respectivement 858 °C, 848 °C et 993 °C. Nous avons donc exclu NaF qui a la température de fusion la plus élevée des trois.

Afin de voir l'influence de KF sur les propriétés thermiques du mélange YAB – LaB_3O_6 , plusieurs analyses thermiques différentielles ont été effectuées sur le système 1 YAB – (2 – x) LaB_3O_6 – x KF pour $0 \leq x \leq 1$. Les résultats sont présentés **Figure 3.39**. A priori, on s'attend à observer une diminution de la température de liquidus avec l'ajout de KF mais ce n'est pas le cas : elle est d'environ 1160 °C quelle que soit la composition. On note cependant un changement d'allure de la courbe à partir d'une teneur en KF de 0,6. En effet, les pics de dissolution sont plus évasés que pour les compositions où $x = 0 ; 0,2 ; 0,4$.

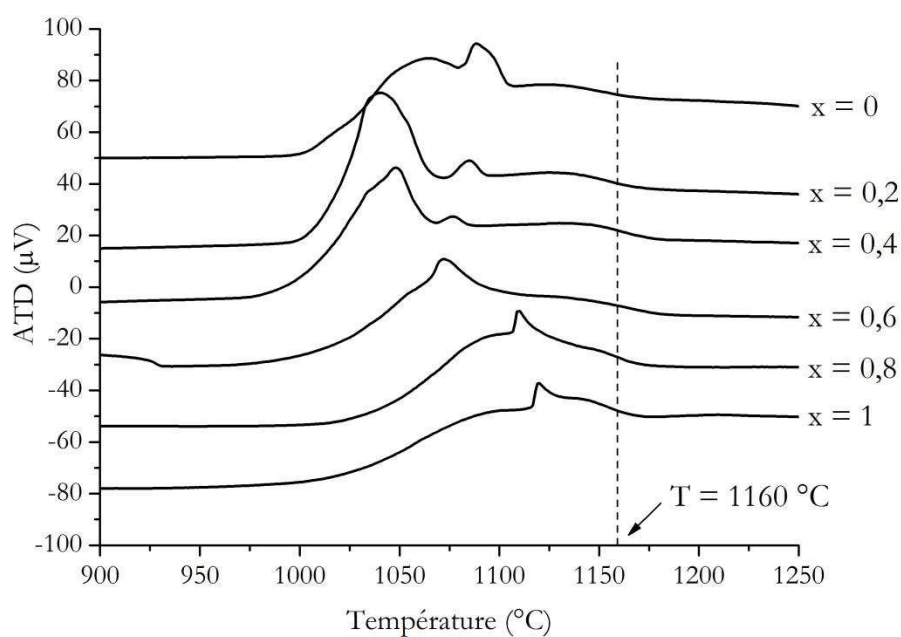


Figure 3.39 : analyses thermiques différentielles du système $1 \text{ YAB} - (2 - x) \text{ LaB}_3\text{O}_6 - x \text{ KF}$ comprenant une montée et une descente en température effectuées entre 20°C et 1300°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) (seule la montée est représentée).

- **Croissance d'un cristal de YAB en flux $1 \text{ YAB} - 1,6 \text{ LaB}_3\text{O}_6 - 0,4 \text{ KF}$ (mol)**

À l'issue de cette étude ATD, le mélange de composition $1 \text{ YAB} - 1,6 \text{ LaB}_3\text{O}_6 - 0,4 \text{ KF}$ (mol) a été testé. Le cristal YAB 2 a été obtenu.

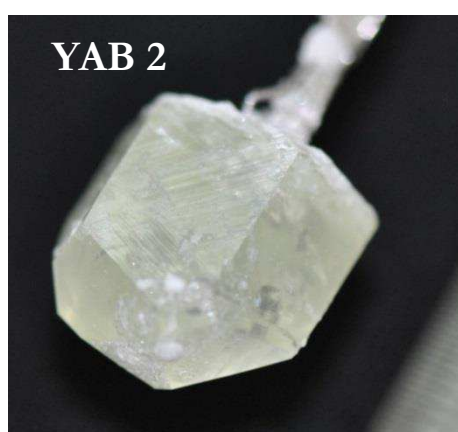


Figure 3.40 : photo du cristal YAB 2.

La première remarque à faire sur cette croissance est que la température de fusion du mélange a diminué d'environ 40°C ($T = 1099^\circ\text{C}$ au lieu de $T = 1140^\circ\text{C}$ pour le YAB 1)

(**Tableau 3.7**), ce qui n'était pas clairement visible d'après l'étude ATD. Malheureusement, mis à part cette baisse notable de la température de fusion, peu de conclusions peuvent être tirées de cette croissance du fait d'un début de croissance sur la tige en platine comme pour le cristal YAB 1. Le cristal obtenu est donc de mauvaise qualité.

- **Etude par refroidissement lent du système $1 \text{ YAB} - (2 - x) \text{ LaB}_3\text{O}_6 - x \text{ LiF}$**

L'ajout de fluorure de lithium a également été testé. Un refroidissement lent a tout d'abord été effectué sur le système $1 \text{ YAB} - (2 - x) \text{ LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$. Le cycle thermique utilisé pour ce refroidissement lent est présenté **Figure 3.41**. Les photos des creusets à l'issue du refroidissement sont présentées **Figure 3.42**.

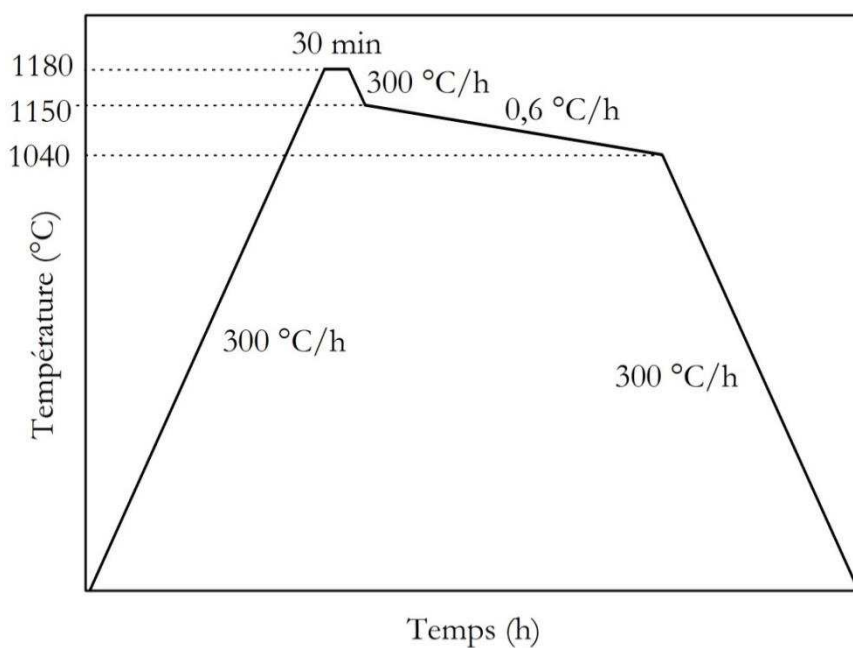


Figure 3.41 : cycle thermique utilisé pour le refroidissement lent de YAB en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$.

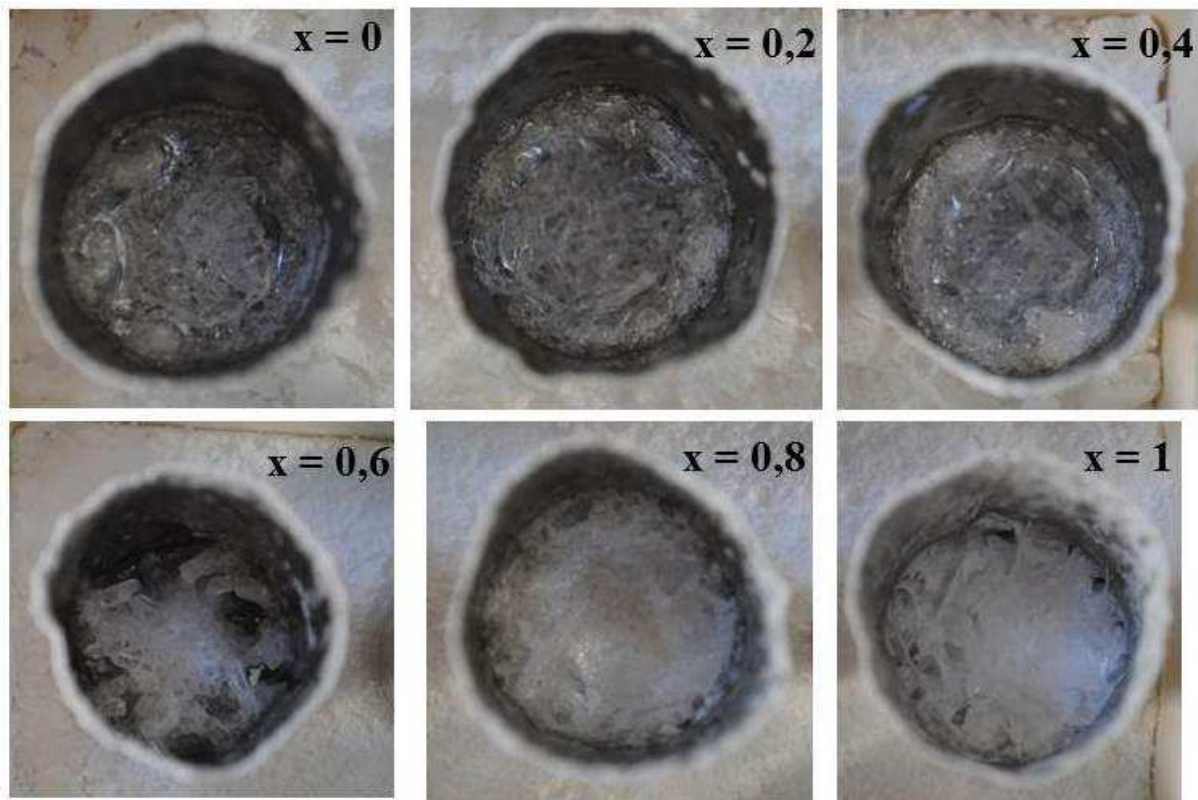


Figure 3.42 : cristallisation spontanée par refroidissement lent des mélanges
 $1 \text{ YAB} - (2 - x) \text{ LaB}_3\text{O}_6 - x \text{ LiF}$ (mol).

Les creusets correspondant aux compositions où x varie de 0 à 0,4 sont majoritairement composés de verre. On observe cependant des petits cristaux en périphérie du creuset provenant d'une nucléation hétérogène. Le mélange correspondant à $x = 0,6$ présente quant à lui de nombreux cristaux de forme hexagonale visibles à l'œil nu. Les deux derniers mélanges ($x = 0,8$ et $x = 1$) ont un aspect blanchâtre. Cette évolution de l'aspect du bain montre l'influence de l'ajout de LiF sur la viscosité du bain. En effet, les mélanges présentant une faible teneur en LiF ont du mal à cristalliser à cause d'une viscosité trop importante. À partir de $x = 0,6$, la viscosité est suffisamment faible pour permettre au mélange de cristalliser facilement. Précisons toutefois que la vitesse de refroidissement ($0,6 \text{ }^\circ\text{C/h}$) appliquée pour cette expérience est bien supérieure aux vitesses de refroidissement ($0,01 - 0,1 \text{ }^\circ\text{C/h}$) appliquées lors des croissances de monocristaux par la méthode TSSG.

- **Croissance de cristaux de YAB en flux $1 \text{ YAB} - 1,6 \text{ LaB}_3\text{O}_6 - 0,4 \text{ LiF}$ (mol)**

Afin de déterminer l'influence de LiF sur la température de fusion et de pouvoir faire une comparaison avec KF, la composition $1 \text{ YAB} - 1,6 \text{ LaB}_3\text{O}_6 - 0,4 \text{ LiF}$ a été retenue. À ce changement de flux s'ajoutent des modifications sur certains paramètres de croissance. En effet, il a été décidé de diminuer considérablement la vitesse de retrait du cristal en fin de croissance : une

translation automatique de 5 mm/h est appliquée, contre 36 cm/h précédemment. Durant le tirage, une translation vers le bas d'une vitesse de 0,01 mm/h est également appliquée afin de compenser la légère évaporation du bain et de maintenir le cristal immergé dans le bain pendant toute la croissance. Cette vitesse a été déterminée sur la base des pertes de masse calculées à la fin des tirages. Enfin, un germe orienté $\vec{c}$ plus long a pu être taillé à partir des cristaux précédents afin d'éviter un début de croissance sur la tige en platine. Le cristal obtenu (YAB 5) est présenté **Figure 3.43**.



Figure 3.43 : photo du cristal YAB 5.

Le cristal de YAB 5 a été obtenu à l'issue d'une croissance de 2 mois s'effectuant sur une plage de température $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de refroidissement comprise entre $0,01\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (début de croissance) et $0,06\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (fin de croissance). Sa masse est de 11 g. La consigne de température de fusion est identique à celle du mélange de composition 1 YAB – $1,6\text{ LaB}_3\text{O}_6$ – $0,4\text{ KF}$, à savoir environ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comme on peut le voir sur la **Figure 3.43**, le cristal ne présente pas de fracture. Cela provient sûrement du lent retrait du cristal du bain ($v = 5\text{ mm/h}$) qui permet de limiter les chocs thermiques. De plus, on observe que la croissance a bien débuté exclusivement sur le germe et non pas sur la tige en platine. Les changements tant au niveau du flux que des paramètres de croissance ont permis d'obtenir un cristal de meilleure qualité que les cristaux de YAB 1, 2, 3, 4 et 6. La composition 1 YAB – $1,6\text{ LaB}_3\text{O}_6$ – $0,4\text{ LiF}$ ainsi que les modifications des paramètres de croissance opérés pour le cristal YAB 5 ont été globalement retenues pour les autres croissances visant à obtenir des cristaux d'une qualité suffisante pour la taille de pièces destinées à diverses caractérisations (spectroscopie d'absorption UV-visible, mesures des indices de réfraction, observations microscopiques, etc.). Quatre cristaux suivants ont ainsi été obtenus (YAB 7, 8, 9 et 10) : ils sont présentés sur la **Figure 3.44**.

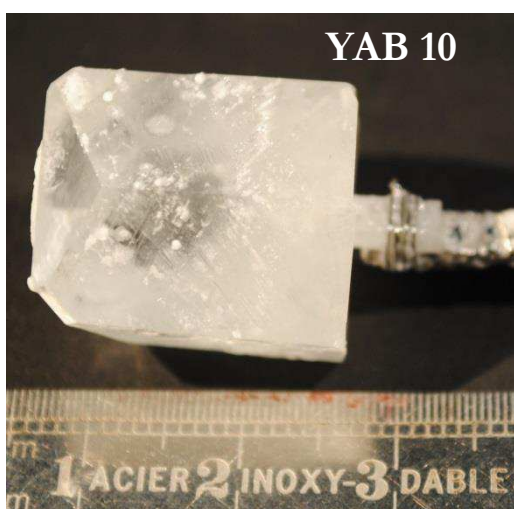
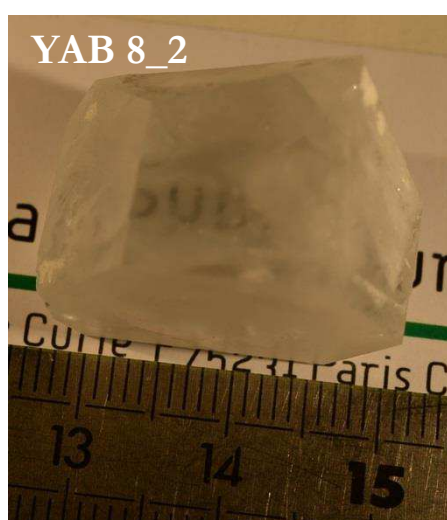
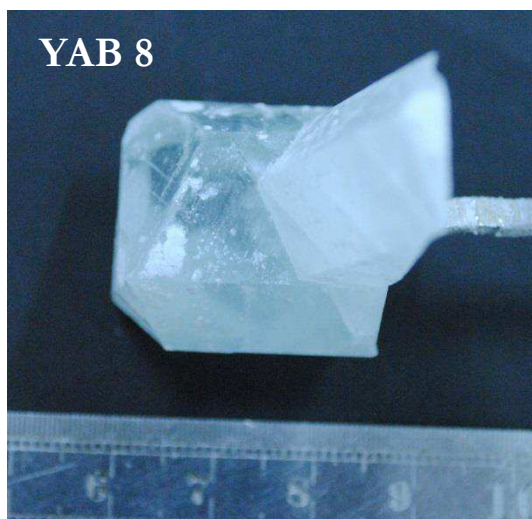


Figure 3.44 : photos des cristaux YAB 7, 8, 9 et 10.

Les cristaux de YAB 7, 8, et 9 (**Figure 3.44** et **Tableau 3.7**) présentent une qualité similaire à celle du cristal de YAB 5. Concernant le cristal YAB 8, celui-ci a été synthétisé dans un creuset de dimensions 70 x 70 mm (H x D). Cela explique sa masse (38,5 g) qui est beaucoup plus importante que les autres cristaux. Le YAB 9 est quant à lui dopé par des ions ytterbium à une concentration molaire de 1 % en vue de caractérisations spectroscopiques. Le dernier cristal qui a été synthétisé est le YAB 10. Il pèse 14,5 g et a été obtenu à l'issue d'une croissance de 1 mois et 15 jours. Pour ce dernier tirage, la vitesse de retrait du cristal du bain a été une nouvelle fois diminuée : une vitesse de 3 mm/h a été appliquée. Cela a permis d'améliorer encore la qualité cristalline.

La croissance cristalline du YAB est difficile et délicate à mener. Nous avons montré que LaB_3O_6 pouvait être utilisé comme flux dans les croissances de monocristaux de YAB. L'amélioration des paramètres de croissance ainsi que la modification du flux à travers l'ajout de fluorures alcalins (KF, LiF) ont permis d'obtenir des cristaux de qualité optique satisfaisante même si elle reste perfectible. Les meilleurs cristaux (YAB 5, 7, 8, 9 et 10) d'une masse de 10 – 15 g ont été obtenus à partir d'un mélange de composition 1 YAB – 1,6 LaB_3O_6 – 0,4 LiF et avec un dispositif de chauffage résistif (2 zones et 3 zones) pour les paramètres de croissance suivants : une vitesse de refroidissement comprise entre 0,01 et 0,06 °C/h, une vitesse de rotation de 40 tpm et une vitesse de retrait du cristal comprise entre 3 mm/h et 5 mm/h en creuset de platine de 50 mm sous air.

Tableau 3.7 : paramètres de tirage des croissances de monocristaux de YAB.

Nom cristal	Four	Composition du mélange (% mol)	Durée de la croissance	Masse du cristal (g)	Températures de croissance (°C)	Vitesses de refroidissement (°C/h)	Fractures	Remarques
YAB 1	2 zones	33 YAB – 67 LaB ₃ O ₆	1 mois	9	1140-1086	0,02 – 0,1	++	- Deux coupures de courant : au début du tirage et à la fin juste après le décrochage - Croissance à partir du platine - Polynucléation
YAB 2	3 zones	1 YAB – 1,6 LaB ₃ O ₆ – 0,4 KF	1 mois et 3 semaines		1099-1086	0,01	+	- Croissance à partir du platine
YAB 3	2 zones	33 YAB – 67 LaB ₃ O ₆	2 mois	6	1125-1112	0,01 – 0,06	++	- Problème communication four-ordinateur - Translation manuelle pour le décrochage du cristal - Croissance à partir du platine car germe trop court
YAB 4	2 zones	33 YAB – 67 LaB ₃ O ₆	1,5 mois	12,60	1134-1087	0,01 - 0,06	++	- Coupure de courant
YAB 5	3 zones	1 YAB – 1,6 LaB ₃ O ₆ – 0,4 LiF	2 mois	11	1099-1080	0,01 - 0,06	non	- Vitesse de décrochage : 5 mm/h
YAB 6	2 zones	33 YAB – 67 LaB ₃ O ₆	2 mois et 3 semaines	13,8	1150-1113	0,01 - 0,02	++	- Vitesse de décrochage : 5 mm/h
YAB 7	3 zones	1 YAB – 1,6 LaB ₃ O ₆ – 0,4 LiF	1 mois et 1 semaine	3,60	1114-1092	0,01 - 0,06	+	- Vitesse de décrochage : 5 mm/h
YAB 8	3 zones	1 YAB – 1,6 LaB ₃ O ₆ – 0,4 LiF	1 mois et 1 semaine	38,5	1112-1082	0,01	+	- Polynucléation - Vitesse de décrochage: 5 mm/h
YAB 9	2 zones	1 Yb :YAB – 1,6 LaB ₃ O ₆ – 0,4 LiF (1% Yb)	15 jours	3	1130-1116	0,02 - 0,06	non	- Vitesse de décrochage: 5 mm/h
YAB 10	3 zones	1 YAB – 1,6 LaB ₃ O ₆ – 0,4 LiF	1 mois et 15 jours	14,8	1112-1083	0,01 - 0,06	non	- Vitesse de décrochage : 3 mm/h

3.3 Caractérisation chimique et structurale du YAB

Cette partie concerne la caractérisation chimique et structurale des cristaux de YAB dont la synthèse est détaillée dans la partie 3.2. La structure et la composition chimique des monocristaux de YAB ont été caractérisées par diffraction des rayons X, EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et ICP – AES. Enfin, la détermination des coefficients d'expansion thermique, paramètres importants pour la croissance cristalline, sera aussi exposée.

3.3.1 Détermination de la composition par absorption atomique (ICP-AES)

La composition du cristal de YAB 6 (**Figure 3.35**) a été déterminée par analyse chimique (ICP – AES). Les résultats d'analyse chimique sont fournis dans le **Tableau 3.8**. Les résultats montrent la présence de lanthane à hauteur d'environ 1 % molaire. Le lanthane provient du flux LaB_3O_6 utilisé pour les croissances des cristaux de YAB. Il est fort probable que les ions La^{3+} s'insèrent dans la structure en substitution des ions Y^{3+} car ils portent la même charge et leurs rayons ioniques sont assez proches ($r(\text{Y}^{3+}) = 0,9 \text{ \AA}$; $r(\text{La}^{3+}) = 1,03 \text{ \AA}$). D'après l'analyse chimique, 24 % des sites de Y^{3+} seraient donc substitués par La^{3+} , ce qui conduit à un cristal de composition $\text{Y}_{0,76}\text{La}_{0,24}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Nous avons procédé à un affinement structural de ce cristal de YAB afin de voir l'influence de l'insertion de lanthane sur sa structure.

Tableau 3.8 : composition chimique du cristal de YAB 6 (ICP – AES).

Élément chimique	% massique		% molaire		Coefficients stœchiométriques	
	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure
Y	21,95	15,80	5	3,9	1	0,76
La	0	8,03	0	1,2	0	0,24
Al	19,98	19,17	15	15,3	3	3
B	10,67	10,03	20	19,9	4	4

3.3.2 Détermination structurale

Le YAB est un cristal de structure isomorphe de la huntite minérale $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [98] de groupe d'espace R_{32} , non centrosymétrique (Annexe A). La maille primitive est rhomboédrique mais elle est usuellement décrite par une maille hexagonale triple de type R (**Figure 3.45**).

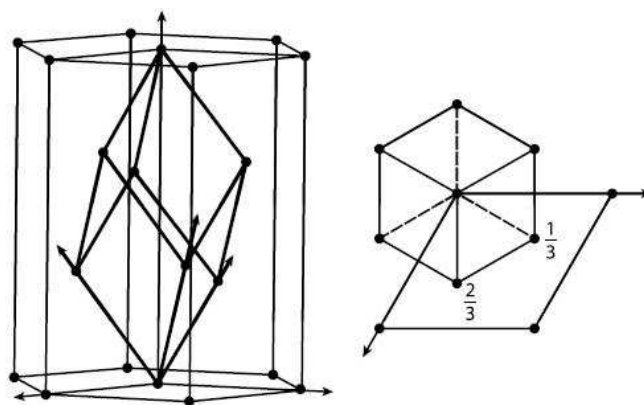


Figure 3.45 : maille hexagonale triple contenant une maille primitive rhomboédrique [99].

Un affinement structural par la méthode de Rietveld a été effectué à partir d'un diffractogramme obtenu pour le monocristal de YAB 6 broyé finement et tamisé à 20 μm . Le diagramme (**Figure 3.46**) a été enregistré de 15° à 125° avec un temps de mesure de 819 s par pas de 0,006°. L'affinement a été réalisé en prenant en compte une correction d'orientation préférentielle utilisant la fonction March selon l'orientation (101). Les positions des atomes affinées (**Tableau 3.11**) permettent de dessiner la structure du YAB (**Figure 3.47**).

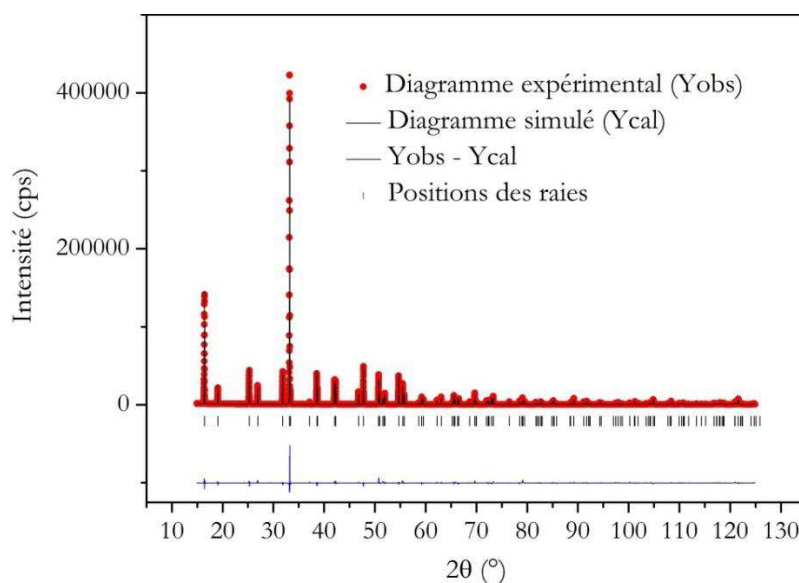


Figure 3.46 : diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld du YAB 6 ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Cu}) = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les facteurs R Bragg et RF sont les meilleurs paramètres pour évaluer la qualité du modèle structural. En général, on juge qu'un modèle structural est bon lorsque ces deux facteurs sont inférieurs à 7, sachant que cela dépend aussi de la complexité de la structure. Comme le montrent les facteurs de mérite (**Tableau 3.9**), l'affinement est donc de qualité satisfaisante.

Tableau 3.9 : facteurs de mérite d'affinement par la méthode de Rietveld du YAB.

Cristal	R Bragg	RF	χ^2	Rp	Rwp	Rexp
YAl ₃ (BO ₃) ₄	5,08	4,72	19,7	8,3	11,3	2,55

Les paramètres ainsi que le volume de la maille obtenus sont résumés dans le **Tableau 3.10**. Ceux-ci sont comparés avec les paramètres de maille de cristaux de YAB synthétisés en flux molybdate (K₂Mo₃O₁₀) [100][101]. Les valeurs des paramètres de maille du YAB 6 sont légèrement plus élevées du fait de l'insertion d'ions La³⁺ ($r(\text{La}^{3+}) = 1,03 \text{ \AA}$) qui possèdent un rayon ionique plus important que celui des ions Y³⁺ ($r(\text{Y}^{3+}) = 0,9 \text{ \AA}$).

Tableau 3.10 : comparaison des paramètres de maille pour YAl₃(BO₃)₄ avec les valeurs reportées dans la littérature.

Paramètres	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
YAB 6	9,30255(3)	7,25858(3)	543,985(3)
YAl ₃ (BO ₃) ₄ [101]	9,293	7,245	541,85
YAl ₃ (BO ₃) ₄ [100]	9,295	7,243	541,94

Les positions des atomes affinées (**Tableau 3.11**) permettent de dessiner la structure du cristal YAB 6 (**Figure 3.47**). Quant aux distances interatomiques entre les cations et les anions, elles sont calculées et données dans le **Tableau 3.12** pour le cristal YAB 6 et dans le **Tableau 3.13** pour un monocristal de YAB synthétisé en flux K₂Mo₃O₁₀.

Tableau 3.11 : coordonnées atomiques et facteurs de déplacement atomiques isotropes B du cristal YAB 6.

Atome	Position de Wyckoff groupe R32	Symétrie du site	Positions atomiques			B (Å ²)	Taux d'occupation
			x	y	z		
Y	3b	32	0	0	0,5	0,407(11)	2,58
La	3b	32	0	0	0,5	0,407(11)	0,42
Al	9e	2	0,4442(1)	0	0,5	1,01(3)	9
B1	9d	2	0,5537(5)	0	0	0,41(6)	9
B2	3a	32	0	0	0	0,41(6)	3
O1	18f	1	0,2200(2)	0,1883(2)	0,3131(2)	0,94(3)	18
O2	9d	2	0,1449(2)	0	0	0,94(3)	9
O3	9d	2	0,4186(3)	0	0	0,94(3)	9

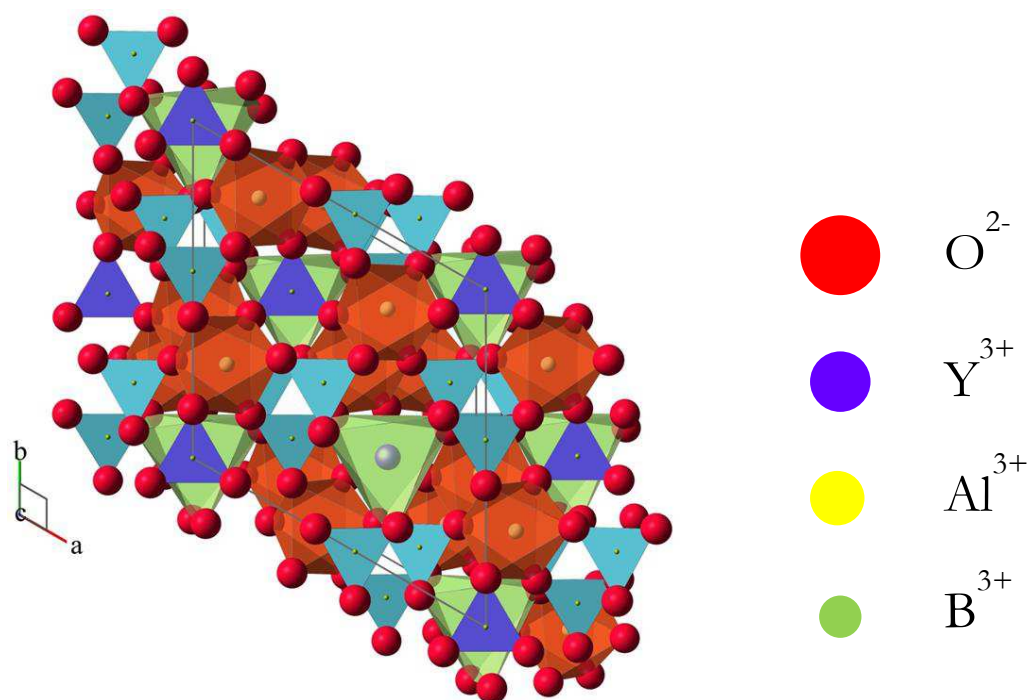
Tableau 3.12 : distances (exprimées en Å) interatomiques entre cations et anions dans le YAB 6.

Site Al	Site Y	Site B1	Site B2
2xAl-O(3) : 1,994(2)	6xY-O(1): 2,348(2)	2xB(1)-O(1): 1,355(3)	3xB(2)-O(2): 1,348(1)
2xAl-O(2) : 1,947(2)		B(1)-O(3) : 1,257(5)	
2xAl-O(1) : 1,876(2)			
Distances moyennes			
Al-O : 1,939	Y-O: 2,348	B(1)-O: 1,322	B(2)-O: 1,348(1)

Tableau 3.13 : distances (exprimées en Å) interatomiques entre cations et anions dans un monocristal de YAB synthétisé en flux molybdate ($K_2Mo_3O_{10}$) [100].

Site Al	Site Y	Site B1	Site B2
2xAl-O(3) : 2,020	6xY-O(1): 2,313	2xB(1)-O(1): 1,249	3xB(2)-O(2): 1,243
2xAl-O(2) : 2,021		B(1)-O(3) : 1,264	
2xAl-O(1) : 1,951			
Distances moyennes			
Al-O : 1,997	Y-O: 2,313	B(1)-O: 1,254	B(2)-O: 1,243

a)



b)

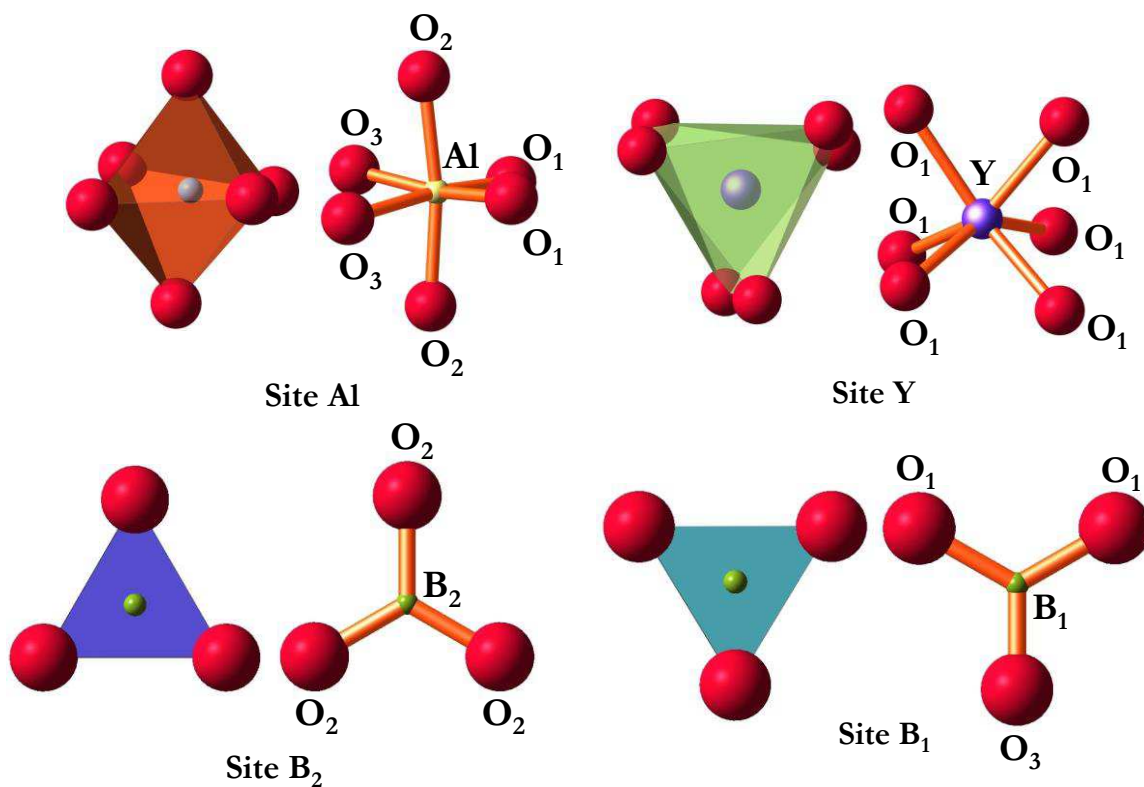


Figure 3.47 : a) structure cristalline du cristal YAB 6 (polyèdre orange : site de Al^{3+} , polyèdre vert : site de Y^{3+}), b) polyèdres présents dans la structure du YAB.

