

Les nouveaux matériaux laser et non linéaires : état de l'art

Gérard AKA, Pascal LOISEAU

Institut de recherche de Chimie Paris (IRCP) CNRS-UMR 8247

Groupe MPOE (Matériaux pour la photonique et l'optoélectronique)

Chimie Paristech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05

gerard-aka@chimie-paristech.fr

La grande variété des matériaux laser et non linéaires, découverts et mis au point ces vingt dernières années, permet aux systèmes laser solides et fibrés de couvrir une grande plage de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Il faut noter que le développement d'un matériau, non linéaire en particulier, nécessite environ dix années d'études, depuis sa découverte jusqu'à son utilisation effective dans des systèmes laser commerciaux. Le développement de lasers solides ou fibrés est indissociable des progrès réalisés en science des matériaux. En effet, les lasers solides sont consommateurs de cristaux sous forme massifs, de couches minces ou de fibres cristallines. Les monocristaux occupent une place prépondérante dans les systèmes laser. Le cristal peut être dopé par un ion luminescent (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ti^{3+} , Pr^{3+} etc.) : il constitue alors la matrice laser. Un cristal non linéaire intégré au système permet de convertir la fréquence des lasers solides ou fibrés et ainsi d'étendre leur gamme de longueurs d'onde potentielles. La recherche de nouveaux matériaux laser et non linéaires devient un élément clé en fonction de l'évolution des besoins. Le présent article fait le point sur les nouveaux matériaux laser et non linéaires.

Les nouveaux matériaux laser

Une forte majorité des lasers solides contiennent des cristaux de grenat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)), saphir (Al_2O_3) ou de vanadates ReVO_4 ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}$) comme matrice laser. La croissance cristalline de ces deux familles de matériaux est aujourd'hui parfaitement maîtrisée et, de plus, leurs propriétés thermomécaniques sont excellentes. Depuis ces quinze dernières années la diversification des sources de pompage, grâce au développement des diodes laser, a permis d'intensifier la recherche sur de nouveaux cristaux laser dopés par les ions de terres rares comme Yb^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} . Plusieurs familles de nouveaux cristaux laser ont ainsi vu le jour (*tableau 1*). Les nouveaux matériaux doivent, de préférence, présenter une fusion congruente (voir *encadré*) pour faciliter leur croissance cristalline. Une synthèse des nouveaux matériaux actuellement étudiés est présentée ci-après.

Les sesquioxydes : RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}$)

La famille des sesquioxydes possède de bonnes propriétés thermomécaniques (entre $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour Lu_2O_3 et $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour Sc_2O_3 pour un taux de dopage en Yb^{3+} de $8.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$). Leur température de fusion, supérieure à 2000°C , conduit à une croissance par le procédé HEM (*heat exchanger method*) dans des creusets en rhénium et ne permet pas d'obtenir plus de quelques mm^3 de cristal de bonne qualité cristalline exploitable. Cependant, leur procédé de croissance est bien optimisé depuis les années 2000. Très récemment, une méthode de croissance par flux de Y_2O_3 et Gd_2O_3 a été développée, permettant de travailler à de basses températures (1200°C) sous air. La fabrication de ces sesquioxydes sous forme de céramiques transparentes dopés terres rares (*figure 1a*) constitue incontestablement une belle avancée pour les études laser de ces matériaux. Dopée à l' Yb^{3+} , cette famille possède une

large bande d'émission adaptée pour la génération d'impulsions ultra-brèves. Ces matériaux conduisent à des résultats remarquables à la fois pour les lasers de forte puissance et pour les lasers ultra-brefs en configuration disque mince. Par exemple, pour les fortes puissances, en régime continue, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ génère une puissance de 670 W avec une efficacité optique-optique de 66 %. En verrouillage de modes, ce matériau a permis d'obtenir une puissance moyenne de 141 W et une durée d'impulsion de 738 fs.

Les tungstates : $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{alcalin}$ et $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$)

La famille des tungstates présente des sections efficaces d'absorption et d'émission importantes. Ce sont des matrices désordonnées qui présentent donc de larges bandes d'émission. Par contre, elles ne présentent pas de propriétés thermomécaniques particulièrement élevées et la méthode de croissance par flux doit

Tableau 1. Famille de nouveaux matériaux laser développés pour les lasers solides.

