

Élaboration des cristaux LnCOB pour la conversion de fréquence en accord de phase non critique.

Elisabeth Reino^{*}, *Gérard Aka*^{**}, *Jean-Marie Bénitez*, *Patrick Aschehoug* et *Daniel Vivien*
Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État solide – ENSCP- UMR 7574
11, rue P. et M. Curie, F-75231 PARIS CEDEX 05, FRANCE

^{*}reino@ext.jussieu.fr, ^{**}akagp@ext.jussieu.fr

Résumé. Nous avons étudié différentes substitutions dans le $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) par Sr^{2+} , La^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} . L'objectif est de réaliser des dispositifs émettant dans le bleu ou le vert en associant un cristal laser à un cristal non linéaire, le GdCOB « modifié », en accord de phase non critique. Nous avons comparé quelques propriétés de doublage de fréquence à 930 nm (YAP: Nd^{3+}) du $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$ à celles du YCOB en accord de phase « critique » dans les plans YX ($\phi = 44,6^\circ$) et ZX ($\theta = 22,8^\circ$).

Mots clés. Oxoborates, optique non linéaire, doublage de fréquence, accord de phase non critique, $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{COB}$, YCOB.

1. INTRODUCTION

Les besoins industriels ont orienté la recherche vers de nouveaux lasers émettant dans le visible (vert et bleu) ou l'ultraviolet pour des applications telles que le stockage optique de l'information, la médecine, l'affichage sur écran géant, etc. Dans le cas des lasers à l'état solide, la conversion de fréquence apparaît comme une bonne solution en associant des propriétés laser IR et optiques non linéaires (ONL).

En 1992, Norrestam *et al.* [1] ne mesuraient probablement pas l'engouement que susciterait les oxoborates de lanthanide $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LnCOB), qu'ils venaient de découvrir. En effet, ces matériaux biaxes, relativement non hygroscopiques, stables chimiquement possèdent des propriétés ONL remarquables [2] ayant un intérêt grandissant en particulier pour la conception de sources laser visibles compactes. De plus, ces matériaux à fusion congruente peuvent être élaborés par la méthode de tirage vertical Czochralski. Les cristaux obtenus ont de bonnes propriétés mécaniques, sont transparents dans l'UV et présentent un seuil de dommage optique élevé.

Actuellement, nous cherchons à améliorer les performances des cristaux $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) et $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB) en conversion de fréquence. La plage de la longueur d'onde utilisable en doublage de fréquence varie en fonction de la biréfringence du matériau. Dans la série LnCOB (Ln = Y, Gd), cette biréfringence, $n_z - n_x$, vaut respectivement 0,042 et 0,033. Il apparaît donc qu'elle diminue lorsque le rayon ionique augmente. En choisissant une configuration d'orientation simple, telle que l'accord de phase non critique (APNC), *i.e.* suivant les axes cristallographiques X, Y, Z, nous améliorerons l'efficacité de conversion. En effet, lorsque le faisceau laser se propage suivant les axes cristallographiques nous nous affranchissons des pertes dues à la déviation du faisceau incident car l'angle de double réfraction est nul et l'acceptance angulaire est maximum. Il existe déjà des cristaux permettant l'accès à l'APNC, par exemple pour le doublage de fréquence du YAG:Nd à 1064 nm. C'est le cas pour le LBO (LiB_3O_5), mais cela nécessite d'élever la température (~149 °C). Notre ambition est d'obtenir l'APNC, mais à température ambiante, par un ajustement de la composition du GdCOB, celle-ci influant sur la biréfringence.

Nous décrivons ci-dessous la synthèse, la caractérisation et l'élaboration de monocristaux de ces nouveaux matériaux. Une attention particulière sera portée à la solution solide $Gd_{1-x}Y_xCOB$ en vue du doublage de fréquence d'un laser $YAlO_3:Nd$ (YAP:Nd) en APNC.

2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES GdCOB SUBSTITUÉS

Le cas des mixtes $Gd_{1-x}Y_xCOB$ montre que pour la doublage de fréquence les longueurs d'onde fondamentales les plus courtes (du faisceau incident) peuvent varier en type I de 735 nm (YCOB) à 838 nm (GdCOB) selon l'axe Y et de 838 nm (YCOB) à 966 nm (GdCOB) selon Z [3]. Il apparaît donc possible d'ajouter cette longueur fondamentale en APNC en préparant des composés mixtes $Gd_{1-x}Y_xCOB$. Mais, l'introduction de scandium, de lutécium, de lanthane, de strontium, permettrait également de contrôler la biréfringence optique.