Les ions Al^{3+} sont situés dans des octaèdres distordus de symétrie C_2 . La distance moyenne Al-O est 1,939 Å. Les ions Y^{3+} et La^{3+} sont quant à eux situés dans des prismes distordus. La distance moyenne (Y, La) – O est 2,348 Å. Celle-ci est bien supérieure à la distance Y – O qui est égale à 2,313 Å dans le cas d'un monocristal de YAB « pur » synthétisé en flux molybdate (**Tableau 3.13**). Cela est dû, comme nous l'avons dit plus haut, à l'insertion de lanthane en substitution de l'yttrium dans la structure. L'affinement structural tient compte de l'insertion de lanthane. Le taux de substitution de l'yttrium par le lanthane a été affiné à partir des résultats d'analyse chimique (taux de substitution de 24 %) et il est égal à 14 %. La structure du YAB est également constituée seulement de groupements triangulaires BO_3 isolés entre eux dont l'arrangement est illustré **Figure 3.48**.

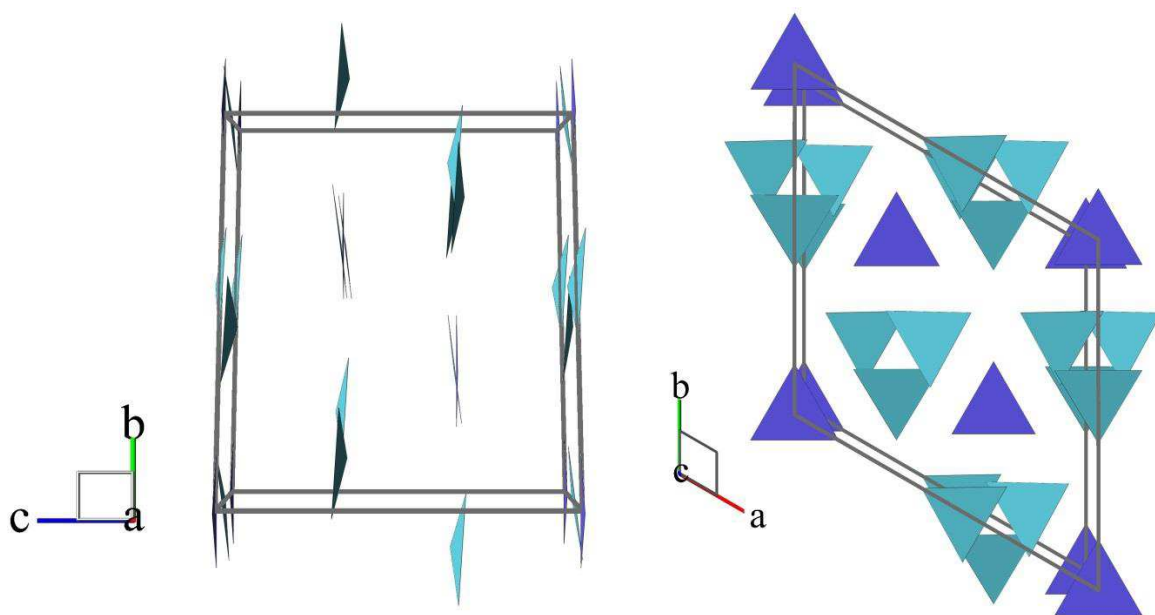


Figure 3.48 : orientation des groupements borates $(\text{BO}_3)^{3-}$ dans la structure de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Les groupements $\text{B}_{(1)}\text{O}_3$ et $\text{B}_{(2)}\text{O}_3$ sont respectivement des triangles isocèles et équilatéraux. Les directions des deux groupements borates sont opposées et il y a quatre fois plus de groupements $\text{B}_{(1)}\text{O}_3$ que de $\text{B}_{(2)}\text{O}_3$ dans une maille. Selon la théorie des groupements anioniques, des groupements (BO_3) coplanaires et pointant dans la même direction sont favorables à une bonne efficacité de conversion. Cela n'est pas totalement le cas dans le YAB. Ainsi, *K. Schaffers et al.* [102] ont déterminé, en utilisant un modèle permettant de calculer la susceptibilité non linéaire macroscopique d'un matériau non centrosymétrique en se basant sur l'orientation de ses groupements borates, que la valeur de la susceptibilité non linéaire du YAB est égale à 50 % de la valeur optimale (cas où les groupements borates sont coplanaires et pointent dans la même direction).

Afin d'étudier plus précisément l'effet de l'incorporation de lanthane dans la structure des cristaux de YAB en flux LaB_3O_6 , son environnement local a été sondé grâce à une étude EXAFS.

3.3.3 Étude EXAFS d'un monocristal de YAB au seuil L_3 du lanthane

Un spectre EXAFS en transmission au seuil L_3 de La (5483 eV) a été enregistré à $T = 77$ K au synchrotron de Hambourg (HASYLAB). Le but de cette analyse était de vérifier s'il y avait du lanthane dans nos cristaux de YAB issus du flux LaB_3O_6 , et d'examiner les distorsions structurales que cela pouvait provoquer.

D'après les données structurales du YAB [103], on a considéré pour la simulation les premières couches de voisins autour du site Y occupé par le lanthane dans un rayon de $3 \text{ \AA}$: 6 oxygène dans une première couche, puis 6 bores et 6 oxygènes dans une deuxième et troisième couche très proches avec des distances $\text{La} - \text{O}_1$, $\text{La} - \text{B}_1$ et $\text{La} - \text{O}_3$ respectivement attendues vers $2,348 \text{ \AA}$, $2,987 \text{ \AA}$ et $3,041 \text{ \AA}$. Grâce au programme Feff 6.0, les facteurs amplitudes et phases de rétrodiffusion nécessaires à la simulation ont été calculés.

La méthode générale d'exploitation du spectre se trouve dans l'Annexe 1. Une pondération k^2 sur le spectre EXAFS (**Figure 3.49**) a été appliquée pour la simulation et le calcul de la transformée de Fourier. La transformée de Fourier a été simulée grâce au programme Artemis dans la fenêtre $R = 1,5 - 2,8 \text{ \AA}$, qui couvre les distances entre l'atome absorbeur et ses premiers voisins. Les paramètres structuraux ont été affinés pour une gamme de vecteur d'onde k du signal EXAFS comprise entre $2,18$ et $10,03 \text{ \AA}^{-1}$. Les résultats de la simulation et de l'affinement sont donnés ci-dessous (**Figure 3.50** et **Tableau 3.14**). O_1 désigne la première couche d'oxygène autour de La, tandis que O_3 est associé à la deuxième couche d'oxygène dont la contribution a été prise en compte (les simulations considérant une seule couche d'oxygène n'ont pas donné des résultats satisfaisants). La contribution de la rétrodiffusion des voisins bore au spectre EXAFS a été négligée.

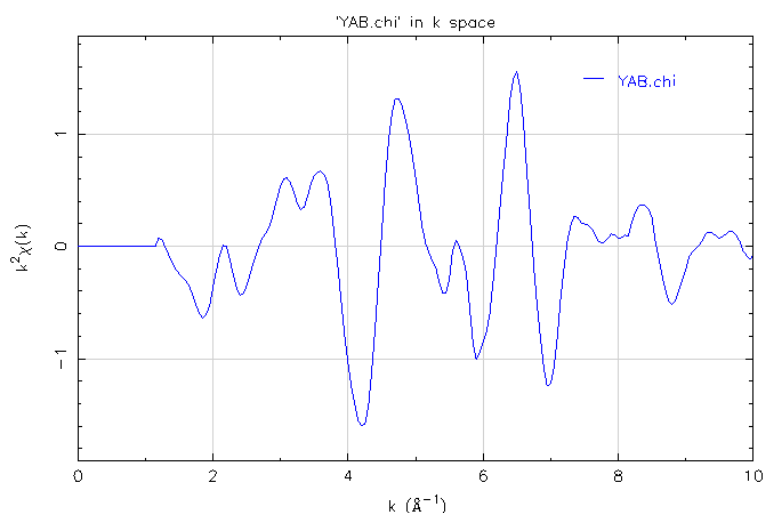


Figure 3.49 : spectre EXAFS du lanthane pondéré par k^2 .

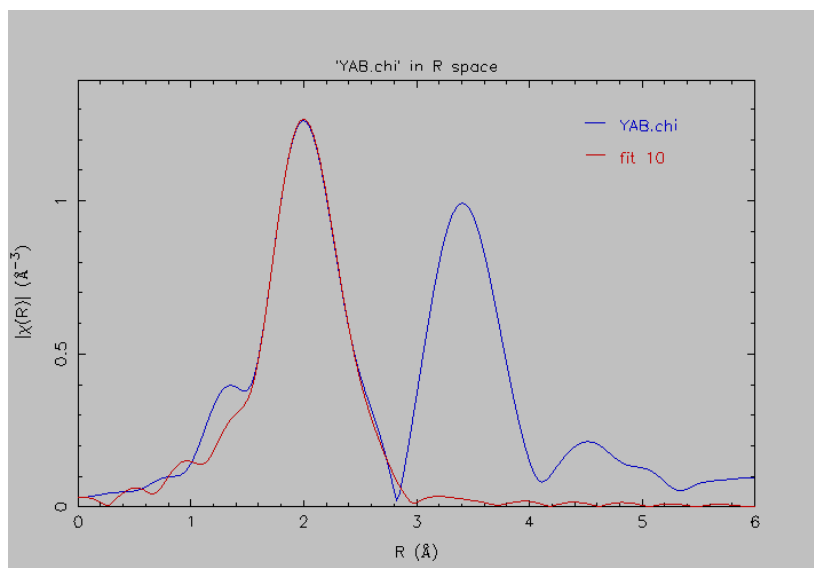


Figure 3.50 : modules de la transformée de Fourier EXAFS mesurée (bleu) et de la transformée de Fourier simulée (rouge) dans la gamme $R = 1.5\text{-}2.8 \text{ \AA}$.

Tableau 3.14 : Résultats de simulation du spectre EXAFS pour des cristaux de YAB contenant du La.

Paramètre	Valeur	Écart type
S_0^2	0,96	$\pm 0,16$
$d(\text{La} - \text{O}_1)$	$2,436 \text{ \AA}$	$\pm 0,016 \text{ \AA}$
$d(\text{La} - \text{O}_3)$	$3,106 \text{ \AA}$	$\pm 0,018 \text{ \AA}$
$\sigma^2(\text{O1})$	$0,006 \text{ \AA}^2$	$\pm 0,002 \text{ \AA}^2$
$\sigma^2(\text{O3})$	$0,009 \text{ \AA}^2$	$\pm 0,004 \text{ \AA}^2$

D'après les résultats, on obtient la distance interatomique :

$$d(\text{La} - \text{O}_1) = R_{\text{eff}}(\text{O}_1) + \Delta r(\text{O}_1) = 2,348 + 0,088 = 2,436 \pm 0,016 \text{ \AA}$$

On veut tout d'abord comparer cette distance à la distance interatomique $d(\text{Y} - \text{O}_1) = 2,312 \text{ \AA}$, calculée pour $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ à partir des références cristallographiques [104][100][105][101]. La différence entre les deux valeurs est : $d(\text{La} - \text{O}_1) - d(\text{Y} - \text{O}_1) = 0,124 \text{ \AA}$. Cette valeur est à rapprocher de la différence entre les rayons ioniques des deux terres rares en coordination 6 :

$$R(\text{La}_{\text{VI}}^{3+}) - R(\text{Y}_{\text{VI}}^{3+}) = 1,032 - 0,900 = 0,132 \text{ \AA}$$

Il y a donc un bon accord entre la différence des distances interatomiques et la différence des rayons ioniques. De plus, si on considère la somme des rayons ioniques de l'oxygène et de ces terres rares, on obtient une valeur très proche des distances interatomiques indiquées ci-dessus:

$$R(\text{La}_{\text{VI}}^{3+}) + R(\text{O}^{2-}) = 1,032 + 1,400 = 2,432 \text{ \AA} \approx d(\text{La} - \text{O}_i)$$

$$R(\text{Y}_{\text{VI}}^{3+}) + R(\text{O}^{2-}) = 0,900 + 1,400 = 2,300 \text{ \AA} \approx d(\text{Y} - \text{O}_i)$$

Ces comparaisons montrent la fiabilité des valeurs qu'on a déterminées.

3.3.4 Expansion thermique

La détermination des coefficients de dilatation thermique de monocristaux de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ synthétisés en flux LaB_3O_6 , $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$ et $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (le cristal en flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ a été synthétisé lors d'une étude précédente) a été effectuée grâce à l'enregistrement de plusieurs diagrammes de diffraction sur poudre dans la plage de températures 25 – 1050 °C grâce à un four Anton Paar HTK 1200N. La **Figure 3.51** qui présente les différents diagrammes de diffraction des rayons X du YAB entre 25 °C et 1050 °C confirme que le YAB est stable au moins jusqu'à 1050 °C. En effet, aucune phase parasite due à une éventuelle décomposition n'est observée, ce qui est en accord avec le diagramme ATD (**Figure 3.30**) présenté dans la partie 3.2.2 qui indiquait un début de décomposition survenant vers 1200 °C. De plus, on observe bien un décalage des pics de diffraction vers les petits angles dû à l'augmentation de la valeur des paramètres de maille lorsque la température augmente.

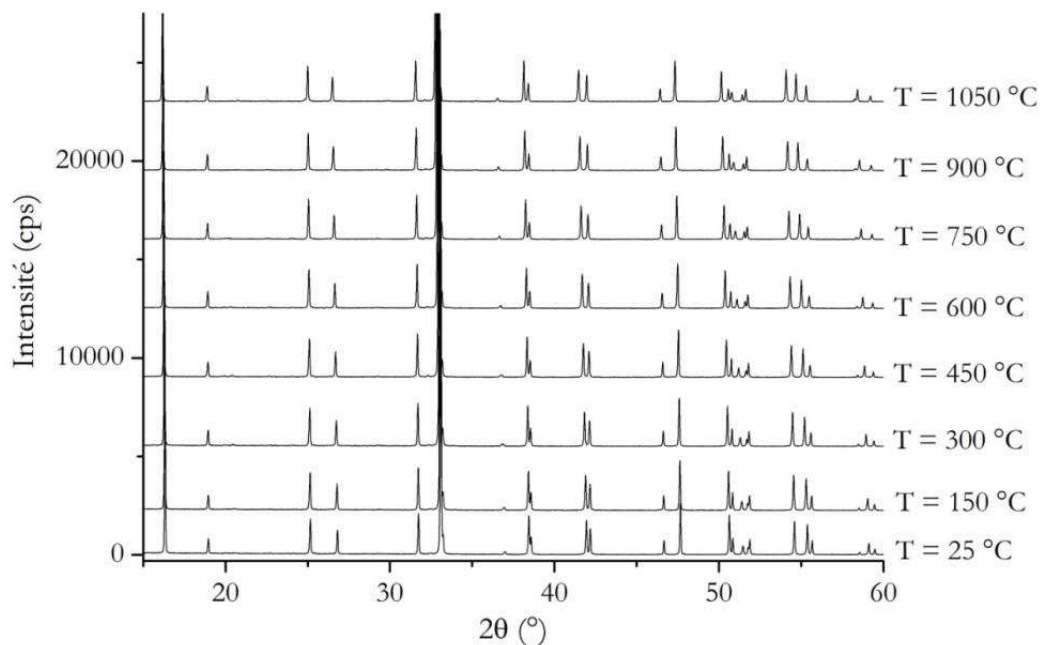


Figure 3.51 : diffractogrammes sur poudre du cristal YAB 6 enregistrés entre 15° et 90° à différentes températures (25 °C à 1050 °C par pas de 150 °C) [$\lambda_{\text{K}\alpha 1} \text{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0,013^\circ$].

La simulation de ces diagrammes permet ensuite de déterminer les paramètres de maille pour chaque température de mesure. Enfin, le tracé de l'évolution des paramètres de maille $a = b$ et c ainsi que du volume de maille V en fonction de la température (**Figure 3.52** et **Figure 3.53**) permet de calculer les coefficients d'expansion thermique linéaire α_l et volumique α_V grâce aux formules suivantes :

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}$$

Où l est une dimension de la maille et T la température.

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

Où V est le volume de la maille.

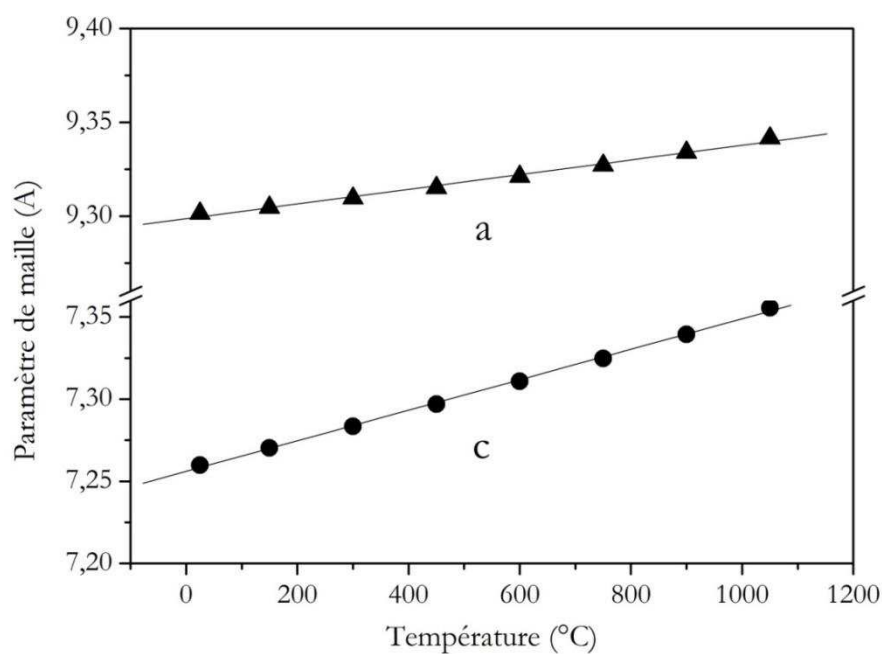


Figure 3.52 : variation des paramètres de maille du cristal YAB 6 en fonction de la température.

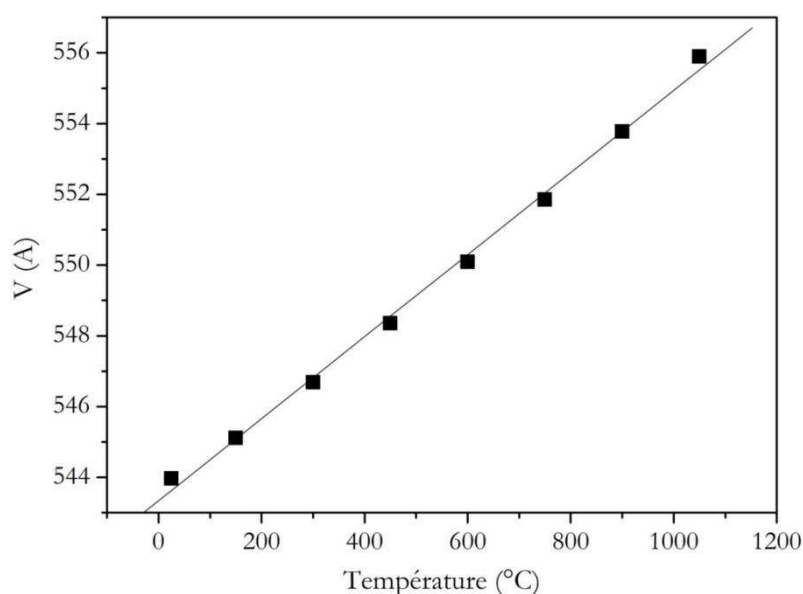


Figure 3.53 : variation du volume de maille du cristal YAB 6 en fonction de la température.

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique pour différents monocristaux de YAB sont regroupées dans le **Tableau 3.15**. Premièrement, les valeurs des coefficients d'expansion thermique sont similaires quel que soit le flux utilisé. Deuxièmement, ces coefficients présentent une anisotropie non négligeable qui pourrait faciliter les fractures observées (**Figure 3.35**) notamment lors d'un retrait trop rapide du cristal du bain en fin de croissance.

Tableau 3.15 : coefficients d'expansion thermique de monocristaux de YAB synthétisés dans différents flux comparés à la littérature.

Coefficients d'expansion thermique (K^{-1})	YAB (flux LaB_3O_6)	YAB (flux $LaB_3O_6 - LiF$)	YAB (flux $K_2Mo_3O_{10}$)	YAB ($Li_2WO_4 - B_2O_3$) [74]
α_a	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,88 \cdot 10^{-6}$
α_c	$12,5 \cdot 10^{-6}$	$12,3 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$	$12,5 \cdot 10^{-6}$
α_v	$21 \cdot 10^{-6}$	$20,3 \cdot 10^{-6}$	$19,4 \cdot 10^{-6}$	-

Les coefficients d'expansion thermique du YAB, BBO, KABO et KBBF sont présentés dans le **Tableau 3.16**. Pour chacun de ces matériaux, les coefficients d'expansion thermique sont anisotropes. Dans le cas de BBO et KBBF, l'anisotropie est très prononcée. Cela peut avoir des conséquences dans le cadre d'applications laser de forte puissance où des gradients de température peuvent être observés au sein du cristal.

Tableau 3.16 : coefficients d'expansion thermique du YAB comparés à ceux de BBO, KABO et KBBF.

Coefficients d'expansion thermique (10^{-6} K^{-1})	YAB (flux LaB_3O_6)	BBO [78]	KABO [81]	KBBF [106]
α_a	4,2	4	8,4	19
α_b	4,2	4	7,3	19
α_c	12,5	36	16,5	96
α_v	21	-	-	-

Les cristaux de YAB synthétisés en flux LaB_3O_6 contiennent une quantité non négligeable de lanthane. En effet, l'analyse chimique (ICP – AES) effectuée sur le monocristal YAB 6 a révélé une substitution de 25 % des sites de Y^{3+} par des ions La^{3+} provenant de LaB_3O_6 . L'étude EXAFS a confirmé la présence de lanthane. Cette insertion de lanthane dans la structure se traduit par une augmentation des paramètres de maille par rapport à un YAB synthétisé en flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Enfin, les coefficients d'expansion thermique ont été mesurés ($\alpha_a = \alpha_b = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et présentent une anisotropie non négligeable qui pourrait faciliter la création des fractures observées notamment lors d'un retrait trop rapide du cristal du bain en fin de croissance.

3.4 Défauts physiques et chimiques dans le YAB

Les dernières publications portant sur le YAB (3.1.4) font part d'une transparence limitée en dessous de 300 nm due à la présence d'impuretés telles que des ions Fe^{3+} . La transparence du monocristal YAB 10 synthétisé en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$ a été caractérisée par spectroscopie d'absorption UV – visible et comparée à celles de cristaux de YAB de la littérature synthétisés avec d'autres flux. La détection d'éventuelles impuretés a été effectuée par spectroscopie basse température du monocristal YAB 9 (YAB : Yb). Enfin, les défauts étendus et les inclusions présentes dans tous les cristaux de YAB ont été caractérisés par ombroscopie et microscopie électronique à balayage.

3.4.1 Spectroscopie d'absorption UV – visible

Un spectre en transmission d'une tranche monocristalline de YAB 10 (**Figure 3.44**) d'épaisseur $e = 2,94 \text{ mm}$ taillée dans le plan ZX ($\theta = 67^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) pour la direction d'accord de phase de la GSH en type I de 532 nm (ce cristal a été utilisé pour la GSH de 532 nm qui sera présentée dans la partie 3.7) a été enregistré à température ambiante en lumière non polarisée. L'appareil utilisé est un spectromètre double faisceau UV-Visible-proche IR Cary 6000i (Varian). La transmittance a été mesurée sur une gamme de longueur d'onde de 190 nm à 1200 nm. Le

spectre obtenu est donné **Figure 3.54** (un zoom sur la zone 200 – 350 nm est présentée **Figure 3.55**). Les transmittances réelle et théorique y sont montrées. Cette dernière est calculée en ne tenant compte que des pertes par réflexion déterminées grâce aux relations suivantes :

$$I_0(\lambda) = (1 - R(\lambda))^2$$

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

Où $n(\lambda)$ peut être l'indice ordinaire n_o ou extraordinaire n_e du cristal. Rappelons que n_e dépend de θ . La lumière étant non polarisée, la réflectance calculée ici est donc une moyenne des deux réflectances calculées à partir des indices n_o et n_e pour la direction d'accord de phase. Ces derniers ont été calculés dans la gamme de longueurs d'onde du spectre grâce aux équations de Sellmeier déterminées par *J. Yu et al* [75].

Nous pouvons observer sur le spectre (**Figure 3.54**) 5 bandes d'absorption dans les domaines visible et ultraviolet numérotées de 1 à 5 se situant respectivement à $\lambda_1 = 684$ nm (bande fine), $\lambda_2 = 585$ nm, $\lambda_3 = 415$ nm, $\lambda_4 = 285$ nm, $\lambda_5 = 245$ nm. Les faibles intensités des bandes d'absorption 1 à 3 contrastent avec les fortes intensités des bandes 4 et 5, faisant chuter la transmittance de $T = 80\%$ à $\lambda = 338$ nm à $T = 37,25\%$ à $\lambda = 266$ nm, longueur d'onde d'intérêt pour le YAB, soit une perte d'environ 53 % de la transmittance pour un cristal d'épaisseur 2,94 mm. Le **Tableau 3.17** regroupe les longueurs d'onde des bandes d'absorption observées ainsi que les coefficients d'absorption correspondants calculés à partir de la formule suivante :

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

Où T est la transmittance et e l'épaisseur du cristal en cm. Les absorptions observées pourraient provenir de la présence d'impuretés dans le cristal, en particulier de métaux de transition. Les orbitales d de ces éléments subissent une levée de dégénérescence due aux ligands qui les entourent. Des transitions entre ces orbitales d sont alors possibles (transitions d – d), se situant majoritairement dans le visible. Un autre type d'absorption est possible : l'absorption par transfert de charge. Cette absorption consiste en un transfert d'un électron du ligand oxygène vers le métal. Le plus souvent, ces absorptions sont très intenses, car permises par la règle de Laporte $\Delta l = \pm 1$, et se situent dans le domaine ultraviolet. Une recherche bibliographique a permis d'identifier deux éléments de transition pouvant être la source des absorptions observées dans le visible et l'ultraviolet : les ions Cr^{3+} et Fe^{3+} .

Des transferts de charge dus aux ions Fe^{3+} ont été observés dans plusieurs cristaux ($K_2Al_2B_2O_7$ (KABO) [32][73][31], $BaAlBO_3F_2$ (BABF) [22]) visant la génération d'harmoniques dans l'ultraviolet. Deux bandes d'absorption se situant à 216 nm et 264 nm sont observées dans le cas du KABO [32]. Les auteurs établissent la présence d'ions Fe^{3+} en substitution des ions Al^{3+}

grâce à des analyses ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Absorption Emission Spectroscopy) et RPE (résonance paramagnétique électronique). Cette substitution peut s'expliquer par la faible différence des rayons ioniques des ions Fe^{3+} et Al^{3+} ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ et $r(\text{Al}^{3+}) = 0,535 \text{ \AA}$) ainsi qu'une charge similaire portée par les deux atomes.

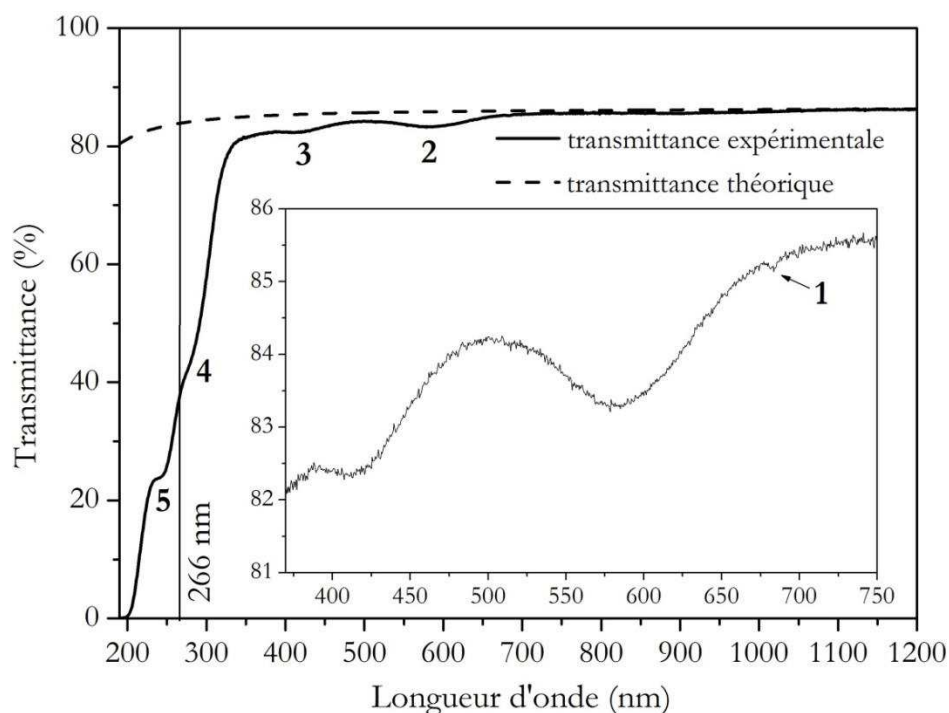


Figure 3.54 : spectre en transmission enregistré entre 190 et 1200 nm d'une tranche monocristalline de YAB ($e = 2,94 \text{ mm}$) à température ambiante (pas de 0,5 nm, temps par pas de 0,1 s).

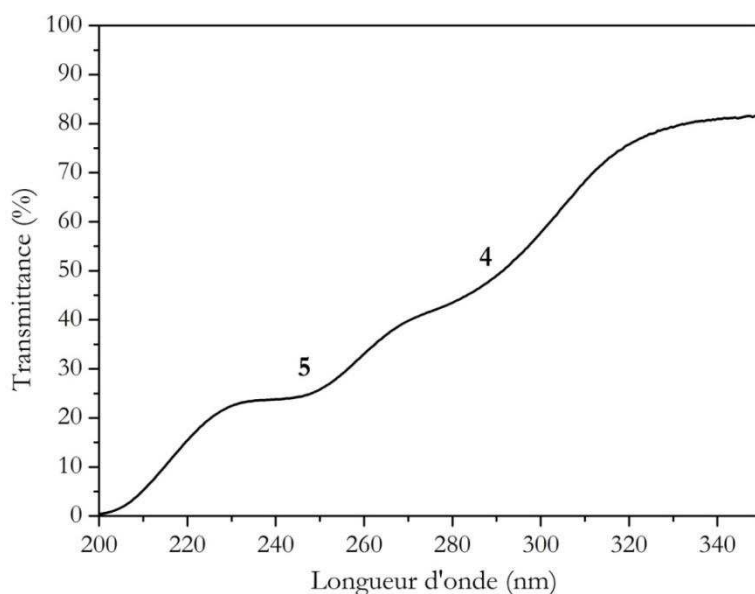


Figure 3.55 : zoom sur la zone 200 – 350 nm du spectre en transmission présenté **Figure 3.54**.

Tableau 3.17 : coefficients d'absorption pour certaines longueurs d'onde.

λ (nm)	α (cm ⁻¹)
245 (bande 5)	4,5
266	2,7
285 (bande 4)	2,0
415 (bande 3)	0,076
585 (bande 2)	0,076

Concernant le chrome, la matrice YAB : Cr³⁺ a été étudiée dans les années 90 en vue d'applications laser [107][43][108]. Dans la référence [43], les auteurs relèvent trois bandes d'absorption : deux bandes larges situées à 425 nm et 595 nm et des bandes fines à 682 et 684 nm. Ces bandes d'absorption sont similaires à celles observées sur la **Figure 3.54**.

Une analyse GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) a été réalisée par la société Evans Analytical Group (EAG) sur un monocristal de YAB 10 afin de confirmer la présence d'impuretés de métaux de transition (Annexe B). Une partie des résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (l'erreur relative portant sur la mesure est de l'ordre de 10 %).

Tableau 3.18 : analyse de traces par GDMS sur un monocristal de YAB.

