

**Université SAAD DAHLEB Blida**

**Faculté des sciences**

Département de physique

## **THESE DE DOCTORAT**

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

**SYNTHESE, CROISSANCE CRISTALLINE ET CARACTERISATION DE  
MONOCRISTAUX DE TYPE AB(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> DOPES AUX LANTHANIDES.**

Application : Domaine de solution solide et croissance de fibres  
monocristallines des systèmes  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  pour des  
applications optiques et lasers.

Par :

**Brahim REKIK**

Devant le jury composé de :

<b>M. BEZZINA</b>	<b>Professeur, U.S.D.B. , Blida</b>	<b>Président</b>
<b>S. BELKAHLA</b>	<b>Professeur U.B.M.A. ,Annaba</b>	<b>Examineur</b>
<b>G. BOULON</b>	<b>Professeur LPCML, Lyon, France</b>	<b>Examineur</b>
<b>K. LEBBOU</b>	<b>Chargé de recherche, LPCML, Lyon, France</b>	<b>Co-rapporteur</b>
<b>D. OUADJAOUT</b>	<b>Directeur de Recherche U.D.T.S. Alger</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. DERBAL</b>	<b>Maitre de conférence A , U.S.D.B. , Blida</b>	<b>Membre Invite</b>
<b>L. GUERBOUSE</b>	<b>Maitre De Recherche CRNA</b>	<b>Membre Invite</b>

Blida, Juin 2011

## ملخص

لقد تمحورت دراستنا في هذا العمل ، على تركيب مادة جديدة أحادية الطور ، يتعلق الأمر بثاني تنغستات الليثيوم والقادلينيوم المطعم بعنصر الإيتربيوم بتركيزات مختلفة وفق المتغير  $x$  في الصيغة الكيميائية التالية:  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  ، حيث تبين أن قيم ثوابت الشبكة كانت تنخفض مع تزايد تركيز المادة المطعمة الإيتربيوم  $\text{Yb}^{3+}$  والتي حلت محل عنصر القادلينيوم  $\text{Gd}^{3+}$ .

أما أحادي البلور الناتج عن هذه المادة إثر انصهارها ثم بلورتها بطريقة السحب الى الأسفل ( $\mu$ -PD) على شكل ألياف بلورية صلبة، فإنها كانت في غاية من الدقة والنجاح، إذ حصلنا على مادة فائقة الجودة والشفافية ذات نظام شبكي رباعي. ألياف البلور  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$  أنتجت بتقنية السحب ( $\mu$ -PD) في ظل شروط النمو البلوري المطرد والمستقر التي جعلت من شكل المستوي الفاصل بين الحالة السائلة والصلبة أفقياً و ارتفاع الهالة الفاصلة يصل الى 120 ميكرون وسرعة السحب تتراوح بين 0.2 الى 3 مم/الساعة أثناء النمو. قطر الليف البلوري يتراوح بين 0.5 مم الى 1 مم وذلك حسب قيمة قطر مخرج البوتقة وقيمة سرعة السحب وأيضا حسب درجة حرارة المنطقة المنصهرة في البوتقة.

الألياف البلورية المتحصل عليها هي من نوعية جيدة ضوئياً ، واضحة وخالية من العيوب والتباين التركيبي ، تغير تركيز الإيتربيوم المطعم منخفض جدا على طول محور الليف البلوري. هذه الخصائص تبقى موجودة إلى حدود تركيزات تصل الى 5 % من الإيتربيوم في المادة الأم.

خارج هذا الحد، أو في شروط النمو الغير مستقرة نلاحظ الشقوق وتظهر شوائب بحيث تصبح نوعية الألياف متدهورة. وقد تم التحقق بالقياس في أطيايف الامتصاص والانبعث الضوئي للمادة 1%  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 \text{Yb}^{3+}$  حيث تم تحديد المعالم الرئيسية اللازمة لعمل الليزر والمقاطع الفعالة عبر الامتصاص والانبعث المستحث والعمر الإشعاعي في المستوى المثار . وأخيراً، ومن هذه البيانات الطيفية ، قمنا بحساب كل المقادير التي تسمح بتقييم إمكانات المادة من حيث إشعاع الليزر مثل شدة تيار العتبة للمقارنة بين سلوك المواد في إصدارها لإشعاعات الليزر.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons déterminé le domaine monophasé de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ . Les paramètres de maille diminuent en fonction de la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$  introduit par substitution dans les sites  $\text{Gd}^{3+}$ . Des fibres monocristallines  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  transparentes et ont structures d'un système cristallin tétragonale, elles ont été tirées avec succès à partir de l'état de recuit par la technique de micro-pulling down ( $\mu$ -PD).

Les fibres monocristalline  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  dopées  $\text{Yb}^{3+}$  ont été tirées dans des conditions de croissance stationnaires et stables correspondant à une interface de cristallisation plane, avec une longueur de ménisque égale à 120 $\mu\text{m}$  en fonction de la vitesse de tirage [2-30mm/h<sup>-1</sup>].

Le diamètre de la fibre varie de 0,5 à 1 mm selon le diamètre des capillaires, la vitesse de tirage et la puissance de chauffage (température de la zone fondue). Les fibres sont des bonnes qualités optiques, transparentes et exemptes de défauts, elles présentent une faible variation de la composition en dopant le long de la fibre. Ces dernières propriétés sont observées pour des concentrations allant jusqu'à 5AT% d'Ytterbium.

Au delà de cette limite, des inclusions et des fissures apparaissent ce qui dégrade la qualité optique des fibres.

L'étude spectroscopique d'absorption et d'émission de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  dopé  $\text{Yb}^{3+}$  a été faite. Les principaux paramètres indispensables aux mesures lasers comme les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée ainsi que les durées de vie radiative de l'état excité du cristal ont été déterminées, à partir de ces données spectroscopiques, nous avons pu estimer plusieurs paramètres permettant d'évaluer les potentialités laser de notre cristal comme la puissance au seuil, ainsi que le comportement de nos matériaux au seuil de l'effet laser.

## Abstract

We have determined the new monophased field of  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ . The lattices parameters decrease as a function of  $\text{Yb}^{3+}$  substitution in  $\text{Gd}^{3+}$  sites. Transparent  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  fibers single crystals in the tetragonal scheelite were successfully grown from the melt by the micro-pulling down technique ( $\mu$ -PD).

The  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  fibers single crystals have been pulled using  $\mu$ -PD technique under stationary stable growth conditions corresponding to flat crystallization interface with meniscus length equal to  $120\mu\text{m}$  depending on pulling rate [ $0.2\text{-}3\text{mmh}^{-1}$ ]. The fibers diameters varied from  $0.5$  to  $1\text{mm}$  depending on the capillary die diameter, pulling rate and the molten zone temperature. they have low compositional variation along the growth axis of dopant.

Fibers single crystals free of defects are observed for Ytterbium concentration in the melt up to  $5\text{at}\%$ . Above this limit, inclusions and cracks appear and the optical quality of the fibers were deteriorated.

The absorption and emission spectra of  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  were investigated. The main parameters required for laser action as the cross sections of absorption and stimulated emission and the radiative lifetimes of crystal were determined. finally, and from these spectroscopic data, we calculated several parameters that allows assess the potential of our laser crystal as the threshold power, also to compare the behavior of our materials at the lasing threshold.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Matériaux Laser du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de l'Université Claude Bernard (Lyon, France), en collaboration avec l'UDTS, le CRNA à Alger, ainsi que le laboratoire du professeur Akira Yoshikawa de Tohoku University, à Sendai, au Japon.

Je remercie la directrice du LPCML, Mme Marie- France Joubert.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance au M<sup>o</sup> Kheireddine Lebbou chercheur CNRS et responsable de l'activité cristaux, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de recherche et qui a bien voulu co-encadrer ce travail. Son soutien et ses conseils durant la période de mes séjours en France m'ont permis de continuer à avancer dans ce travail et qui m'ont permis d'enrichir considérablement mes connaissances dans le domaine de la croissance cristalline. J'ai apprécié sa gentillesse et la bonne humeur qui ont facilité l'aboutissement de ce travail et Je lui suis également reconnaissant de son intérêt dans le suivi des progrès réalisés dans ces recherches.

J'adresse également mes remerciements aux personnes ayant contribué à la caractérisation des échantillons, en particulier Messieurs : A. Nehari, A. Brenier, B. Aline, Rubain, Erwane, R. Elodie, G. Panczer, R. Laurent, et tous ceux que j'ai oublié pour leurs très grandes qualités humaines ainsi que pour leur amitié.

Je tiens à remercier très chaleureusement le Professeur G. Boulon pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Mr A. Yoshikawa, Professeur à l'Université de Tohoku, qui m'a envoyé quelques caractérisations sur mes échantillons.

Je remercie sincèrement, Mr Lakhdar Guerbous, Maître de recherche au CRNA, pour les caractérisations et pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse en acceptant de participer au Jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Djamel OUADJAOUT, Directeur de Recherche à l'UDTS, qui a dirigé cette thèse avec enthousiasme, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude au président du jury de thèse, le professeur Bezzina Mohamed, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, et pour avoir accepté

de présider le jury de thèse, ainsi qu'à tous les membres du jury pour avoir porté un regard critique sur mon travail : le Professeur Solimane Belkahla de l'université Badji Mokhtar de Annaba, Dr Mourad Derbal, Maître de conférences à l'Université de Blida (USDB).

Je remercie aussi tous les enseignants qui ont contribué à notre formation pendant notre cursus universitaire.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire LASICOM, de l'Université Saad Dahlab (USDB): M. Derbal, A. Demiai, A. Benhaffaf, A. Boumedien, S. Hireche, A. Boumediene, A. Ali- Messaoud, B. Boutahraoui, F. Bouamara.

Enfin, je remercie toute ma famille ainsi que tous mes amis qui m'ont aidé de près ou de loin.

## TABLE DES MATIERES

	RESUME	
	REMERCIEMENTS	
	TABLE DE MATIERES	
	LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
	INTRODUCTION.....	16
1	ETAT D'ART ET GENERALITES	20
1.1	Rappel sur les Tungstates.....	20
1.1.1	Analyse structurale sur les tungstates.....	20
1.1.2	Les doubles Tungstates $AL(WO_4)_2$ .....	22
1.1.2.1	les Tungstates de type scheelite $CaWO_4$ .....	25
1.1.2.2	les Tungstates de type $\gamma$ - $RbPr(WO_4)_2$ .....	26
1.1.2.3	Tungstates de type $KAl(WO_4)_2$ .....	27
1.1.2.4	Tungstates Wolframite de type $(Fe, Mn).WO_4$ .....	27
1.1.3	Les doubles tungstates de métaux alcalins et de terres rares.....	28
1.1.4	Classification des phases $ABW_2O_8$ .....	31
1.2	Les différentes techniques de croissance cristalline.....	33
1.2.1	La méthode Verneuil.....	35
1.2.2	La méthode Czochralski.....	36
1.2.3	La méthode Bridgman-Stockbarger.....	37
1.2.4	La méthode de fusion de zone (Zone flottante).....	38
1.2.5	Croissance cristalline par la technique LHPG.....	39
1.2.6	Méthode du flux.....	39
1.2.7	Méthodes de tirage des fibres monocristallines.....	43
1.3	Généralités sur les lasers.....	43
1.3.1	la bibliographie sur le laser des tungstates.....	43
1.3.2	Spectroscopie des ions terres rares.....	44
1.3.3	Les matériaux dopés à l'ytterbium.....	47
1.3.3.1	Niveaux d'énergie.....	47
1.3.3.2	Exemples sur les matériaux dopés Yb.....	48
1.3.3.3	. Le peuplement thermique.....	49
1.3.3.4	Détermination des niveaux d'énergie.....	49
1.3.4	Quelques mots sur les lasers.....	50
1.3.4.1	les différents transitions.....	50

1.3.4.2	les différents paramètres d'un laser.....	52
1.3.4.3	Fonctionnement d'un laser.....	53
1.3.5	Modèle énergétique du Laser à 3 et à 4 niveaux pour les lasers à Ytterbium...	55
1.3.6	L'équation d'évolution temporelle des populations.....	59
2	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION..	64
2.1	Techniques et protocoles expérimentaux pour l'élaboration des matériaux...	64
2.1.1.	Synthèse des composés.....	64
2.1.2	La procédure de la synthèse .....	65
2.1.3.	Synthèse des composés Na-Bi-Ln(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ln= Eu.....	67
2.1.4.	Synthèse des composés Li-B-Ln(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> avec B=Gd, Lu et Ln= Yb.....	67
2.2.	Elaboration des fibres cristallines.....	69
2.2.1.	Croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD (micro- Pulling Down).....	70
2.2.2	L'installation de croissance par $\mu$ -PD.....	72
2.2.3	Les principaux avantages de la technique $\mu$ -PD sont les suivants.....	74
2.2.4	Procédé technologique d'élaboration de fibres par la technique $\mu$ -PD pour l'obtention de monocristaux de LGW.....	77
2.2.5	Les conditions d'une croissance stationnaire.....	80
2.2.5.1.	Conservation de la masse.....	80
2.2.5.2	Conservation de l'énergie.....	80
2.2.5.3.	Stabilité de la forme du ménisque.....	83
2.2.5.3.1.	L'angle de mouillage.....	83
2.2.5.3.2	Hauteur du ménisque.....	84
2.2.5.4.	Contrôle du diamètre des fibres.....	84
2.2.6	Ségrégation et distribution du dopant.....	86
2.3	Les techniques d'Analyse.....	88
2.3.1	Caractérisation par diffraction par rayon X.....	88
2.3.2.	Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR).....	89
2.3.3	Analyse structurale par la méthode de Laue (Orientation des cristaux).....	90
2.3.3.1	La technique.....	90
2.3.3.2	La résolution de structure.....	90
2.3.4	La Microsonde Electronique (EPMA).....	91
2.3.4.1	Présentation de la technique EPMA (Electron Probe Micro Analyser).....	91
2.3.4.2	Principe.....	92
2.3.5	Découpe et polissage de cristaux.....	93

2.3.6	Spectromètre d'absorption .....	95
2.3.6.1	L'absorption de la lumière par le matériau.....	95
2.3.6.2	Dispositifs expérimentaux.....	96
2.3.7	La photoluminescence résolue en temps.....	98
2.3.8	Mesures de diffusion Raman .....	100
2.3.9	Mesure de la densité de cristal tiré.....	101
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	103
3.1	Formation des phases.....	103
3.1.1	Etude du domaine de phase de LGW et LLuW dopé et non dopé.....	103
3.1.1.1.	LGW non dopé.....	104
3.1.1.2	LGW dopé Ytterbium .....	108
3.1.1.3	LiLu(WO4)2 non dopé .....	111
3.1.1.4.	LiLu(WO4) dopé Yb;1%.....	114
3.1.2.	Substitution de Gadolinium par l'ytterbium dans LGW.....	116
3.2.	spectres de la Spectroscopies FTIR.....	122
3.3	Les fibres obtenues au cours de a croissance cristalline par la technique $\mu$ PD..	125
3.3.1	Fibres de LiGd(WO4)2 dopé Yb, obtenues au cours de la croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD.....	126
3.3.1.1	Etude par microsonde.....	127
3.3.1.2	Etude des défauts cristallins.....	129
3.3.1.2.1	Débordement de matériau à l'état liquide.....	129
3.3.1.2.2	Stries de croissance.....	131
3.3.1.3.	Enregistrement des paramètres de croissance en cours de tirage de monocristaux de LGW : Yb.....	133
3.3.1.3.1	Tirage de LGW; Yb1% avec un creuset de capillaire 1mm de diamètre.....	133
3.3.1.3.2	Tirage de LGW ; Yb 5% avec un creuset d'un capillaire de 1mm de diamètre.	135
3.3.1.3.3.	Tirage de LGW ; Yb 1% avec un creuset d'un capillaire de 350 $\mu$ m de diamètre	135
3.3.1.4.	La vitesse limite de tirage de LGW.....	137
3.3.1.5	La puissance limite pour un tirage de LGW.....	137
3.3.2.	Croissance de double Tungstate de Lutécium et de lithium dopé Ytterbium LiLu(WO4)2 :Yb1% par la technique $\mu$ -PD .....	138
3.3.3.	Croissance de double Tungstate de l'ytterbium par la technique $\mu$ -PD.....	140



4	CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES FIBRES ELABOREES	143
4.1.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X .....	143
4.1.1.	Les fibres LGW: Yb 1%.....	143
4.1.2.	Les fibres LiLuW : Yb 1%.....	145
4.1.3.	Orientation de Laue .....	147
4.2	Etude de la qualité cristalline des fibres cristallines de LiGd(WO4)2 à l'aide d'une caméra CCD.....	149
4.3.	Analyse par micro Raman.....	151
4.4	Caractérisations spectroscopiques des fibres.....	153
4.4.1	L'absorption de la lumière par le matériau LGW : Yb .....	153
4.4.2.	L'Emission de la lumière par le matériau LGW : Yb .....	156
4.4.2.1.	Les spectres d'émission.....	156
4.4.2.2.	Elargissement homogène des raies d'émission.....	158
4.4.3.	Interprétation des spectres.....	161
4.4.3	Détermination des niveaux d'énergie de l'ion Yb <sup>3+</sup> dans les fibres de LiGd(WO4).....	161
4.4.4.	Calcul des sections efficaces.....	166
4.4.4.1.	Section efficace d'absorption.....	166
4.4.4.2.	Estimation des durées de vie radiatives.....	168
4.4.4.3	Calcul des sections efficaces d'émission .....	169
4.4.4.4.	Mesure de la section efficace de gain de luminescence.....	171
4.4.5.	Propriétés spectroscopiques de l'émission laser dans LGW : Yb .....	173
	Conclusion.....	176
	REFERENCE	181

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

Fig. 1.1	Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates	23
Fig. 1.2	Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates	24
Fig. 1.3	structure scheelite $\text{CaWO}_4$	26
Fig. 1.4	la structure Wolframite.	28
Fig. 1.5	Principe de la méthode Verneuil.	35
Fig. 1.6	Cristallogenèse par la méthode Cz de $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$	37
Fig. 1.7	Principe de la méthode de tirage Bridgman.	38
Fig. 1.8	Schéma de diagramme de phase sous la méthode du flux	40
Fig. 1.9	Principe de la méthode de croissance dans le flux.	41
Fig. 1.10	Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre-rare	46
Fig. 1.11	le passage de l'ion libre à l'ion inséré dans une matrice cristalline à $T=0\text{K}$ , et à température ambiante.	47
Fig. 1.12	Exemple d'un Diagramme énergétique de l' $\text{Yb}:\text{GdCOB}$	50
Fig. 1.13	Vues schématiques des différentes transitions radiatives	50
Fig. 1.14	Les différents types de diagrammes d'énergie des lasers	53
Fig. 1.15	Vue simplifiée de la dynamique d'un laser en régime continu	54
Fig. 1.16	Comparaison entre un système à quatre niveaux ou à trois niveaux de type I	55
Fig. 1.17	Schéma d'un oscillateur laser dans le domaine optique	55
Fig. 1.18	Modèle énergétique du Laser à 4 niveaux	56
Fig. 1.19	les populations $N_i$ correspond aux énergies $E_i$ sur les niveaux dégénérés dans les lasers dopés Yb à 4 niveaux	56
Fig. 1.20	Critère de mérite proposé par DeLoach et al	62
Fig. 1.21	Diagramme énergétique de $\text{Yb}^{3+} : \text{AB}(\text{XO}_4)_2$	63
Fig. 2.1	Les différentes étapes pour obtenir les matériaux recherchés	66
Fig. 2.2	Exemple de traitement qui assure la formation de la phase	68
Fig. 2.3	Principe de la goutte pendante	71
Fig. 2.4	Représentation schématique de la relation niveau du bain/forme du cristal	71
Fig. 2.5	Appareillage $\mu$ -PD (LPCML- Lyon)	72
Fig. 2.6	creusets en platine	73

Fig. 2.7	dispositif de chauffage	73
Fig. 2.8	Four « after-heater »	73
Fig. 2.9	Four de recuit	73
Fig. 2.10	micro-déplacement X-Y	74
Fig. 2.11	caméra CCD	74
Fig. 2.12	Fusion totale du matériau	78
Fig. 2.13	Mise en contact du germe avec le capillaire	78
Fig. 2.14	la fusion d'une partie de germe et la formation de ménisque	79
Fig. 2.15	Début de croissance	79
Fig. 2.16	Cristal en cours de croissance.	79
Fig. 2.17	Fin de tirage, et déconnexion de la fibre cristalline	80
Fig. 2.18	Courant de convection thermique dans un creuset en cours de croissance, $\mu$ -PD	83
Fig. 2.19	Description du ménisque	83
Fig. 2.20	La variation de diamètre au cours de tirage	85
Fig. 2.21	La stabilité de croissance dans les conditions de régime stationnaire	85
Fig. 2.22	Analyse de la phase et la pureté par un diffractomètre RX	88
Fig. 2.23	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	89
Fig. 2.24	Vue d'ensemble du dispositif Laue sur un monocristal LGW	90
Fig. 2.25	Sphère d'Ewald et vecteur diffusion K	91
Fig. 2.26	Présentation de l'appareillage EPMA	92
Fig. 2.27	principe de la technique EPMA	92
Fig. 2.28	découpe des cristaux	93
Fig. 2.29	Collage des fibres sur une pièce métallique pour le polissage	93
Fig. 2.30	le polissage des fibres de LGW	94
Fig. 2.31	Photographie des fibres monocristallines de LGW polies	95
Fig. 2.32	Schéma qui présente le principe de l'absorption	96
Fig. 2.33	Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption	97
Fig. 2.34	Dispositif expérimental de la méthode de micro- photoluminescence résolue en temps.	99
Fig. 2.35	Appareillage de la méthode résolue en temps d'analyse par Photoluminescence	99
Fig. 2.36	Micro spectromètre RAMAN Horiba Jobin-Yvon ARAMIS	100

Fig. 2.37	Schéma synoptique d'un spectromètre Raman	101
Fig. 2.38	un pycnomètre pour déterminer la densité de Yb: LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1 at%).	102
Fig. 3.1	Evolution de la phase LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> non dopée en fonction des différentes températures de traitement:	104
Fig. 3.2	disparition des raies (222) et (211) des deux phases Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et LGW- $\alpha$ respectivement	106
Fig. 3.3	disparition totale des raies de la phase de Li <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> dans le premier traitement	107
Fig. 3.4	Diffractogrammes de RX, enregistrés à 300 K, sur le LGW dopé 1% Yb <sup>3+</sup> , préparés à différentes températures.	109
Fig. 3.5	variation de l'enthalpie libre minimale des phases en fonction de la température	110
Fig. 3.6	diagramme de phase qui exprime la relation entre les phases solides dans le système Li <sub>2</sub> O-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -WO <sub>3</sub>	110
Fig. 3.7	Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur LLuW non dopé, préparés à différentes températures.	111
Fig. 3.8	disparition des raies de (Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Li <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ), au cours de la formation de la phase : LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	112
Fig. 3.9	la famille structurale des doubles tungstates de lithium en fonction de la température et du cation trivalent.	113
Fig. 3.10	Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur les poudres de LiLuW dopé 1% Yb <sup>3+</sup> préparées à différentes températures.	114
Fig. 3.11	spectres DRX (limité), enregistrés à 300K sur les poudres de LLuW (dopé 1% Yb <sup>3+</sup> )	115
Fig. 3.12	spectre DRX enregistré à 300 K, sur poudre de LLuW dopé En noir, la mesure. En couleur, l'association de plusieurs diagrammes de référence (bleu : LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , violet : oxyde de tungstate de lithium Li <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , vert : Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	115
Fig. 3.13	Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur le LGW dopé Yb <sup>3+</sup> et préparés à différentes concentrations (en ions Yb <sup>3+</sup> ) de 0 à 15 mol%.	117
Fig. 3.14	Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur le LGW dopé Yb <sup>3+</sup> et préparés à différentes concentrations (en ions Yb <sup>3+</sup> ) de 5 à 100 mol%.	118
Fig. 3.15	évolution de la formation de la phase LGW en fonction de %Yb	120

Fig. 3.16	Diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante sur les poudres de LGW préparées à 730°C, et dopés Yb <sup>3+</sup> à différentes concentrations	121
Fig. 3.17	variations des paramètres de maille des composés Yb/LGW en fonction de la concentration de l'ytterbium	122
Fig. 3.18	les spectres de FTIR sur : (à Gauche) LiGd(1-x)Ybx(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et (à droite) LiLu(1-y)Yby(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	123
Fig. 3.19	Morphologie de l'interface de cristallisation au cours du tirage d'une fibre LGW	125
Fig. 3.20	photo d'une fibre LGW /Yb à l'équilibre parfait au cours d'une croissance stationnaire par $\mu$ -PD	126
Fig. 3.21	fibres cristallines de LiGd (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Yb% (a) 1% / (b) x = 3% et 5%	127
Fig. 3.22	variation de la concentration de dopant Yb le long de la fibre cristal A) LGW: Yb 1% analysé aux USA, B) LGW : Yb 3% analysé au Japon	128
Fig. 3.23	angle de contact $\theta = 115^\circ$	129
Fig. 3.24	a- Débordement de la matière — b- Récupération de la matière	130
Fig. 3.25	la qualité d'une fibre cristalline tirée à partir de la matière qui déborde.	131
Fig. 3.26	stries périodiques sur une fibre LGW	132
Fig. 3.27	paramètres de croissance en cours de tirage, en fonction : a- de la longueur et b- en fonction du temps.	134
Fig. 3.28	tirage d'une fibre de LiGd (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Yb% à partir d'un capillaire fin	135
Fig. 3.29	paramètres de croissance avec un creuset d'un capillaire de 350 $\mu$ m en cours de tirage, en fonction du temps	137
Fig. 3.30	tirage d'une fibre céramique de LiYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	141
Fig. 3.31	la différence entre deux fibres tirées par $\mu$ -PD dans des conditions de tirage différents	142
Fig. 3.32	les différentes fibres tirées par $\mu$ PD	142

Fig. 4.1	Structure cristalline de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	144
Fig. 4.2	diffractogramme de RX	144
Fig. 4.3	Diffractogramme de RX enregistré sur une fibre broyée de LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb1%	146
Fig. 4.4	Diffractogramme de RX sur une céramique broyée de LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb1% En noir, la mesure. (bleu : LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , rouge : Dif)	147
Fig. 4.5	Cliché de diffraction enregistré sur une fibre monocristalline de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb1%	148
Fig. 4.6	Dispositif expérimental : visualisation par caméra CCD	149
Fig. 4.7	Faisceau laser transmis avec le profil gaussien dans une fibre LGW : Yb 1%	150
Fig. 4.8	Spectre Raman d'une fibre LGW	151
Fig. 4.9	Spectre d'absorption pour une fibre cristal LGW ; Yb (2mm X 1mm)	154
Fig. 4.10	Spectre d'absorption des fibres cristallines LGW : Yb ayant différentes épaisseurs	154
Fig. 4.11	Spectres d'absorption d'une fibre cristalline LGW; Yb pour deux directions : opposée et latérale	155
Fig. 4.12	Spectres d'absorption diffuse sur des poudres LGW; Yb% en fonction de la concentration en dopant	155
Fig 4.13	Spectre d'émission sur LGW : Yb non polarisé pour une fibre cristal	156
Fig. 4.14	Spectre d'émission sur LGW : Yb sous polarisation parallèle $\pi$ et perpendiculaire $\sigma$	157
Fig. 4.15	Spectre d'absorption sur LGW : Yb après dé-convolution	158
Fig. 4.16	Spectre d'émission sur LGW : Yb après dé-convolution	160
Fig 4.17	Spectre d'absorption et d'émission normalisés sur la même échelle	160
Fig 4.18	Spectre d'émission sur LGW : Yb	163

Fig. 4.19	diagramme des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium soumis au champ cristallin d'une matrice (LGW).	165
Fig. 4.20	Mesure de la durée de vie radiative de la transition <b>5-3</b> de l'ion Yb <sup>3+</sup> dans une matrice de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	168
Fig. 4.21	diagramme d'énergie de l'ion Yb <sup>3+</sup> dans une matrice de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> où apparaissent les différents paramètres du laser	170
Fig. 4.22	Section efficace de gain d'une fibre LGW, pour différents taux d'inversion de population : $\beta = N_2/N_t = 0, 50, 100\%$	171
Fig. 4.23	Section efficace de gain de luminescence de l'ion Yb <sup>3+</sup> dans une matrice LGW	171
Tableau 1.1	Variétés monocliniques	30
Tableau 1.2	Températures de transformations polymorphiques des cristaux	31
Tableau 1.3	Configuration électronique des terres rares	45
Tableau 2.1	Comparaison de trois méthodes de croissance	76
Tableau 2.2	comparaison des valeurs de $K_{\text{eff}}$ entre CZ et $\mu$ -PD à différentes vitesses	87
Tableau 3.1	Taux de formation de la phase LGW en fonction de traitement thermique	145
Tableau 3.2	Taux de formation de la phase LLuW en fonction de traitement thermique	113
Tableau 3.3	Rayons ioniques et coordinences de l'ion Yb <sup>3+</sup> rencontrés dans quelques matériaux laser connus. Les rayons ioniques sont donnés d'après	116
Tableau 3.4	Faisceau laser transmis avec le profil gaussien dans une fibre LGW : Yb 1%	120

Tableau 3.5	qualité et paramètres de croissance d'une fibre cristal dans le cas d'un débordement de matière.	130
Tableau 3.6	Résultats de l'évolution des paramètres de croissance de LGW par $\mu$ -PD	133
Tableau 3.7	Résultat d'une fibre de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /Yb à partir d'un capillaire fin	136
Tableau 3.8	Les étapes de croissance de LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Yb par $\mu$ PD	138
Tableau 3.9	procédure de croissance d'une céramique LiYb(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	141
Tableau 4.1	Paramètres structuraux de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	145
Tableau 4.2	Valeurs de fréquences de vibration $\nu_1$ de composés de doubles tungstates, issues de la littérature	153
Tableau 4.3	Niveaux d'énergie de l'état excité <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	162
Tableau 4.4	sous niveaux Stark du multiplet fondamental <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	163
Tableau 4.5	les niveaux d'énergie de Yb pour LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> cristal	163
Tableau 4.6	calcul des fonctions de partition de niveau <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> et <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> de l'ion Yb <sup>3+</sup> in LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	164
Tableau 4.7	Caractéristiques spectroscopiques et les paramètres laser du cristal LGW:Yb <sup>3+</sup> comparé avec d'autres tungstates doubles et quelques oxydes.	174



## INTRODUCTION

La recherche de nouvelles techniques d'élaboration de monocristaux, est un domaine en pleine effervescence et constitue une des sources d'innovation pour le développement de systèmes optoélectroniques toujours plus performants.

Depuis les premiers travaux de Verneuil, les recherches ont été principalement axées sur l'amélioration des techniques de croissance en vue de l'obtention de cristaux à hautes performances. Ces cristaux sont utilisés dans divers systèmes optiques, électroniques ou électro-optique, dans des technologies de pointe. Le succès des lasers solides n'a ainsi été concrétisé que grâce à la haute qualité des cristaux obtenus, d'abord avec le rubis puis avec le grenat YAG. Pour ce faire, divers techniques de croissance ont été mises à contribution.

Bien que de nombreux cristaux synthétisés en laboratoire répondent aux critères de diverses applications, seuls quelques-uns ont eu un développement industriel. C'est bien souvent la réussite ou non de la cristallogenèse qui décide de l'avenir d'un matériau. En effet, bien que faisant beaucoup de progrès notamment dans le domaine de la compréhension des phénomènes mis en jeu et de l'amélioration des procédés, la cristallogenèse n'est pas toujours aisée à mettre en place et reste encore un art dont la science n'a pas encore élucidé tous les mystères.

Les monocristaux dopés aux ions de terres rares trouvent un large champ d'applications principalement tournées vers la photonique : Lasers solides, amplificateurs pour télécommunications optiques, scintillateurs, dispositifs d'affichage... Ces applications ont boosté l'élaboration de nouveaux cristaux, mais également relancé les études autour de cristaux connus en s'appuyant sur de nouveaux dopages par des ions de terres rares ou de transition.

De nombreuses recherches ont été effectuées concernant le choix des matrices hôtes. Un matériau approprié doit être caractérisé par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, thermiques et optiques spécifiques. C'est la maîtrise de plus en plus confirmée des techniques de croissance cristalline, de caractérisations structurales et spectroscopiques, qui ont contribué à une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu.

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  présente une luminescence dans le proche infrarouge qui a fait l'objet de nombreuses études: l'effet laser qui lui est associé intéresse vivement la communauté scientifique. Les propriétés laser sont directement influencées par les caractéristiques spectroscopiques de l'ion, c'est pourquoi une variété de matériaux a été testée. Parmi les plus connus, le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) qui est devenu le matériau de référence, ainsi que les doubles tungstates ( $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW),  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (KYW)...), les borates ( $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GCOB),  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB)...), les silicates:  $\text{SrY}_4\text{O}(\text{SiO}_4)_3$  (SYS),  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO).

Le choix de l'ytterbium par rapport à d'autres ions dopants plus familiers aux applications laser ( $\text{Nd}^{3+}$ ), est dû à la simplicité de son diagramme énergétique. En effet, l'ytterbium ne donne lieu à aucune absorption dans l'état excité, ni à des phénomènes de relaxation croisée. L'extinction par concentration a donc lieu pour un taux de dopage plus important. Ceci offre la possibilité d'incorporer plus d'ions activateurs dans la matrice et donc d'obtenir un stockage de l'énergie plus conséquent sur un volume plus faible.

D'autre part, les longueurs d'ondes de pompe et d'émission laser étant proches, l'énergie cédée à la matrice par échauffement est plus faible que dans le cas du néodyme, ce qui permet d'obtenir de plus fortes puissances laser.

De nouvelles applications et technologies de pointe nécessitent désormais des cristaux avec des formats bien déterminés, des géométries et des compositions bien contrôlées, et semble à la base d'une nouvelle génération de matériaux.

Les matériaux en fibres représentent ainsi des systèmes très intéressants dont les caractéristiques thermomécaniques et les propriétés optiques deviennent remarquables. Si les fibres de verres appartiennent aujourd'hui au domaine des matériaux courants, les fibres cristallines et particulièrement monocristallines sont des matériaux spécifiques de haute technicité.

Le thème d'étude entre dans le cadre du développement de nouveaux matériaux pour des applications en optique. Les doubles tungstates du type  $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{RE}=\text{Y}$ , Gd, Lu...) sont des matériaux intéressants qui contiennent des phases très performantes. Ils sont caractérisés par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, thermiques et optiques spécifiques, ce sont donc des candidats potentiels pour les lasers solides et les scintillateurs. Malheureusement, la technologie de synthèse reste toujours un handicap pour les applications recherchées. Dans ce travail, nous proposons une autre approche de croissance de fibres par la

technique ( $\mu$ -PD: micro- Pulling Down). Ces fibres peuvent avoir une structure ordonnée avec la présence de monocristaux qui peuvent être imbriqués l'un dans l'autre par précipitation à partir d'une composition in-congruente, ou bien un point eutectique dans le diagramme de phase. La précipitation des phases, la géométrie, la taille, la morphologie seront contrôlées en fonction de la vitesse de tirage et l'atmosphère de croissance.

Le laboratoire LPCML possède deux des principales techniques pour la croissance de fibres monocristallines, qui ont toutes deux l'avantage d'être très rapides et conduisent à des fibres de bonne qualité optique. L'opération de polissage sera ainsi réduite pour l'obtention de cristaux de petite taille.

Le présent travail entre dans le cadre de la recherche et la synthèse de nouveaux matériaux monocristallins par tirage à partir de l'état liquide, en utilisant des procédés de synthèse performants.

Le présent travail peut être scindé en trois parties:

- Une partie chimie du solide et cristallographique: préparation par voie solide des phases appropriées, puis caractérisation des propriétés structurales (par diffraction des rayons X), et thermiques (point de fusion, transitions de phases).
- Une partie cristallogénèse: optimisation des paramètres de croissance, obtention de monocristaux, et fibres cristallines.
- Une partie caractérisations: optiques, spectroscopiques, diélectriques, Raman, selon la matrice envisagée.

Nous avons utilisé une variété de techniques expérimentales, particulièrement pour caractériser les fibres monocristallines: DRX, absorption, PL, Raman, SEM, AFM, RHEED et luminescence dans le cas d'utilisation de sonde active.

Dans un premier temps, nous récapitulons les principales connaissances actuelles des caractéristiques et des propriétés physiques de ces Tungstates. Elle sera consacrée à la croissance et à la caractérisation structurale des doubles tungstates de gadolinium et de lithium  $\text{Yb}^{3+}$ :LRW avec  $R = (\text{Gd}, \text{Lu}, \text{La})$ , en fonction de la composition de R et de la concentration en ytterbium, ainsi que l'effet de la température sur la formation de la phase.

Dans une seconde partie, nous exposerons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la croissance des Tungstates sous forme de monocristaux fibrés. Cette partie sera consacrée à la croissance et à la caractérisation des Tungstates en fonction de la composition. Elle comprendra aussi bien l'explication de nos procédés de tirage de fibres monocristallines, que leurs caractérisations structurales.

Les conditions optimales de croissance des cristaux de bonne qualité optique seront déterminées. Nous montrerons aussi l'état de l'art des résultats de croissance cristalline obtenus.

La troisième partie expose les techniques de caractérisation spectroscopique et de Raman employées.

Enfin nous exposerons les résultats obtenus en étudiant la luminescence de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans nos matrices, ion mis à profit pour ses qualités de sonde structurale et aussi pour ses potentialités de propriétés laser.

Une conclusion générale terminera ce mémoire.

## CHAPITRE 1

### ETAT DE L'ART ET GENERALITES

La recherche de nouveaux cristaux laser dopés  $\text{Yb}^{3+}$  avec une évaluation comparative des propriétés lasers constitue l'un des axes les plus importants, du groupe « Matériaux Laser », parmi ces matériaux : les oxydes tels que les sesquioxides :  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , le niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$  les, les oxoapatites  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  et le grenat d'yttrium  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . les borates ( $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  (GCOB),  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB)...), les silicates:  $\text{SrY}_4\text{O}(\text{SiO}_4)_3$  (SYS),  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO)... ainsi que les tungstates  $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$  le sujet de notre travail.

L'objectif de ce travail est donc de compléter l'étude déjà entamée par notre groupe de recherche et d'élaborer de nouveaux cristaux de cette famille de tungstates

#### 1.1. Rappel sur les Tungstates

##### 1.1.1. Analyse structurale sur les tungstates

Cette partie concerne une étude systématique de tungstates susceptibles de présenter un fort effet non-linéaire du 3<sup>ème</sup> ordre. La recherche de matériaux à décalage Raman efficace présente un intérêt croissant en raison de leur potentiel d'application mais se heurte à une difficulté majeure : les études développées jusqu'ici dans ce domaine ont été ponctuelles et n'ont jamais fait preuve d'une réelle logique d'investigation.

L'étude de tungstate a été limitée aux deux familles répondante à la stœchiométrie :  $\text{AL}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{L}_2(\text{WO}_4)_3$ , où A est un cation monovalent et L un cation trivalent.

Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, métaux, métaux de transition, lanthanides). Malgré la diversité des propriétés physico-chimiques de ces cations (réactivité, électronégativité,...), une analyse de la bibliographie montre que dans le cas des nitrates et des carbonates une cohérence et un ordre sont observés dans l'évolution structurale et vibrationnelle de ces deux familles [1]. Cet ordre peut dans la majorité des cas être corrélé au rayon ionique, et/ou à la masse atomique des cations. Les tungstates étant chimiquement proches des carbonates et des nitrates du point de vue de la nature des liaisons interatomiques, on peut alors envisager la possibilité de l'existence de corrélations similaires.

L'importance des rayons ioniques sur la structure et plus généralement sur la chimie d'un composé (via leur influence sur les liaisons), trouve d'ailleurs une explication thermodynamique assez simple : l'arrangement structural le plus stable d'un solide sera obtenu par la minimisation de l'enthalpie libre lorsque la température et la pression sont les variables thermodynamiques contrôlant l'état d'équilibre :

$$G = H - T.S \quad \text{qu'on peut écrire } G = U + P.V + 1/2hv - T.S \quad \dots\dots\dots 1.1$$

G, H, T, S, U, P, V : l'enthalpie libre, l'enthalpie, la température, l'entropie, l'énergie interne la pression et le volume. et h et  $\nu$  : la constante de Planck et la fréquence

Si l'on tient compte de l'énergie cinétique de vibration du réseau cristallin. Cette énergie est généralement négligeable et si la pression et la température sont faibles, alors  $G \cong U$  et donc l'énergie interne peut alors servir de critère de stabilité de la structure.

L'équilibre des forces d'attraction selon Born-Mayer donne :

$$U = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \frac{N.A.e^2.Z^2}{r_0} \dots\dots\dots 1.2$$

Où  $r_0$  est la distance d'équilibre interatomique, N: nombre d'Avogadro, A : constant de Madelung, e et z : la charge d'électron et le nombre atomique, avec n : est le nombre quantique principale

On faisant les approximations de Kapustinskii, l'énergie de réseau d'un cristal est :

$$U = \frac{K}{r_{c+} + r_{a-}} \dots\dots\dots 1.3$$

L'importance des rayons ioniques provient donc du fait que U est une grandeur susceptible de décrire la stabilité d'une phase en raison de son identification approximative à G.

Par suite, les propriétés vibratoires d'un composé étant régies par ses propriétés structurales, elles seront sensibles à la taille des atomes ou des ions qui le composent.

Les motivations et les objectifs ci-dessus sont à la base de la présente étude qui reposera sur l'analyse de deux propriétés Raman des tungstates :

- La valeur du décalage Raman, bande de vibration de plus haute énergie, impliquée dans les processus de conversion de fréquence.
- L'intensité et la largeur à mi-hauteur de cette bande qui contribuent au gain Raman.

### 1.1.2. Les doubles Tungstates $AL(WO_4)_2$

Les tungstates binaires ou double tungstates de type  $AL(WO_4)_2$ , ou A est un alcalin et L un cation trivalent, ont été très largement étudiés par Klevtsov et Klevtsova depuis les années 1960, notamment du point de vue de leur structure. Dans une étude synthétique de tous les matériaux étudiés [2], les auteurs ont montré que :

- Les tungstates binaires comportant un alcalin se répartissent en une vingtaine de structures dérivant toutes des quatre grandes familles types, qui sont les structures :
  - Scheelite  $CaWO_4$
  - Type gamma  $RbPr(MoO_4)_2$
  - Type  $KAl(MoO_4)_2$
  - Wolframite  $(Fe, Mn) WO_4$
- La variété des formes cristallines observées correspond à des modifications structurales initiées soit par la température soit par les rayons des cations alcalins et trivalents.
- Il est possible de passer de façon régulière d'une structure à l'autre et, au cours de ce changement de structure la coordinance de  $W^{+6}$  soit se conserve, soit évolue entre 4 et 6. Pour un composé donné et dans le cas de l'existence d'un polymorphisme, l'effet de l'augmentation de température peut uniquement induire une diminution de la coordinance du tungstène ( $6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$ ).

Les structures de ces composés, bien que différentes, sont donc en fait relativement proches les unes des autres. Les auteurs ont, en quelque sorte, établi une partie de l'arbre généalogique des Tungstates (Figures : 1.1 et 1.2).

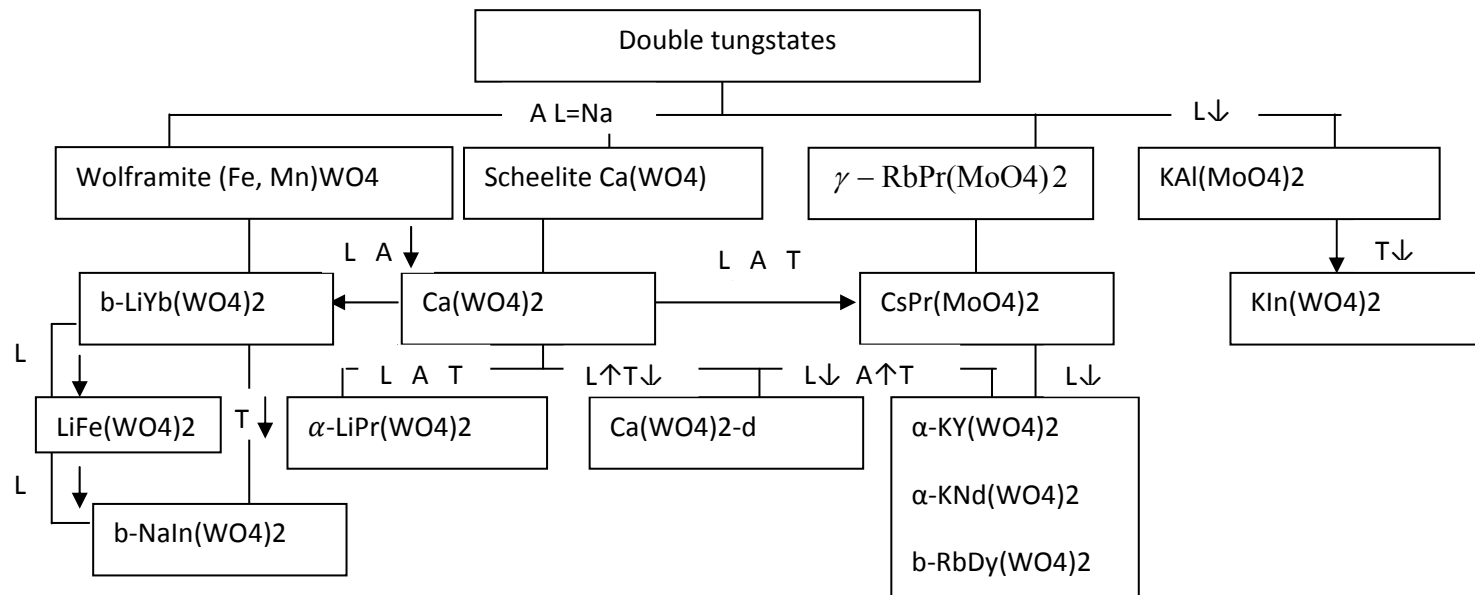


Figure1.1: Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates.

T↓

A- rayon ionique alcalin, L-rayon ionique trivalent, T-température ↑-augmentation↓-diminution



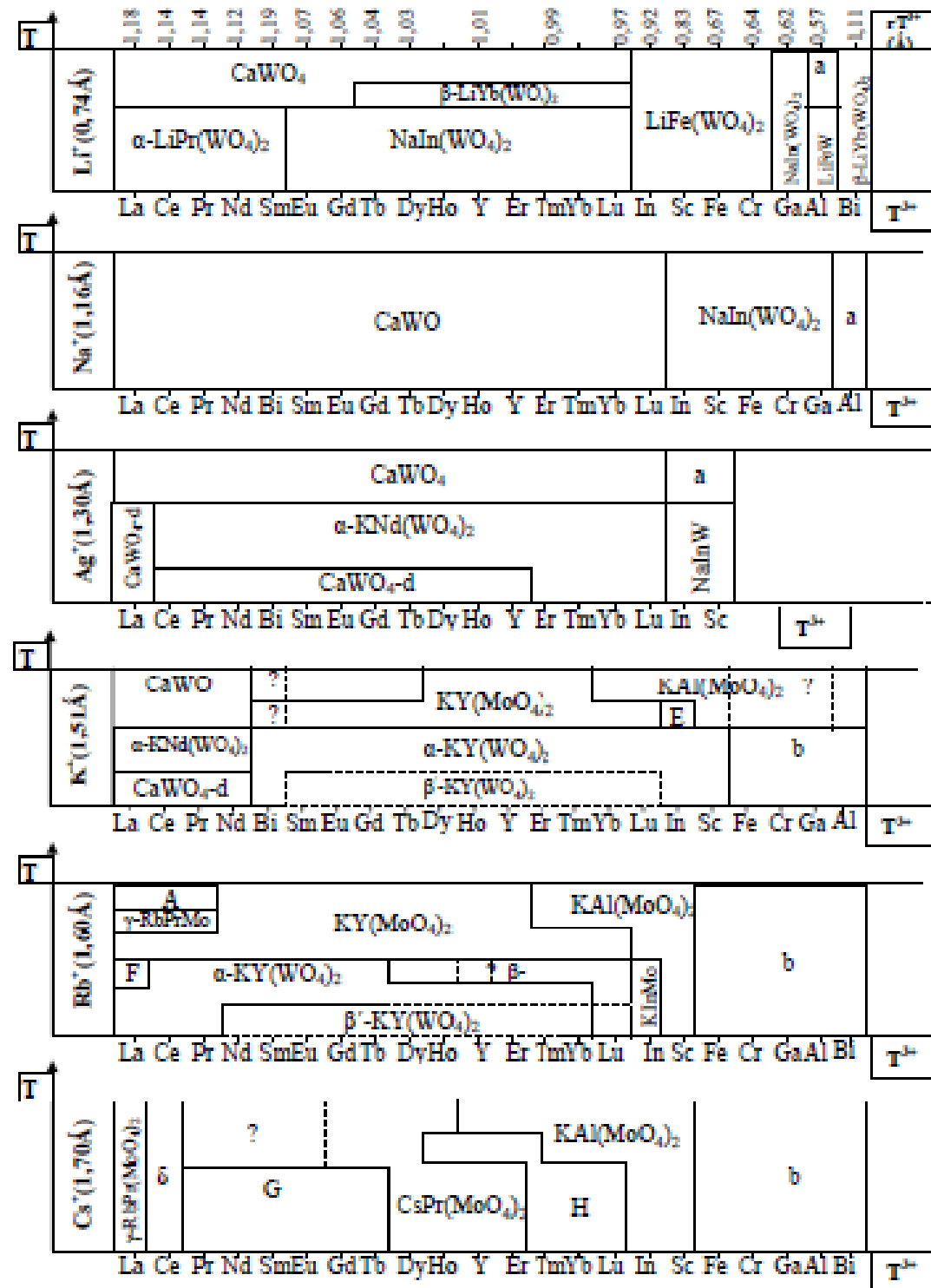


Figure 1.2: Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [3].

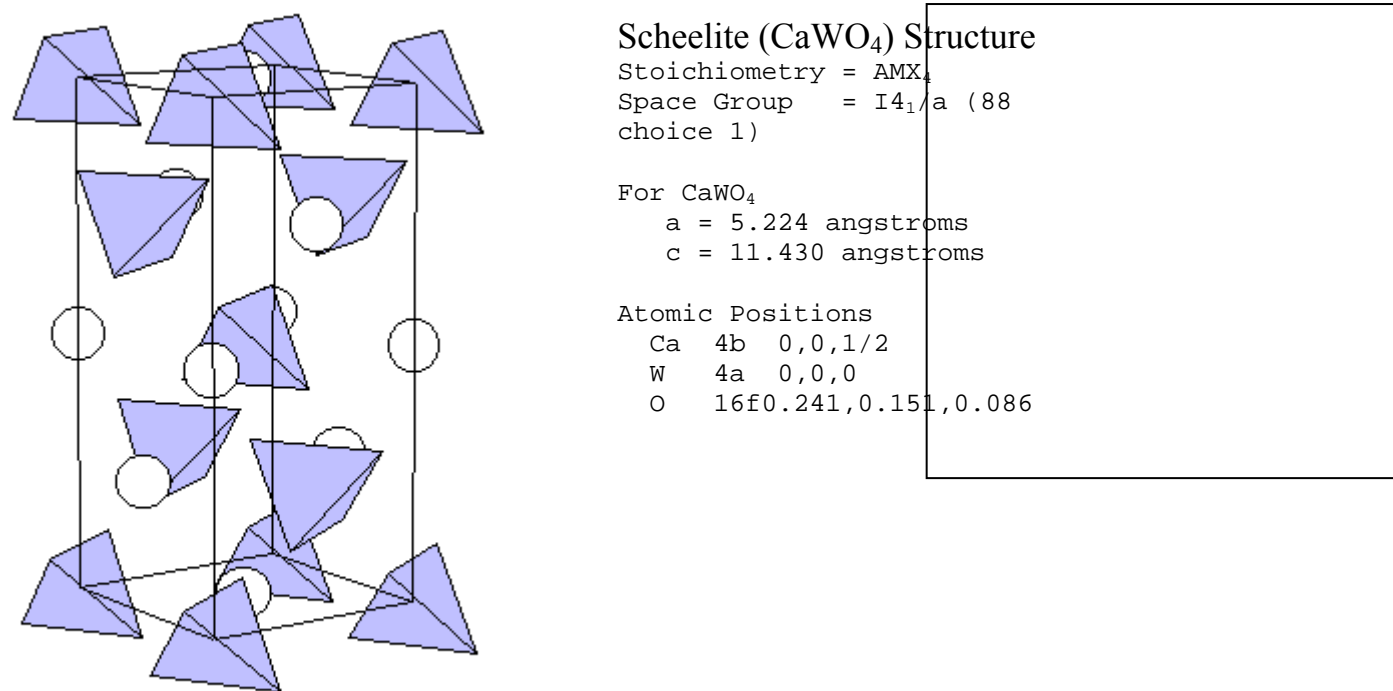
### 1.1.2.1. les Tungstates de type scheelite $\text{CaWO}_4$

La plus représentée est la scheelite  $\text{CaWO}_4$  qui regroupe:

- Les composées à structures scheelites pure, c'est-à-dire ceux pour lesquels une substitution aléatoire de deux cations  $\text{Ca}^{+2}$  par un alcalin et un cation trivalent a lieu, et où le tungstène est tétracoordiné. Elle est observée dans tout le domaine de température avec le sodium (sauf si le rayon de  $\text{L}^{+3}$  est faible), et à haute température dans le cas des tungstates de lithium et de potassium associés à des cations  $\text{L}^{+3}$  de taille importante.
- Le type scheelite distordue  $\text{CaWO}_4\text{-d}$  où les cations ne sont plus en position idéale. On observe une perte de symétrie (passage en classe monoclinique) mais le motif ionique reste presque inchangé par rapport à la scheelite (polyèdres identiques). Le passage d'une forme à l'autre est peu énergétique (quasi indétectable), et la phase  $\text{Ca}(\text{WO}_4)\text{-d}$  est très souvent métastable. Elle est rencontrée à basse température dans le cas des tungstates de potassium associé à des cations  $\text{L}^{+3}$  dont le rayon ionique est supérieur à 1.1 Å.
- Les pseudo-scheelites monocliniques type  $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  et  $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$ .