Familles de matériaux		Matrices laser	Ions dopants	Méthodes d'élaboration
Monocristaux	Sesquioxydes	RE ₂ O ₃ (RE=Y, Sc, Lu)	Yb, Ho, ou Tm	(HEM), Flux
	Aluminates	CaGdAlO ₄ (CALGO)	Yb	Czochralski
		CaYAlO ₄ (CALYO)	Yb	
		Mg:SrAl ₁₂ O ₁₉	Pr	
	Tungstates	ARE(WO ₄) ₂ (A = K, Na ; RE = Gd, Lu, Y)	Nd, Yb, Ho, Tm	Flux
	Silicates	RESiO ₅ (RE = Gd, Y, Sc, Lu)	Yb, Ho, Tm	Czochralski
		SrY ₄ (SiO ₄) ₃ [SYS]	Yb	
		Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ [CAS]	Er-Yb	
	Borates	Ca ₄ YO(BO ₃) ₃ [YCOB]	Yb	Czochralski
		LaSc(BO ₃) ₄ [LSB]	Yb	
Fluorures	CaF ₂ , SrF ₂	Yb	Bridgman	
	LiREF ₄ (RE = Gd, Y, Lu)	Pr		
	BaY ₂ F ₈ , KY ₃ F ₁₀	Ho, Tm		
Céramiques transparentes	Sesquioxydes	RE ₂ O ₃ (RE = Y, Sc, Lu)	Yb, Er, Ho, Tm	
	Fluorures	CaF ₂ , SrF ₂	Yb	

être employée pour leur synthèse. Les matrices de tungstates ont été étudiées avec le dopage des ions Yb³⁺, Ho³⁺ ou Tm³⁺. En 2002, un cristal de KYW:Yb³⁺ en configuration disque mince a généré une puissance moyenne de 73 W pour une efficacité optique-optique de 60 %. En régime ultra-bref, des impulsions de durée 240 fs associées à une puissance moyenne de 22 W sont obtenues.

Les borates : Ca₄YO(BO₃)₃ [YCOB], LaSc₃(BO₃)₃ [LSB]

La croissance de ces oxoborates YCOB et LSB se fait par méthode Czochralski (tableau 2). Malgré une valeur de conductivité thermique faible (environ 2 W.m⁻¹.K⁻¹),

ces matrices dopées Yb³⁺ donnent des résultats intéressants en régime Q-Switch ainsi qu'en impulsions ultra-courtes, avec la génération d'impulsions de 35 fs, en particulier le YCOB. Sous forme de disque mince mode-locké, un cristal de YCOB:Yb génère une puissance moyenne de 2 W (durée d'impulsions de 270 fs) et en régime continu, on obtient 100 W de puissance moyenne pour une efficacité optique-optique de 40 %.

Les silicates : Y₂SiO₅ (YSO), Sc₂SiO₅ (SSO), SrY₄(SiO₄)₃O (SYS), Ca₂Al₂SiO₇ (CAS)

La famille des silicates présente un bon compromis entre bonnes propriétés thermomécaniques (conductivité thermique

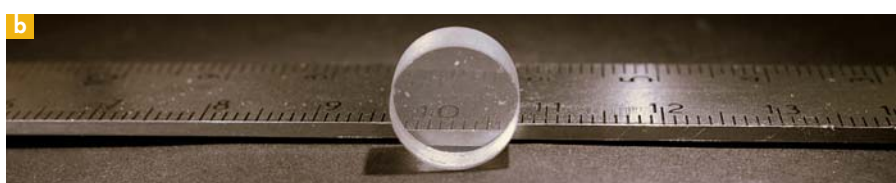


Figure 1. Céramiques transparentes de diamètre $\phi = 10$ mm : (a) sesquioxydes Y₂O₃ et Lu₂O₃ dopés terres rares élaborés par World-Lab (Japon) ; (b) CaF₂ dopé Yb élaboré à l'IRCP-CNRS UMR8247 de Chimie Paristech.

Gamme complète d'appareils portables

Photométrie - Colorimétrie

Spectroradiomètre CL-500A
Précis & performant
Source LED/EL,
Température de couleur, IRC...

Photomètre Chromamètre CS-100A
Simple & rapide
A filtre, luminance et couleur...

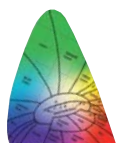
Luminancemètre LS-100/LS-110
Compact & précis
Luminance toutes conditions, petite surface...

Photomètre Chromamètre CL-200A
Polyvalent & léger
Eclairage, R&D et Production...

Luxmètre T-10A
Efficace & performant
Nombreuses conditions d'éclairage, multipoints...

ScienTec, c'est aussi :

Spectroradiomètres
Vidéocolorimètres
Photomètres
Luxmètres
Chromamètres
Sources de référence



info@sciente.fr / www.sciente.fr
01.64.53.27.00

Méthodes de croissance d'un cristal laser ou non linéaire

La nature d'un 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 les méthodes Verneuil, Czochralski, Bridgman-Stockbarger ou Kyropoulos. 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 croissance du cristal 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. Ce sont des méthodes à croissance lente.