Eléments	Concentration massique (ppm)	Eléments	Concentration massique (ppm)
Ti	0,14	Ni	0,19
V	< 1	Cu	0,28
Cr	8	Zn	< 0,1
Mn	0,03	Zr	0,80
Fe	4,8	Nb	< 5
Co	< 0,01	Mo	< 1

Les résultats de cette analyse confirment la présence de chrome et de fer à des concentrations respectives de 8 ppm et 4,8 ppm pour notre cristal YAB 10. Malgré la très faible concentration en fer, les absorptions dans l'ultraviolet sont très intenses, ce qui démontre l'efficacité des mécanismes d'absorption par transfert de charge. Un spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) (**Figure 3.56**) a été enregistré sur un de nos monocristaux de YAB broyé. Plusieurs valeurs du facteur g caractéristiques de l'ion Fe³⁺ sont observées. Les pics à g = 4,01 et g = 4,34 sont caractéristiques de la présence d'ions Fe³⁺ en position octaédrique distordu. De plus, *Rytz et al.* [109] ont établi grâce à l'analyse de monocristaux de YAB par microsonde qu'un ppm de fer entraînait une absorption de 0,46 cm⁻¹ à 285 nm. Appliquons cette relation à notre étude. Le coefficient d'absorption à 285 nm est égal à 2,07 cm⁻¹, ce qui correspond à une concentration en fer de 4,5 ppm. Cela est très proche de la concentration déterminée par GDMS (4,8 ppm), ce qui montre une bonne corrélation entre l'étude optique et l'analyse chimique.

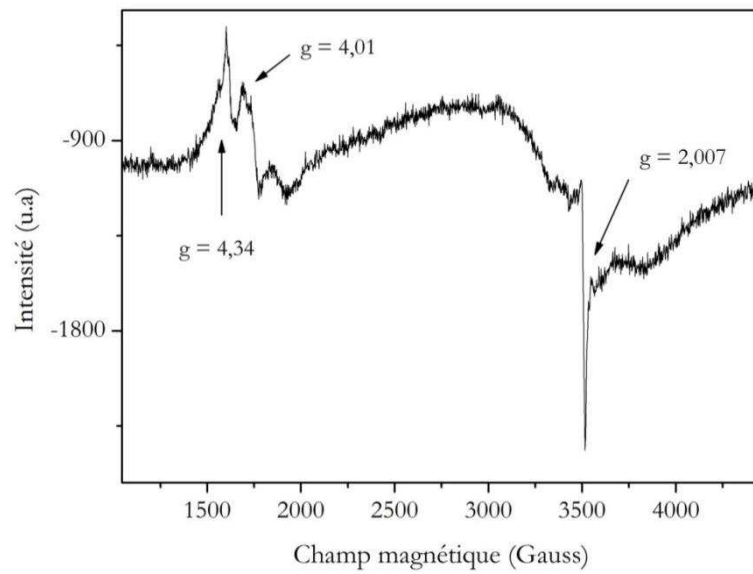


Figure 3.56 : spectre RPE d'un monocristal de YAB 7 sous forme de poudre enregistré entre 50 et 7000 Gauss en bande X ($\nu = 9,5$ GHz) à température ambiante.

De manière à confirmer la présence d'ions Cr^{3+} dans la structure, la détermination du champ cristallin $\Delta = 10$ Dq et des paramètres de Racah B et C a été effectuée grâce au diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^3 en symétrie octaédrique (**Figure 3.57**).

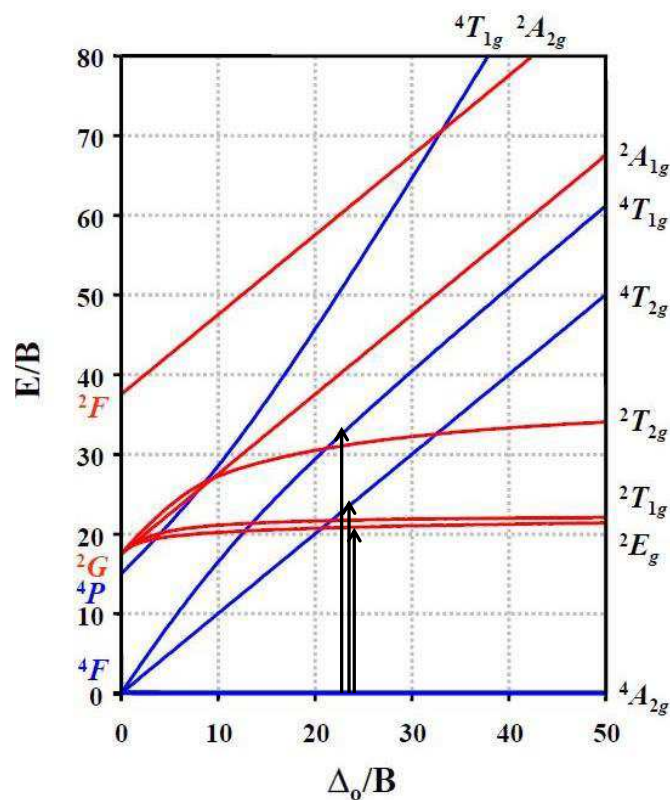


Figure 3.57 : diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^3 en symétrie octaédrique [110].

Le champ cristallin correspond à l'écart en énergie entre les configurations t_{2g} et e_g des orbitales d du métal de transition. Cet écart en énergie provient de la levée de dégénérescence des cinq orbitales d due à l'action du champ électrique créé par les ligands. Plusieurs paramètres influent sur la valeur de Δ , tels que la façon dont sont disposés les ligands autour du métal (géométrie octaédrique, tétraédrique, etc.), la nature des ligands, le degré d'oxydation du métal. Les paramètres de Racah B et C dépendent de l'énergie de répulsion interélectronique qui existe entre les électrons des orbitales d. C intervient comme paramètre pour les transitions interdites de spin.

Dans notre cas, l'ion Cr^{3+} se situe en site octaédrique en substitution de l'ion Al^{3+} . Les ligands sont des anions O^{2-} .

En sachant que $\Delta = 10 Dq$, on obtient $Dq = 1709 \text{ cm}^{-1}$. D'après la relation [111]

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10 \frac{\Delta E}{Dq}}{15 \left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)}$$

Sachant que $\Delta E = E(^4T_{1g} (^4F)) - E(^4T_{2g}) = 7002 \text{ cm}^{-1}$, on obtient le paramètre Racah B = 706 cm^{-1} . Ce paramètre décrit les interactions électroniques entre électrons des orbitales d : sa valeur augmente lorsque les répulsions diminuent (diminution de la covalence et de l'effet néphélauxétique). Par conséquent, B pour un ion libre doit être plus élevé que pour un ion dans le champ cristallin. En effet, le paramètre de Racah B pour un ion Cr^{3+} libre est 1030 cm^{-1} , ce qui est supérieur à la valeur calculée.

Afin de calculer le paramètre C, on utilise la relation suivante :

$$\frac{E(^2E)}{B} \approx 3,05 \frac{C}{B} + 7,90 - 1,80 \frac{B}{Dq}$$

L'énergie $E(^2E)$ correspond à la transition interdite de spin $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$. On peut observer sur la **Figure 3.58** cette transition de très faible intensité à $\lambda = 684 \text{ nm}$ soit 14620 cm^{-1} . On obtient alors que $C = 3127 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs obtenues pour les deux paramètres de Racah B et C sont en bon accord avec celles obtenues par *G. Wang et al.* ($B = 672 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3218 \text{ cm}^{-1}$) [43]. Cela confirme bien la présence d'ions Cr^{3+} en substitution d'ions Al^{3+} dans la structure du YAB.

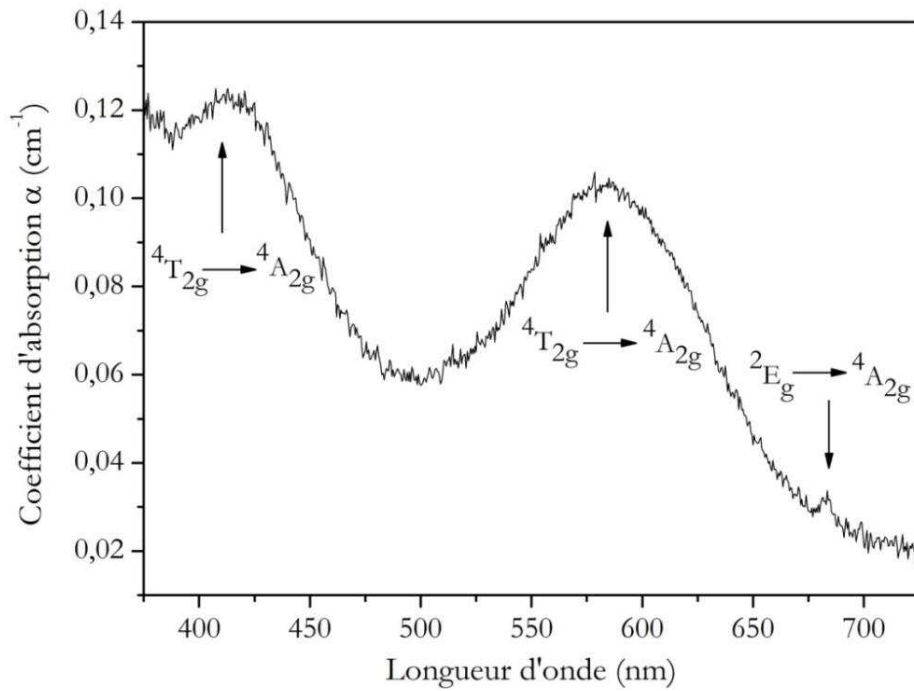


Figure 3.58 : coefficients d'absorption calculés en fonction de la longueur d'onde à partir du spectre présenté **Figure 3.54**.

Nous avons enregistré un second spectre en transmission sur un échantillon du cristal YAB 2 (**Figure 3.40**) d'une épaisseur de 170 μm coupé perpendiculairement à $\vec{c}$ (**Figure 3.59**) afin de déterminer le seuil de coupure. En effet, sur le spectre représenté **Figure 3.54**, le seuil de coupure se situe à $\lambda = 200 \text{ nm}$. Cela n'est pas le seuil de coupure intrinsèque du matériau puisque, dans la littérature, une valeur de 170 nm a été reportée [72][75]. Comme nous l'avons dit ci-dessus, la présence d'ions Fe^{3+} entraîne deux bandes d'absorption très intenses à 240 et 280 nm. Ces absorptions intenses combinées à l'épaisseur de l'échantillon ($e = 2,94 \text{ mm}$) nous empêchent de déterminer le seuil de coupure réel. On observe ci-dessous que $T = 24,5 \%$ à $\lambda = 190 \text{ nm}$ pour 170 μm d'épaisseur. Cela prouve que le seuil de coupure se situe bien en deçà de 200 nm. Afin de déterminer la transmittance pour des longueurs d'onde plus courtes, il faudra utiliser un spectromètre allant dans l'ultraviolet profond.

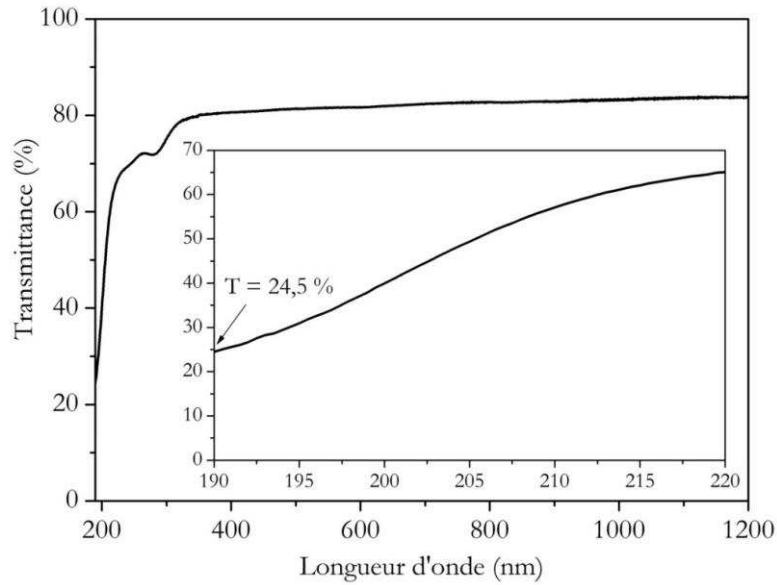


Figure 3.59 : spectre en transmission enregistré entre 190 et 1200 nm d'une tranche monocristalline de YAB 2 ($e = 170 \mu\text{m}$) perpendiculaire à $\vec{c}$.

La **Figure 3.60** présente une comparaison de l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde entre un monocristal de YAB synthétisé en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$ et d'autres monocristaux de la littérature synthétisés sous air dans les flux $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [75], $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ [74], $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [72]. Les coefficients d'absorption à 266 nm sont comparables ($\alpha_{266} \approx 2,5 \text{ cm}^{-1}$) mis à part pour le cristal synthétisé sous flux $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, mais cela est sûrement dû à l'utilisation de matières premières de moins grande pureté, ce qui montre que le choix du flux n'a pas beaucoup d'influence sur l'incorporation d'ions Fe^{3+} durant la croissance. C'est un problème d'impuretés résiduelles difficile à éradiquer.

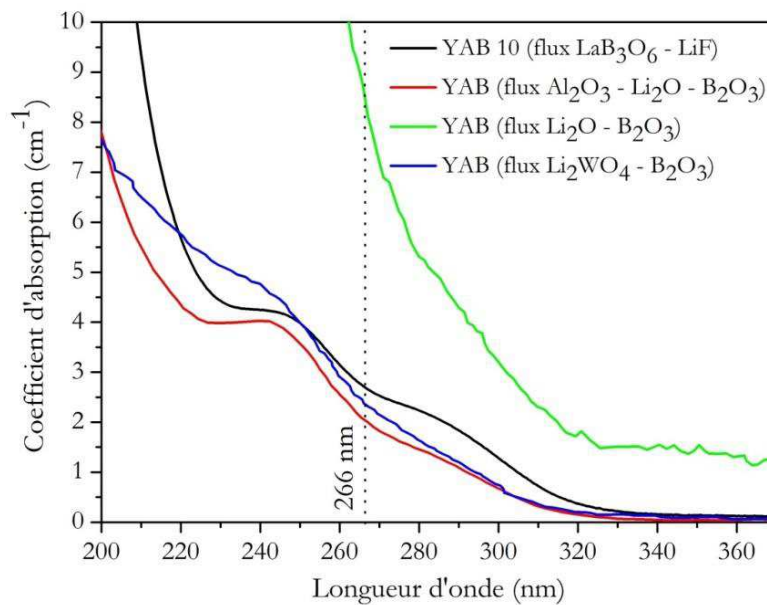


Figure 3.60 : comparaison de l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des monocristaux de YAB synthétisés sous air à l'aide de différents flux ($\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [75], $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [72] et $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ [74]).

3.4.2 Étude d'un monocristal YAB : Yb par spectroscopie à basse température

Un cristal de YAB dopé à 1 % par des ions Yb^{3+} (YAB 9, **Figure 3.44**) a été élaboré afin d'utiliser cet ion optiquement actif comme sonde structurale renseignant sur son environnement. Comme il a été dit dans la partie 3.1.4 b), l'Institut de spectroscopie de Troitsk a en effet déjà étudié par le passé plusieurs cristaux de YAB dopés Yb^{3+} issus de plusieurs sources et élaborés dans des conditions différentes. Ainsi, il a été montré que la spectroscopie d'absorption haute résolution de l'ion Yb^{3+} , et plus précisément la mesure de la structure fine de la bande d'absorption zéro phonon $0(^2F_{7/2}) - 0(^2F_{5/2})$ à basse température de l'ytterbium dopé dans un cristal de YAB, est une méthode sensible pour la détection d'impuretés dans le cristal liées au flux utilisé pour la croissance. Une tranche orientée perpendiculairement à $\vec{c}$ du cristal de YAB : Yb (YAB 9) élaboré au LCMCP a donc été étudiée avec la même systématique par l'Institut de spectroscopie pour évaluer sa qualité.

Le spectre d'absorption obtenu avec le cristal YAB 9 est comparé au spectre d'absorption d'un cristal de YAB : Yb (5 %) élaboré par cristallisation spontanée en flux LaB_3O_6 au laboratoire lors d'une étude précédente et aux spectres d'absorption de cristaux de YAB provenant d'autres sources et élaborés à l'aide d'autres flux ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) (les informations concernant les conditions de croissance de ces cristaux sont contenues dans la ref [55]) est présenté **Figure 3.61** et **Figure 3.62**.

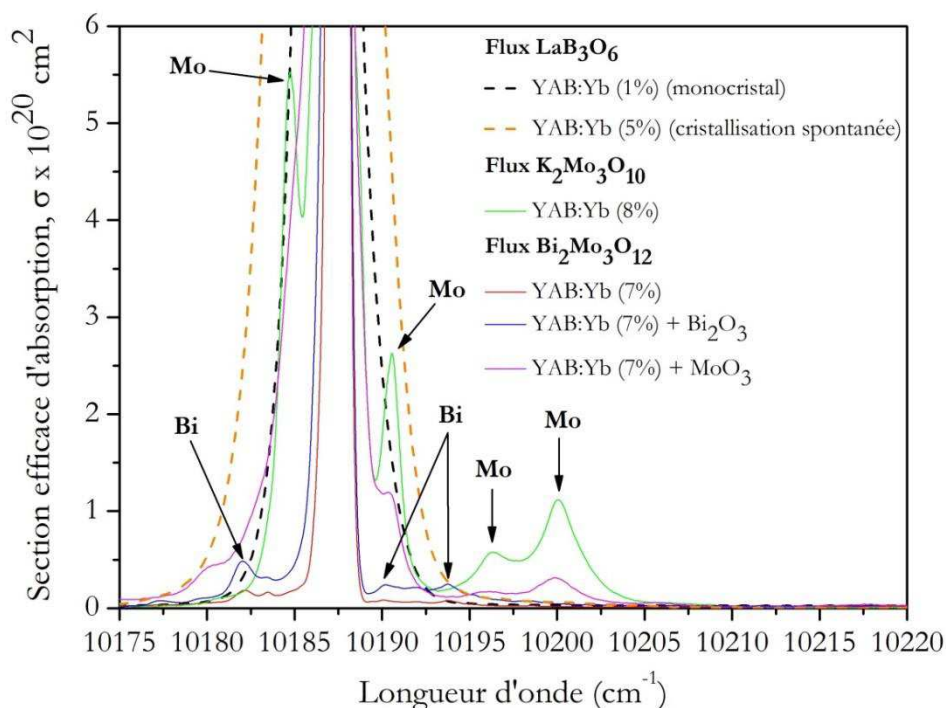


Figure 3.61 : spectres d'absorption haute résolution enregistré à 10 K sur une tranche polie du cristal de YAB : Yb orientée perpendiculairement à $\vec{c}$.

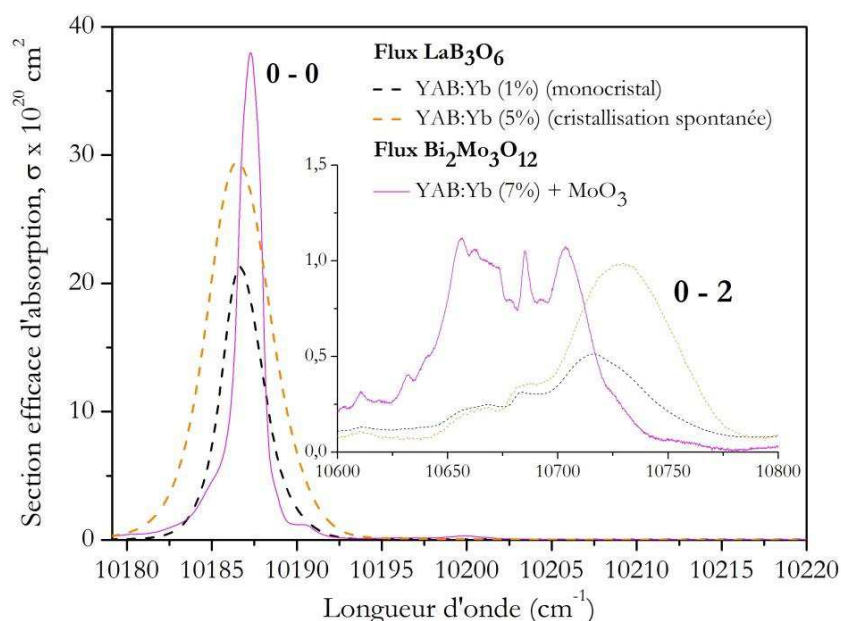


Figure 3.62 : spectres d'absorption haute résolution enregistrés à 10K sur une tranche polie du cristal de YAB : Yb orienté perpendiculairement à $\vec{c}$.

Les spectres d'absorption des cristaux synthétisés en flux LaB_3O_6 sont caractérisés par une largeur à mi-hauteur de la bande 0-0 assez importante (3 cm^{-1} et $4,3 \text{ cm}^{-1}$ respectivement pour les monocristaux YAB : Yb (1 %) et YAB : Yb (5 %) en flux LaB_3O_6 contre $1,7 \text{ cm}^{-1}$ pour le monocristal de YAB : Yb (7 %) en flux $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$). Il y a aussi un décalage des bandes correspondant aux transitions 0-0 et 0-2 pour les cristaux faits en flux LaB_3O_6 par rapport aux bandes du monocristal de YAB synthétisé en flux $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (**Figure 3.62**). Cela provient très vraisemblablement de la substitution d'ions Y^{3+} par des ions La^{3+} dans la matrice du YAB qui provoque un élargissement inhomogène des transitions optiques. Par contre, il n'y a aucune bande satellite à proximité de la bande 0-0, contrairement aux flux $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, comme on peut le voir sur la **Figure 3.61**. Ces satellites ont été attribués aux substitutions partielles d'ions Al^{3+} par des ions Mo^{3+} ou d'ions Yb^{3+} par des ions Bi^{3+} . La position de la bande 0-0 dépend de la nature de la terre rare Tr^{3+} dans un cristal $\text{TrAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Yb}$ et donc de son rayon ionique. *K. Boldyrev et al.* [55] ont évalué à 20 % la substitution des ions Y^{3+} dans le YAB par des ions La^{3+} . Cette valeur est comprise entre les valeurs obtenues par analyse chimique et par affinement structural (parties 3.3.1 et 3.3.2), qui sont respectivement 24 % et 14 %.

3.4.3 Observation de défauts étendus, d'inclusions et d'inhomogénéités de composition chimique par microscopie électronique à balayage et ombroscopie

a) Observation de défauts étendus par ombroscopie

Un monocristal de YAB (YAB 9) a été observé par ombroscopie. Cela a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec *A. Maillard* du laboratoire LMOPS à Metz. L'ombroscopie,

connue aussi sous le nom de “Photography Schlieren” [112] est une caractérisation non destructive qui permet de révéler des ombres laissées par des défauts (inhomogénéité de l’indice de réfraction, bulles, inclusions stoppant la lumière, strie de croissance, macles, faisceau de dislocations) lors de la propagation d’un faisceau lumineux au sein d’un échantillon transparent (cristal). Un schéma ainsi qu’une photo du montage utilisé au laboratoire LMOPS sont présentés **Figure 3.63** et **Figure 3.64**.

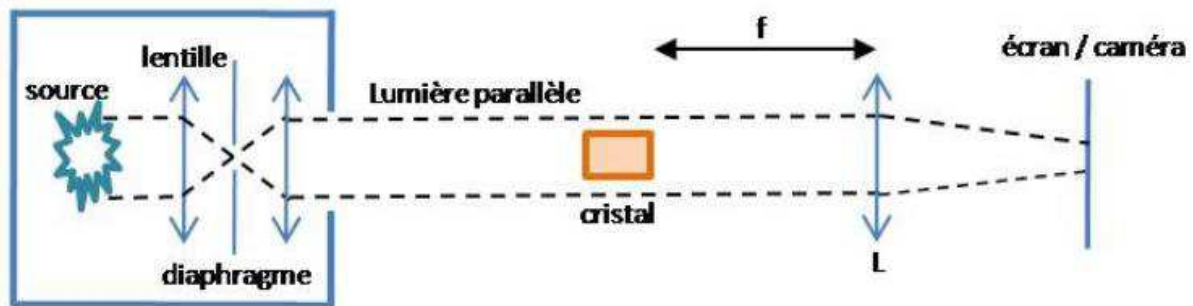


Figure 3.63 : montage expérimental de l’observation par ombroscopie [113].

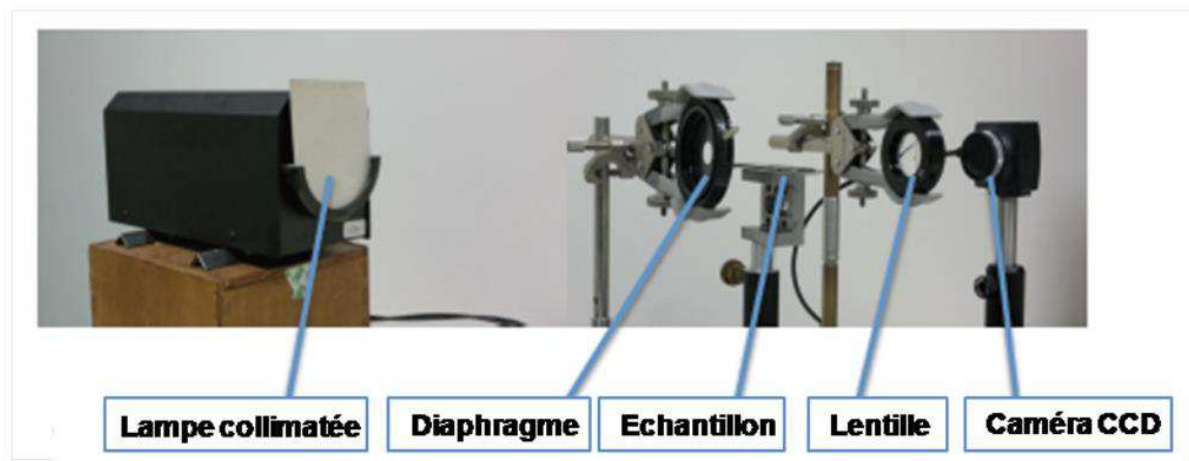


Figure 3.64 : photographie du montage expérimental [113].

La **Figure 3.65** représente une tranche hexagonale du monocristal de YAB 9 coupée perpendiculairement à l’axe $\vec{c}$ ainsi que son image par ombroscopie obtenue grâce au montage expérimental présenté ci-dessus.

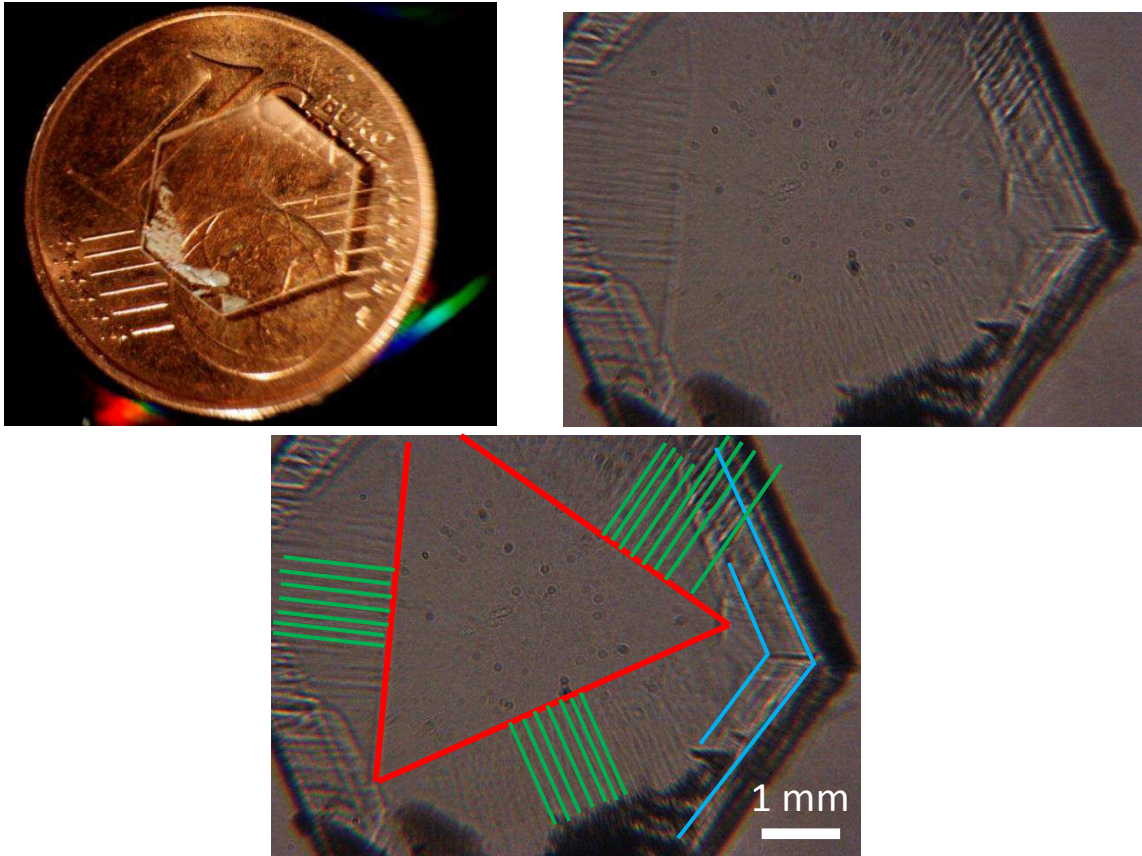


Figure 3.65 : Image par ombroscopie d'une tranche du monocristal de YAB 9 coupée perpendiculairement à $\vec{c}$.

On observe sur l'image par ombroscopie deux zones distinctes : la première zone est un triangle équilatéral inscrit dans l'hexagone qui ne présente a priori pas ou peu de défauts détectables par cette technique. Le reste de l'hexagone est quant à lui fortement perturbé. On distingue des lignes (tracées en vert), perpendiculaires aux arêtes du triangle, qui pourraient s'apparenter à des défauts étendus mais aussi des stries de croissance représentées en bleu.

b) Caractérisation des inclusions et des défauts étendus par microscopie électronique à balayage (MEB)

Tous les monocristaux de YAB, quels que soient le flux à base de LaB_3O_6 ou les paramètres de tirage, présentent des inclusions comme on peut le voir sur une tranche du monocristal YAB 7 coupée parallèlement à l'axe $\vec{c}$ (**Figure 3.66**).



Figure 3.66 : photo d'une tranche de YAB 7 coupée parallèlement à $\vec{c}$ présentant de nombreuses inclusions.

Il a été montré par microanalyse EDX au microscope électronique à balayage (MEB) que les inclusions étaient composées de LaBO_3 et de $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$ (**Figure 3.67**).

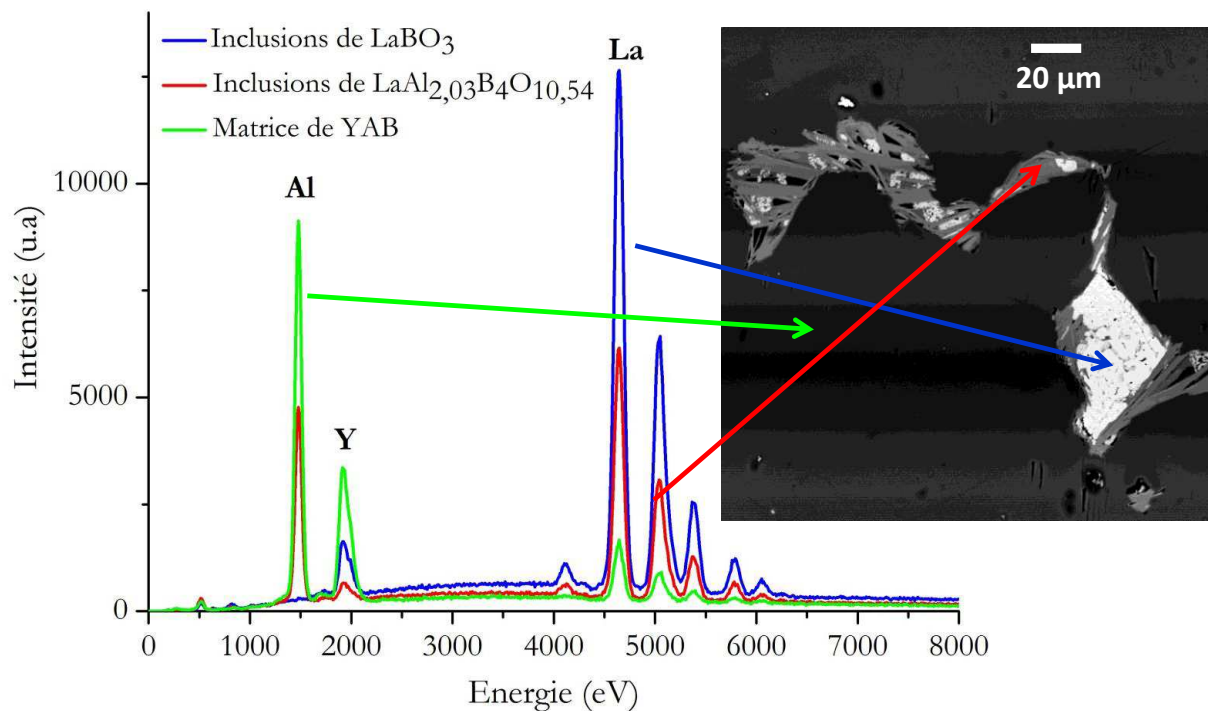


Figure 3.67 : cliché MEB (obtenu en électrons rétrodiffusés) d'une tranche du cristal de YAB 9 coupée perpendiculairement à $\vec{c}$ et spectres EDX des inclusions et de la matrice de ce cristal.

Le lanthane présent dans les inclusions provient du borate de lanthane LaB_3O_6 utilisé dans le flux. Les températures de formation de ces composés sont probablement situées dans la

gamme de températures où s'effectue la croissance du YAB. De plus, nous avons vu précédemment que l'aluminoborate de lanthane était présent en grande quantité dans le bain après tirage. Le spectre EDX de la matrice confirme la présence de lanthane.

Certaines zones du cristal révèlent par détection des électrons rétrodiffusés au MEB des bandes claires et sombres comme on peut le voir sur la **Figure 3.68**. Ces bandes semblent d'orientations similaires aux lignes observées sur l'image obtenue par ombroscopie. L'analyse EDX montre que dans la majorité du cristal, ce contraste n'est pas dû à une inhomogénéité de composition chimique et pourrait donc provenir de défauts étendus. Cependant dans certaines zones, on observe une légère inhomogénéité de composition chimique (rapport Y/La) comme le montre la **Figure 3.69**.