La forme des cristaux de ces trois structures tend vers celle que présentent les scheelites pures : les paramètres de maille a et b sont très voisins et  $\beta$  tend vers  $90^\circ$ . L'arrangement cationique reste également voisin de celui de scheelites. Ce sont les structures en feuillets, excepté  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  qui présente une structure tridimensionnelle en rubans. Une différence notable avec les deux groupes précédemment décrits est que la coordinence de tungstène augmente de 4 à 6. Ce groupe concerne les tungstates de potassium et rubidium à basse température pour tous les cations  $\text{L}^{+3}$  sauf ceux plus petits que  $\text{Fe}^{+3}$ .

- Le dernier groupe de la famille scheelite concerne les composées iso structuraux de  $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ . De classe triclinique, ces structures sont très proches du groupe précédent notamment du point de vue du motif des polyèdres de coordination du tungstène. Sont concernés les tungstates de Lithium avec des cations  $\text{L}^{+3}$  volumineux, à basse température.

Figure1.3: structure scheelite CaWO<sub>4</sub>

#### 1.1.2.2. les Tungstates de type $\gamma$ -RbPr(MO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

La deuxième grande famille structurale identifiée parmi les tungstates doubles concerne les composées iso structurales ou très proches de  $\gamma$ -RbPr(MO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La coordination des cations autre que W reste analogue à celle de leurs homologues dans la famille scheelite, mais le tungstène est ici toujours en coordination 6. La différence majeure avec la famille scheelite vient du fait que les cations A<sup>+</sup> et L<sup>+3</sup> sont à présent dans des plans différents, parallèles à (001). Cette famille regroupe les composés où A<sup>+</sup>=Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> et où L<sup>+3</sup> à un rayon ionique élevé. C'est une structure orthorhombique relativement proche de la scheelite et de la scheelite distordue (CaWO<sub>4</sub>-d), peu stable à basse température si le rayon de l'Alcalin devient trop important (Rb).

Deux autres structures sont également associées à cette famille : CsPr(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ces deux modèles sont la correspondance de:  $\gamma$ -RbPr(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pour les cations L<sup>+3</sup> un peu moins importants en taille et sont essentiellement stables à haute température. Elles en diffèrent par la faiblesse de leurs liaisons tungstène-oxygène entraînant ainsi un fort clivage suivant le plan (100). Elles sont de ce fait très voisines des structures  $\alpha$ -KNd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et  $\beta$ -RbDy(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en lesquelles elles se transforment d'ailleurs à basse température.

### 1.1.2.3. les Tungstates de type $KAl(MO_4)_2$

La troisième grande famille de composées regroupe les structures type  $KAl(MO_4)_2$  et  $KIn(MO_4)_2$ . La première trigonale, est une structure en feuillets rencontrée avec les petits cations  $L^{+3}$  et les cations  $A^+$  de taille importante.

Son lien de parenté avec les deux premières familles vient du fait qu'à haute température elle se transforme en type  $CaWO_4$  ou gamma  $RbPr(MO_4)_2$ . Bien qu'orthorhombique et présentant un réseau tridimensionnel, la structure  $KIn(MO_4)_2$  lui est associée, car elle concerne les mêmes rapports de taille des cations, les arrangements cationiques sont quasiment identiques et les paramètres de maille sont très voisins (dans les deux cas, W est tétracoordiné).

### 1.1.2.4. Tungstates Wolframite de type $(Fe, Mn)WO_4$

La dernière famille identifiée dérive de la Wolframite  $(Fe, Mn)WO_4$  dans laquelle sont regroupées les structures monocliniques  $NaIn(WO_4)_2$ ,  $\beta$ - $LiYb(WO_4)_2$  et  $LiFe(WO_4)_2$ . Elle concerne les tungstates comprenant des petits cations  $L^{+3}$  et  $A^+$  qui se répartissent aléatoirement sur les sites du fer et du Manganèse. L'environnement de tous les cations est octaédrique.

On n'observe pas de structure purement wolframite comme c'est le cas pour les scheelites : la structure wolframite est décrite comme présentant deux feuillets d'oxygènes suivant « a » ; alors que, pour les raisons de remplissage de sites cationiques, les trois structures citées ici présentent quatre feuillets. On a donc un paramètre « a » voisin du double de celui du wolframite.

Cette famille est un peu différente des trois premières car son lien de parenté avec celles-ci n'est pas immédiat : il est en effet assez aisé de passer de  $CaWO_4$  à  $\gamma$ - $RbPr(MO_4)_2$  puis à  $KAl(MO_4)_2$ , mais la modification structurale menant ensuite à la wolframite n'est pas évidente. La transformation  $CaWO_4 \rightarrow (Fe, Mn)WO_4$  a été démontrée [4], mais ne peut pas s'appliquer dans le cas de structures monocliniques  $NaIn(WO_4)_2$ ,  $\beta$ - $LiYb(WO_4)_2$  et  $LiFe(WO_4)_2$  puisque le paramètre « a » est doublé. Toutefois, on pourra admettre que ces deux familles sont proches l'une de l'autre

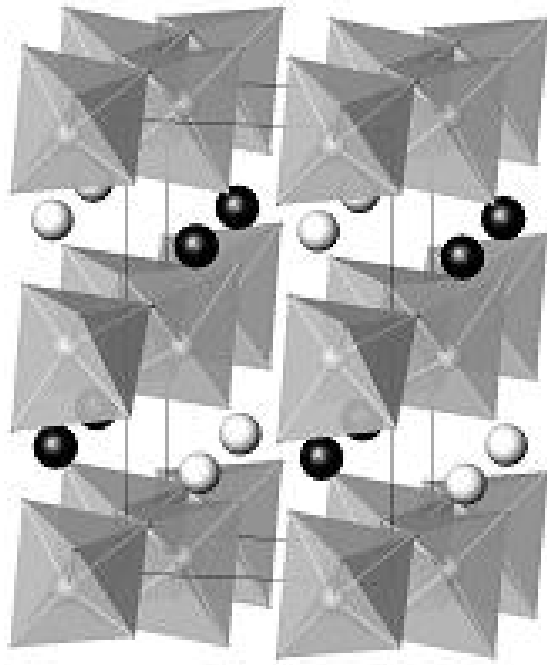


Figure 1.4: la structure Wolframite

notamment par la similitude des feuilletés entre les structures type wolframite et  $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ .

La synthèse proposée par Klevtsov et al. [1] constitue une base de données quasi complète sur la structure des doubles tungstates. Elle met en évidence la logique et l'ordre auxquels aucun composé ne déroge, malgré la diversité des éléments inclus et le grand nombre de variétés structurales générées. L'évolution structurale de ce groupe apparaît étroitement liée aux rayons ioniques des cations monovalent et trivalent et à l'effet de température.

Afin de surmonter ces divers types de tungstates, nous avons envisagé des préparations de quelques exemples des doubles tungstates.

### 1.1.3. Les doubles tungstates de métaux alcalins et de terres rares.

Les travaux rapportés par P.V Klevtsov et L.P Kozeeva [4] relatent de l'utilisation pratique des matériaux double tungstate binaires  $\text{M}^+\text{Ln}^{3+}\text{W}_2\text{O}_8$  où  $\text{M}^+$  est un métal alcalin et  $\text{Ln}^{3+}$  est un ion trivalent de la série des lanthanides ou bien Y).

Cette étude revêt un intérêt très important pour la recherche de structure cristalline hôte pour l'optique. De nombreux travaux sur les modes de croissance de ce type de matériaux, ainsi que sur leurs propriétés optiques ont été réalisés. En particulier  $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGdW}$  a montré une radiation induite observée par G.E Peterson et al [5]. Parmi les métaux alcalins

$M^+$ , le sodium ( $Na^+$ ) forme, avec les lanthanides  $Ln^{3+}$  et l'yttrium, des matériaux de structure scheelite ( $CaWO_4$ ) tétragonale avec une distribution statistique des ions  $Na^+$  et  $Ln^{3+}$  [6]. Les tungstates de potassium (K) et des lanthanides légers (La, Ce, Pr et Nd) cristallisent dans cette structure. Pour les autres ions (de Sm à Lu et Y) ils cristallisent dans la structure monoclinique [7].

La préparation des doubles tungstates binaires de lithium à partir de l'état liquide à haute température et l'étude spectroscopique des ions  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  et  $Y^{3+}$  contenant d'autres ions lanthanides sont présentés dans plusieurs travaux [8, 9]. Tous ces cristaux ont cristallisé dans la structure scheelite.

Les double tungstates de lithium et des lanthanides Ce, Pr et Nd, par la méthode hydrothermale permet d'obtenir des cristaux de structure monoclinique, mais qui reviennent à la forme scheelite par un processus irréversible en opérant par un recuit à l'air [10]. Des études ont montré que  $LiLaW$  ne forme pas une structure scheelite [11], mais par contre,  $LiYW$  a une structure monoclinique avec un groupe d'espace  $P 2/n$  [12]. La structure est différente de celle des doubles tungstates binaires de potassium et de lanthanides  $KLnW$ .

Ainsi que la série des doubles tungstates  $LiLnW$  et de l'yttrium, l'étude sur leur stabilité thermique a été fait [4]. Les matériaux ont été maintenus à des températures allant de 1100 à 1200 °C pendant des intervalles de temps compris entre 10 et 20 h, puis refroidis à des vitesses très lentes de l'ordre de 2 à 5 °C par heure, et ce, jusqu'à la température ambiante. Ce processus a été appliqué à l'ensemble des matériaux à l'exception de  $LiCeW$ . Les échantillons sont ensuite récupérés dans de l'eau bouillante.

Deux types de cristaux  $LiLnW$  sont observés :

- $Ln$  = du Lanthane jusqu'au gadolinium les cristaux sont facettés et de structure scheelite.
- $Ln$  = de l'erbium au lutétium et l'yttrium, les cristaux sont plats et allongés avec une structure monoclinique.
- $Ln$  = Terbium, Holmium et dysprosium les cristaux ont une structure métastable à l'ambiante.

Le cas de  $LiYW$  présente une structure monoclinique en présence d'une structure scheelite vers 700 °C, et qui se maintient jusqu'à l'ambiante. Il est difficile d'obtenir de gros cristaux de  $LiTbW$  et  $LiDyW$  pour cause de transformation à haute température de la structure

scheelite vers la structure monoclinique, ceci entraînant une faible production de mono cristaux.

La stabilité thermique du double tungstate  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  a été étudiée par les auteurs de la référence [13] en utilisant l'analyse thermique différentielle sous air. Le matériau a subi une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}$  par heure et a suivi le même processus tel que décrit dans la référence [14].

Pour les composés  $\text{LiErW}$  et  $\text{LiTmW}$ , des transformations polymorphiques ont été observées [4]. Les cristaux sont de structure monoclinique et leur taille est appréciable du fait de l'intervalle de température assez large dans lequel ils apparaissent.

La stabilité de la structure monoclinique à basse température résulte du fait que la transformation polymorphique commence à haute température et qu'elle persiste jusqu'à l'ambiante. Ces observations sont aussi valables pour les lanthanides allant de Er à Lu. La confirmation de la stabilité est confortée par les études thermiques de ces composés [4]

Le tableau 1-1 montre les paramètres ainsi que les groupes d'espace de quelques doubles tungstates [15]:

Tableau 1.1 : Variétés monocliniques

Formula	Fedorov/Herman Mauguin group	a	b	C	$\beta$	Z
$\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$	$C_{2h}^4 = P 2/n$	9.91	5.77	5.01	93.5	2
$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$	$C_{2h}^6 = C 2/c$	9.26	11.38	4.91	90.5	4
$\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$	$C_{2h}^4 = P 2/c$	9.88	5.72	4.94	90.5	2

Les cristaux monocliniques des doubles tungstates de terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et yttrium présentent des transformations polymorphiques pendant le chauffage. La température de transformation polymorphique approche la température de fusion lorsque le numéro atomique de la terre rare augmente. On présente les résultats des travaux sur quelques doubles tungstates dans le tableau 1.2

Tableau 1-2: Températures de transformations polymorphiques des cristaux

Ion lanthanide	Transformation polymorphique (°C)	Température de fusion (°C)	$\Delta T$ (°C)
Tb	774	1120	346
Dy	840	1108	268
Ho	882	1086	204
Er	968	1069	131
Tm	976	1008	32
Y	904	1056	152

#### 1.1.4. Classification des phases $ABW_2O_8$ :

Nombre de travaux antérieurs montrent que les phases  $ABW_2O_8$  cristallisent dans une structure de type wolframite. Cependant le doublement de certains paramètres cristallins par rapport à ceux de la maille de la structure wolframite  $FeWO_4$ , permettent de classer les phases  $ABW_2O_8$  en deux types [16] :

- a-** Le premier, de type I, correspond au doublement du seul paramètre a et comprend deux groupes :
  - Le premier groupe comprend les phases  $LiGaW_2O_8$ , les variétés  $\alpha$  de basse température de  $LiLnW_2O_8$ , ainsi que les phases  $NaBW_2O_8$  (B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In).
  - Le second groupe comprend uniquement la variété  $\beta$  des phases  $LiLnW_2O_8$  (Ln = Yb, Lu)
- b-** Le second, le type II, est caractérisé par le doublement simultané des paramètres a et b. Il se compose des phases telles que  $LiScW_2O_8$ ,  $LiVW_2O_8$ ,  $LiCrW_2O_8$ ,  $LiFeW_2O_8$  et  $LiInW_2O_8$ .



Le premier groupe de type I possède une symétrie monoclinique et les groupes d'espace possibles sont  $Pc$ ,  $C_s^2$  et  $P2/c$ ,  $C_{2h}^4$  [16].

Le deuxième groupe du type I, constitué des doubles tungstates  $LiYbW_2O_8$  et  $LiLuW_2O_8$  de symétrie monoclinique de type  $\beta$ , possède le groupe spatial  $P 2/n$  [16, 17, 18].

Les composés de type II sont quant à eux de symétrie monoclinique mais de groupe d'espace compatible avec les groupes  $Cc$  ( $C_s^4$ ) et  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ) [16,19].

Les phases  $ABW_2O_8$  sont préparées par dissolution dans un flux de di tungstate  $A_2W_2O_7$  dont la composition correspond à 4 moles  $Li_2W_2O_7$  pour 1 mole  $LiLuW_2O_8$  dans le cas  $B = Lu$  et 3 mole  $Li_2W_2O_7$  pour 1 mole  $LiInW_2O_8$  pour le cas ou  $B = In$  [16]. Les solutions sont refroidies à partir du point de fusion jusqu'à la température de début de solidification (900°C à 700°C pour  $LiLuW_2O_8$  et de 1100°C à 700°C pour  $LiInW_2O_8$ ).

Tous ces composés de double Tungstates se différencient par l'existence de trois variétés allotropiques en fonction de la température. Les variétés basses températures sont obtenues par calcination d'un mélange stœchiométrique d'oxyde de terre rare ou de métal  $Ln_2O_3$ , de carbonate de lithium  $Li_2CO_3$  et d'oxyde de tungstène  $WO_3$ . Dans la littérature on procède par deux traitements thermiques entrecoupés d'un broyage pour que la réaction soit totale [12]. Le premier qui dure 30 h s'effectue à 850°C. Les conditions opératoires du second varient avec l'élément de terre rare inséré : il s'effectue à des températures allant de 750 à 680°C pendant des temps variant de 15 à 72h quand on passe de l'ytterbium au thulium. Les phases  $LiLnW_2O_8$  se transforment en une variété allotropique  $\alpha$ ,  $\beta$  puis  $\gamma$ .

Il y a quand même un risque de voir s'évaporer les oxydes alcalins à la fusion, ce qui impose des précautions à prendre si l'on veut obtenir une phase stable

La plupart des matrices  $M^+R^{3+}X_2O_8$  ont été étudiées, élaborées et leur polymorphisme résolu. La plupart de ces matériaux sont obtenus sous forme de petits cristaux. Des études ont été faites sur leurs propriétés optiques, magnétiques, thermiques ainsi que mécaniques. Des monocristaux de grandes tailles n'ont été obtenus que pour certains types de matériaux. Il nous reste à étudier la faisabilité d'élaboration des doubles tungstates sous forme des fibres cristaux par la technique  $\mu PD$  comme le  $LiGd(WO_4)_2$  et  $LiLu(WO_4)_2$  et  $LiYb(WO_4)_2$ , ce qu'on va voir dans le chapitre 3.

## 1.2. Les différentes techniques de croissance cristalline

La nature du cristal à élaborer conditionne pour une grande part la technique de croissance cristalline à utiliser [20] :

Depuis le début des années 80, on assiste à un développement considérable des recherches sur les cristaux pour l'optique. L'avènement des diodes laser de puissance d'une part et l'exploitation des effets optiques non-linéaires dans les dispositifs optiques d'autre part ont contribué au développement de nouvelles sources lasers solides compactes et performantes donnant des émissions dans toute une gamme de longueurs d'onde ouvrant ainsi le champ à de nouvelles applications. Ces recherches ont nécessité l'élaboration de nouveaux cristaux laser et non-linéaires mais également relancé les études autour de cristaux connus en s'appuyant sur de nouveaux dopages par des terres rares ( $RE^{3+}$ ) ou des ions de transition. Toutes les techniques de croissance classiques ont été mises à contribution pour élaborer ces cristaux. Dans cette partie nous présenterons les principales techniques de croissance cristalline.

Nous décrivons plus particulièrement les méthodes de croissance faisant appel à une transformation liquide-solide. Parmi les techniques de croissance, on peut distinguer les méthodes à croissance rapide et les méthodes à croissance lente. Les méthodes à croissance rapide (quelques mm/h) opèrent à des températures élevées permettant d'obtenir de gros monocristaux et sont généralement caractérisées par une croissance dirigée à partir d'un bain fondu. Les méthodes à croissance lente (quelques mm/jour) procèdent généralement à des températures plus basses et s'imposent quand la fusion du cristal n'est pas congruente. Ce sont généralement les méthodes de croissance en solution faisant appel à un solvant et la synthèse hydrothermale.

Le fondateur de la cristallogénèse scientifique est le professeur A. Verneuil. Dans un compte-rendu à l'Académie des Sciences en 1904, il décrit une technique de croissance par fusion à la flamme qui lui permet d'obtenir les premiers monocristaux de saphir et rubis [21]. En 1916, Jan Czochralski réalise la première expérience de tirage d'un fil d'étain monocristallin à partir d'un bain fondu [22,23]. Puis de nouvelles techniques de croissance apparaissent : Bridgman (1923), Kyropoulos (1926), Stockbarger (1936)... En réalité, dès la fin du XIXe siècle, de nombreux cristaux avaient été synthétisés par des techniques à base de réactions chimiques et de solvants [24]. Plus que la pierre naturelle, le cristal synthétique va entrer dans la physique moderne comme la forme parfaite de la matière solide [25].

Toutes ces techniques de cristallisation, pour se développer, vont devoir attendre soit des débouchés industriels, soit une meilleure compréhension de la physique du cristal,

et surtout à partir des années 30, une meilleure compréhension des conceptions atomistiques de la cristallogenèse.

L'intérêt croissant des cristaux pour la recherche depuis les années 50 va faire apparaître de nouveaux procédés d'élaboration et la cristallogenèse va permettre d'obtenir des cristaux que la nature elle-même n'a pas su créer. Les nombreux travaux qui lui sont alors consacrés vont déboucher sur d'extraordinaires applications techniques, notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optique. L'importance des monocristaux demeure aujourd'hui essentielle pour les technologies présentes et futures [26].

Les cristaux naturels se sont formés lentement par cristallisation de laves en refroidissement ou par évaporation lente. En laboratoire, quelques heures, voire quelques jours, suffisent pour faire croître un cristal. Pour obtenir un cristal il faut donner aux atomes la possibilité de se déplacer et de se réarranger correctement. R.A. Laudise a proposé une classification des méthodes de croissance qui résume la plupart des procédés actuels [27].

La découverte en 1960 du premier cristal laser, le rubis ou alumine dopée chrome :  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , obtenu par croissance Verneuil, lance le développement de la cristallogenèse des cristaux pour l'optique [28]. C'est d'ailleurs grâce au rubis que fut mis en évidence expérimentalement pour la première fois l'effet LASER. L'année suivante, l'effet laser est obtenu à  $1,064 \mu\text{m}$  dans un monocristal de  $\text{CaWO}_4$  dopé néodyme, obtenu par tirage Czochralski (Cz) [29]. Puis ce fut la découverte du monocristal de grenat d'yttrium et aluminium :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Outre les cristaux lasers (à matrices ioniques ou à semi-conducteurs) [30], les applications faisant appel à des effets optiques non-linéaires ont permis le développement de nombreux nouveaux monocristaux [31].

Nous décrirons plus particulièrement les méthodes de croissance faisant appel à une transformation liquide-solide.

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 Cz, Bridgman, Kyropoulos ou encore la méthode de fusion de zone.

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, la TSSG et la croissance hydrothermale en sont des exemples. Ce sont des méthodes à croissance lente.

Dans cette partie, nous décrirons les principales techniques de croissance cristalline en s'attachant à développer des exemples concernant des cristaux ioniques ayant des applications en optique.

### 1.2.1. La méthode Verneuil :

Le procédé de fusion à la flamme est resté pratiquement inchangé jusqu'à ce jour, comme l'avait décrit

A. Verneuil au début du 20<sup>e</sup> siècle. Ses avantages sont liés à l'absence de creuset, à la possibilité d'obtenir de très hautes températures ( $> 2000^{\circ}\text{C}$ ) et à sa simplicité qui lui a conféré un exceptionnel développement industriel. La poudre du matériau à cristalliser est fondue dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. Son entraînement est réglé par le choc périodique d'un petit marteau et après passage dans le chalumeau, la poudre fondue vient cristalliser sur un germe. Celui-ci est placé sur un support mobile inférieur et protégé par un moufle réfractaire qui entoure le cristal naissant (Figure 1.5).

La vitesse de croissance d'une boule de quelques dizaines de millimètres de diamètre est de l'ordre du cm/h, ce qui entraîne des contraintes importantes dans le cristal et une qualité cristalline pas toujours excellente. Ce sont surtout les forts gradients thermiques qui génèrent des contraintes et les inclusions de gaz qui expliquent la mauvaise qualité cristalline. Néanmoins c'est les cristaux pour la joaillerie qui sont largement fabriqués par la méthode de Verneuil.

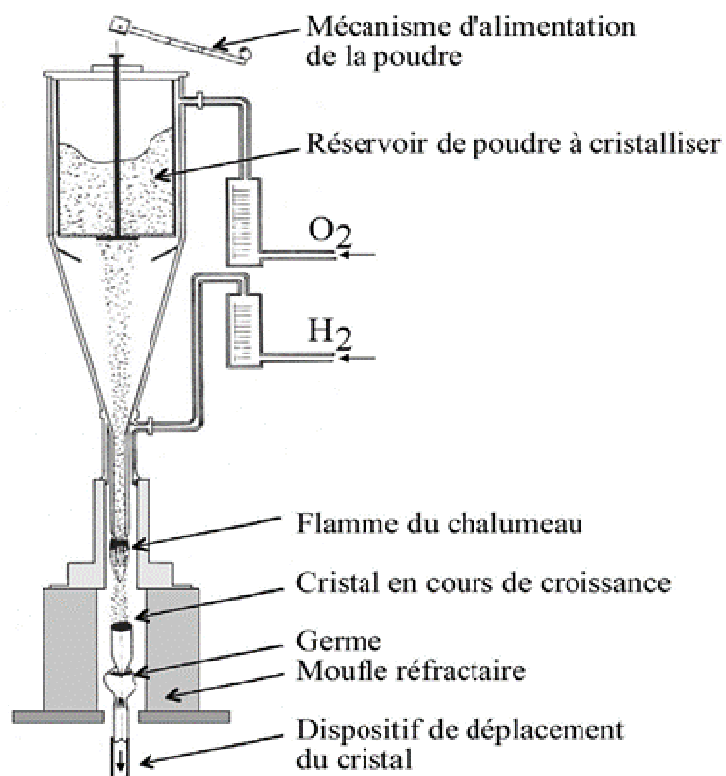


Figure 1.5 : Principe de la méthode Verneuil

### 1.2.2 La méthode Czochralski

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (figure 1.6), ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Son principe réside dans la cristallisation contrôlée d'une « boule » à partir d'une transition de la phase liquide vers la phase solide. Elle a été mise au point par un scientifique polonais en 1918 qui lui a donné son nom.

Le processus de croissance se déroule de la façon suivante :

- La charge contenue dans un creuset est portée à température de fusion grâce à un système de chauffage externe.
- Un germe orienté selon l'axe de croissance souhaité est alors connecté par le haut du système à la matière fondue.
- Un procédé de tirage vertical permet d'amorcer la cristallisation par rotation de la canne de tirage sur laquelle le germe est fixé.

La réalisation de cristaux de bonne qualité, c'est-à-dire exempts de défauts de type inclusions, fractures ou autres, est déterminée par la maîtrise parfaite des conditions de température, de pression et d'atmosphère de croissance. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. Le système est contrôlé à l'aide d'un logiciel de pilotage automatique sous environnement LabVIEW et d'une balance électronique sensible.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Le contrôle visuel : permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissance (Température, vitesse de tirage),
- la direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté au lieu d'une tige,
- sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux,
- une vitesse de croissance relativement élevée,
- la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.
- Cette technique est la plus communément utilisée pour obtenir à la fois des cristaux laser d'excellente qualité optique et de grandes dimensions.

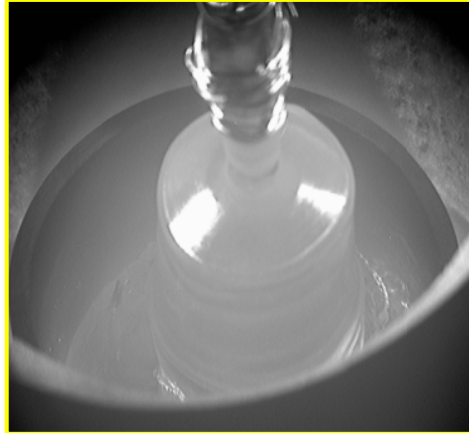


Figure 1.6 : Cristallogénèse par la méthode Cz de  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  [32]

### 1.2.3. La méthode Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux. L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure 1.7). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures.

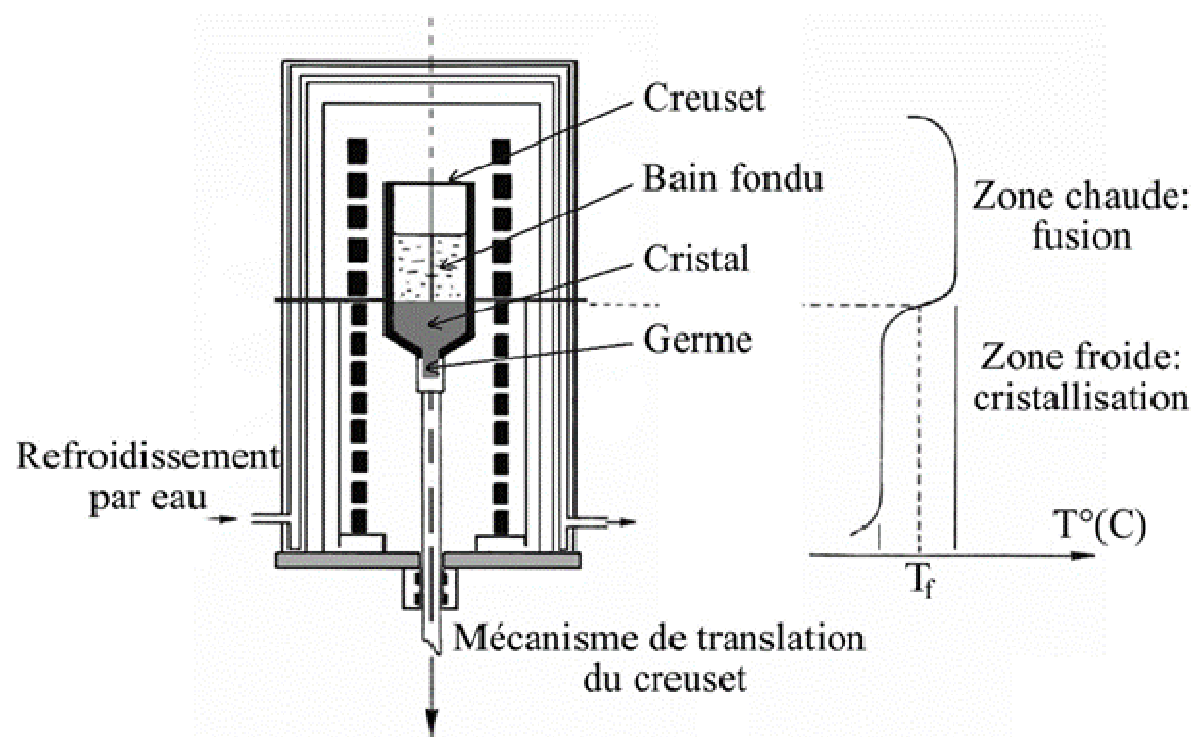


Figure 1.7 : Principe de la méthode de tirage Bridgman.

Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion ( $T_f$ ). Le creuset est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie.

#### 1.2.4. La méthode de fusion de zone (Zone flottante)

Dérivée de la méthode Bridgman, la fusion de zone (verticale ou horizontale) est surtout considérée comme une méthode de purification des matériaux. Elle peut cependant être utilisée pour la croissance de monocristaux. Dans ce cas le matériau est préparé sous forme d'un barreau poly-cristallin, monté généralement verticalement sur un support, dont une partie va être fondue localement. La préparation du barreau poly-cristallin est un point commun crucial entre toutes ces techniques. Le bain fondu est suspendu comme une goutte entre les 2 parties du barreau. Cette zone fondue est ensuite déplacée lentement, traverse le barreau et par refroidissement un monocristal peut être généré à partir de la zone non-fondue du barreau ou sur un germe amené au contact du barreau si une de ses extrémités a été fondue. On parle alors de méthode de la zone flottante puisque la zone fondue créée dans le barreau est supportée par les forces de tension superficielle du liquide. Il n'y a donc pas de creuset comme source de contamination et cette méthode, délicate à mettre en œuvre, fournit des cristaux de haute pureté. La fusion du matériau peut être obtenue par

différentes techniques : induction haute fréquence, concentration d'un rayonnement lumineux ou effet Joule à l'aide d'une résistance extérieure ou partiellement immergée dans la zone liquide. L'utilisation d'une résistance (lame de platine percée de trous par exemple), amenée au contact du barreau permet une fusion de celui-ci. Si un germe est amené au contact de l'autre face de la lame puis déplacé vers le bas, la croissance peut démarrer et cette méthode (appelée résistor plan) peut permettre la croissance de cristaux de grandes dimensions. La croissance sous atmosphère contrôlée est également possible.

Ce sont les modes de chauffage par concentration d'un rayonnement lumineux qui se sont le plus développés ces dernières années : lampes (méthode du four à image) ou laser CO<sub>2</sub>. Cette dernière méthode appelée LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*) consiste à provoquer la fusion par utilisation du rayonnement d'un laser CO<sub>2</sub> continu focalisé sur le barreau fritté [33]. Une possibilité intéressante de ces méthodes est le tirage de fibres monocristallines de petits diamètres (200µm à 1mm), qui peuvent avoir un certain intérêt en recherche et dans certaines applications [34]. LiNbO<sub>3</sub> est un des matériaux optiques les plus étudiés par ces différentes méthodes de fusion de zone.

#### 1.2.5. Croissance cristalline par la technique LHPG

La technique LHPG dérive de la méthode de fusion de zone et a été mise au point par Feigelson au début des années 80 [35], [36]. Une zone fondue est créée au sommet d'un barreau source de composition déterminée au moyen d'une source laser CO<sub>2</sub> infrarouge de forte puissance (source Adron 200W). Le faisceau laser est dispersé puis focalisé en un point chaud à l'aide d'une série de miroirs réfléchissants. Un germe est alors mis en contact avec cette zone fondue qui est maintenue par les seules forces de tension superficielle ; une fois l'équilibre thermique établi entre le germe, le barreau source et la zone fondue, c'est à dire lorsque l'interface de cristallisation entre le germe et le liquide est parfaitement plane, le tirage peut alors commencer.

#### 1.2.6. Méthode du flux

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.

Le matériau à cristalliser (soluté) est mélangé à un sel (solvant) et le mélange est porté à haute température jusqu'à le rendre liquide. Le solvant est choisi de telle sorte que la température de fusion du mélange soit inférieure à celle du soluté. C'est un des avantages de la méthode, surtout pour les matériaux fondant à très haute température. La



difficulté principale de cette méthode est le choix du solvant. 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 flux les plus couramment utilisés sont : l'oxyde de plomb, de baryum, de bore, de bismuth ou le fluorure de plomb, de calcium ou de sodium [37].

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 comme le montre le diagramme (figure1.8). La détermination du diagramme d'équilibre entre le soluté A et le solvant B se fait en général par la technique d'analyse thermique différentielle (ATD).

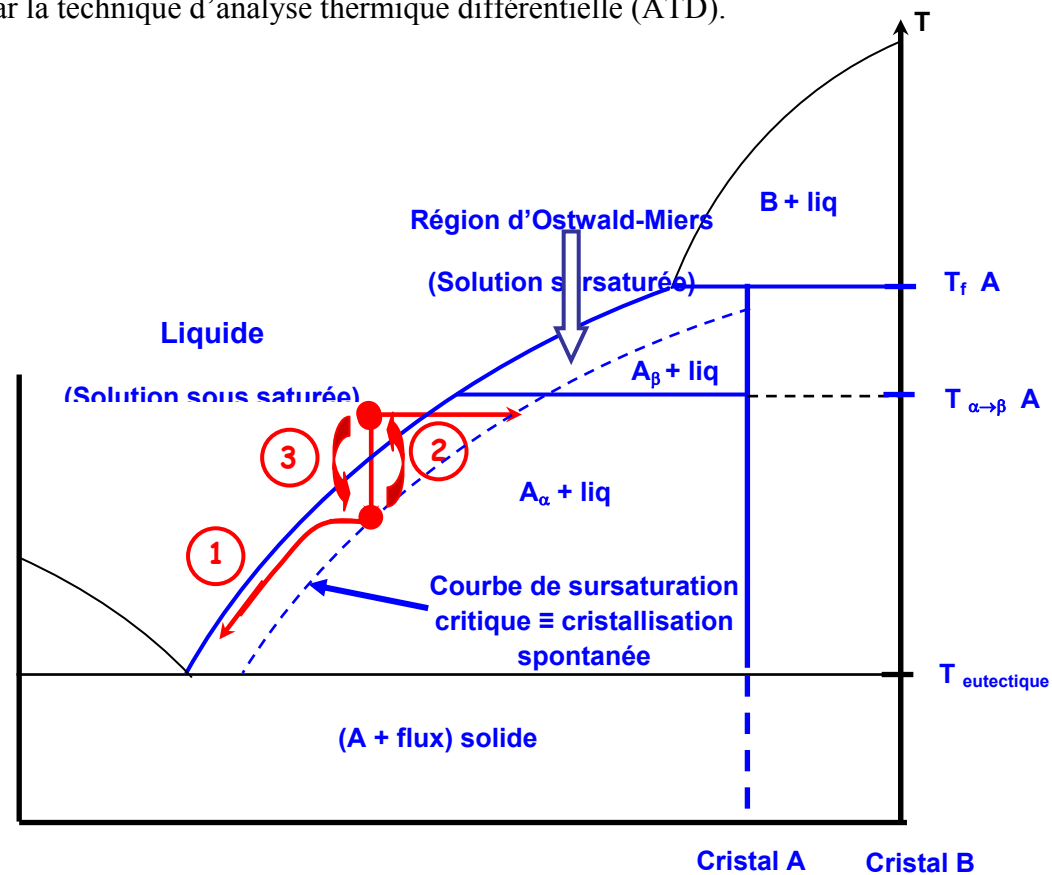


Figure1.8 : Schéma de diagramme de phase sous la méthode du flux

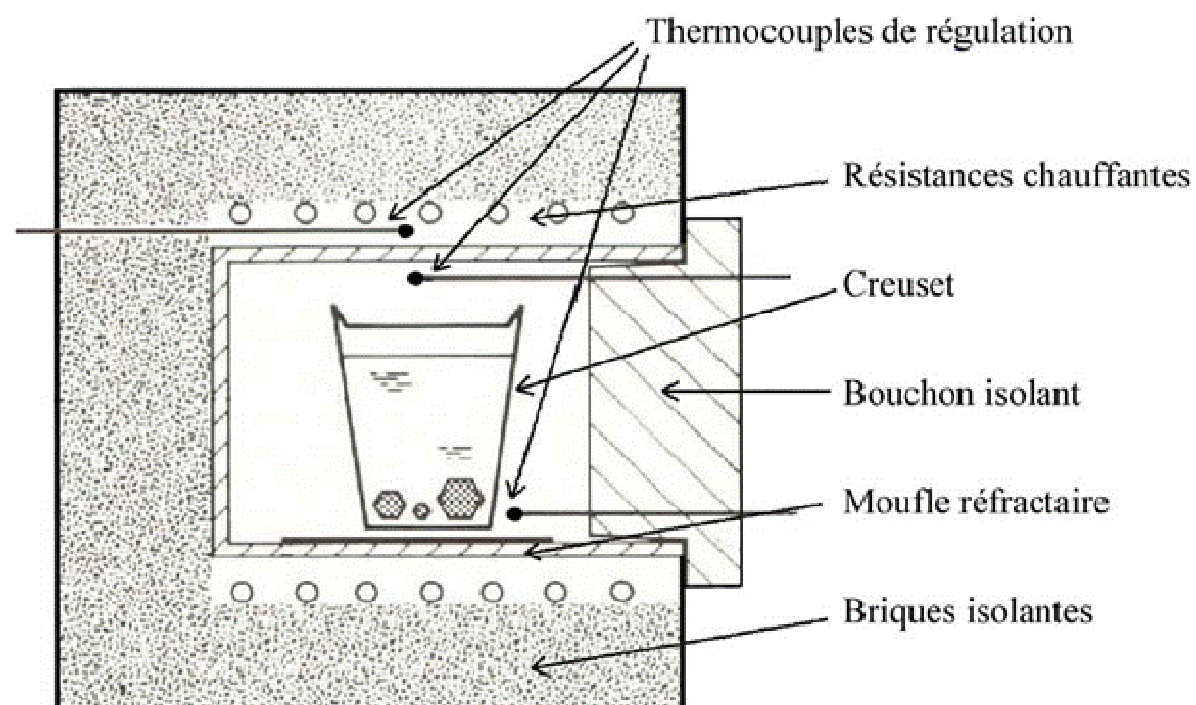


Figure 1.9 : Principe de la méthode de croissance dans le flux.

Les différentes étapes de la croissance par la technique de flux :

a- 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  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{j}$ . Le cristal, développé à partir d'un germe monté sur une canne de tirage, est désolidarisé du bain avant la cristallisation du flux.

b- L'évaporation du flux

C'est une méthode utilisée pour des flux volatils. 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  $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ).

c- Le tirage à partir d'un flux

Après mise en solution (figure 1.1), le bain est refroidi lentement pour atteindre la courbe du Liquides. Quand la température de saturation du soluté dans le solvant est atteinte, on place un germe en contact du bain pour permettre la cristallisation du composé. Un

refroidissement lent d'environ quelques dixièmes de degré par jour est ensuite imposé (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.

La difficulté principale de cette méthode est le choix du flux. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui, 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.

L'ensemble est porté à la température de fusion  $T_f$  dans un creuset en platine. Après un palier de plusieurs heures à cette température, un refroidissement très lent est effectué à la vitesse de dixièmes ou quelques °C/h jusqu'à la température de solidification  $T_s$ . On coupe l'alimentation du four, il est refroidi libre à la température ambiante.

Afin de pouvoir disposer d'un suivi constant et visuel de la croissance, s'est développée une technique dérivée de la méthode Cz, le tirage à partir du flux ou Top-Seeded-Solution-Growth (TSSG). Le bain fondu est constitué d'un mélange soluté-solvant et la croissance est provoquée par la trempe d'un germe à la surface du bain dont la température doit être ajustée très précisément [38]. En effet il s'agit de se trouver à la température de sursaturation du bain afin d'éviter, soit une dissolution du germe, soit une nucléation spontanée importante. La croissance démarre ensuite par une translation très lente du germe (de l'ordre du millimètre par jour) et un contrôle très précis du refroidissement (0.1°C par jour). Comme dans la méthode Cz, un contrôle de la croissance peut être réalisé par la pesée en continu du cristal.

### 1.2.7 Méthodes de tirage des fibres monocristallines

Le terme fibre est décrit par une norme AFNOR comme étant un matériau dont le diamètre est inférieur au mm. Cette forme particulière permet au matériau d'être utilisé selon un seul axe et ainsi utiliser toute ses propriétés dans cette direction. Les fibres de verres sont un exemple de l'avantage d'une telle géométrie. Dans le cas des fibres cristallines et particulièrement monocristallines la procédure d'obtention est beaucoup complexe et nécessite l'utilisation d'une technologie adaptée.

Les techniques de croissance de fibres monocristallines sont limitées à quelques méthodes en raison de la complexité des systèmes et du coût des appareillages. La découpe et l'usinage de fibres à partir de cristaux massifs tirés par la technique Czochralski sont complexes, et la finition des produits après découpe est très délicate en raison de la dureté et la fragilité des monocristaux.

Les deux principales techniques pour la croissance de fibres monocristallines, qui ont toutes deux l'avantage d'être très rapides et permettent d'obtenir des fibres de bonnes qualités optiques ont été utilisées au cours de ce travail : la technique de la zone flottante sous chauffage laser (LHPG) (voir 1.2.4. : méthode de la zone flottante) et la technique par tirage capillaire micro-pulling-down ( $\mu$ -PD).

La description de la méthode de ( $\mu$ -PD) est détaillée dans le chapitre 2.

## 1.3 Généralités sur les lasers

### 1.3.1 la bibliographie sur le laser des tungstates

Grâce au rubis ou alumine dopée chrome  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , que fut mis en évidence expérimentalement pour la première fois l'effet LASER en 1960 du premier cristal laser. cette découverte, lance le développement de la cristallogénèse des cristaux pour l'optique

En 1961, l'effet laser est obtenu à  $1,06\mu\text{m}$  dans un monocristal de  $\text{CaWO}_4$  dopé  $\text{Nd}^{3+}$ , obtenu par tirage Czochralski [39]. Depuis, une recherche intense a été consacrée d'abord aux cristaux dopés au néodyme, ensuite à d'autres terres rares comme  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  pour ne citer que celles qui débouchent réellement sur des réalisations concrètes de nouvelles cavités lasers.

Parmi les propriétés optiques dans les matériaux double tungstate et double molybdate de métaux alcalins et de terres rares, l'effet laser s'est avéré à partir de 1973 dans les matrices suivantes :  $\text{NaLaW}_2\text{O}_8$  [40],  $\text{NaLaMo}_2\text{O}_8$  [41],  $\text{NaPrMo}_2\text{O}_8$  [42],  $\text{NaTbMo}$  [42],  $\text{NaGdMo}$  [43],  $\text{LiGdMo}$  [44] et  $\text{KYMo}$  [45,46] dopés  $\text{Nd}^{3+}$ . Tous ces cristaux sont transparents (0.4 à

5  $\mu\text{m}$ ), possèdent une grande conductivité thermique (22  $\text{mW}/^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$  pour  $\text{NaLaMo}:\text{Nd}^{3+}$ ), ont un seuil laser bas (5.5 J pour  $\text{NaLaMo}:\text{Nd}^{3+}$ ), et peuvent être tirés sous forme de monocristaux.

Ces matériaux sont caractérisés par le désordre structural  $\text{R}^{3+}/\text{M}^+$ , et leur formation est favorisée par la faible différence des rayons ioniques. Deux applications principales sont à relever :

- Scintillation : temps de déclin de l'ordre de  $10^{-11}$  s
- Laser : temps de déclin de l'ordre de  $10^{-3}$  s à haute température.

### 1.3.2. Spectroscopie des ions terres rares

Les Terres Rares ont été découvertes en 1794 par J.Gadolin à Ytterby en Suede sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria. La séparation de ces éléments, très proches chimiquement, a été laborieuse puisqu'il a fallu plus de 100 ans pour qu'ils soient tous isolés. Le néodyme, par exemple, est resté pendant longtemps associé au praséodyme dans un composé nommé didyme (du grec « didymos » signifiant jumeaux) dans lequel la présence de plusieurs éléments était soupçonnée malgré les échecs de nombreuses tentatives de séparation.

La famille des Terres Rares regroupe les éléments lanthanides de numéros atomiques compris entre  $Z=57$  (lanthane, La) et  $Z=71$  (lutécium, Lu), auxquels sont associés les éléments scandium (Sc,  $Z=21$ ) et yttrium (Y,  $Z=39$ ) de propriétés chimiques voisines. Ces éléments sont généralement présents sous leur forme trivalente dans différents composés.

Les ions lanthanides trivalents qui possèdent une couche 4f incomplète (du  $\text{Ce}^{3+}$  de structure électronique  $[\text{Xe}] 4f^1$ , à l' $\text{Yb}^{3+}$  de structure électronique  $[\text{Xe}] 4f^{13}$ ) (voire le tableau) présentent des propriétés optiques particulières et sont pour cette raison largement utilisés en tant qu'ions optiquement actifs dans les matériaux luminescents.

Tableau 1.3 : Configuration électronique des terres rares

Atomic Number	Element	Atom electronic configuration	Ion electronic configuration
57	Lanthane (La)	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cerium (Ce)	[Xe]4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
58	Praseodyme (Pr)	[Xe]4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
60	Neodyme (Nd)	[Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Promethium (Pm)	[Xe]4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samarium (Sm)	[Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Europium (Eu)	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium (Gd)	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Terbium (Tb)	[Xe]4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium (Dy)	[Xe]4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Holmium (Ho)	[Xe]4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Erbium (Er)	[Xe]4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	<b>Thulium (Tm)</b>	[Xe]4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium (Yb)	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutetium (Lu)	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

Les états énergétiques de l'ion libre satisfont à l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$ . On résout cette équation en considérant que les électrons sont placés dans un potentiel résultant essentiellement de deux effets: l'attraction du noyau et la répulsion coulombienne entre électrons. Ainsi, l'hamiltonien [1-1] d'un ion libre de charge nucléaire  $Ze$  possédant  $N$  électrons périphériques s'écrit :

$$H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \dots\dots\dots 1.4$$

$$H = H_{conf} + H_{rep} + H_{SO} \dots\dots\dots 1.5$$

Le premier terme dans l'expression (1.4) est l'énergie de configuration  $H_{conf}$  il est à symétrie sphérique et correspond à la distribution des électrons sur les différentes orbites possibles.

Le deuxième terme de l'équation (1.4),  $H_{rep}$  est l'hamiltonien de l'interaction répulsive entre les paires d'électrons de la couche 4f. Cet hamiltonien lève une partie de la dégénérescence précédemment mentionnée.

Le dernier terme de l'équation (1.4) représente l'hamiltonien de l'interaction spin-orbite. C'est une interaction entre les dipôles magnétiques associés aux moments cinétiques orbital et de spin.

Les niveaux d'énergie déterminés à ce stade de la décomposition de l'Hamiltonien sont appelés les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$ . L'ion  $Yb^{3+}$  se trouve alors dans un terme, identique à celui du  $Ce^{3+}$  ( $^4f_1$ ), noté  $^2F$  ( $L=3$  et  $S=1/2$ ).

L'effet de ce couplage spin-orbite, les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  éclatent en multiplets  $^{2S+1}L_J$  dégénérés  $2J+1$  fois où  $J$  est l'opérateur moment cinétique total, tel que :  $J = L + S$ , où les valeurs de  $J$  sont  $L-S < J < L + S$ . Aussi, la projection de  $J$  sur l'axe de quantification est  $MJ$  dont les valeurs varient de  $-J$  à  $+J$  par incrément de 1. Dans le cas de l'ytterbium, ces multiplets sont notés :  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  dégénérés 8 et 6 fois respectivement (Figure 1.10). Ce sont ces deux niveaux électroniques, séparés par une énergie de  $10.000\text{cm}^{-1}$  environ, qui sont responsables des propriétés optiques de l'ion  $Yb^{3+}$ .

Dans le cas des ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ , la dégénérescence est complètement levée, chaque état  $^{2S+1}L_J$  est décomposé en  $J+1/2$  doublets de Kramers. Ainsi dans le cas simple de l'ytterbium trivalent, le niveau fondamental  $^2F_{7/2}$  comportera quatre sous-niveaux Stark et l'unique état excité  $^2F_{5/2}$  en comportera trois. Cette dégénérescence peut être levée par l'application d'un champ magnétique extérieur, les niveaux résultants étant les niveaux Zeeman.

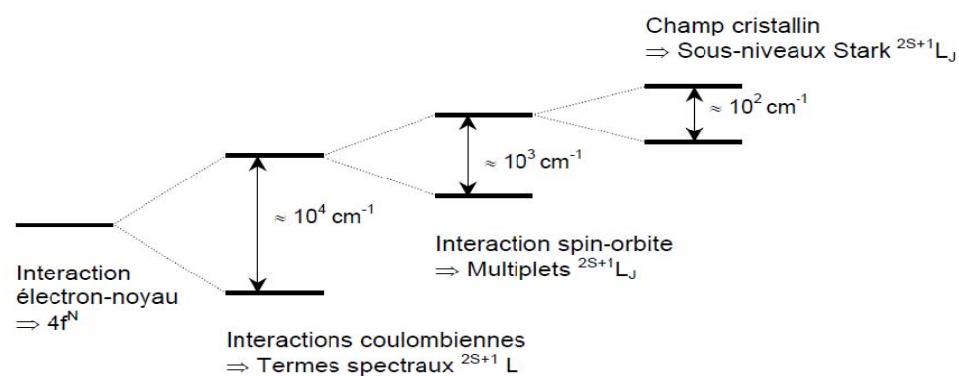


Figure 1.10 : Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre-rare suivant la nature de l'interaction sous l'effet des différents termes du Hamiltonien

### 1.3.3. Les matériaux dopés à l'ytterbium.

#### 1.3.3.1. Niveaux d'énergie

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , lorsqu'il est isolé, possède seulement deux niveaux d'énergie accessibles dans le domaine optique, attribuables à l'interaction spin-orbite. Ces deux niveaux sont séparés d'environ  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ . A priori, rien ne destine l'ytterbium à servir d'ion actif pour des applications laser car :

- 1) on n'a jamais fait de laser à deux niveaux
- 2) les deux niveaux en question étant de même parité, la transition est interdite !

Pour aller plus loin, il faut examiner ce qui se passe quand l'ion est inséré dans une matrice cristalline.

Pour obtenir un solide dopé à l'ytterbium, on choisit un cristal qui comporte un ou plusieurs cations dont la taille est voisine de celle de l'ytterbium : les ions facilement « substituables » sont  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  [47]. On ne peut donc pas mettre de l'ytterbium dans n'importe quel cristal.

Lorsque l'ion terre rare est inclus dans une matrice, le champ cristallin (le champ électrique « vu » par l'ion Ytterbium lorsqu'il occupe la place d'un ion dans la matrice cristalline) provoque la levée de dégénérescence partielle ou totale des multiplets. En vertu de l'effet Stark : le niveau fondamental  $^2F_{7/2}$  se scinde en 4 sous-niveaux, et le niveau excité  $^2F_{5/2}$  en trois sous-niveaux.

Mais l'existence de sept niveaux discrets comme représentés à la figure 1.11 (schéma du milieu) n'est une réalité qu'à très basse température. À température ambiante, il faut tenir compte des modes de vibration du réseau cristallin, qui rendent le champ cristallin dont nous venons de parler dépendant du temps [47].

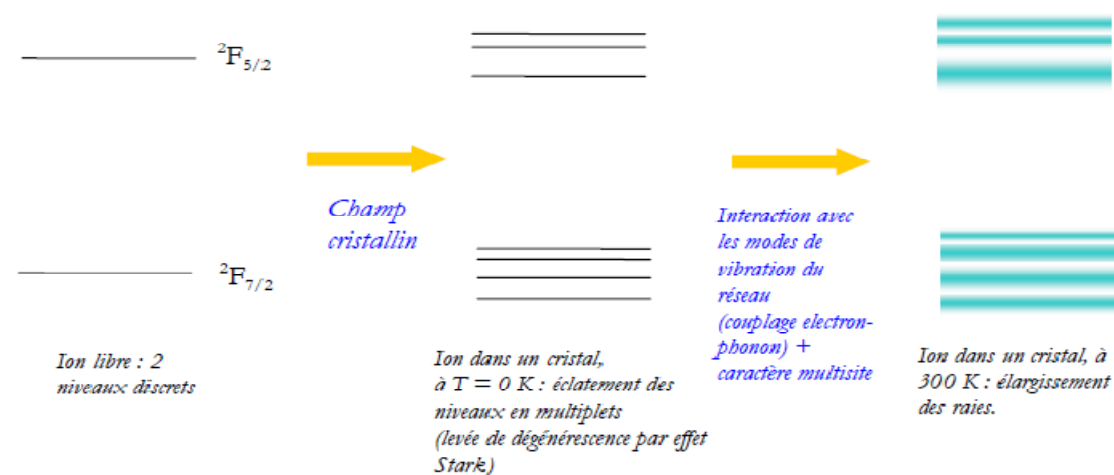


Figure 1.11 : le passage de l'ion libre à l'ion inséré dans une matrice cristalline à  $T = 0 \text{ K}$ , et à température ambiante.