Exemple de la croissance par la méthode de tirage Czochralski

La méthode de tirage Czochralski a été inventée par Jan Czochralski en 1916 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 des cristaux de grandes très dimensions (plus de 4 pouces de diamètre) et de très bonne qualité optique. Cette méthode est en général privilégiée pour la synthèse de matériaux à fusion congruente pour des applications optiques.

Principe de la méthode

Un creuset en platine, iridium ou autre, contenant le mélange, pré-réagi du matériau souhaité, est placé dans un ensemble réfractaire pour limiter les pertes de chaleur et donc les gradients thermiques. Le creuset est alors chauffé par induction pour fondre la charge (partie a de la figure).

Une fois toute la charge fondue dans le creuset, on dispose un germe cristallin au bout d'une tige, par exemple d'alumine, reliée à un système de pesée combinant des moteurs de rotation et de translation, le tout placé au-dessus du creuset. En approchant lentement le germe cristallin au contact du bain, celui-ci « s'accroche » par capillarité au germe. 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 des paramètres géométriques et des paramètres de tirage. Les paramètres géométriques permettent de définir la forme du cristal tandis que les paramètres de tirage permettent de déterminer la vitesse linéaire de cristallisation.

Avantages de la méthode

La technique de Czochralski présente l'avantage d'une croissance en surface libre qui accommode les variations de volume liées à la solidification. Des cristaux de grandes dimensions et de très bonne qualité optique peuvent être obtenus. De plus la composition chimique est contrôlable. Cependant, une pollution éventuelle des cristaux par le creuset est possible.

Méthode de cristallogénèse en flux

Principe

La méthode de croissance en flux est utilisée pour l'élaboration des monocristaux présentant une fusion non congruente.

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. La détermination du diagramme d'équilibre entre le soluté A et le solvant B se fait par la technique d'analyse thermique différentielle. La difficulté principale de cette méthode est le choix du flux. Celui-ci doit dissoudre une

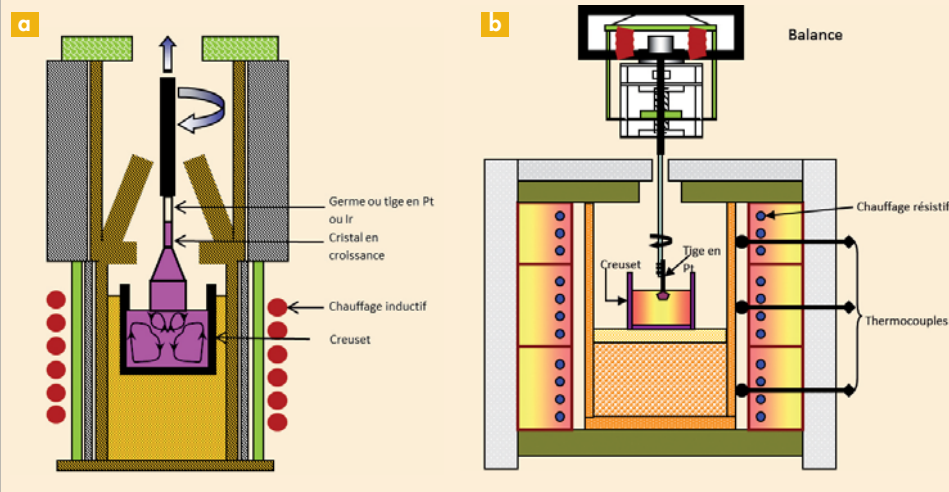
quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de plus il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation.

Dispositif

Avant de se lancer dans une croissance en flux d'un nouveau matériau cristallin, il est nécessaire d'effectuer au préalable des tests de nucléation spontanée afin d'évaluer la faisabilité de la cristallogénèse. Le mélange du composé à cristalliser et du flux est placé dans un creuset (partie b de la figure) puis fondu en le portant à une température supérieure à la température de fusion. La cristallisation du composé est obtenue par refroidissement lent. Le flux est dissous pour récupérer les cristaux. 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. Leurs différences sont les suivantes :

- *Top-seeded-solution growth* (TSSG) : 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.

Après mise en solution 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 que le refroidissement lent.



Schémas de principe d'élaboration d'un monocristal : (a) la méthode Czochralski ; (b) la méthode des flux ; (c) un cristal en cours de croissance.