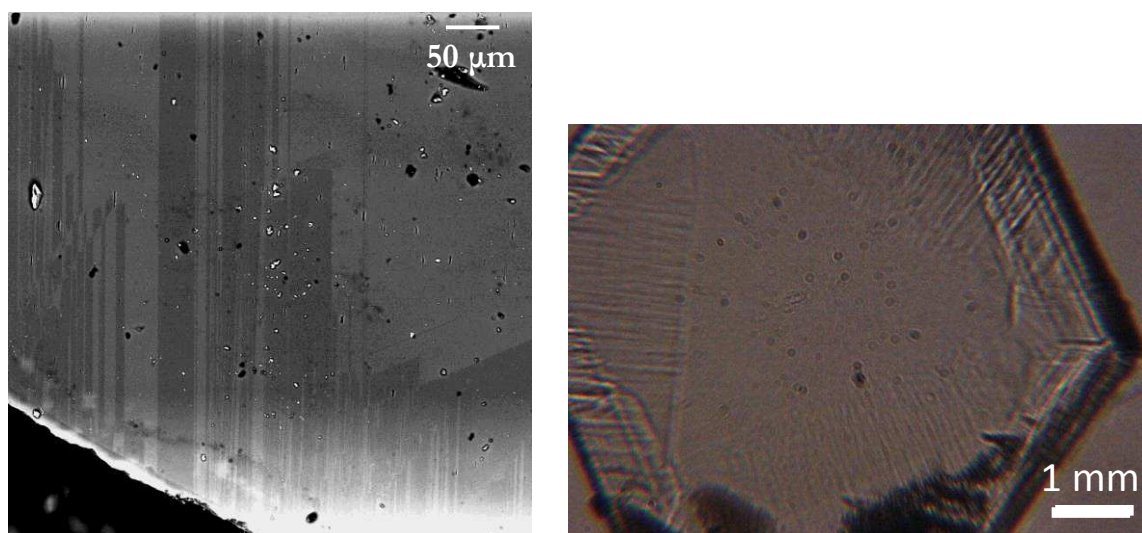


Figure 3.68 : cliché MEB (obtenu en électrons rétrodiffusés) et ombroscopie d'une tranche du monocristal de YAB 9 coupé perpendiculairement à $\vec{c}$.

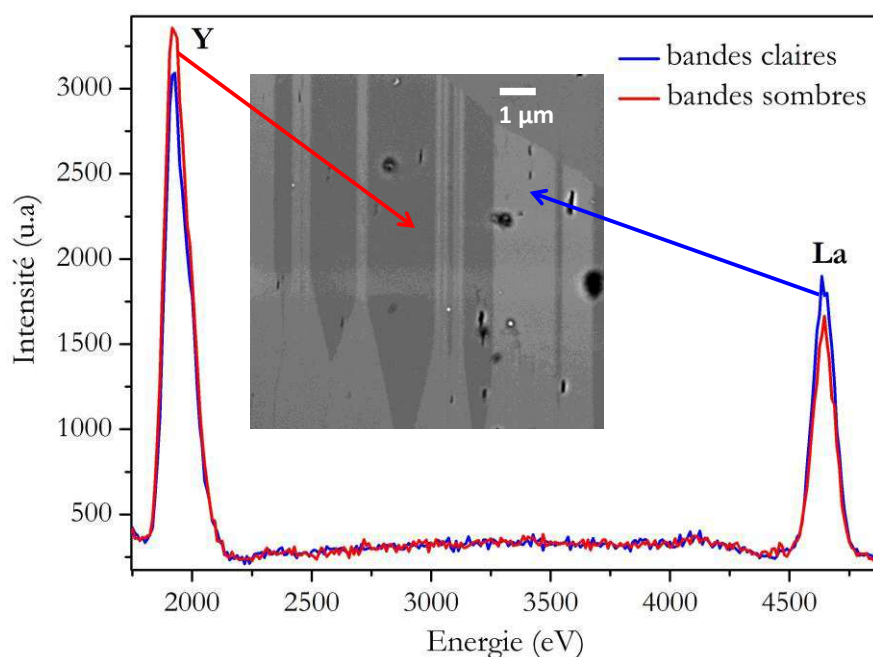


Figure 3.69 : cliché MEB (obtenu en électron rétrodiffusés) d'une tranche du monocristal de YAB 9 coupée perpendiculairement à $\vec{c}$ (échantillon observé en ombroscopie) et spectres EDX des bandes claires et sombres.

Les défauts chimiques et physiques des monocristaux de YAB ont été caractérisés par analyse GDMS, spectroscopie d'absorption UV – visible, spectroscopie basse température, ombroscopie et microscopie électronique à balayage. L'analyse GDMS a révélé la présence de fer et de chrome dans le YAB dans des concentrations respectives de 4,8 ppm et 8 ppm. Cela a été confirmé par la présence de bandes d'absorption attribués à des transferts de charge très intenses en dessous de 300 nm (Fe^{3+}) ainsi qu'à des transitions d – d dans le visible (Cr^{3+}). La présence de lanthane dans la structure a été mise en évidence et analysée par ICP, EDX, Rietveld, EXAFS et spectroscopie optique basse température. Des défauts étendus qui pourraient s'apparenter à des macles ou des stries de croissance ont été observés par ombroscopie et microscopie électronique à balayage. Les observations par MEB ont également mis en évidence la présence d'inclusions de LaBO_3 et de $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$ ainsi qu'une légère inhomogénéité de composition chimique (rapport Y/La) dans certains cas.

3.5 Étude des macles dans le YAB

Plusieurs observations laissent entrevoir la présence de macles dans les monocristaux de YAB. Tout d'abord, les observations de cristaux de YAB par ombroscopie et microscopie électronique à balayage révèlent la présence de défauts étendus. De plus, comme on peut le voir sur la **Figure 3.70**, les cristaux de YAB ont tendance à diffracter et à diffuser. Cela pourrait provenir de zones perturbées du cristal près de joints de macle.

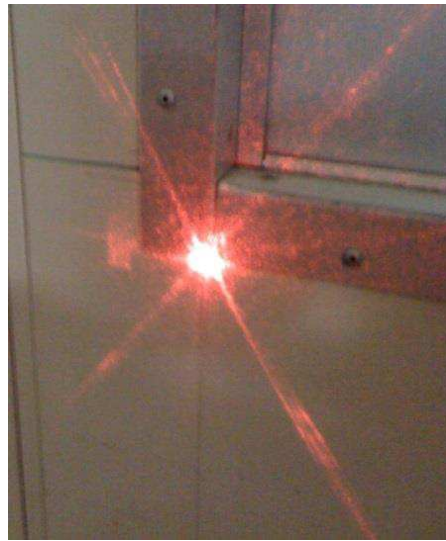


Figure 3.70 : phénomène de diffraction-diffusion observé grâce à un laser He - Ne sur une pièce de YAB taillé à l'accord de phase pour la GSH à 532 nm en type I.

Le groupe d'espace du YAB est R32. Ce groupe ne présente aucun miroir, ni centre d'inversion. Cela confère a priori au YAB un pouvoir rotatoire. *Rytz et al.* [109] ont observé une variation de ce pouvoir rotatoire dans plusieurs zones d'un cristal de YAB synthétisé en flux $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ (**Figure 3.71**). Cela pourrait témoigner de macles caractérisées par un élément de symétrie qui inverserait le pouvoir rotatoire.

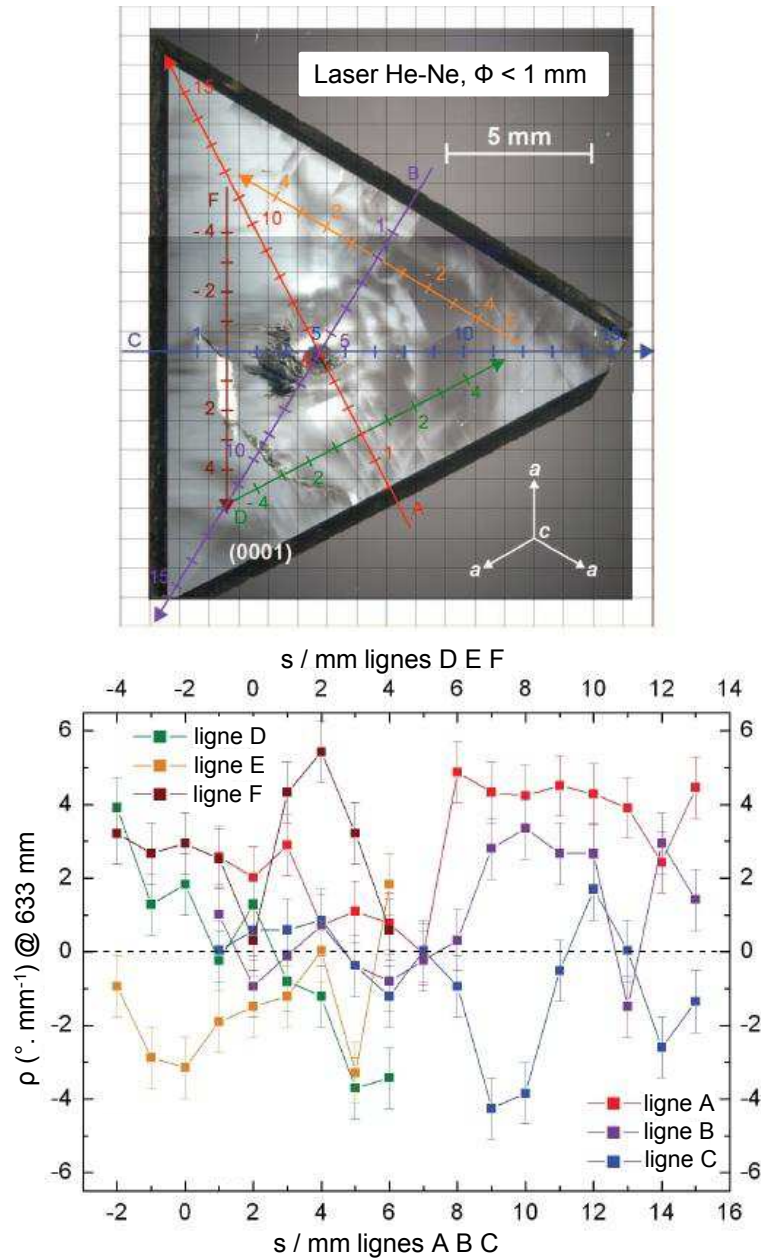


Figure 3.71 : mesure du pouvoir rotatoire à plusieurs endroits dans un cristal de YAB synthétisé en flux $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ [109].

Cependant les cristaux de YAB sont optiquement homogènes du point de vue des indices de réfraction. Leur orientation optique est donc possible. De plus, leur faciès cristallin ne présente aucune singularité. Enfin, si la présence de macles dans les cristaux de YAB a été mentionnée à plusieurs reprises dans la littérature (partie 3.1.4), elles n'ont jamais été décrites de manière détaillée. C'est pourquoi, nous avons entrepris une analyse systématique et théorique des macles pouvant être présentes au sein d'un cristal de YAB en cherchant à la confronter à l'ensemble des observations que nous avons pu faire. L'influence des macles possibles sur les propriétés linéaires et non linéaires a donc aussi été abordée.

Rappelons tout d'abord la définition d'une macle formulée par G. Friedel en 1904 [114] : « Une macle est un édifice cristallin hétérogène formé de l'association de deux ou plusieurs cristaux homogènes de

même nature orientés suivant des lois déterminées.» La macle est caractérisée par une loi de macle qui est une opération de symétrie appelée « opération de macle ». L'élément de symétrie associé est « l'élément de macle ». C'est lui qui est en général utilisé pour décrire la macle.

L'idée de base de la théorie de Friedel est qu'il y a dans une macle « un réseau multiple simple du réseau du cristal homogène, qui se prolonge dans tout l'édifice maclé » qui est un « réseau de macle » R_m ou réseau de coïncidence. Le réseau de macle est caractérisé par la fraction $1/\Sigma$ entre le nombre de nœuds du réseau de macle R_m ou réseau de coïncidence et le nombre de nœuds du réseau du cristal R_c . Si la valeur de Σ est égale à N , la macle est caractérisée par la notation ΣN . La notation Σ a été introduite par Friedel en 1920 [115]. Tous les éléments de symétrie de R_m qui n'appartiennent pas à R_c sont des éléments de macle possibles.

À partir de cela, Friedel définit deux familles :

- les macles par mériédrie (et pseudo-mériédrie) qui ne prennent en compte que les symétries (et pseudo-symétries) que l'on trouve lorsque le réseau de macle est confondu avec celui du cristal (ou proche).
- les macles par mériédrie réticulaire (et pseudo-mériédrie réticulaire) qui prennent en compte les symétries (et les pseudo-symétries) d'un réseau de macle multiple de celui du cristal.

3.5.1 La macle par mériédrie

a) Étude cristallographique

La symétrie du cristal combine la symétrie de son réseau et celle de son motif. La symétrie du cristal n'est donc pas nécessairement celle de son réseau, elle peut être moindre. Ce déficit de symétrie est dû au motif. Les cristaux qui ont toutes les symétries du réseau sont appelés holoèdres. Les cristaux qui ne sont pas holoèdres sont mérièdres : le groupe de symétrie ponctuel d'un cristal mérièdre est un sous-groupe du groupe de symétrie ponctuel de son réseau. Rappelons que l'on appelle « mérièdre » un cristal dont le motif a une symétrie (caractérisée par le groupe ponctuel) inférieure à celle du réseau.

Appliquons les définitions ci-dessus au cas du YAB. Le groupe de symétrie ponctuelle du YAB est 32, de réseau rhomboédrique. La projection stéréographique de ce groupe caractérisé par un axe ternaire et trois axes binaires est représentée **Figure 3.72**. Le groupe de symétrie ponctuelle associé au réseau du YAB qui est rhomboédrique est $-3m$. La **Figure 3.73** représente la projection stéréographique du groupe ponctuel $-3m$: il est caractérisé par la présence de miroirs perpendiculaires aux axes binaires, supplémentaires au groupe 32. 32 est un sous-groupe de $-3m$: le YAB est donc un cristal mérièdre, plus précisément hémihèdre.

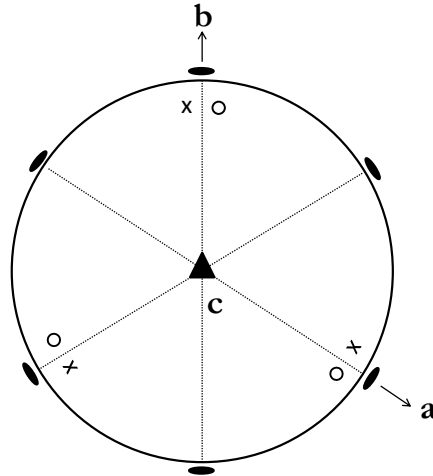


Figure 3.72 : projection stéréographique du groupe 32.

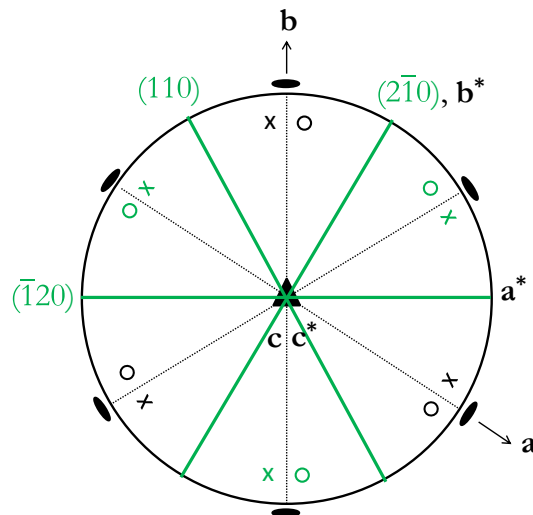


Figure 3.73 : projection stéréographique du groupe $\bar{3}m$ qui présente des miroirs (en vert) perpendiculaires aux axes binaires supplémentaires au groupe 32.

Cela nous permet d'envisager la présence de macles par mériédrie. L'interprétation de cette macle est la suivante : dans une macle par mériédrie, le motif est transformé par une ou des opérations de symétrie que le cristal ne possède pas mais que possède le réseau. Dans notre cas, l'opération de symétrie est nécessairement un miroir d'indexation $\{110\}$ ($\{110\} = (110), (2\bar{1}0), (\bar{1}20)$). Le réseau reste parfaitement inchangé dans toute l'étendue du cristal, mais le motif s'y agence différemment suivant les domaines de part et d'autre du miroir de la macle considérée. La **Figure 3.74** indique une macle par mériédrie où sont représentés les nœuds des deux individus de la macle ainsi que les éléments de symétrie du groupe 32 et les miroirs supplémentaires, perpendiculaires aux axes binaires, du groupe $\bar{3}m$. On remarque bien que l'opération miroir (valable pour n'importe quel miroir $\{110\}$ jouant des rôles équivalents) identifiant le plan de macle ne modifie pas les nœuds du réseau. L'indice de macle Σ vaut ici 1.

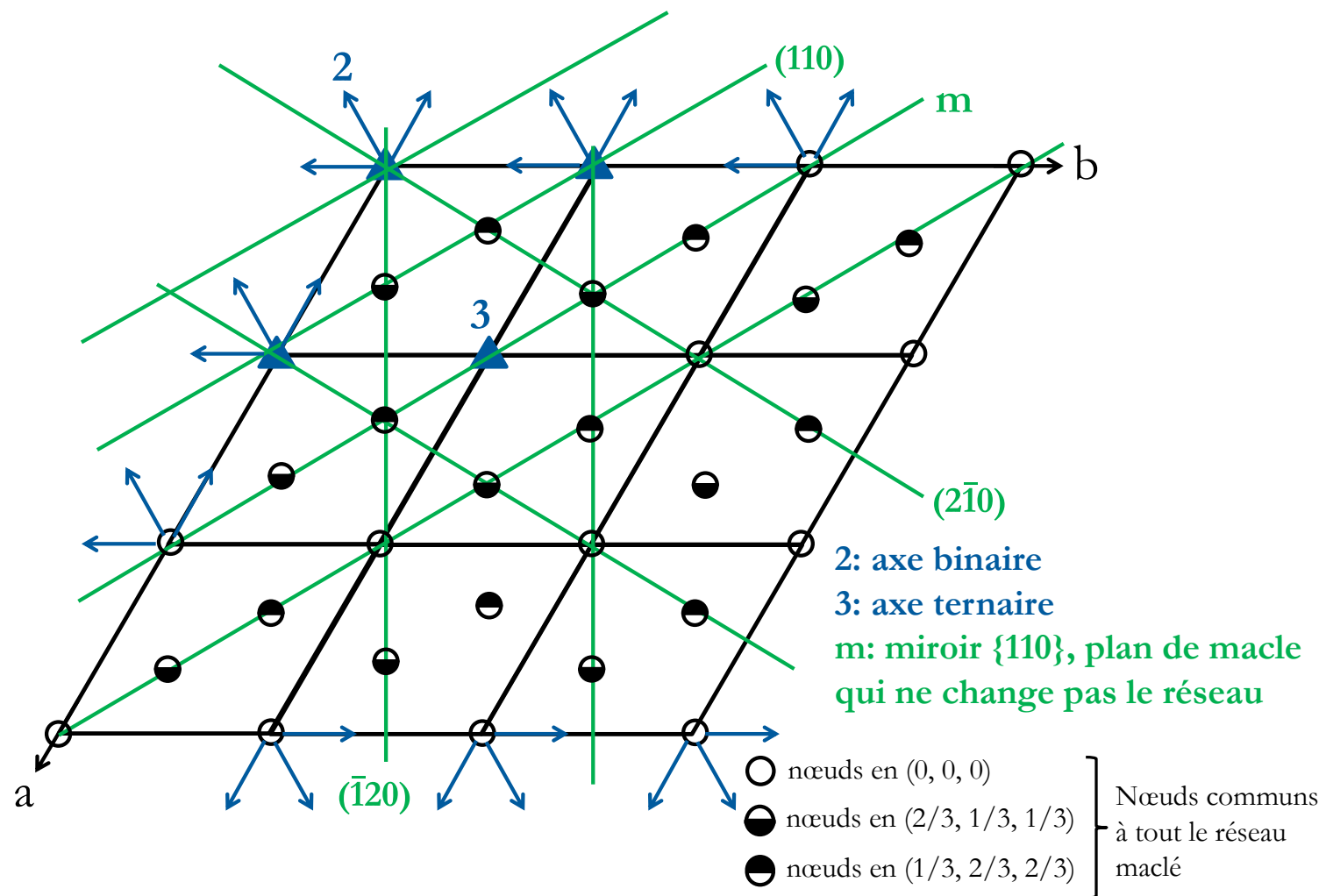
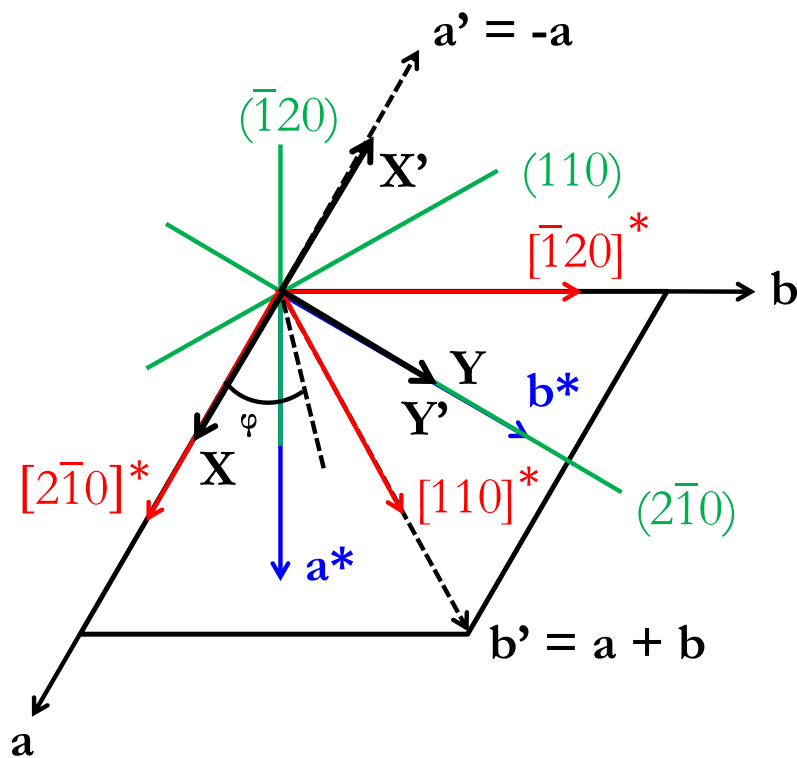


Figure 3.74 : nœuds du réseau d'une macle par mériédrie du YAB et éléments de symétrie associés.

$$M_{(a, b, c)}^M = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = M_{(a,b,c)}^M \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x + y \\ y \\ z \end{pmatrix}$$


Le **Tableau 3.19** représente les positions atomiques dans les deux individus qui composent la macle par mériédrie selon l'élément de macle ($2\bar{1}0$) et précise les translations de réseau du

groupe R32. La **Figure 3.76** représente les deux individus de la macle par mériédrie obtenus par l'opération du miroir ($2\bar{1}0$).

Tableau 3.19 : tableau représentant les positions atomiques dans une macle par mériédrie dans un cristal de YAB.

Individu 1					Individu 2				
Nœuds du réseau de l'individu 1 (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/3) (1/3, 2/3, 2/3)					Nœuds du réseau de l'individu 2 (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/3) (1/3, 2/3, 2/3)				
Position de Wyckoff	Atomes	Positions atomiques dans individu 1			Position de Wyckoff	Atomes	Positions atomiques dans individu 2		
		x	y	z			x'	y'	z'
3b	Y	0	0	0,5	3b	Y	0	0	0,5
9e	Al	0,4442	0	0,5	9e	Al	- 0,4442	0	0,5
9d	B ₁	0,5537	0	0	9d	B ₁	- 0,5537	0	0
3a	B ₂	0	0	0	3a	B ₂	0	0	0
18f	O ₁	0,2200	0,1883	0,3131	18f	O ₁	- 0,0317	0,1883	0,3131
9d	O ₂	0,1449	0	0	9d	O ₂	- 0,1449	0	0
9d	O ₃	0,4186	0	0	9d	O ₃	- 0,4186	0	0

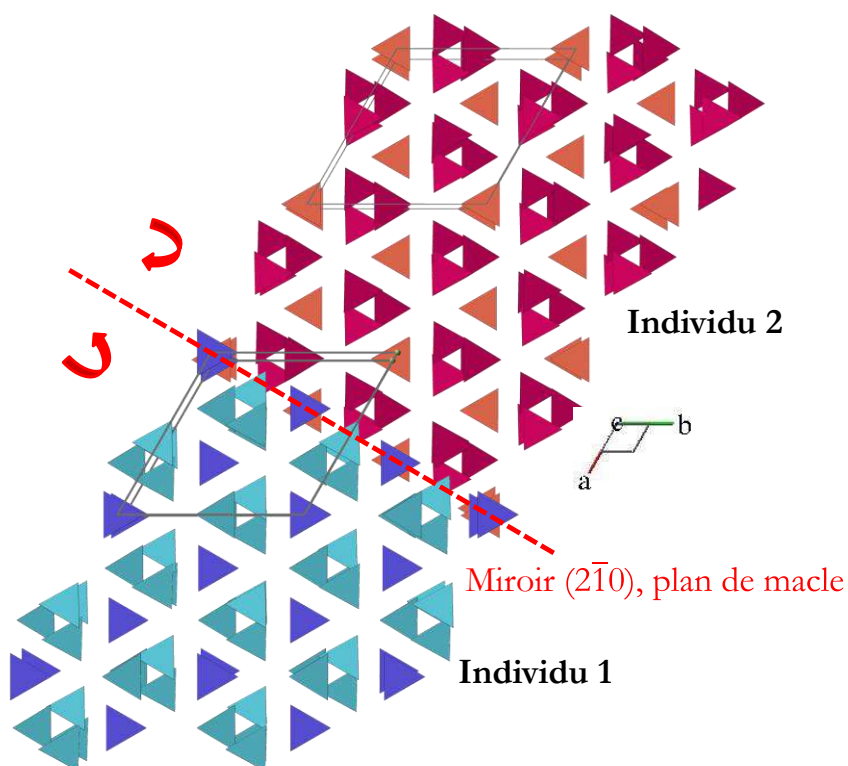


Figure 3.76 : les deux individus de la macle par mériédrie obtenus par l'opération du miroir ($2\bar{1}0$) (seuls les groupements borates sont représentés).

On remarque sur la **Figure 3.76** que les groupements borates des deux individus s'agencent dans des sens opposés. Le motif s'installe donc bien différemment suivant les domaines correspondant aux individus 1 et 2, et cela de part et d'autre du miroir de macle considéré. De plus, on constate également que le sens du pouvoir rotatoire imagé par une flèche rouge dans les individus 1 et 2 est opposé de part et d'autre du plan de macle. Cela provient du caractère impropre de l'opération de symétrie qui relie les deux individus de la macle. Les mêmes remarques s'appliquent pour les octaèdres AlO_6 représentés **Figure 3.77**, où la macle a été représentée sur la base de l'élément de macle $(1\bar{2}0)$ équivalent dans son action à l'élément $(2\bar{1}0)$. Concernant la structure de la macle, on peut cependant s'attendre à des perturbations structurales au niveau du plan de macle du fait de la non-superposition des atomes dans cette zone entre les deux individus.

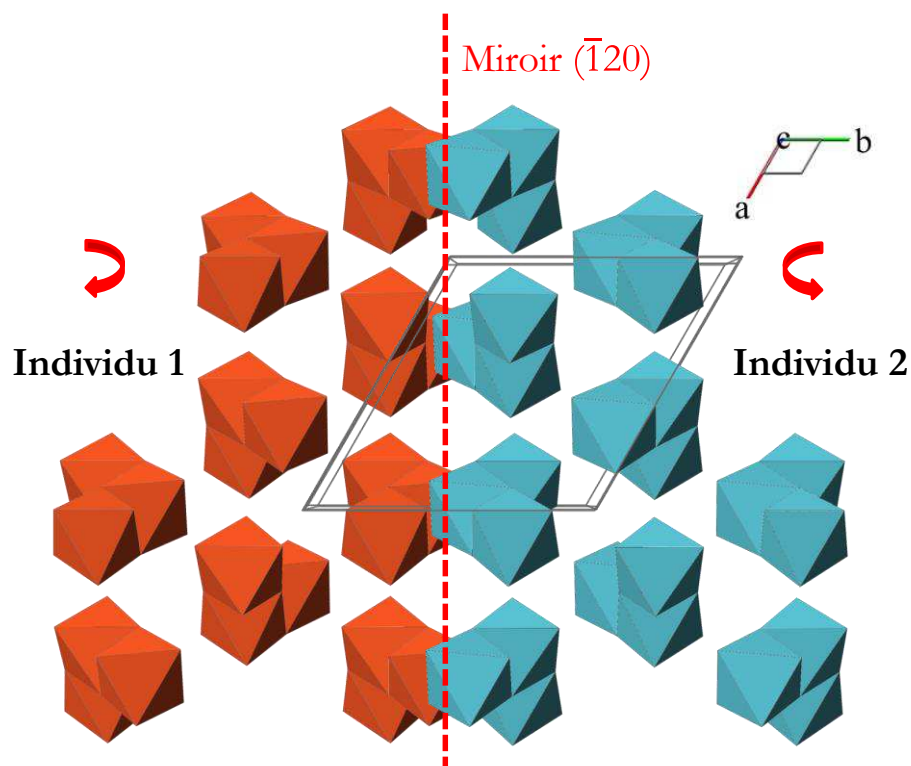


Figure 3.77 : les deux individus de la macle par mériédrie obtenus par l'opération du miroir $(1\bar{2}0)$ (seuls les octaèdres AlO_6 sont représentés).

Analysons maintenant l'influence de cette macle par mériédrie sur les propriétés linéaires et non linéaires du cristal, à savoir les indices de réfraction et le tenseur d_{ij} des coefficients non linéaires.

b) Effet de l'opération de macles sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires

Le miroir $(2\bar{1}0)$ transforme le repère diélectrique (X, Y, Z) en (X', Y', Z') où $X' = -X$, $Y' = Y$ et $Z' = Z$ (**Figure 3.75**). La matrice associée à cette transformation s'écrit dans le repère diélectrique :

$$M_{(X, Y, Z)}^M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Dans le repère diélectrique, l'indice de réfraction s'écrit comme un tenseur de rang 2 diagonal. Le YAB étant un cristal uniaxe, on a : $n_{xx} = n_{yy} \neq n_{zz}$ où $n_{xx} = n_{yy} = n_o$ et $n_{zz} = n_e$.

$$N = \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix}$$

Il existe deux méthodes permettant de calculer les nouvelles composantes d'un tenseur de rang 2 suite à une opération de symétrie. La première consiste à utiliser la relation suivante :

$$T'_{kl} = a_{ki} a_{lj} T_{ij}$$

Où T'_{kl} est le nouveau tenseur, T_{ij} l'ancien tenseur et (a_{ij}) la matrice associée à l'opération de symétrie

Si tA est la matrice transposée de A , ${}^t a_{ij} = a_{ji}$, on peut donc réécrire en notation matricielle :

$$T' = A T {}^t A$$

La seconde méthode dite « méthode directe » est plus simple d'utilisation que la précédente. Elle se base sur le fait que les composantes d'un tenseur se transforment comme les produits de coordonnées correspondants. Le défaut de cette méthode est qu'elle se limite uniquement aux cas où chaque axe du repère se transforme en lui-même ou en l'un des autres axes mais ne prend jamais une orientation intermédiaire. Dans notre cas, on peut appliquer cette méthode car le miroir $(2\bar{1}0)$ transforme les axes selon :

$$X \rightarrow -X, Y \rightarrow Y, Z \rightarrow Z$$

n_{xx} se transforme donc comme le produit de coordonnées $x \times x = x^2$. En effectuant la substitution ci-dessus, on obtient x^2 . La composante n_{xx} reste donc inchangée. Il en est de même

pour n_{zz} . On conclut donc que dans la macle par mériédrie, les deux individus ont les mêmes indices de réfraction, ce qui n'introduit aucune perturbation lors de l'étape d'orientation optique du cristal par exemple.

Le groupe ponctuel du YAB étant 32, le tenseur d_{ij}^{M1} relatif à l'individu 1 de la macle par mériédrie s'écrit :

$$d_{ij}^{M1} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Rappelons que la notation d_{ij} est la notation contractée du véritable tenseur de rang 3 d_{ijk} . d_{ij} est une matrice et non pas un tenseur (partie 1.3.1). Les coefficients d_{ij} avec leurs deux indices ne se transforment pas comme les composantes d'un tenseur de rang 2. C'est pourquoi, si nous souhaitons déterminer l'action de l'opération de symétrie sur les éléments du tenseur, nous devons travailler sur les coefficients d_{ijk} et non d_{ij} . La correspondance entre la notation à deux indices et trois indices présentée au chapitre 1 nous permet d'écrire les égalités suivantes : $d_{11} = d_{111}$ et $d_{14} = d_{123}$. Tout comme pour un tenseur de rang 2, il existe deux méthodes permettant de calculer les nouvelles composantes du tenseur suite à une opération de symétrie. La première consiste à utiliser la relation suivante :

$$T'_{ijk} = \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 a_{il} a_{jm} a_{kn} T_{lmn}$$

Où T'_{ijk} est le nouveau tenseur, T_{lmn} l'ancien tenseur et a_{ij} la matrice associée à l'opération de symétrie. On peut également appliquer la méthode directe. Si on applique cette dernière, d_{111} se transforme comme le produit de coordonnées $x \times x \times x = x^3$. En effectuant la substitution présentée plus haut, on obtient $-x^3$. La composante d_{111} devient donc dans l'individu 2 $-d_{111}$. Par le même raisonnement, d_{123} devient $-d_{123}$. La matrice d_{ij}^{M2} relative au tenseur d_{ijk} de l'individu 2 dans la macle par mériédrie s'écrit :

$$d_{ij}^{M2} = \begin{pmatrix} -d_{11} & d_{11} & 0 & -d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -d_{ij}^{M1}$$

Si on tient compte des simplifications de symétrie de Kleinman [116], on obtient :

$$d_{ij}^{M2} = \begin{pmatrix} -d_{11} & d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -d_{ij}^{M1}$$

Le coefficient non linéaire d_{eff}^{M2} de l'individu 2 dans la macle par mériédrie s'écrit donc :

$$d_{\text{eff}}^{M2} = -d_{11} \cos \theta \cos 3\varphi = d_{\text{eff}}^{M1}$$

On conclut donc, que dans la macle par mériédrie, les individus 1 et 2 possèdent la même efficacité car elle dépend de la valeur absolue mais il y a une inversion de signe.