Les niveaux électroniques se couplent alors à des niveaux vibrationnels, ce qui a notamment pour effet d'élargir les raies. L'élargissement peut devenir encore plus grand si plusieurs sites sont accessibles à l'ion ytterbium

De façon générale, la largeur du spectre d'émission, les sections efficaces, et le temps de vie, sont autant de grandeurs qui dépendent énormément de la structure de la matrice d'accueil de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

### 1.3.3.2 Exemples sur les matériaux dopés Yb

Les lasers à ytterbium sont des concurrents très actifs des lasers à néodyme, lequel possède un très grand nombre de niveaux excités favorisant les processus de relaxations croisées et d'absorption à partir de l'état excité limitant l'efficacité du système. En revanche, l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  ne présente qu'un seul niveau excité (niveau  $^2\text{F}_{5/2}$ ), situé à environ  $10^4\text{cm}^{-1}$  de l'état fondamental et donnant lieu à des transitions électroniques vers 1030 nm. Par ailleurs, cet ion possède des raies d'absorption relativement larges autour de 940 et 980 nm permettant un pompage adapté par les diodes commerciales.

De faible défaut quantique, les pertes d'énergie non radiatives par dissipation de chaleur sont limitées et le rendement quantique des centres émetteurs est proche de l'unité. L'inconvénient principal de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est que l'émission laser est obtenue en régime quasi-4 niveaux.

Nous allons évoquer ici quelques exemples bibliographiques sur des cristaux dopés à l'ytterbium, avec un regard orienté « matériaux ».

$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [48],  $\text{Yb}^{3+}$  dopé  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) [49],  $\text{Yb}^{3+}$ -Doped " $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ [50],  $\text{Yb}^{3+}$ -dopé  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [51]  $\text{Yb}^{3+}$ -dopé  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [52], Yb-dopé GGG[53], Yb-dopé  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  [54], Spectroscopic Properties and Quenching Processes of  $\text{Yb}^{3+}$  in Fluoride[55],  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  [56]

### 1.3.3.3. Le peuplement thermique

Au sein d'un multiplet ( $^2F_{7/2}$  ou  $^2F_{5/2}$ ) les sous-niveaux sont écartés d'à peine quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est du même ordre de grandeur que  $kT$  ( $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  à 300 K). La population de chaque sous niveau d'adapte donc instantanément (avec un temps caractéristique à 10 ps [57] pour obéir à une statistique de Boltzmann.

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_2-E_1}{KT}} \dots\dots\dots 1.6$$

$E_1, E_2$  désigne l'énergie du premier sous niveau starck

$N_1$  et  $N_2$  désignent respectivement les densités de populations des multiples  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$

$g_i$  : dégénérescence des états ( $i = 2$  pour tous les sous-niveaux Stark dans l'ytterbium) [58]

Cette approche a des limites pour des spectres larges car on ne peut alors pas définir des niveaux discrets.

### 1.3.3.4. Détermination des niveaux d'énergie

La décomposition par le champ cristallin des niveaux électroniques  $^{2s+1}L_j$  des ions terres rares est accessible à partir des spectres d'absorption et d'émission enregistrés à basse température. En effet, à basse température, seuls les sous niveaux Stark de plus basse énergie de chaque multiplet sont peuplés.

Le spectre d'absorption traduit alors les transitions possibles à partir du premier sous niveau du fondamental  $i$  vers les différents niveaux Stark du niveau excité  $j$ . Le spectre d'émission permet de déterminer la position des sous niveaux du multiplet fondamental. La figure 1.12 représente les transitions observées à basse température dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  entre les quatre sous niveaux Stark du fondamental  $^2F_{7/2}$  et les trois sous niveaux de l'état excité  $^2F_{5/2}$ . Ainsi nous nous attendons à trouver trois raies en absorption et quatre raies en émission comme indique l'exemple de  $\text{GdCOB} ; \text{Yb}$  dans la figure suivant

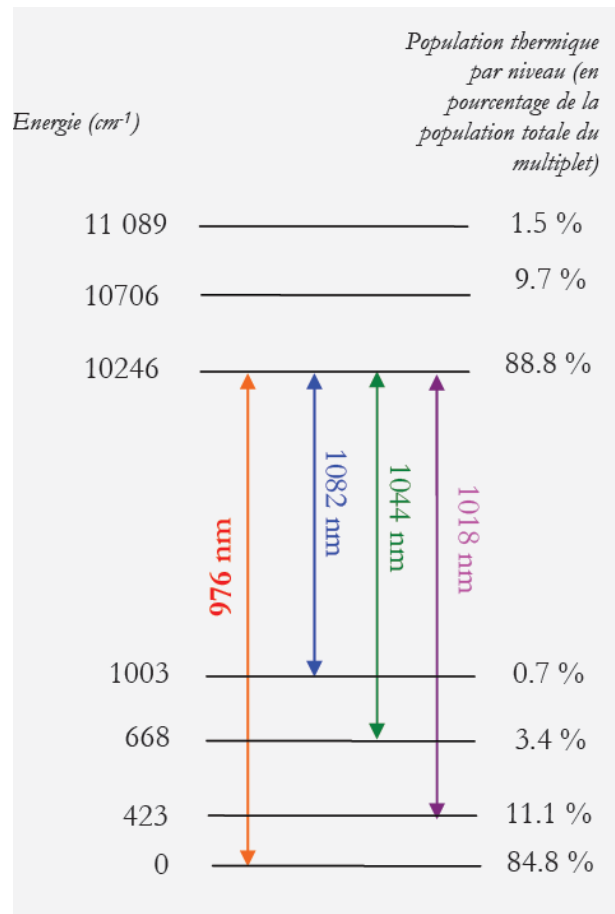


Figure 1.12 : Exemple d'un Diagramme énergétique de l'Yb:GdCOB (d'après [59] et [60])

### 1.3.4. Quelques mots sur les lasers

#### 1.3.4.1 les différents transitions

Pour décrire le fonctionnement laser, on ne considère que trois types d'interaction lumière/matière : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée.

$n_2$

$n_1$

Figure 1.13 : Vues schématiques des différentes transitions radiatives

La population des systèmes évolues dans le niveau 2 au cours de l'absorption (figure1.13) est :

$$\left. \frac{dn_2}{dt} \right)_{abs} = B_{12} \rho(\gamma) n_1(t) \dots \dots \dots 1.7$$

Ou  $B_{12}$  est le coefficient d'einstein d'absorption qui s'exprime en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}$  et  $\rho(\gamma)$  est la densité spectrale d'énergie de l'onde incidente. le produit  $B_{12}\rho(\gamma)$  peut être interprété comme la probabilité par unité de fréquence de transition du niveau 1 vers le niveau 2, la transition réciproque à l'absorption est appelée émission stimulé. Un system dans l'état existé peut retomber dans son état fondamental par interaction avec un photon de fréquence adapté. C'est ce phénomène est l'origine de l'effet laser. Si l'on reprend le formalisme précédent, l'évolution de la population liée à une transition par l'émission stimulée est :

$$\left. \frac{dn_2}{dt} \right)_{st} = -B_{21}\rho(\gamma)n_2(t) \dots \dots \dots 1.8$$

Ou  $B_{21}$  est le coefficient d'enstein pour l'émission stimulé qui s'exprime en  $\text{cm}^3\text{s}^{-2}\text{J}^{-1}$ . le produit  $B_{21}\rho(\gamma)$  peut être interprété comme la probabilité par unité de fréquence qu'une transition du niveau 2 vers le niveau 1 soit induite par l'onde incidente une relation très simple relié ces deux coefficients

$$B_{12} = B_{21} \dots \dots \dots 1.9$$

L'émission spontanée dépeuple le niveau 2 selon la relation :

$$\left. \frac{dn_2}{dt} \right)_{st} = -A_{21}n_2(t) = -\frac{1}{\tau_{21}}n_2(t) \dots \dots \dots 1.10$$

Ou  $A_{21}$  le coefficient d'enstein d'émission spontanée en  $\text{s}^{-1}$ , peut être interprété comme une probabilité de transition par unité de temps  $\tau_{21}$  est appelé durée de vie

radiative du niveau excité  $A_{21}$  est relié aux deux autres coefficients d'Einstein par la relation.

$$A_{21} = B_{12} \frac{8 \pi h \gamma^3}{C^3} n^3 \dots\dots\dots 1.11$$

#### 1.3.4.2. les différents paramètres d'un laser

On associe à ces phénomènes trois grandeurs : la section efficace d'absorption, la section efficace d'émission stimulée et la durée de vie radiative. La détermination de ces trois paramètres essentiels (en fonction de la longueur d'onde pour les deux premiers) est la tâche de la spectroscopie [61].

##### a- La Zero-Line

Notons que dans tous les matériaux dopés à l'ytterbium, il existe un fort pic d'absorption *et* d'émission vers 975 nm (entre 968 et 981 nm pour les matériaux étudiés ici), ce qui correspond à une transition entre le sous-niveau le plus bas du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  et le sous-niveau le plus bas du multiplet excité  $^2F_{5/2}$ .

Pour cette raie, appelée *zero-line*, la section efficace d'absorption (effective) est généralement très proche de la section efficace d'émission stimulée (effective). C'est sur cette raie d'absorption que nous exciterons tous nos cristaux.

##### b- Les sections efficaces

La section efficace spectroscopique est celle définie entre deux sous-niveaux Stark (voir fig. 1.11). D'après le principe de réciprocité : en exprimant le principe de réciprocité de l'absorption et de l'émission stimulée, découvert par A. Einstein, pour un système de niveaux d'énergie à l'équilibre thermodynamique, il est possible de relier les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée :

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \sigma_{abs} \frac{z_l}{z_u} \exp\left(\frac{hc(\lambda_{ZL}^{-1} - \lambda^{-1})}{kT}\right) \dots\dots\dots 1.12$$

$Z_L, Z_U$  désignent respectivement les fonctions de partitions des multiples  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$

L'équation 1.12 définit la relation de réciprocité. Cette expression nécessite la connaissance du diagramme des niveaux d'énergie de l'ytterbium. Pourtant, les spectres de l'ytterbium ne sont pas aussi simples que l'on pourrait l'espérer, et la détermination des niveaux d'énergie électroniques est parfois rendue délicate en raison des interactions vibroniques.

### 1.3.4.3. Fonctionnement d'un laser

Le fonctionnement laser devient alors possible pour Yb: la transition optique perd partiellement son caractère interdit. Le laser fonctionne alors selon un schéma de type « quasi-trois niveaux ».

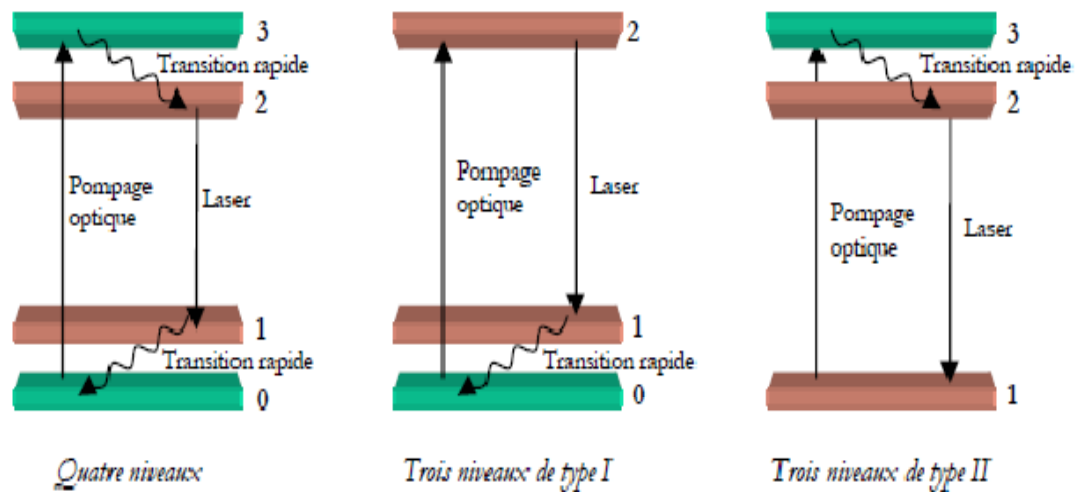


Figure 1.14 : Les différents types de diagrammes d'énergie des lasers : les flèches droites représentent des transitions radiatives, et les flèches ondulées : des transitions non radiatives.

Concernant les désexcitations (flèches orientées vers le bas du schéma) , les transitions de type non radiatif sont considérées très rapides vis-à-vis de celle de type radiatif.

À l'allumage d'un laser continu, le pompage optique excite les atomes du milieu amplificateur jusqu'à ce que l'inversion de population soit satisfaite, instant à partir duquel le gain disponible à l'intérieur de la cavité dépasse l'unité. En fonction de l'ampleur des pertes passives réparties dans la cavité (transmission résiduelle des miroirs, diffusion, diffraction, absorption dans le milieu amplificateur, etc.), l'effet laser (ou « faisceau laser ») s'établit après un bref instant nécessaire pour que le gain dépasse les pertes. Cette dernière condition s'appelle le seuil d'oscillation laser. On définit ainsi l'inversion de population au seuil  $\Delta N_{\text{seuil}}$  (figure 1.15).

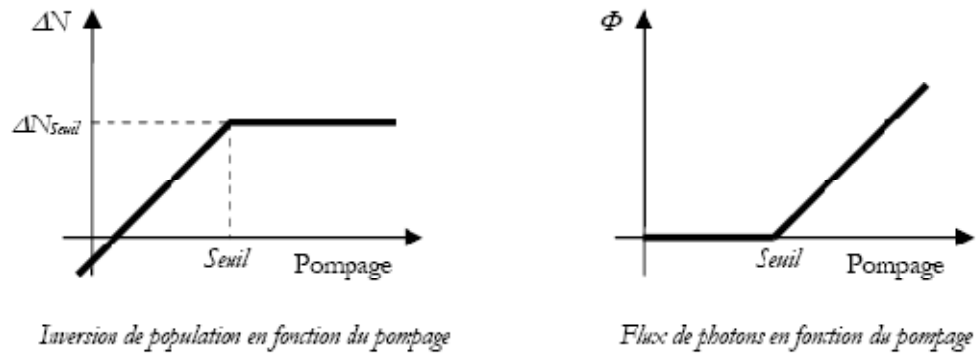


Figure 1.15 : Vue simplifiée de la dynamique d'un laser en régime continu

À présent, revenons à nos transitions atomiques et à l'intérêt du pompage optique pour la satisfaction de la condition d'inversion de population. De manière générale, il existe des lasers dits à trois niveaux (qui se divisent en deux catégories) et des lasers dits à quatre niveaux (figure 1.14). L'avantage principal des lasers à quatre niveaux et à trois niveaux de type I est leur seuil d'oscillation laser† qui est beaucoup plus bas que dans le cas des lasers à trois niveaux de type II. En effet, contrairement aux deux autres types de diagrammes d'énergie, dans le cas du laser à trois niveaux de type II, les atomes qui se désexcitent par émission stimulée (ou éventuellement spontanée) restent sur le niveau bas de la transition laser (niveau 1) jusqu'à ce qu'ils soient de nouveau pompés optiquement vers le niveau 3. Mais la stagnation des atomes sur le niveau 1 va à l'encontre d'une forte valeur de la différence de population  $\Delta N = N_2 - N_1$

Le seuil d'oscillation laser correspond au niveau de flux de photons traversant le milieu amplificateur au-delà duquel la condition d'inversion de population est satisfaite.

En revanche, dans le cas des deux autres types de diagrammes d'énergie, les atomes du niveau 1 sont très rapidement évacués vers le niveau 0. Cette absence de stagnation sur le niveau 1 permet d'atteindre des différences de population  $\Delta N$  plus importantes : l'inversion de population  $\Delta N > 0$  est donc obtenue même pour un faible flux de photons, comme le montre la figure 1.16 où est représenté le taux d'inversion de population ou densité d'inversion  $\beta$ , grandeur sans dimension définie par  $\beta = \Delta N/N$ .

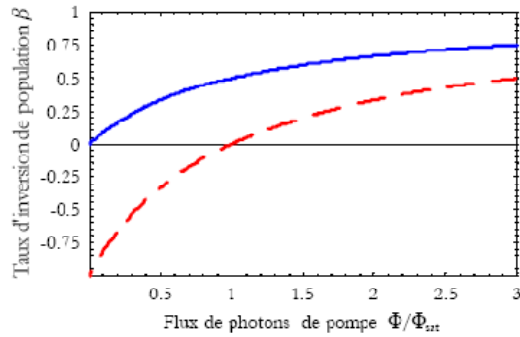


Figure 1.16 : Comparaison entre un système à quatre niveaux ou à trois niveaux de type I (trait continu), et système à trois niveaux de type II (trait pointillé)

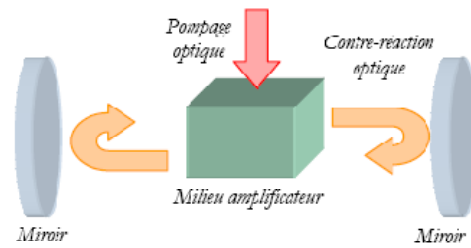


Figure 1.17 Schéma d'un oscillateur laser dans le domaine optique

D'une manière générale, la réalisation d'un laser nécessite un milieu amplificateur, au sein duquel est réalisée l'inversion de population permettant d'amplifier l'onde électromagnétique résonnante. Afin que l'onde amplifiée soit amplifiée de nouveau, et ainsi de suite, pour finalement conduire à l'apparition d'un effet laser, il faut disposer d'une contre réaction optique. Le signal optique amplifié doit être en effet réinjecté dans le milieu amplificateur pour être de nouveau amplifié : c'est le principe de l'oscillation laser [62].

### 1.3.5. Modèle énergétique du Laser à 3 et à 4 niveaux pour les lasers à Ytterbium

un système de laser à trois niveaux compose deux niveaux l'un est fondamentale (niveau laser inférieur) et l'autre est excité (niveau laser supérieur) et un troisième niveau qui assemble des niveaux très proches.

Pour le système à quatre niveaux similaires au système à 3 niveaux sauf que le niveau fondamental (niveau laser inférieur) n'est plus proche au fondamentale donc non peuplé thermiquement. Le passage 3 à 2 (relaxation non radiative très rapide, tout se passe comme si on pompe directement sur le niveau 2 à 3, le niveau de laser supérieur (figure 1.18).



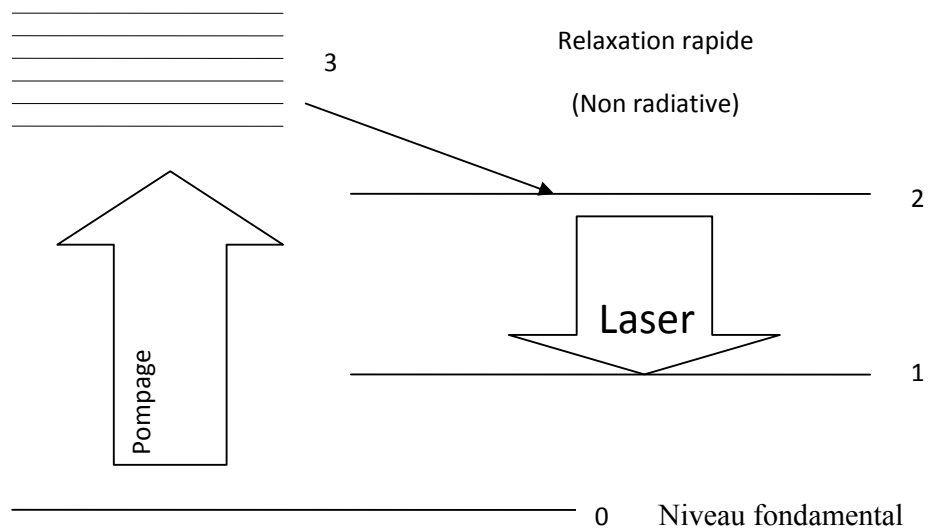


Figure 1.18 : Modèle énergétique du Laser à 4 niveaux

Pour la matrice dopée à l'ytterbium, à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , les différents niveaux d'énergie du système sont peuplés respectivement par  $N_i$  (figure 1.19)

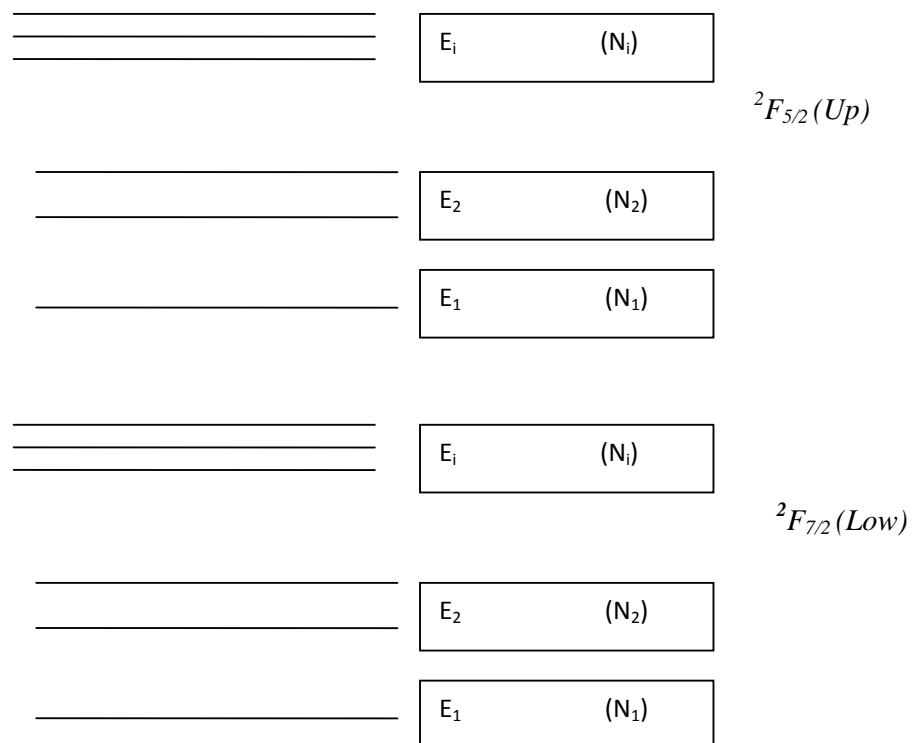


Figure 1.19 : les populations  $N_i$  correspond aux énergies  $E_i$  sur les niveaux dégénérés dans les lasers dopés Yb à 4 niveaux

Le pourcentage de population est donné par les équations 1.13 et 1.14

$$(1.13)$$

$$(1.14)$$

$E_{ZL}$  désigne l'énergie du premier sous niveau Stark

$N_{Low}$  et  $N_{Up}$  désignent respectivement les densités de population des multiplets  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$

$Z_L$ ,  $Z_U$  désignent respectivement les fonctions de partitions des multiples  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$

$$Z_l = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \dots\dots\dots 1.15$$

$$Z_u = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-(E_j - E_{ZL})}{kT}\right) \dots\dots\dots 1.16$$

Grâce à la relation existant entre les coefficients d'Einstein -coefficients qui définissent les probabilités d'absorption, d'émission stimulée et d'émission spontanée- il est possible d'établir une autre relation utile en spectroscopie liant le temps de vie radiatif au spectre d'absorption.

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8}{6} \cdot \frac{8\pi n^2 c}{\lambda^4} \int \sigma_{abs}(\lambda) I \lambda \dots\dots\dots 1.17$$

Enfin, il est possible de calculer la section efficace d'émission stimulée à partir du spectre de fluorescence grâce à la relation de la réciprocité (1.12) ou Fuchtbauer-Ladenburg (1.18). Cette méthode utilise, elle aussi, la relation entre les coefficients d'Einstein pour exprimer le spectre d'émission stimulée en fonction de l'intensité  $I(\lambda)$  du spectre d'émission spontanée :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \cdot \frac{1}{\tau_{rad}} \cdot \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{exp} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda} \quad 1.18$$

L'application de ces différentes méthodes à la spectroscopie de l'ytterbium, et notamment les précautions expérimentales à prendre lors de l'acquisition des spectres d'émission et d'absorption, sont exposées en détail dans la référence [63].

la section efficace d'absorption ainsi définie est rigoureusement égale à la section efficace d'émission stimulée à la même longueur d'onde, à la dégénérescence des niveaux près. Mais les sections efficaces auxquelles on a accès expérimentalement, et que l'on utilisera partout dans la suite de ce mémoire, sont des grandeurs effectives qui font intervenir la fraction de population du sous-niveau considéré. Entre deux sous-niveaux, l'un situé dans le multiplet fondamental (caractérisé par sa fraction de population  $f_{l_{awi}}$ ), et l'autre situé dans le multiplet excité (caractérisé par sa fraction de population  $f_{u_{pi}}$ ), les sections efficaces (effectives) sont définies par :

$$1.19$$

les sections efficaces globales d'absorption et d'émission sont donnés par :

$$\begin{aligned} \sigma_{abs}(\nu) &= \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^3 f_{Lowi} \sigma_{Lowi,Upj}(\nu) \\ \sigma_{eme}(\nu) &= \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^3 f_{Upi} \sigma_{Upi,Lowi}(\nu) \end{aligned} \quad 1.20$$

D'après le modèle énergétique à 2 niveaux la relation de la section efficace s'écrit :

$$1.21$$

et par l'introduction du gain d'amplificateur  $\alpha$  On trouve que ;

$$\alpha = \frac{h\nu B \Delta N}{\Delta\nu} \frac{n}{C} \quad 1.22$$

$$\alpha = \sigma \Delta N \quad 1.23$$

Dans notre cas les sections efficaces sont différentes pour les deux états (absorption et émission), alors le gain devient :

$$\alpha = \sigma_{em} N_{up} - \sigma_{abs} N_{low} \quad 1.24$$

Pour un taux d'excitation  $\beta = N_{Low}/N_{tot}$  avec  $N_{tot}$  : concentration totale en ions ytterbium considérant que la somme des populations des multiplets  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  reste constant. On obtient alors :

$$\alpha = N_{tot} (\beta(\sigma_{em} + \sigma_{abs}) - \sigma_{abs}) \quad 1.25$$

Pour que le gain soit nul, le taux d'excitation minimum est :

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{em} + \sigma_{abs}} \quad 1.26$$

C'est la valeur minimale qui correspond à l'annulation du gain (absorption de l'onde laser). Au delà de cette valeur de  $\beta$ , le milieu laser est transparent à la longueur d'onde laser. C'est-à-dire ; pour qu'un milieu laser dopé à l'ytterbium puisse effectivement amplifier une onde électromagnétique à la longueur d'onde laser, il faut que la proportion des ions actifs se trouvant dans l'état excité soit supérieure à  $\beta_{min}$

### 1.3.6. L'équation d'évolution temporelle des populations

En un point d'un milieu amplificateur dopé aux ions ytterbium, éclairé par deux ondes lumineuses d'intensité  $I_L$  à la longueur d'onde  $\lambda_L$  et d'intensité  $I_p$  à la longueur d'onde  $\lambda_p$  et à partir de l'équation (1.7, 1.8 et 1.10) on peut exprimer l'évolution temporelle des populations.

$$\frac{dN_{up}}{dt} = \left( \sigma_{abs\ p} N_{low} - \sigma_{em\ p} N_{up} \right) \frac{I_p}{h\nu_p} + \left( \sigma_{abs\ L} N_{low} - \sigma_{em\ L} N_{up} \right) \frac{I_p}{h\nu_L} - \frac{N_{up}}{\tau_{fluo}} \quad 1.27$$

Où  $\sigma_{abs\ p}$  et  $\sigma_{em\ p}$  désignent les sections efficaces d'absorption et d'émission à  $\lambda_p$ ,  $\sigma_{abs\ L}$  et  $\sigma_{em\ L}$  désignent les sections efficaces d'absorption et d'émission à  $\lambda_L$  et  $\nu_p$  et  $\nu_L$  sont respectivement les fréquences des ondes de pompe et laser et  $\tau_{fluo}$  désigne le taux de vie radiative de l'état excité  $^2F_{5/2}$  et  $h$  est la constante de Planck.

A l'état stationnaire (l'équilibre atteint un régime permanent, ou  $dN/dt = 0$ ).

En absence de l'émission laser, l'équation d'évolution de population devient :

$$\frac{dN_{up}}{dt} = \left( \sigma_{abs\ p} N_{low} - \sigma_{em\ p} N_{up} \right) \frac{I_p}{h\nu_p} - \frac{N_{up}}{\tau_{fluo}} = 0 \quad 1.28$$

Cette équation après l'introduction du taux de l'excitation devient :

$$\frac{dN_{up}}{dt} = \left( \sigma_{abs\ p} - B(\sigma_{abs\ p} + \sigma_{em\ p}) \right) \frac{I_p}{h\nu_p} - \frac{B}{\tau_{fluo}} = 0 \quad 1.29$$

Il est alors possible de définir une intensité de pompage minimal (intensité de seuil  $I_s$ ) qui permette d'atteindre le taux d'excitation  $\beta_{min}$  et ainsi à partir de laquelle rendre le milieu laser transparent à la longueur d'onde laser  $\lambda_L$ . On obtient l'expression de l'intensité :

$$I_{p\ min} = \frac{h\nu_p}{\tau_{fluo} \left( \sigma_{abs\ p} \frac{\sigma_{em\ L}}{\sigma_{abs\ L}} - \sigma_{em\ p} \right)} \quad 1.30$$

Si on introduit la variation du taux d'excitation  $d\beta/dt$  dans cette équation d'évolution temporelle de population on trouve alors :

$$\frac{dB}{dt} = \left( \sigma_{abs\ p} - B(\sigma_{abs\ p} + \sigma_{em\ p}) \right) \frac{I_p}{h\nu_p} - \frac{B}{\tau_{fluo}} \quad 1.31$$

A partir de l'équation de

$$\frac{dI_p}{dz} = -\alpha_p I_p \quad 1.32$$

On déduit la variation de l'intensité de pompage à la longueur d'onde

$$\frac{dI_p}{dz} = -N_{tot} (B(\sigma_{em} + \sigma_{abs}) - \sigma_{abs}) I_p \quad 1.33$$

On distingue alors trois grandeurs caractérisant l'aptitude à inverser la population d'un laser quasi- trois niveaux, il s'agit de l'intensité  $I_{p_{min}}$  correspondant au seuil laser théorique sans pertes, de l'intensité  $I_{p_{seuil}}$  définissant le seuil laser en tenant compte des pertes introduites par la cavité et de l'intensité  $I_{p_{sat}}$  intensité à partir de laquelle on a inversé la moitié de la population. Cette intensité quantifie la saturation de l'absorption à la longueur d'onde de pompe [64].

Le premier critère de mérite que l'on trouve dans la littérature, concernant les matériaux laser dopés à l'ytterbium, est celui établi par DeLoach et al. [64]. Ce critère cherche à comparer les potentialités de ces milieux à gain pour des étages d'amplification laser autour de  $1\mu m$ . Il se fonde sur un diagramme en coordonnées logarithmiques où sont portées, en abscisse, l'intensité minimum  $I_{min}$  requise pour inverser la population et, en ordonnée, leur section efficace d'émission stimulée  $\sigma_e$ . Ces deux paramètres laser sont donnés pour une longueur d'onde de pompage et d'émission optimale  $\lambda_p$  et  $\lambda$  dépendant de chacun des matériaux (Fig.1.20). Pour ce type d'application, un cristal est d'autant plus prometteur qu'il possède un seuil faible et une forte section efficace d'émission stimulée pour limiter le nombre de passages du faisceau à travers le milieu amplificateur. Compte tenu de sa relative simplicité, ce diagramme a connu un certain succès.

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{abs} \tau_{em}} \quad 1.34$$

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat} \quad 1.35$$

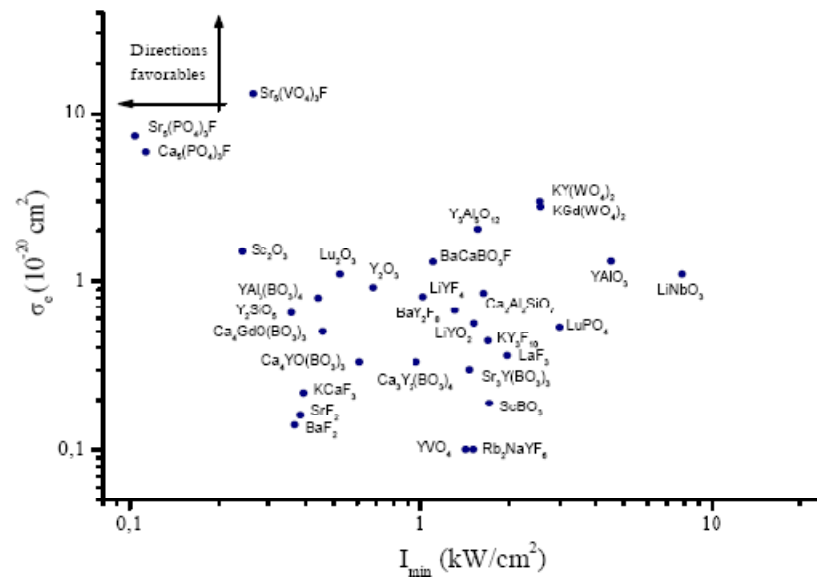


Figure 1.20 : Critère de mérite proposé par DeLoach et al. [64]

D'un point de vue spatial, ce modèle ne comporte qu'une seule dimension spatiale (Z) et ne considère qu'une seule direction de propagation.

De ce fait, nous constatons que nous faisons implicitement l'approximation que tous les faisceaux, que ce soit la pompe ou laser à amplifier, sont homogènes dans les directions transverses à leur propagation.

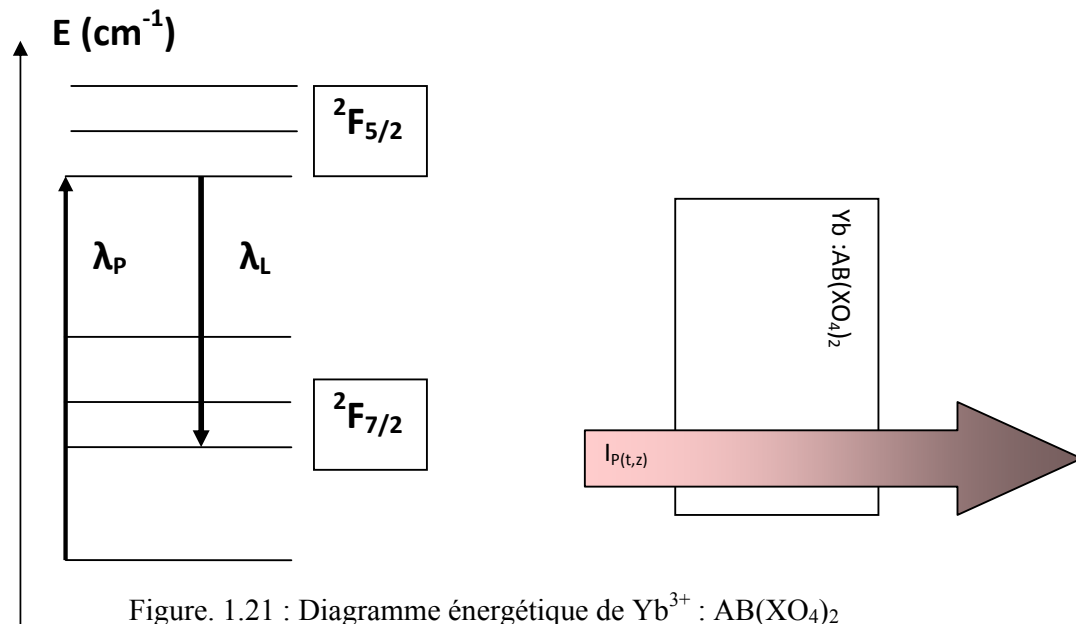


Figure. 1.21 : Diagramme énergétique de  $\text{Yb}^{3+} : \text{AB}(\text{XO}_4)_2$

A partir de choix de la matrice avec les paramètres utilisés pour la modélisation du pompage longitudinal d'un cristal  $\text{AB}(\text{XO}_4)_2:\text{Yb}$ , on peut résoudre les problèmes des niveaux d'énergie bas et élevés. qui nous permettent d'obtenir les paramètres des laser ( les sections efficaces, la durée de vie radiative)

On peut dire à la fin de ce chapitre que nous nous sommes basés sur les paramètres essentiels des lasers solides de type scheelite  $\text{AB}(\text{XO}_4)_2$  dopés à l'ytterbium. Ces paramètres sont :

- Le taux d'excitation minimal  $\beta_{\min}$
- L'intensité de seuil  $I_{\min}$  (KW/cm<sup>2</sup>)
- L'intensité de saturation  $I_{\text{sat}}$  (KW/cm<sup>2</sup>)

Il nous reste à calculer les énergies des niveaux lasers à partir des pics des spectres d'absorption et d'émission sur une base de données de la matrice considérée, ce qu'on va voir dans le chapitre 4.



## CHAPITRE 2

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

Ce chapitre présente l'élaboration des matériaux par la préparation sous forme de poudres (composés de départ) de différentes matrices, et les méthodes de la croissance cristalline des monocristaux particulier la technique de  $\mu$ -PD, puis les techniques de caractérisations structurales (diffraction des rayons X, Laue), microsonde et les méthodes d'analyses spectroscopiques utilisées sont présentées (spectroscopie d'absorption et d'émission).

#### 2.1 Techniques et protocoles expérimentaux pour l'élaboration des matériaux

##### 2.1.1. Synthèse des composés

Pour étudier les structures de quelques tungstates, nous avons lancé des synthèses pour former des matériaux de la famille des tungstates selon les matériaux sources qui sont sous forme de poudres. Les céramiques sont préparées par réaction à l'état solide des oxydes suivants :

- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Merck 99.999%
- $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Rhône Poulenc Ultra-pur 99.999%
- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Reacton 99.999%
- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  Reacton 99.99%
- $\text{WO}_3$  Reacton 99.99%
- $\text{MoO}_3$  Reacton 99.99%
- $\text{La}_2\text{O}_3$  Merck 99.99%

### 2.1.2 La procédure de la synthèse

Pour élaborer un monocristal, nous devons tout d'abord préparer sous forme de poudre la phase pure du matériau à faire croître. En effet, la croissance cristalline à partir du liquide impose un contrôle total de la composition et de la phase du matériau de départ.

Le but de cette opération est de réaliser un mélange homogène des différents produits de départ.

Tous les composés ont été préparés par réaction à l'état solide, toute perturbation inconnue par rapport à la composition de la phase ciblée dans le diagramme qui décrit l'équilibre du matériau pourra entraîner la précipitation d'une phase secondaire (problème de composition).

La fusion d'une composition inhomogène peut entraîner des problèmes de surchauffe qui dégrade la qualité du cristal formé.

Nous devons donc suivre un protocole strict qui permettra de s'assurer de la qualité du matériau source que l'on veut faire croître.

Nous avons procédé à une série de synthèses sur des matériaux pour les lasers :

- LiLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (LLM) pur et dopé erbium.
- LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (LGW) pur et dopé ytterbium.
- LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (LLuW) pur et dopé ytterbium.
- LiYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (LYbW) pur.

Les produits de base sont : les carbonates de formule empirique A<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et les oxydes (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>) pour la formation de la matrice AB(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

A sont des éléments alcalins (Li, K, Na).

B sont des lanthanides (Yb, La, Gd, Lu) ou métalliques trivalents (Bi), sous forme d'oxydes Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les dopants sont des ions lanthanides trivalents (Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>), sous forme d'oxydes Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La méthode de préparation des composés est le mélange des quantités stœchiométriques des produits réactifs. Pour réaliser la réaction chimique à l'état solide, nous appliquons ces différentes étapes indispensables avant d'envisager le tirage :

- 1 - Calcul de la masse de chacun des précurseurs du matériau à synthétiser.
- 2 - Pesée de chacun de ces précurseurs dans les proportions adéquates pour avoir la bonne stœchiométrie des constituants dans le matériau.
- 3 - Mélange des précurseurs et broyage de la poudre obtenue afin de faciliter la réaction à l'état solide.
- 4 - Compactage de la poudre obtenue, comprimée à l'aide d'une presse (3,5 à 4 tonnes sous forme de pastille parallélépipèdes (30mm x 6mm x 6mm), sous 4000 kg/cm<sup>2</sup> à l'aide d'une presse hydraulique.
- 5 - Traitement thermique pour faire réagir les précurseurs et obtenir la phase voulue. Les pastilles ainsi obtenues sont mises dans un four afin de subir un traitement thermique qui va permettre le frittage et la réaction à l'état solide pour faire réagir les précurseurs et obtenir la phase voulue.

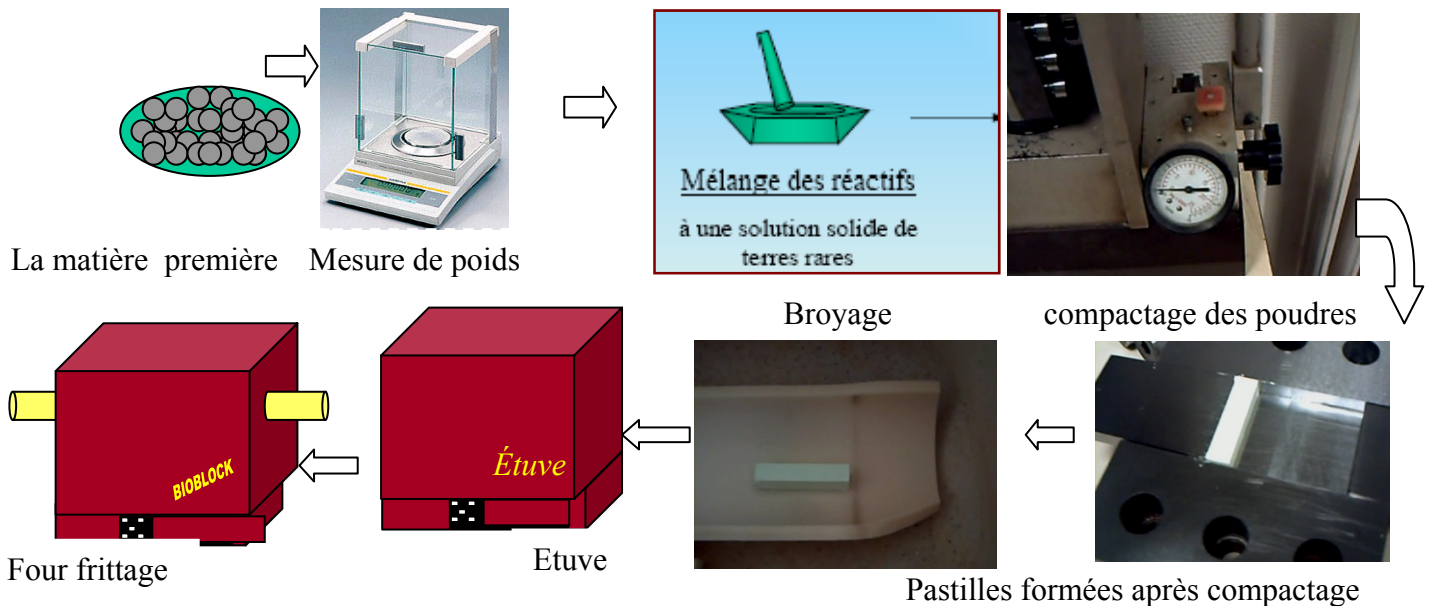


Figure 2.1 : Les différentes étapes pour obtenir les matériaux recherchés

### 2.1.3. Synthèse des composés Na-Bi-Ln(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ln= Eu.

L'expérience comporte deux parties :

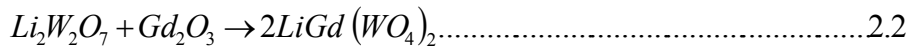
1. Le mélange de couleur jaunâtre est mis dans un creuset en alumine, et est porté à une température de 500°C durant 48h.
2. Le produit calciné est broyé, remis dans le creuset et est porté à une température de 800°C durant 60h.

### 2.1.4. Synthèse des composés Li-B-Ln(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec B=Gd, Lu et Ln= Yb.

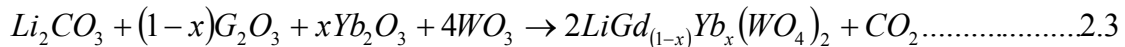
Le traitement thermique choisi dans le cadre de ce protocole comporte deux paliers : le premier (autour de 600°C, pendant une dizaine d'heures), a pour but la décomposition du carbonate de Lithium, et l'amorçage des réactions de formation des phases.



Le second palier (quelques centaines de degrés au-dessous du point de fusion du matériau, pendant une dizaine d'heures) permet de compléter la réaction et de former la phase voulue.



Les rampes de chauffage et de refroidissement ont été fixées à 5°C/mn et 10°C/mn respectivement. Les accidents thermiques ont été relevés sur les courbes de chauffage avec une précision de 1°C. L'équation de traitement globale devient :



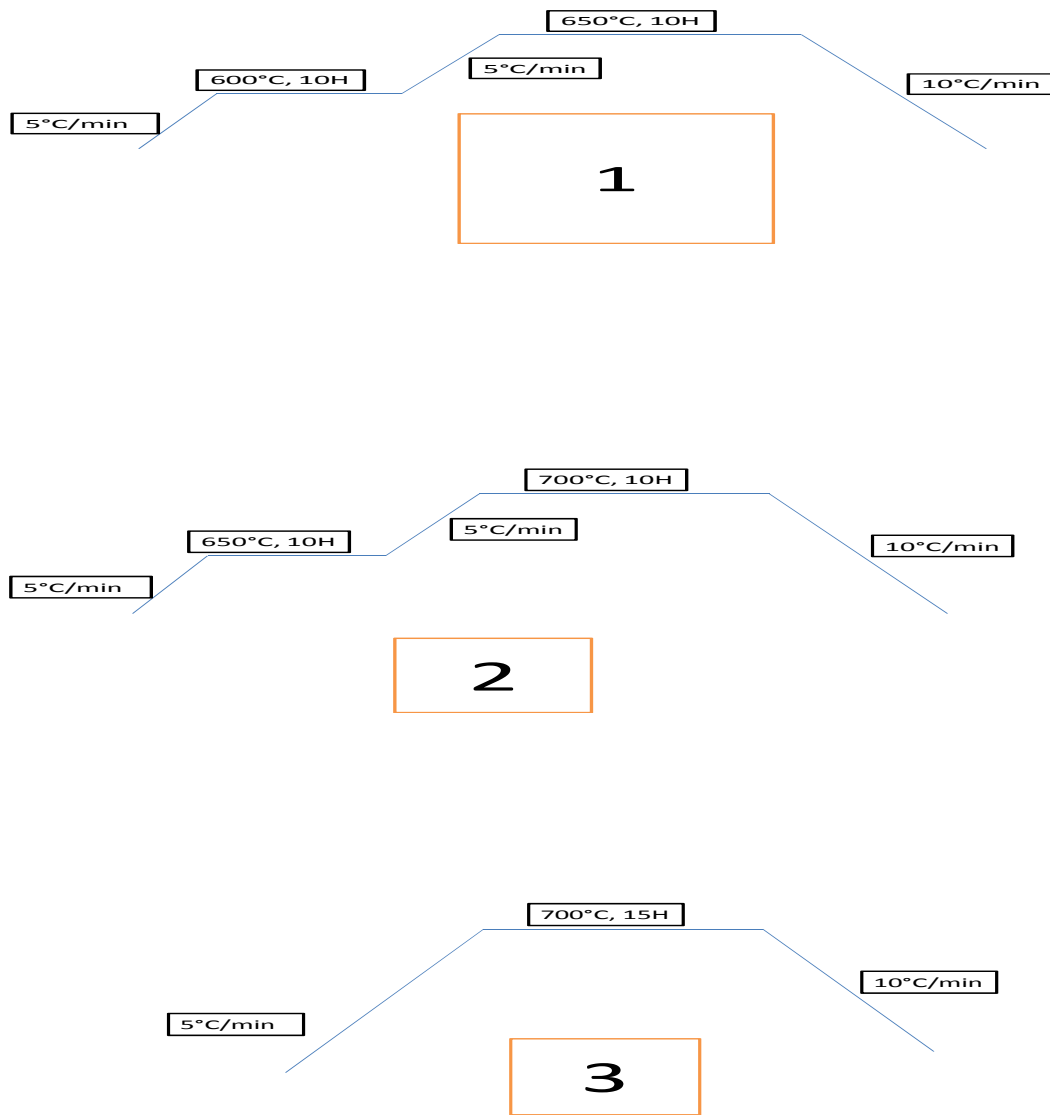


Figure 2.2 : Exemple de traitement qui assure la formation de la phase :  
**1.** 1<sup>er</sup> traitement, **2.** 2<sup>em</sup> traitement, **3.** 3<sup>em</sup> traitement thermique pour former la (bonne) phase par réaction à l'état solide.

Pour toutes les réactions nécessitant trois traitements thermiques, et pour assurer de bons résultats, on rajoute un quatrième traitement, particulièrement pour les premiers tests de synthèses on a fait quatre traitements selon les températures (600C°-650C°-700C°-730C°) ; la pastille a été broyée puis re-compactée entre chaque étape dans le but d'une meilleure homogénéisation du mélange.

Après le traitement thermique, on obtient des pastilles frittées (masse  $\approx$  5g) qu'on pèse pour avoir les pourcentages des pertes qui correspondent au CO<sub>2</sub> évaporé.

- A vide, le creuset pèse :  $m_{C0}$
- Chargé, le creuset aura un poids de :  $m_{Ch}$ .
- Après la première calcination, la masse du produit est :  $m_p$

$$Pert \% = \frac{m_{ch} - m_{c0} - m_p}{m_{ch} - m_{c0}} \times 100 \dots\dots\dots 2.4$$

Pour chaque traitement, la structure moyenne des phases obtenues ont été contrôlée par diffraction de rayons X (DRX) à la température ambiante. Les spectres ont été réalisés sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Philips PW-3710, utilisant les radiations  $K\alpha 1 = 1.54056 \text{ \AA}$  et  $K\alpha 2 = 1.5439 \text{ \AA}$  du cuivre. Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation d'un programme adapté pour micro-ordinateur pour calculer les diffractogrammes de diffraction X. Ce programme permet de calculer les distances réticulaires connaissant les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

## 2.2. Elaboration des fibres cristallines

Bien que de nombreux monocristaux répondent généralement aux critères de choix de ces différentes applications, seuls quelques-uns (Si, YAG, ...) ont eu un développement industriel important, car c'est bien souvent la réussite ou non de la cristallogénèse (dimensions, qualité) qui décide de l'avenir d'un matériau. En effet bien que faisant beaucoup de progrès, notamment dans le domaine de la compréhension des phénomènes de croissance et de l'amélioration des procédés, la cristallogénèse n'est pas toujours aisée à

mettre en place et reste encore un art dont la science n'a pas encore élucidé tous les mystères.

De nombreuses recherches ont été effectuées concernant le choix des matrices hôtes. Un matériau approprié doit être caractérisé par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, thermiques et optiques spécifiques. C'est la maîtrise de plus en plus confirmée des techniques de croissance cristalline, de caractérisations structurales et spectroscopiques, qui ont contribué à une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu.

### 2.2.1. Croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD (micro- Pulling Down)

Cette méthode permet de synthétiser des fibres cristallines à partir du matériau en fusion.

La figure 2.3 montre le schéma illustrant la technique de  $\mu$ -PD. Cette technique dérive de celle dite de la goutte pendante, développée par Richard et al. [65] à la fin des années 60. Cette méthode, reprise et améliorée par Pr. Fukuda à l'Université Tohoku (Sendai, Japon) [66], et implantée récemment par Dr K. Lebbou au LPCML (Lyon, France) [67], consiste à faire croître une fibre monocristalline à travers un capillaire. Le matériau est fondu par chauffage résistif (ou inductif par radio fréquence), puis est tiré vers le bas à travers le capillaire à partir d'un germe qui donne l'orientation au cristal formé, la forme de la section de la fibre dépend de la géométrie du capillaire. Cette technique est basée sur le maintien en équilibre d'un liquide à l'intérieur d'un creuset, avec une goutte pendante à son extrémité inférieure, à l'aide d'un capillaire (figure2.3).