Figure 2. Exemples de cristaux laser élaborés par la méthode Czochralski : (a) le CALGO:Yb, (b) le $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [CAS]:Yb-Er, (c) le Y_2SiO_5 (YSO).

autour de $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour YSO, SSO et SYS et $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour CAS) et large spectre d'émission (environ 40 nm) lorsqu'elle est dopée par l'ion Yb. Ainsi, des impulsions sub-100 fs (71 fs) ont été obtenues dans un cristal de SSO:Yb pour un taux de répétition de 89 MHz et une puissance moyenne de 38 mW. Sous forme de

disque mince, le même matériau a donné une puissance moyenne de 10 W en régime continu et des impulsions de durée 298 fs pour une puissance moyenne de 28 W en régime femtoseconde. Le cristal de CAS par codopage Yb-Er (figure 2), récemment développé, conduit, en régime continu, à générer des puissances laser

d'environ 300 mW sous pompage par diode avec une résistance au pompage incident bien supérieure à celle du verre phosphate commercial.

Les fluorures : CaF_2 , SrF_2 , LiREF_4 (RE = Gd, Y, Lu), BaY_2F_8 , KY_3F_{10}

Les matériaux laser CaF_2 et SrF_2 sont principalement développés avec dopage de l'ion Yb^{3+} . Les fluorures KY_3F_{10} et LiREF_4 (RE = Gd, Y, Lu) dopés Pr^{3+} ont conduit sous pompage par diode à générer plusieurs transitions laser, du visible (522 nm) au proche infrarouge (607 et 720 nm). Les performances laser des matrices BaY_2F_8 et KY_3F_{10} dopées Ho ou Tm ont été également mis en évidence. La conductivité thermique des fluorures CaF_2 et SrF_2 est élevée ($9,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour CaF_2 et $8,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour SrF_2 , non dopés). Dopés Yb^{3+} , ces matériaux possèdent de larges sections efficaces d'émission et un profil de gain plat particulièrement adapté aux impulsions ultra-courtes. Les fluorures CaF_2 et SrF_2 s'élaborent aussi bien sous forme de monocristaux que de céramiques transparentes (figure 1b). En oscillateur, en régime cryogénique,

Tableau 2. Nouveaux cristaux non linéaires en cours de développement pour la conversion de fréquence des systèmes laser solide ou fibrés.

Cristaux	Croissance cristalline	Fenêtre de transmission (μm)	Hygroscopique	Principaux domaines de conversion de fréquence
KBBF [$\text{KBeBBO}_3\text{F}_2$]	Flux	0,15 – 3,5	non	UV < 200 nm, par GSH de laser à base de Nd, Yb ou Ti
RBBF [$\text{RbBeBBO}_3\text{F}_2$]	Flux	0,16 – 3,5	non	
CBBF [$\text{RbBeBBO}_3\text{F}_2$]	Flux	0,157 – 3,7	non	
CLBO [$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$]	Kyropoulos	0,18 – 2,7	oui	UV < 200 nm par GQH, GCH de systèmes laser à base de Nd ou Yb
YAB [$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$]	Flux	0,17 – 2,6	non	UV à 266 nm, par GSH de laser à base Nd^{3+} ou Yb^{3+}
KABO [$\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$]	Flux	0,18 – 3,6	non	UV à 266 nm par GQH de laser à base de Nd
LBO [LiB_3O_5]	Flux	0,16 – 3,5	oui	GSH et GTH de laser à base de Nd ou Yb
CBO [CsB_3O_5]	Flux	0,17 – 3,4	oui	
BABF [$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$]	Flux	0,17 – 3,0	non	
CBF [$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}$]	Flux	0,19 – 2,6	non	
YCOB [$\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$]	Czochralski	0,22 – 2,6	non	
LCB [$\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$]	Czochralski		non	GSH de laser à base Nd ou Yb
GdCOB [$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$]	Czochralski	0,35 – 2,6	non	
BIBO [BiB_3O_4]	Kyropoulos	0,286 – 2,7	non	Conversion de fréquence entre 3 et 12 μm dans des systèmes paramétriques optiques
CdSiP_2	Bridgman	0,6 – 6,6	non	
LiGaX (X = Se, S)	Bridgman	0,32 – 13,0	non	
ZnGeP_2	Bridgman	0,65 – 12	non	
BaGaGeX_6 (X = S, Se)	Bridgman	0,38 – 13,0	non	
LiInX (X = Se, S)	Bridgman	0,5 – 11	non	
BaGa_4X_7 (X = S, Se)	Bridgman	0,35 – 13,7	non	