Une seconde approche nous a conduit à chercher à augmenter le coefficient d'efficacité non linéaire, d_{eff} , en introduisant des cations présentant une paire d'électrons libres ns^2 [4] et en espérant que ceux-ci ajouteraient leur polarisabilité à celle des groupements $[BO_3]^{3-}$ comme pour le BiBO (BiB_3O_6) [5].

Nous avons donc élaboré les solutions solides : $Gd_{1-x}Y_xCOB$, $Gd_{1-x}La_xCOB$, $Gd_{1-x}Bi_xCOB$, $Y_{1-x}Bi_xCOB$, $Gd_{1-x}Sc_xCOB$, $(Ca_{1-x}Sr_x)_4GdO(BO_3)_3$.

Les phases choisies sont synthétisées par réaction à l'état solide des oxydes (B_2O_3 , Ln_2O_3 ou Bi_2O_3) et du carbonate de calcium (ou de strontium) en proportion convenable. Ce mélange est porté à 950 °C pendant 12 h (pour la décarbonatation) puis à 1350 °C pendant 48 h (formation de la phase). La diffraction des rayons X des composés frittés est utilisée pour vérifier l'insertion des éléments dans la phase souhaitée d'après l'évolution des paramètres de maille.

Nous constatons que le bismuth ne substitue le gadolinium que jusqu'à 30 % dans $Gd_{1-x}Bi_xCOB$ et $Y_{1-x}Bi_xCOB$. Ceci peut s'expliquer d'une part par la « grande » taille de l'ion Bi^{3+} par rapport à celle de Gd^{3+} et de Y^{3+} et d'autre part par l'activité stéréochimique de la paire. En effet, le paramètre c de la maille monoclinique croît plus rapidement que les autres. De même, le rayon ionique du strontium est bien trop important pour que la phase $Sr_4GdO(BO_3)_3$ soit stable. Sa limite de solubilité dans le GdCOB est de l'ordre de 20 %. Le scandium est lui trop petit pour donner une phase ScCOB mais la substitution reste réalisable jusqu'à 60 % au moins. Des essais sont en cours pour $0,6 < x < 1$. En revanche, d'autres compositions mixtes forment des solutions à l'état solide complètes. C'est le cas de $Gd_{1-x}Y_xCOB$ et de $Gd_{1-x}La_xCOB$.

L'analyse thermique différentielle (ATD) montre que la plupart des solutions solides possèdent une fusion congruente.

3. CROISSANCE CRISTALLINE

Ces dernières mesures nous ont permis d'envisager la cristallogenèse. La faisabilité des cristaux est d'abord vérifiée par la méthode de la fusion de zone. Quelques compositions sont choisies pour un tirage vertical par la méthode Czochralski. Les cristaux obtenus, d'environ 8 cm de long et de 16 à 20 mm de diamètre, sont de bonne qualité cristalline et optique. La table I regroupe les paramètres essentiels des croissances réalisées.

De façon générale, ces paramètres ne sont pas optimisés ce qui expliquerait la présence de défauts tels que l'effet de cœur (Fig. 1) ou les faisceaux de bulles parfois associées aux irrégularités du diamètre (*i.e.* aux variations non voulues et non contrôlées).

La croissance cristalline de $Gd_{0,28}Y_{0,72}COB$, intéressant suivant Y pour le doublage de fréquence de type II et le triplage de fréquence en type I en APNC du laser YAG:Nd à 1064 nm, pose en particulier problème. Après tirage, le cristal se sépare en deux parties : l'une correspondant à la tête et l'autre au corps (Fig. 2). Cette séparation présente concavité sur la fin de la tête. Nous avons d'abord cru à une vitesse de rotation trop élevée, qui aurait pu créer une interface liquide - solide

TAB. 1. Paramètres de tirage par la méthode Czochralski. Les T_F et T_S désignent les températures de fusion et de solidification observées en ATD. Elles correspondent aux positions des pics au chauffage et au refroidissement à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Matériaux	$\text{Gd}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{COB}$	$\text{Gd}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{COB}$	$\text{Gd}_{0.72}\text{Y}_{0.28}\text{COB}$	$\text{Gd}_{0.28}\text{Y}_{0.72}\text{COB}$	$\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{COB}$
Vitesse de tirage	$1\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$	$2\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$	$0.8\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$	$0.8\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$	$1\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$
Vitesse de rotation	$35\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$	$16\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$	$40\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$	$40\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$	$35\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$
T_F (°C)	1495	1500	-	1505	
T_S (°C)	1315	1390	-	1370	

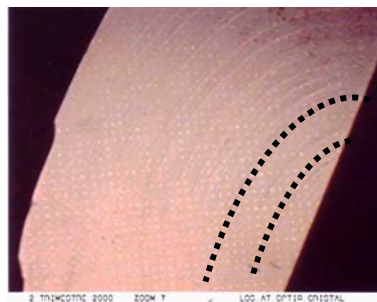


FIG. 1. Effets de cœur dans $\text{Gd}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{COB}$ (suivant les traits en pointillés et concentriques à l'axe de croissance).