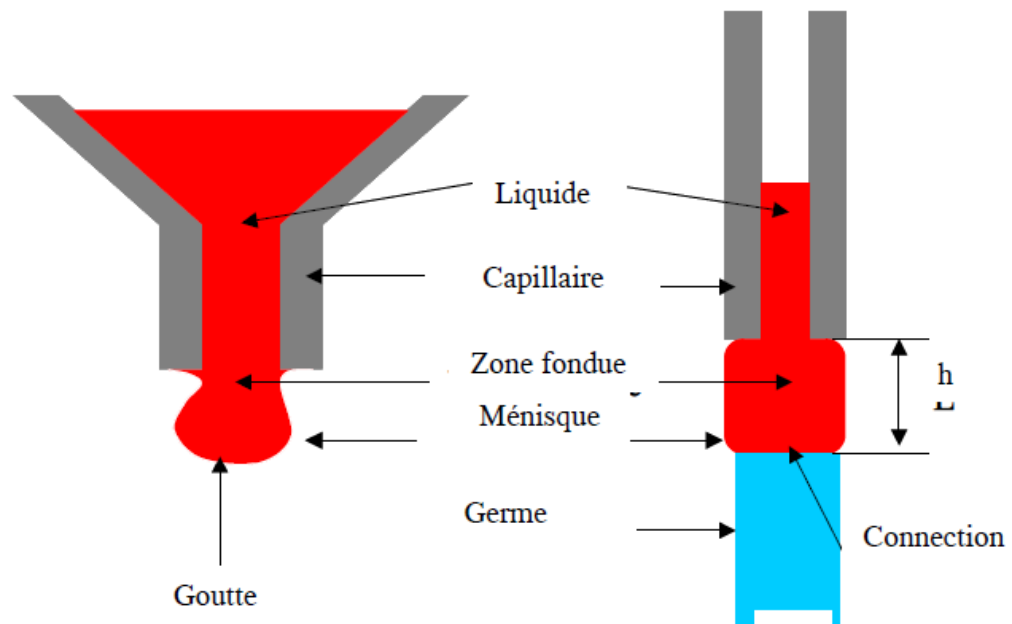


Figure 2.3: Principe de la goutte pendante

Le descriptif de base de la machine  $\mu$ -PD utilisée nécessite différents équipements qui sont représentés dans les figures 2.4 et 2.5.

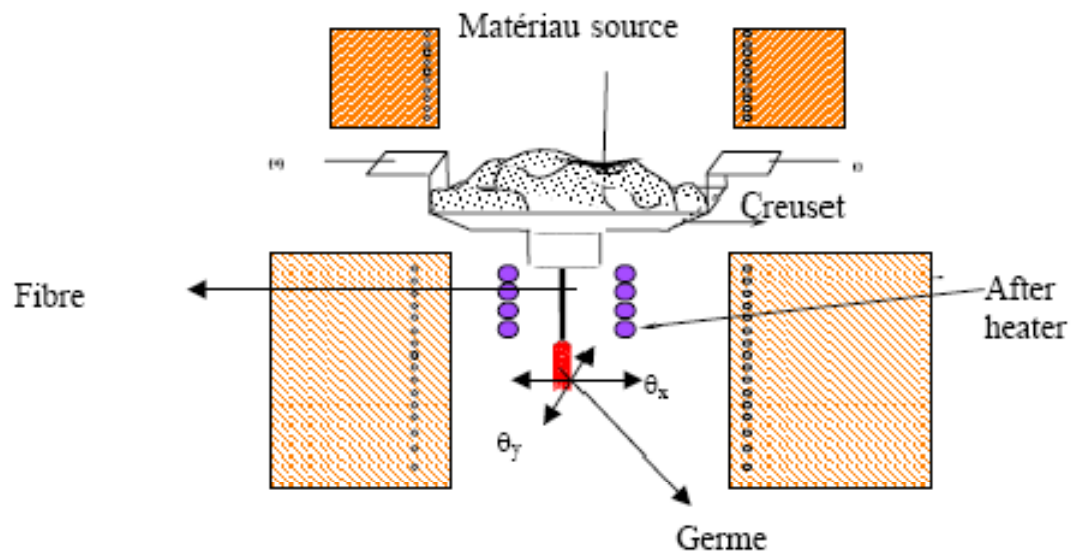


Figure 2.4 : principe de la technique  $\mu$ -PD



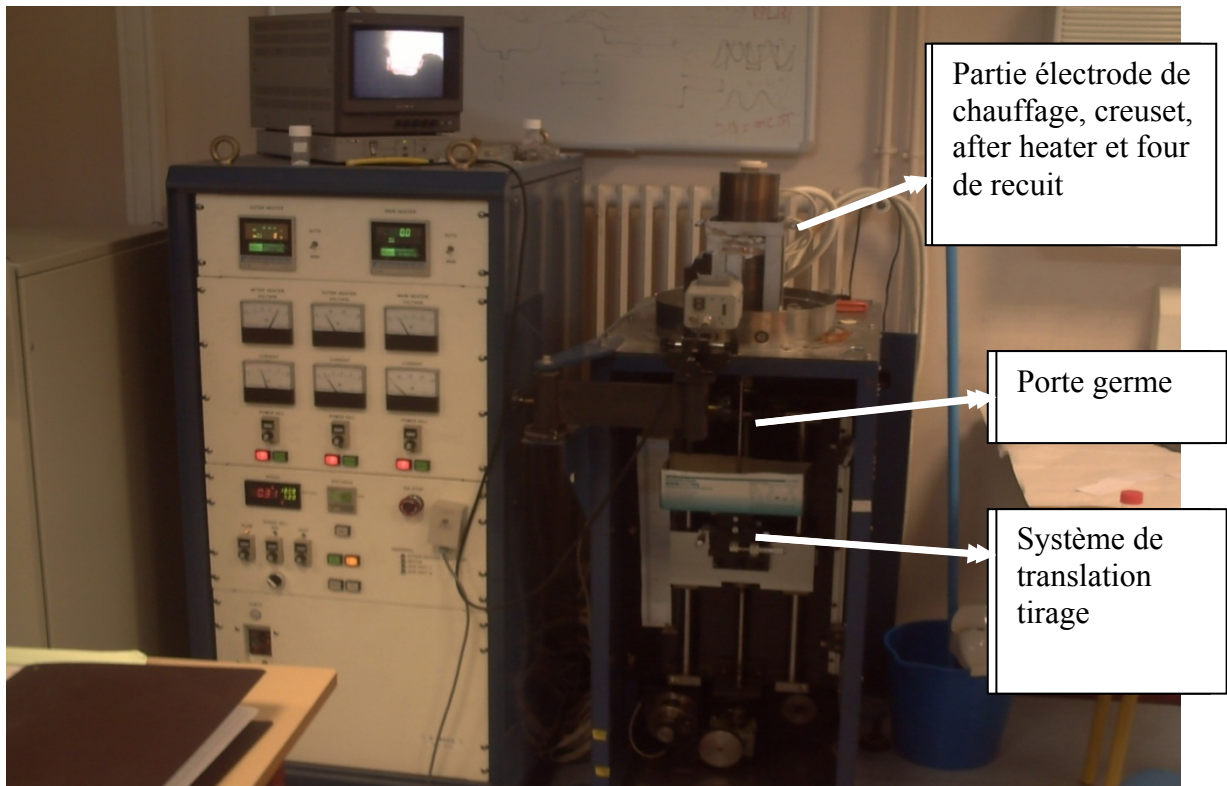


Figure 2.5 : Appareillage  $\mu$ -PD (LPCML- Lyon)

### 2.2.2.: L'installation de croissance par $\mu$ -PD

Le dispositif expérimental utilisé comprend (Fig. 2.5):

- un ensemble de creusets et capillaires en Platine ou en Iridium contenant le matériau en fusion (Pt, Rh, Ir). La forme et la nature du creuset dépendent de la température de fusion du matériau.

Pour les composés qui ont des températures de fusion inférieures à 1500°C, la croissance s'effectue dans un creuset en platine. Pour les matériaux ayant une température de fusion comprise entre 1500°C et 1700°C (température de fusion du platine), le tirage s'effectue dans un creuset en platine rhodié, Pt-Rh (5%) (Figure 2.6).

- un dispositif de chauffage résistif pour la fusion du matériau source (Figure 2.7).

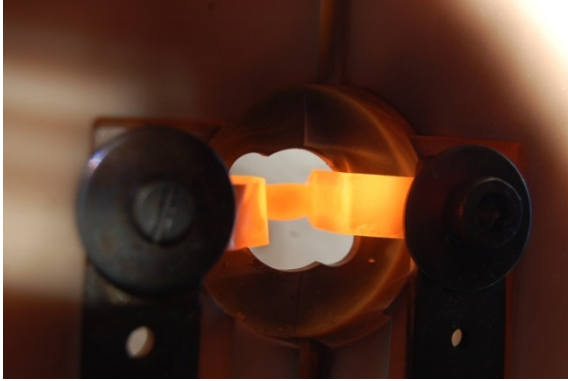


Figure 2.6 : creusets en platine

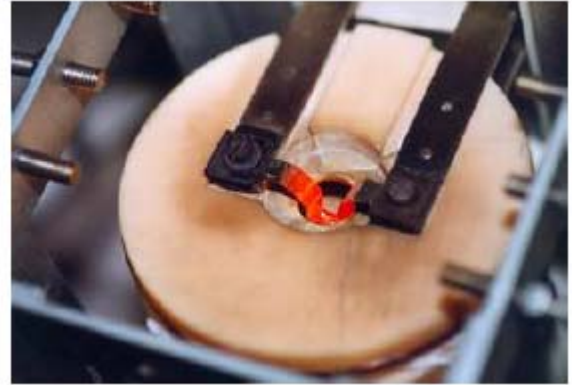


Figure 2.7 : dispositif de chauffage

- un micro four localisé ou « after-heater » servant à contrôler les gradients de température durant le tirage à la sortie du capillaire, et homogénéiser le système thermique (Figure 2.8),
- un four de recuit afin d'homogénéiser progressivement les températures (Figure 2.9).

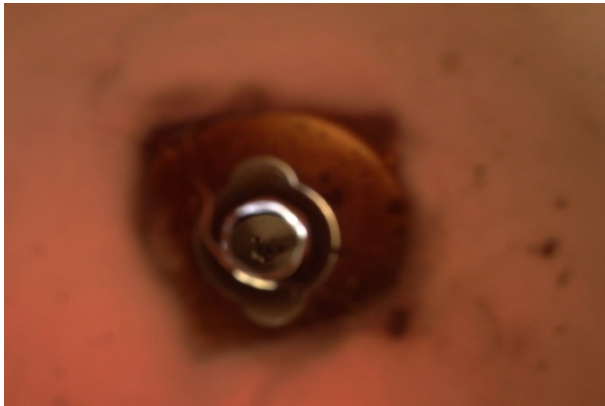


Figure 2.8: Four « after-heater »



Figure. 2.9: four de recuit

A ces dispositifs thermiques de base s'ajoutent les équipements de contrôle et d'optimisation de tirage :

- contrôle thermique et régulation des températures et gradients thermiques.
- positionnement géométrique et vitesse de tirage (contrôle mécanique éventuel des forces de tirage).
- atmosphère, dispositifs de pompage et alimentation en gaz.

L'alignement du germe avec le capillaire est contrôlé par des micro-déplacements X-Y ainsi que des inclinaisons  $\theta_x$ - $\theta_y$ . ( Figure 2.10). La procédure de tirage (centrage du germe, la connexion et l'amorçage du tirage) sont suivis directement par une caméra CCD (Figure 2.11).

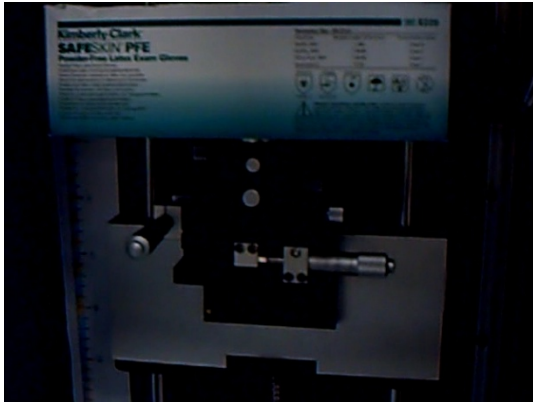


Figure 2.10 : micro-déplacement X-Y

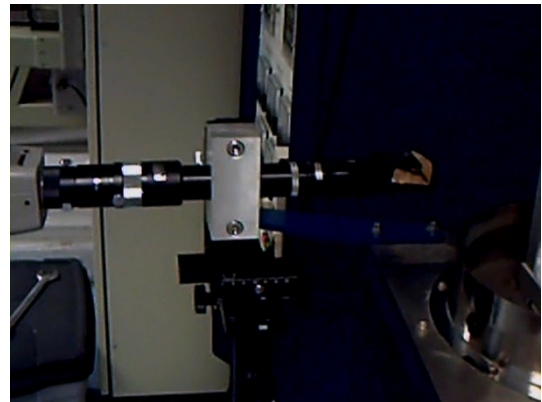


Figure 2.11 : caméra CCD

Enfin les fibres peuvent être tirées sous atmosphère contrôlée car le dispositif est placé dans une enceinte fermée.

Des matériaux ayant des températures de fusion supérieures peuvent également être tirés, mais le creuset devrait être alors constitué d'un matériau beaucoup plus réfractaire comme l'Iridium, le Rhénium... et l'atmosphère devra être neutre ou réductrice.

### 2.2.3 Les principaux avantages de la technique $\mu$ -PD sont les suivants :

- Les gradients de température sont contrôlés au niveau de l'interface solide-liquide, ce qui réduit la formation de défauts.
- Contrôle de la forme de l'interface liquide-solide
- Les coefficients de ségrégation sont pratiquement égaux à l'unité, si les vitesses de tirage sont suffisamment élevées.
- Possibilité d'utiliser des concentrations en dopants très élevées dans le cristal. Les cations peuvent être figés dans le solide en raison des vitesses de tirage élevées et l'absence de seconde phase, ce qui permet d'élaborer des cristaux non congruents.
- La forme des fibres est contrôlée, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques.

- Fabrication manuelle des creusets (figure 2.6), ce qui réduit considérablement le coût du matériel et nous permet de lui donner une forme spéciale en fonction des caractéristiques du liquide (mouillabilité, viscosité....).
- Possibilité de faire croître des fibres de grande longueur de l'ordre du mètre.
- Rapidité de la croissance, ce qui réduit le coût des cristaux par rapport à d'autres techniques.
- Bonne stabilité du diamètre des fibres avec un coût d'appareillage et de maintenance modérés [68]. le tableau 2.1 présente une comparaison entre les trois techniques : *Czochralski*,  $\mu$ -PD, LHPG.

A l'aide de ce système  $\mu$ -PD, nous avons élaboré des fibres monocristallines de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$  pour des concentrations en Ytterbium de 1% ,3% et 5% respectivement, et de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$  (1 at. %) et  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$  à l'Université Claude Bernard (Lyon-1, laboratoire LPCML).

Dans tous les essais effectués, la vitesse de tirage est variable et peut être ajustée entre 0.05 et 0.3 mm/min. L'optimisation des paramètres de croissance nous a permis d'élaborer des cristaux purs de différentes tailles. Leur transparence semble indiquer une bonne cristallisation, du reste confirmée par l'analyse par diffraction DRX.

Tableau 2.1 : Comparaison de trois méthodes de croissance [68]

	<i>Czochralski</i>	<i><math>\mu</math>-PD</i>	<i>LHPG</i>
Matériaux de départ	Fondus	Fondus	Barreau céramique
Creuset	Pt, Pt/Rh, Ir,...	Pt, Pt/Rh, Ir, ...	Non
Système de chauffage	Résistif ou RF	Résistif ou RF	Faisceau laser CO2
T° maximale d'utilisation	Dépend de nature de creuset	Dépend de nature de creuset	Très élevée (4000°C)
Atmosphère de croissance	Contrôlée	Contrôlée	Contrôlée
Vitesse de tirage	1 mm/h	0.5 à 1.0 mm/mn	1 mm/h à 90 mm/mn
Interface solide-liquide	Une	Une	Deux
Ajustement du germe	Oui	Oui	Oui
Contamination	Effet du creuset	Effet du creuset	Non
Types de fusion	Congruente	Congruente ou non	Congruente ou non
Longueur de fibre	Massif	Supérieure à 100 cm	Jusqu'à 15 cm (limitée par la taille de la cellule)
Coefficient de ségrégation	Proche de 1	Proche de 1	Dépend de la vitesse de tirage
"After heater"	Possible	Pt, Pt-10Rh	Possible
Four de recuit	Non	Oui	Non

#### 2.2.4. Procédé technologique d'élaboration de fibres par la technique $\mu$ -PD pour l'obtention de monocristaux de LGW

Pour obtenir un tirage de bonne qualité, il est nécessaire de suivre une procédure très stricte. Le procédé technologique pour l'élaboration de cristaux de LGW comprend plusieurs étapes décrites ci-dessous:

- Au départ, on met la charge, constituée par une certaine quantité de poudre de LGW dopé ytterbium 1% dans un creuset en Platine.

- Puis on chauffe le creuset à l'aide d'un courant électrique alternatif jusqu'à la température de fusion du matériau (348whats (1115°C) dans le cas de LGW ;Yb) .

- Un germe en platine, qui sert à amorcer la croissance de la fibre selon un axe cristallographique particulier, en l'occurrence (001), est fixé sur une tige en platine qui est elle même fixée sur un plateau dans la partie inférieur du système contrôlé par des micro-déplacements X-Y ainsi que des inclinaisons  $\theta_x$ - $\theta_y$  le germe est monté jusqu'à la partie inférieur de la goutte au fond du creuset avant d'établir la connexion.

- On ferme le système par les parties inférieures constituées de deux fours : en effet, l'utilisation d'un four « after-heater » et d'un four de recuit de préchauffage « sub-heater » aura pour effet de diminuer les gradients thermiques que va subir la fibre cristalline au cours du tirage. Les valeurs des puissances de ces deux derniers sont fixées à 200W et 400 W respectivement.

- On attend 2-3 heures puis on chauffe le creuset jusqu'à une puissance de 347 W environ. Il est important d'instaurer dans l'enceinte de tirage une température la plus proche possible de la fusion du matériau à faire croître.

- L'intensité du courant est stabilisée de manière que la température soit juste au dessus du point de fusion du matériau. Lorsque le LGW fond complètement (Figure 2.12), une goutte pendante de liquide apparaît à la sortie du capillaire.

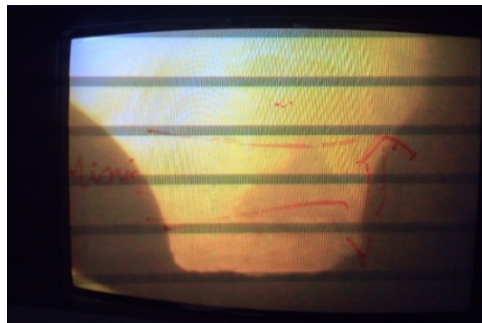


Figure 2.12 : Fusion totale du matériau.

- le germe est monté lentement au contact du capillaire du creuset par le biais d'un petit interrupteur. A l'aide de la camera CCD on contrôle l'alignement du germe avec le capillaire par les micro-déplacements. Le contact entre le germe et le liquide qui se trouve dans le creuset peut alors être réalisé c'est l'établissement de la connexion (figure 2.13).

Cette étape est la plus délicate car il s'agit de la seule étape manuelle et la température est très élevée ; une fausse manœuvre peut engendrer un mauvais contact germe-liquide, altérer la qualité du cristal et désorienter la direction de tirage.



Figure 2.13 : Mise en contact du germe avec le capillaire

- L'évacuation d'une partie de la chaleur par le germe froid par le pompage thermique provoque la formation d'un anneau circulaire brillant autour du germe qui s'appelle le ménisque (Figure 2.14). Cette partie de ce germe est amenée à se dissoudre dans le creuset, ainsi sa surface extérieure, qui a pu subir des contraintes dues au choc thermique, est éliminée, et en contact avec le bain l'interface reste propre.

- Une fois l'interface solide – liquide établie, la croissance du cristal s'effectue vers le bas avec des vitesses contrôlées. On continue à faire croître la fibre, avec des vitesses faibles vers le bas (0.05-0.07 mm/min à l'amorçage).



Figure 2.14 : la fusion d'une partie de germe et la formation de ménisque

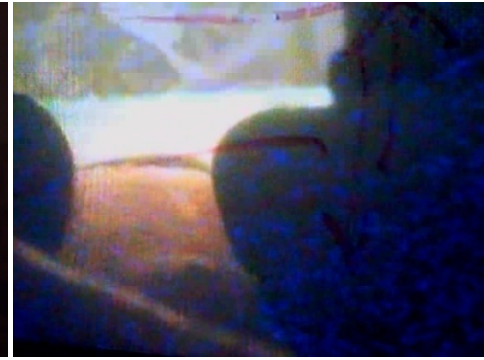


Figure 2.15 : Début de croissance

- on continue l'augmentation de la vitesse jusqu'à 0.10-0.15-0.17-0.20 mm/min avec une puissance de 360W. La hauteur du ménisque est égale à 120  $\mu\text{m}$  avec un diamètre constant égal à 1mm, le tirage se stabilise comme le montre la figure. 2.16. La vitesse du mécanisme de tirage est asservie au diamètre désiré pour la fibre. Plus la vitesse de tirage est lente, plus la fibre est grosse.



Figure 2.16 : Cristal en cours de croissance.

- Dès que la matière tire à sa fin, le diamètre commence à diminuer, alors on diminue la puissance de chauffage, appliquée au bain à travers le creuset. Cette réduction de puissance est rendue nécessaire car la masse associée au bain diminue au fur et à mesure que la fibre croît (Figure 2.17), ce qui fait que le maintien de la température du bain nécessite moins de puissance.

- lorsque la croissance arrive à la fin (de la matière dans le creuset), le diamètre est diminué, la hauteur du ménisque sera égale à 500 $\mu\text{m}$ . On abaisse régulièrement la puissance du creuset de 352 à 349W, l'interface (S/L) sera plane, le diamètre devient constant pendant



quelques secondes, puisque la charge de la matière est épuisée. Le diamètre continue de diminuer jusqu'à ce que la fibre se détache (voir figure 2.17).



Figure 2.17 : fin de tirage, et déconnexion de la fibre cristalline

### 2.2.5. Les conditions d'une croissance stationnaire

Durant le tirage, la géométrie de l'interface liquide-solide et l'épaisseur de la zone fondue peuvent être contrôlées manuellement. Dans le cas d'une désorientation de la fibre cristalline par rapport à l'axe de croissance, cette dernière peut être ajustée vers sa position initiale par inclinaison.

Les considérations de base pour la croissance de fibres monocristallines par la technique  $\mu$ -PD ont été discutées pour la première fois par Feigelson [69]. Ces considérations peuvent être également appliquées pour la technique  $\mu$ -PD moyennant quelques modifications [70].

Les principaux paramètres à prendre en considération pour une bonne maîtrise de la croissance cristalline sont [83]:

#### 2.2.5.1. Conservation de la masse

L'une des caractéristiques importantes de cette technique est la possibilité de jouer grandement sur la vitesse de croissance. En effet le rapport très important entre la surface du cristal et son volume permet une meilleure évacuation des défauts et donc un tirage beaucoup plus rapide que dans les techniques de croissance de matériaux massifs.

En négligeant la différence de densité entre le liquide et le solide, la conservation de la masse est donnée par la relation de la continuité (2.5) [69, 70]



### A/ Gradients thermiques :

Pour les cristaux transparents étudiés, le gradient thermique induisant les contraintes maximales est un gradient thermique radial. Selon Brice [71], la déformation induite par un gradient thermique radial est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{\max} = \alpha \Delta T_R / \sqrt{2} \dots\dots\dots 2.8$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique.  $\Delta T_R$  est le gradient thermique radial.

Lors du tirage, le gradient thermique radial est proportionnel au gradient thermique axial. Ce dernier est le plus important, juste au-dessus de l'interface de cristallisation, à proximité de la surface du cristal. On peut montrer que pour des cristaux de faible diamètre ( $\leq 1\text{mm}$ ), le gradient thermique radial à proximité de l'interface augmente quasi-linéairement avec le diamètre. La qualité des cristaux obtenus sera donc inversement proportionnelle à leur diamètre. De même, la diminution du diamètre va permettre d'éliminer la formation des fissures.

### B/ Convection :

Plusieurs types de convections sont potentiellement observables dans la zone fondue. Le mécanisme qui domine, appelé convection de Marangoni, est lié à la minimisation de l'énergie.

On obtient alors un mouvement du liquide des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides, et donc généralement deux courants toriques de sens opposés dans les parties supérieure et inférieure de la zone fondue, à la surface du liquide lorsque celui-ci présente un fort gradient de température.

Le tirage par micro-pulling down permet de minimiser les courants de convection au niveau de l'interface de cristallisation. En effet la connexion entre le germe et le liquide se fait au niveau d'un capillaire de petite taille (0.8- 1mm), la convection thermique sera pratiquement linéaire et dans la direction du tirage [68] (figure II.18).

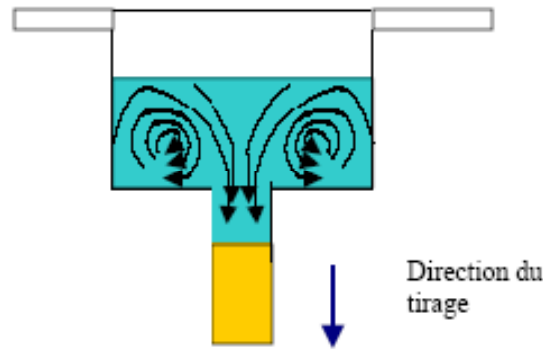


Figure 2.18 : Courant de convection thermique dans un creuset en cours de croissance,  $\mu$ -PD

2.2.5.3. Stabilité de la forme du ménisque

2.2.5.3.1. L'angle de mouillage

Pour s'assurer de la stabilité de la forme, la relation (2.9) donnée ci-dessous doit être vérifiée :

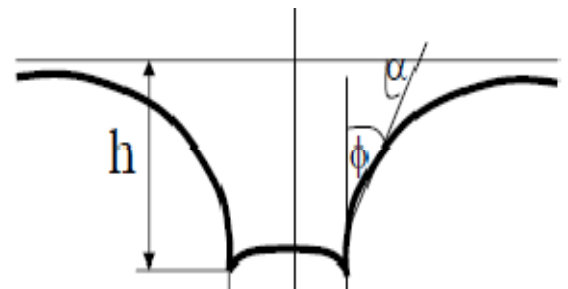


Figure 2.19 : Description du ménisque

$\Phi = \Phi_0$ .....2.9

$\Phi$  l'angle entre le ménisque et l'axe de croissance, c'est l'angle de mouillage cristal / zone fondue (figure 2.19).  $\Phi_0$  est une caractéristique du matériau, elle est fonction de l'orientation cristallographique, mais indépendante des paramètres de croissances tel que la vitesse du tirage, le diamètre et la longueur de la zone liquide.  $\Phi_0$  est donné par relation de la tension superficielle entre solide, liquide et gaz, par la relation suivante [82] [83] :

$\text{Cos}(\Phi_0) = (\gamma_{SG})^2 + (\gamma_{LG})^2 - (\gamma_{LG})^2 / 2 (\gamma_{SG}) (\gamma_{LG})$  .....2.10

$\gamma_{ij}$  : est l'énergie inter-faciale (tension superficielle), aux interfaces entre : solide - liquide, solide - gaz, et liquide - gaz.

### 2.2.5.3.2 : Hauteur du ménisque

La hauteur du ménisque dépendrait principalement de la position verticale qu'on donne à l'interface solide-liquide en plaçant le germe cristallin. La hauteur du ménisque fixe l'état stationnaire de croissance cristalline et les conditions d'équilibre. Elle est liée à l'angle de mouillage et aux tensions superficielles. La figure (2.19) montre une description schématique du ménisque. La hauteur du ménisque est donnée par les équations (2.11) et (2.12), et l'équation (2.5) décrit la relation entre le rayon du capillaire, du cristal et les vitesses de tirage.

$$h = R \cos \alpha \left[ \cosh^{-1} \left( \frac{R_{cap}}{R \cos \alpha} \right) - \cosh^{-1} \left( \frac{1}{\cos \alpha} \right) \right] \dots\dots\dots 2.11$$

$$h = \frac{2\gamma(1+K)}{R\rho g} \dots\dots\dots 2.12$$

$\gamma$  = tension superficielle,

$\rho$  = densité du liquide,

$g$  = accélération,

$K$  = coefficient dépendant de la forme et de la géométrie du capillaire.

$R, R_{cap}$  = rayon de la fibre, rayon de capillaire respectivement

### 2.2.5.4. Contrôle du diamètre des fibres

Dans la technique  $\mu$ PD, l'opération du contrôle du diamètre de la fibre est basée généralement sur un contrôle visuel grâce à une caméra CCD qui permet de suivre l'évolution du phénomène de la croissance. La variation du diamètre de la fibre est directement liée à la variation de la forme et de la longueur de la zone fondue qui dépendent des conditions de tirage : température de liquide, vitesse de tirage (ces paramètres pouvant être ajustés en cours de tirage).

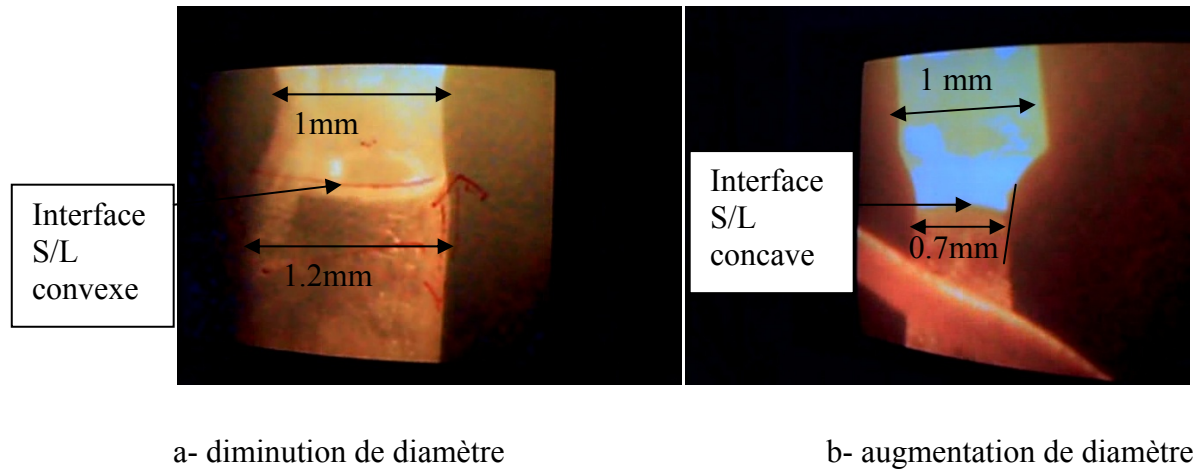


Figure 2.20 : La variation de diamètre au cours de tirage

Dans le cas d'une désorientation de la fibre cristalline par rapport à l'axe de croissance, cette dernière peut être ajustée vers sa position initiale par inclinaison du germe. Son diamètre dépend de celui du capillaire micrométrique (600 $\mu\text{m}$  à 1mm), ainsi que de la vitesse utilisée (0.1mm/mn à 0.3 mm/mn). Sa longueur dépend de la quantité initiale de matière que contient le creuset (quelques cm<sup>3</sup>), et du diamètre de la fibre.

Dans ces conditions, l'interface de cristallisation est parfaitement plane et perpendiculaire à toutes les tensions qui s'exercent sur le liquide (figure. 2.21) (courant de convection, tension capillaire de tirage). L'angle  $\alpha$  reste constant, égal à 86° (l'angle idéal de la croissance  $\mu\text{PD}$ ). Le diamètre de fibre suit le diamètre du capillaire. La fibre sera donc homogène sur toute sa section et suivant l'axe de tirage, ce qui évite toute variation radiale et axiale des propriétés du cristal. C'est-à-dire qu'on a atteint l'équilibre stationnaire ( $\frac{dT}{dt} = \frac{dV}{dt} = \frac{dH}{dt} = \frac{dm}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dR}{dt} = 0$ ). Dans ce cas là, on peut tirer un cristal vers le bas à condition qu'on trouve l'état d'équilibre.

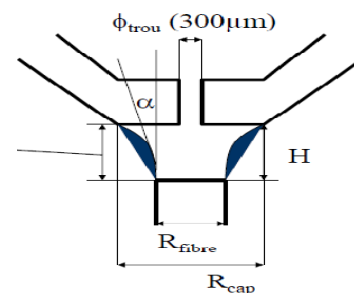
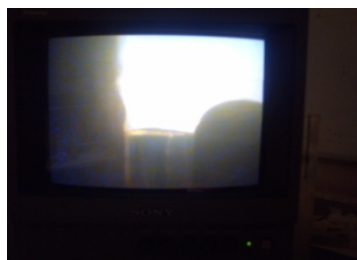


Figure 2.21 : La stabilité de croissance dans les conditions de régime stationnaire.

### 2.2.6. Ségrégation et distribution du dopant

Généralement, dans toutes les techniques de croissances des fibres à partir de l'état liquide, et pour avoir une distribution homogène des dopants le long de la fibre, il est indispensable d'avoir des conditions favorables pour la croissance, tel que: grande vitesse de tirage (coefficient de distribution effectif proche de l'unité), petite zone fondue. De plus, un grand gradient axial de la température va assurer la stabilité morphologique de l'interface de cristallisation.

La distribution de la concentration du dopant  $C_s$  au long de la fibre, est donné par la relation de Pfann [72], utilisée dans la méthode LHPG et donné pour un premier passage par la relation (2.14) :

$$C_s = C_0 [1 - (1 - k_{\text{eff}}) \cdot \exp(-\pi r^2 k_{\text{eff}} x / V)] \dots \dots \dots 2.13$$

Avec:

$C_s$  : concentration en dopant pour la longueur  $x$  de fibre

$C_0$  : concentration en dopant du barreau source

$r$  : rayon de la fibre

$V$  : volume de la zone fondue

$K_{\text{eff}}$  : coefficient effectif de distribution dépend de la vitesse de tirage selon la Relation de Burton et al [73].

$$k_{\text{eff}} = k_0 / [k_0 + (1 - k_0) \cdot \exp(-v \delta_c / D)] \dots \dots \dots 2.14$$

$k_0$ : le coefficient de distribution à l'interface défini comme le rapport de la concentration en dopant dans le cristal et de celle de la phase liquide à l'interface de cristallisation.

$D$  : coefficient de diffusion du dopant dans le liquide

$V$  : est la vitesse du tirage

$\delta_c$ : l'épaisseur de l'interface

Pour des faibles vitesses de tirage,  $V$  tend vers 0 et  $k_{\text{eff}}$  est proche du coefficient de ségrégation donné par le diagramme de phase. Pour des vitesses de tirage rapides, le terme exponentiel tend vers 0 et dans ces conditions, le coefficient de ségrégation tend vers 1. Ainsi le solide cristallise à la même composition que la zone fondue.

L'utilisation d'une vitesse rapide de déplacement de la zone fondue permet donc d'élaborer des échantillons de même composition que le barreau source et de limiter au maximum le régime transitoire, c'est le cas de la méthode  $\mu$ -PD.

La concentration du dopant (soluté) dans le cristal produit par la méthode  $\mu$ -PD est donnée par la relation 2.15)

$$C_s = C_0 k_{\text{eff}}(1-g)^{k_{\text{eff}}-1} \dots\dots\dots 2.15$$

$C_s$  : concentration du dopant dans le solide

$C_0$  : concentration initial du dopant dans le liquide

$g$  : fraction de solidification

L'équation (2.15) est seulement valide quand le système est dans l'état stable.

L'équation (2.13) implique qu'un état stationnaire est atteint après une période transitoire pour laquelle la concentration en dopant prend la valeur  $C_0$ .  $K_{\text{eff}}$  est obtenue par l'équation (2.14).

Il est à noter également que le coefficient de distribution peut varier avec la méthode de croissance utilisée. A titre d'exemple, nous donnons dans ce tableau les variations du coefficient de distribution dans le cas du YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

Tableau 2.2: comparaison des valeurs de  $K_{\text{eff}}$  entre CZ et  $\mu$ -PD à différentes vitesses

<b><i>Technique de croissance</i></b>	<b><i>K eff</i></b>	<b><i>Vitesse de tirage</i></b>	<b><i>Réf</i></b>
<i>CZ</i>	0,15	1 mm/h	[74]
	0,172-0,187	0,3 - 1,6 mm /h	[75]
	0 ,20	3 mm/h	[76]
<i><math>\mu</math>-PD</i>	0,8	5 mm/h	[77]



## 2.3. Les techniques d'Analyse

### 2.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nous a permis de vérifier les structures et déterminer les paramètres de maille. Les mesures ont été réalisées au Centre Commun de Diffractométrie H.-Longchambon (Univers. C. Bernard), et le diffractomètre utilisé est un ENRAF-NONIUS CAD4. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE muni d'une anticathode de cuivre fonctionnant à la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  du cuivre :  $\lambda_{Cu (K_{\alpha 1})} = 1,5406 \text{ \AA}$ . L'angle  $2\theta$  variant entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$  et un diffractomètre Philips PW 3710, utilisant la radiation  $K_{\alpha 1}$   $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  et  $K_{\alpha 2}$ ,  $\lambda = 1.5439 \text{ \AA}$  du cuivre. Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . La surface de l'échantillon déposée sur une lame de verre est éclairée par un faisceau monochromatique ( $\lambda$ ) de rayon X. Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices  $(hkl)$  vérifiant la loi de Bragg suivante:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \dots\dots\dots 2.16$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans  $(hkl)$  et  $\theta_{hkl}$  l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

Les échantillons élaborés, ont été caractérisés par l'identification des phases qui a été effectuée par la comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation d'un programme adapté pour micro-ordinateur pour calculer les diffractogrammes de diffraction RX.

Ce programme permet de calculer les distances réticulaires connaissant les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

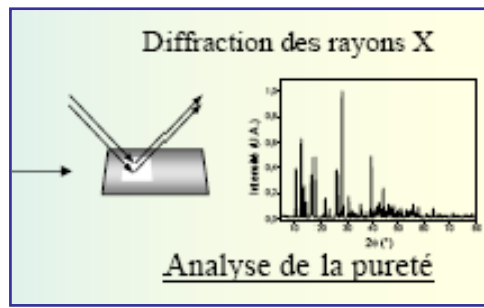


Figure 2.22 : Analyse de la phase et la pureté par un diffractomètre RX

### 2.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Afin de confirmer les structures de nos poudres, une analyse spectroscopique basée sur les modes de vibration des molécules a été effectuée.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [78].

Son Principe : Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5\text{--}25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier [79] qui envois sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 2.23 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

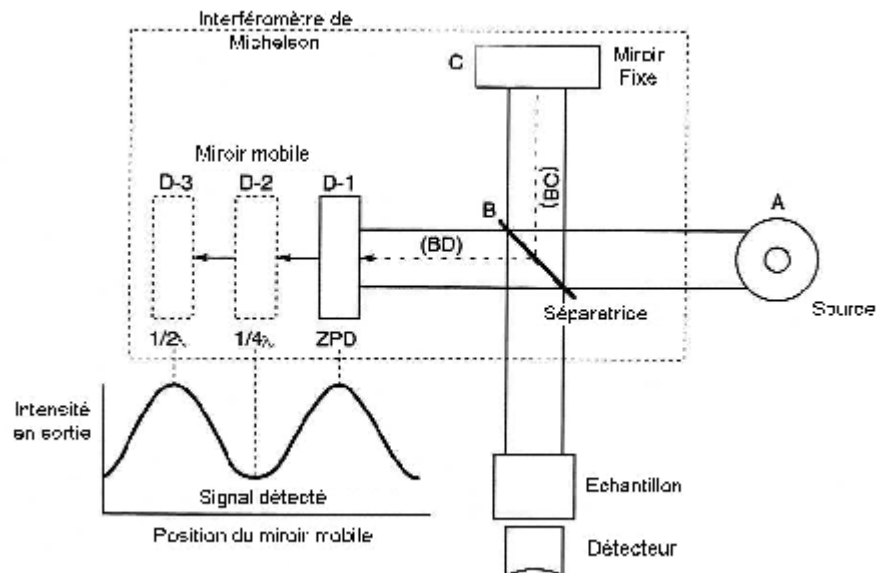


Figure 2.23 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

### 2.3.3. Analyse structurale par la méthode de Laue (Orientation des cristaux)

Dans un premier temps l'orientation des monocristaux a été sous-traitée. La technique mis au point est basé sur l'établissement de la figure (vision direct de la distribution des nœuds qui nous permette de déterminer les éléments de la symétrie cristalline) de pôles des monocristaux. Nous avons donc développé un porte-échantillons motorisé offrant deux rotations excentriques et contrôlé par ordinateur. L'orientation est effectuée dans l'hypothèse d'une maille.

#### 2.3.3.1. La technique

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso, soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle  $\theta$ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (figure 2.24. ).



Figure 2.24 : Vue d'ensemble du dispositif Laue sur un monocristal LGW

#### 2.3.3.2. La résolution de structure

Les taches de diffraction observées correspondent à l'ensemble des directions des vecteurs  $\mathbf{k}'$  satisfaisant les conditions de Laue. On définit dans l'espace du réseau réciproque, une sphère de rayon  $1/\lambda$  centrée sur le cristal, appelée *sphère d'Ewald*. Selon la direction de diffraction par rapport au réseau du cristal, la sphère d'Ewald intercepte différents nœuds du réseau

réciproque. À chaque coïncidence, le vecteur de diffusion  $\mathbf{K}$  est égal à un vecteur  $\mathbf{n}^*$  du réseau réciproque et il se forme alors une tache de diffraction dans la direction correspondante (figure :2.25 ).

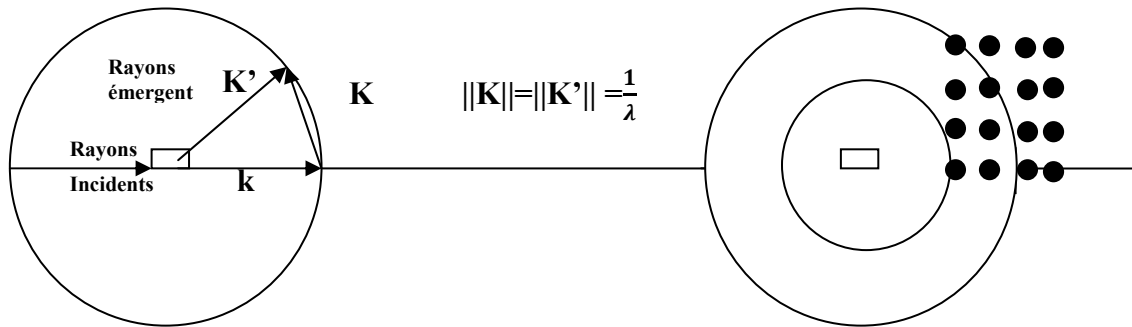


Figure 2.25 : Sphère d'Ewald et vecteur diffusion  $\mathbf{K}$

Cette configuration présente l'avantage de pouvoir utiliser des monocristaux sans avoir à se soucier de leurs dimensions puisque l'absorption des rayons X en volume n'est pas à prendre en compte. De plus, la détermination du sens de rotation du cristal relativement à celui des taches de diffraction est plus aisée. La précision sur l'orientation obtenue est de l'ordre du demi-degré avec le montage que nous avons utilisé.

#### 2.3.4. La Microsonde Electronique (EPMA)

##### 2.3.4.1. Présentation de la technique EPMA (Electron Probe Micro Analyser)

EPMA pour Electron Probe Micro- Analysis est également connu sous le nom de microsonde de Castaing. C'est une technique d'analyse in situ non destructive permettant de détecter tous les éléments à partir du Béryllium dans un volume de l'ordre du micromètre cube avec une sensibilité d'environ 100ppm.



Figure 2.26 : Présentation de l'appareillage EPMA

#### 2.3.4.2. Principe

La microsonde électronique analyse l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. D'autres produits de cette interaction peuvent être également exploités dans le même appareil. [80].

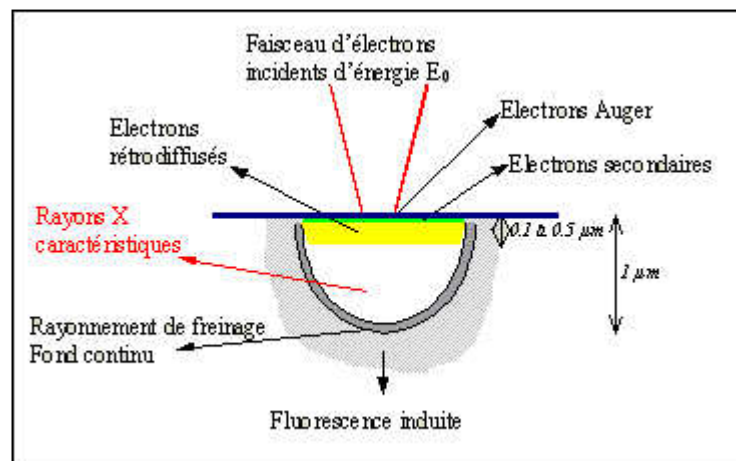


Figure 2.27 : principe de la technique EPMA

L'émission X issue du matériau est analysée dans le cas de l'EPMA CAMECA SX100 par cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersion Spectrometer). Ce type de spectromètre est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage. Pour une longueur d'onde donnée, la source de rayons X (un point d'analyse à la surface de l'échantillon), le cristal monochromateur et le compteur sont situés en trois points sur le cercle de focalisation ou cercle de Rowland.

### 2.3.5 Découpe et polissage de cristaux

Les fibres cristallines ainsi obtenues ne sont pas encore utilisables. En effet, tout procédé de découpe laisse le taux de défauts superficiels considérable, le polissage a pour objet de la rendre lisse, uniforme et brisante. En raison de la faible section des fibres ( $1\text{mm}^2$ ), on a utilisé un outillage et un protocole spécifique pour faire un bon polissage.

- La découpe des fibres sans perturbation de monocristal et sans altérer sa qualité.

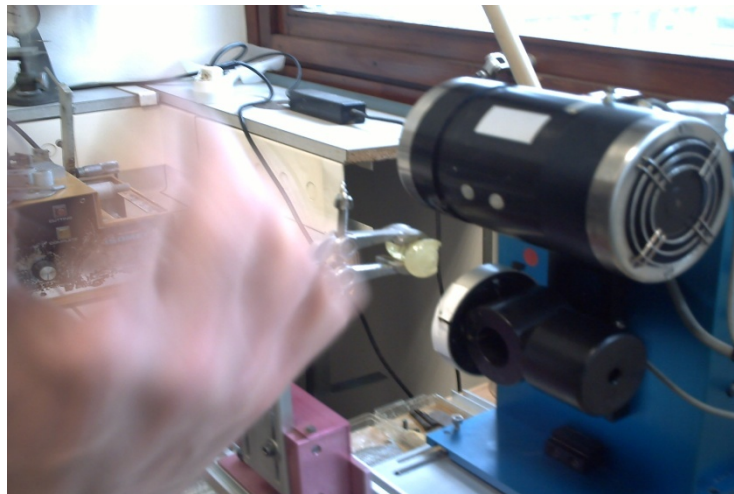


Figure 2.28 : découpe des cristaux

- Le collage des fibres par une colle araldite (sa température de fusion est environ de  $100^{\circ}\text{C}$  qu'on peut utiliser sous forme liquide pour coller les fibres sur la pièce métallique, puis on laisse refroidir à température ambiante afin de la solidifier et de la maintenir pour le polissage.



Figure 2.29 : Collage des fibres sur une pièce métallique pour le polissage

- Le polissage est purement mécanique , il consiste à polir en utilisant un système de goutte à goutte en eau coulant sur un disque en fonte , ce dernier est placé sur le plateau d'une polisseuse animé d'un mouvement de rotation. Le polissage dure quelques heures et s'effectue en utilisant du papier abrasif de granulométrie décroissante en commençant de 400 jusqu'à 1200.

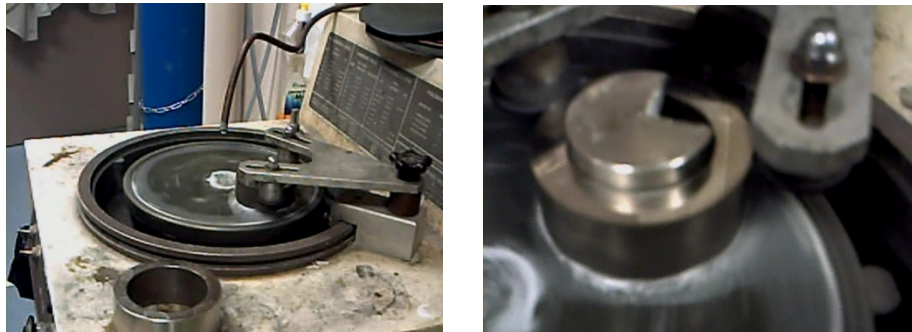


Figure 2.30 : le polissage des fibres de LGW

- le polissage dure jusqu'à obtention pour la face qui est en contact de la polisseuse d'un polissage de qualité optique ( $\lambda/2$ ). Ensuite, nous procédons au décollement des fibres en utilisant de l'acétone. La deuxième face de la fibre sera polie de la même manière.
- Une analyse microscopique a été entreprise pour vérifier la qualité (régularité du diamètre, absence de cracks et de macles) des fibres produites. Nous pouvons aussi remarquer que les fibres polies ne présentent plus de stries de croissance et l'axe optique est parfaitement visible. Les fibres sont donc d'une excellente qualité microscopique et ne présentent ni cracks ni macles.

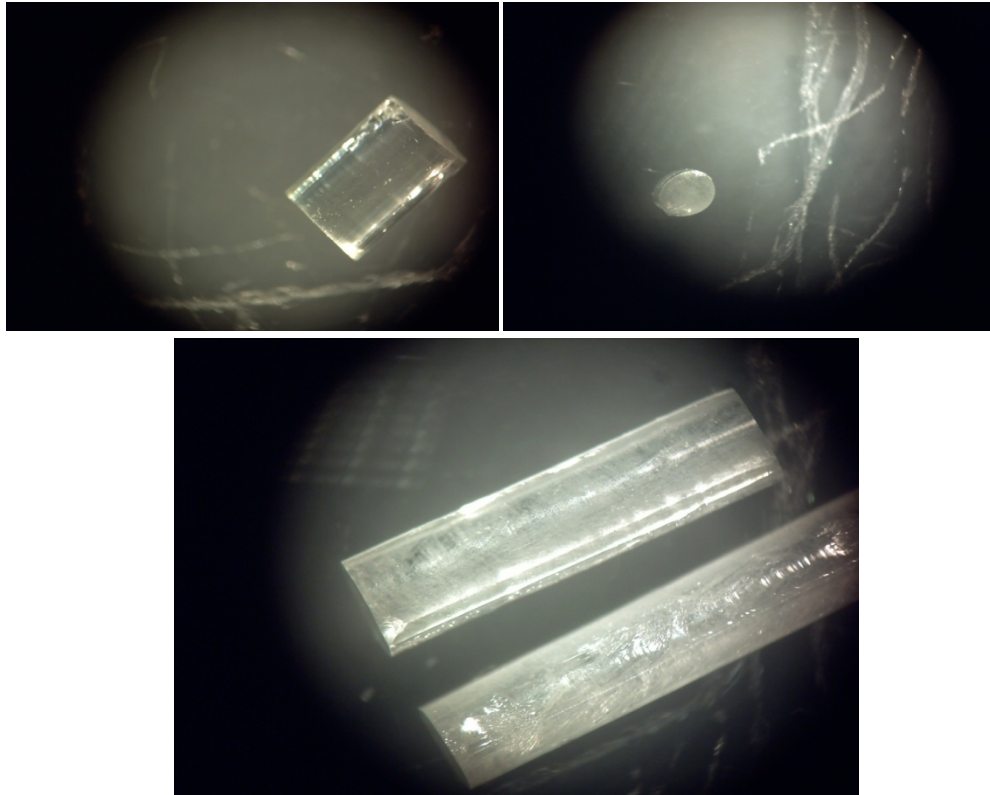


Figure 2.31 : Photographie des fibres monocristallines de LGW polies

### 2.3.6. Spectromètre d'absorption

#### 2.3.6.1. L'absorption de la lumière par le matériau

Dans les domaines de longueurs d'onde correspondant aux transitions depuis le niveau fondamental vers les niveaux excités de l'ion dopant  $\text{Yb}^{3+}$ , la lumière est fortement absorbée par le matériau. Les mesures d'absorption consistent simplement à comparer l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  avant et après son passage à travers l'échantillon étudié.

Le rapport de ces deux intensités (respectivement  $I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda)$ ) dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de sa concentration en ions dopants et de la section efficace d'absorption à cette longueur d'onde suivant la loi de Beer Lambert :

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)d} \dots\dots\dots 2.17$$

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda)dN} \dots\dots\dots 2.18$$

Où  $I_0(\lambda)$  et  $I_t(\lambda)$  représentent respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise.



$d$  : est l'épaisseur de l'échantillon (en cm),  $N$  est le nombre d'ions par unité de volume dans l'état fondamental (égal approximativement à la concentration en ions dopants du matériau (en  $\text{at. cm}^{-3}$ ), et  $\sigma_a(\lambda)$  est la section efficace d'absorption (en  $\text{cm}^2$ ).  $\alpha(\lambda)$  définit également le coefficient d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les spectrophotomètres donnent généralement la valeur de la densité optique  $DO(\lambda)$ , définie de la manière suivante:

$$DO(\lambda) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \dots\dots\dots 2.19$$

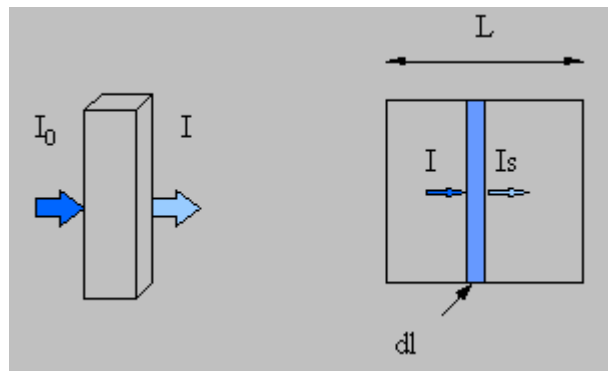


Figure 2.32 : Schéma qui présente le principe de l'absorption

### 2.3.6.2. Dispositifs expérimentaux

Un spectrophotomètre à double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900 (UV, Visible NIR) a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption de nos échantillons dans le proche infrarouge. Le faisceau lumineux utilisé est issu d'une lampe deutérium dans le domaine 190 nm et d'une lampe halogène à partir de 340 nm. Ce faisceau est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur. L'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon est comparée à celle du faisceau référence (voir figure. 2.32).