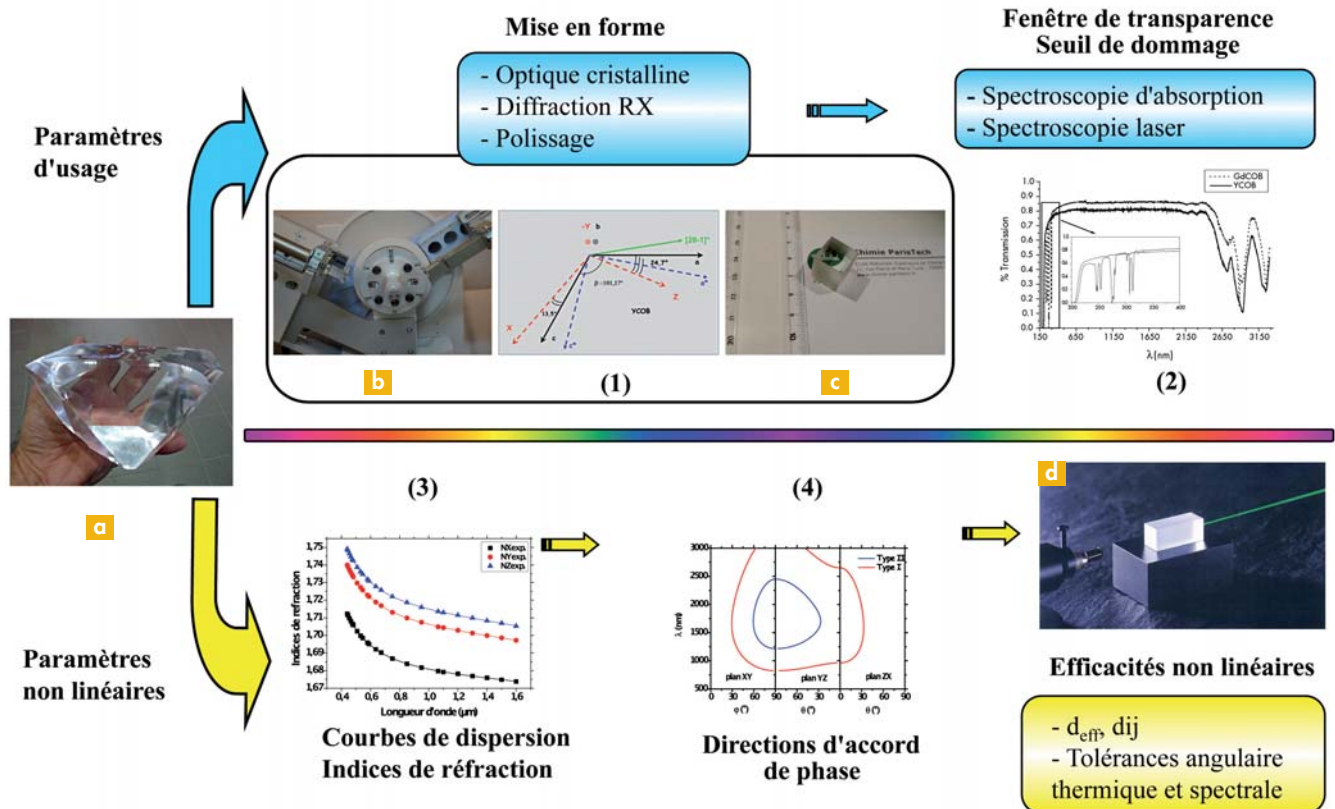


Figure 3. Les étapes de la caractérisation des paramètres d'usage et non linéaires d'un cristal.

un cristal massif de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ mène à une puissance moyenne de 97 W avec une efficacité optique-optique de 68 %. Récemment, des impulsions sub-50 fs pour une puissance moyenne de 2,7 W ont été démontrées dans CaF_2 sous pompage par fibre.

Les aluminates : CaGdAlO_4 (CALGO), CaYAlO_4 (CALYO), $\text{Mg:SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Les cristaux de CALGO et CALYO sont principalement étudiés pour le dopage Yb^{3+} . Ils combinent de bonnes conductivités thermomécaniques avec une grande largeur spectrale d'émission. Ils sont élaborés par la méthode Czochralski (figure 2a). La qualité cristalline de ces aluminates est encore perfectible. Très récemment, des impulsions de durée 40 fs ont été obtenues pour une puissance moyenne de 15 mW. En géométrie de disque mince et en régime continu, une puissance maximale de 152 W et une efficacité optique-optique de 36 % ont récemment été obtenues. S'agissant de la matrice laser $\text{Mg:SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ dopée Pr^{3+} , elle est actuellement étudiée pour la génération d'un laser rouge à 643,5 nm

sur la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de l'ion Pr^{3+} sous pompage diode GaN à 444 nm.