3.5.2 La macle par mériédrie réticulaire

a) Étude cristallographique

La macle par mériédrie réticulaire repose sur l'existence d'un réseau de macle Rm multiple de celui du cristal. Le réseau de macle le plus simple à considérer à partir d'un réseau R (contenant trois nœuds) est le réseau primitif de la maille hexagonale (contenant un nœud) (**Figure 3.78**). L'indice de macle Σ vaut ici 3. L'opération de macle peut alors se concevoir à partir d'une opération de symétrie du réseau hexagonal (compatible avec le groupe ponctuel $\frac{6}{m}$) qui n'existe pas pour le réseau R du cristal de YAB. La première possibilité consiste à appliquer une rotation d'angle $\frac{\pi}{3}$ aux nœuds du réseau de l'individu 1 pour obtenir les nœuds de l'individu 2 (il s'agit de l'opération sénaire 6). L'autre possibilité qui conduit au même résultat pour les nœuds des deux individus consiste à considérer un miroir de type $\{\bar{1}10\}$ ($\{\bar{1}10\} = (\bar{1}10), (0\bar{1}0) (100)$). Nous avons vu que le YAB possédait une activité optique (**Figure 3.71**). Le pouvoir rotatoire est invariant par la rotation de $\frac{\pi}{3}$, ce qui n'est pas le cas pour le miroir car la rotation est une symétrie propre alors que le miroir est une symétrie impropre. L'élément de macle à considérer ici est donc le miroir $(\bar{1}10)$.

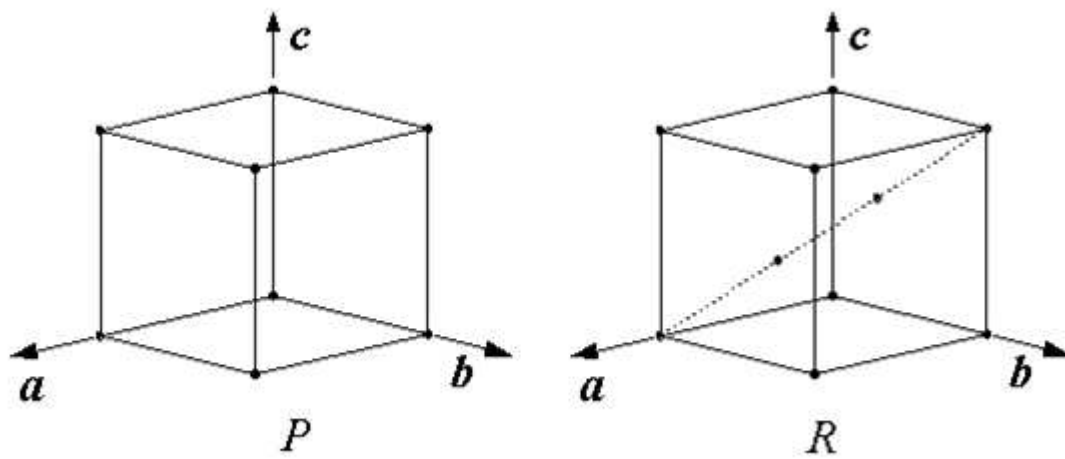


Figure 3.78 : réseaux R et P de la maille hexagonale.

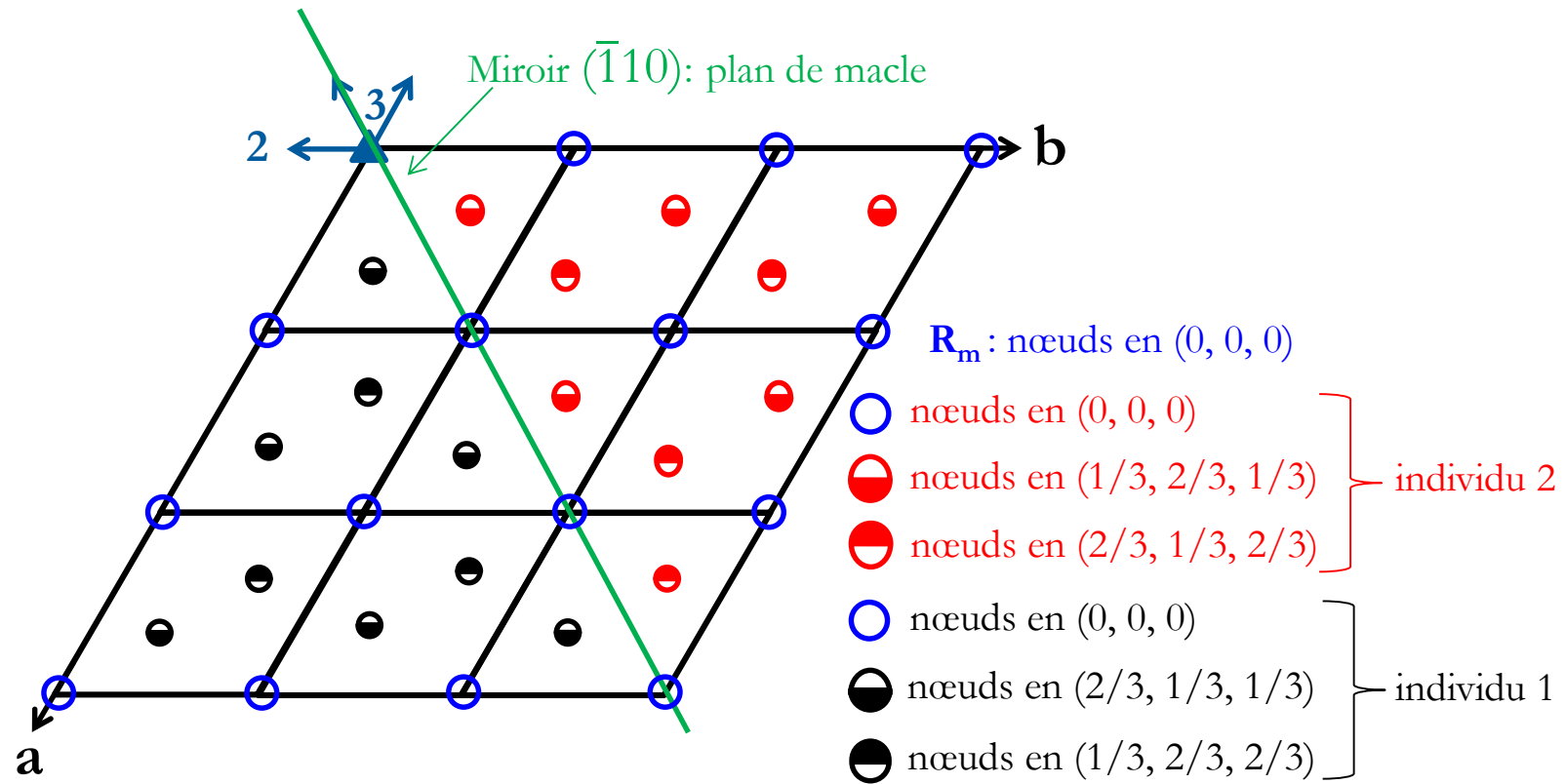


Figure 3.79 : nœuds du réseau d'une macle par mériédrie réticulaire du YAB construits à partir de l'élément de macle miroir $(\bar{1}10)$.

Nous avons représenté **Figure 3.80** la projection d'une maille hexagonale caractérisée par les repères (a, b) et diélectrique (X, Y), ainsi que les nouveaux repères (a', b') et (X', Y') déduits des précédents par le miroir ($\bar{1}10$). Ce miroir transforme le repère (a, b, c) en (a', b', c') où a' = b, b' = a et c' = c. La matrice associée à cette transformation s'écrit :

$$M_{(a, b, c)}^{\text{MR}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les coordonnées (x', y', z') d'un atome dans le second individu composant la macle s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = M_{(a, b, c)}^{\text{MR}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ x \\ z \end{pmatrix}$$

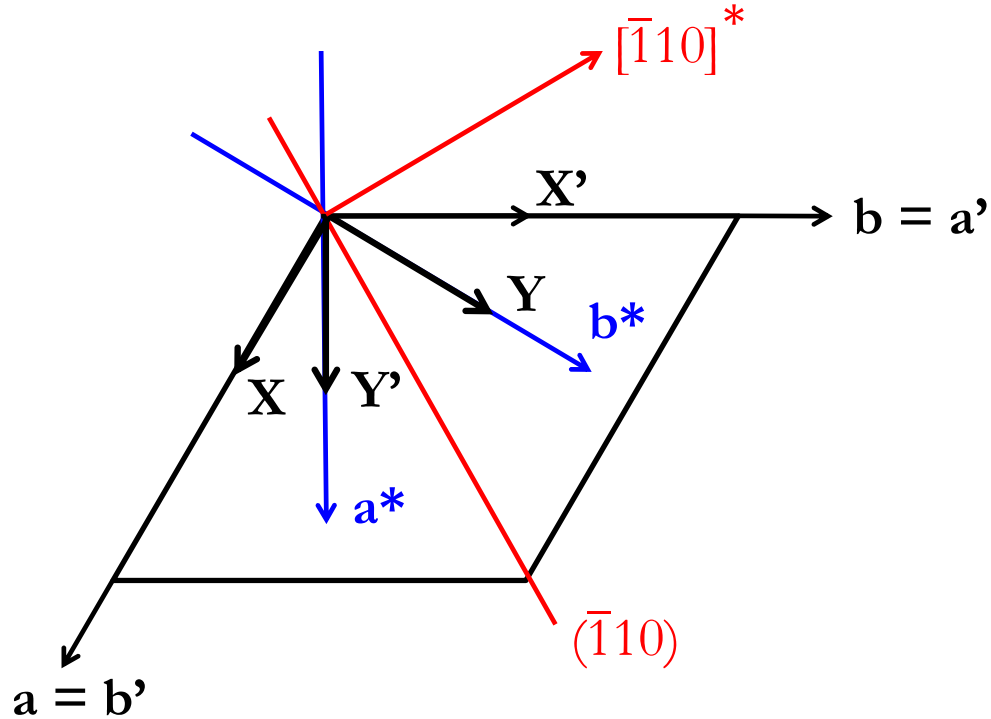


Figure 3.80 : nouveaux repères (a', b') et (X', Y') suite à l'opération miroir ($\bar{1}10$).

Le **Tableau 3.20** représente les positions atomiques dans les deux individus qui composent la macle par mériédrie réticulaire. Précisons que les positions de l'individu 2 ne se calculent pas aussi facilement que dans le cas de la macle par mériédrie. En effet, le réseau de l'individu 2 n'est pas standard car ses nœuds ne sont pas identiques à ceux de l'individu 1 : il ne peut être décrit par les translations non entières de réseau conventionnelles du réseau R, qui deviennent (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 1/3) (2/3, 1/3, 2/3) au lieu de (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/3) (1/3, 2/3, 2/3). La construction du

nouveau réseau de l'individu 2 peut par contre se faire à partir du groupe P3 standard en ajoutant les translations de réseau non conventionnelles $(0, 0, 0)$ $(1/3, 2/3, 1/3)$ $(2/3, 1/3, 2/3)$ et les trois axes binaires manquants caractéristiques de la symétrie du YAB. La **Figure 3.81** représente les deux individus de la macle par mériédrie réticulaire obtenus par l'opération du miroir $(\bar{1}10)$.

Tableau 3.20 : tableau représentant les positions atomiques dans une macle par mériédrie réticulaire dans un cristal de YAB.

Individu 1					Individu 2				
Nœuds du réseau de l'individu 1 $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/3)$ $(1/3, 2/3, 2/3)$					Nœuds du réseau de l'individu 2 $(0, 0, 0)$ $(1/3, 2/3, 1/3)$ $(2/3, 1/3, 2/3)$				
Positions de Wyckoff	Atomes	Positions atomiques dans individu 1			Positions de Wyckoff	Atomes	Positions atomiques dans individu 2		
		x	y	z			x'	y'	z'
3b	Y	0	0	0,5	3b	Y	0	0	0,5
9e	Al	0,4442	0	0,5	9e	Al	0	0,4442	0,5
9d	B ₁	0,5537	0	0	9d	B ₁	0	0,5537	0
3a	B ₂	0	0	0	3a	B ₂	0	0	0
18f	O ₁	0,2200	0,1883	0,3131	18f	O ₁	0,1883	0,2200	0,3131
9d	O ₂	0,1449	0	0	9d	O ₂	0	0,1449	0
9d	O ₃	0,4186	0	0	9d	O ₃	0	0,4186	0

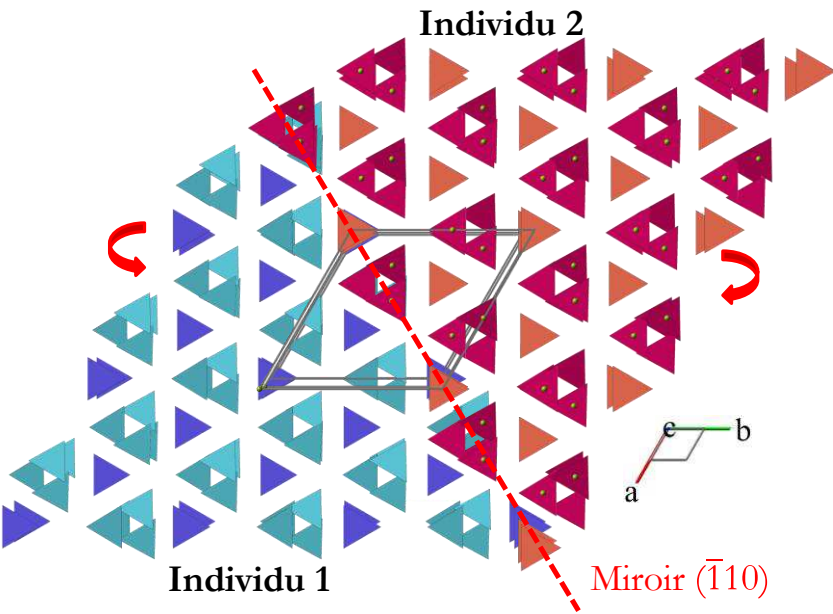


Figure 3.81 : les deux individus de la macle par mériédrie réticulaire obtenus par l'opération du miroir $(\bar{1}10)$ (seuls les groupements borates sont représentés).

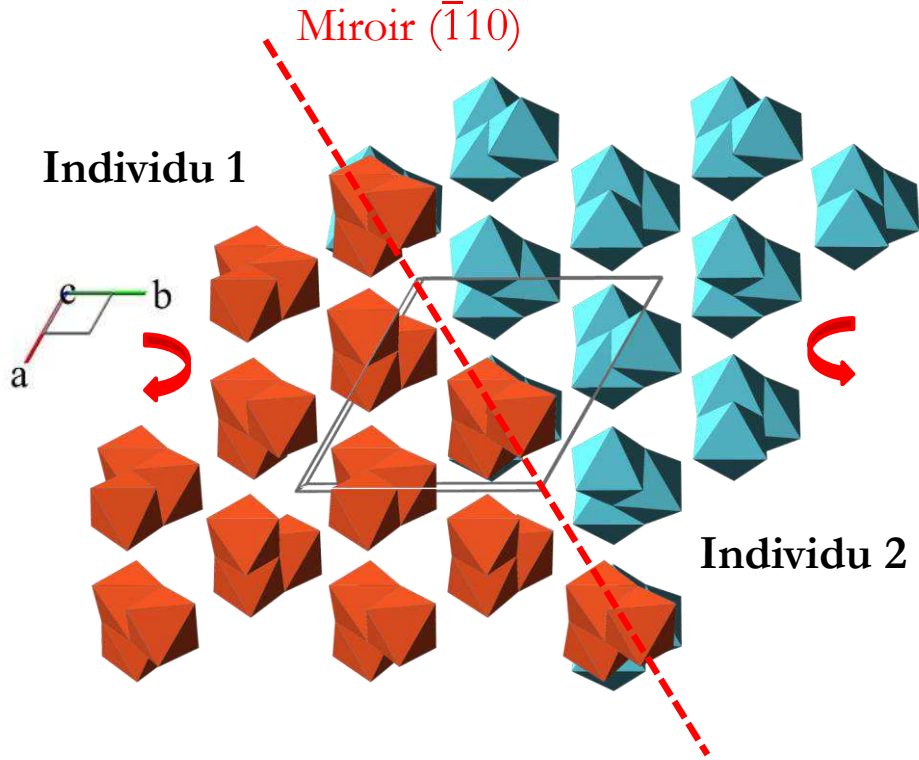


Figure 3.82 : les deux individus de la macle par mériédrie réticulaire obtenus par l'opération du miroir $(\bar{1}10)$ (seuls les octaèdres AlO_6 sont représentés).

b) Effet de l'opération de macle sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires

Tout comme pour la macle par mériédrie, analysons maintenant l'influence de cette macle par mériédrie réticulaire sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires du cristal. Le miroir $(\bar{1}10)$ transforme le repère diélectrique (X, Y, Z) en (X', Y', Z') où $X' = -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$, $Y' = \frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}X$ et $Z' = Z$ (**Figure 3.80**). La matrice associée à cette transformation s'écrit :

$$M_{(X, Y, Z)}^{\text{MR}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Contrairement au cas de la macle par mériédrie où nous avons pu calculer grâce à la « méthode directe » les nouveaux éléments du tenseur relatifs à l'opération de macle, il faut ici utiliser l'expression analytique définie par l'équation **Eq** car, suite à l'opération de symétrie, les

axes ne prennent pas une orientation simple. Soit N_1 la matrice relative au tenseur de l'individu 1 et N_2 la matrice relative au nouveau tenseur de l'individu 2, on a alors :

$$N_2 = M_{(X,Y,Z)}^{MR} N_1 {}^t M_{(X,Y,Z)}^{MR} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix}$$

On obtient le même résultat que dans le cas de la macle par mériédrie, à savoir que les indices de réfraction sont inchangés dans le cas de la macle par mériédrie réticulaire : la macle laisse le cristal homogène pour ses propriétés optiques linéaires.

Le nouveau tenseur d_{ijk}^{MR2} de l'individu 2 dans la macle par mériédrie réticulaire se détermine grâce à l'équation **Eq.** La matrice d_{ij}^{MR2} s'écrit (en tenant compte de la symétrie de Kleinmann) :

$$d_{ij}^{MR2} = \begin{pmatrix} 0,41 d_{11} & -0,41 d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,41 d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0,41 d_{ij}^{MR1}$$

Le coefficient non linéaire d_{eff}^{MR2} de l'individu 2 dans la macle par mériédrie s'écrit donc :

$$d_{eff}^{MR2} = 0,41 d_{11} \cos \theta \cos 3\varphi = 0,41 d_{eff}^{MR1}$$

On conclut ainsi que, dans la macle par mériédrie réticulaire, les individus 1 et 2 ne possèdent pas la même efficacité non linéaire dans le cas d'un accord de phase de type I.

3.5.3 Analyse des résultats

Mettons à présent en relation les descriptions cristallographiques des macles avec les observations faites par ombroscopie et MEB. L'orientation de l'une des faces naturelles du cristal YAB 10 a été analysée par la méthode de Laue. Le cliché de Laue est donné **Figure 3.83**. Les six

faces prismatiques des cristaux de YAB sont des plans d'indexation $\{110\}$ ((110) , $(\bar{2}10)$, $(2\bar{1}0)$, $(1\bar{2}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}20)$). Ces plans sont en fait identiques aux plans de macle par mériédrie décrit dans la partie 3.5.1. Comme on peut l'observer sur la photo obtenue par ombroscopie et par MEB (**Figure 3.65**), les défauts étendus sont toujours orientés parallèlement à certaines faces prismatiques du cristal, témoignant d'une orientation géométrique particulière. L'étude précédente des macles montre que cette orientation est en parfait accord avec l'attribution de ces défauts étendus avec des macles par mériédrie dont le plan de macle ne peut être que du type $\{110\}$

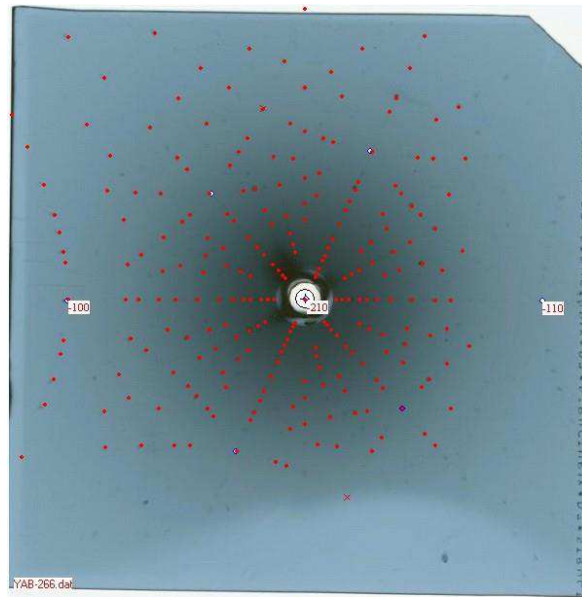


Figure 3.83 : diagramme de Laue enregistré sur l'une des faces prismatiques du cristal YAB 10.

Le but de cette partie était d'étudier les macles pouvant être présentes dans un cristal de YAB d'un point de vue théorique. Les macles par mériédrie et mériédrie réticulaire sont décrites cristallographiquement. Les effets de l'opération de macle sur les propriétés linéaires et non linéaires sont également étudiés. Nous avons montré que les défauts étendus étaient des macles par mériédrie caractérisées par un plan de macle de type $\{110\}$. Mise à part l'inversion du pouvoir rotatoire, cette macle laisse inchangées les propriétés optiques linéaires et notamment l'indice de réfraction, ce qui explique le fait qu'il n'y a pas de difficulté à orienter le cristal optiquement. De plus, les macles par mériédrie sont des macles par pénétration où le réseau est inchangé dans toute l'étendue du cristal et elles laissent invariant le facies cristallin si bien que l'existence de ces macles ne peut pas être révélée par l'observation macroscopique du cristal. Concernant les propriétés optiques non linéaires, le signe du coefficient non linéaire effectif est inversé d'un individu à l'autre dans la macle.

3.6 Estimation des propriétés linéaires

3.6.1 Détermination des indices de réfraction

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées par la méthode du minimum de déviation à partir d'un prisme orienté. L'angle du prisme est d'environ 30° . Pour les mesures d'indices, nous avons utilisé un goniomètre permettant d'obtenir des valeurs d'indice à 10^{-4} près de précision. Les mesures dans le visible ont été réalisées grâce à des lampes spectrales à vapeur qui donnent accès à des longueurs d'onde discrètes : lampes à vapeur de mercure, de cadmium, de sodium, et une lampe à vapeur mercure-zinc-cadmium. Faute de temps, nous n'avons pas pu faire les mesures d'indices de réfraction inférieures à 400 nm et dans l'infrarouge. Le prisme utilisé pour ces expériences est représenté sur la **Figure 3.84**.

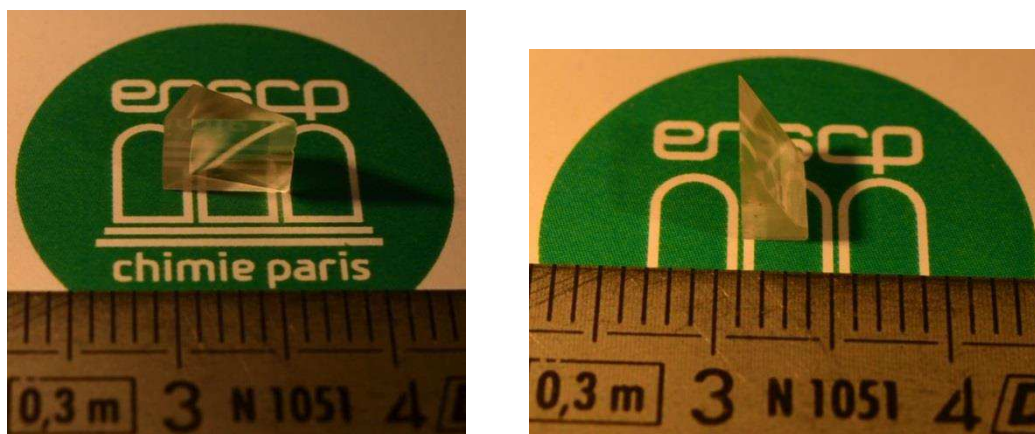


Figure 3.84 : prisme de YAB utilisé pour les mesures d'indices de réfraction.

Les indices de réfraction obtenus sont comparés à ceux mesurés par *J. Lin et al* [75] sur un monocristal de YAB synthétisé en flux $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (**Tableau 3.21**).

Tableau 3.21 : indices de réfraction ordinaires et extraordinaires mesurés dans le visible pour le monocristal YAB 5 synthétisé en flux $\text{LaB}_3\text{O}_6 - \text{LiF}$ et un monocristal de YAB synthétisé en flux $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [75]

λ (μm)	n_o (mes)	n_o (mes) [75]	n_e (mes)	n_e (mes) [75]
0,4047	1,8008	1,79624	1,7221	1,71780
0,4358	1,7953	1,79065	1,7175	1,71317
0,4555	1,7927	-	1,7151	-
0,4678	1,7909	-	1,714	-
0,480	1,7891	1,78458	1,7123	1,70816
0,5086	1,7857	-	1,7099	-
0,5461	1,7826	1,77809	1,7068	1,70284
0,5664	1,7803	-	1,7054	-
0,5893	1,7793	-	1,7042	-
0,6438	1,776	1,77175	1,7019	1,69773

Les indices de réfraction du monocristal de YAB 5 sont plus élevés que ceux du monocristal de YAB synthétisé en flux $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. Rappelons que les monocristaux de YAB synthétisé en flux LaB_3O_6 contiennent une quantité non négligeable de lanthane (taux de substitution de 24 %). L'augmentation de la valeur des indices de réfraction pourrait donc s'expliquer par la densité électronique plus importante du lanthane par rapport à celle de l'yttrium.

3.6.2 Calculs théoriques pour la GSH

Les indices de réfraction n'ayant pas été mesurés dans l'infrarouge et l'ultraviolet, nous n'avons pas pu déterminer l'angle d'accord de phase en type I pour la GSH à 532 nm. C'est pourquoi l'orientation de la pièce pour les tests de génération du quatrième harmonique s'est effectuée à partir de la courbe d'accord de phase établie par *J. Lin et al* [75] (**Figure 3.85**). L'angle d'accord de phase pour la GSH en type I à 532 nm est $\theta = 66,9^\circ$.

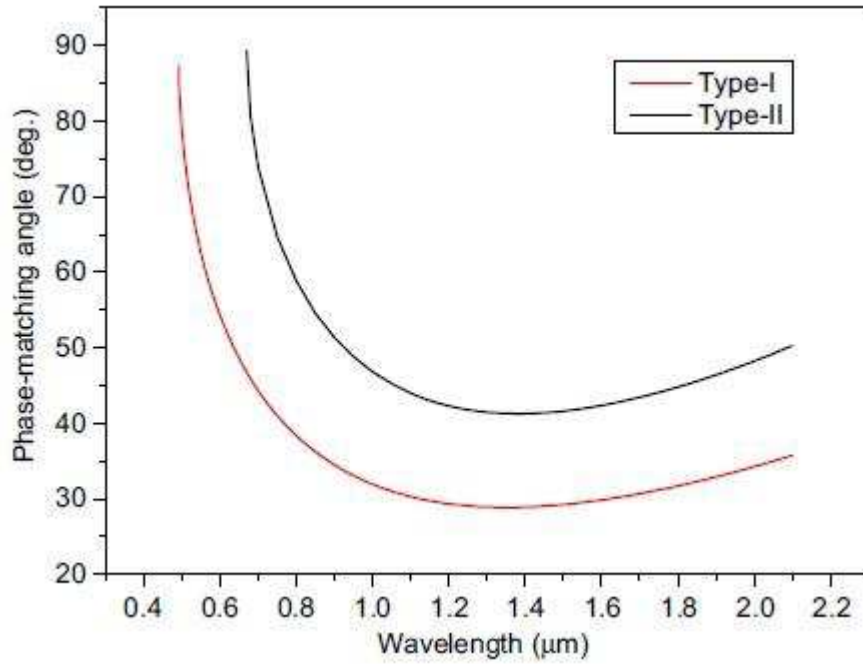


Figure 3.85 : angles d'accord de phase calculés en fonction de la longueur d'onde [75].

3.7 Tests de génération du quatrième harmonique à $\lambda = 266$ nm

Les tests de génération du quatrième harmonique à $\lambda = 266$ nm ont été réalisés sur le meilleur cristal de YAB que nous avons obtenu (YAB 10), à Okazaki (Japon), dans le cadre d'une collaboration avec T. Taira au centre laser de l'Institut des sciences moléculaires. Nous présenterons dans cette partie les mesures de rendement de conversion effectuées sur le cristal YAB 10 ainsi que sur un cristal de BBO afin d'établir une comparaison entre ces deux matériaux. L'étude des pertes d'énergie dans ces matériaux observées lors des mesures de rendements de conversion sera également présentée.

3.7.1 Caractéristiques des faisceaux laser infrarouge et vert

Le faisceau fondamental infrarouge à $\lambda = 1064$ nm est produit par un laser microchip YAG : Nd³⁺ / YAG : Cr⁴⁺ [7] (**Figure 3.86**) passivement déclenché (100Hz) et pompé par diode. La durée des impulsions est de 580 ps avec une énergie maximale de 1,71mJ par impulsion. Cela équivaut à une puissance crête d'environ 3 MW calculée à partir de la relation suivante dans le cas où l'impulsion a un profil gaussien :

$$P_{\omega} = 0,94 \frac{E_{\omega}}{\tau_{\omega}}$$

Où E_ω et τ_ω sont respectivement l'énergie par impulsion et la durée d'impulsion à 1064 nm. Un monocristal de LiB_3O_5 (LBO) ($5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$) taillé pour un accord de phase en type I (plan XY, $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 12,5^\circ$) est utilisé pour la génération de seconde harmonique à 532 nm. Une énergie par impulsion de 0,9 mJ correspondant à un rendement de conversion en énergie η_E ($1064 \text{ nm} \rightarrow 532 \text{ nm}$) de 53 % est ainsi obtenu. Le choix de LBO se justifie par son excellente qualité cristalline, sa large tolérance angulaire ainsi que par un d_{eff} (0,83 pm/V) assez élevé.

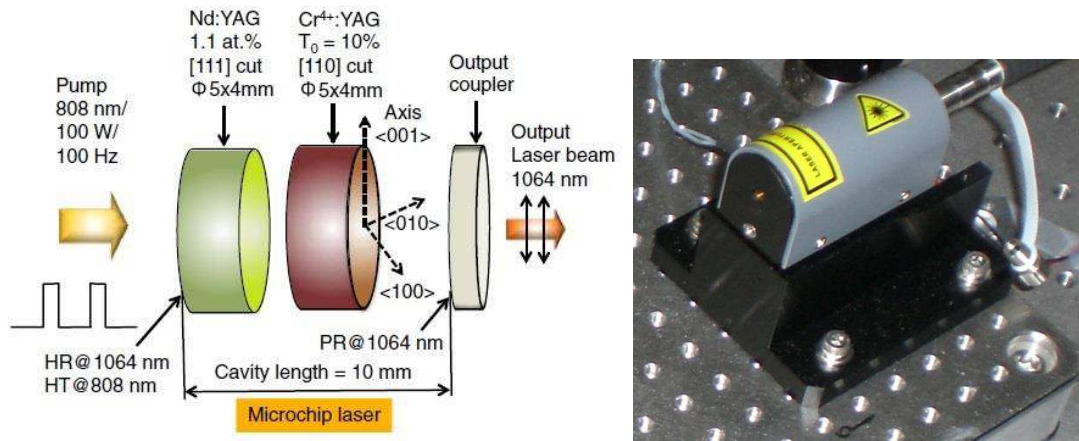


Figure 3.86 : photo et structure d'un laser microchip YAG : Nd / YAG : Cr^{4+} [7].

Le schéma du montage utilisé pour nos tests de conversion de fréquence est présenté **Figure 3.87**. Une lame demi-onde et un polariseur P1 permettent de contrôler la polarisation du rayonnement infrarouge. Celui-ci est focalisé dans le cristal de LBO grâce à une lentille F1 de focale $f = 175 \text{ mm}$. Le waist w_0 du faisceau laser infrarouge, rayon minimal au point de focalisation a été mesuré à $350 \mu\text{m}$. Le faisceau laser vert produit est réfléchi vers le second étage de conversion grâce au miroir dichroïque M1 (HT à 1064 nm, HR à 532 nm). Une fenêtre en silice S orientée de 45° par rapport au faisceau vert est utilisée afin de prélever une partie de celui-ci de façon à connaître précisément l'énergie incidente. La courbe de calibration présentée **Figure 3.88** permet de calculer l'énergie transmise E_t par cette lame de silice en fonction de l'énergie prélevée E_p .