Figure 2.33: Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption

### 2.3.7. La photoluminescence résolue en temps

Les ions luminescents présents dans l'échantillon sont portés dans un état excité après absorption de photons d'une longueur d'onde donnée. Ils se désexcitent ensuite de façon radiative et non radiative. Le rayonnement radiatif correspond à la fluorescence.

La spectroscopie d'émission, ou photoluminescence résolue en temps, est très utile lorsqu'on veut départager des éléments luminescents d'une même matrice ayant des durées de vie différentes. La photoluminescence résolue en temps nécessite un laser pulsé.

Le dispositif de luminescence résolue en temps utilisé au LPCML (Figure II-33) comprend les éléments suivants:

- Un laser pulsé de nature variable suivant l'excitation désirée (lasers  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG 960 nm) pulsé.
- Un spectromètre Oriel ( $f=125$  mm) doté de réseaux interchangeable (400 et 1200 traits/mm), associés à des résolutions spatiales de 0.5 et 0.1 nm.
- Un détecteur d'intensité CCD (Charge Coupled Device) de type INSTASPEC V (Oriel Andor), refroidi par effet Peltier.
- Un générateur de délais STANFORD DG535 permettant de définir des portes temporelles d'enregistrement P et des délais D compris entre 1 ns et 9 ms.
- Un moniteur pilotant l'ensemble et permettant l'acquisition des spectres.

La flexibilité et la rapidité d'exécution constituent les avantages majeurs de ce dispositif par rapport à des systèmes plus classiques. L'ICCD permet en effet d'acquérir des spectres en quelques secondes et la récupération par fibre épargne les délicates opérations d'alignement optique. Les spectres d'émission enregistrés sous excitation à 960 nm que nous avons utilisés à côté du laser YAG ( $\text{Nd}^{3+}$ ) est un système optique de cheminement. Le faisceau laser passe à travers un diaphragme, et tombe sur une lentille convergente ( $f_i=250$ mm), puis il est focalisé sur la poudre à l'aide d'un prisme. Le support de la poudre est incliné de façon à ce que l'incidence soit rasante pour éviter les réflexions de la fluorescence émise. L'énergie du faisceau excitateur a toujours été réglée à environ 1mj par impulsion (Figure 2.35).

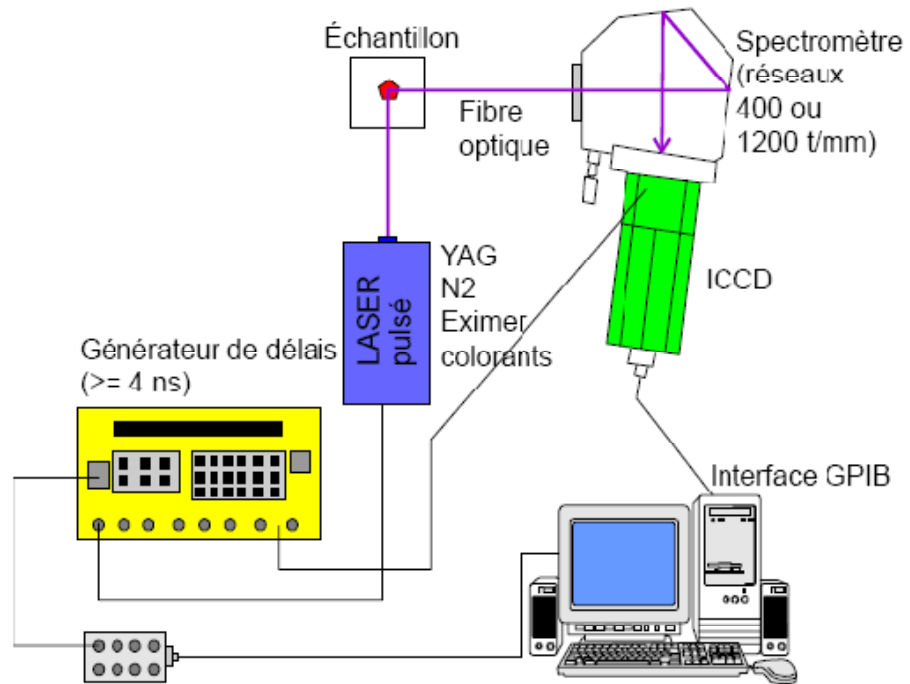


Figure 2.34 : Dispositif expérimental de la méthode de micro-photoluminescence résolue en temps.

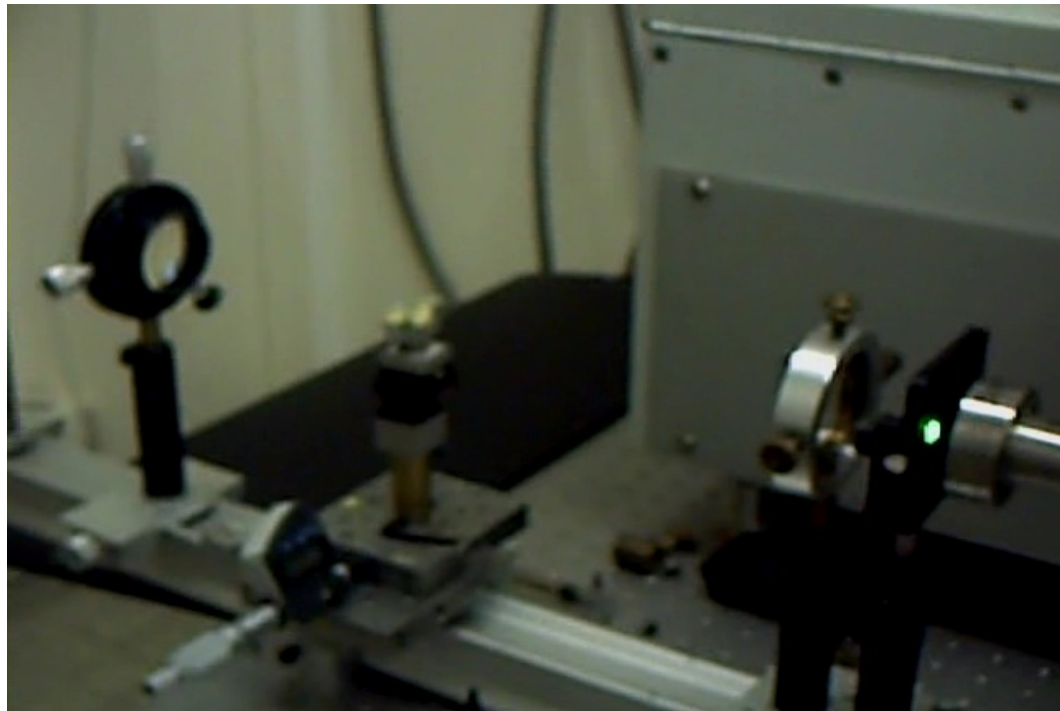


Figure 2.35 : Appareillage de la méthode résolue en temps d'analyse par Photoluminescence

### 2.3.8. Mesures de diffusion Raman

L'interaction entre un réseau cristallin et une excitation par un photon d'énergie  $E$ , peut se schématiser par l'introduction d'un état virtuel par lequel les atomes transiteraient, avant de retourner vers l'état fondamental (ou vers un état vibrationnel). Le premier processus correspond à la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, alors que le second, beaucoup moins intense, correspond à la diffusion Raman (figure 2.37). La diffusion Raman révèle donc les différents modes vibratoires actifs du réseau cristallin.

La diffusion élastique (Rayleigh) n'implique pas de changement de nombre quantique vibrationnel. Le processus de diffusion faisant intervenir un photon diffusé d'énergie supérieure ( $E+e$ ) est dénommé diffusion anti-Stokes. Le passage d'un niveau vibrationnel à un niveau  $+1$  conduisant à la diffusion Stokes, plus probable que le processus anti-Stokes, s'accompagne de l'absorption d'un phonon ainsi que de la diffusion d'un photon d'énergie inférieure ( $E-e$ ).

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre RAMAN Horiba Jobin-Yvon ARAMIS (figure 2.36).



Figure 2.36 : Micro spectromètre RAMAN Horiba Jobin-Yvon ARAMIS

Ce Spectromètre à trois étages, est équipé d'un double monochromateur et d'un spectrographe munis de réseaux holographiques à 1800 traits/mm. Le faisceau incident délivré par un laser He-Ne Spectra-Physics à 633 nm, de 17mW sortie de laser, à une résolution spectrale 0.5 cm<sup>-1</sup> à 670 nm réseau 1800 traits/mm et 1.5 cm<sup>-1</sup> /pixel à 360 nm -réseau 2400 traits/mm et une résolution spatiale : 1 μm avec objectif x100

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif du microscope Olympus BH20, celui-ci collecte également le faisceau rétrodiffusé. Après dispersion, les photons sont analysés par le détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

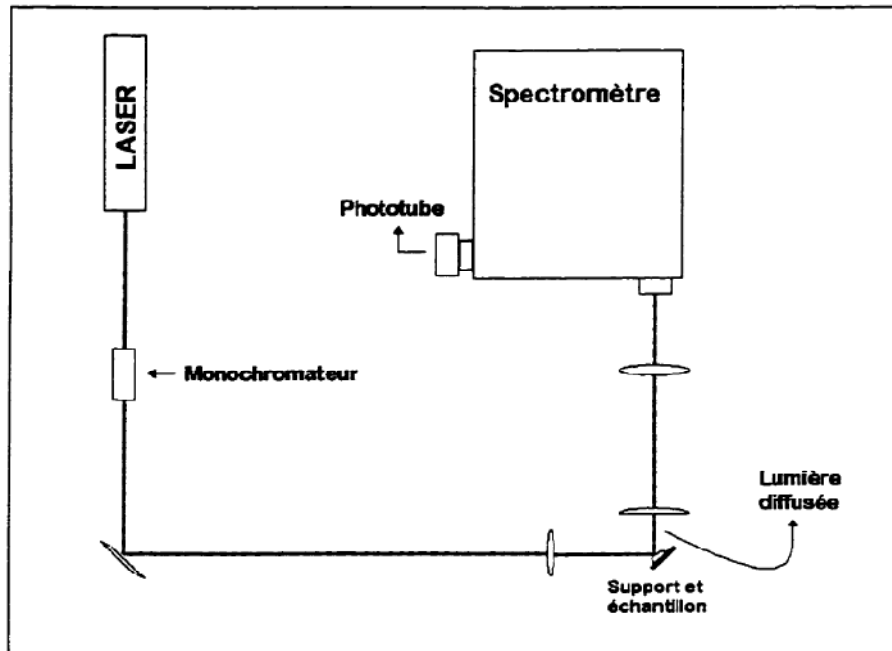


Figure 2.37 : Schéma synoptique d'un spectromètre Raman

### 2.3.9. Mesure de la densité de cristal tiré :

A partir d'un pycnomètre on a fait des mesures pour déterminer la masse volumique de LGW, par les étapes suivantes :

- Peser le pycnomètre vide et sec avec son bouchon :  $m_0$
- Détermination du volume total du pycnomètre :  $V_T$
- Peser le pycnomètre (sans bouchon) vidé mais non sec :  $m_1$
- Mettre la fibre cristalline dans le flacon et peser :  $m_2$

La masse exacte de la fibre est :  $m_c = m_2 - m_1$

- Ajouter de l'eau, en remplissant, poser le bouchon après avoir laissé décanter pendant quelques minutes ; ajuster le niveau dans le capillaire.
- Peser le tout : masse =  $m_3$

La masse d'eau dans le mélange final est :  $m_e = m_3 - m_c - m_0$ , ce qui donne :  $V_e$  le volume d'eau. Le volume de cristal est alors :  $V_c = V_T - V_e$

On déduit ainsi la masse volumique du cristal de LGW qui est égale à  $m_c/V_c = 7.20\text{g/cm}^3$



Figure 2.38 : un pycnomètre pour déterminer la densité de  $\text{Yb: LiGd(WO}_4)_2$  (1 at. %).

Après avoir passé en revue les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, nous allons dans le chapitre qui suit, exposer les conditions optimales d'obtention de monocristaux de bonne qualité optique pour la croissance de Tungstates sous forme de fibres, ainsi que leur caractérisation structurale et spectroscopique, en fonction de la composition en ions dopants ytterbium.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif principal de ce chapitre est d'explorer les résultats de la préparation des matériaux étudiés :  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ , soit sous forme de poudre ou bien de fibres cristallines ou céramiques, puis leur caractérisation structurale et optique. Les résultats accomplis dans le présent travail ont été réalisés en trois étapes : Formation des phases, croissance cristalline des monocristaux, et enfin caractérisations.

#### 3.1 Formation des phases

L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation du programme Lazy Pulverix pour déterminer les diffractogrammes de diffraction RX. Ce programme permet de calculer les distances réticulaires connaissant les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des diffractogrammes de rayons X, en utilisant un programme sur micro-ordinateur basé sur la méthode des moindres carrés.

##### 3.1.1 Etude du domaine de phase de LGW et LLuW dopé et non dopé.

Afin d'obtenir le composé recherché, c'est-à-dire à l'état monophasé, plusieurs traitements thermiques ont été nécessaires. Ces traitements consistaient en des maintiens successifs et progressifs à différentes températures sous air. Entre chaque étape, la pastille était broyée puis compactée de nouveau dans le but d'obtenir une meilleure homogénéisation du mélange, et également afin d'obtenir une valeur de la densité du matériau synthétisé aussi proche que possible de celle théorique.

L'étude d'un éventuel domaine d'existence des composés  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  est importante en vue de la cristallogenèse. Il est ainsi possible de prévoir la tolérance avec laquelle on peut s'écarter de la stœchiométrie tout en continuant à élaborer la phase LGW. Nous avons donc balayé une petite portion du diagramme de phase ternaire  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{WO}_3$ . [84], [85], [86].



### 3.1.1.1. LGW non dopé

Pour optimiser les qualités cristallines des fibres tirées par la technique  $\mu$ PD, il est indispensable de disposer de poudres sources pour le tirage qui soient exempts de défauts et homogènes en composition, afin d'éviter la translation de l'inhomogénéité et la propagation de défauts à partir de la poudre source vers la fibre lors du tirage [87].

Afin de préparer la phase LGW, nous avons suivi la procédure et le mode opératoire présentés précédemment, alors que l'évolution de la phase (en fonction de la température de traitements thermiques effectués) a été contrôlée par diffraction des rayons X.

Pour confirmer la nature des phases en présence au cours du traitement thermique, il faut pouvoir enregistrer leur diagramme de diffraction X.

Nous donnons (fig. 3.1), les diagrammes indexés de diffraction des rayons X sur poudre de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  non dopé, préparé à 600°C, 650, 700 et 730°C.

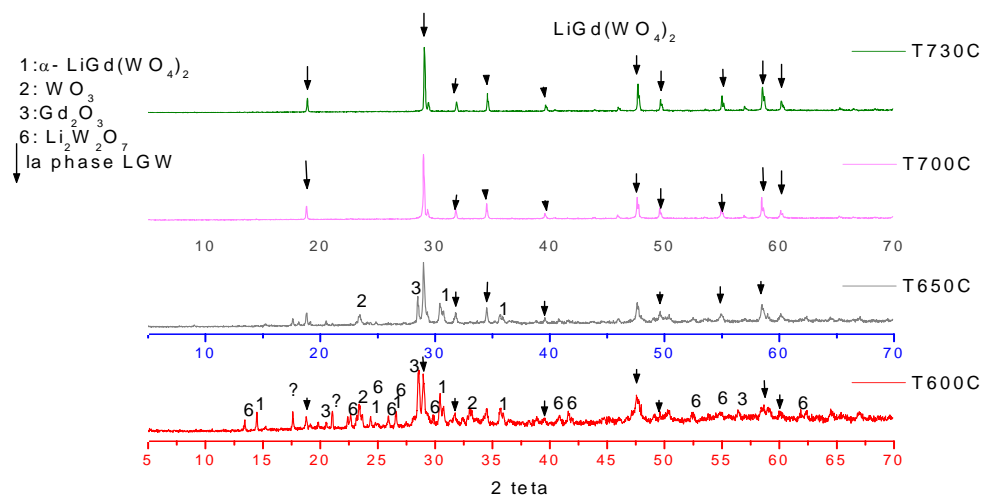
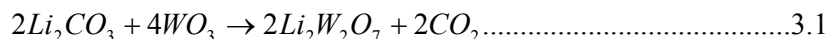


Figure 3.1 : Evolution de la phase  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  non dopée en fonction des différentes températures de traitement: a/ 730°C, b/ 700°C, c/ 650°C, d/ 600°C.

Sur les spectres (figure 3.1), nous pouvons remarquer :

Le premier traitement (N°1): montée et descente à 5°C/min, 10°C/min respectivement, palier de 10 heures à 600°C. Les diffractogrammes montrent la présence du composé LGW (point de fusion : 1115°C environ) indiqué par une flèche, toujours accompagné de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (point de fusion : 2339°C) le N°3, le N°4 ( $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ) et parfois de  $\text{WO}_3$  (point de fusion :

1473°C) le N°2. Ce qui indique que la formation de la phase est incomplète et la solution est triphasée, elle a pour but la décomposition du carbonate de Lithium , cette décomposition a été vérifié par le calcul de pourcentage des pertes de CO<sub>2</sub> (voire équation 2.4) qui vaut environ de 3% qui égale à la valeur théorique de pourcentage de CO<sub>2</sub> dans l'équation 3.1 , le dégazage de CO<sub>2</sub> et la formation de Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> selon la réaction suivante :

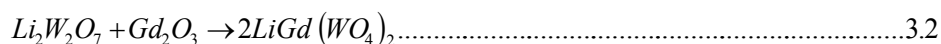


Ce dernier composé est caractérisé par plus de dix pics situés sur le spectre selon l'indexation (fiche JCPDS 04-012-8445), et quelques pics pour Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (des traces de structure cubique) selon l'indexation de la fiche JCPDS 01-073-2652.

En parallèle de l'existence de ces phases, il apparaît une autre phase avec un autre iso-type qui correspond au LGW, mais avec une autre structure: c'est la phase LGW- $\alpha$  d'un système monoclinique de type Wolframite iso- structural de NaIn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La présence de cette phase à une température relativement plus basse (600°C) confirme le diagramme de KLEVSTOV qui classe les familles structurales des tungstates en fonction de la température et de rayons ioniques de Ln<sup>+</sup> et Ln<sup>+3</sup> (voir Fig. 1.2).

Même la réaction précédente est incomplète, puisqu'on remarque qu'il existe des traces de WO<sub>3</sub> avec un nombre de pics environ de 2 (23.75° et 33°) indiqués sur le spectre selon l'indexation donnée par la fiche JCPDS 04-06-7232.

A partir de 650C° on peut noter une diminution des pics de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub> et une absence des pics de Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> avec un accroissement du nombre de raies qui correspondent à la bonne phase: LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> qui se caractérise par l'amplification des raies caractéristiques de la dite phase concomitante, avec la diminution et la disparition des raies caractéristiques des autres phases (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), par exemple, cela se traduit par la disparition de la raie (222) de la phase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de la raie (211) de la phase intermédiaire LGW- $\alpha$  dans l'état métastable, et l'augmentation de l'intensité de la raie (112) de la phase LGW.



On peut considérer que le quatrième traitement qui correspond à 730°C, qui met en évidence la disparition totale des deux raies (222) et (112) des deux phases  $Gd_2O_3$  et LGW- $\alpha$  respectivement (voir figure 3.2), nous permet d'obtenir la phase LGW recherchée. Ce qui nous montre que la seconde réaction de la synthèse (3.2) est complète surtout avec des températures :  $T=700^\circ C$  et  $730^\circ C$ . La phase LGW a été formée dans un système Tétraonal (monophasé) à des températures supérieures à  $700^\circ C$ .

Concernant le LGW suivant la synthèse à  $600^\circ C$  et  $650^\circ C$ , on a trouvé des pics d'une phase d'un système monoclinique  $\alpha-LiGd(WO_4)_2$  puis le système change au delà de  $650-700^\circ C$  vers un système Tétraonal (quadratique) LGW, comme indiqué sur les fig. 3.1, 3.2 et 3.3.

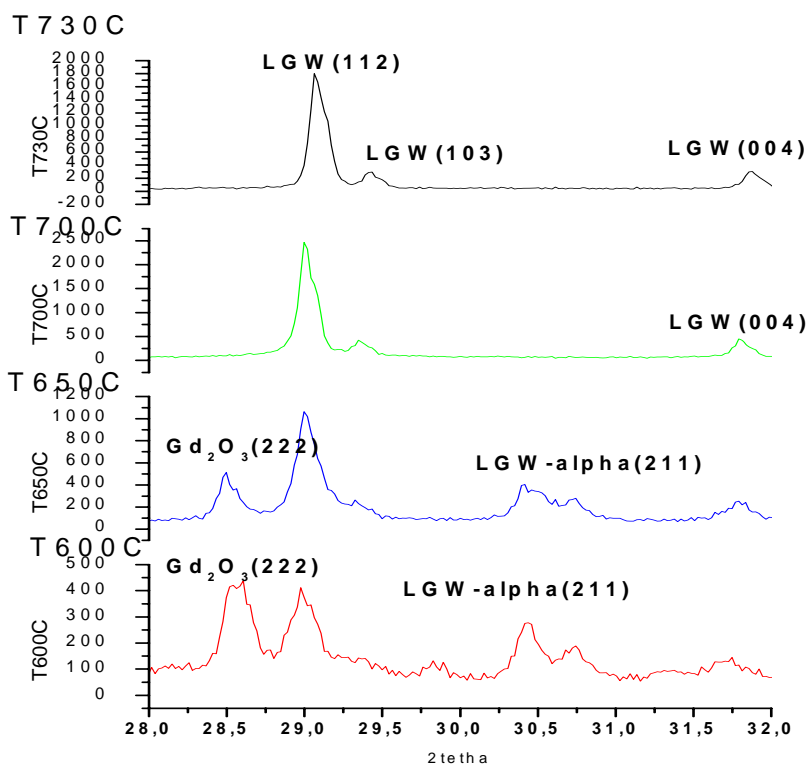


Figure 3.2 : disparition des raies (222) et (211) des deux phases  $Gd_2O_3$  et LGW- $\alpha$  respectivement

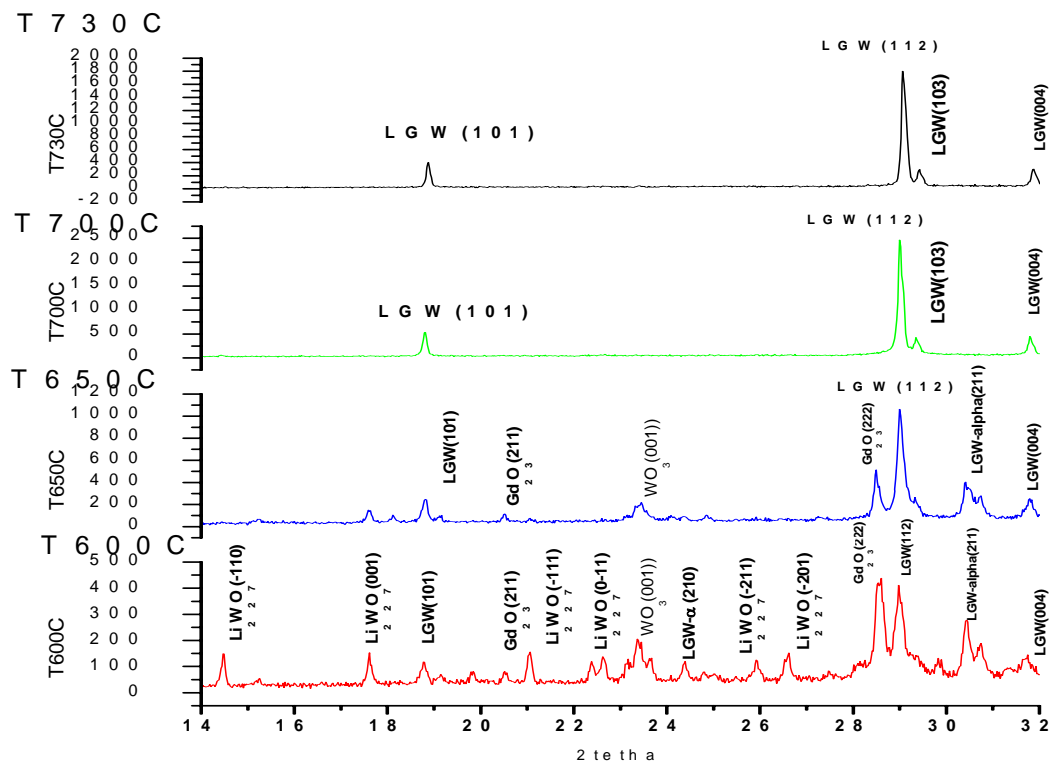


Figure 3.3 : disparition totale des raies de la phase de  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  dans le premier traitement

Pour résumer, on peut dire que :

- 1- D'après les spectres DRX du premier traitement (palier de  $600^\circ\text{C}$ ), les phases majoritaires formées sont celles qui portent le N°1 ( $\alpha - \text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ ) et le N°4 ( $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ).
- 2- Au dessous de  $650^\circ\text{C}$ , les raies de diffraction X caractérisent un mélange triphasé  $\alpha - \text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$
- 3- Dans tous les cas, après frittage à  $730^\circ\text{C}$ , l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X montre que la phase majoritairement formée est la phase  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  de type scheelite iso- structurale de  $\text{CaWO}_4$ .
- 4- Les échantillons ayant subi le traitement n°4 contiennent les mêmes phases que ceux du traitement n°3, au vu des diagrammes de diffraction X (Fig. 3.2).

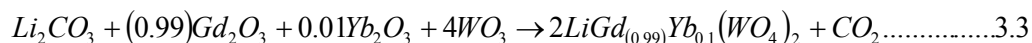
Tableau 3.1 : taux de formation des phases LGW,  $\alpha$ -LGW en fonction du traitement thermique.

Les composés	LGW	LGW- $\alpha$	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1 <sup>er</sup> Traitement	26%	18%	28.95%	14.39%	11.11%
2 <sup>eme</sup> Traitement	48%	17%	24.13%	9.63%	0%
3 <sup>eme</sup> Traitement	100%	0%	0%	0%	0%

### 3.1.1.2. LGW dopé Ytterbium 1%

De la même manière, on a fait une synthèse de LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé 1% Yb<sup>3+</sup> qui a été recuit pour différentes températures allant de 600°C jusqu'à 730°C. La température de recuit joue un rôle important dans l'obtention de nos phases.

La réaction de synthèse est la suivante :



La figure 3.4 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante sur les poudres de LGW dopés 1% Yb<sup>3+</sup>, et préparés à différentes températures.

Le spectre de l'échantillon préparé à 600°C montre qu'il est composé de plusieurs phases comme le spectre précédent pour la même matrice mais non dopé, seulement qu'il y'a de nouveaux pics correspondant au Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situé sur le N°5, qui se substitue au Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui porte le N°2 sur le spectre.

Cette phase secondaire va encore se présenter sous formes de traces pour des températures de 650°C et 700°C, mais avec un décroissement du nombre de pics d'Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à son absence, et un accroissement du nombre de pics de la phase, avec l'existence de la phase monoclinique intermédiaire LGW- $\alpha$ .

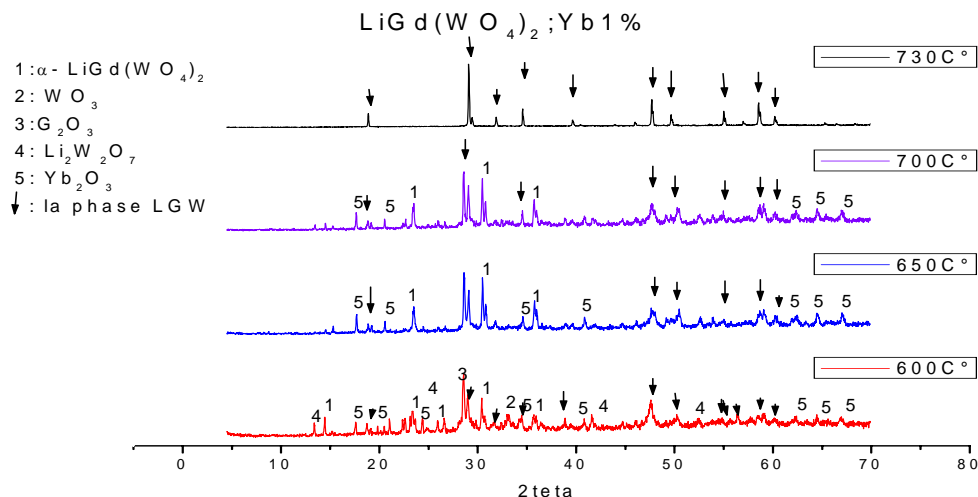


Figure 3.4 : Diffractogrammes de RX, enregistrés à 300 K, sur le LGW dopé 1% Yb<sup>3+</sup>, préparés à différentes températures.

D'après la fig. 3.4, nous avons réussi à synthétiser la phase de LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pur et dopé ytterbium à 1 at.% à 730°C en frittant pendant 15 heures.

On peut dire que la stabilité de la phase de LGW; Yb<sup>3+</sup> en fonction de la température est justifié par l'étude de la variation de l'enthalpie libre, et plus précisément d'atteindre la valeur minimale de l'enthalpie libre  $\Delta G_{\min}$  de chaque phase.

La détermination de  $\Delta G_{\min}$  d'une phase qui correspondrait à sa valeur minimale, indiquerait que cette phase est la plus stable (voir fig. 3.5 et fig3.6).

La réaction ne peut se produire que dans le sens correspondant à la diminution de la fonction  $G_{T,P}(\text{syst})$ ; l'équilibre étant atteint pour le minimum de  $G_{T,P}(\text{syst})$  qui correspond dans notre cas à la phase LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> tetragonale.

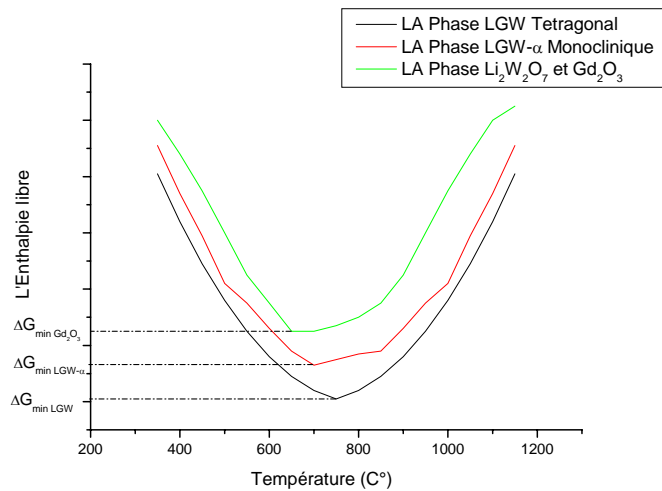


Figure 3.5 : variation de l'enthalpie libre minimale des phases en fonction de la température

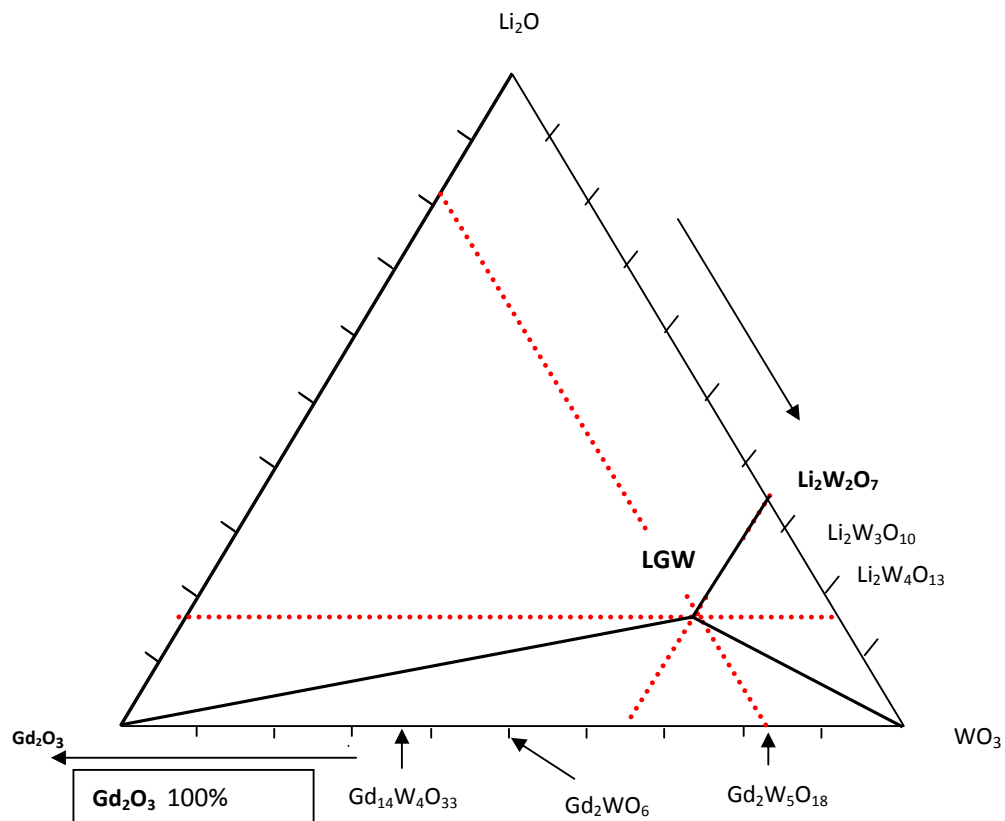


Figure 3.6 : diagramme de phase qui exprime la relation entre les phases sub-solides dans le système  $\text{Li}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

### 3.1.1.3. $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ non dopé

Pour le double tungstate de Lithium et de Lutécium  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ , on va refaire les mêmes traitements aux températures :  $T= 600, 650$  et  $700^\circ\text{C}$ .

La figure 3.7 présente les diffractogrammes RX enregistrés à température ambiante sur les poudres de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  non dopé, préparé à différentes températures et comparé avec le fichier JCPDS du composé pur  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ .

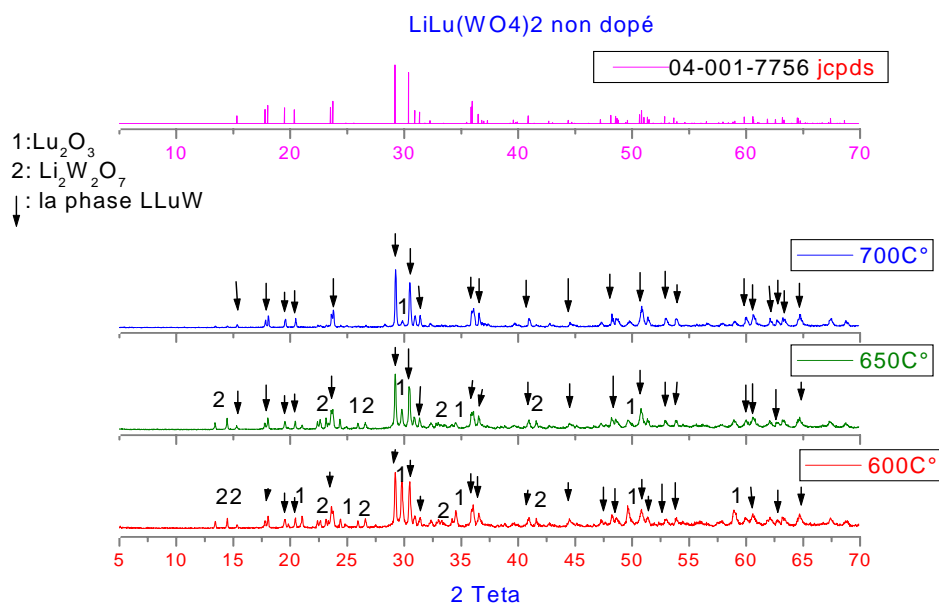


Figure 3.7 : Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur LLuW non dopé, préparés à différentes températures.

L'indexation des spectres de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  avec le fichier JCPDS 04-001-7757, nous montre que l'échantillon préparé à  $600^\circ\text{C}$  est composé de trois phases :

- La phase de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  qui est caractérisée par 6 pics de diffraction situés à  $N^\circ$  : 1 pour  $2\theta = 20.88^\circ, 29.74^\circ, 34.49^\circ, 49.58^\circ$  et  $58.88^\circ$ , montre que le composé n'a pas encore réagi. Le pic principal le plus intense de cette phase, situé à  $2\theta = 29.74^\circ$  avec une intensité de 612cps, diminue à 416cps pour un traitement à  $650^\circ\text{C}$  et 97cps pour  $700^\circ\text{C}$  (voir JCPDS 00-012-0728).



- La phase  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  qui est caractérisée par plus de 5 pics : le pic le plus intense situé à  $2\theta = 14.44^\circ$  avec une intensité égale à 238cps qui va diminuer au fur et à mesure à 129 puis 39cps selon les températures de traitement :  $650^\circ\text{C}$  puis  $700^\circ\text{C}$  respectivement (JCPDS 04-012-8445).
- Contrairement aux deux phases précédentes, le nombre de pics de la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  recherchée est augmenté à chaque fois qu'on augmente la température, elle est caractérisée par plus de dix pics, le plus intense étant celui qui est situé à  $29.30^\circ$  et indiqué par une flèche, avec une intensité de 642cps qui va augmenter jusqu'à 927 puis 1161cps respectivement, avec les températures de  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .

Pour un traitement supérieur à  $600^\circ\text{C}$  le nombre et l'intensité des pics est diminué pour les deux phases  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , jusqu'à leur disparition (voir fig. 3.8). La formation de  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  est confirmée par la réaction suivante :  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{WO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2$

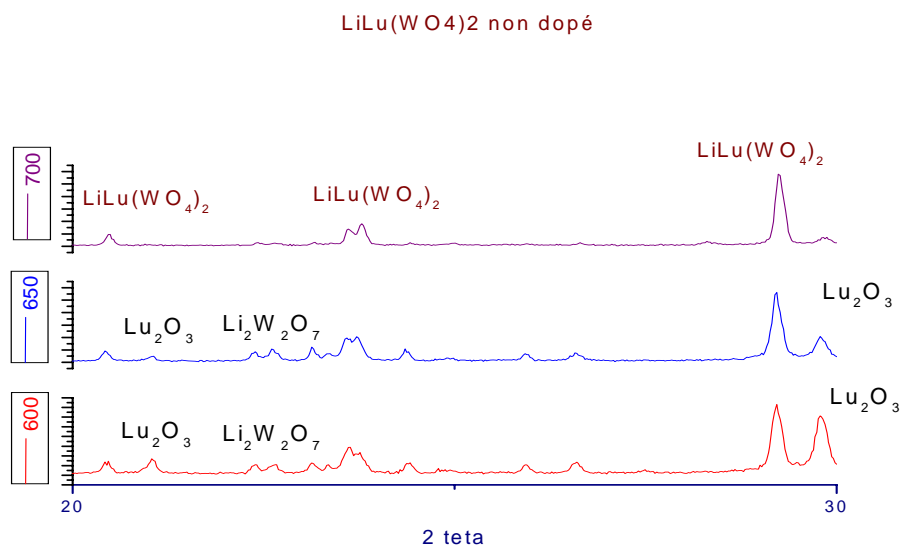


Figure 3.8 : disparition des raies de ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ), au cours de la formation de la phase :  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$

Contrairement à la phase de LGW, il n'existe pas une phase intermédiaire au cours de l'accroissement de la température de frittage, ce qui nous permet de dire que la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  présente une structure de type Wolframite du système monoclinique, selon la figure 3.9.

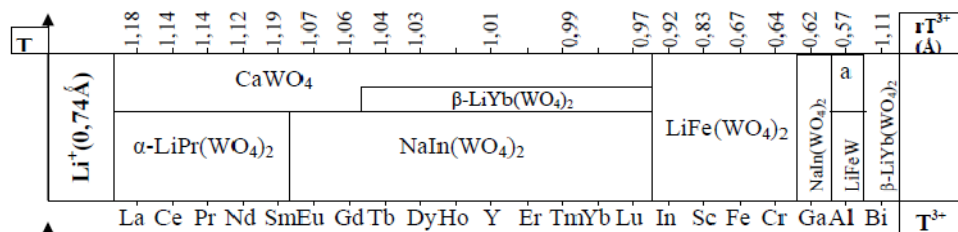


Figure 3.9 : la famille structurale des doubles tungstates de lithium en fonction de la température et du cation trivalent.

Un exemple sur la tendance des phases pour le pic d'intensité relative de 100% (le pic le plus intense), est indiqué sur le tableau suivant :

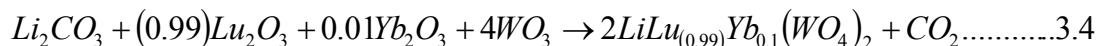
Tableau 3.2: taux de formation des phases LLuW, en fonction du traitement thermique.

Température de recuit (°C)	600	650	700	La tendance de la phase
$\text{Lu}_2\text{O}_3$ ( $2\theta = 29.74^\circ$ )	100%	67%	15%	La phase tend vers la disparition
$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ( $2\theta = 14.44^\circ$ )	100%	54%	16%	La phase tend vers la disparition
$\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ ( $2\theta = 29.30^\circ$ )	55%	79.8%	100%	La phase tend vers l'apparition

On peut dire maintenant qu'à une température supérieure à  $700^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  est formée suivant les spectres indexés, avec une structure monoclinique.

### 3.1.1.4. LiLu(WO<sub>4</sub>) dopé Yb;1%

Dans ce cas, la réaction de la synthèse est la suivante :



La procédure de synthèse reste inchangée sauf qu'on a ajouté 1% d'Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le diffractogramme de l'échantillon préparé pour différentes températures montre qu'il est composé de trois phases comme le spectre du composé non dopé, plus une phase qui correspond à Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situé à :  $2\theta = 24.20^\circ - 34.3^\circ - 38.5^\circ - 40.5^\circ - 55.60^\circ - 57.20^\circ$  sur le spectre qui remplace le Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui porte le N°1 pour un pourcentage de 1%, ce que nous montre le spectre de la fig. 3.10.

A 600°C, le système est composé de 3 phases (triphase) : Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

L'existence de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est confirmée par les pics de diffraction situés à :  $2\theta = 21^\circ, 29.80^\circ, 34.40^\circ, 49.60^\circ$  et  $59^\circ$ .

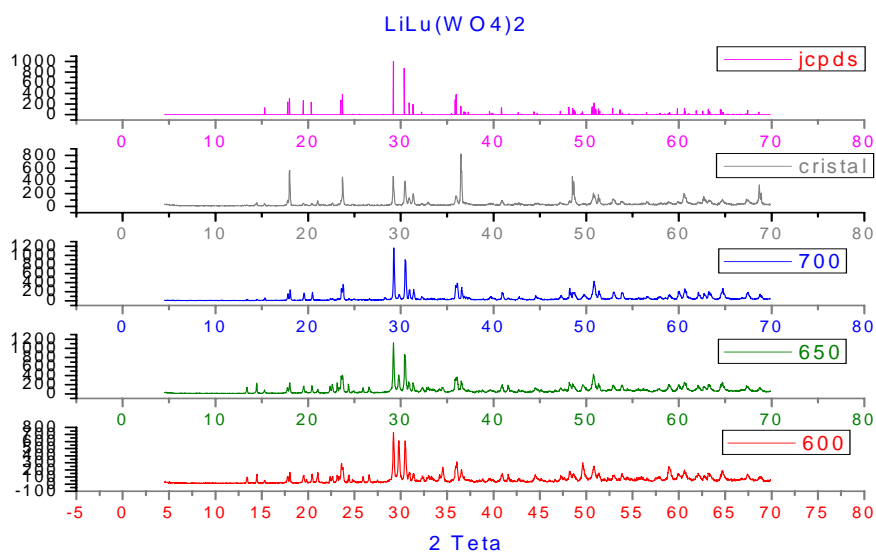


Figure 3.10 : Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur les poudres de LiLuW dopé 1% Yb<sup>3+</sup> préparées à différentes températures.

La figure 3.11 présente la disparition des pics Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et l'exaltation des pics de LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

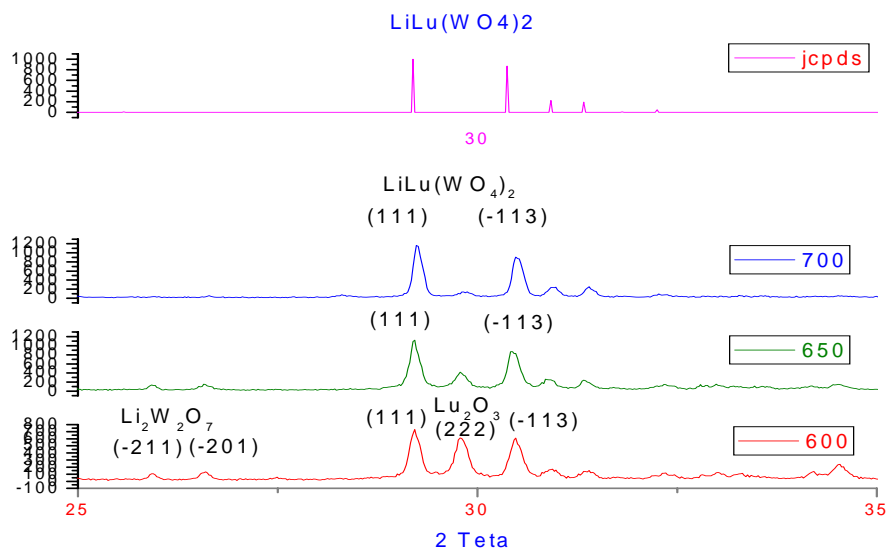


Figure 3.11 : spectres DRX (limité), enregistrés à 300K sur les poudres de LLuW (dopé 1%  $\text{Yb}^{3+}$ ), préparées à différentes températures de recuit, et comparés avec les fiches JCPDS.

Un exemple est présenté sur la Fig. 3.12 qui correspond aux différentes phases indexées avec la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ .

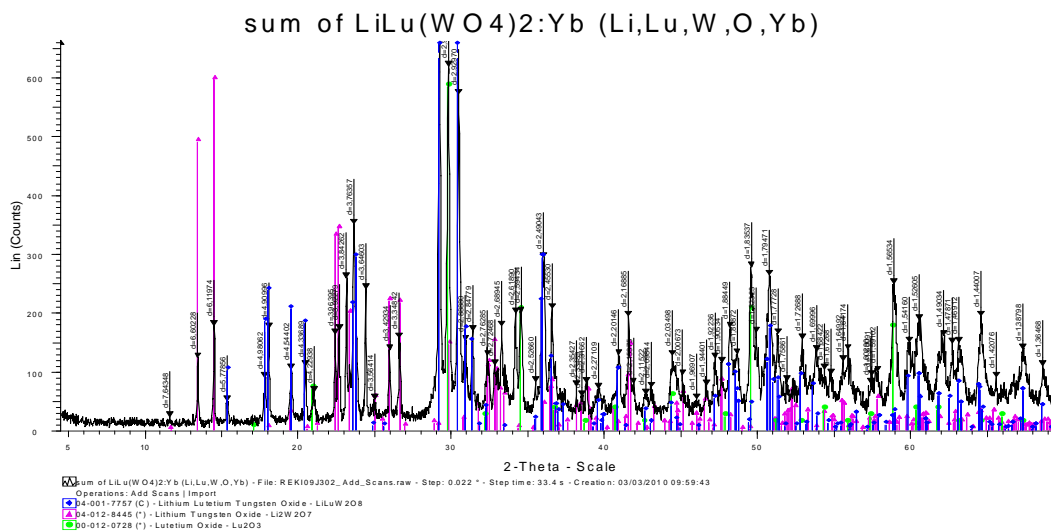


Figure 3.12 : spectre DRX enregistré à 300 K, sur poudre de LLuW dopé En noir, la mesure. En couleur, l'association de plusieurs diagrammes de référence (bleu :  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ , violet : oxyde de tungstate de lithium  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , vert :  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )

### 3.1.2. Substitution de Gadolinium par l'ytterbium dans LGW

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est un ion luminescent, qui même à très haute concentration peut produire un effet laser à  $1\mu\text{m}$ . Si l'on introduit cet ion en grande quantité dans une matrice, il peut alors jouer le double rôle de constituant de la matrice cristalline non linéaire et d'ion actif dans cette même matrice. Ceci est l'axe principal de nos recherches [88].

Le rayon ionique de l'ion ytterbium  $\text{Yb}^{3+}$  dépend de la coordinence du site cristallographique qu'il occupe.

Tableau 3.3 : Rayons ioniques et coordinences de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  rencontrés dans quelques matériaux laser connus. Les rayons ioniques sont donnés d'après [89]

Coordinence	Rayon ionique (Å)	Exemples
VI	0.868	Scheelites, sesquioxydes $\text{RE}_2\text{O}_3$ cubiques,...
VII	0.925	Un des deux sites dans les apatites et dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,...
VIII	0.985	Grenats, gelhénite,...
IX	1.042	Sesquioxydes $\text{RE}_2\text{O}_3$ hexagonaux ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,...)

Comme l'ytterbium a un rayon ionique proche de celui du Gadolinium (0,868 Å pour  $\text{Yb}^{3+}$  et 1,0010 Å pour  $\text{Gd}^{3+}$  [89]), il devrait occuper les mêmes sites que Gadolinium sans déformer beaucoup le réseau cristallin. Le composé Yb/LGW devrait posséder, jusqu'à un taux élevé d'ytterbium, une structure et des propriétés identiques à celles du composé LGW. Exprimé sous une autre forme, cela revient à espérer conserver la structure du composé LGW, lorsqu'une grande partie de Gadolinium aura été remplacée par l'ytterbium. Cela permettrait d'élaborer un matériau monocristallin à concentration élevée en ytterbium.

Nous avons choisi d'examiner un type de composé, dans la série qui s'offre à nous. Ce travail se focalise donc sur : Le composé mixte  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ , où  $0 < x < 1$ , que nous noterons par la suite de façon simplifiée Yb/LGW.

Par réaction à l'état solide, il est impossible d'obtenir une phase pure LGRW, avec  $\text{R}^{3+} = \text{Yb}^{3+}$ . Effectivement, celle-ci apparaît toujours accompagnée d' $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Il existe donc une limite de substitution de Gadolinium par l'ytterbium.

Le but de cette recherche étant de déterminer cette limite, et de sonder les possibilités d'obtention des poudres de LGW en phase quadratique à température ambiante: nous avons préparé une série d'échantillons de différentes teneurs en  $\text{Yb}^{3+}$  synthétisés par réaction à l'état solide. Le diffractogramme de l'échantillon préparé à trois traitements thermiques pour chaque concentration, et un temps de frittage de 15 h à  $730^\circ\text{C}$ , nous donne les spectres suivants représentés sur les figures 3.13 et 3.14.

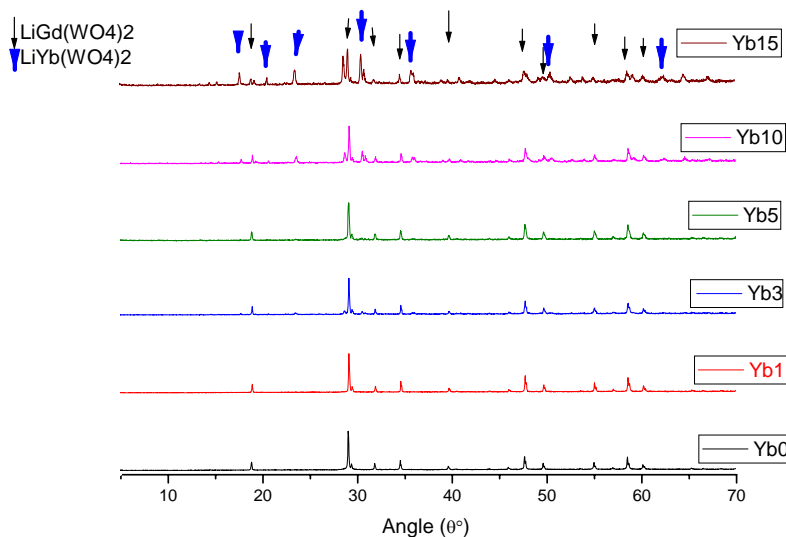


Figure 3.13 : Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur le LGW dopé  $\text{Yb}^{3+}$  et préparés à différentes concentrations (en ions  $\text{Yb}^{3+}$ ) de 0 à 15 mol%.