Les matériaux non linéaires pour la conversion de fréquence des lasers

Le développement d'un matériau non linéaire nécessite environ dix années d'étude, depuis sa découverte jusqu'à son utilisation effective dans des systèmes laser commerciaux. En effet, au-delà de l'amélioration de la qualité cristalline du matériau, les étapes de ses caractérisations physique et chimique sont un long parcours comprenant notamment la détermination des paramètres d'usage non linéaires (figure 3). Ces paramètres permettent de mesurer les réelles potentialités du cristal à assurer une conversion de fréquence efficace dans des systèmes laser. Cela explique pourquoi les premiers cristaux non linéaires comme le KDP, le BBO, le KTP et le LBO continuent toujours à être en haut de l'affiche dans les lasers commerciaux actuels, malgré la limitation pour certains de leurs paramètres d'usage.

Les matériaux non linéaires découverts durant ces dix dernières années sont en grande majorité des borates [1] comme le montre le tableau 2. En effet, 30 % des borates cristallisés connus forment des structures non centrosymétriques (condition nécessaire à l'obtention de propriétés non linéaires quadratiques) alors que 15 % seulement de tous les composés inorganiques cristallisent dans une structure non centrosymétrique. Les borates non linéaires sont majoritairement non congruents et nécessitent donc une croissance cristalline par la méthode des flux (voir encadré). Les récentes recherches sur les matériaux non linéaires peuvent se présenter en trois parties en fonction de la longueur d'onde de conversion recherchée.

Les cristaux pour la conversion dans le visible

Les nouveaux cristaux actuellement développés pour la conversion de fréquence dans le visible concernent essentiellement les borates YCOB [$\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$], le GdCOB [$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$], le LCB [$\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$] et le BIBO [BiB_3O_4]. Ces cristaux présentent tous



Figure 4. Cristal non linéaire de YCOB de 4 pouces, élaboré par le SICCAS (Chine).

une grande stabilité chimique et peuvent s'élaborer en très grandes dimensions en particulier pour le YCOB dont la croissance cristalline récente a permis d'élaborer par la méthode Czochraski des boules cristallines de quatre pouces de diamètre (figure 4). La possibilité d'usiner des pièces de YCOB de grandes ouvertures, associée à son exceptionnelle tolérance thermique, un coefficient non linéaire effectif modéré et de bonnes propriétés mécaniques font de ce matériau un excellent candidat pour la production de lasers de puissance dans le visible. Le system laser Mercury du laboratoire Laurence Livermore aux USA a permis de générer, avec des cristaux de YCOB, 60 joules de laser vert à 10 Hz par génération de second harmonique (GSH) d'un laser à 1047 nm. Le LCB est un cristal dont le développement beaucoup plus récent a permis d'obtenir en 2010 un cristal de dimensions 55 x 35 x 20 mm³ de bonne qualité cristalline. Même si le LCB présente des configurations d'accord de phase pour générer une émission UV autour de 355 nm, ses meilleures performances correspondent à 25 W d'émission laser à 532 nm par GSH d'un laser à base d'ions Nd. Quant au BIBO, sa croissance cristalline conduit à des cristaux de dimensions 30 x 25 x 40 mm³ de bonne qualité cristalline. C'est le seul borate dont le coefficient non linéaire effectif est d'environ 3 pm/V, largement supérieur à celui de la plupart des borates non linéaires, à cause de la

présence de l'ion bismuth qui contribue à augmenter son efficacité non linéaire. Le BIBO est largement utilisé pour la production de laser bleu par GSH de source laser à base de Nd:YAG et Ti:saphir.

Les cristaux pour la conversion dans l'ultraviolet

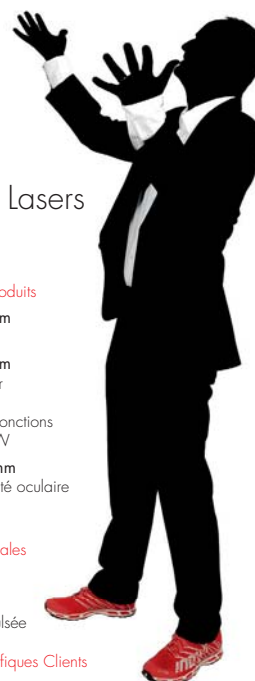
Le domaine de l'UV concerne les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Ces longueurs d'onde sont obtenues par des processus de conversion de fréquence de systèmes laser commerciaux à base de matériaux laser dopés Nd, Yb ou Ti. Les cristaux actuellement développés peuvent être classés en deux catégories : la première permettant des conversions de fréquence entre 400 et 250 nm, et la seconde autorisant des conversions inférieures à 200 nm.