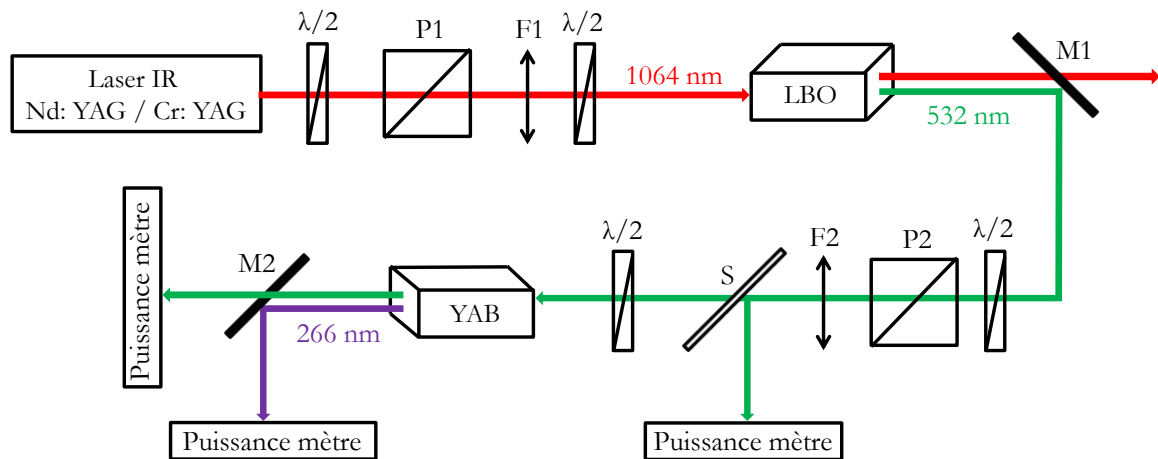


Figure 3.87 : schéma du montage pour les mesures de rendement de conversion η (532 nm $\rightarrow$ 266 nm).

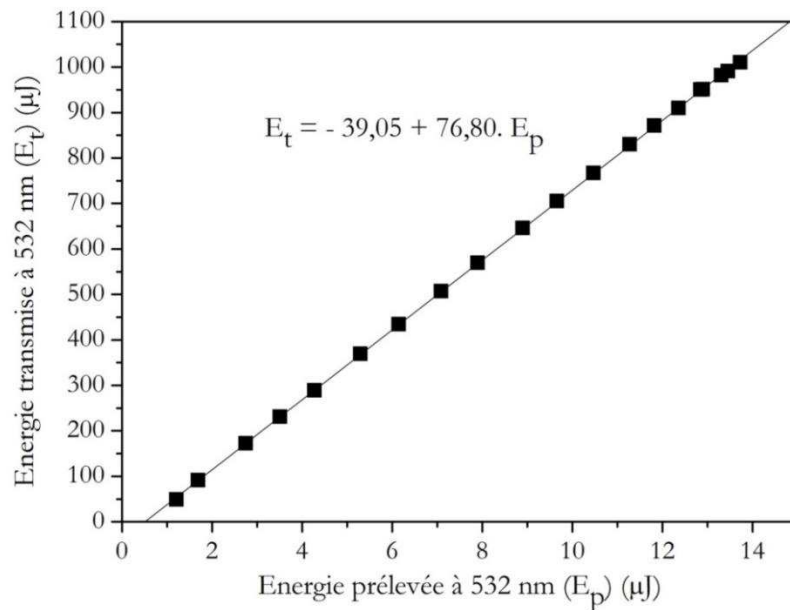


Figure 3.88 : courbe de calibration de la fenêtre en silice $E_t = f(E_p)$ à 532 nm.

Le faisceau vert est ensuite focalisé dans le cristal de YAB grâce à une lentille F2 de distance focale $f = 150$ mm. La qualité du faisceau vert (M^2) ainsi que son waist (w_0) ont été mesurés grâce à la méthode « knife-edge » [117] selon deux directions transverses (**Figure 3.89**). La relation suivante permet de déterminer ces paramètres :

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

La longueur de Rayleigh Z_R définie par :

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

Z_R est la distance par rapport à la position du waist w_0 où le rayon du faisceau est augmenté d'un facteur $\sqrt{2}$. On peut également définir b , appelé paramètre confocal, qui est le double de la longueur de Rayleigh. On considère que b est la longueur sur laquelle le front d'onde reste quasiment plan.

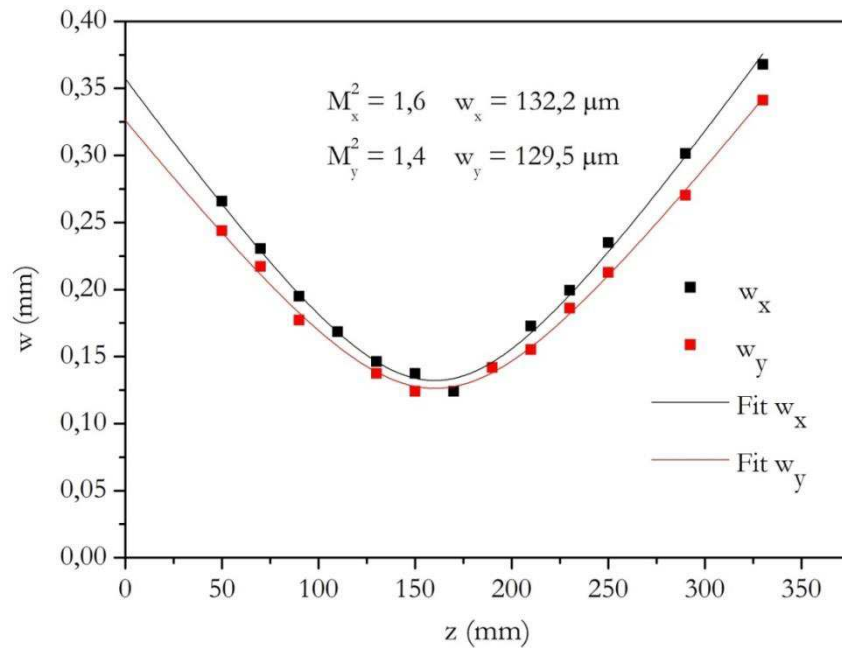


Figure 3.89 : mesure de la qualité de faisceau M^2 à 532 nm selon deux directions transverses x et y (horizontale et verticale).

Sachant que pour un faisceau gaussien parfait $M^2 = 1$, le faisceau utilisé avec $M^2 = 1,5$ est donc de bonne qualité. Les faisceaux UV et vert résiduel à la sortie du second cristal non linéaire (YAB) sont respectivement réfléchis et transmis vers des puissances-mètres grâce au miroir dichroïque M2 (HT à 532 nm, HR à 266 nm).

La mesure de la durée d'impulsion du faisceau vert τ_{532} est présentée **Figure 3.90**. La valeur obtenue est 530 ps. L'obtention de valeurs précises pour ce type de mesure étant très délicate

(influence de l'orientation du détecteur par rapport au faisceau etc.), on considère que la valeur donnée est une valeur moyenne.

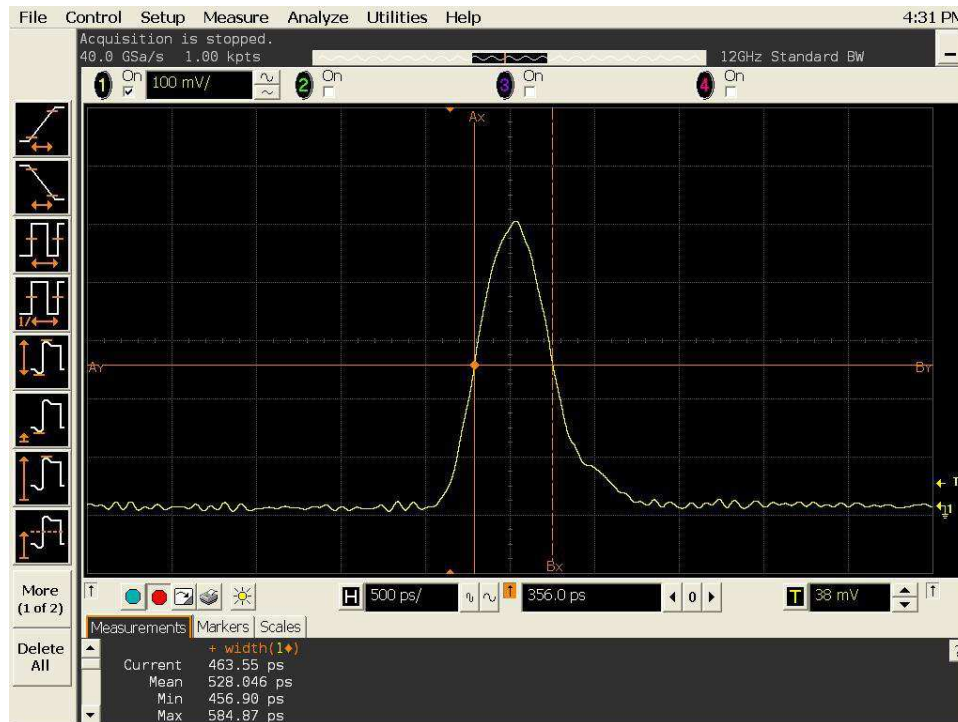


Figure 3.90 : mesure de la durée d'impulsion τ_{532} du faisceau vert.

Le tableau suivant (**Tableau 3.22**) résume les principales propriétés du faisceau vert :

Tableau 3.22 : caractéristiques du faisceau vert.

Waist w_0 (μm)	M^2	Longueur de Rayleigh Z_R (cm)	Paramètre confocal b (cm)	Durée d'impulsion (ps)
130	$\approx 1,5$	6,65	13,3	≈ 530

3.7.2 Rendement de conversion

La lame ($15 \times 15 \times 2,94 \text{ mm}^3$) provenant du cristal YAB 10 a été taillée pour un accord de phase en type I ($o + o \rightarrow e$) [plan ZX, $\theta = 66,9^\circ$, $\varphi = 0^\circ$] (**Figure 3.91**). Celle-ci n'est pas traitée antireflet. Une large section de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ a été choisie afin de pouvoir scanner une grande surface et donc d'évaluer l'homogénéité du cristal. La faible épaisseur (2,94 mm) se justifie quant à elle par la forte absorption à 266 nm. En effet, l'échantillon a une absorption de 55 % à 266 nm

en tenant compte des pertes par réflexion ($\alpha_{266} = 2,7 \text{ cm}^{-1}$, perte par réflexion sur chaque face $R = 9\%$) (l'absorption de cet échantillon a été étudiée dans la partie 3.4.1).

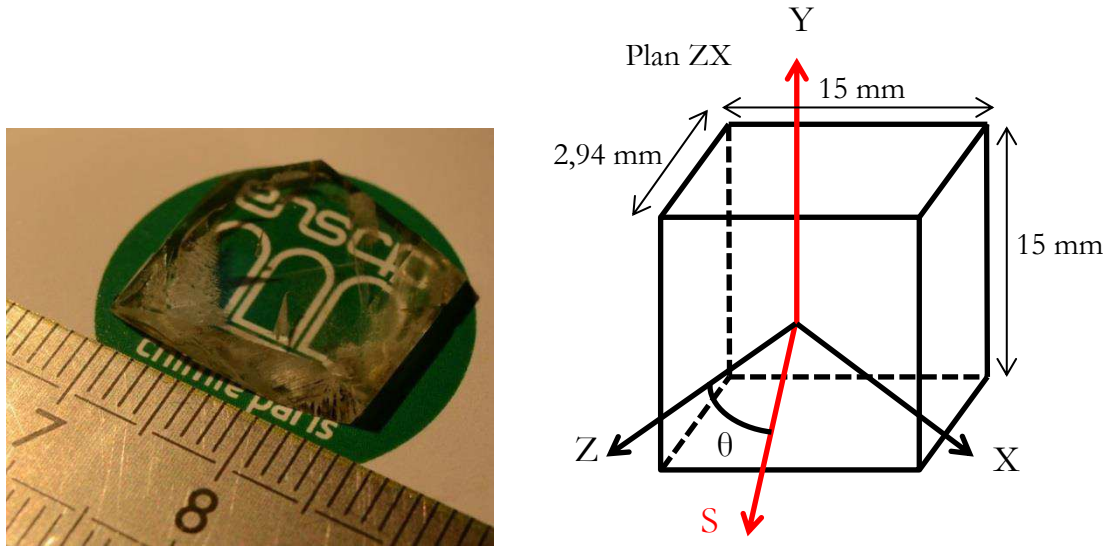


Figure 3.91 : photo de la lame du cristal YAB 10 taillée en condition d'accord de phase ($\theta = 66.9^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) dans le plan ZX pour la GSH ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) en type I (s est la direction de propagation).

Le coefficient non linéaire effectif d_{eff} pour une symétrie ponctuelle 32 et un accord de phase type I se calcule grâce à la relation ci-dessous :

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

On obtient $d_{\text{eff}} = 0,63 \text{ pm/V}$ en prenant $d_{11} = 1,62 \text{ pm/V}$ [118]. Le walk-off ϱ est quant à lui égal à 33 mrad [53]. La connaissance de ϱ et de w_0 nous permet de calculer la longueur d'interaction L_I grâce à la relation suivante :

$$L_I = \frac{w_0 \sqrt{\pi}}{\varrho}$$

La longueur d'interaction 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 $6,9 \text{ mm}$, qui est supérieure à la longueur du cristal.

Les propriétés du cristal étudié sont résumées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 3.23**) :

Tableau 3.23 : propriétés du cristal de YAB 10 étudié.

Angle d'accord de phase (°)	d_{eff} (pm/V)	Tolérance angulaire $\Delta\theta \cdot L$ (mrad. cm)	ρ (mrad)	Longueur L (mm)	α (cm ⁻¹) à 266 nm	L_1 (mm)
67	0,63	0,41	33	2,94	2,7	6,9

Les mesures de rendement de conversion ont été difficiles à mener car il s'est avéré que l'échantillon était très inhomogène. De nombreuses zones du cristal diffusent et diffractent. Comme on peut le voir sur la **Figure 3.92**, la qualité du faisceau UV était variable suivant la position dans le cristal. De plus, à chaque position dans le cristal, l'orientation de celui-ci devait être modifiée afin de maximiser l'énergie UV. Ces observations peuvent être mises en relation avec l'étude sur les macles (partie 3.5) : les joints de macle sont des zones perturbées pouvant être responsables de la diffusion et de la diffraction. Les mesures présentées ci-dessous ont donc été réalisées dans une zone où les pertes par diffusion sont négligeables.

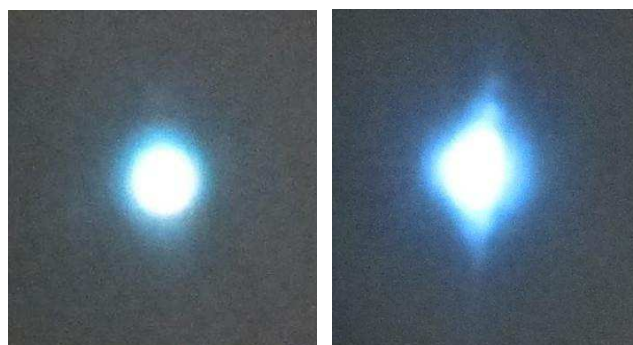


Figure 3.92 : photos de deux faisceaux UV à 266 nm prises à deux positions dans le cristal.

Le rendement de conversion par GSH (532 nm $\rightarrow$ 266 nm) ainsi que l'énergie générée à 266 nm en fonction de l'énergie incidente à 532 nm sont représentées sur la **Figure 3.93**. En tenant compte des pertes par réflexion du cristal à 532 nm et 266 nm, une énergie de 113 μ J à 266 nm correspondant à un rendement de conversion en énergie η_E de 12,2 % a été obtenue. Le spectre présenté **Figure 3.94** prouve que l'on a bien généré un rayonnement laser à 266 nm. Précisons que le rendement de conversion η_E calculé ici est un rendement moyen en énergie, différent du véritable rendement en puissance η_P calculé à partir des puissances crêtes.

$$\eta_E = \frac{E_{266}}{E_{532}^0}$$

$$\eta_P = \frac{P_{266}}{P_{532}^0}$$

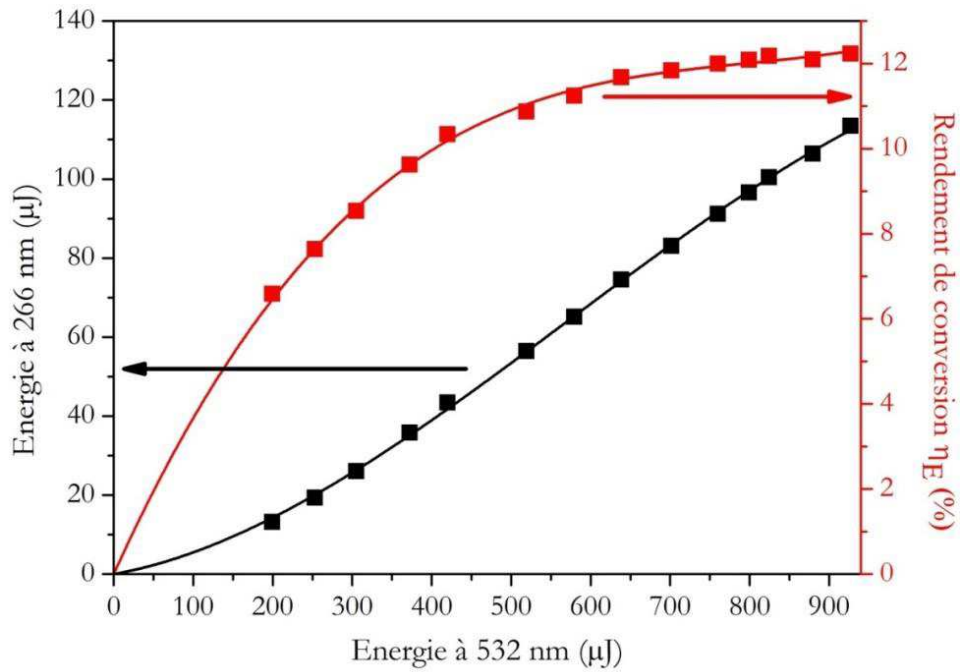


Figure 3.93 : rendement de conversion et énergie UV à 266 nm obtenus en fonction de l'énergie incidente à 532 nm pour un cristal de YAB 10 de 2,94 mm taillé en condition d'accord de phase dans le plan ZX pour la GSH (532 nm $\rightarrow$ 266 nm) en type I.

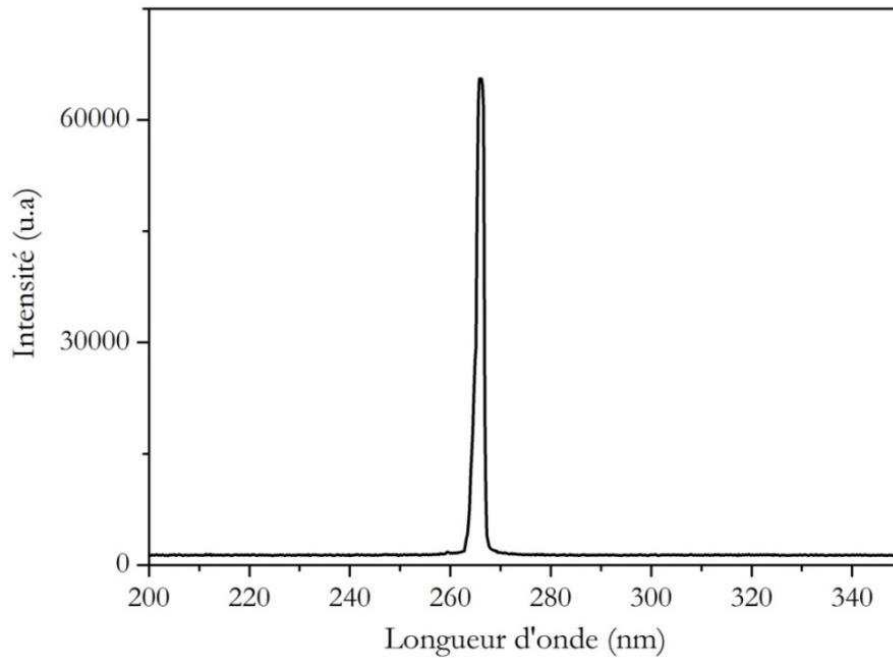


Figure 3.94 : spectre du faisceau UV.

Tout comme pour le faisceau vert, la durée d'impulsion du faisceau UV a été mesurée (**Figure 3.95**). On obtient $\tau_{266} \approx 445$ ps pour l'énergie maximale UV obtenu $E_{266} = 113$ μ J. On

calcule pour ce point le rendement en énergie η_E , le rendement en puissance η_P ainsi que l'intensité à 266 nm qui valent respectivement 12,2 %, 14,6 % et 0,9 GW/cm². L'intensité se calcule grâce à la relation ci-dessous où P est la puissance et w_0 le waist. On considère pour notre mesure que les waists des faisceaux verts et UV sont égaux.

$$I = \frac{2P}{\pi w_0^2}$$

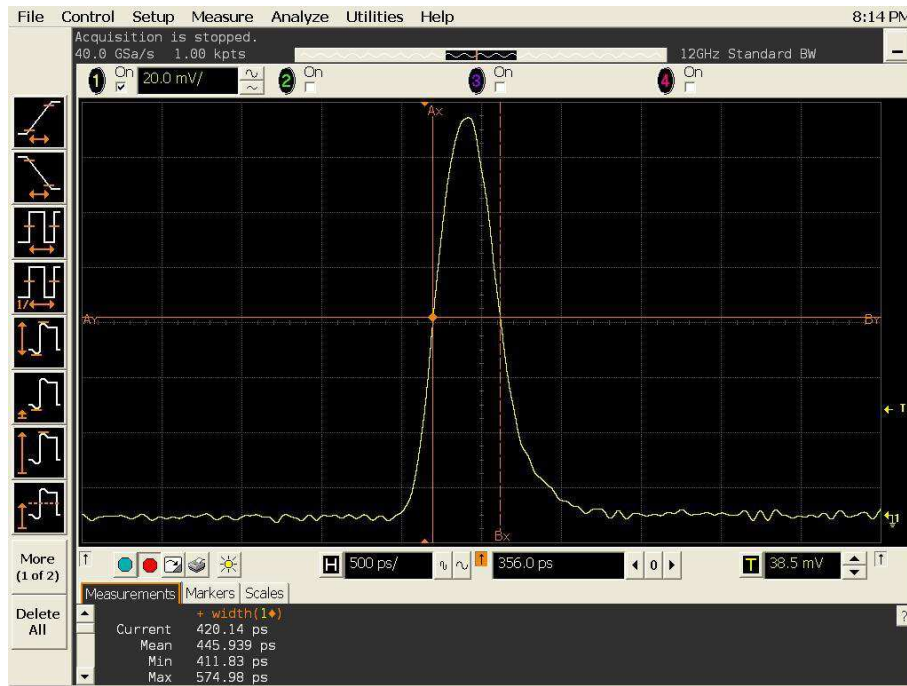


Figure 3.95 : mesure de la durée d'impulsion τ_{266} du faisceau UV.

À titre de comparaison, les mêmes mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions sur un cristal de YAB (12 x 7 x 2,2 mm³) synthétisé en flux Li₂WO₄ – B₂O₃ qui nous a été fourni par D. Rytz de l'entreprise FEE. Une énergie de 27 μJ à 266 nm correspondant à un rendement de conversion de 3,4 % a été obtenue (**Figure 3.96**). La faible énergie ultraviolette obtenue se justifie par un coefficient d'absorption très élevé de ce cristal ($\alpha_{266} = 16,7 \text{ cm}^{-1}$) à 266 nm.

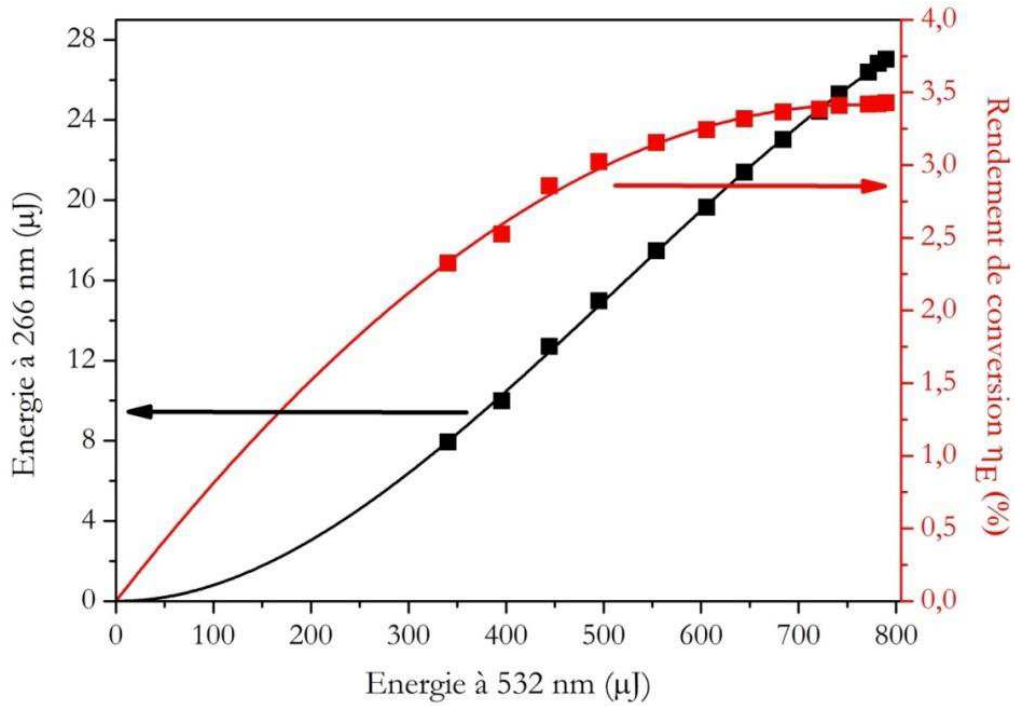


Figure 3.96 : rendement de conversion et énergie UV à 266 nm obtenus en fonction de l'énergie à 532 nm pour un cristal de YAB synthétisé en flux $K_2Mo_3O_{10}$ taillé en condition d'accord de phase dans le plan ZX pour la GSH (532 nm $\rightarrow$ 266 nm) en type I.

3.7.3 Étude des pertes dans le YAB

Les mesures de rendement de conversion ont mis en évidence une importante perte d'énergie E_{PERTE} qui se calcule grâce à la relation ci-dessous (**Eq**) où E_{532}^0 est l'énergie incidente à 532 nm, E_{532}^R est l'énergie résiduelle à 532 nm et E_{266} est l'énergie mesurée à 266 nm. Par exemple, lorsqu'on génère 113 μJ à 266 nm, la perte d'énergie est de 317 μJ. La **Figure 3.97** représente l'énergie à 266 nm (E_{266}), l'énergie résiduelle à 532 nm (E_{532}^R) ainsi que les pertes (E_{PERTE}) en fonction de l'énergie incidente à 532 nm (E_{532}^0) pour le cristal de YAB que nous avons étudié.

$$E_{\text{PERTE}} = E_{532}^0 - E_{532}^R - E_{266}$$

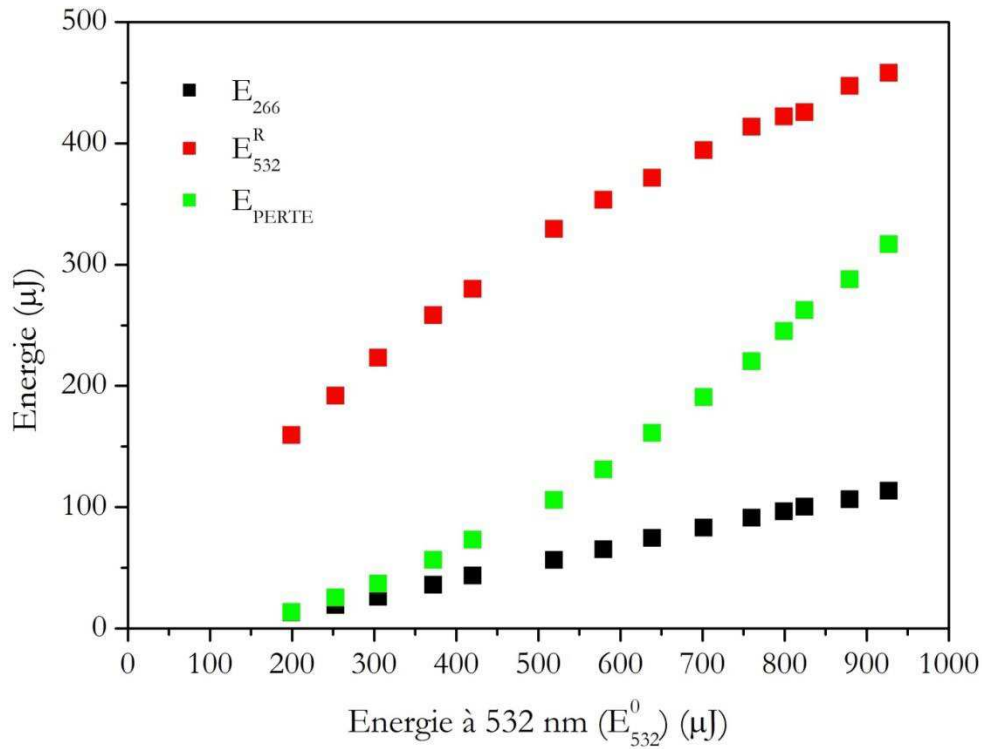


Figure 3.97 : énergie à 266 nm (E_{266}), énergie résiduelle à 532 nm (E_{532}^R) et perte d'énergie (E_{PERTE}) en fonction de l'énergie incidente à 532 nm (E_{532}^0) pour le YAB 10 lors de la GSH à 266 nm.

Les pertes peuvent être de plusieurs types :

- pertes par diffusion (voire diffraction),
- 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 et absorption de deux photons à 266 nm.

Nous pouvons probablement négliger les pertes par diffusion car nous avons sélectionné pour ces mesures une zone qui diffuse très peu. L'absorption linéaire à 532 nm est elle aussi négligeable car le coefficient d'absorption est très faible. En effet, $\alpha_{532} = 0,069 \text{ cm}^{-1}$. Concernant l'absorption à deux photons, elle se mesure par la détermination du coefficient β (cm/GW) issu de l'équation ci-dessous où α (cm⁻¹) est le coefficient d'absorption linéaire, β (cm.GW⁻¹) le coefficient d'absorption à deux photons et I l'intensité (GW.cm⁻²) :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2$$

Le coefficient β est déterminé le plus souvent en mesurant la transmittance ($T = E(\lambda) / E_0(\lambda)$) en fonction de l'intensité. L'absorption à deux photons se caractérise par une

diminution de la transmittance lorsque l'intensité augmente pour une longueur d'onde donnée. Elle se manifeste généralement pour des intensités supérieures à 10 MW/cm^2 [119]. Afin de vérifier la présence ou non d'une absorption de deux photons à 532 nm, nous avons tourné l'échantillon de 90° afin de ne plus être dans les conditions d'accord de phase. Il s'avère que la transmittance demeure constante quelle que soit l'énergie incidente. L'absorption de deux photons à 532 nm est donc à écarter. Quant à l'absorption d'un photon à 266 nm et d'un photon à 532 nm, elle n'a pas pu être mesurée.

Cependant, les deux hypothèses les plus probables sont l'absorption linéaire et de deux photons à 266 nm. Comme nous l'avons dit dans la partie 3.7.2, le coefficient d'absorption à 266 nm est de $2,7 \text{ cm}^{-1}$. Cela correspond à une absorption de 55 % à 266 nm. Nous pouvons donc supposer que la majeure partie des pertes provienne de l'absorption linéaire. Concernant l'absorption à deux photons à 266 nm, nous n'avons pas pu la mesurer directement. Cependant, le tracé de la transmittance $T = E_{266} / E_{266}^{\text{Totale}}$ où $E_{266}^{\text{Totale}} = E_{266} + E_{\text{PERTE}}$, en fonction de l'intensité totale à 266 nm, permet de déterminer si l'absorption à deux photons est significative.

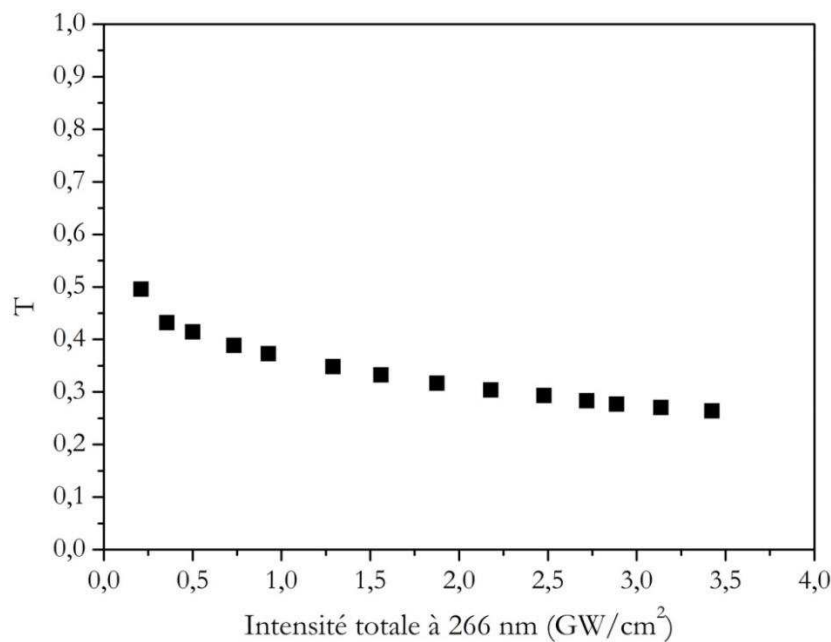


Figure 3.98 : mesure de la transmittance $T = E_{266} / E_{266}^{\text{Totale}}$ du cristal de YAB 10 en fonction de l'intensité totale à 266 nm.

On observe sur la **Figure 3.98** une chute de la transmittance alors qu'en l'absence d'absorption à deux photons la transmittance doit être constante. De plus, l'intensité générée à 266 nm dans le cristal est de l'ordre du GW/cm^2 . Une absorption à deux photons est donc fort probable. Précisons que l'expérience réalisée n'est pas la véritable expérience permettant de mesurer le coefficient d'absorption à deux photons β car le cristal est en condition d'accord de phase et donc que l'énergie à 266 nm est produite dans le cristal et non pas par une source laser externe. Nous pouvons donc conclure que la perte d'énergie observée lors de la GSH ($532 \rightarrow 266$) dans le YAB 10 provient majoritairement d'une absorption linéaire à 266 nm mais aussi d'une absorption à deux photons à 266 nm.