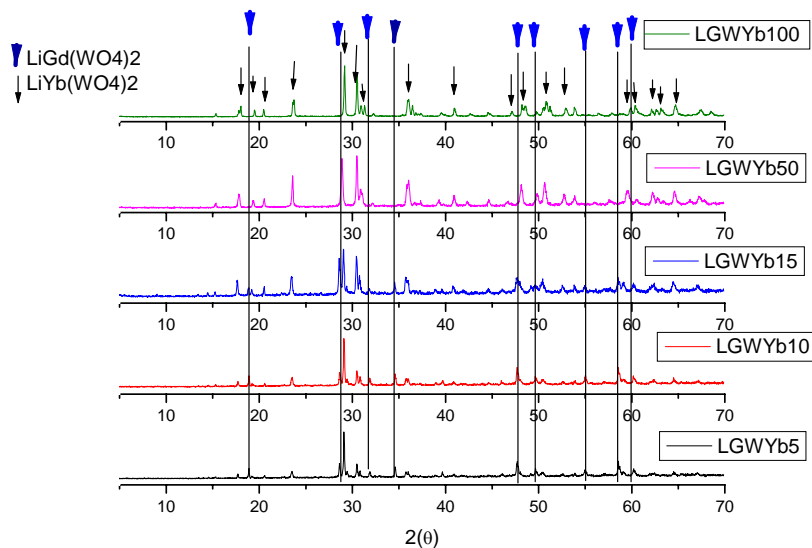


Figure 3.14 : Diffractogrammes des RX, enregistrés à 300 K, sur le LGW dopé  $\text{Yb}^{3+}$  et préparés à différentes concentrations (en ions  $\text{Yb}^{3+}$ ) de 5 à 100 mol%.

La réaction, pour des concentrations en ions  $\text{Yb}^{3+}$  de plus 5 mol% et 15 heures de frittage à  $730^\circ\text{C}$ , est complète après trois traitements, mais le décalage des pics de la phase LGW nous indique qu'il y'a un changement de structure (fig. 3.14).

La figure 3.16 présente les diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les poudres de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  préparés à  $730^\circ\text{C}$ , et dopés avec différentes concentrations d'ytterbium. Sur cette figure, on voit bien que la phase  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  est formée dans le système cristallin tétragonal à des concentrations inférieures à 10% d'ytterbium. Cette phase est pure, elle représente uniquement la structure quadratique avec un nombre de pics et des intensités compatibles avec celle la fiche JCPDS 04-008-0355.

Si la concentration d'ytterbium est comprise entre 10 et 15 mol%, dans ce cas la phase n'est pas pure, elle est accompagnée par des traces de la structure monoclinique. En effet, les structures quadratique et monoclinique de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  (fiches JCPDS 04-008-0355 et 04-08-0344) étant très proches, il est alors délicat de les différencier par leurs diffractogrammes. Lorsque 50 mol% d'ytterbium a été ajouté, le matériau présente une structure poly-cristalline avec la présence des deux phases quadratique et monoclinique, mais avec des proportions différentes. La phase quadratique étant majoritaire.

Pour une concentration de 15 mol% d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  incorporés, le pic situé à environ  $2\theta = 29.0^\circ$  observé dans la phase quadratique s'éclate, et un dédoublement de raies est observé pour  $2\theta = 28.44^\circ$  et  $29.14^\circ$ , de même avec l'éclatement du pic situé à  $2\theta=47.76^\circ$  sur le spectre, et un dédoublement de raies est observé vers  $2\theta= 47.60^\circ$  et  $47.97^\circ$ .

La transition de phase quadratique-monoclinique est démontrée sur les résultats de diffraction des rayons X, par le dédoublement du pic de LGW vers les pics de LYW.

Au delà de cette valeur de concentration, la phase monoclinique réapparaît avec des traces du double tungstate de lithium et d'ytterbium  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ .

Ce dernier composé est caractérisé par sept pics situés à :  $2\theta=17.75, 20.60, 23.44, 30.00, 35.84, 50.37$  et  $62.34^\circ$  selon l'indexation de la fiche JCPDS 04-008-0344 [Annexe].

Pour 50 mol% d'incorporation de Yb dans la matrice LGW, on voit bien que le spectre est représenté par certains pics des deux phases  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ , quelques pics de LGW (situés à  $18.75, 34.37$  et  $58.43^\circ$ ), qui apparaissaient sur le spectre de 15% en Yb ont disparu, ou bien sont déviés après l'éclatement à 15% ( $27.5^\circ, 47.75^\circ$ ).

Pour concentration d'ytterbium égale à 100%, tous les pics de LGW ont disparu, et les pics qui figurent sur le spectre DRX sont ceux de la phase LYbW ( $a=9.87, b=5.78, c=4.98$  et  $\beta=93^\circ$ ) ce qui nous confirme la substitution totale de l'ion Gd par l'ion Yb dans la matrice.

Le tableau 3.4 montre le nombre de pics pour les 2 phases selon la concentration en Yb.



Tableau 3.4 : l'apparition et la disparition des pics des phases LGW et LYbW en fonction de la concentration de Yb

<i>Le pourcentage de Yb dans LGW (%)</i>	<i>Le nombre de pics de la phase LGW</i>	<i>Le nombre de pics de la phase LYbW</i>	<i>Pourcentage de la phase LGW (%)</i> <i>Pic à 100% = <math>I_{picLGW} / (I_{picLGW} + I_{picLYW})</math></i>
0	10	0	100
1	10	0	99
3	10	0	93
5	10	3	91
10	9	7	72
15	8	12	54
50	3	15	48
100	0	19	0

**NB** : les pics de LYbW qui sont présentés dans ce tableau pour de faibles concentrations en Ytterbium, ont des intensités très faibles (10% par rapport au pic le plus intense).

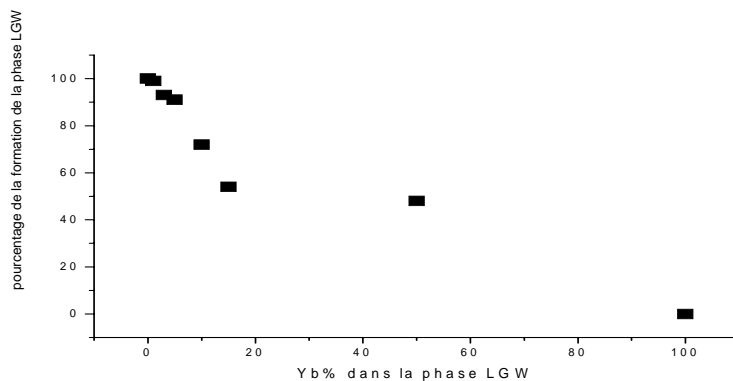


Figure 3.15 : évolution de la formation de la phase LGW en fonction de %Yb

La figure 3.16 montre clairement la limite réelle de la formation de la phase LGW. L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est utilisé comme une sonde structurale. L'incorporation de cet ion dans la matrice  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  peut modifier sa structure. Les diffractogrammes de RX représentés sur la figure I-8 montrent que la phase quadratique pourrait être stabilisée à un taux de 5 mol%.

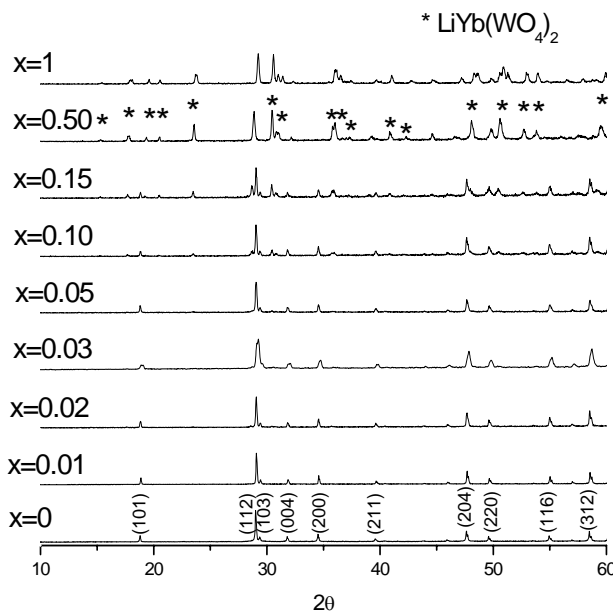


Figure 3.16 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante sur les poudres de LGW préparées à 730°C, et dopés  $\text{Yb}^{3+}$  pour différentes concentrations

Cette stabilisation de la phase quadratique résulte de la différence entre la taille des ions de Gadolinium et celle des ions Ytterbium. En effet, La taille des ions  $\text{Yb}^{3+}$  étant plus petite que celle des ions  $\text{Gd}^{3+}$ , nous pouvons assister à une déformation des sites occupés par les ions dopants lors de la dilatation (diminution) selon l'axe (Oz) et l'angle ( $\beta$ ) (le passage d'iso-structure scheelite vers iso-structure wolframite).

Cette déformation a pour effet de raccourcir cet axe cristallographique et permet ainsi de stabiliser la phase monoclinique en empêchant la transition de phase.

Les raies (hkl) du diagramme expérimental sont exploitées grâce au programme Profile de Diffrac AT, de façon à fournir une liste de leurs positions, largeurs à mi-hauteur et intensités. Connaissant le groupe d'espace du composé et des valeurs initiales de paramètres, le programme U-Fit fournit une liste de raies théoriques. L'affinement de la

position des raies, obtenu par une méthode des moindres carrés, permet finalement d'extraire les paramètres de maille effectifs du composé.

Les paramètres (a et b) restent quand à eux presque inchangés. Une substitution de  $Gd^{+3}$  permettra de rendre la structure beaucoup plus flexible.

Ces paramètres de maille pour le composé Yb/LGW synthétisé à différentes teneurs en ytterbium, ont été déterminés à température ambiante à partir du diffractogramme obtenu, en utilisant le logiciel X'pert plus de Philips. Les variations de ces paramètres et du volume de la maille sont données sur la figure 3.17.

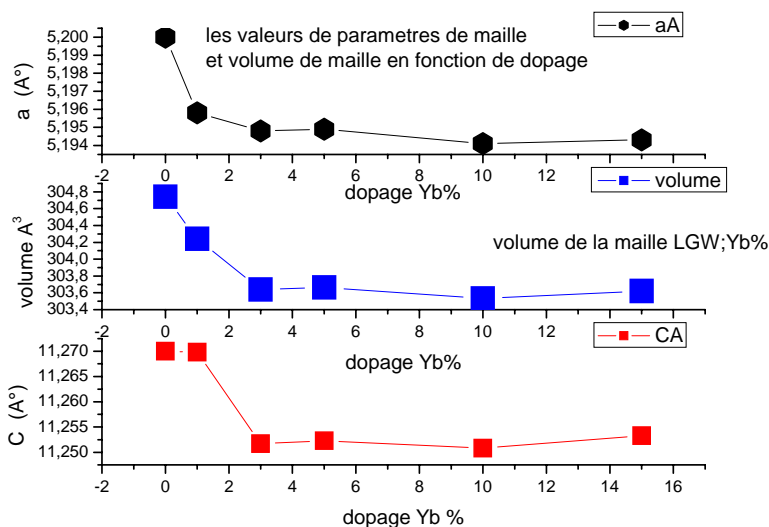


Figure 3.17 : variations des paramètres de maille des composés Yb/LGW en fonction de la concentration de l'ytterbium

### 3.2. spectres de la Spectroscopies FTIR

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent nous allons effectuer l'analyse FTIR sur nos échantillons.

Des Spectres IR à 300 K ont été enregistrés avec Thermo-Nicolet "Nexus" -670 spectrophotomètre FT-IR, ce qui donne une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été mélangés avec KBr auprès d'un échantillon rapport poids / KBr de l'ordre de 1 / 100 et comprimé pour donner des pastilles auto-support. Pour chaque échantillon, 128 balayages ont été enregistrés ".

La figure suivante montre les courbes de FTIR sur  $\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  avec  $x$  varie de 0 à 1 et  $\text{LiLu}_{(1-y)}\text{Yb}_y(\text{WO}_4)_2$  avec  $y$  prends les deux valeurs 0 et 0,01, les courbes sont limités de 400 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , les Spectres IR ont été enregistrés à 300 K avec Thermo-Nicolet "Nexus" -670 spectrophotomètre FT-IR, ce qui donne une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été mélangés avec KBr auprès d'un échantillon rapport poids KBr de l'ordre de 1 / 100 et comprimé pour donner des pastilles auto-upport. 128 balayages ont été enregistrés pour chaque échantillon,

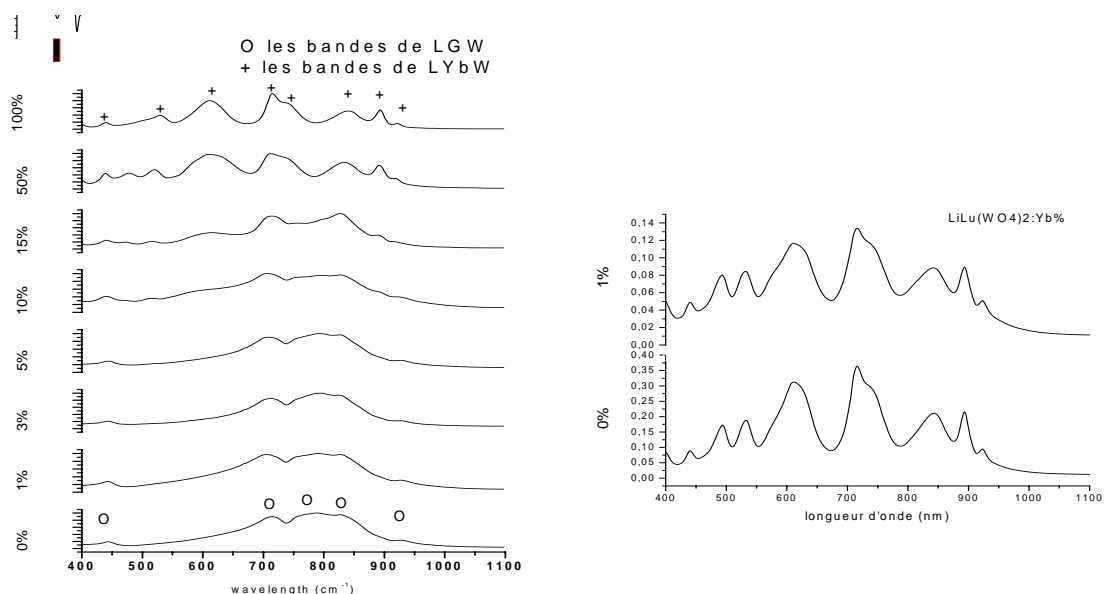


Figure 3.18 : les spectres de FTIR sur : (à Gauche)  $\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  et (à droite)  $\text{LiLu}_{(1-y)}\text{Yb}_y(\text{WO}_4)_2$

D'après ces spectres Le domaine de solution solide a été confirmé par cette spectroscopie FTIR.

Et dans la présente étude, seules les hautes fréquences de vibration présentent un intérêt, celles-ci étant généralement situées entre  $700\text{cm}^{-1}$  et  $900\text{cm}^{-1}$  dans le cas des tungstates de gadolinium dopé ytterbium entre 0% et 10% , au delà où  $\text{Yb} = 10\text{AT}\%$ , deux bandes à  $510$  et  $595 \text{cm}^{-1}$  caractérise la présence de  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$  par l'appariation de la phase monoclinique qu'elle devient plus prononcé lorsque l'on augmente la concentration Yb.

Dans le même temps, l'élimination de la phase tétragonale  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  est attestée par la disparition progressive du pic à  $925 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour un plus de détail, les modes de vibration des molécules sont changés de point de vue de nombre d'onde à partir de 50% du dopage de Yb ;LGW ou les spectres présentent plus de deux bandes qui situent au  $510, 595, 714, 828$  et  $894 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'à 100% de dopage en ytterbium, et même avec la matrice  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé 1% et non dopé, ce qu'on peut dire que la structure reste la même pour 50% et 100% de dopage en ytterbium et que l'ordre de la symétrie de LGW est inférieur que celle de LLuW et de LYbW ce qui elle est montré sur la DRX

Pour l'interprétation on a vu clairement ici que le mode de vibration des octaèdres ( $\text{WO}_4$ ) dans le LGW est différent à celle dans le LYbW et LLuW, les deux symétries sont différent sauf qu'il ya une bande de description de la symétrie à  $700 \text{ cm}^{-1}$  lié au  $\text{WO}_4$  propre, qui est en commun entre le matrices  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ , et  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$  (voir fig. 3.18).

### 3.3. Les fibres obtenues au cours de la croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD

La majeure partie de cette étude porte sur des échantillons sous forme de fibres de petites dimensions (diamètre : 0.4 - 1mm, longueur de quelques cm). Suite à des travaux de croissance des fibres LGW qui ont été réalisés au sein du laboratoire LPCML, nous avons réalisé tous nos essais sous atmosphère libre.

Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'optimisation des conditions de croissance cristalline (détaillées au chapitre 2), de ces matériaux ainsi que le contrôle des différents paramètres de tirage (vitesse, puissance, angle de mouillage, hauteur du ménisque, gradient de température...), afin d'obtenir des fibres monocristallines.

Afin de suivre la stabilité de la croissance cristalline et la qualité des fibres obtenues, une série d'échantillons ont été préparés pour être tirés dans différentes conditions en faisant varier les paramètres suivants: les vitesses de tirage, les compositions de départ, la puissance de chauffage et parfois le diamètre du capillaire de creuset.

Dans les plupart des cas, l'interface de cristallisation est plane (figure 3.19), les fibres sont transparentes, et l'observation au microscope optique montre l'absence de fissures et de bulles. Les fibres obtenues possèdent une longueur de quelques centimètres, et un diamètre inférieur au millimètre.

Zone fondue  
L'interface de  
cristallisation



Figure 3.19 : Morphologie de l'interface de cristallisation au cours du tirage d'une fibre LGW

Le chauffage du creuset en platine et la croissance du LGW ont été réalisés dans des gradients de température bien contrôlés et parfaitement optimisés pour avoir des

conditions stationnaires de tirage, et surtout conserver la qualité cristalline sur de grandes longueurs.

Pour réduire les gradients thermiques au cours du procédé de cristallisation afin de minimiser les contraintes thermiques, nous avons aussi utilisé un «after-heater» en platine ou iridium. Ce dernier nous a particulièrement aidés à contrôler et à réduire les «défauts thermiques» dans les fibres tirées.

### 3.3.1 Fibres de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ dopé Yb, obtenues au cours de la croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD

Comme le montre la figure 3.20 une stabilité capillaire a été observée dans tous les cas de croissance de fibre monocristalline LGW par la technique  $\mu$ PD. Dans tous les cas, la fusion des poudres a été obtenue à partir d'une puissance de chauffe de la résistance de l'ordre de 355W pour un diamètre de 1mm.

La figure 3.20 est une illustration schématique de la zone fondue ainsi qu'une partie des fibres tirées par la technique  $\mu$ -PD, avec l'angle de croissance ( $\theta=86^\circ$ ).



Figure 3.20 : photo d'une fibre LGW/Yb à l'équilibre parfait au cours d'une croissance stationnaire par  $\mu$ -PD

Les fibres monocristallines de composition  $\text{LiGd}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$  obtenues sont transparentes, incolores avec une géométrie et un diamètre uniforme constant et ne présentent pas de cristaux d'orientations différentes de celle du germe utilisé au cours du procédé de tirage. Ceci confirme l'absence de germination secondaire qui provoque la génération de facettes différentes de celles du germe. La meilleure qualité des fibres correspond à une interface de cristallisation plane avec un minimum de convection naturelle dans la zone fondue. Dans ce cas, le ménisque est de longueur optimale afin de conserver l'interface liquide-solide parfaitement stable à la température d'équilibre du liquide [90].

Grâce à cette technique, nous avons réussi à obtenir un grand nombre de fibres de compositions différentes. En observant le rendement de cristallisation, il est possible de faire une première estimation de la composition finale des fibres monocristallines obtenues. En effet, nous pouvons observer que lorsque la composition du matériau source n'appartient pas à la nappe de cristallisation du LGW, le taux de cristallisation est à 100%.

Les fibres cristallines sont des bonnes qualités optiques transparentes, exempt de défauts macroscopiques comme les fissures, les bulles et les inclusions (figure 3.21).

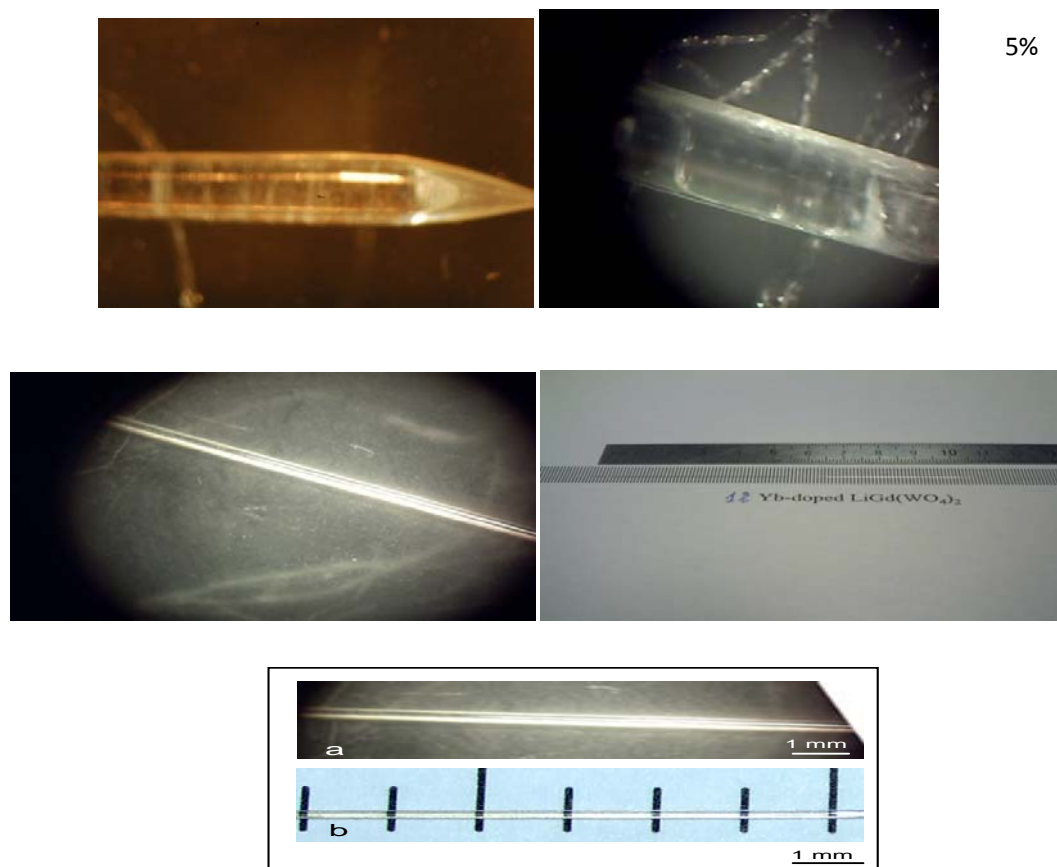


Figure 3.21 : fibres cristallines de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}\%$  (a) 1% / (b)  $x = 3\%$  et  $5\%$

#### 3.3.1.1. Etude par microsonde

Pour assurer la tendance du coefficient de ségrégation vers la valeur unité, des mesures supplémentaires sur microsonde ont été entreprises pour vérifier l'homogénéité chimique le long des fibres au cours de la croissance. Les résultats de l'analyse microsonde des fibres monocristallines tirées par  $\mu$ -PD obtenus avec une précision absolue de  $\pm 1\%$



prouve que la concentration en dopant reste bien la même tout le long de la fibre du composé :  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2/\text{Yb}$  1%

Comme le montre les figures (3.22), les cristaux tirés par  $\mu$ -PD présentent une faible variation de composition le long de l'axe de croissance, ce qui prouve que son coefficient de ségrégation est proche de l'unité.

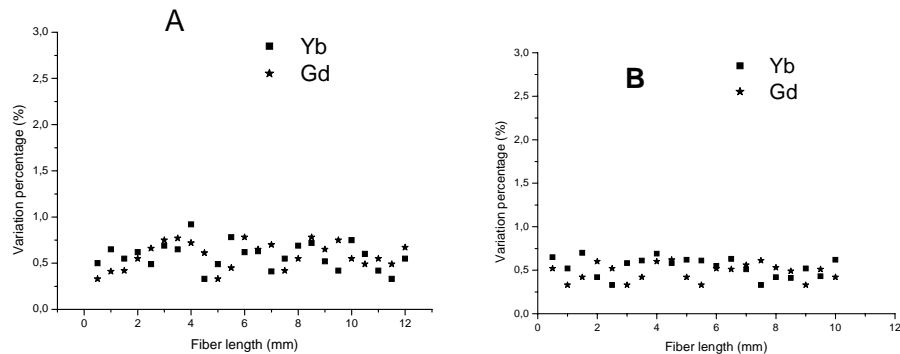


Figure 3.22 : variation de la concentration de dopant Yb le long de la fibre cristalline

A) LGW: Yb 1% analysé aux USA, B) LGW : Yb 3% analysé au Japon

Dans cette mesure, le zéro représente la composition de départ du matériau source. Toute variation de composition se traduira par une divergence de la composition par rapport à la ligne de base. Ces résultats montrent l'uniformité de la composition.

Ces mesures dont nous présentons ici seulement une petite partie, permettent de considérer que la croissance par la technique  $\mu$ -PD conserve la composition initiale du matériau source. Nous pouvons donc conclure que le coefficient de ségrégation est quasiment égal à l'unité au cours du tirage. Alors les figures montrent que la fluctuation de composition est minimale (comprise dans la gamme d'erreur de la mesure de 1%).

Dans le cas où  $\alpha > 90^\circ$  (de l'ordre de  $110^\circ$  ou  $120^\circ$ ), le diamètre de fibre devient difficile à contrôler, il sera débuté au bord du capillaire, ce qui provoque un déséquilibre de tous les paramètres de croissance ainsi que l'inhomogénéité du cristal. Il faut, en effet, que le gradient de température dans le capillaire au niveau de cette interface ne soit pas trop faible, car les conditions de croissance sont alors instables et l'on peut avoir formation de dendrites. De plus, le creuset ne doit pas être en état de surfusion. Ces deux principales conditions conduisent à la nécessité d'avoir une interface convexe par rapport au solide. La

forme de cette interface n'est pas visible pendant la croissance, mais il est possible de la révéler ensuite dans des cristaux découpés. Cette visualisation est rendue possible grâce au phénomène de ségrégation des impuretés dans les cristaux dopés [93].



Figure 3.23 : angle de contact  $\theta = 115^\circ$

La variation de la hauteur du ménisque provoquée par une augmentation de la puissance de chauffage induit une diminution du diamètre de la fibre suivie d'une déconnection de la fibre.

### 3.3.1.2. Etude des défauts cristallins

#### 3.3.1.2.1. Débordement de matériau à l'état liquide

L'un des problèmes qui se pose au cours de la croissance par la technique  $\mu$ -PD est le débordement de la matière, ce qui par conséquent provoque un déséquilibre de tous les paramètres de croissance et l'inhomogénéité du cristal. Les causes de ce débordement: parfois on met la charge supplémentaire dans le creuset, et au cours de la fusion du matériau, il déborde sur les parois du creuset ainsi qu'autour du capillaire (voir fig. 3.24), alors la fibre cristal serait alimentée aussi bien à partir du capillaire, mais également à partir de la matière qui déborde.

Dans ce cas là, il est nécessaire de tarer la fibre par l'accélération du tirage et l'augmentation de la puissance de chauffage. Puis, on attend jusqu'à ce que tout ce qui est autour du capillaire va aller avec la fibre qui croît, et on s'assure en suivant par caméra

CCD que la partie de fibre qui est en bas est celle qui a été alimentée par le liquide contenu dans le creuset, et la partie liquide située entre le capillaire et la fibre tirée est due à la fusion de tout ce qui a débordé.

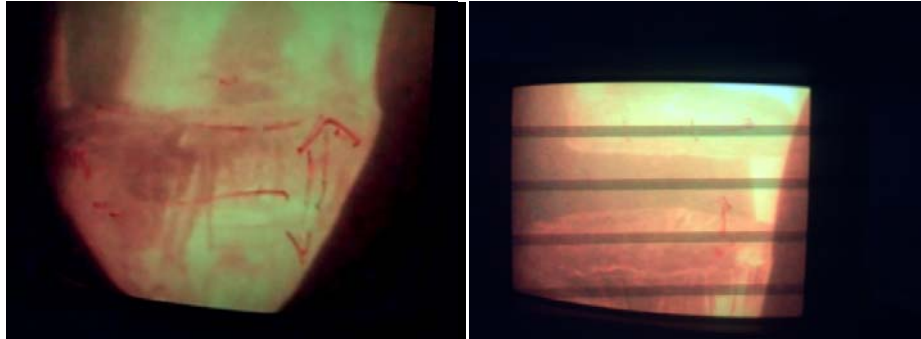


Figure 3.24: *a*– Débordement de la matière — *b*– Récupération de la matière

Le tableau suivant montre comment sera le débordement de matière, et comment on récupère cette matière dans les premiers 20mm de longueur de la fibre.

Tableau 3.5 : qualité et paramètres de croissance d'une fibre cristal dans le cas d'un débordement.

Longueur (mm)	Vitesse (mm/min)	Puissance e chauffage résistance (W)	La qualité
0	0,13	369	Le début de tirage
1	0,2	369	La fibre commence à être tirée à 2.5mm de diamètre autour de capillaire
2	0,3	369	La quantité de matière qui a débordé autour du capillaire a fondu
7	0,3	369	Cristallisation de cette matière
12	0,3	372	Augmenter la puissance pour récupérer toute la matière autour du capillaire
17	0,3	370	La hauteur de ménisque égale à 100 microns
20	0,3	353	Diminuer la puissance puisque toute la matière autour du capillaire a été consommée (fin)

Si on n'arrive pas à récupérer la matière qui a débordé, on obtient une fibre cristalline débutant avec une boule sphérique à sa tête (Figure. 3.25).

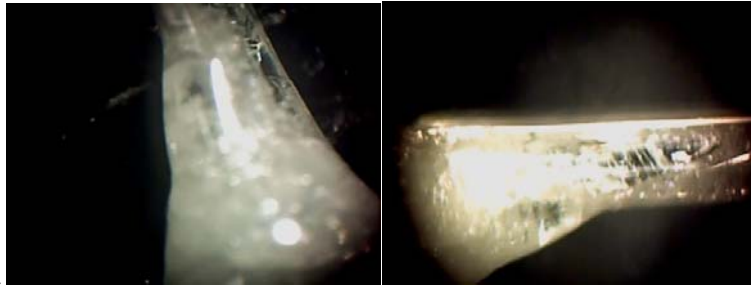


Figure 3.25: la qualité d'une fibre cristalline tirée à partir de la matière qui déborde.

#### 3.3.1.2.2. Stries de croissance

Il peut apparaître dans les fibres cristaux des stries, plus ou moins périodiques, perpendiculaires à l'axe de croissance (voir figure. 3.26). Ces stries sont dues au fait qu'un début de croissance dendritique commence à se produire. Le front de croissance ne demeure sensiblement pas plan, mais devient le siège de multiples protubérances.

Les causes des stries de croissance sont nombreuses. Les principales sont [91, 92] :

- Les vibrations provoquées par le moteur de tirage, qui ont pour effet de faire cesser la surfusion à l'interface S/L.
- Les fluctuations de température qui règnent dans le bain fondu.

Nous avons antérieurement fait l'hypothèse que celui-ci se trouve à une température constante  $T$ . En fait, il est toujours le siège de mouvements turbulents qui résultent du fait que la température du four de chauffage n'est pas uniforme, ou de ce que, lorsqu'on travaille par conduction, c'est principalement le creuset qui est chauffé. Des fluctuations périodiques de 5 à 6° peuvent avoir lieu ; Il en résulte que périodiquement la surfusion tolérable est dépassée.

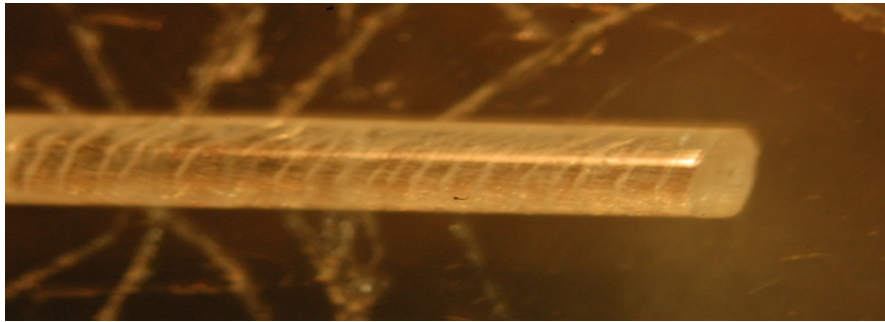


Figure 3.26 : stries périodiques sur une fibre LGW

La qualité chimique, cristalline et optique des matériaux à application laser doit être parfaite. Les impuretés, précipités, bulles, clivages, etc. entraînent une absorption résiduelle, la formation de centres diffusants ou de centres colorés qui affectent les caractéristiques optiques du cristal. La qualité des fibres cristallines élaborées par cette technique dépend des paramètres de croissance, ce qui rend plus complexe et incertain les résultats.

Les contraintes thermiques et mécaniques (dislocations par exemple) liées aux propriétés inhérentes au matériau et à sa structure peuvent créer des clivages. De même, la disparité entre les vitesses de croissance selon les différentes directions cristallographiques peut induire des facettes. Ces plans dont l'énergie de surface est minimale, sont souvent le siège d'autres défauts (ségrégation des dopants ou impuretés). Les facettes, et par conséquent les défauts qu'elles génèrent, disparaissent sous de forts gradients thermiques. Les contraintes internes que ces derniers provoquent nous font cependant préférer une autre méthode: rendre l'interface solide - liquide plane.

La formation de bulles ou inclusions solides dans les monocristaux d'oxyde est faible par rapport à la technique Cz, car la surface de liquide dans  $\mu$ -PD est très faible par rapport au Cz, et limite par conséquent le piégeage d'impuretés sous forme liquide ou gazeuse. En règle générale, le piégeage des gaz dissous dans le bain est encore une fois influencé par la forme de l'interface solide-liquide.

L'une des solutions pour éviter ce phénomène, consiste à diminuer la vitesse de tirage, tout en maintenant une interface plane ou légèrement convexe. Les choix du diamètre du cristal et de la vitesse de rotation vont forcément intervenir également dans le mécanisme de formation de bulles.

### 3.3.1.3. Enregistrement des paramètres de croissance en cours de tirage de monocristaux de LGW : Yb

Pour assurer et confirmer les conditions de croissance stationnaire des fibres, on a enregistré durant la croissance les différentes valeurs liées aux paramètres de tirage : la longueur de fibre, la vitesse de tirage, la hauteur du ménisque, la puissance de chauffage du creuset, ainsi que le diamètre de la fibre en fonction du temps. Les résultats sont indiqués sur le tableau 3.6.

#### 3.3.1.3.1. Tirage de LGW; Yb1% avec un creuset de capillaire 1mm de diamètre

Tableau 3.6 : Résultats de l'évolution des paramètres de croissance de LGW par  $\mu$ -PD

<b>temps (mn)</b>	<b>longueur (mm)</b>	<b>vitesse (mm/min)</b>	<b>Puissance (W)</b>	<b>diamètre (mm)</b>
0	0	0	355	0
0	0	0	357	0
0	0	0	358	0
0	0	0	360	1
1	0,1	0,1	362	1
4	0,4	0,1	360	1
3,8	0,8	0,21	364	1
5,6	1,4	0,25	368	1
7,2	1,8	0,25	370	1
8,8	2,2	0,25	374	1
10	2,5	0,25	372	1
9,3	2,8	0,3	372	1
41,1	12,33	0,3	370	1
62,6	18,8	0,3	369	1
78,3	23,5	0,3	368	0.9
80	24	0,3	368	0.78
81,7	24,5	0,3	368	0.6
83,3	25	0,3	368	0.45
85	25,5	0,3	368	0.2
86	25,8	0,3	368	0

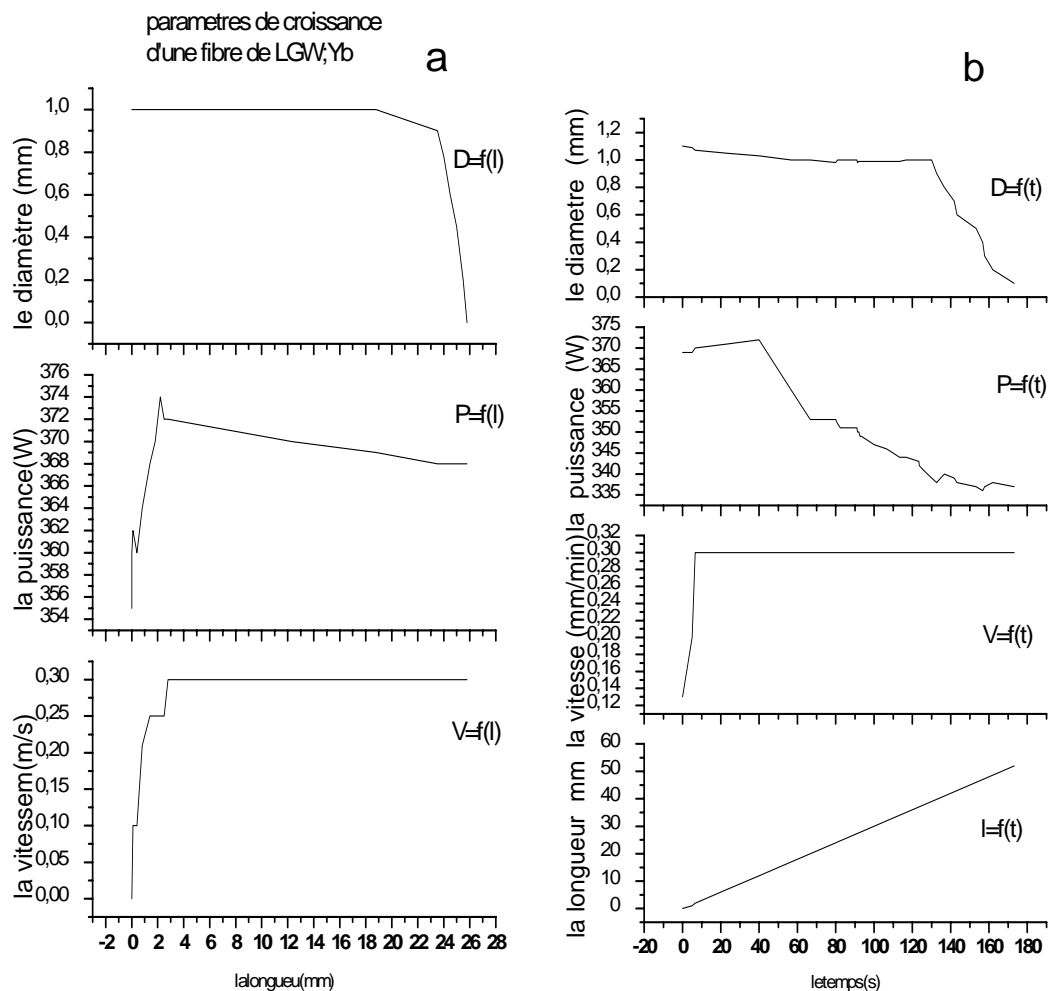


Figure 3.27 : paramètres de croissance en cours de tirage, en fonction : a- de la longueur et b- en fonction du temps.

### 3.3.1.3.2. Tirage de LGW ; Yb 5% avec un creuset d'un capillaire de 1mm de diamètre

Avec un nouveau creuset on a lancé un tirage du même matériau, mais cette fois le dopage est en concentration de 5% Ytterbium. Le matériau est fondu à 330W jusqu'à 350W (tout dépend de la charge dans le creuset). Le tirage commence à une vitesse de 0,25 mm/mn et une puissance de 350W. La croissance se déroule bien, avec une haute qualité cristalline, où tous les paramètres de croissance sont stables (fig 3.21).

### 3.3.1.3.3. Tirage de LGW ; Yb 1% avec un creuset d'un capillaire de 350µm de diamètre

Dans le cas où le diamètre de capillaire de creuset est faible ( $D=350\mu\text{m}$ ), on retrouve les conditions que le cas de 1mm de diamètre de capillaire, sauf que la vitesse de tirage est limitée au maximum à 0,1mm/mn pour éviter la déconnexion prématurée du cristal (si on augmente la vitesse, le diamètre va diminuer à moins de  $300\mu\text{m}$ , puis une déconnexion se produit). Le tableau suivant montre l'évolution des paramètres de croissance en fonction du temps.



Figure 3.28 : tirage d'une fibre de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2\text{Yb}\%$  à partir d'un capillaire fin

Après la mise en contact du germe avec le capillaire de creuset, on laisse le bain chauffer avant de lancer le tirage, pour atteindre le régime stationnaire.



Tableau 3.7 : Résultat d'une fibre de LiGd (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Yb à partir d'un capillaire fin

le temps (mn)	la puissance (W)	la longueur (mm)	la vitesse (mm/min)	Hauteur de ménisque ( $\mu$ m)	Diamètre (mm)
10	355	La connexion puis l'augmentation de la puissance			
20	357				
30	358				
40	360				
50	362				
Lancer le tirage					
51,6	362	0,08	0,05	150	0,65
58,3	361	0,83	0,1	100	0,65
59	360	0,90	0,1	50	0,63
60	359	1	0,1	50	0,64
61	358	1,1	0,1	50	0,65
61,5	357	1,15	0,1	50	0,65
62,9	356	1,29	0,1	50	0,63
63,4	355	1,34	0,1	50	0,60
67,2	355	1,55	0,09	50	0,60
70,37	355	1,63	0,08	50	0,58
71,8	354	1,75	0,08	50	0,60
300	354	20	0,08	50	0,60
550	354	40	0,08	50	0,60
800	354	60	0,08	50	0,60
1050	354	80	0,08	50	0,50
1300	354	100	0,08	50	0,352
1550	354	120	0,08	50	0,320
1700	354	132	0,08	50	0
Fin de tirage					

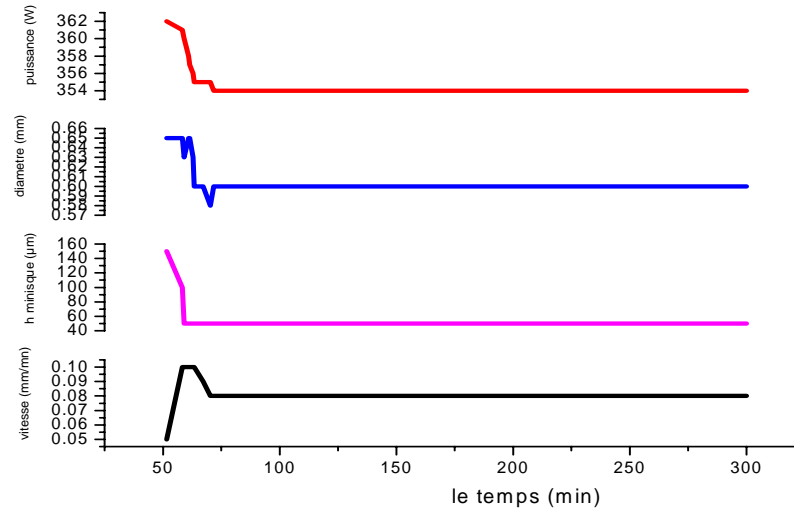


Figure 3.29 : paramètres de croissance avec un creuset d'un capillaire de  $350\mu\text{m}$  en cours de tirage, en fonction du temps

#### 3.3.1.4. La vitesse limite de tirage de LGW

La variation de la vitesse est automatiquement effectuée au début du tirage, puisque on commence la croissance par des faibles vitesses puis on continue à augmenter (amorçage de croissance) : 0.1- 0.15- 0.20- 0.25- 0.30 mm/min

Si on dépasse la valeur de vitesse à une limite de 0.35 mm/min, on obtient une mauvaise qualité de fibre avec une couleur non transparente (opaque) et rugueuse, et un peu céramique ; le diamètre va diminuer suite à la proportionnalité inverse avec la vitesse de tirage.




#### 3.3.1.5. La puissance limite pour un tirage de LGW

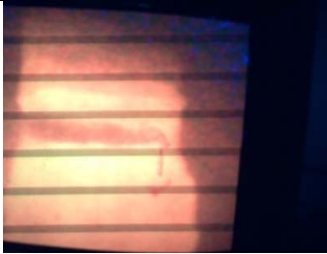

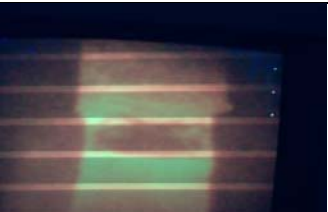

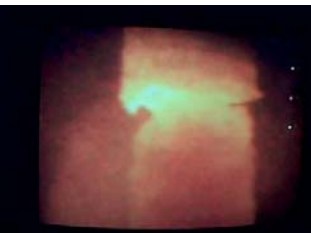
Si on diminue la puissance de chauffage pour raison d'augmenter le diamètre de la fibre à la fin de tirage, on risque à tomber sur la technique de flux, ou elle demande une vitesse très lent d'ordre de ( $\mu\text{m}/\text{heure}$ ) pour obtenir un monocristal , c'est le cas contraire de la technique de  $\mu\text{PD}$  (mm/min). Dans le cas de LGW cette puissance est limitée environ de 339W à partir de laquelle on peut avoir un monocristal par la technique  $\mu\text{PD}$  et au dessous de cette puissance on trouve des contraintes au sein de la fibre.

3.3.2. Croissance de double Tungstate de Lutécium et de lithium dopé Ytterbium  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}1\%$  par la technique  $\mu\text{-PD}$

Après l'installation du système de tirage, on change le creuset dans lequel on met une charge de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé ytterbium 1% qui va fondre à 344 W, les puissances du four « after heater » et « sub heater » sont fixées dans la fourchette 200- 400W comme pour le cas de LGW : Yb. Les paramètres de croissance et la qualité des fibres sont indiqués dans le tableau III-8.

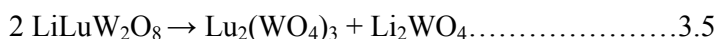
Tableau 3.8 : les étapes de croissance de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2\text{Yb}\%$  par  $\mu\text{-PD}$

la longueur (mm)	La vitesse (mm/mn)	la puissance (W)	Remarques et qualités
			 Avant connexion
			 La connexion (le pompage de flux de chaleur vers le germe)
0	0,1	357	 Commence à tirer une céramique
0,15		359	
0,33	0,15	360	

0,9	0,2		Amorçage et augmentation de la puissance pour atteindre l'état de fusion	
1,63		361		
2,1	0,3			
3,15	0,4	362,5		
3,2	0,4	363		Solidification de la partie fond ne donne pas une cristallisation, mais une formation de la céramique
4,9		364		L'apparition du ménisque (la partie fond) qui sera disparue rapidement
5,55	0,45	362		
8,25	0,5			La partie fond devient complètement une céramique
			Il commence à déconnecter	
11,1	0,21	363	Diminution de la vitesse qui provoque la disparition de la partie fond	
		364	Connecter avec une fusion d'une partie	
11,33		363	Déconnection	

Pour LLuW on n'arrive pas à former les fibres cristaux comme celles de LGdW, -malgré que la phase a été formée comme nous l'avons vu au début de ce chapitre - par ce que dans le cas de la croissance du composé  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  on n'a pas pu réaliser un tirage d'une fibre monocristalline en raison du comportement non congruent de cette phase. Ce composé fond à  $1018^\circ\text{C}$ , mais malheureusement au cours de la cristallisation une transition de phase se produit à la température de  $980^\circ\text{C}$ , ce qui provoque de fortes contraintes thermiques et surtout une évolution de la composition dans le diagramme de phase ternaire  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . Ceci constitue une barrière au tirage de fibre cristalline de bonne qualité, quelque soit les conditions de tirage et la composition choisie, dans le système  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  la solidification à partir de l'état liquide n'a pas été possible.

Cette transition de la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  à la fusion correspond à une décomposition après cette fusion à  $970^\circ\text{C}$  suivant la réaction :



### 3.3.3. Croissance de double Tungstate de l'ytterbium par la technique $\mu$ -PD

Par la même technique de croissance  $\mu$ -PD on a essayé la faisabilité de croître le matériau  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ . Le matériau fond à  $368^\circ\text{C}$ , les puissances du four et du « after-heater » sont fixés à  $400\text{W}$  et  $200\text{W}$  respectivement, le tirage est lancé à une vitesse de  $0,04 \text{ mm/mn}$  et une puissance de  $350\text{W}$ .

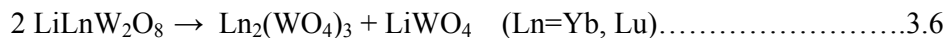
Les résultats de croissance et les conditions de tirage pour ce matériau (double tungstate de l'ytterbium) sont résumés dans le Tableau 3.9

Tableau 3.9 : procédure de croissance d'une céramique  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ 

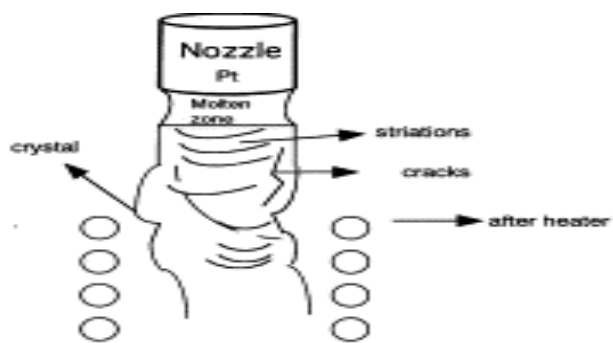
Puissance (W)	Longueur (mm)	Vitesse (mm/min)	La qualité
350		0,04	connexion
351		0,04	léquilibre
352	0,1	0,04	Lancer le tirage
353		0,04	céramique
355	0,75	0,07	céramique
355	0,93	0,1	céramique
356	1,8	0,1	céramique
357	1,81	0,1	céramique
358,5	2,6	0,1	Commence à diminuer le diamètre
357	6,64		

Figure 3.30 : tirage d'une fibre céramique de  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ 

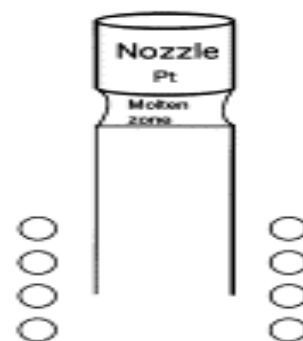
Les travaux de R. Salmon [16] montrent que les cristaux de  $\text{LiYbW}_2\text{O}_8$  et  $\text{LiLuW}_2\text{O}_8$  se décomposent respectivement après fusion à  $950^\circ$  et  $970^\circ\text{C}$  suivant la réaction :



A cause de ces transformations, cette décomposition pose toutefois le problème de la croissance de matériaux par des techniques de tirage comme celle de  $\mu$ -PD, de Bridgman ou de Czochralski (Cz par abréviation) par exemple. Ce qui est confirmé par les spectres DRX de céramique  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}$



a- Croissance avec des conditions instables ; LLuW dopé Yb



b- Croissance avec des conditions stables ; LGW dopé Yb

Figure 3.31 : la différence entre deux fibres tirées par  $\mu$ -PD dans des conditions de tirage différents



a- Une céramique de LiLuW :Yb

b- Une céramique de LiYbW

c- Une fibre cristalline de LGW :Yb

Figure 3.32 : les différents fibres tirés par  $\mu$ PD

## CHAPITRE 4

### CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES FIBRES ELABOREES

L'ensemble des échantillons étudiés au cours de ce travail a été élaboré par la technique de tirage par micro-pulling down ( $\mu$ -PD). Ces échantillons sont soit des fibres à gradient de concentration, ou homogènes en composition.

Dans cette partie, on va présenter les résultats de caractérisations optiques effectuées : Analyses spectroscopiques par diffusion Raman, spectroscopie d'absorption et d'émission, spectroscopie résolue dans le temps.

#### 4.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

##### 4.1.1. Les fibres LGW: Yb 1%

Le composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  cristallise dans la structure tetragonale  $4/m$  iso-structurale de la scheelite  $\text{CaWO}_4$ , de groupe d'espace  $C_{4h}^6$  ( $I4_1/a$ ), avec deux entités formulaires par cellule unité. L'arrangement des tétraèdres  $\text{WO}_4$  et des ions Gd, Li est représenté sur la figure 4.1. La maille élémentaire contient quatre ions (Ca) ( $R^{+2}$ ) ; deux pour Gd ( $R^{+3}$ ) et deux autres pour Li ( $R^{+1}$ ) occupant un site dodécaédrique de symétrie  $S_4$  (non centrosymétrique), avec un axe de symétrie d'ordre 4 parallèle à l'axe optique  $C$  (001). L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  se substitue aux ions  $\text{Gd}^{3+}$  de la matrice  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ .

Les fibres cristallines tirées appartiennent à la phase  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  de structure tetragonale, et de paramètres de maille :  $a = 5,2 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,27 \text{ \AA}$ . La figure 4.2 montre le diffractogramme RX de la fibre de composition  $x = 0,01$ .

La diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis de vérifier les structures, de déterminer les paramètres de maille et d'orienter les germes afin de contrôler l'axe de croissance des fibres. Nous avons vérifié que les profils de diffraction de chacun des composés sont parfaitement indexables dans les groupes d'espaces donnés dans la littérature, et correspondent bien avec les fiches JCPDS. L'ensemble des diffractogrammes indexés est présenté en figure 4.2

La structure cristalline, vérifiée par diffraction des RX à la température ambiante, correspond à la phase LGW en concordance avec la fiche JCPDS 04-008-0355. Elle



correspond au groupe d'espace  $I4_1/a$  du système tetragonal. Les paramètres de mailles déduits sont:  $a=b=5,20000 \text{ \AA}$ ,  $c=11,27000 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Le nombre de molécules /maille :  $Z=2$

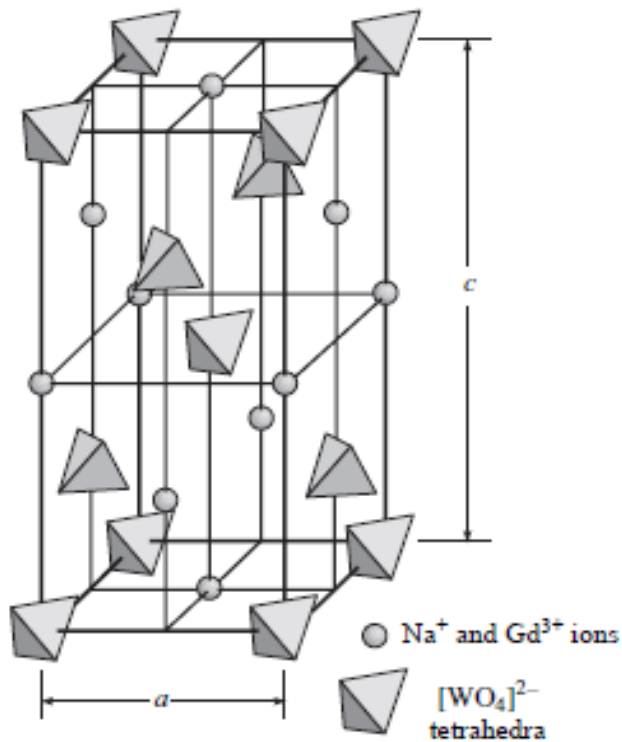


Figure 4.1: Structure cristalline de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

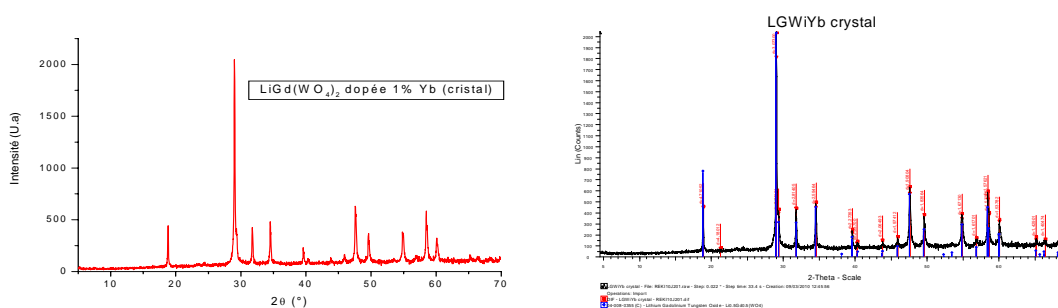


Figure 4.2: diffractogramme de RX

- a) à gauche enregistré sur une fibre broyée de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}1\%$
- b) A droite indexé conformément à la fiche JCPDS 00-008-0355 avec indication des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$

Tableau4.1 : paramètres structuraux de LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Paramètres d'affinement de structure par rietveld sur une fibre LGW				
$a = b = 5.1894 \text{ \AA}$				
$c = 11.2497 \text{ \AA}$				
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
$Z = 2$				
Groupe d'espace : $C_{4h}^6 (I.4_1/a)$				
Positions atomiques pour par l'affinement de structure sur LGW				
Atomes	X	Y	Z	Ueq
Li, Gd	0,99761	0,24987	0,12513	0.00287
W	0.49857	0.74324	0.12523	0.00356
O	0.72995	0.59134	0.03777	0.00378

#### 4.1.2. Les fibres LiLuW : Yb 1%

Malgré qu'on n'ait pas réussi le tirage d'une fibre cristalline de LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nous avons fait une analyse DRX sur les poudres de céramique obtenues, puis nous avons comparé les résultats à ceux des fiches JCPDS.

La figure 4.3 montre l'absence de quelques pics caractéristiques de la phase LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sur le spectre ( $2\theta=20,60^\circ$ ), ainsi que l'apparition d'autres pics qui n'interviennent pas dans la phase LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $2\theta=21,3^\circ$ ) en question. Ce qui semble indiquer que la phase soit n'a été pas formé ou a été décomposé après la fusion. Ce dernier est le plus probable puisque d'après Salmon [16] :

La phase LiLuW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> provient de la calcination d'un mélange équimolaire de WO<sub>3</sub> et d'oxyde trivalente avec la lithine. La réaction est totale après trois chauffes : de 15h à 650, 700 et 730° C (voire l'équation 3.6)

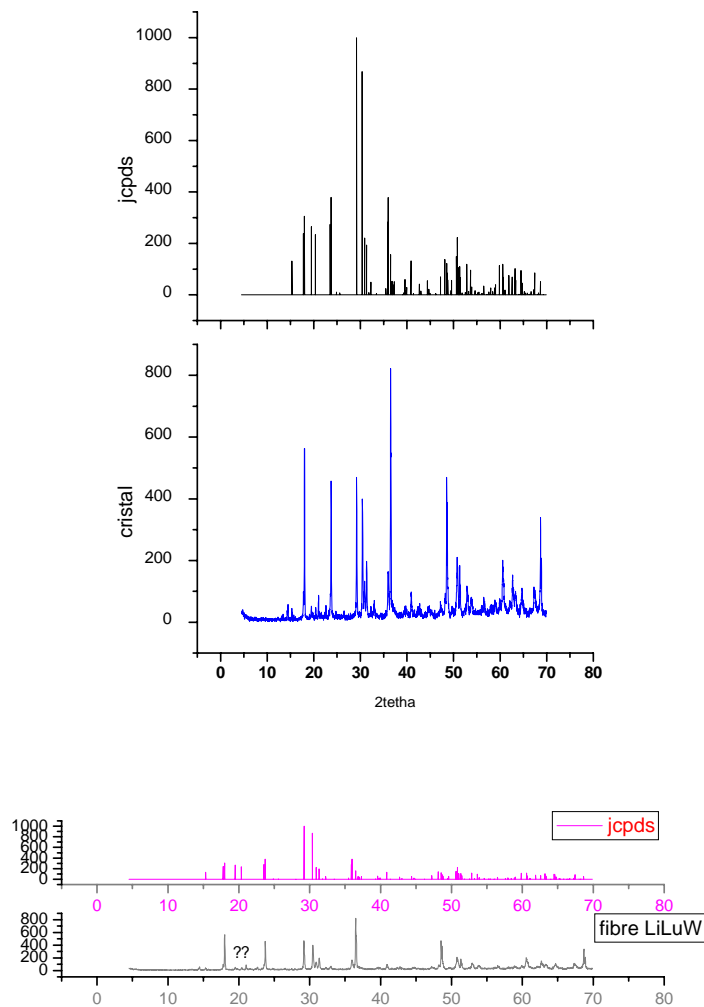


Figure 4.3: Diffractogramme de RX enregistré sur une fibre broyée de  $\text{LiLu(WO}_4)_2$ : Yb1% et indexé conformément à la fiche JCPDS 04-001-7757

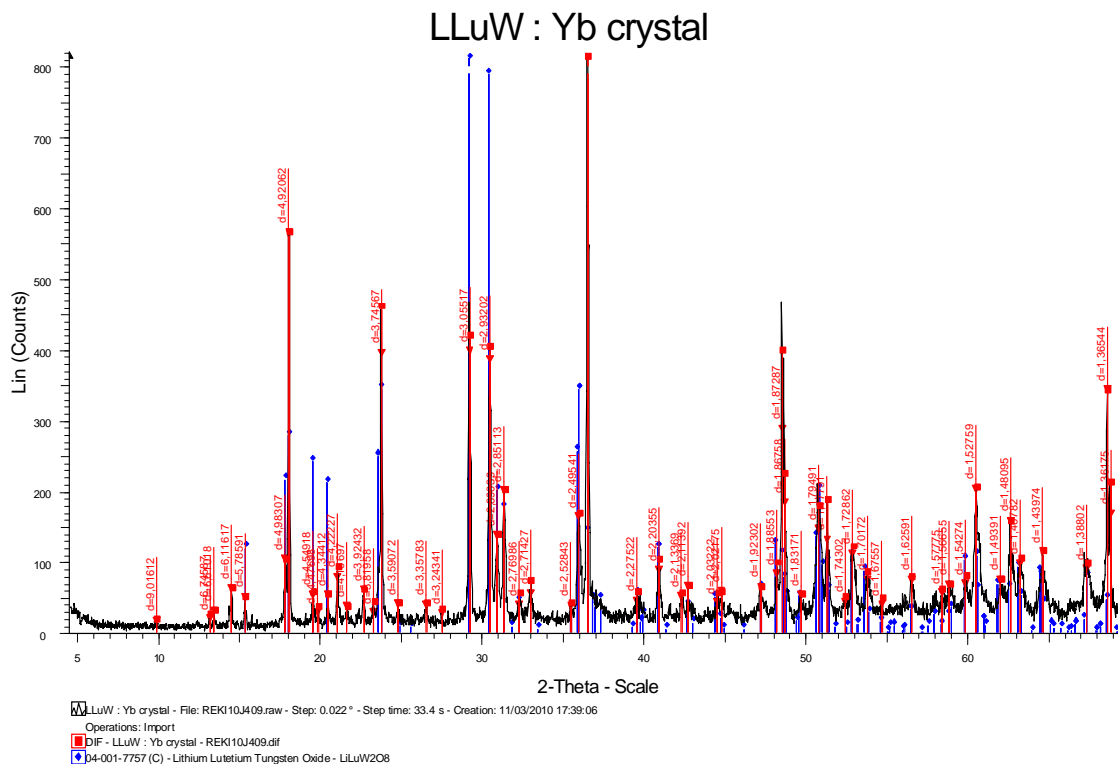


Figure 4.4: Diffractogramme de RX sur une céramique broyée de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}1\%$

En noir, la mesure. (bleu :  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ , rouge : Dif)

#### 4.1.3. Orientation de Laue

La cristallinité des fibres de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}1\%$  a été vérifiée par un examen sous loupe binoculaire en lumière polarisée. L'analyse des clichés de diffraction enregistrés sur monocristal a permis de confirmer l'orientation de l'axe de croissance de la fibre. L'axe de croissance des échantillons analysés correspond bien à la direction [001] donnée par le cristal. La fibre conserve parfaitement l'orientation initiée par le germe. La qualité cristalline est déterminée par l'observation des taches de diffraction obtenues sur le monocristal. Les photos obtenues présentent des taches aux contours bien dessinés, prouvant ainsi la régularité de l'organisation du réseau cristallin dans la fibre. Les échantillons de structure tétragonale ne permettant pas ce contrôle, la qualité cristalline a été vérifiée par l'observation des taches de diffraction obtenues sur monocristal des plans (hkl) : (101), (112), (200), (240), (420)... L'exposition de ce monocristal LGW à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies (figure 4.5).

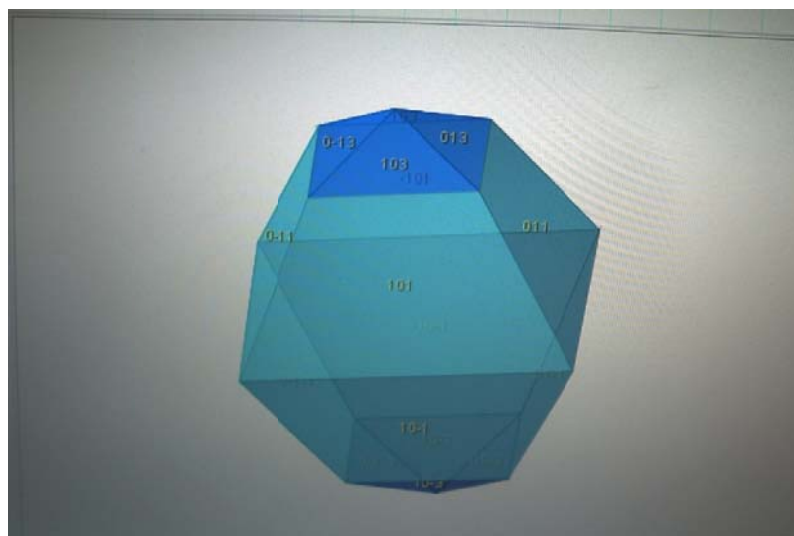
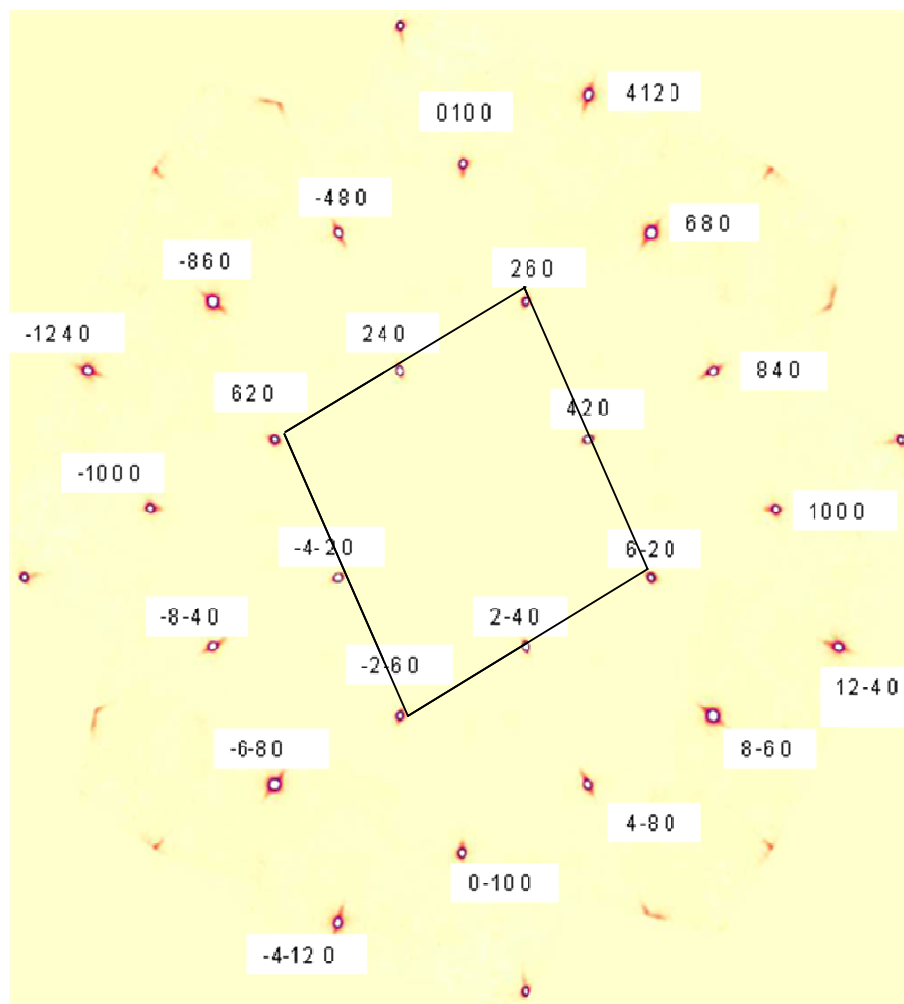


Figure 4.5 : Cliché de diffraction enregistré sur une fibre monocristalline de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  : Yb1%

Le traitement numérique des positions observées des taches de diffraction et de leurs intensités permet de remonter à la structure complète du cristal. Il faut donc enregistrer un grand nombre de taches pour couvrir au maximum l'ensemble des directions de diffraction [94].

La distribution des taches de diffraction, de l'intensité des différentes taches lumineuses et des plans (hkl) qui correspond à chaque tache, permet de déterminer la nature du système cristallin ( $a = b = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.27 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

#### 4.2. Etude de la qualité cristalline des fibres cristallines de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ à l'aide d'une caméra CCD :

Afin de procéder à la caractérisation qualitative des fibres de LGW : Yb, nous avons utilisé un faisceau laser He/Ne émettant à 632,8 nm transmis sans guidage dans les fibres. L'acquisition de l'image du faisceau à la sortie a été réalisée par une caméra CCD. La figure 4.6 montre le dispositif expérimental utilisé.

L'absence de déformation du faisceau He/Ne donne une indication qualitative sur la qualité cristalline des fibres de LGW. La figure montre le profil obtenu en absence de la fibre (air), et le faisceau traversant la fibre.

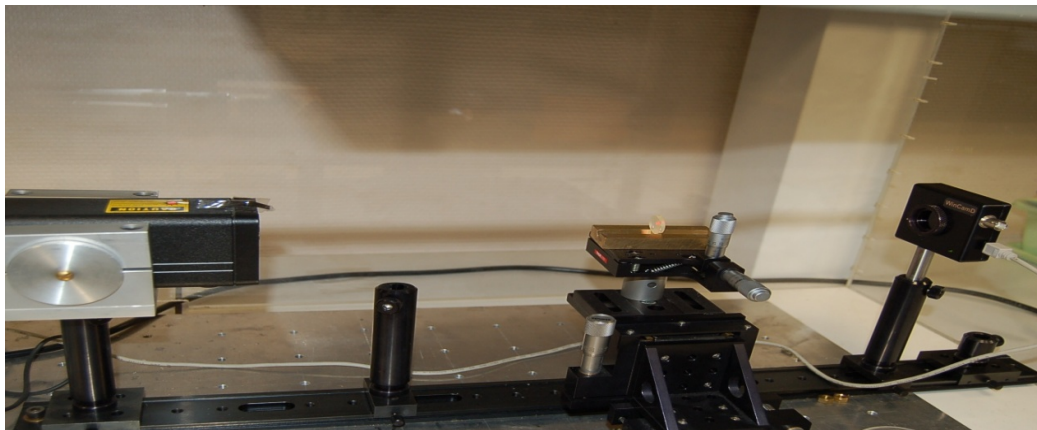
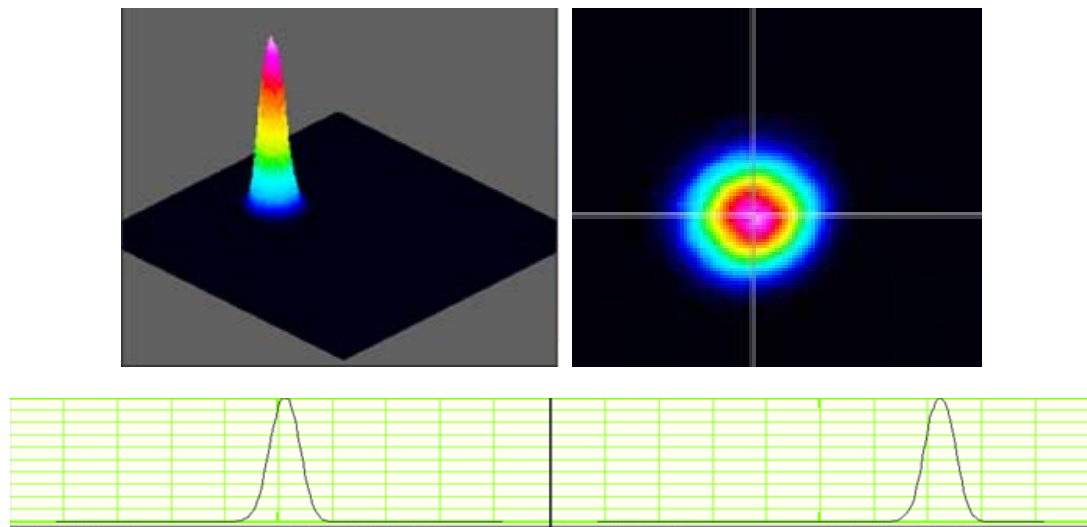


Figure 4.6 : Dispositif expérimental : visualisation par caméra CCD



**Faisceau laser transmis avec profil gaussien à l'air**

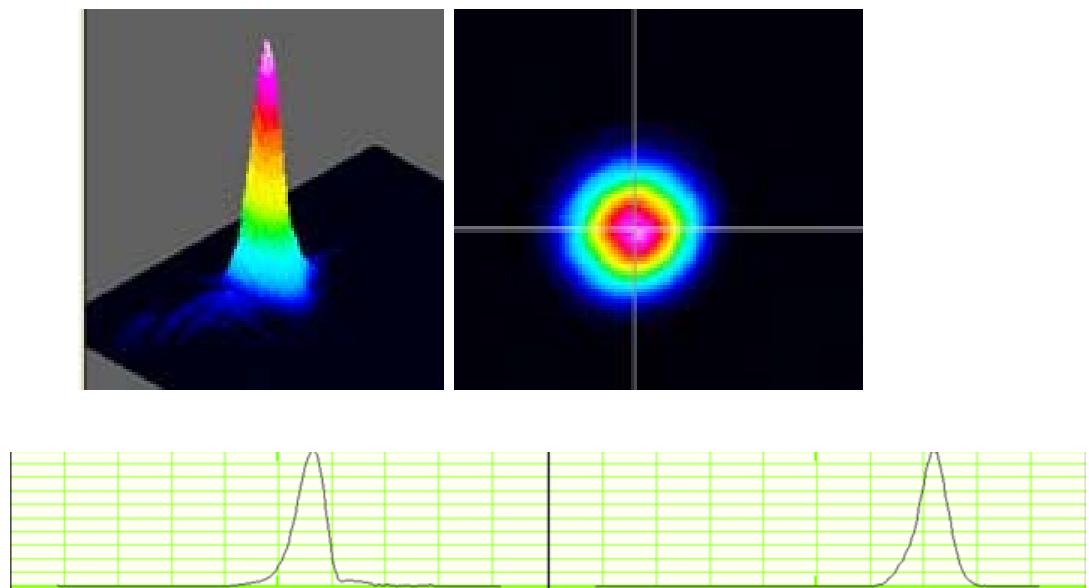


Figure 4.7 : Faisceau laser transmis avec le profil gaussien dans une fibre LGW : Yb 1%

Nous voyons très clairement le halo et la faible déformation de faisceau induite par son passage dans la fibre monocristalline de LGW : Yb. La transmission dans le cristal provoque une faible déformation, mais l'allure gaussienne est conservée, ce qui confirme la bonne qualité des fibres.

#### 4.3. Analyse par micro Raman

L'analyse des matériaux en micro-spectroscopie Raman polarisée a permis de tester l'homogénéité en composition. La spectroscopie Raman détecte les interactions élastiques entre les atomes dans la structure. Chaque pic correspond à un mode de vibration entre deux atomes de la structure. L'étalonnage puis l'étude de ces pics nous permet de détecter les défauts intrinsèques.

Cette analyse de Diffusion Raman Stimulée pour les phonons Raman dans la matrice LGW présente un spectre de phonons que nous avons réalisé à  $T=300K$  sur l'échantillon dopé à 1% -Yb. La raie excitatrice est à  $15797\text{ cm}^{-1}$  (633nm) qui donne une vibration d'une valeur de  $913\text{ cm}^{-1}$ , la puissance est égale à 85 mW, tandis que l'ouverture des fentes (spectromètre et photomultiplicateur) sont de 100 microns.

Les résultats sont donnés sous la forme d'un spectre dont les pics sont caractéristiques des constantes de force entre chaque atome, et donc de la disposition des atomes dans le réseau. Elle nous permet donc de détecter la présence de défauts structuraux qui se manifesterait par l'apparition de nouveaux pics ou l'élargissement du spectre (figure 4.8)

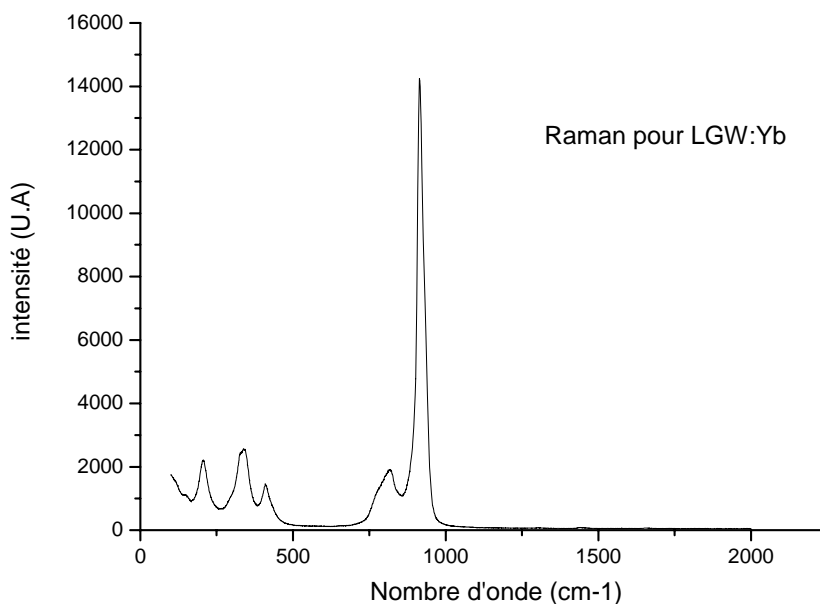


Figure 4.8 : Spectre Raman d'une fibre LGW



Il apparait donc que pour ce type de composés, d'après l'étude bibliographique théorique des spectres expérimentaux, la bande Raman de plus haute énergie correspond toujours au stretching symétrique des groupements  $(\text{WO}_4)^{2-}$  (qu'ils soient impliqués dans des tétraèdres ou des octaèdres). Ce résultat était prévisible puisque le mode  $\nu_1$  correspond à la vibration la plus symétrique donc, dans le cas des réseaux infinis, à la bande de plus haute fréquence, la comparaison de ces bandes pour le LGW aura donc un sens physique réel dans la mesure où elles ont la même origine [95].

On peut dire alors que la caractérisation par spectroscopie Raman a permis d'attribuer la bande de vibration de plus haut fréquence à l'étirement symétrique des liaisons W-O.

En conséquence, les spectres de vibration des Tungstates sont formés de deux composantes aux origines bien différentes :

- les modes internes générés par les vibrations des molécules elles-mêmes,
- les modes externes provenant des mouvements de ces molécules et des ions les unes par rapport aux autres.

Cette approximation est d'autant plus réaliste que les liaisons intramoléculaires sont fortes, et les liaisons intermoléculaires faibles. Toutefois, elle ne décrit jamais exactement la réalité à cause de la perturbation des modes internes sous l'influence de trois paramètres primordiaux :

- le champ cristallin qui traduit l'influence de l'environnement immédiat du cluster moléculaire. Sa contribution dite symétrique décale faiblement les niveaux d'énergie vibrationnelle de leur position non perturbée. Sa contribution distordue, observée si le site où se situe la molécule est de symétrie inférieure de la molécule elle-même, induit un décalage des niveaux d'énergie, une levée de dégénérescence et peut éventuellement modifier les règles de sélection de la molécule.

Le champ de corrélation qui couple les molécules équivalentes et induit la multiplicité des modes internes.

- Le champ de polarisation à long distance (effet dynamique), généré par la séparation de charge durant la vibration et isolant les modes de vibration transversaux et longitudinaux.

Du fait de leur iso-structuralité, la matrice LGW présente une mode Raman cohérente avec le tableau 4.2 et leur spectre est très similaire à celui de la littérature [94]. Les énergies des phonons dominants de cette matrice sont très proches, et néanmoins légèrement décalés en énergie:

Tableau 4.2 : Valeurs de fréquences de vibration  $\nu_1$  de composés de doubles tungstates, issues de la littérature [95]

Composé	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Composé	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1049	NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	916
NaAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	955	KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	902
In <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1025	RbGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	901
LiIn(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	918	LiBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	891
RbIn(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	939	NaBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	876
LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	916	KBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	916
LiY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	914	RbBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	792
NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	918	Sc <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	918
KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	905	KSc(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1009
Gd <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	932	RbSc(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	808
<b>LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>912</b>	Yb <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	995

Ces résultats montrent que quelque soit l'endroit de la fibre LGW où l'on prenne la mesure, les bandes vibrationnelles sont identiques et donc que la structure reste la même. On peut donc conclure en disant que la répartition du dopant est homogène à l'intérieur de la fibre, que le cristal est bien monophasé et qu'il n'y a pas de défauts structuraux (macles, dislocations...).

#### 4.4 Caractérisations spectroscopiques des fibres

##### 4.4.1 L'absorption de la lumière par le matériau LGW : Yb

Les mesures d'absorption ont été réalisées en transmission sur des fibres monocristallines de LGW : Yb. Afin d'éliminer les pertes par diffusion, les échantillons doivent présenter deux faces parallèles polies de longueur de 2mm et de diamètre de 1mm (Fig. 2.30).

De part la morphologie des fibres, la section du faisceau est limitée à un diamètre inférieur à un millimètre. Les fibres à plus fort taux de dopage ont été polies transversalement par rapport à leur axe tandis que les échantillons faiblement dopés sont traversés longitudinalement.

La résolution dépend du domaine de longueur d'onde et de l'ouverture des fentes : dans le proche infrarouge, autour de 1 $\mu$ m, la résolution des spectres est meilleure que 0,5nm.

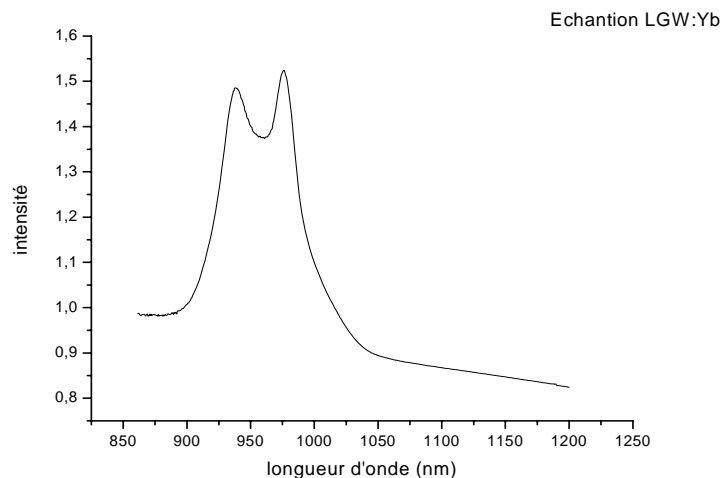


Figure 4.9 : Spectre d'absorption pour une fibre cristal LGW ; Yb (2mm X 1mm)

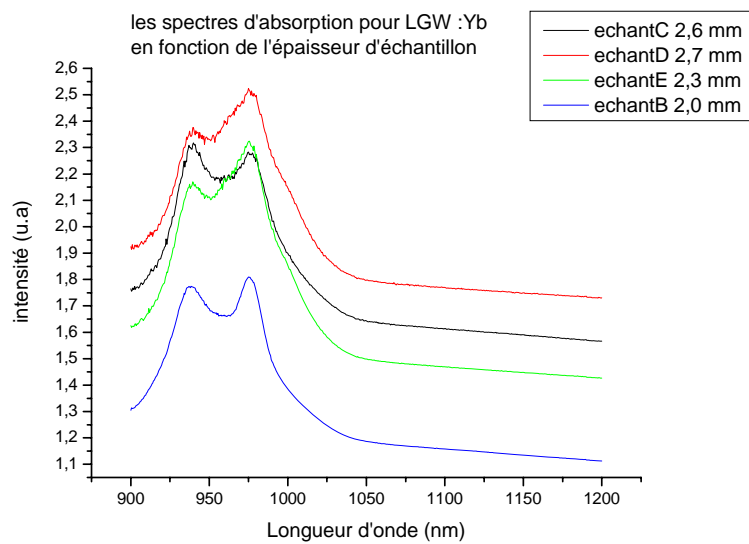


Figure 4.10: Spectre d'absorption des fibres cristallines LGW : Yb ayant différentes épaisseurs

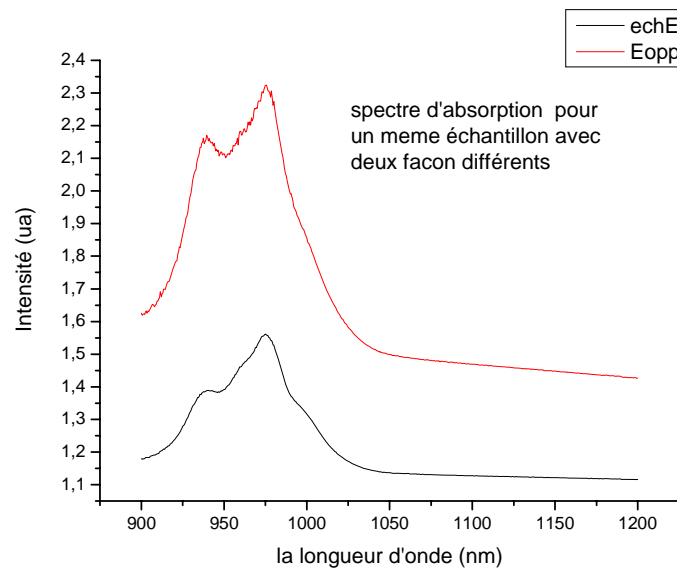


Figure 4.11 : Spectres d'absorption d'une fibre cristalline LGW; Yb pour deux directions : opposée et latérale

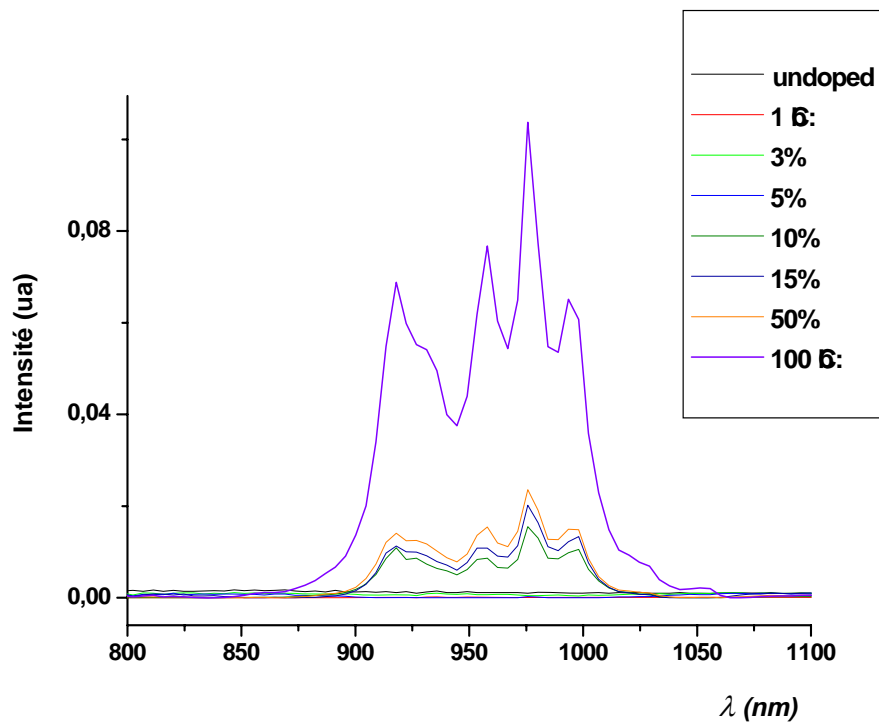


Figure 4.12 : Spectres d'absorption diffuse sur des poudres LGW; Yb% en fonction de la concentration en dopant

D'après les spectres (figures 4.9, 4.10, 4.11, 4.12), la résolution de l'intensité de l'absorption dépend du domaine de longueur d'onde, de l'épaisseur d'échantillon, de la concentration du dopant et de l'ouverture des fentes. Elle est donnée par la relation suivante:

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda) d} \dots\dots\dots 4.1$$

$\alpha(\lambda)$  : Coefficient d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ )

$d$  : Epaisseur d'échantillon

Les spectrophotomètres donnent généralement la valeur de la densité optique  $DO(\lambda)$ , (voir la relation 2.19, chap. 2). Le système en double faisceau permet de mesurer à chaque longueur d'onde, l'intensité incidente  $I_0$  et l'intensité transmise  $I_t$

#### 4.4.2. L'Emission de la lumière par le matériau LGW : Yb

Nous avons enregistré encore les spectres de la luminescence en temps résolu, les spectres sont enregistrés sans polariseur et en lumière polarisée : parallèle  $\pi$  et perpendiculaire  $\sigma$  à l'axe optique  $c$  toujours dans le but de nous affranchir de la lumière laser diffusée. Ceci nous permet de déterminer les pics qui correspondent aux longueurs d'onde d'émission de choisir l'instant à partir duquel le signal est traité (retard par rapport à l'impulsion laser) et la durée de l'acquisition (largeur de la porte temporelle).

4.4.2.1. Les spectres d'émission : qui sont liés aux niveaux énergétiques du dopant et à l'influence de l'environnement sur ces niveaux.

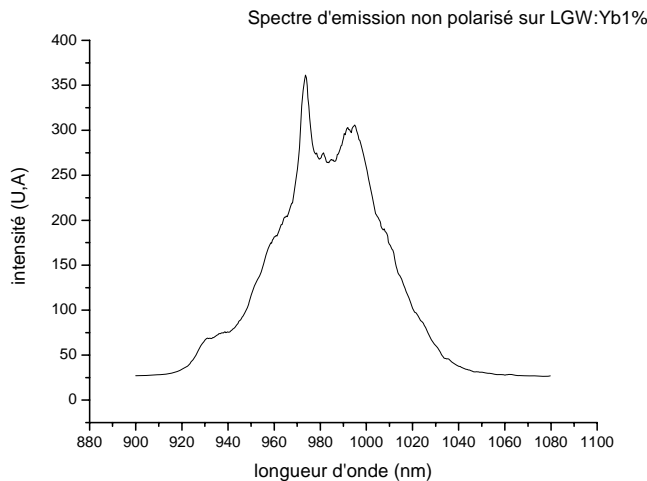


Figure 4.13 : Spectre d'émission sur LGW : Yb non polarisé pour une fibre cristal

Sur les spectres (fig. 4.14) sont représentées les sections efficaces d'émission, relevées dans la matrice LGW : Yb, pour les deux polarisations  $\pi$  et  $\sigma$ .

L'effet de la polarisation est clairement observé sur les spectres d'émission sur lesquels différentes bandes apparaissent de façon plus intense, dans une polarisation que dans l'autre.

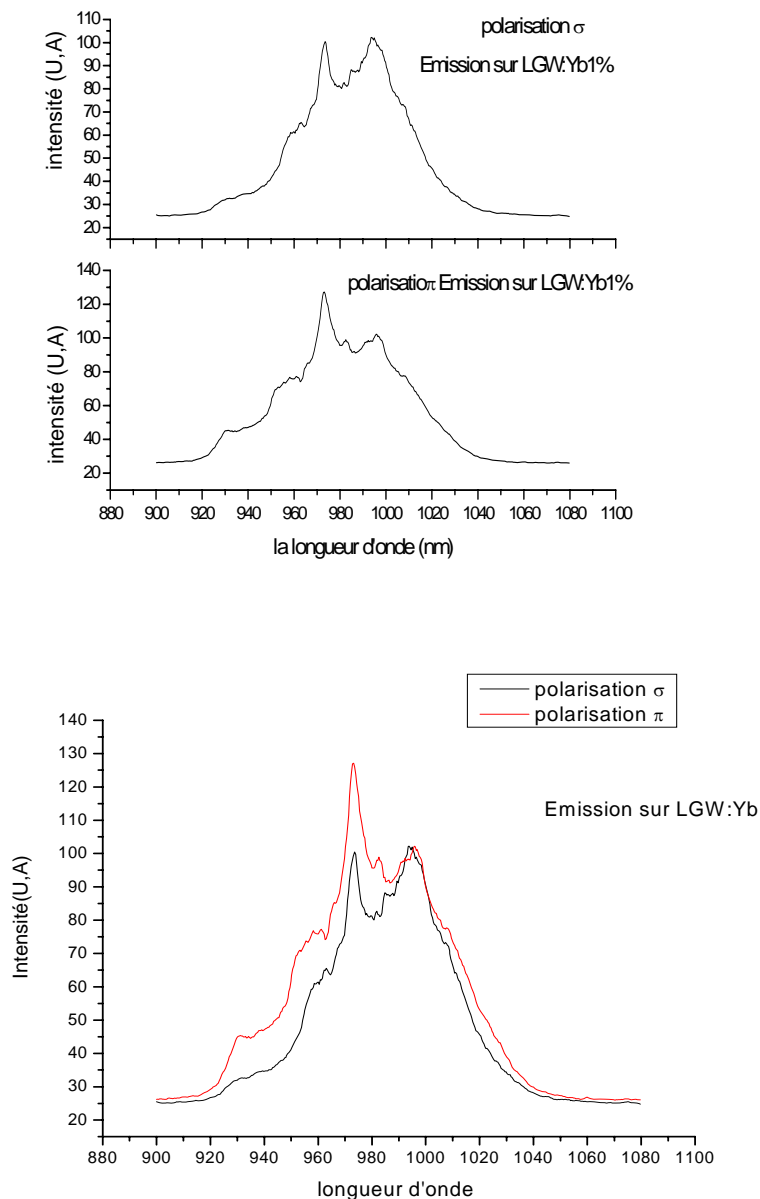


Figure 4.14 : Spectre d'émission sur LGW : Yb sous polarisation parallèle  $\pi$  et perpendiculaire  $\sigma$

Les spectres d'absorption et d'émission à une température ambiante (300 K), pour LGW dopé Yb enregistrés sont représentés sur les figures précédentes.

Nous pouvons remarquer que le spectre d'absorption de Yb: LGW présente deux pics principaux situés aux alentours de 937 nm et 975 nm. La raie d'absorption située à 937 nm correspond à la transition de pompage entre le premier sous niveau Stark de multiplet fondamental et le second sous niveau Stark de multiplet excité. La raie d'absorption située à 975 nm (raie de résonance) correspond quant à elle à la transition 'LOW1-UP1'; c'est-à-dire entre le premier sous niveau Stark de multiplet fondamental et le premier sous niveau Stark de multiplet excité. Cette transition est également appelée : « Zéro line ».

Les pics d'absorption et d'émission sont confondus pour une longueur d'onde d'environ 975 nm correspondant à la « Zéro line ».

#### 4.4.2.2. Elargissement homogène des raies d'émission

Deux types de processus peuvent contribuer à l'élargissement des raies d'émission :

- **Inhomogènes.** Durant la croissance du cristal, dislocations (dus aux lacunes, contraintes locales...), défauts dans l'entourage de l'ion (impuretés...), désordres structuraux de la matrice... risquent d'apparaître. Les ions Ytterbium peuvent avoir des environnements cristallins distincts en raison de sites non-équivalents donnant lieu à des élargissements inhomogènes des raies de transitions. Ces phénomènes ne dépendent pas de la température et ne contribuent pas à faire varier la durée de vie.
- **Homogènes.** Chaque matrice est soumise à l'action thermique qui a un effet sur les vibrations des ions du réseau. Le mouvement des ions provoque des interactions ion-phonon (expliqué précédemment) permettant des relaxations non-radiatives responsables des élargissements homogènes du niveau excité de l'ytterbium. Plusieurs phénomènes décrivent les mécanismes de relaxation dus à la modification de la durée de vie radiative. L'élargissement homogène total  $[\Delta E(T)]$  d'une transition électronique dépend de la température.

La proximité des différents sous niveaux Stark implique un recouvrement des spectres de raie de chaque transition inter bande, résultant en un spectre d'émission relativement large ; on parle d'élargissement homogène.

Cette proximité des différents niveaux énergétiques peuplent thermiquement les sous niveaux de chaque bande, résultant en un résidu d'émission dans le domaine spectral de pompe ( $\lambda < 975$  nm), et d'absorption dans le domaine spectral d'émission ( $\lambda > 975$  nm).

Chaque raie d'émission a un élargissement inhomogène qui est majoritairement dû au caractère « multi-site » de la matrice dopée. En effet, si l'ion dopant a plusieurs sites d'accueil possibles au sein d'une même maille cristalline de la matrice hôte, les niveaux électroniques de l'ion vont être légèrement décalés en énergie d'un site à l'autre, à cause des différences entre les structures cristallines qui entourent l'ion dans chaque site. Ainsi, les transitions vont s'élargir de manière inhomogène.

De plus, chacune de ces transitions subit un élargissement homogène dû à l'interaction électron-phonon entre les vibrations du réseau cristallin et les niveaux électroniques de l'ion dopant.

Cette interaction est nettement plus importante dans le cas d'un matériau dopé à l'ytterbium, que dans celui du même matériau dopé au néodyme par exemple. C'est cette interaction qui explique le fait que le diagramme de niveaux d'énergie de l'ytterbium ne conduit pas à une émission sous la forme d'un spectre de raies, mais à un spectre d'émission continu et large. Les lasers ytterbium présenteront donc une émission ayant un élargissement qui est globalement homogène.

Pour cela, il est impératif de procéder à la dé-convolution de ces spectres, afin de bien identifier les différents pics qui correspondent aux différentes transitions observées :

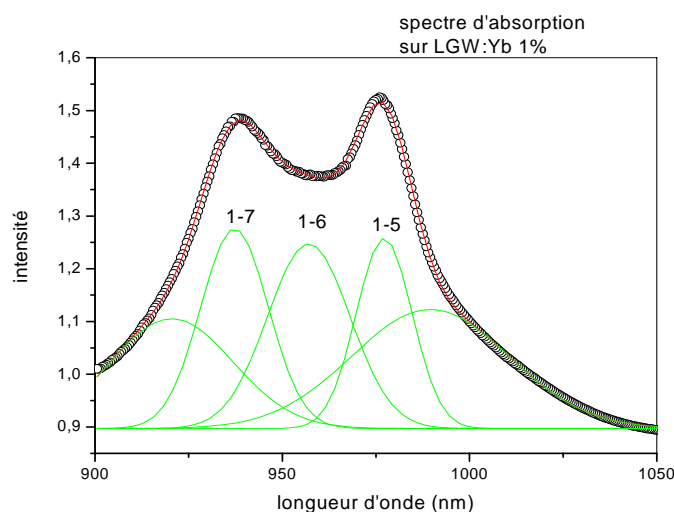


Figure 4.15 : Spectre d'absorption sur LGW : Yb après dé-convolution



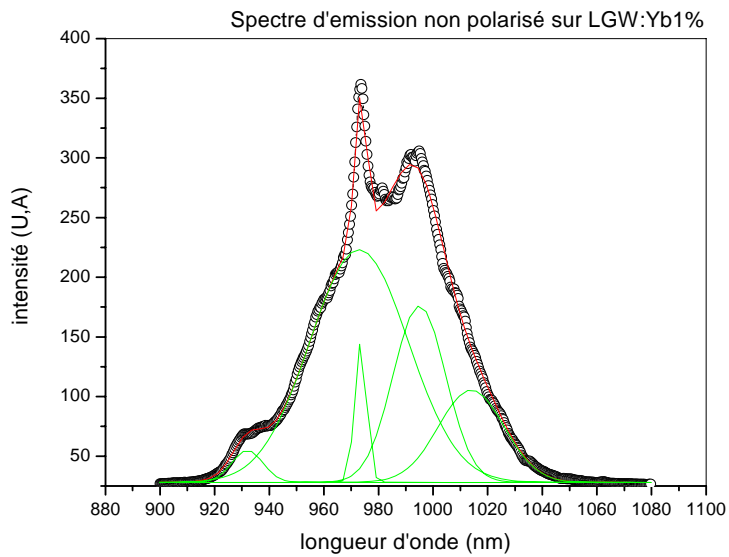


Figure 4.16 : Spectre d'émission sur LGW : Yb après dé-convolution

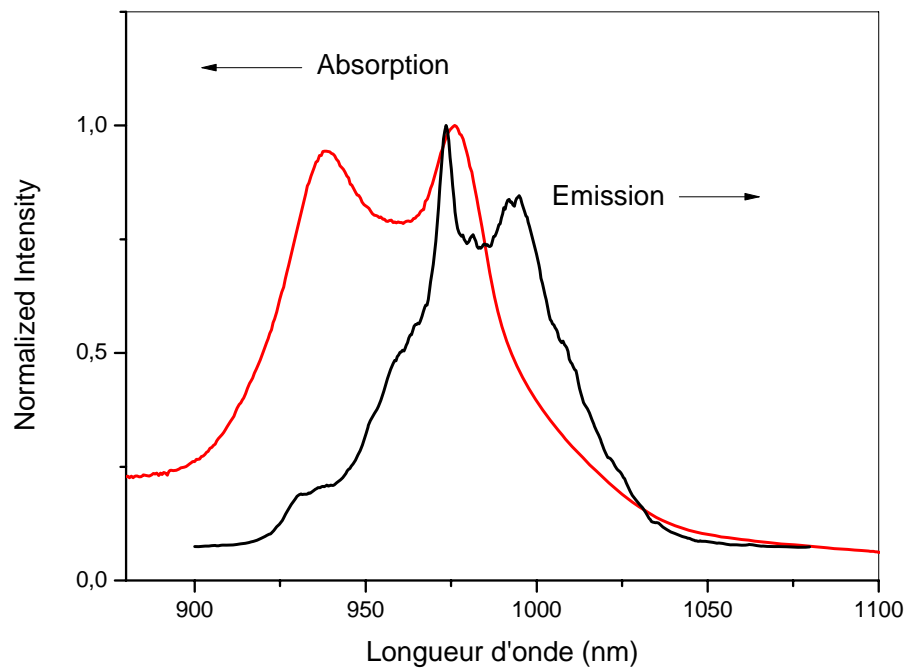


Figure 4.17 : Spectre d'absorption et d'émission normalisés sur la même échelle

#### 4.4.3. Interprétation des spectres

La connaissance de la position des niveaux Stark de l'ytterbium dans la matrice LGW est essentielle, puisque l'effet laser est obtenu avec un système à quasi-4 niveaux dans lequel le niveau laser terminal est l'un des sous niveaux Stark du multiplet fondamental. Un grand éclatement du multiplet  $^2F_{7/2}$  sera donc souhaitable afin de diminuer le taux de population de ce niveau, et du même coup minimiser les pertes par réabsorption. Cette étude va aussi nous permettre de déterminer certains paramètres laser comme nous le verrons ensuite.

On a vu qu'un grand nombre de phénomènes dépendent étroitement de la température, gênant l'attribution des niveaux.

Dans le cadre de notre étude, la longueur d'onde de pompe choisie correspond au maximum d'absorption de l'ytterbium, autour de 975 nm. Dans ce cas de figure, un laser ytterbium est un *système quasi-trois niveaux*, c'est-à-dire une configuration équivalente à un laser trois niveaux de type I (figure 1.14, chap 1), mais ne comportant que deux niveaux réels. Le pompage sur ce que l'on appelle la raie à zéro phonon (en anglais, « zero- line ») a l'avantage de profiter de l'énorme absorption de l'ytterbium à cette longueur d'onde, mais son inconvénient majeur est de pomper à une longueur d'onde à laquelle l'émission est également très importante. Cela implique une diminution de l'efficacité du pompage, et par conséquent, de l'inversion de population de saturation (inversion de population maximale atteinte à la fin du régime transitoire), qui sera alors limitée à environ 50% de la densité totale d'ions - ce qu'on a trouvé par la suite -. Néanmoins, cette configuration de pompage a également l'avantage de conduire à un faible défaut quantique. Cette grandeur correspond à une quantité d'énergie qui sera libérée sous forme de chaleur: plus le défaut quantique est faible, plus le comportement thermique et les performances d'émission laser du cristal en seront améliorés.

#### 4.4.3. Détermination des niveaux d'énergie de l'ion $Yb^{3+}$ dans les fibres de $LiGd(WO_4)_2$

Nous pouvons donc indexer le spectre d'absorption pour déterminer les énergies de transition entre le niveau fondamental  $^2F_{7/2}$  et les niveaux excités  $^2F_{5/2}$  selon un diagramme d'énergie :

Tableau 4.3 : Niveaux d'énergie de l'état excité  $^2F_{5/2}$ 

Niveau excité : $^2F_{5/2}$	7	6	5
Position des pics en longueur d'onde (nm), après dé-convolution de spectres	937	956	975
$E_i$ ( $cm^{-1}$ )	10672	10460	10256
$E_i - E_{ZL}$ ( $cm^{-1}$ )	416	204	0
$Z_{UP} = \sum e^{-\left(\frac{E_{UPi}}{KT}\right)} = 1.510$ , $e^{-E_i/KT}$	0.135	0.375	1
$F_{LOW,i} = N_{LOW,i} / N_{LOW}$	8.94%	24.83%	66.22%

Ce diagramme nous permet de prédire le nombre de transitions que nous devons obtenir lors de la mesure des spectres d'absorption et d'émission. Il y aura donc trois raies d'absorption et quatre raies d'émission qui seront dues au passage de l'un à l'autre état de l'ion  $Yb^{3+}$ .

Dans le spectre d'émission il est important de différencier les transitions radiatives dues au passage du niveau  $^2F_{5/2}$  vers le niveau fondamental  $^2F_{7/2}$ , des transitions non radiatives dues aux vibrations du réseau. Ces transitions dites vibroniques, peuvent être repérées sur le spectre de diffusion Raman. Dans notre cas, la fibre de  $LiGd(WO_4)_2$  ne présente aucun pic de vibration Raman au niveau de la région I-R sur le spectre de luminescence, puisque d'après le spectre de diffusion Raman (voir figure 4.7), les pics intervenant sont inférieurs à  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, tous les pics de luminescence radiative sont situés au delà de  $9000\text{ cm}^{-1}$  (voir figure 4.18). La superposition de ces deux spectres nous permet de déduire que les transitions électroniques et vibroniques sont séparées, ainsi on peut déterminer sans ambiguïté la position des sous niveaux Stark du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$ .