La famille de cristaux de fluorure (KBBF [KBeBBO₃F₂], RBBF [RbBeBBO₃F₂] et CBBF [CsBeBBO₃F₂]) ainsi que le CLBO [CsLiB₆O₁₀], font partie de cette première catégorie (tableau 2). Dans la famille des fluorures, le KBBF est le cristal le plus développé. Les plus gros cristaux obtenus à ce jour sont de 30 x 20 x 3,7 mm³. Ce cristal présente un seuil de transparence dans l'UV de 147 nm. La bonne qualité cristalline des cristaux actuellement élaborés permet de découper et orienter des cristaux pour la production de source UV inférieure à 200 nm par génération d'harmonique de source laser à base d'ion Nd, Yb ou Ti. S'agissant du CLBO, sa croissance permet d'obtenir des cristaux de dimension 146 x 132 x 118 mm³, d'environ 2 kg. Le CLBO est très hygroscopique. Son seuil de transparence est de 180 nm dans l'UV. Le CLBO permet la production de source UV inférieure à 200 nm par génération de quatrième (GQH) et cinquième harmonique (GCH) (tableau 2) de source laser à base d'ion Nd.

S'agissant des cristaux non linéaires autorisant des conversions de fréquence entre 250 et 400 nm on retiendra : – Le KABO [K₂Al₂B₂O₇] et le YAB [YAl₃(BO₃)₄]. Ce sont des cristaux non hygroscopiques dont les seuils de transparence sont de 180 et 170 nm respectivement. La croissance du KABO permet d'avoir des cristaux de 12 x 18 x 13 mm³, tandis que



ILLUMINEZ LE MONDE



Diodes Lasers Pulsées

Gamme de Produits

PLDs à 850 nm
10,5 W

PLDs à 905 nm
Mono-émetteur
Empilement

Versions multi-jonctions
jusqu'à 650 W

PLDs à 1550 nm
Versions sécurité oculaire
jusqu'à 45 W

Versions Spéciales

PLDs fibrées

Modules à diode laser pulsée

Versions Spécifiques Clients

www.lasercomponents.fr

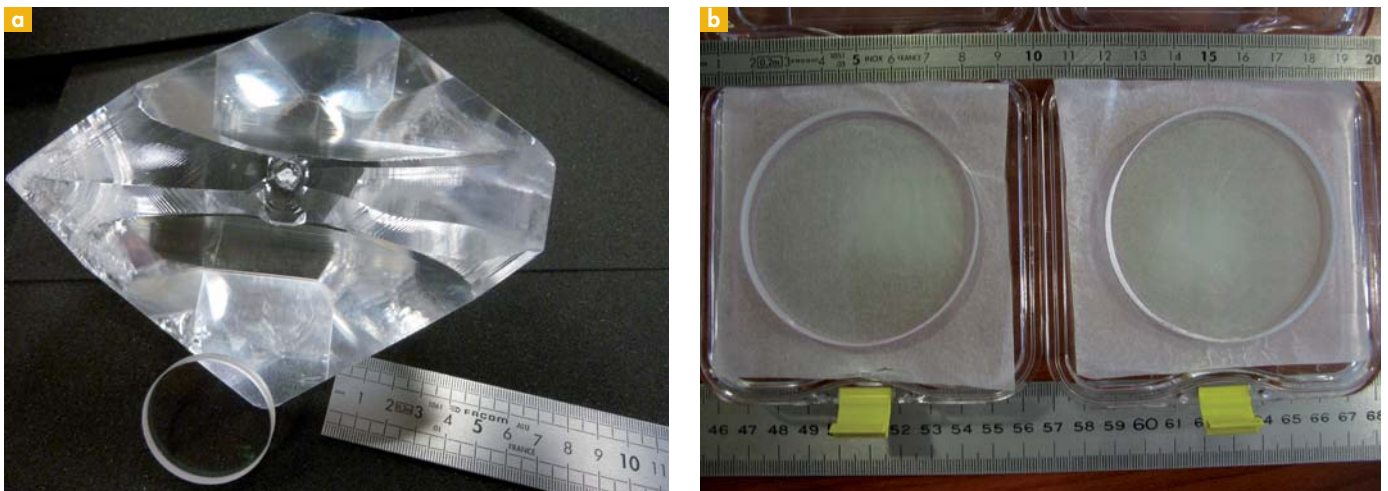


Figure 5. Cristal de LBO produit par la société Cristal Laser (France) : (a) LBO de 1,4 Kg, 155 x 130 x 80 mm³, (b) 2 wafers de 65 mm de diamètre et 9 mm d'épaisseur pour la GTH à 351 nm, $\Theta = 44,7^\circ$, $\Phi = 90^\circ$.

celle du YAB autorise des dimensions de 15 x 16 x 12 mm³. La qualité cristalline de ces deux matériaux est perfectible et des efforts de recherche sont en cours dans ce sens. La grande particularité de ces deux cristaux non linéaires est qu'ils permettent une émission laser UV à 266 nm par GSH de la longueur d'onde laser à 532 nm issue de source laser à base d'ion Nd.