3.7.4 Rendement de conversion dans BBO

Le BBO, étant actuellement le principal matériau commercial pour la GSH à 266 nm, nous avons réalisé une mesure de rendement de conversion dans les mêmes conditions que précédemment sur un cristal de BBO traité antireflet de dimensions $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$ taillé pour un accord de phase type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$, $\varphi = 0^\circ$). Soulignons que ce cristal est deux fois plus long que l'échantillon de YAB 10 que nous avons étudié. 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 sur la **Figure 3.99**.

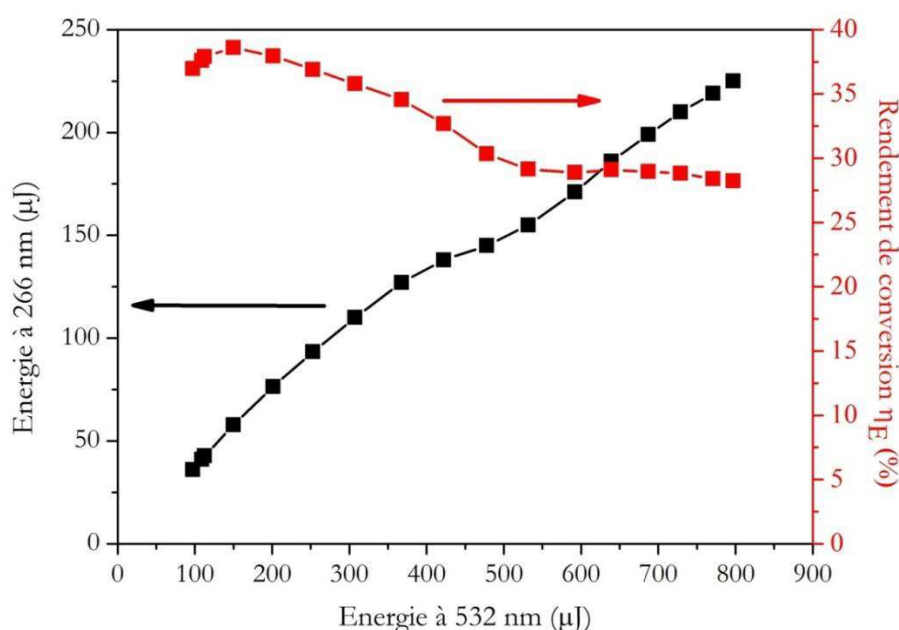


Figure 3.99 : rendement de conversion et énergie UV à 266 nm obtenus en fonction de l'énergie à 532 nm pour un cristal de BBO de 6 mm taillé en condition d'accord de phase dans le plan ZX pour la GSH ($532 \text{ nm} \rightarrow 266 \text{ nm}$) en type I.

Une énergie de 225 μJ à 266 nm et un rendement de conversion η_E de 37 % ont été obtenus au maximum. Précisons que la longueur du cristal n'est pas idéale par rapport à la taille du faisceau utilisé. En effet, BBO possède un walk-off $\rho = 85,3 \text{ mrad}$, bien plus important que celui du YAB ($\rho = 33 \text{ mrad}$). La longueur d'interaction L_I vaut donc ici 2,7 mm. La conversion ne sera donc pas totalement efficace étant donné que le cristal fait 6 mm. Concernant l'énergie UV et le rendement de conversion obtenus, ils sont respectivement deux fois et trois fois meilleurs que ceux du YAB. Cela peut s'expliquer par la qualité cristalline du BBO qui est supérieure à celle du YAB, mais aussi par sa grande efficacité de conversion caractérisée par un d_{eff} de 1,75 pm/V. De plus, l'absorption linéaire à 266 nm de BBO, même si elle n'a pas pu être mesurée, est connue pour être assez faible [84]. *Bhandari et al.* [92] ont obtenu une courbe de rendement de conversion (courbe bleue) (**Figure 3.100**) similaire à celle obtenue dans notre cas. Ils ont effectué des tests de génération de quatrième harmonique à 266 nm grâce à un cristal de BBO de dimensions $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ taillé pour un accord de phase de type I et un laser microchip YAG : Nd^{3+} / YAG : Cr^{4+} passivement déclenché (100Hz) avec une durée d'impulsion de 365 et une énergie maximale par impulsion de 3 mJ.

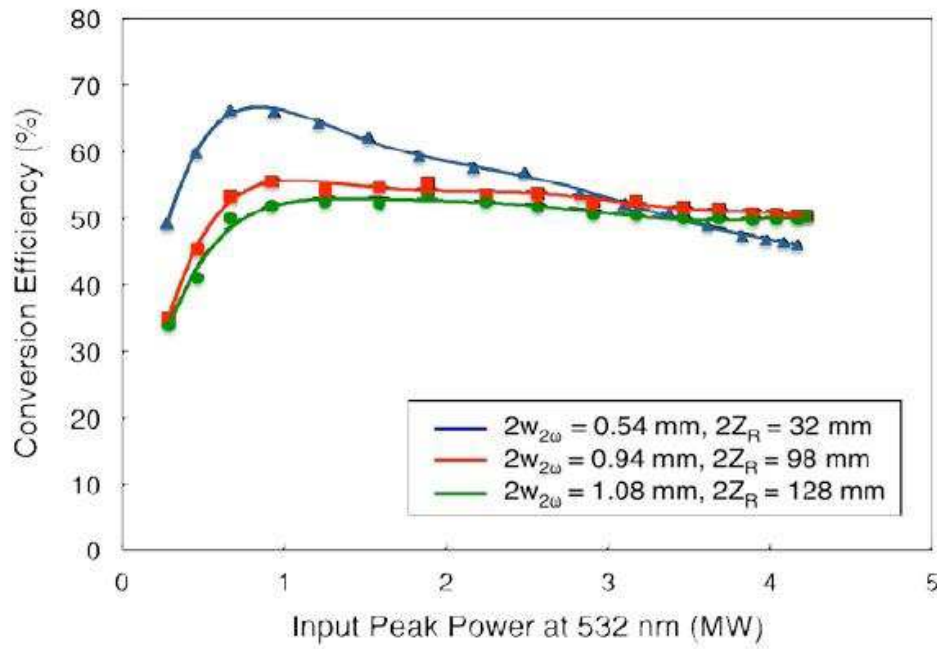


Figure 3.100 : rendements de conversion η (532 nm $\rightarrow$ 266 nm) pour un cristal de BBO ($5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$) taillé pour un accord de phase type I dans différentes conditions de focalisation [92].

Concernant l'allure de la courbe bleue (**Figure 3.100**) et celle de la **Figure 3.99**, elles présentent toutes les deux une chute du rendement de conversion à forte puissance. Dans notre cas, une grande partie de l'énergie engagée dans le processus de conversion de fréquences est perdue. Lorsqu'on génère 225 μJ à 266 nm, la perte d'énergie est de 340 μJ . La **Figure 3.101** représente l'énergie à 266 nm (E_{266}), l'énergie résiduelle à 532 nm (E_{532}^R) ainsi que les pertes (E_{PERTE}) en fonction de l'énergie incidente à 532 nm (E_{532}^0) pour le cristal de BBO que nous avons étudié.

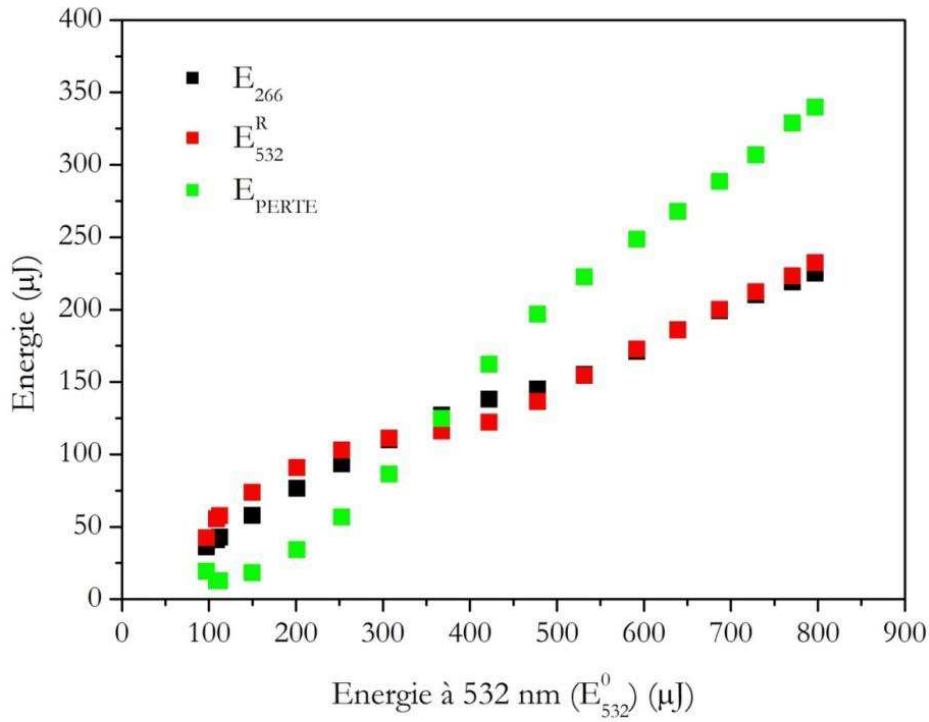


Figure 3.101 : énergie à 266 nm (E_{266}), énergie résiduelle à 532 nm (E_{532}^R) et perte d'énergie (E_{PERTE}) en fonction de l'énergie incidente à 532 nm (E_{532}^0) pour un cristal de BBO de 6 mm lors de la GSH à 266 nm.

Tout comme pour le YAB, les pertes par diffusion, l'absorption linéaire et à deux photons à 532 nm sont négligeables. Comme nous l'avons dit plus haut, l'absorption linéaire à 266 nm est connue pour être faible. Nous pouvons donc également la négliger. L'hypothèse la plus probable reste donc l'absorption à deux photons à 266 nm.

Contrairement au YAB où aucune données concernant l'absorption à deux photons n'est présente dans la littérature, le coefficient β de BBO a déjà été mesuré pour plusieurs longueurs d'onde (211 nm, 248 nm, 264 nm et 266 nm) [119][120][121]. À 266 nm, R. DeSalvo *et al.* [122] ont déterminé $\beta = 0,9$ cm/GW mesuré pour des intensités à 266 nm de l'ordre de la dizaine de GW/cm². C'est la seule valeur connue à ce jour. À titre de comparaison, CLBO possède un coefficient $\beta = 1,5 - 3$ cm/GW à 266 nm mesuré pour des intensités de l'ordre de la centaine de MW/cm² [123]. À 264 nm, les coefficients β de LBO, KDP et BBO sont respectivement 0,15 cm/GW, 0,26 cm/GW et 0,93 cm/GW [120].

Afin de déterminer si l'absorption à deux photons est significative, nous avons procédé à la même expérience que pour le YAB, à savoir le tracé de la transmittance $T = E_{266} / E_{266}^{Totale}$ en fonction de l'intensité totale à 266 nm (**Figure 3.102**).

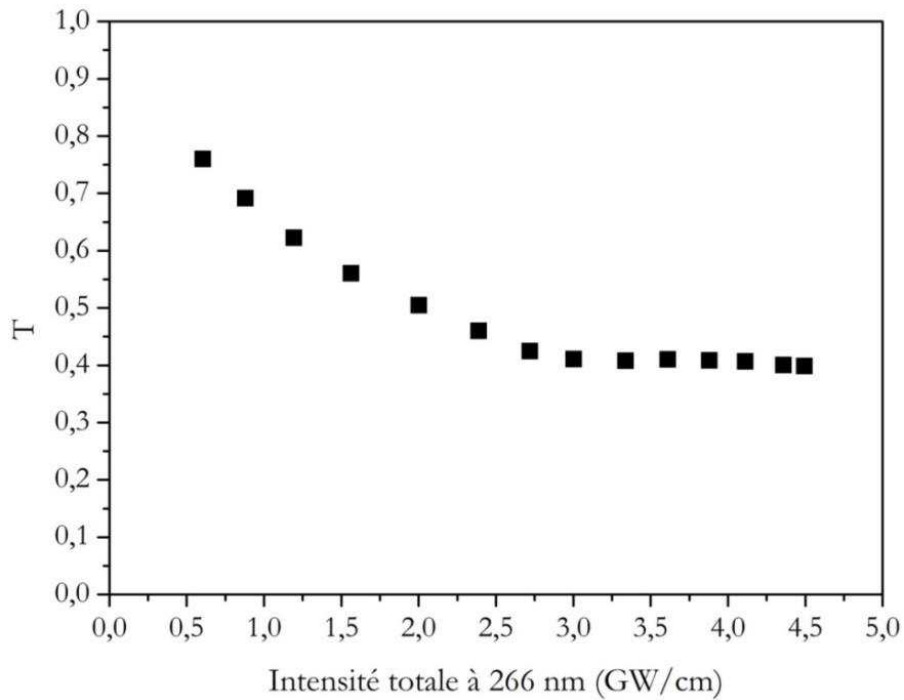


Figure 3.102 : mesure de la transmittance $T = E_{266} / E_{266}^{\text{Totale}}$ du cristal de BBO en fonction de l'intensité totale à 266 nm.

On observe sur la **Figure 3.102** une chute significative de la transmittance révélatrice d'une absorption à deux photons. Contrairement au YAB, où l'absorption linéaire à 266 nm était principalement responsable de la perte d'énergie, dans le cas du BBO, la majeure partie des pertes proviennent d'une absorption à deux photons à 266 nm.

Une énergie de 113 uJ à 266 nm correspondant à un rendement de conversion de 12,2 % a été obtenue grâce à une pièce de dimensions 15 x 15 x 2,94 mm³ provenant du cristal YAB 10 taillée pour un accord de phase en type I (o + o → e) [plan ZX, $\theta = 66,9^\circ$, $\varphi = 0^\circ$]. Ce résultat est d'autant plus encourageant que les pertes par absorption linéaire à 266 nm sont importantes. La mesure de la transmittance à 266 nm en fonction de l'intensité à 266 nm a mis en évidence un possible phénomène d'absorption de deux photons à 266 nm. Les mêmes expériences ont été effectuées sur un cristal de BBO. Une énergie de 225 uJ à 266 nm correspondant à un rendement de conversion de 37 % a été obtenue pour un cristal de BBO de dimensions 5 x 5 x 6 mm³ taillé pour un accord de phase type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$, $\varphi = 0^\circ$). Les meilleures performances de BBO sont expliquées par une plus grande longueur de cristal, un meilleur coefficient non linéaire et aussi par une meilleure qualité cristalline. Néanmoins, la perte d'énergie dans BBO est assez importante du fait d'une absorption de deux photons à 266 nm très importante.

Conclusion

$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ cristallise dans le groupe d'espace R_{32} et sa structure est uniquement composée de groupements borates $(\text{BO}_3)^{3-}$. Ce composé présente une fusion non congruente qui contraint à une croissance par flux. Le flux que nous avons étudié est le borate de lanthane LaB_3O_6 . Plusieurs monocristaux ont donc été synthétisés en flux LaB_3O_6 grâce à la méthode TSSG sur la base de la composition molaire 1 YAB – 2 LaB_3O_6 . L'optimisation de certains paramètres de croissance, tels que la vitesse de retrait du cristal en fin de tirage ainsi que la composition du flux par l'ajout d'halogénures d'alcalin a permis d'améliorer la qualité des cristaux. Les meilleurs cristaux ont été obtenus pour la composition 1 YAB – 1,6 LaB_3O_6 – 0,4 LiF (mol).

Malgré la présence de nombreuses zones de bonne qualité cristalline, les cristaux de YAB présentent des inclusions qui ont été identifiées comme étant $\text{LaAl}_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$ et LaBO_3 . L'affinement structural, les analyses chimiques par ICP – AES, la spectroscopie basse température ainsi que l'EXAFS ont révélé la présence de lanthane. Ce dernier s'insère dans la structure en substitution de l'yttrium avec un taux de substitution d'environ 20 %. Les observations par ombroscopie et microscopie électronique à balayage ont révélé la présence de défauts étendus dont on a montré qu'ils correspondaient à des macles par mériédrie dont l'élément de symétrie est un miroir d'indexation $\{110\}$. Ces macles laissent le cristal optiquement homogène à l'exception d'une modification du signe du pouvoir rotatoire et du coefficient non linéaire. Les principales perturbations sont dues aux joints de macle qui provoquent des phénomènes de diffusion voire de diffraction, introduisant des pertes et un écart aux strictes conditions d'accord de phase. Cela rend les cristaux très inhomogènes. Les cristaux présentent également une légère inhomogénéité de composition chimique au niveau du rapport Y/La.

Concernant les propriétés optiques de nos cristaux de YAB, la transparence dans l'ultraviolet et le visible, notamment à 266 nm, n'est pas optimale du fait de la présence de bandes d'absorption intenses dues à des transferts de charge et d'autres de plus faible intensité dues à des transitions d – d. Ces absorptions sont provoquées par la présence d'ions Fe^{3+} et Cr^{3+} ($[\text{Fe}] = 4,8$ ppm, $[\text{Cr}] = 8$ ppm) provenant probablement des matières premières, malgré leur haute pureté (5N), et des creusets utilisés.

Le YAB possède un accord de phase pour la GSH à 532 nm en type I dans le plan ZX avec des propriétés non linéaires proches de celles de CLBO : il présente donc une moins bonne efficacité de conversion mais un walk-off bien moins important que BBO, avec le gros avantage de ne pas être hygroscopique. Une énergie de 113 uJ à 266 nm correspondant à un rendement de conversion en énergie de 12,2 % a été obtenue grâce à un cristal de YAB de dimensions 15 x 15 x 2,94 mm³ taillé pour un accord de phase en type I ($o + o \rightarrow e$) [plan ZX, $\theta = 66,9^\circ$, $\varphi = 0^\circ$]. Ce résultat est d'autant plus encourageant que les pertes par absorption linéaire à 266 nm et par une probable absorption de deux photons à 266 nm sont importantes. Les mêmes expériences ont été effectuées sur un cristal de BBO. Une énergie de 225 uJ à 266 nm correspondant à un rendement de conversion de 37 % a été obtenue pour un cristal de BBO de dimensions 5 x 5 x 6 mm³ taillé pour un accord de phase type I dans le plan ZX ($\theta = 47,7^\circ$, $\varphi = 0^\circ$). Les meilleures performances de BBO sont expliquées par une plus grande longueur de cristal, un meilleur coefficient non linéaire et aussi par une meilleure qualité cristalline. Néanmoins, la perte d'énergie

dans BBO est assez importante du fait d'une absorption de deux photons à 266 nm très importante.

Les résultats obtenus à la suite des tests de génération du quatrième harmonique à 266 nm ont mis en valeur le fort potentiel du YAB. L'obtention de cristaux de meilleure qualité à travers l'amélioration de la transparence et l'élimination des défauts étendus tels que les macles pourrait permettre au YAB de concurrencer BBO, matériau commercial, dans les années à venir.

Bibliographie

- [1] J. Liebertz and S. Stähr, *Z. Krist.*, vol. 165, p. 91, 1983.
- [2] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, and G. You, *Sci. Sin. B*, vol. 28, p. 235, 1985.
- [3] M. Roth and D. Perlov, “Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions,” *J. Cryst. Growth*, vol. 169, pp. 734–740, 1996.
- [4] H. Kouta and Y. Kuwano, *J. Cryst. Growth*, vol. 114, no. 676, 1991.
- [5] C. Chen, B. C. Wu, A. D. Jiang, and G. M. You, “A New ultra-violet SHG crystal beta-BaB₂O₄,” *Sci. Sin.*, vol. 18, p. 235, 1985.
- [6] “www.castech.com.” .
- [7] R. Bhandari and T. Taira, “Palm-top size megawatt peak power ultraviolet microlaser,” *Opt. Eng.*, vol. 52, no. 7, pp. 076102–1 – 076102–6, Jul. 2013.
- [8] L. Mei, Y. Wang, C. Chen, and B. Wu, “Nonlinear optical materials based on MBe₂BO₃F₂ (M=Na,K),” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 11, pp. 7014–7015, 1993.
- [9] C. Chen, G. L. Wang, X. Y. Wang, and Z. Y. Xu, “Deep-UV nonlinear optical crystal KBe₂BO₃F₂—discovery, growth, optical properties and applications,” *Appl. Phys. B*, vol. 97, pp. 9–25, May 2009.
- [10] L. Mei, Y. Wang, and C. Chen, “Crystal structure of sodium beryllium borate fluoride,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, pp. 81–87, 1994.
- [11] H. Huang, C. Chen, X. Wang, Y. Zhu, G. Wang, X. Zhang, L. Wang, and J. Yao, “Ultraviolet nonlinear optical crystal: CsBe₂BO₃F₂,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 28, no. 9, pp. 2186–2190, 2011.
- [12] C. Chen, S. Luo, X. Wang, G. Wang, X. Wen, H. Wu, X. Zhang, and Z. Xu, “Deep UV nonlinear optical crystal : RbBe₂(BO₃)F₂,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, no. 8, pp. 1519–1525, 2009.
- [13] C. Chen, “Recent advances in deep and vacuum-UV harmonic generation with KBBF crystal,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 26, pp. 425–429, Sep. 2004.
- [14] 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*, vol. 91, pp. 95–97, Feb. 2008.

- [15] L. Mei, C. He, and C. Chen, "Flux growth of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$," *J. Cryst. Growth*, vol. 132, pp. 609–610, 1993.
- [16] N. Ye and D. Tang, "Hydrothermal growth of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 293, pp. 233–235, Aug. 2006.
- [17] D. Tang, Y. Xia, B. Wu, and C. Chen, "Growth of a new UV nonlinear optical crystal: $\text{KBe}_2(\text{BO}_3)_2\text{F}_2$," *J. Cryst. Growth*, vol. 222, pp. 125–129, Jan. 2001.
- [18] X. Wang, X. Yan, S. Luo, and C. Chen, "Flux growth of large KBBF crystals by localized spontaneous nucleation," *J. Cryst. Growth*, vol. 318, pp. 610–612, Mar. 2011.
- [19] C. T. Chen, T. Kanai, X. Y. Wang, Y. Zhu, and S. Watanabe, "High-average-power light source below 200 nm from a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ prism-coupled device," *Opt. Lett.*, vol. 33, no. 3, pp. 282–284, Feb. 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 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystals," *Opt. Express*, vol. 17, no. 22, pp. 20021–20032, 2009.
- [21] G. Wang, C. Zhang, C. Chen, A. Yao, J. Zhang, Z. Xu, and J. Wang, "High-efficiency 266-nm output of a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 21, pp. 4331–4334, Jul. 2003.
- [22] 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*, vol. 28, no. 4, pp. 861–866, 2011.
- [23] N. Ye, Z. Weng, B. Wu, and C. Chen, "Two new nonlinear optical crystals $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$," *Electro-Optic Second Harmon. Gener. Mater. Devices Appl. II*, vol. 3556, pp. 21–23, 1998.
- [24] Z. Hu, N. Ushiyama, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "The crystal growth and nonlinear optical properties of $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$," *J. Cryst. Growth*, vol. 237–239, pp. 654–657, 2002.
- [25] Z.-G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. K. Yap, Y. Kagebayashi, and T. Sasaki, "A new nonlinear optical crystal $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, vol. 37, pp. L1093 – L1094, 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 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$," *Phys. Rev. B*, vol. 82, pp. 035124–1 – 035124–6, Jul. 2010.

- [27] 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*, vol. 17, no. 5, pp. 764–768, 2000.
- [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*, vol. 231, pp. 439–441, Nov. 2001.
- [29] 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*, vol. 235, pp. 1–4, Feb. 2002.
- [30] 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*, vol. 212, pp. 368–371, 2000.
- [31] 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*, vol. 348, pp. 1–4, Jun. 2012.
- [32] 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.*, vol. 11, pp. 841–844, Apr. 2009.
- [33] 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*, vol. 318, pp. 618–620, Mar. 2011.
- [34] J. Tu and D. Keszler, “ $CsLiB_6O_{10}$: a noncentrosymmetric polyborate,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 30, no. 2, pp. 209–215, 1995.
- [35] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai, “New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 13, pp. 1818–1820, 1995.
- [36] T. Sasaki, Y. Mori, and M. Yoshimura, “Progress in the growth of a $CsLiB_6O_{10}$ crystal and its application to ultraviolet light generation,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 23, pp. 343–351, Jul. 2003.
- [37] X. Yuan, G. Shen, X. Wang, D. Shen, G. Wang, and Z. Xu, “Growth and characterization of large CLBO crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 293, pp. 97–101, Jul. 2006.
- [38] D. L. Graf and W. F. Bradley, “Crystal structure of huntite, $Mg_3Ca(CO_3)_4$,” *Acta Crystallogr.*, vol. 15, no. 3, p. 238, 1962.
- [39] A. A. Ballman, “A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite,” *Am. Mineral.*, vol. 47, pp. 1380–1383, 1962.
- [40] J. Madarasz, E. Beregi, J. Sztatisz, I. Földvari, and G. Pokol, “Combined DTA and XRD study of sintering steps towards $YAl_3(BO_3)_4$,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 64, pp. 1059–1065, 2001.

- [41] N. I. Leonyuk and L. I. Leonyuk, "Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 31, pp. 179–278, 1995.
- [42] N. I. Leonyuk, "Physico-chemical basis for single crystal growth of anhydrous borates," Moscow St. University, 1985.
- [43] G. Wang, H. G. Gallagher, T. P. J. Han, and B. Henderson, "Crystal growth and optical characterisation of Cr^{3+} -doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$," *J. Cryst. Growth*, vol. 153, pp. 169–174, 1995.
- [44] J. Wang, X. Hu, H. Liu, J. Li, S. Jiang, S. Zhao, B. Teng, Y. Tian, and J. Jiang, "Growth and defects in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 229, pp. 256–260, 2001.
- [45] V. Nikolov and P. Peshev, "A new solvent for the growth of $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals from high-temperature solutions," *J. Cryst. Growth*, vol. 144, pp. 187–192, 1994.
- [46] V. L. Temerov, A. É. Sokolov, A. L. Sukhachev, A. F. Bovina, I. S. Édel'man, and A. V. Malakhovskii, "Optical properties of trigonal single crystals $(\text{Yb,Tm})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ grown from fluxes based on the bismuth and lithium molybdates," *Crystallogr. Reports*, vol. 53, no. 7, pp. 1157–1162, Nov. 2008.
- [47] G. Aka, N. Viegas, B. Teisseire, A. Kahn-Harari, and J. Godard, "Flux Growth and Characterization of Rare-earth-doped Non-linear Huntite-type Borate Crystals: $\text{Y}_{(1-x)}\text{Nd}_x(\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Y}_{(1-x)}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 583–587, 1995.
- [48] N. I. Leonyuk and L. I. Leonyuk, "Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 31, pp. 179–278, 1995.
- [49] N. I. Leonyuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, vol. 12, 1976.
- [50] L. Nekrasova and N. Leonyuk, " $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystallization from $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ -based high-temperature solutions: Phase relationships and solubility diagrams," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 1, pp. 7–9, Dec. 2008.
- [51] S. T. Jung, D. Y. Choi, J. K. Kang, and S. J. Chung, "Top-seeded growth of Nd: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ from high temperature solution," *J. Cryst. Growth*, vol. 148, pp. 207–210, 1995.
- [52] 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 $(\text{Tm,Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ and $(\text{Yb,Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 277, pp. 252–257, Apr. 2005.
- [53] 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*, vol. 6998, pp. 699814–1 – 699814–12, 2008.

- [54] K. N. Boldyrev, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh, and M. Bettinelli, “Nonequivalent Yb³⁺ centres in Y_{1-x}Yb_xAl₃(BO₃)₄ laser crystals,” *Quantum Electron.*, vol. 41, no. 2, pp. 120–124, Feb. 2011.
- [55] 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 Yb³⁺ ion,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, pp. 1885–1889, Sep. 2012.
- [56] K. Polga and E. Beregi, “Revealing growth defects in non-linear borate single crystals by chemical etching,” *J. Cryst. Growth*, vol. 209, pp. 102–109, 2000.
- [57] S. Zhao, J. Wang, D. Sun, X. Hu, and H. Liu, “Twin structure in Yb:YAl₃(BO₃)₄ crystal,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, pp. 661–662, 2001.
- [58] P. Dekker and J. Dawes, “Characterisation of nonlinear conversion and crystal quality in Nd- and Yb-doped YAB,” *Opt. Express*, vol. 12, no. 24, pp. 5922–5930, Nov. 2004.
- [59] P. Dekker and J. Dawes, “Twinning and ‘natural quasi-phase matching’ in Yb:YAB,” *Appl. Phys. B*, vol. 83, pp. 267–271, Mar. 2006.
- [60] E. Cavalli, F. Angiuli, I. Kebaïli, M. Dammak, P. Boutinaud, and M. Bettinelli, “Luminescence dynamics of YAl₃(BO₃)₄:Sm³⁺ crystals,” *J. Lumin.*, vol. 143, pp. 562–565, Nov. 2013.
- [61] L. M. Dorozhkin, I. I. Kurstev, N. I. Leonyuk, T. I. Rimchenko, and A. V. Shestakov, “Optical second harmonic generation in a new nonlinear active medium Nd: YAB,” *Sov. Tech. Phys. Lett.*, vol. 7, pp. 555–556, 1981.
- [62] D. Jaque, “Self-frequency-sum mixing in Nd doped nonlinear crystals for laser generation in the three fundamental colours The NYAB case,” *J. Alloys Compd.*, vol. 323–324, pp. 204–209, 2001.
- [63] D. Jaque, J. Capmany, J. García Solé, Z. D. Luo, and A. D. Jiang, “Continuous-wave laser properties of the self-frequency-doubling YAl₃(BO₃)₄: Nd crystal,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, no. 6, pp. 1656–1662, Jun. 1998.
- [64] D. Jaque, J. Capmany, and J. Garcia Solé, “Continuous wave laser radiation at 669 nm from a self-frequency-doubled laser of YAl₃(BO₃)₄:Nd³⁺,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 13, pp. 1788–1790, 1999.
- [65] J. Bartschke, R. Knappe, K. J. Boller, and R. Wallenstein, “Investigation of efficient self-frequency doubling Nd: YAB lasers,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 12, pp. 2295–2300, 1997.

- [66] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, “Effective ionic radii in oxides and fluorides,” *Acta Crystallogr. Sect. B-structural Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. B25, p. 925, 1969.
- [67] P. Wang, J. M. Dawes, P. Dekker, and J. A. Piper, “Highly efficient diode-pumped ytterbium-doped yttrium aluminum borate laser,” *Opt. Commun.*, vol. 174, pp. 467–470, 2000.
- [68] P. Dekker, J. M. Dawes, J. A. Piper, Y. Liu, and J. Wang, “1.1 W CW self-frequency-doubled diode-pumped Yb : YAl₃(BO₃)₄ laser,” *Opt. Commun.*, vol. 195, pp. 431–436, 2001.
- [69] P. Dekker, J. M. Dawes, and J. A. Piper, “2.27-W Q-switched self-doubling Yb: YAB laser with controllable pulse length,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 22, no. 2, pp. 378–384, 2005.
- [70] B. Lu, J. Wang, H. Pan, M. Jiang, E. Liu, and X. Hou, “Laser self-doubling in neodymium yttrium aluminum borate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 12, pp. 6052–6054, 1989.
- [71] Z. D. Luo, J. T. Lin, A. D. Jiang, Y. C. Huang, and M. W. Qui, “Features and applications of a new self-frequency-doubling laser crystal - NYAB,” *SPIE*, vol. 1104, pp. 132–141, 1989.
- [72] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, and Z. Hu, “YAl₃(BO₃)₄: Crystal growth and characterization,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, pp. 3029–3033, Oct. 2010.
- [73] Y. Wang and R. K. Li, “d–d Transitions of Fe³⁺ ions in Fe-doped K₂Al₂B₂O₇ crystal,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, pp. 1313–1316, Aug. 2010.
- [74] H. Liu, J. Li, S. H. Fang, J. Y. Wang, and N. Ye, “Growth of YAl₃(BO₃)₄ crystals with tungstate based flux,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 15, no. 2, pp. 102–106, Apr. 2011.
- [75] J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, and C. Chen, “Crystal growth and optical properties of YAl₃(BO₃)₄ for UV applications,” *J. Cryst. Growth*, vol. 341, pp. 61–65, 2012.
- [76] T. Alekel, D. A. Keszler, and N. Ye, “Method and structure for non-linear optics,” 2006.
- [77] K. Itoh and F. Marumo, “Beta-barium borate single crystal grown by a direct czochralski method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 106, pp. 728–731, 1990.
- [78] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, and A. Zalkin, “Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 5, pp. 1968–1983, 1987.
- [79] C. McMillen and J. Kolis, “Hydrothermal crystal growth of ABe₂BO₃F₂ (A = K, Rb, Cs, Tl) NLO crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 2033–2038, Apr. 2008.
- [80] C. Chen and T. Sasaki, *Nonlinear Optical Borate Crystals*. Wiley, 2012.