FIG. 2. Cristaux de $\text{Gd}_{0.28}\text{Y}_{0.72}\text{COB}$.



FIG. 3. Cristaux de $\text{Gd}_{0.28}\text{Y}_{0.72}\text{COB}$ dont la composition du fritté possède un excès de 1% de calcium.

concave et non plane comme dans le cas idéal [6]. En réalité, le ralentissement des rotations n'améliore en rien la qualité. Nous notons également des faisceaux de bulles très fins.

En fait, l'origine de la mauvaise qualité de ce cristal semble provenir du coefficient de ségrégation de 1,12 pour l'yttrium. L'analyse par microsonde électronique indique effectivement une teneur de 84 % de Y au début du cristal contre 72 % du bain. Nos efforts se poursuivent en but d'améliorer la cristallogenèse : il semblerait que l'ajout de calcium lors de la préparation du fritté (Fig. 3).

4. ÉTUDE COMPARATIVE DES PROPRIÉTÉS DE DOUBLAGE À 930 nm DU $Gd_{0,84}Y_{0,16}COB$ ET DU YCOB

Le $Gd_{0,84}Y_{0,16}COB$ double la fréquence du YAP:Nd à 930 nm en type I et en APNC, suivant Z [7]. Nous avons comparé l'efficacité de doublage de fréquence à deux cristaux de YCOB, en accord de phase sur les plans principaux YX ($\phi = 44,6^\circ$) et ZX ($\theta = 22,8^\circ$). Les pièces utilisées ($5*10*10 \text{ mm}^3$) ont été orientées, taillées et polies. Les premières mesures d'acceptance angulaire sont conformes à nos attentes : pour le YCOB dans le plan XY, $\Delta\theta.L = 1,61 \text{ mrad.cm}$ et dans le plan ZX, $\Delta\phi.L = 1,35 \text{ mrad.cm}$ alors que pour le $GdYCOB$ $\Delta\theta.L = 7,44 \text{ mrad.cm}$ suivant Z.

Les mesures d'efficacité de conversion et d'accord de phase seront réalisées prochainement.

5. CONCLUSION

Diverses substitutions cationiques ont été réalisées dans le GdCOB pour réajuster la biréfringence d'une part (accès à l'APNC) et d'augmenter le d_{eff} d'autre part. Les solutions solides partielles (Bi, Sr) ou totales (La, Y) et un certain nombre de cristaux ont été élaborés par la méthode Czochralski.

Dans le cas de $Gd_{0,84}Y_{0,16}COB$, adapté au doublage de fréquence du YAP:Nd à 930 nm en APNC, l'acceptance angulaire s'avère 4 à 5 fois plus élevée que pour les configurations en accord de phase critique à cette même longueur d'onde. Ceci confirme l'intérêt de l'APNC.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Mesdames Jacquet et Lenain (Atelier d'optique cristalline/ Laboratoire d'optique des solides UMR7601-Paris) pour leurs travaux d'orientation, de taille et de polissage, sur l'ensemble de nos cristaux. Merci encore à l'équipe du Pr. D. Keszler et au Dr. A.F.T. Yokochi (Dpt. of Chemistry - Oregon State University, Corvallis, USA) de m'avoir aidée et accueillie dans le cadre d'un échange international CNRS-NSF.

RÉFÉRENCES

- [1] R. Norrestam *et al.*, *Chem. Mater.* **4** (1992) 737-743.
- [2] F. Mougel *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (1997) 2238-2247.
- [3] M. Iwai *et al.*, *Conf. on Laser and Electro-Optics, Technical Digest, CWG2* (1998) 270.
- [4] N. Jokubowitz *et al.*, *J. Solid State Chem.* **139** (1998) 194-199.
- [5] H. Hellwig *et al.*, *Sol. State Comm.* **109**, (1999) 249-251.
- [6] S. Miyazawa, *J. Crystal Growth* **49** (1980) 515-521.
- [7] P.B.W. Burmester *et al.*, *Appl. Phys. B* **68** (1999) 1143-1146.