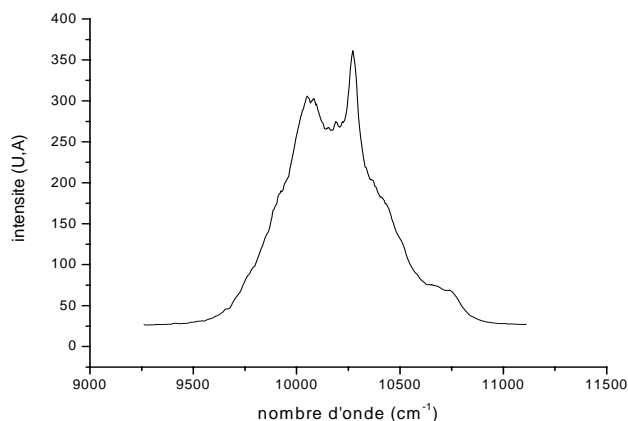


Figure 4.18 : Spectre d'émission sur LGW : Yb

<i>Niveau fondamental : <math>{}^2F_{7/2}</math></i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<i>Position des pics en longueur d'onde (nm), après dé-convolution de spectres</i>	975	981	995	1014
$E_i$ ( $cm^{-1}$ )	0	83	205	394
$Z_{LOW} = \sum e^{-\left(\frac{E_{LOWi}}{KT}\right)} = 2.1936$ , $e^{-E_i/KT}$	1	0.670	0.3732	0.1504
$F_{LOWi} = N_{LOWi} / N_{LOW}$	45.58 %	30.54 %	17.01 %	6.85 %

Tableau 4.4 : sous niveaux Stark du multiplet fondamental  ${}^2F_{7/2}$ Tableau 4.5: les niveaux d'énergie de Yb pour  $LiGd(WO_4)_2$  crystal *Identification des*

<i>niveaux Stark</i>	<i>Énergie (<math>cm^{-1}</math>)</i>	
${}^2F_{5/2}$	7	<b>10672</b>
	6	10460
	5	10256
${}^2F_{7/2}$	4	<b>394</b>
	3	205
	2	83
	1	<b>0</b>

Le calcul détaillé des fonctions de partition des niveaux  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ , est présenté ci-dessous (tab. 4.6). On obtient:  $Z_l/Z_u = 1,45$

Tableau 4.6: calcul des fonctions de partition de niveau  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

Niveau Stark $i, j$	$\Delta E_{i,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\exp(-\Delta E_{i,j}/kT)$	$Z_k$
${}^2F_{5/2}$	7	430	0.143
	6	230	0.375
	5	0	1
${}^2F_{7/2}$	4	364	0.1737
	3	205	0.3732
	2	83	0.670
	1	0	1

**1.518 (up)**

**2.217 (low)**

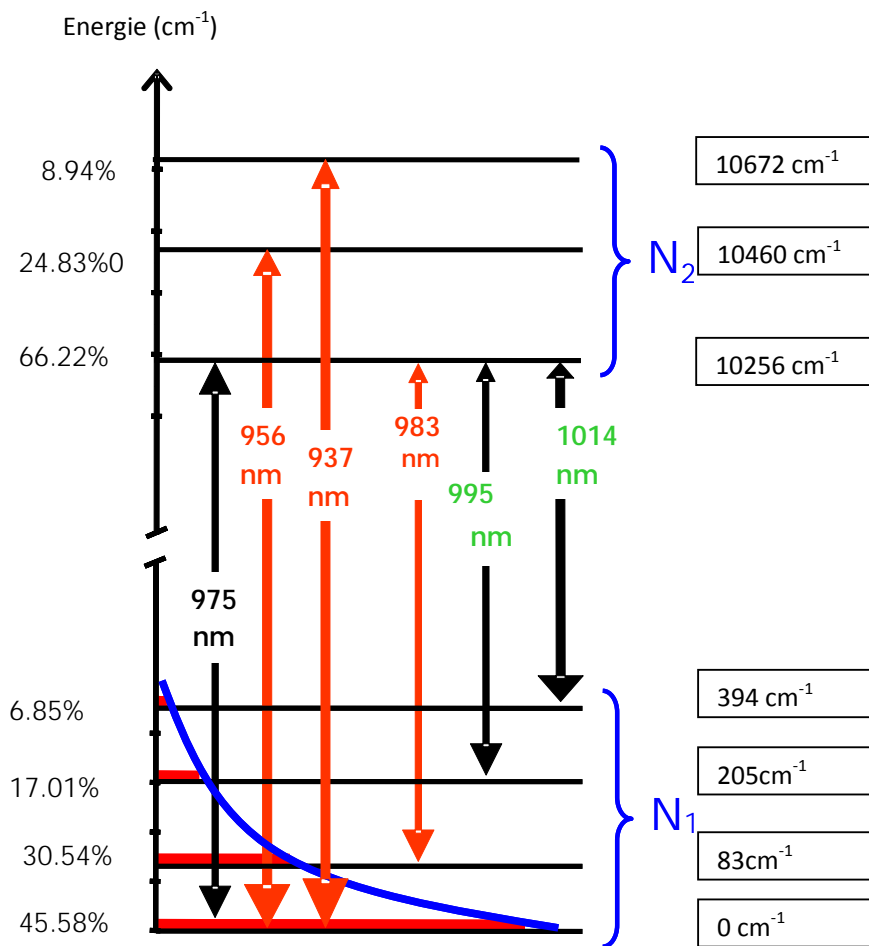


Figure 4.19 : diagramme des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium soumis au champ cristallin d'une matrice (LGW).

Chaque double flèche représente une transition optique possible (associée au pompage optique à gauche, et à l'émission à droite) sur laquelle est indiquée la longueur d'onde correspondante. Pour chaque sous-niveau, l'énergie associée est indiquée à droite en  $\text{cm}^{-1}$ , et la population relative à l'équilibre thermodynamique (à l'ambiante) à gauche en pourcentage.

#### 4.4.4. Calcul des sections efficaces

Dans le cadre de la réalisation d'un laser compact tout solide dopé par l'ion ytterbium, le pompage optique doit être réalisé à l'aide d'une diode laser. Afin d'estimer l'efficacité d'un tel système, nous devons calculer les sections efficaces d'absorption et d'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  à température ambiante dans la matrice considérée.

##### 4.4.4.1. Section efficace d'absorption

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  présente deux larges bandes d'absorption autour de 940 nm et 970 nm, qui correspondent aux transitions 1-5 et 1-7 du diagramme d'énergie (figure 4.19). Ceci est d'autant plus intéressant que ces bandes d'absorption pourront être utilisées dans le cadre de l'obtention d'un laser pompé par diode. L'absorption maximale se situe entre 970 et 980 nm, elle correspond à la transition zéro phonon.

Le spectre de section efficace d'absorption (figure 4.9) montre l'intensité de ces pics à température ambiante.

La section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  est directement reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  et au nombre d'ions optiquement actifs par unité de volume  $N$  par la relation suivante :

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \alpha(\lambda) / N \quad (4.1)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) d'un échantillon d'épaisseur  $d$  est défini

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{\log 10 \times DO(\lambda)}{L \times N} \dots\dots\dots 4.2$$

par la loi de Beer-Lambert 2.19 :

Le coefficient d'absorption est accessible à partir de la mesure de la transmission  $T(\lambda)$ , ou bien de la mesure de la densité optique  $DO(\lambda)$  :  $\alpha = 1/d \ln (1/T)$

Avec:  $T = I_t / I_0$

On obtient :  $\alpha = 8.05 \text{ cm}^{-1}$

Le composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  cristallise dans la structure tetragonale  $4/m$  iso-structurale de la scheelite  $\text{CaWO}_4$ , de groupe d'espace  $C_{4h}^6$  ( $I4_1/a$ ), avec une cellule unitaire des paramètres de maille  $\mathbf{a} = 5.2 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} = 11.32 \text{ \AA}$

$$V_{\text{cel}} : \text{volume de la cellule unitaire} = 5.2 \times 5.2 \times 11.32 = 304.2433 \text{ \AA}^3$$

**Dopage**  $x=0.01$  / Mol = 660.0441g

$$\rho = Z \times M_{\text{mol}} / V_{\text{cel}} / N_A$$

$$\rho = 2 \times 660.0441 / (304.24 \times 10^{-24} \times 6.023 \times 10^{23}) = 7.204 \text{ g/cm}^3$$

$$N = b \cdot Z \cdot x / V_{\text{cel}} = 1 \times 2 \times 0.01 / 304.24 \times 10^{-24} = 6.57 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$Z$  : nombre de molécules / maille :  $Z = 2$

$x$  : concentration du dopant en pourcentage molaire  $x = 0.01$

$b$  : nombre d'atomes de substitution dans la formule chimique ( $b = 1$ )

$N_A$  : Nombre d'Avogadro =  $6.023 \times 10^{23}$

$V_{\text{cel}}$  : volume de la maille unitaire =  $\mathbf{a}^2 \cdot \mathbf{c} = 304.2433 \text{ \AA}^3$

On obtient :

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda = 975 \text{ nm}) = \frac{\alpha}{N} = \frac{8.05}{6.57 \times 10^{19}} = 12.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

On peut dire donc que  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  (LGW) :Yb est un cristal de la famille des tungstates, caractérisé par de très grandes sections efficaces, puisque sa section efficace d'absorption à 975 nm vaut :  $12.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , ce qui est 11 fois plus que le Gd:COB, 15 fois plus que le YAG et 8 fois plus que  $\text{LiNbO}_3$  (à 976, 968 et 960 nm, respectivement) [68]. C'est une propriété très intéressante qui permet de réaliser des cristaux fins et très absorbants, tout en gardant un faible dopage. Il présente par ailleurs un spectre large, propriété qui en général ne va pas de pair avec de grandes sections efficaces, ce qui a permis l'obtention d'impulsions très courtes (112 fs dans un cristal de KYW). [100].



**Remarque:** Ces valeurs sont nettement plus proches de celles mesurées dans les fluoroapatites et les tungstates ( $\sigma_{\text{abs}}(981 \text{ nm}) = 12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  et  $\sigma_{\text{abs}}(905 \text{ nm}) = 10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), mais les matrices oxydes présentent l'avantage d'avoir de larges raies d'absorption ce qui est bien adapté à la dérive en longueur d'onde des diodes de pompage utilisées sans système de refroidissement.

#### 4.4.4.2. Estimation des durées de vie radiatives

**Déclin de fluorescence** : représente la population de l'état excité émetteur, et liée à la probabilité de transitions radiatives.

La durée de vie radiative est un paramètre essentiel pour évaluer l'efficacité d'un système laser. Quelques précautions doivent être prises pour que la valeur expérimentale ne soit pas surestimée du fait du phénomène de réabsorption radiative. La teneur en ions luminescents est le facteur prépondérant de la réabsorption qui est d'autant plus probable que le recouvrement spectral entre l'absorption et l'émission est grand.

On remarque que le spectre d'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est modifié avec la concentration, et plus particulièrement autour de 975 nm correspondant à la raie « zéro-phonon ». Nous avons constaté que la raie zéro-line est caractérisée par un fort recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission.

Pour nous affranchir de ce paramètre, nous avons décidé de mesurer nos déclins de fluorescence sur un échantillon, dopé seulement avec 1%  $\text{Yb}^{3+}$ . La mesure de la durée de vie radiative sera donc relativement proche de la valeur réelle pour une concentration (figure 4.20).

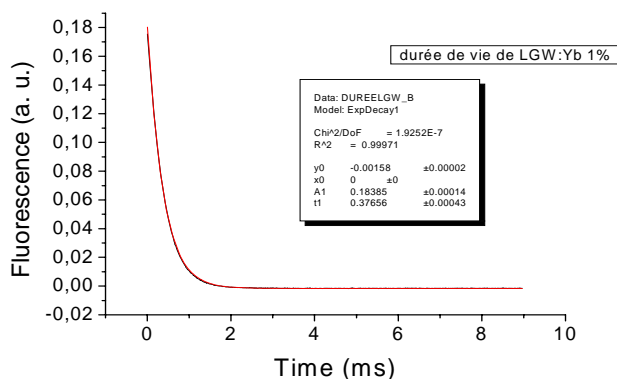


Figure 4.20 : Mesure de la durée de vie radiative de la transition 5-3 de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans une matrice de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

Cette courbe de décroissance de l'émission à 995 nm a été enregistrée à la température ambiante, pour le composé dopé  $\text{Yb}^{3+}$  1% ( $N_t = 6.57 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup>). Il est bien équipé avec une décroissance exponentielle simple, indiquant un lieu unique d'ions ytterbium dans le site gadolinium cristallographique. La valeur à long terme se trouve être égale à  $(0,3765 \pm 0,00043$  ms), ce qui est légèrement inférieur à celui obtenu pour le cristal :  $\text{Yb}^{3+}$ : KY  $(\text{WO}_4)_2$  (pour une concentration d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  égale à  $8.97 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>,  $\tau = 0,6$  ms) [96].

#### 4.4.4.3 Calcul des sections efficaces d'émission

L'échantillon de LGW que nous avons étudié est dopé à 1 % (ce qui correspond à  $0.657 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>), mesure 2mm de longueur et il est orienté de sorte que la propagation s'effectue parallèlement à l'axe cristallographique [97].

La section efficace d'émission a été obtenue sur des spectres non polarisés. Le spectre d'émission efficace a été calculé à partir des spectres à basse température obtenue en excitant l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  à 960 nm (Figure 4.14)

La section efficace d'émission peut être évaluée par deux méthodes qui sont complémentaires :

- à partir du spectre d'absorption : la méthode de réciprocité.
- à partir du spectre d'émission : la méthode de Füchtbauer-Ladenburg

#### Méthode de réciprocité

Dans cette méthode, la section efficace d'émission stimulée  $\sigma_{em}$  est calculée à partir de la section efficace d'absorption grâce à l'équation suivante (1.12):

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \sigma_{abs} \frac{z_l}{z_u} \exp\left(\frac{hc(\lambda_{ZL}^{-1} - \lambda^{-1})}{kT}\right)$$

Avec :  $k$  : la constante de Boltzmann ( $0.6955 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (en K)

$E_{ZL}$  : énergie séparant les premiers niveaux Stark (fondamental et l'état excité (en  $\text{cm}^{-1}$ )

$g_{ij}$  : dégénérescence de chaque sous niveau de l'état fondamental  $i$  et de l'état excité  $j$  ( $g_i = 2, g_j = 2$ )

$E_i$  et  $E_j$  : l'énergie des sous-niveaux  $i$  et  $j$

Cette méthode nécessite la connaissance du diagramme d'énergie des sous niveaux Stark des états fondamental et excité. Elle est peu fiable dans le domaine des grandes longueurs d'onde où l'absorption correspond à des transitions à partir des sous niveaux supérieurs de l'état fondamental. Du fait que ces niveaux sont peu peuplés thermiquement, l'absorption dans ce domaine est très faible et la section efficace d'absorption est généralement difficile à évaluer.

$$\sigma_{em}(\lambda = 995 \text{ nm}) = \sigma_{abs}(\lambda = 995 \text{ nm}) \frac{Z_{LOW}}{Z_{UP}} e^{\frac{hc \left( \frac{1}{\lambda_{2L}} - \frac{1}{\lambda} \right)}{KT}} = 22.04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

L'émission laser avec l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est généralement obtenue entre le premier sous niveau de l'état excité et le troisième sous niveau du fondamental (transition **5-3**). Cette transition est souvent recherchée car elle permet de passer d'un niveau excité relativement stable, vers un niveau qui n'est pas peuplé thermiquement. Dans une matrice de LGW : Yb cette transition laser se situe à environ  $\lambda_L = 995 \text{ nm}$ , avec une section efficace d'émission qui vaut :  $22,04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

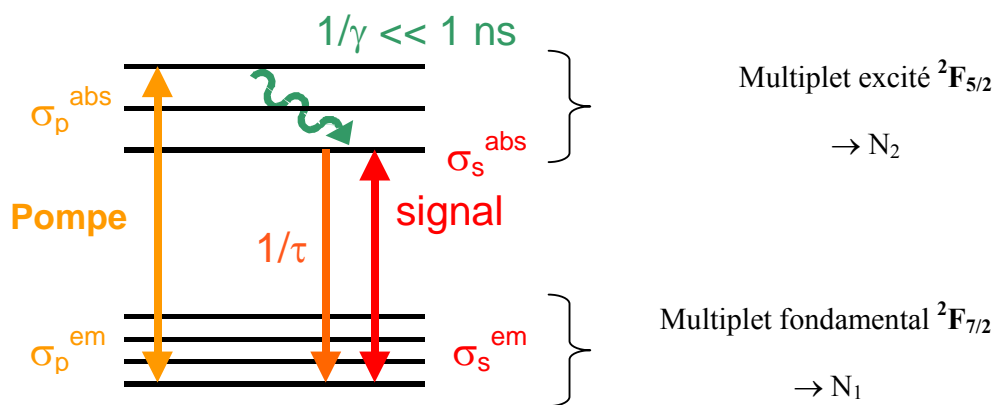


Figure 4.21 : diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans une matrice de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  où apparaissent les différents paramètres du laser

4.4.4.4. Mesure de la section efficace de gain de luminescence

Le calcul des sections efficace d'émission et d'absorption nous permet de faire une simulation des possibilités laser de notre matériau. Pour cela, nous calculons le gain en fonction des différentes proportions d'absorption et d'émission (figure 4.22).

$$g_L = \sigma_{eL} \cdot N_2 - \sigma_{aL} \cdot N_1 \dots\dots\dots 2.2$$

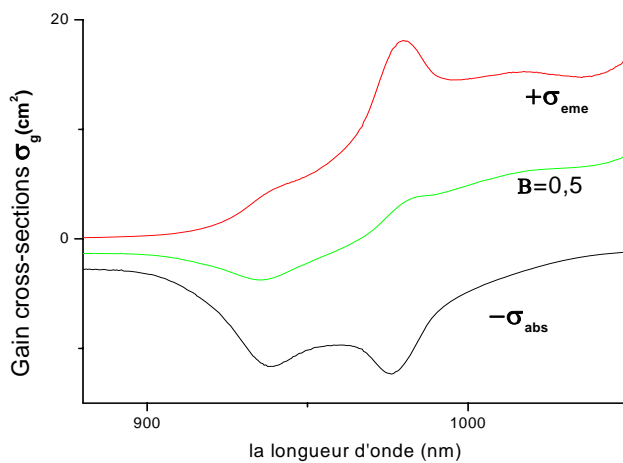


Figure 4.22 : Section efficace de gain d'une fibre LGW, pour différents taux d'inversion de population :  $\beta = N_2 / N_t = 0, 50, 100\%$

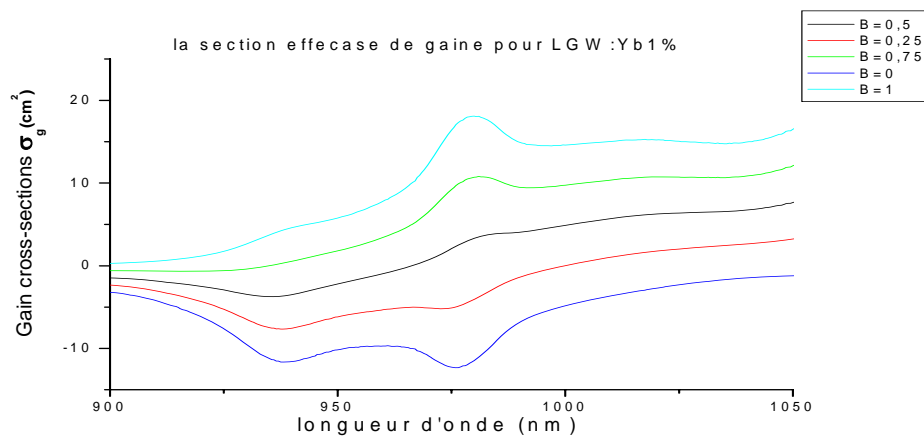


Figure 4.23: Section efficace de gain de luminescence de l'ion  $Yb^{3+}$  dans une matrice LGW

Comme nous l'avons déjà défini au paragraphe 1.3.5 relatif à l'émission laser de matrices dopées ytterbium, selon un schéma laser pseudo quatre-niveaux, le calcul de la section efficace de gain définie à partir des équations (1.23) jusqu'à (1.26) par la relation:

$$\sigma_{gain}(\lambda) = \beta \sigma_{emi}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \dots \dots \dots 4.3$$

Cette grandeur est utile pour estimer les longueurs d'ondes possibles de l'émission laser. Pour une longueur d'onde donnée et pour une fraction  $\beta$  fixée de population dans l'état excité, les longueurs d'onde ayant une section efficace de gain positive seront susceptibles d'être observées dans une émission laser. Les calculs ont été réalisés pour différentes valeurs de  $\beta$  en utilisant les sections efficaces d'émission et d'absorption calculées précédemment. Les résultats sont présentés sur la (figure 4.23).

Nous pouvons voir que ce matériau permet d'accorder l'émission laser sur une plage de fréquence large (pratiquement de 975 nm à 1 $\mu$ m), pour des valeurs de taux d'inversion supérieurs ou égaux à 0,5

La longueur d'onde d'oscillation escomptée en l'absence d'éléments sélectifs en fréquence dans la cavité laser dépend principalement du rapport d'inversion de population. Pour obtenir une oscillation laser,  $\sigma_{gain} > 0$  est nécessaire. Comme on le voit, un coefficient inversion modéré ( $\beta = 0.5$ ) est capable d'atteindre la condition de seuil laser. Pour une valeur moyenne du coefficient d'inversion ( $\beta > 0.5$ ), la gamme de lasers accordables d'exploitation se situe dans la région spectrale : 980-1050 nm.

Toutes ces mesures nous ont permis de sonder les caractéristiques de la luminescence de l'ion  $Yb^{3+}$  dans la matrice de  $LiGd(WO_4)_2$ . Nous avons pu ainsi déterminer la longueur d'onde de chaque transition entre les niveaux :  $^4F_{5/2}$  et  $^4F_{7/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$ . Nous avons également mesuré de façon plus précise l'intensité d'émission et le déclin de luminescence de la transition **5-3** qui correspond à l'émission laser. Ces résultats nous ont permis de mieux connaître les potentialités laser de ce matériau. En traçant le spectre des sections efficaces de gain, nous pouvons voir que la qualité de nos cristaux est suffisante pour espérer obtenir l'effet laser.

#### 4.4.5. Propriétés spectroscopiques de l'émission laser dans LGW : Yb

Basé sur les propriétés spectroscopiques déduites, les trois paramètres importants  $\beta_{\min}$ ,  $I_{\text{sat}}$  et  $I_{\min}$  peuvent être évalués.  $\beta_{\min}$  qui est défini comme la fraction d'inversion minimum de population d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  qui doivent être excités en équilibre entre les ions exactement avec l'absorption de l'état fondamental à la longueur d'onde d'émission, peut être calculé par les expressions suivantes :

La fraction minimale d'ions à porter à l'état excité pour obtenir l'oscillation laser est telle que  $\sigma_g$  soit positive. Le gain nul à une longueur d'onde laser  $\lambda_l$  donnée définit le paramètre  $\beta_{\min}$  selon :

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{\sigma_{\text{em}} + \sigma_{\text{abs}}} = 20.36 \%$$

$$I_{\text{sat}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{abs}} \tau_{\text{em}}} = 4.361 \text{ (KW / cm}^2\text{)}$$

Cette intensité mesure la saturation de la transition d'absorption du faisceau de pompage par les ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Plus la valeur de ce paramètre est faible, plus cette absorption est efficace ; c'est le cas de notre matériau par rapport à d'autres matrices tungstates. En général en fonctionnement laser, cette saturation n'est pas atteinte, car l'émission stimulée repeuple le niveau fondamental. Ce paramètre nous permet de comparer l'efficacité du pompage d'un matériau à un autre.

Ainsi, l'intensité minimale de pompe  $I_{\min}$ , utilisé pour indiquer l'utilité relative des différents matériaux laser dopés  $\text{Yb}^{3+}$ , on déduit:

$$I_{\min} = \beta_{\min} I_{\text{sat}} = 0.887 \text{ (KW / cm}^2\text{)}$$

D'après l'équation (1.30) :

$$I_{p \min} = \frac{h \nu_p}{\tau \left( \sigma_{\text{abs } p} \frac{\sigma_{\text{em } L}}{\sigma_{\text{abs } L}} - \sigma_{\text{em } p} \right)}$$

Les valeurs de ces paramètres importants performances du laser sont énumérées dans le tableau 4.7:

Tableau 4.7 : Caractéristiques spectroscopiques et les paramètres laser du cristal LGW:Yb<sup>3+</sup> comparé avec d'autres tungstates doubles et quelques oxydes.

Cristaux	$\tau_{em}(ms)$	$\sigma_{ab}(10^{-20}cm^2)$	$\lambda_{em} (nm)$	$I_{sat}$ (kw/cm <sup>2</sup> )	$\beta_{min}$ (%)	$I_{min}$ (kw/cm <sup>2</sup> )	Réf
LGW	0.38	12.25	995	4.36	20.3	0.887	Ce travail
LLuW	0.55	1.68	997	11.4	2.3	0.26	[98]
LLaW	1.07	1.95	1039	7.96	4.7	0.44	[99]
KYW	0.6	13.3	1023	2.1			[100]
KGW	3.5	12	1025	2.8	6.0	0.15	[100]
YSO	0.70	2.1	1035	11.2	6.9	0.09	[101]
FAP	1.08	10	1043	11.9	4.7	0.09	[102]
GCOB	2.6	0.55	1032	25.5	6.0	1.54	[103]
BCBF	1.17	1.3	1034	17	9.7	1.64	[104]
BLB	3.7	2.9	1010	21.3	16.0	3.4	[105]
YAG	1.15	0.1	1029		2.55		[106]

La caractérisation spectroscopique de nouveaux cristaux LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé Yb<sup>3+</sup> a été entreprise. Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont mesurés à  $22 \cdot 10^{-20} cm^2$  à 995 nm et  $12,25 \cdot 10^{-20} cm^2$  à 975 nm, respectivement. Le taux d'excitation minimal  $\beta$  de l'ion Yb<sup>3+</sup>, l'intensité de pompe minimal  $I_{min}$  et l'intensité de pompe de saturation  $I_{sat}$  sont calculés. Un large spectre d'émission qui s'étend de 900 à 1020 nm a été obtenu, pour une excitation à 960nm. L'éclatement du niveau fondamental  $^2F_{7/2}$  est de  $364 cm^{-1}$ . La bande d'émission intense à 995 nm présente une FWHM de 20 nm. Tous ces paramètres font de ce matériau un candidat prometteur pour l'émission laser à impulsions courtes accordable,

pompé par diodes laser à semi-conducteurs dans la région spectrale proche infrarouge ( $\sim 1\mu\text{m}$ ).

Pour réaliser l'amplification optique, le rendement quantique du niveau de départ de la transition amplificatrice, doit être le plus grand possible, vu que c'est le mécanisme d'émission stimulé qui est responsable de l'amplification. En général les transitions non radiatives vont dépeupler le niveau amplificateur et sont donc néfastes. Par contre, pour certaines applications où l'on cherche à peupler le niveau émetteur par pompage dans un niveau supérieur, ces mécanismes non-radiatifs peuvent s'avérer très utiles.

La réabsorption de l'émission augmente alors le seuil laser. Le choix de la matrice est donc particulièrement important dans le cas d'un système quasi-4 niveaux, puisque c'est le champ cristallin qui détermine l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le niveau terminal de la transition laser. L'éclatement du multiplet fondamental sous l'effet du champ cristallin doit être maximal.

Pour une conclusion et à partir des données spectroscopiques présentées dans ce chapitre, le calcul de plusieurs paramètres permet d'évaluer les potentialités laser de nos différents cristaux. Ainsi, la détermination des sections efficaces de gain montre que l'émission laser peut être obtenue sur une gamme de longueur d'onde importante.

La puissance de seuil théorique, qui est le produit de l'intensité de saturation de pompage et de la fraction minimale d'ions à porter dans l'état excité pour réaliser l'inversion de population, permet également de comparer le comportement de nos matériaux au seuil de l'effet laser.

Pour conclure ce chapitre, on peut dire que ces systèmes laser trouvent de nombreuses applications dans notre vie de tous les jours et pour les scientifiques [107, 108] : dans la médecine (chirurgie de la peau, des dents ou de l'œil), l'usinage et le micro-usinage, les télécommunications, l'étude de réactions chimiques ou encore la spectroscopie par absorption à deux photons.



## CONCLUSION

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés aussi bien à la croissance qu'aux caractérisations structurales et spectroscopiques de cristaux appartenant à la famille des tungstates : LGW et LLuW dopés en Ytterbium.

Nous avons étudié, La préparation de la phase, La croissance cristalline et la caractérisation optique du nouveau composé Yb: LiGd (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ont été réalisés pour la première fois.

Dans un premier temps nous avons réussi à réaliser la phase LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé ytterbium et non dopé à une certaine température, nous avons fait des traitements thermiques pour différentes températures, et finalement on arrive à former ces deux phases à 730 et 700C° respectivement, pour la première phase LGW. Elle a été formée par le passage par une phase intermédiaire monoclinique LGW- $\alpha$  vers la phase de structure tetragonale LGW.

Nous avons tout d'abord sélectionné des ions capables de remplacer les ions constitutifs de la matrice. Nous avons choisi de remplacer l'ion gadolinium par une autre terre rare (Yb). L'incorporation de Yb dans la matrice LGW pour différentes concentrations on a vu que la phase quadratique de LGW à été limitée à 5% de Yb, puis le mélange devient biphasé, elle change de structure vers la monoclinique à partir de 50% de concentration. Le remplacement de l'ion Gd<sup>3+</sup> par l'ion Yb<sup>3+</sup> dans la matrice LGW ne gêne pas la synthèse ni la croissance cristalline, (au moins jusqu'à une substitution de 5% pour la croissance). Par ailleurs, la concentration en ytterbium est constante le long des cristaux ainsi élaborés et égale à la concentration initiale. Cette propriété est attribuée à la proximité des rayons ioniques des deux ions Gd<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>, ainsi qu'à la similitude de leurs propriétés chimiques en tant que terres rares.

Nous avons ensuite évalué la faisabilité de ces nouveaux matériaux sous forme de monocristaux par la technique de tirage  $\mu$ PD. Ces monocristaux de doubles tungstates de gadolinium et de lithium, de bonne qualité, ont été élaborés sous forme de fibres cristallines par la technique  $\mu$ PD. On arrive à faire croître ces monocristaux de LGW de nombreuses compositions, ceci nous a permis d'explorer l'ensemble de la solution solide du matériau. Les fibres obtenues possèdent de bonnes propriétés, aussi bien structurales qu'optiques. La technique de croissance –Micro pulling Down- à Lyon a été mises en jeu permettant

l'obtention de fibres de très bonnes qualités avec des compositions extrêmement proches de la stœchiométrie. Nous avons ainsi réussi à décrire les processus qui permettent de stabiliser la croissance partir du contrôle de tous les paramètres de croissance pour ce nouveau matériau commençant par la vitesse de croissance, la puissance, la hauteur de ménisque, le diamètre et terminant par la microsonde. Et nous avons aussi caractérisé les compositions des échantillons cristallins par des voies classiques telle que spectroscopiques plus originales par la diffusion Raman ou encore par l'émission de fluorescence de l'ion terre rare  $\text{Yb}^{3+}$  utilisé comme sonde structurale.

Les propriétés structurales du monocristal LGW sont confirmés par le DRX, l'affinement de structure par la diffusion de neutrons, l'orientation Laue, et la camera CCD, même le FTIR sur les poudres LGW :Yb pour différents concentrations ou il ya un changement de la distribution des bandes de vibration  $\text{WO}_4$  à partir de 10% molaire de Yb.

Ces résultats constituent à eux seuls une grande réussite dans nos travaux de recherche et le dopage par une terre rare comme l'ytterbium jusqu'à un taux de 5% mol permet d'entrevoir de nombreuses applications de nos fibres. Nous avons donc décidé de poursuivre nos investigations en étudiant l'effet de la terre rare sur la structure du matériau, ainsi que le comportement spectroscopique de l'ion activateur dans une telle matrice. La partie spectroscopique sera donc consacrée à l'interaction entre la matrice LGW et l'ion dopant  $\text{Yb}^{3+}$  ainsi qu'à l'étude de la luminescence de cet ion activateur.

Pour compléter ces recherches sur le LGW, nous avons étudié leur propriétés spectroscopiques en tant que matrice hôte de l'ion terre rare activateur ytterbium  $\text{Yb}^{3+}$ , en exploitant d'abord ses possibilités de sonde structurale ainsi que les paramètres optiques permettant d'évaluer les potentialités laser.

L'analyse spectroscopique a été réalisée au LPCML de l'UCB-Lyon1. L'éclatement du niveau électronique fondamental, produit par le champ cristallin, est un facteur important dans les lasers à base d'ytterbium. En effet, le niveau terminal de l'émission laser appartient au niveau électronique fondamental, il est donc susceptible d'être peuplé thermiquement si l'éclatement du niveau électronique est faible. Or, plus ce niveau est peuplé, plus l'inversion de population, et donc l'effet laser, est obtenue pour une puissance de pompe élevée.

Ce laser est alors appelé quasi 4 niveaux, cette caractéristique constitue un point fort de notre matrice. Cependant, la section efficace d'absorption dans le LGW est voisine de celle du KGW et KYW et même supérieure à la plupart des matériaux usuels. La section efficace d'émission stimulée ainsi que la durée de vie radiative de chaque cristal ont été déterminées.

Nous avons tracé les diagrammes des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans le monocristal LGW laser à partir d'une approche expérimentale.

A partir de ces données spectroscopiques mesurées, le calcul des paramètres laser a permis d'évaluer les potentialités laser de ces différents cristaux. La détermination des sections efficaces de gain montre que l'émission laser peut être obtenue sur une large gamme de longueurs d'ondes pouvant donner lieu à une émission accordable.

Enfin, nous dressons une liste non exhaustive des paramètres pour les lasers solides dopés à l'ytterbium (pour des applications de puissance) qui fait appel à la physique du solide, la science des matériaux et l'optique :

- ☐ Physique du solide (stabilité des phases, compatibilité des ions ytterbium avec la matrice cristalline, seuils de dommage élevés,...)

- ☐ Science des matériaux (cristallogenèse, mise en forme favorable, bonne qualité cristalline, propriétés mécaniques et thermiques,...)

- ☐ Propriétés optiques (paramètres laser, indice de réfraction, propriétés thermo-optiques, largeur de la bande d'absorption suffisante pour compenser la dérive thermique en longueur d'onde des diodes de pompage,...)

En perspective nous allons maintenant proposer quelques directions de recherches qu'il serait intéressant d'explorer dans le but de compléter les travaux qui ont été réalisés durant ce travail.

Tout d'abord, une étude de la micro luminescence sur des céramiques de LGW :  $\text{Yb}\%$  pour l'objectif de l'étude de transfert d'énergie entre les bandes de  $\text{WO}_4$  et  $\text{Yb}$ , et le transfert de charge  $\text{Yb-O}$ ,  $\text{Gd-Yb}$

Il serait également très instructif de disposer de mesures des spectres d'émission et d'absorption d'  $\text{Yb}$  : LGW,  $\text{Yb}$  :  $\text{LiLuW}$  à différentes températures. La mesure des spectres à basse température peut s'effectuer sur les échantillons placés dans une enceinte cryogénique.

Ainsi que l'étude de domaine monophasé pour des solutions solides de  $\text{LiGd}_{1-y-x}\text{Lu}_y\text{Yb}_x$  et la limite sur  $\text{Lu}\%$  de la faisabilité de la croissance cristalline par la technique  $\mu\text{PD}$

Etude d'autres matériaux de même famille de Tungstate : la phase, la croissance cristalline et les caractérisations structurales et optiques.

Je ne pourrais m'empêcher d'ajouter pour finir, que ce travail, par le tour du monde en raccourci qu'il m'a imposé, m'a enrichi aussi bien sur le plan scientifique qu'humain.

Blida, Alger, Lyon, Sendai, USA. Toutes ces étapes qui ont jalonné mon parcours jusqu'à la soutenance, m'ont permis de tirer profit d'une diversité de moyens matériels et de méthodes de travail, de découvrir et d'apprécier différentes cultures.

L'accueil et l'aide que j'ai reçus dans ma quête de savoir m'ont amené à vérifier cette très belle pensée de Saint-Exupéry dans " Terre des hommes " : *"la grandeur d'un métier est, peut être, avant tout, d'unir les hommes. Il n'est qu'un luxe véritable et c'est celui des relations humaines"*.



## REFERENCES

1. W.B. White in *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial Minerals*, 1: A, P. 123 (1993).
2. P.V. Klevtsov, R.F. Klevtsova, *J. Chem. Struct.*, 18-3, p.419 (1977).
3. José María Cano Torres « doubles wolframites y Doubles molybdates Tetragonales par Lasers en  $\lambda = 2\mu\text{m}$  » Madrid, Juin 2010.
4. P.V Klevtsov, L.P Kozeeva, *Kristallografiya*, Vol. 15, pp 57-61, January-February, (1970).
5. G.E. Peterson, P.M. Bridenbrough, *Appl. Phys. Letters*, 4, 173 (1964).
6. L.G Vaan Uttert and R.R Soden, *J. chem. phys.*, 36, 1797 (1962).
7. P.V Klevtsov and L.P Kozeeva, *Sov. Phys. –Dokl*, 14, 185 (1969).
8. L.G Van Uttert, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 46 (1969).
9. L.G Van Uttert and R.R Soden, *J. Chem. Phys.*, 36, 517, 1289 (1962).
10. P.V Klevtsov and L.Yu Kharchenko, *Growth of crystals*, Vol. 7, Nauka, Moscow (1967), p. 333.
11. A. Maier, M.V. Provotorov, and V.A. Balashov, *Russian Chemical Reviews*, 42 (10), 1973.
12. P.V Klevtsov, L.P Kozeeva and R.F Klevtsova, *Izv.Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat.*, 5, 1865 (1969).
13. M.V Mokhosoev, V.L Krivobok, S.M Aleikina, N.S Zhigulina, and K.G. Kisel, *Izv, Akad, Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 3, 1657 (1967).
14. V.L. Spitsyn and V.K. Trunov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. 185, 854 5 (1969).
15. R.F Klevtsov. And N. V Belov. *Kristallografiya*, Vol. 15, N0.1, pp. 43-46, January-February, 1970.
16. R. Salmon., *Thèse de doctorat, Univ. Bordeaux 1, France* (1972).
17. L.L.Y Chang. *Mineral. Mag.* 36, 436, 1967.
18. O.I Kondratov, V.A Efremov, K.I Petrov and v.v Fomichev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 23 (2), 1978.
19. P.V Klevtsov and R.F Klevtsova, *Kristallografiya* 15, 294, 1970.
20. L.N. Dem'Yanets, V.V. Ilyukhin, A.V. Chichagov, N.V.Belov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mat.*, 3, p.2221 (1967).

21. A. Verneuil, Annales de chimie et de physique 8<sup>e</sup> série III (1904), 20.
22. J. Czochralski, Z. Physik Chem. 92 (1918) 219.
23. M. Spiesser, Jan Czochralski et la méthode de tirage des cristaux, Bulletin GFCC (Mai 1999).
24. D. Elwell, H.J. Scheel, crystal Growth from high-temperature solution, New York Academic Press (1975).
25. J.C. Bouillard, Et l'homme créa la pierre (collections de Minéraux), Université Pierre et Marie Curie (1996).
26. H.J. Scheel, J. Cryst. Growth 211(2000) 1.
27. R.A. Laudise, The growth of single crystal, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1970).
28. T.H. Maiman, Nature 187 (1960) 493.
29. L.F. Johnson et K. Nassau, Proc. IRE 49 (1961) 1704.
30. D. Vivien, Ann, Chim. Fr. 20 (1995) 211.
31. « Growth and characterization of non-linear Optical materials », progress in crystal growth and characterization of Materials 20 (1990) 1.
32. Courtesy: Dr. Chaminade, ICMCB.
33. R.S. Feigelson, J. Cryst. Growth 79 (1986) 669.
34. G. Boulon, Fibres monocristallines lasers de Niobates à susceptibilités diélectriques non linéaires  $\chi(2)$  élevées, pures ou dopées par des ions terres rares. Thèse, université Claude Bernard Lyon I, France (1996).
35. Feigelson R. S., Luh Y. S, Fejer M. M. and Byer R. L. J. Crystal Growth, Volume 78 (1), (1986) 135- 197.
36. Fejer M., Nightingale J.L., Magel G.A., Byer R.L., Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 1791.
37. D. Elwell, H.J. Scheel crystal growth from high temperature solution. New York Academic press (1975).
38. D. Elwell, P. capper, M. D'Agostino, J. Cryst. Growth 29 (1975) 263.
39. L.F. Johnson et K. Nassau, First continuous operation of an optically pumped solid-state laser in Nd: CaWO<sub>4</sub> at 1.06 microns, Proc. IRE 49 (1961) 1704.
40. N.S. Belokrinskii, N.D. Belousov, V. I. Bonchkovskii, V.A. Kobzar'-Zyaenko, B.S. Skorobogatov, and M.S. Sosin, Ukrain. Fiz.Zhur., 14, 1400(1969).
41. G. M. Zverev and G. Ya. Kalodnyi, Zhur. Eksper. Teor. Fiz. 52, 337 (1967).
42. R. Heindl, F. Damay, and R. der Agobian, J. Lories, Compt. Rend., 261, 3335 (1965).
43. G.E. Peterson and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. Letters, 4, 1973 (1964).

44. A.A.Kaminskii, A.A.Maier, N.S.Nikonova, M.V.Provotorov, C.E.Sarkisov, *Phys. Stat. Solidi (a)*, 12, K73 (1972).
45. A.A.Kaminskii, P. V.Klevtsov, and A. A. Pavlyuk, *Phys.Stat.Solidi (a)*, 1, K91 (1970).
46. A.A.Kaminskii, P.A.Pavlyuk, and P.V.Klevtsov, *Optika i Spektrosk.*, 28, 292 (1970).
47. Romain Gaumé : « Relations structure-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion », thèse de doctorat de l'université Pierre & Marie Curie (Paris 6), 2002.
48. Effect of Yb<sup>3+</sup> content on purity and crystal growth of Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> K. Lebbou, H.Itagaki, A.Yoshikawa,T.Fukuda, F.Carillo-Romo, G.Boulon, A.Brenier, M.Th.Cohen-Adad. *J. Crystal Growth* 210 (2000) 655-662.
49. Yb<sup>3+</sup> doped Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BNN) growth, characterization and spectroscopy F.Carrillo-Romo, C.Goutaudier, Y.Guyot, M.th..Cohen-Adad, G.Boulon, K.Lebbou, A.Yoshikawa, T.Fukuda. *Optical Materials* 16 n°1-2 (2001) 199-206.
50. Yb<sup>3+</sup>- Doped “Ca<sub>8</sub>La<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>” Oxyapatite:Single crystal Fibers Grown by the Micro-Pulling-Down Method,Structural and Spectroscopic Characterizations. G. Boulon, A.Collombet, A. Brenier , M-Th. Cohen-Adad A. Yoshikawa,K. Lebbou, J.H. Lee, T. Fukuda, *Advanced Functional Materials* 11 (2001) 263-270.
51. Growth and spectroscopic analysis of Yb<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> fibre single crystals for fibre laser A.Yoshikawa, G.Boulon, L.Laversenne, H.Canibano, K.Lebbou, A.Collombet, Y.Guyot, T.Fukuda *J.of Applied Physics (USA)* 94 (2003) 5479-5489.
52. Yb<sup>3+</sup> -doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet single crystals grown by the Micro-Pulling Down technique for laser application. 2<sup>nd</sup> part: concentration quenching analysis and laser optimization. Y. Guyot, H. Canibano, C. Goutaudier, A. Novoselov, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon *Optical Materials* 28 (2006) 1-8.
53. Crystal growth and characterization of Yb-doped GGG A.Novoselov, Y.Kagamitani, T.Kasamoto, Y.Guyot, H.Ohta, H.Shibata, A.Yoshikawa, G.Boulon, T.Fukuda *Mater. Res. Bull.* 42 (1) 27-32 (2007).
54. Yb<sup>3+</sup>-doped NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fibre single crystals grown by the micro-pulling down technique and emission spectroscopic characterization A. Karek, K. Lebbou, M. Diaf, A. Brenier and G. Boulon *Materials Research Bulletin*, Volume 42, Issue 3, (2007) 532-543.
55. Spectroscopic Properties and Quenching Processes of Yb<sup>3+</sup> in Fluoride Single Crystals for Laser Applications A. Bensalah, M. Ito, Y. Guyot, C. Goutaudier,



- A.Jouini, A.Brenier, H. Sato, T. Fukuda and G. Boulon. *J. of Luminescence*, 122, p.444-446, Jan 2007.
56. Crystal Growth, Yb<sup>3+</sup> Spectroscopy, Concentration Quenching Analysis and Potentiality of Laser Emission in Ca<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> M. Ito, C. Goutaudier, K. Lebbou, Y. Guyot, T. Fukuda, G. Boulon *J.Phys.:Condens. Matter (IOP, London)* 16 (2004) 1-21.
  57. W. Krupke : "Ytterbium Solid-State Lasers – The first decade", *IEEE Journal On Selected topics in Quant. Elec.* , Vol. 6, No. 6, pp. 1287-1296 (2000).
  58. Sébastien CHÉNAIS : « Nouveaux matériaux laser dopés à l'ytterbium : performances en pompage par diode et étude des effets thermiques » thèse de doctorat université paris XI UFR scientifique d'Orsay (décembre 2002).
  59. F. Mougel : "Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) Ca<sub>4</sub>TRO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique ; croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser", thèse de doctorat de l'Université Pierre & Marie Curie - Paris VI, 1999.
  60. Antoine Courjaud : « Sources laser femto-seconde pompées par diode basées sur l'ion Ytterbium », thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, No. d'ordre 2392, 2001.
  61. Paul-Henri Haumesser : « Élaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés à l'ytterbium », thèse de doctorat de l'université Pierre & Marie Curie (Paris VI), spécialité Sciences des matériaux, 2000.
  62. Lasers femto-seconde Yb<sup>3+</sup>: BOYS et Yb<sup>3+</sup>: SYS Pierre Raybaut.
  63. 13 P.H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, Determination of laser parameters of ytterbium doped oxide crystalline materials, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(10), 2365-2376 (2002).
  64. L.D. Deloach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, "Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications", *IEEE J. Quantum Electron*, 29 (1993) 1179-1191.
  65. Ricard J. Brevet d'invention n° 2 321 326 (1975) "procédé de fabrication en continu de monocristaux préformés", Aout 1975.
  66. T. Fukuda, *Advances in materials Research* 8 (2007).
  67. K. Lebbou, *Mater Research Bull* 35, 1277 (2000).
  68. El Hassouni Abdessellem Thèse de Doctorat Lyon-1 (2004) : « Croissance, caractérisations structurales et analyses spectroscopiques de fibres monocristallines de

la famille des niobates  $\text{LiNbO}_3$  (LN),  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) et  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) à propriétés non linéaires ».

69. R.S. Feigelson « pulling optical fibers », *J. Crystal Growth*, 79 (1986) 669-680.
70. T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda “fibers crystal growth from the melt” Springer Verlag, (Berlin), (2004), pp. 47-87.
71. J.C. Brice, *J. Crystal Growth*, 2 (1968) p395 – 7 (1970) p9.
72. W.G. Pfann « Zone melting » John Wiley & Sons, New York, (1958) P. 153.
73. J.A. Burton, R.C. prim, W.P. Slichter « the distribution of solute in crystal growth from the melt. Part 1: theoretical » *J. Chem. Phys.*, volum21, Issue 11, (1953) 1987-1991.
74. R.F. Belt, R.C. Puttbach, D. A. Lepore “Crystal growth and perfection of large Nd:YAG single crystals”. *J. Crystal Growth*, Vol. 13/14, (1972), pp. 268-271.
75. R. R. Monchamp “The distribution coefficient on neodymium and lutetium in Czochralski grown YAG” *journal of crystal growth*, Vol. 11, Issue 3 (1971), 310-312.
76. C. Belouet: “About the Crystalline perfection of Nd<sup>3+</sup>-Doped YAG single crystals” *J. crystal growth*, Vol. 15, Issue 3 (1972), pp. 188-194.
77. V.I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Hasegawa, T. Fukuda: “growth of YAG: Nd fiber crystals by micro-pulling-down technique”. *J. crystal growth*, Vol. 204, Issue 1-2 (1999), pp. 155-162.
78. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy). [www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf).
79. CRNA. 2 Bd. Frantz Fanon. Bp. 399, RP Alger.
80. EPMA (JXA-8621MX, JEOL) USA.
81. Thèse M. Derbal, « cristallogénèse, caractérisation structural et optique des doubles tungstates  $\text{LiA}_{1-x}\text{B}_x(\text{WO}_4)_2$  A= Lu, In, B=Yb, Tm ». 2007, Alger.
82. Laidoun. A. « croissance cristalline de fibres de Saphir non dopées et dopées titane par la technique de la micro-pulling down et tirage par la méthode LHPG de fibres eutectiques appartenant au système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . A la recherche de fibres multifonctionnelles ». soutenue le 28-11-2010 à l’université de Batna. Algérie.
83. Farhi H. «Croissance de fibre monocristaux de type  $\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  par les techniques LHPG et  $\mu$ -PD pour des applications de scintillation », soutenue en 2008 à l’université d’Annaba, Algérie.

84. Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, B. Delmon "Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes" Powder technology 7 21-38 (1973).
85. N Kaufherr, L Mendelovici, M Steinberg: "The preparation of Cerium (III) aluminate at lower temperatures. IR, X-Ray and Electron Spin Resonance study" J of the Less-Common metals 107 281-289 (1985).
86. Gérard Aka "Alumino-gallates de sodium-lanthanides de type alumine  $\beta$ , agnétoplombite ou mixte: cristallographie, étude spectroscopique et propriétés physiques" Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (1988).
87. S. Erdei, L. Galambos, I. Tanaka, L. E. Cross, R.S. Feigelson, F.W. Ainger, H. Kojima « In-homogeneities and segregation behavior in strontium-barium niobate fibers grown by LHPG » Journal of crystal growth, Vol. 167, Issue 3-4, (1996) pp.670-680.
88. Astrid Aron: "Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires  $M_4RO(BO_3)_3$  ( $M=Sr, Ca$  et  $R=Y, La, Gd$ ) dopés par les ions  $Yb^{3+}$  et/ou  $Er^{3+}$ ." Thèse de doctorat de l'université P&M Curie Paris 6 (2002)
89. R. D. Shannon, Acta. Cryst. A32, 751, 1976.
90. Lebbou K. and Boulon G., Fiber Crystals Grown by Micro-Pulling Down ( $\mu$ -PD) and Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) Techniques, Springer Verlag Edition, Editor T. Fukuda (2004).
91. "Dispositif d'élaboration de monocristaux par la méthode CZ: Application au  $LiNbO_3$ ", J.M. Haussonne, Bulletin de la société française de céramique, A 513 (1973) 33-54.
92. "Contribution à l'étude de la croissance des cristaux de  $NaCl$  en bain fondu par la méthode de Czochralski", R. Shasikante, thèse de 3e cycle, Sc. Marseille, 1971.
93. [http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM\\_CSP\\_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml](http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM_CSP_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml)
94. Tungstates pour la conversion de fréquence laser par décalage RAMAN. Relation propriétés structurales/ Propriétés vibratoires, croissance cristalline et caractérisations.
95. A. Brenier, G. Boulon, "Overview of the best  $Yb^{3+}$ -doped laser crystals", J. Alloys and Compd., 323-324 (2001) 210-213
96. "Nouveaux matériaux laser dopés à l'ytterbium : performances en pompage par diode et étude des effets thermiques". S. Chénais, Thèse de Doctorat, Université Paris (XI), 2002.

97. M. Derbal, D. Ouadjaout, F. Siserir, V. Jubera, J.P. Chaminade, A. Garcia: «Emission spectrum and simulated Laser Parameters of Yb<sup>3+</sup>:LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal». *Opt. Mat.* Vol.32 (2010) 756-758.
98. M. Derbal, V. Jubera, S. Scheinhard, D. Ouadjaout, J.P. Chaminade, S. Pechev, A. Garcia: «Synthesis and Spectroscopic Properties of a New Ytterbium -doped LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal ». *JNCO'2007*, Grenoble.
99. N.V. Kuleshov, A.A. Lagastky, A.V. Podolipensky, V.P. Milkhailor, G. Huber, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1317.
100. R. Gaume, P.H. Haumesser, B. Viana, D. Vivien, B. Ferrand, G. Aka, *Opt. Mater.* 19 (2002) 81.
101. S.A. Payne, L.D. DeLoach, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano, W.F. Krupe, B.H. Chain, G. Loutts, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 497.
102. F. Mougel, K. Pardenne, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 164.
103. K.I. Schaffer, L.D. DeLoach, S.A. Payne, *IEEE J. Quantum Electron* 32 (1999) 741.
104. P.H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) 2365.
105. L. Tang, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang, "Phase diagram, growth and spectral characteristic of Yb<sup>3+</sup>:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal", *J. Crystal Growth* 282 (2005) 376-382.
106. J. M. Eichenholz, M. Li, I. Read, S. Marzenell, P. Féru, R. Boggy and J. Kafka, In: *Proceedings of SPIE (Solid State Lasers XV: Technology and Devices)*, Published by SPIE: The International Society for Optical Engineering, vol. 6100 (2006) 61000H/61001-61000H/61013).
107. P. Becker, *Adv. Mater.* **10** (13) (1998) 979-992.