– Les cristaux LBO [LiB₃O₅], CBO [CsB₃O₅], BABF [BaAlBO₃F₂] et CBF [Ca₅(BO₃)₃F]. Ces cristaux permettent la production de source UV autour de 355 nm par génération de troisième harmonique de sources laser à base de Nd ou Yb. Le LBO et le CBO sont légèrement hygroscopiques tandis que le BABF et le CBF sont très stables. Le LBO est un cristal non linéaire plus ancien, mais il est important de signaler, malgré sa croissance en flux, que les efforts de recherche industrielle de ces dix dernières années ont abouti à des cristaux de très grande taille (285 x 160 x 110 mm³ pour plus de 4,7 kg) permettant d'extraire de très larges pièces pour la conversion de fréquence de laser de puissance (figure 5). Le CBO est un cristal beaucoup plus récent dont le développement actuel permet d'avoir des dimensions de 65 x 44 x 49 mm³. Cependant, la présence de centres diffusants dans ce cristal induit des pertes optiques. Quant aux BABF et CBF, ce sont des cristaux dont le développement est beaucoup plus récent. Les plus gros cristaux de BABF obtenus à ce jour sont de

55 x 50 x 30 mm³ et de bonne qualité cristalline. Les cristaux de CBF élaborés à ce jour sont de dimension 17 mm x 35 mm² avec une qualité cristalline perfectible.

Les cristaux pour la conversion dans l'infrarouge

Les cristaux non oxydes couvrent largement la conversion de fréquence entre 3 et 12 μm par l'utilisation de sources laser paramétriques optiques (OPO, OPA, OPG etc.). Le domaine infrarouge (3-12 μm) est étudié pour de nombreuses applications (chirurgie laser, analyse de gaz, détection à distance et contre-mesures) : il contient plusieurs fenêtres de transmission de l'atmosphère et il correspond aussi à la région d'empreinte digitale du spectre électromagnétique où de nombreuses molécules présentent de fortes raies vibrationnelles d'absorption. Ainsi de très nombreux cristaux non linéaires non oxydes ont été développés ces dix dernières années [2]. Le tableau 2 en donne les plus récents notamment la nouvelle famille BaGaGeX₆ (X = S, Se). La croissance cristalline de ces matériaux est principalement faite par Bridgman. Les cristaux obtenus sont de bonne qualité optique. La principale difficulté pour ces matériaux est la détermination complète de leurs paramètres d'usage et non linéaires. Contrairement aux cristaux borates non linéaires pour l'ultraviolet et le visible, ces matériaux non oxydes ont la particularité de présenter des coefficients non linéaires effectifs très

élevés. Par exemple, le coefficient non linéaire effectif du CdSiP₂ est de 90 pm/V contre 1 à 2 pm/V pour les borates.

Conclusion

La recherche de nouveaux matériaux laser ou non linéaires contribue à opérer des ruptures technologiques dans la conception de nouvelles longueurs d'onde de sources laser solides. Les matrices laser YAG ou YVO₄ dopées Nd³⁺ sont des cristaux incontournables. Cependant, pour d'autres dopants comme par exemple l'Yb³⁺, le Pr³⁺, le Tm³⁺ ou l'Ho³⁺, de nouvelles matrices laser, silicates, borates, fluorures ou aluminates, de structure désordonnée ou non, contribuent à générer d'autres longueurs d'onde avec de bien meilleures performances laser. S'agissant des matériaux non linéaires, le domaine de l'UV reste celui pour lequel il existe toujours un réel besoin en termes de dimension utile et de qualité cristalline avec des propriétés non linéaires remarquables. C'est un réel défi à relever pour rendre encore plus performantes les sources laser solides ou fibrés actuelles.

Références

- [1] Nonlinear Optical Borates Crystals, C.T. Chen *et al.*, Wiley-VCH (2012)
- [2] Parametric down-conversion devices: the coverage of the mid-infrared spectral range by solid-state laser sources, V. Petrov, Optical Materials 34 (2012) 536-557