- [81] C. Zhang, J. Wang, X. Cheng, X. Hu, H. Jiang, Y. Liu, and C. Chen, "Growth and properties of $K_2Al_2B_2O_7$ crystal," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 23, pp. 357–362, Aug. 2003.
- [82] Z. G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, and K. Kato, "Growth of $K_2Al_2B_2O_7$ crystal for UV light generation," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 23, pp. 353–356, Jul. 2003.
- [83] S. T. Jung, J. T. Yoon, and S. J. Chung, "Phase transition of neodymium yttrium aluminum borate with composition," *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, p. 1021, 1996.
- [84] L. K. Cheng, W. Bosenberg, and C. L. Tang, "Growth and characterization of low temperature phase barium metaborate crystals," *J. Cryst.*, vol. 89, pp. 553–559, 1988.
- [85] K. Kato, "Second-Harmonic Generation to 2048 Å in beta-BaB₂O₄," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 22, no. 7, pp. 1013–1014, 1986.
- [86] P. Becker, "Borate Materials in Nonlinear Optics," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 13, pp. 979–992, Sep. 1998.
- [87] N. Umemura, K. Yoshida, T. Kamimura, Y. Mori, T. Sasaki, and K. Kato, "New data of phase-matching properties of CsLiB₆O₁₀," *OSA TOPS Adv. Solid-State Lasers*, vol. 26, pp. 715–719, 1999.
- [88] I. Shoji, H. Nakamura, R. Ito, T. Kondo, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "Absolute measurement of second-order nonlinear optical coefficients of CsLiB₆O₁₀ for visible to ultraviolet second-harmonic wavelengths," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 18, no. 3, pp. 302–307, 2001.
- [89] A. V Smith, "Computer code SNLO," 1997.
- [90] C. Chen, G. Wang, X. Wang, Y. Zhu, Z. Xu, T. Kanai, and S. Watanabe, "Improved Sellmeier Equations and Phase-Matching Characteristics in Deep-Ultraviolet Region of KBe₂BO₃F₂ Crystal," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 44, no. 7, pp. 617–621, 2008.
- [91] 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.*, vol. 36, no. 14, pp. 2653–2655, Jul. 2011.
- [92] R. Bhandari and T. Taira, "Megawatt level UV output from [110] Cr⁴⁺:YAG passively Q-switched microchip laser," *Opt. Express*, vol. 19, no. 23, pp. 22510–22514, Nov. 2011.
- [93] R. Bhandari, T. Taira, A. Miyamoto, Y. Furukawa, and T. Tago, "> 3 MW peak power at 266 nm using Nd:YAG/ Cr⁴⁺:YAG microchip laser and fluxless-BBO," *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 7, pp. 907–913, 2012.

- [94] L. Deyra, I. Martial, F. Balembois, J. Diderjean, and P. Georges, “Megawatt peak power, 1 kHz, 266 nm sub nanosecond laser source based on single-crystal fiber amplifier,” *Appl. Phys. B*, vol. 111, pp. 573–576, Mar. 2013.
- [95] T. Kojima, S. Konno, S. Fujikawa, K. Yasui, K. Yoshizawa, Y. Mori, T. Sasaki, M. Tanaka, and Y. Okada, “20-W ultraviolet-beam generation by fourth-harmonic generation of an all-solid-state laser,” *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 1, pp. 58–60, 2000.
- [96] 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.*, vol. 259, pp. 820–822, Mar. 2006.
- [97] J. H. Lu, G. L. Wang, Z. Y. Xu, C. Chen, J. Y. Wang, C. Q. Zhang, and Y. G. Liu, “Efficient 266 nm Ultraviolet Beam Generation in $K_2Al_2B_2O_7$ Crystal,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 19, no. 5, pp. 680–681, 2002.
- [98] D. L. Graf and W. F. Bradley, “The crystal structure of huntite, $Mg_3Ca(CO_3)_4$,” *Acta Crystallogr.*, vol. 15, pp. 238–242, 1962.
- [99] B. Capelle, “Les macles et les dislocations: des défauts parfois beaux et utiles,” in *Formation continue du CNRS sur les défauts dans les cristaux*, 2012.
- [100] E. L. Belokoneva and T. I. Timchenko, “Polytypic relationships in structures of borates with the general formula $RA_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd$),” *Sov. physics, Crystallogr.*, vol. 28, p. 658, 1983.
- [101] A. D. Mills, “Crystallographic data for new rare earth borate compounds $RX_3(BO_3)_4$,” *Inorg. Chem.*, vol. 1, p. 960, 1962.
- [102] K. I. Schaffers, “A study of new optical materials,” Oregon state university, 1993.
- [103] E. L. Belokoneva, *Zhurnal Strukt. Khimii*, vol. 22, p. 196, 1981.
- [104] G. Blasse and A. Bril, “Crystal structure and fluorescence of some lanthanide gallium borates,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, p. 266, 1967.
- [105] S. F. Akhmetov, *Sov. physics, Crystallogr.*, vol. 23, p. 107, 1975.
- [106] J. Zhang, G. Zhang, Y. Li, Y. Wu, P. Fu, and Y. Wu, “Thermophysical Properties of a New Nonlinear Optical $Na_3La_9O_3(BO_3)_8$ Crystal,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 11, pp. 4965–4967, Nov. 2010.
- [107] G. Wang, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, and B. Henderson, “Novel laser gain media based on Cr^{3+} -doped mixed borates $RX_3(BO_3)_4$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 26, pp. 3906–3908, 1995.

- [108] G. Wang, H. G. Gallagher, T. P. J. Han, and B. Henderson, "The growth and optical assessment of Cr^{3+} - doped $\text{RX}(\text{BO}_3)_4$ crystals with $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$; $\text{X} = \text{Al}, \text{Sc}$," *J. Cryst. Growth*, vol. 163, pp. 272–278, 1996.
- [109] D. Rytz, "Communication privée," 2013.
- [110] "chemistry.bd.psu.edu/jircitano."
- [111] T. Schön timer and A. C. K. Jorgensen, *Optical spectra and chemical bonding in transition metal complexes*. Springer, 2004.
- [112] V. Wesemann, A. Borsutzky, R. Wallenstein, and J. A. L'huillier, "An improved Schlieren method for the sensitive and spatially resolved measurement of the quality of optical crystals with small apertures," *Appl. Phys. B*, vol. 89, pp. 377–383, Oct. 2007.
- [113] M. Bourezzou, "Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'onde VUV: endommagement optique," Université de Lorraine, 2013.
- [114] G. Friedel, "Etudes sur les groupements cristallins," *Bull. la société l'industrie minérale*, 1904.
- [115] G. Friedel, "Contribution à l'étude géométrique des macles," *Bull. la société française minéralogie*, vol. 43, pp. 246–294, 1920.
- [116] D. A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media," *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 6, p. 1977, 1962.
- [117] Y. Suzaki and A. Tachibana, "Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge," *Appl. Opt.*, vol. 14, no. 12, pp. 2809–2810, 1975.
- [118] Z. . Luo, J. . Lin, A. . Jiang, Y. . Huang, and M. . Qui, "Recent advances of nonlinear crystals for frequency conversion," *Proc. Spie*, vol. 1104, pp. 132–141, 1989.
- [119] M. Divall, K. Osvay, G. Kurdi, E. J. Divall, J. Klebniczki, J. Bohus, Á. Péter, and K. Polgár, "Two-photon-absorption of frequency converter crystals at 248 nm," *Appl. Phys. B*, vol. 81, pp. 1123–1126, Sep. 2005.
- [120] A. Dubietis, G. Tamosauskas, A. Varanavicius, and G. Valiulis, "Two-photon absorbing properties of ultraviolet phase-matchable crystals at 264 and 211 nm," *Appl. Opt.*, vol. 39, no. 15, pp. 2437–2440, May 2000.
- [121] S. Wu, G. A. Blake, S. Sun, and H. Yu, "Two-photon absorption inside β -BBO crystal during UV nonlinear optical conversion," *Proc. Spie*, vol. 3928, 2000.
- [122] R. Desalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-bahae, "Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n_2 in wide bandgap solids," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 32, no. 8, pp. 1324–1333, 1996.

- [123] T. Kamimura, R. Nakamura, H. Horibe, M. Nishioka, M. Yamamoto, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, and K. Yoshida, “Characterization of Two-Photon Absorption Related to the Enhanced Bulk Damage Resistance in CsLiB₆O₁₀ Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 21, pp. L665–L667, May 2005.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est attaché à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux optiques non linéaires (ONL) prometteurs devant permettre la réalisation de lasers solides émettant autour de 350 nm (343 nm et 355 nm) et de 266 nm qui sont respectivement le troisième et le quatrième harmonique de lasers solides infrarouges de type YAG : Tr^{3+} ($\text{Tr} = \text{Nd}, \text{Yb}$).

Le premier volet de ce travail concerne la croissance du fluoroborate de calcium $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ en vue de la génération du troisième harmonique à 343 nm. Ce matériau a tout d'abord été étudié par *K. Xu* lors de sa thèse au LCMCP entre 2004 et 2007. CBF possède une structure analogue à celle des oxoborates de calcium et de terre rare de type $\text{Ca}_4\text{Tr}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ ($\text{Tr} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$). Le groupement anionique de ce composé est $[\text{BO}_3]$. Il s'agit d'un cristal monoclinique (groupe d'espace Cm) dont la fusion est non congruente. LiF avait été identifié comme flux permettant la cristallogénèse de CBF et les meilleurs résultats avaient été obtenus dans le cas d'une croissance sous air, en four Czochralski et à partir d'un mélange de composition 20 CBF – 80 LiF (% mol). Malgré tout, les cristaux présentaient de nombreuses inclusions de LiF dues à une croissance instable provoquée par la forte volatilité de LiF. Ce matériau avait été identifié comme prometteur pour la GTH à 343 nm et 355 nm à la suite de la mesure de certaines propriétés non linéaires se révélant comparables à celles de LBO.

La suite logique était donc de continuer la caractérisation de ce matériau, mais aussi d'améliorer sa qualité cristalline à travers la modification des paramètres de croissance et du flux. L'augmentation des gradients thermiques (35 °C/cm à 50 °C/cm) a permis dans le cas d'une croissance à partir du mélange 20 CBF – 80 LiF (% mol) d'obtenir un cristal de bonne qualité. Deux cubes de dimensions 5 x 5 x 5 mm³ ont pu être taillés et orientés en vue d'expériences de GTH à 343 nm. Néanmoins, tout comme pour les cristaux de *K. Xu*, les inclusions de LiF sont toujours présentes. Concernant l'amélioration du flux, des analyses thermiques différentielles ont permis d'identifier LiF – NaF, LiF – CaF_2 et CaF_2 comme des flux possibles pour la croissance de cristaux de CBF. Dans le cas du système 20 CBF – (80 – x) LiF – x CaF_2 , la composition à retenir est 20 CBF – 69 LiF – 11 CaF_2 (% mol) car c'est celle qui contient la plus grande quantité de CaF_2 tout en conservant un comportement pseudo-binaire avec une cristallisation du CBF vers 1000 °C, tout comme dans le cas de la composition 20 CBF – 80 LiF (% mol). Le choix de cette composition permet donc de réduire la quantité de LiF, et donc d'éventuellement diminuer la volatilité du bain. Dans le système 20 CBF – (80 – x) LiF – x NaF (% mol), l'augmentation de la teneur en NaF permet de diminuer la température de cristallisation de l'eutectique et donc d'augmenter l'écart avec la température de cristallisation de CBF, ce qui est favorable à la cristallisation de CBF. Enfin, l'utilisation de CaF_2 permet de réaliser un « autoflux » et d'obtenir également un comportement pseudo-binaire mais à des températures plus élevées (1100 – 1250 °C). L'obtention d'un cristal, bien que fracturé, de CBF en four Czochralski à partir du mélange 35 CBF – 65 CaF_2 (% mol) montre que le flux CaF_2 est une réelle alternative au flux LiF, notamment grâce à sa plus faible volatilité.

La génération du troisième harmonique à 343 nm d'un laser YAG : Yb a pour la première fois été réalisée dans CBF. Des cristaux de dimensions 3 x 3 x 3 mm³ et 3 x 3 x 5 mm³ ont

respectivement été taillés pour un accord de phase en type II dans les plans YZ et XY. Le meilleur résultat a été obtenu pour le cristal taillé dans le plan XY avec une puissance moyenne de 300 mW correspondant à un rendement de conversion η ($1030 \rightarrow 343$ nm) = 1,5 %. La faible puissance obtenue s'explique par la qualité cristalline de CBF, qui est loin d'être optimale, et la longueur limitée du cristal testé. Les coefficients non linéaires effectifs dans les deux plans ont été estimés à partir des mesures de rendement : $d_{\text{eff}}^{\text{XY}} = 0,45$ pm / V et $d_{\text{eff}}^{\text{YZ}} = 0,38$ pm / V. Ces coefficients sont comparables à ceux de LBO, qui constitue aujourd'hui le meilleur choix sur le marché pour produire une émission laser UV de forte puissance à 343 nm et 355 nm. De plus, contrairement à LBO, CBF est non hygroscopique. L'amélioration de qualité cristalline est donc nécessaire si le CBF souhaite pouvoir rivaliser avec LBO.

L'étude de la solution solide $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($\text{Mg}_{5x}\text{Ca}_{(5-5x)}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ où $x = 0,2$) a pour but de déterminer si l'insertion de magnésium améliore les propriétés thermiques et optiques du CBF. Plusieurs croissances en four Czochralski ont été effectuées et ont abouti quels que soient le flux (LiF et $\text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3$) et les paramètres de croissance à des cristaux de mauvaise qualité. Cela est principalement dû à la présence dans le bain durant la croissance de phases parasites telles que MgO et CaMgB_2O_5 . Les analyses chimiques ont montré que les cristaux obtenus avaient une composition comprise entre $\text{Mg}_{0,07}\text{Ca}_{4,93}(\text{BO}_3)_3\text{F}$ et $\text{Mg}_{0,3}\text{Ca}_{4,7}(\text{BO}_3)_3\text{F}$. Cette substitution partielle engendre une diminution des paramètres de maille qui pourrait avoir un impact sur les courbes d'angle d'accord de phase de CBF. Concernant les propriétés optiques, le seuil de coupure reste inchangé par rapport au CBF et se situe donc à $\lambda = 195$ nm.

Le deuxième volet de ce travail est consacré à la croissance et à la caractérisation de cristaux de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) en vue de la génération du quatrième harmonique à 266 nm. $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ a été découvert dans les années 1960 et a été principalement étudié du fait de ses excellentes performances en tant que matrice laser et autodoubleur de fréquences. Il suscite depuis quelques années, un regain d'intérêt comme simple cristal non linéaire pour l'UV. YAB cristallise dans le groupe R_{32} et il est composé de groupements borates $[\text{BO}_3]$. Sa fusion non congruente nécessite l'utilisation d'un flux qui pendant de très nombreuses années était un flux à base de molybdate de potassium ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$). Le défaut majeur de ce flux est la présence d'impuretés qui occasionne dans le YAB de fortes absorptions en dessous de 300 nm et empêche donc son utilisation comme matériau ONL à 266 nm. D'autres flux ont donc été développés ($\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ etc.) pour réaliser la croissance de YAB possédant une meilleure transparence dans l'UV.

Nous avons réalisé dans cette thèse la croissance de cristaux de YAB dans le flux LaB_3O_6 ainsi que leur caractérisation. Plusieurs monocristaux ont donc été synthétisés en flux LaB_3O_6 grâce à la méthode TSSG sur la base de la composition molaire 1 YAB – 2 LaB_3O_6 . L'optimisation de certains paramètres de croissance tels que la vitesse de retrait du cristal en fin de tirage ainsi que la composition du flux par l'ajout d'halogénures d'alcalin ont permis d'améliorer la qualité des cristaux. Les meilleurs cristaux ont été obtenus pour la composition 1 YAB – 1,6 LaB_3O_6 – 0,4 LiF (mol). Bien que les cristaux obtenus présentent des zones de bonne qualité cristalline, de nombreux défauts chimiques et physiques ont été décelés. Concernant les défauts chimiques, la présence de fer sous forme d'ions Fe^{3+} provoque de fortes absorptions en

dessous de 300 nm qui diminuent la transmittance du YAB à 266 nm. Quant à la présence de lanthane qui s'insère dans la structure en substitution de l'yttrium avec un taux de substitution d'environ 20 %, elle provoque une augmentation des indices de réfraction, susceptible de légèrement modifier les angles d'accord de phase. Quant aux défauts étendus, ils ont été observés par ombroscopie et microscopie électronique à balayage. Il s'agit essentiellement de macles par mériédrie caractérisées par des plans de macles d'indexation $\{110\}$. Ces macles laissent le cristal optiquement homogène à l'exception d'une modification du signe du pouvoir rotatoire et du coefficient non linéaire. Les principales perturbations sont dues aux joints de macle qui provoquent des phénomènes de diffusion voire de diffraction, introduisant des pertes et un écart aux strictes conditions d'accord de phase. Cela rend les cristaux très inhomogènes. Malgré la présence de ces défauts, de bons résultats ont été obtenus dans le cadre de tests de génération du quatrième harmonique à 266 nm. En effet, une énergie de 113 uJ à 266 nm correspondant à un rendement de conversion de 12,2 % a été obtenue grâce à un cristal de YAB de dimensions $15 \times 15 \times 2,94 \text{ mm}^3$ taillé pour un accord de phase en type I. Ce résultat est d'autant plus encourageant que les pertes par absorption linéaire à 266 nm et par une probable absorption de deux photons à 266 nm sont importantes.

Perspectives

- $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF)

Les travaux qui ont été menés sur CBF au cours de cette thèse montrent qu'il reste un gros travail à fournir sur la croissance de ce matériau. L'augmentation modérée des gradients thermiques a permis d'obtenir un cristal de meilleure qualité dans le cas du mélange 20 CBF – 80 LiF (% mol), bien que le cristal possède encore de nombreuses inclusions de LiF. Il serait donc intéressant de modifier ce paramètre mais dans un four résistif étanche qui est normalement plus adapté à la croissance de matériaux non congruents et qui permettrait de limiter la volatilité. Les nouveaux flux éventuels que sont LiF – NaF, LiF – CaF_2 et CaF_2 ont été étudiés par ATD. L'obtention d'un cristal de CBF en flux CaF_2 a montré que ce dernier pouvait être une alternative à LiF notamment grâce à sa plus faible volatilité. Ces études devront être continuées à travers la croissance de cristaux dans des fours Czochralski et résistifs.

Concernant les propriétés non linéaires, elles ne sont pas totalement connues. Tout d'abord, un seul (d_{13}) des six coefficients non linéaires d_{ij} a été mesuré jusqu'à maintenant. La détermination de ces éléments de tenseur permettrait de connaître précisément les valeurs des coefficients non linéaires effectifs d_{eff} dans les configurations possibles pour la GTH à 1064 nm et 1030 nm. Bien que pouvant être calculées, les tolérances angulaires, thermiques (la tolérance thermique peut se calculer si l'évolution des indices de réfraction en fonction de la température est connue) et spectrales dans le cas de la GTH doivent être déterminées expérimentalement. CBF étant un cristal biaxe, l'orientation du repère diélectrique est susceptible de changer en fonction de la longueur d'onde. Il serait donc nécessaire de déterminer si l'orientation du repère diélectrique change sur la plage de longueur d'onde qui nous intéresse, à savoir 350 nm – 1064 nm. Si c'est le cas, cela remettrait en cause les mesures d'indices et donc les angles d'accord de phase déterminés jusqu'à présent.

La synthèse de la solution solide $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$ s'avère très délicate tant sous la forme polycristalline que monocristalline. Le choix des flux ainsi que des compositions se basait sur les résultats obtenus pour CBF. Une étude approfondie par ATD et refroidissement lent doit donc être entreprise afin d'optimiser la nature du flux ainsi que les compositions adaptées à la croissance de $\text{MgCa}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}$. Des synthèses mettant en jeu des substitutions moins élevées sont à envisager. L'insertion en faible quantité du magnésium dans la structure modifie de façon non négligeable la structure du CBF. La croissance de cristaux de meilleure qualité permettrait à travers la mesure des indices de réfraction de savoir si la substitution partielle du calcium par le magnésium rend possible le déplacement des courbes d'angles d'accord de phase pour atteindre éventuellement une longueur d'onde de coupure pour la GSH inférieure à 532 nm. L'étude sur la solution solide à base de strontium débutée par K. Xu lors de sa thèse pourrait être reprise afin de déterminer, tout comme pour le magnésium, l'influence d'une substitution partielle sur les angles d'accord de phase. Cette substitution pourrait éventuellement faciliter la cristallogenèse en diminuant la température de cristallisation de CBF et donc la volatilité.

- $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB)

Nos études montrent que le YAB est un matériau très prometteur pour la génération du quatrième harmonique à 266 nm. Il est donc nécessaire de continuer à étudier la croissance de ce matériau ainsi que ses défauts qui empêchent d'exploiter pleinement son potentiel. Le mélange de composition 1 YAB – 1,6 LaB_3O_6 – 0,4 LiF a permis d'obtenir des cristaux d'assez bonne qualité. Il faudrait donc à l'avenir réaliser d'autres croissances en modifiant la quantité de LiF. L'influence de la vitesse de rotation est également un paramètre à étudier car elle n'a jamais été modifiée au cours de cette thèse (40 tpm). Il serait intéressant d'envisager des mesures de viscosité et de volatilité pour apprécier l'influence de l'ajout de LiF sur ces paramètres. Le but de ces différentes études serait d'obtenir des cristaux de meilleure qualité à travers notamment l'élimination des inclusions.

Les cristaux de YAB obtenus durant cette thèse présentent des défauts chimiques à travers l'incorporation dans la structure d'espèces étrangères telles que le lanthane et le fer. Le lanthane, présent en substitution de l'yttrium, provient du flux LaB_3O_6 . La conséquence de cette substitution est que les indices de réfraction qui ont été mesurés dans le visible sont plus élevés que les indices mesurés sur des cristaux synthétisés dans d'autres flux ($\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ etc.). Il faudrait donc à l'avenir compléter ces mesures d'indice (mesures dans l'ultraviolet et l'infrarouge) afin de déterminer si l'angle d'accord de phase pour la GSH en type I à 532 nm est fortement modifié. Concernant le fer qui est présent sous forme d'ions Fe^{3+} en substitution d'ions Al^{3+} , il provoque de fortes absorptions en dessous de 300 nm et limite donc la transparence à 266 nm. Il provient majoritairement des matières premières, du creuset en platine voire des réfractaires présents dans le four de croissance. À l'avenir, il faudra donc travailler avec un creuset et des réfractaires contenant le moins de fer possible. Quant aux matières premières utilisées, leur degré de pureté est déjà très élevée (5N). Une croissance en atmosphère réductrice ainsi que l'ajout d'agents réducteurs dans le bain de croissance permettraient éventuellement de réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} . Les ions Fe^{2+} ne pourraient alors pas s'insérer dans la structure du YAB.

Au-delà des problèmes de transparence en dessous de 300 nm, le défaut majeur du YAB est la présence de macles. Ces macles par mériédrie, caractérisées par des plans d'indexation {110}, ont été observées par ombroscopie et impactent les propriétés optiques du cristal en introduisant des perturbations au niveau des joints de macle. Il faudrait compléter la caractérisation de ces macles par des observations en microscopie électronique haute résolution ainsi que par de la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, Electron BackScattered Diffraction) pour confirmer les orientations locales au sein des macles. Il serait intéressant d'observer si dans d'autres cristaux de type huntite ($\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YCr}_3(\text{BO}_3)_4$, etc.), les macles sont présentes en même quantité et si elles sont de même nature. Ces macles pourraient éventuellement être éliminées grâce à l'utilisation de germes présentant très peu de défauts. Étant peu présentes dans le germe, les macles auraient alors peut-être plus de difficulté à se développer dans le cristal durant la croissance. Des cristaux peu maclés permettraient des mesures plus précises des propriétés non linéaires et notamment du coefficient non linéaire effectif dans le cas de la GSH en type I à 532 nm.

L'obtention dans les années à venir de cristaux de YAB transparent à 266 nm et non maclés serait une grande avancée dans le monde des cristaux non linéaires pour l'UV. Les propriétés non linéaires du YAB sont similaires à celles de BBO et CLBO. En revanche, il est beaucoup plus stable chimiquement (non hygroscopique) et thermomécaniquement (facilité de découpe et de polissage) que ses deux concurrents. Ces avantages pourraient permettre au YAB de devenir un matériau de premier choix pour la génération du quatrième harmonique à 266 nm.

Annexe A : fiche cristallographique du groupe R32

R32

D_3^7

32

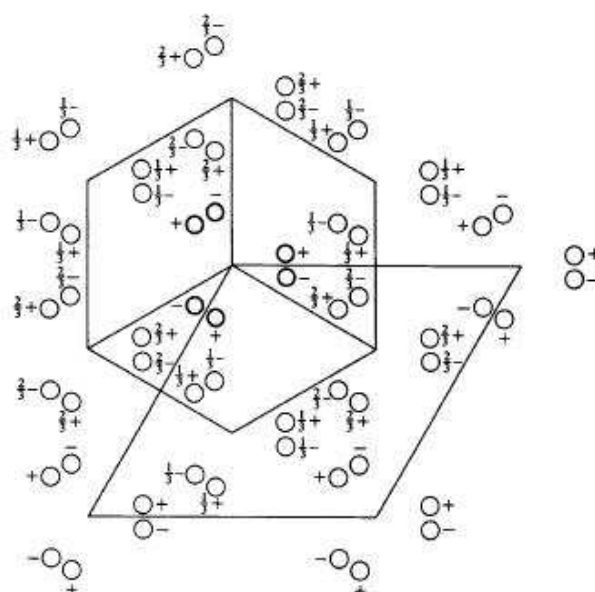
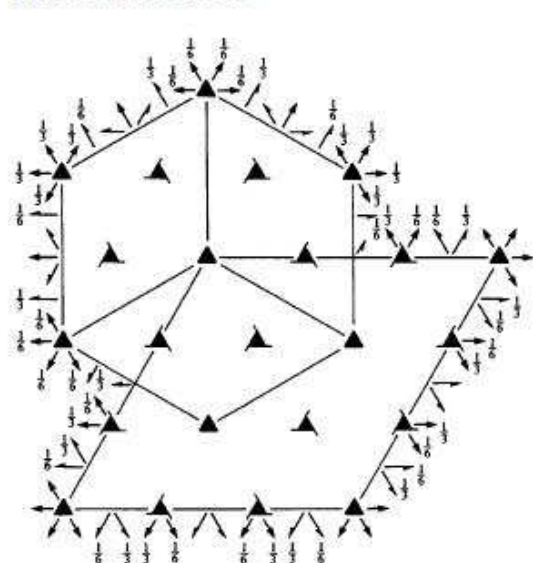
Trigonal

No. 155

R32

Patterson symmetry $R\bar{3}m$

HEXAGONAL AXES



Origin at 32

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{2}{3}$; $0 \leq y \leq \frac{2}{3}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq (1+y)/2$; $y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{3},0,0$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,\frac{1}{3},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},0,\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{3},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

For $(0,0,0)+$ set

- | | | |
|---------------|-----------------|-----------------|
| (1) 1 | (2) $3^- 0,0,z$ | (3) $3^- 0,0,z$ |
| (4) 2 $x,x,0$ | (5) 2 $x,0,0$ | (6) 2 $0,y,0$ |

For $(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})+$ set

- | | | |
|--|--|--|
| (1) $t(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ | (2) $3^-(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ | (3) $3^-(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ |
| (4) $2(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0) x,x-\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (5) $2(\frac{1}{3},0,0) x,\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (6) $2(\frac{1}{3},y,\frac{1}{2})$ |

For $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})+$ set

- | | | |
|--|--|--|
| (1) $t(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$ | (2) $3^-(0,0,\frac{1}{2}) 0,\frac{1}{3},z$ | (3) $3^-(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{3},\frac{2}{3},z$ |
| (4) $2(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0) x,x+\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (5) 2 $x,\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (6) $2(0,\frac{1}{3},0) \frac{1}{3},y,\frac{1}{2}$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (2); (4)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

$(0,0,0)+$ $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})+$ $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})+$

Reflection conditions

General:

$$hkl : -h+k+l=3n$$

$$hk\bar{l}0 : -h+k=3n$$

$$hh2hl : l=3n$$

$$h\bar{h}0l : h+l=3n$$

$$000l : l=3n$$

$$h\bar{h}00 : h=3n$$

Special: no extra conditions

18 f 1 (1) x,y,z (2) $\bar{y},x-y,z$ (3) $x+y,x,z$
(4) y,x,z (5) $x-y,y,z$ (6) $x,x+y,z$

9 e 2 $x,0,\frac{1}{2}$ $0,x,\frac{1}{2}$ $x,x,\frac{1}{2}$

9 d 2 $x,0,0$ $0,x,0$ $x,x,0$

6 c 3 $0,0,z$ $0,0,\bar{z}$

3 b 3 2 $0,0,\frac{1}{2}$

3 a 3 2 $0,0,0$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p3m1$

$$\mathbf{a}' = \frac{2}{3}(2\mathbf{a} + \mathbf{b}) \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{3}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$$

Origin at $0,0,z$

Along $[100]$ $p2$

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{3}(\mathbf{a} + 2\mathbf{b}) \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{3}(-\mathbf{a} - 2\mathbf{b} + \mathbf{c})$$

Origin at $x,0,0$

Along $[210]$ $p11m$

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{3}\mathbf{b} \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{3}\mathbf{c}$$

Origin at $x,\frac{1}{2}x,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I $[2]R31(R3,146)$ (1; 2; 3)+

$\left\{ \begin{array}{l} [3]R12(C2,5) \\ [3]R12(C2,5) \\ [3]R12(C2,5) \end{array} \right.$ (1; 4)+
(1; 5)+
(1; 6)+

IIa $\left\{ \begin{array}{l} [3]P3_221(154) \\ [3]P3_221(154) \\ [3]P3_221(154) \end{array} \right.$ 1; 4; (2; 6) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$; (3; 5) + $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$
1; 5; (2; 4) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$; (3; 6) + $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$
1; 6; (2; 5) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$; (3; 4) + $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$
 $\left\{ \begin{array}{l} [3]P3_221(152) \\ [3]P3_221(152) \\ [3]P3_221(152) \end{array} \right.$ 1; 4; (2; 6) + $(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (3; 5) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
1; 5; (2; 4) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3})$; (3; 6) + $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{2}{3})$
1; 6; (2; 5) + $(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (3; 4) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
 $\left\{ \begin{array}{l} [3]P321(150) \\ [3]P321(150) \\ [3]P321(150) \end{array} \right.$ 1; 2; 3; 4; 5; 6
1; 2; 3; (4; 5; 6) + $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$
1; 2; 3; (4; 5; 6) + $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $[2]R32(\mathbf{a}' = -\mathbf{a}, \mathbf{b}' = -\mathbf{b}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}) (155)$; $[4]R32(\mathbf{a}' = -2\mathbf{a}, \mathbf{b}' = -2\mathbf{b}) (155)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I $[2]R3m(166)$; $[2]R3c(167)$; $[4]P432(207)$; $[4]P4_32(208)$; $[4]F432(209)$; $[4]F4_32(210)$; $[4]I432(211)$;
 $[4]P4_32(212)$; $[4]P4_32(213)$; $[4]I4_32(214)$

II $[3]P312(\mathbf{a}' = \frac{1}{3}(2\mathbf{a} + \mathbf{b}), \mathbf{b}' = \frac{1}{3}(-\mathbf{a} + \mathbf{b}), \mathbf{c}' = \frac{1}{3}\mathbf{c}) (149)$

Annexe B : analyse GDMS du cristal YAB 10

Eléments	Concentration (ppm)	Elements	Concentration (ppm)	Elements	Concentration (ppm)
Li	0,03	Nb	< 5	Au	-
Be	< 0.01	Mo	< 1	Hg	< 0.5
B	Matrice	Ru	< 0.05	Tl	< 0.05
C	-	Rh	<= 17*	Pb	< 1
N	-	Pd	0,32	Bi	< 0.1
O	Matrice	Ag	<= 1.1*	Th	< 0.01
F	< 1	Cd	< 0.5	U	< 0.01
Na	2,1	In	< 0.5		
Mg	0,37	Sn	< 0.1		
Al	Matrice	Sb	<= 6.0*		
Si	0,42	Te	< 0.1		
P	1,1	I	< 0.5		
S	0,29	Cs	< 0.5		
Cl	0,23	Ba	< 0.5		
K	3,2	La	Matrix		
Ca	2,5	Ce	1,4		
Sc	< 0.01	Pr	< 0.5		
Ti	0,14	Nd	0,17		
V	< 1	Sm	< 0.1		
Cr	8,0	Eu	< 0.1		
Mn	0,03	Gd	< 1		
Fe	4,8	Tb	< 0.1		
Co	< 0.01	Dy	< 0.1		
Ni	0,19	Ho	< 0.5		
Cu	0,28	Er	0,23		
Zn	< 0.1	Tm	< 0.1		
Ga	< 0.05	Yb	< 0.1		
Ge	< 0.1	Lu	< 0.1		
As	< 0.1	Hf	0,85		
Se	< 0.05	Ta	Binder		
Br	< 0.05	W	< 1		
Rb	< 0.05	Re	< 1		
Sr	< 0.05	Os	< 0.05		
Y	Matrice	Ir	< 0.5		
Zr	0,80	Pt	< 5		

Résumé

Les lasers solides émettant dans l'UV sont l'objet de nombreux efforts de recherche. Ainsi, deux cristaux non linéaires ont été développés et caractérisés pour réaliser la conversion de fréquences laser dans le domaine UV : $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) et $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB). Concernant les cristaux de CBF, l'influence des gradients thermiques ainsi que de nouveaux flux ont été étudiés en vue d'améliorer la qualité cristalline. La génération du troisième harmonique à 343 nm en type II a été réalisée pour la première fois dans CBF. 300 mW correspondant à un rendement η ($1030 \rightarrow 343$ nm) = 1,5 % ont été obtenus. L'utilisation de flux à base de LaB_3O_6 a permis la synthèse de cristaux de YAB par la méthode TSSG. Les propriétés physiques, structurales ainsi que les défauts de ces cristaux ont été caractérisés. De bonnes performances ont été obtenues dans le cadre de la génération du quatrième harmonique à 266 nm puisqu'un rendement de conversion η ($1064 \rightarrow 266$ nm) = 12,2 % a été atteint.

Mots-clés : optique non linéaire (ONL), ultraviolet (UV), croissance en flux, monocristaux

Abstract

This PhD study is devoted to the growth and characterization of two promising NLO crystals for UV laser light generation : $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) and $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB). Concerning CBF, the influence of thermal gradients and new fluxes have been studied in order to improve the crystal quality. The third harmonic generation at 343 nm in CBF is demonstrated for the first time. 300 mW of average power and 1,5 % conversion efficiency from 1030 to 343 nm have been obtained. The use of the flux LaB_3O_6 allows the growth YAB crystals by TSSG method. Structural and physical properties as well as extended defects and impurities of these crystals have been characterized. Fourth harmonic generation at 266 nm was performed in YAB and 12,2 % conversion efficiency from 532 to 266 nm has obtained.

Keywords : nonlinear optics (NLO), ultraviolet (UV), flux growth, single crystals