

# Croissance de fibres cristallines de méta-borate de baryum ( $\beta$ -BBO) par la technique de micro-Pulling Down pour la conversion de fréquences dans le domaine VUV

Nawal Ferdi, Régine Maillard, Alain Maillard, Marianne Cochez

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, U.R. 4423  
*[marianne.cochez@univ-lorraine.fr](mailto:marianne.cochez@univ-lorraine.fr)*

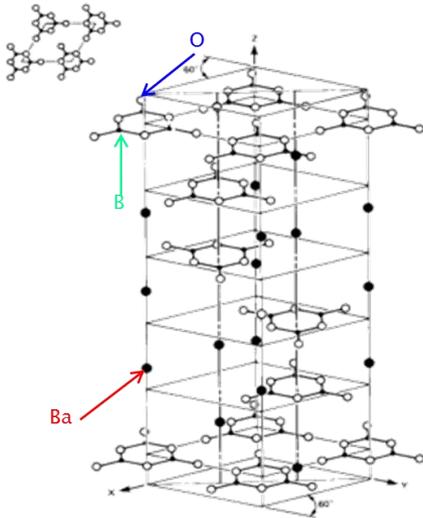
*Otique Nice 2022 - 5 juillet 2022*

# Pourquoi la croissance cristalline du méta-borate de baryum $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ( $\beta$ -BBO) ?

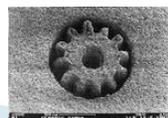
2 polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$   
(transition à 925 °C)



$\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  : phase basse température  
**non centro-symétrique**



D. EIMERL, et al. . *Journal of applied physics*, **62** (5), p. 1968-1983 (1987).

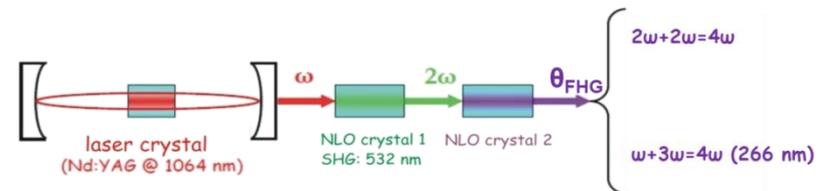


- Cristal optique non linéaire
- Non hygroscopique
- Fusion congruente (1095°C)
- Propriétés optiques :

- Biréfringence élevée (0,132 à 532 nm)
- Domaine de transparence large (189-3500 nm)
- Coefficient effectif SHG élevé :  $d_{\text{eff}}$  type 1 (1064-532 nm) 1,29 pm.V<sup>-1</sup>



Génération de lumière UV (193 nm – 300 nm)  
par conversion de fréquences IR

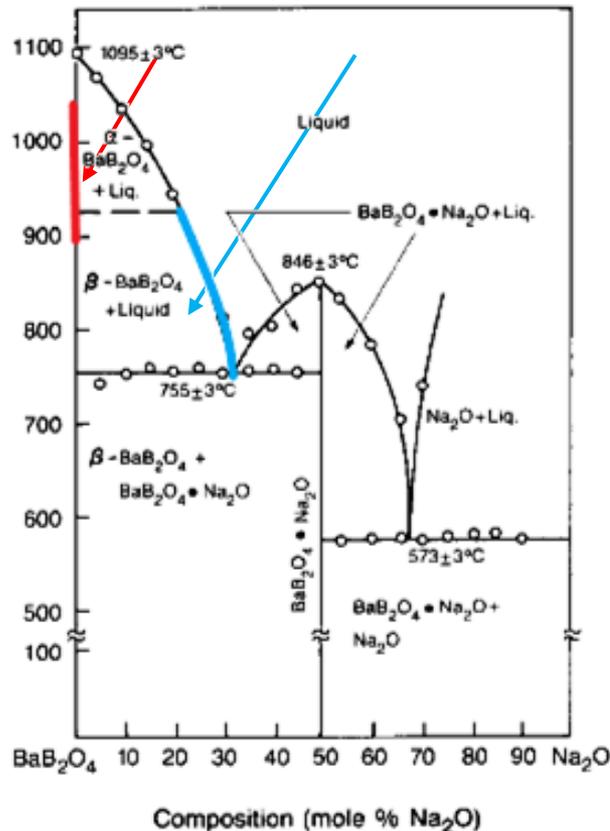


**Intérêt : réalisation lasers à solides**

Micro-usinage, chirurgie médicale, synthèse photochimique, écrans .....

# Etat de l'art sur la croissance cristalline de $\beta$ -BBO

surfusion Flux



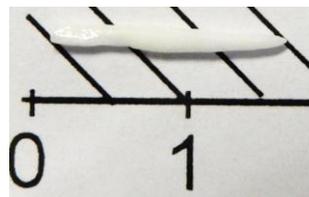
Huang Q.Z. et.al. Acta Physica Sinica, **30-4**(1981) 559

En présence de flux (  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ... ) :

- **Massif** par **Top Seeded Solution Growth** (Largement développé)
- **Fibre** par **Laser Heated Pedestal Growth** <sup>1,2</sup> (2 essais)

Sans flux ( en surfusion ) :

- **Massif** par **Czochralski** réalisée au LMOPS
- **Fibre** par  **$\mu$ -Pulling Down** : 2 essais  
(A. Maillard, K. Lebbou) 2007 → fibres  $\alpha$   
(M. Ferriol, M Cochez) 2017 → fibres polycristallines biphasées  $\alpha$  et  $\beta$



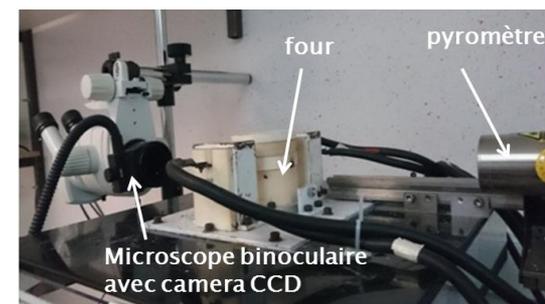
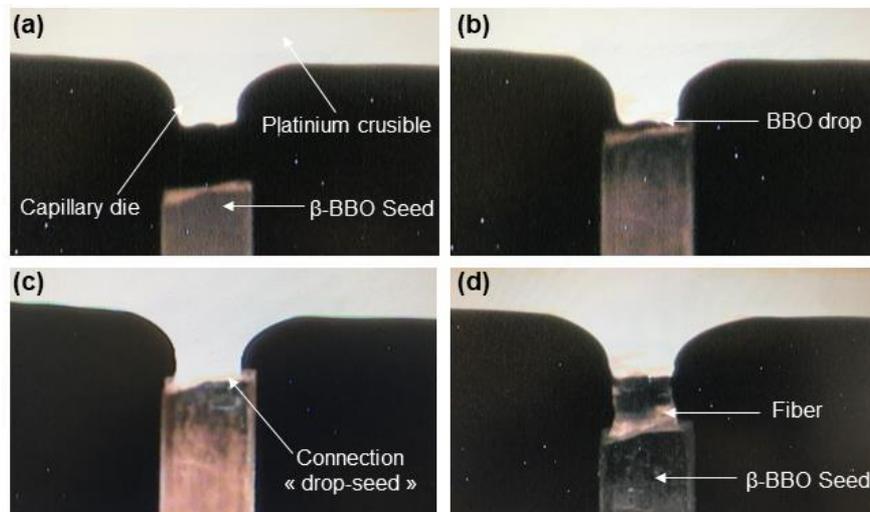
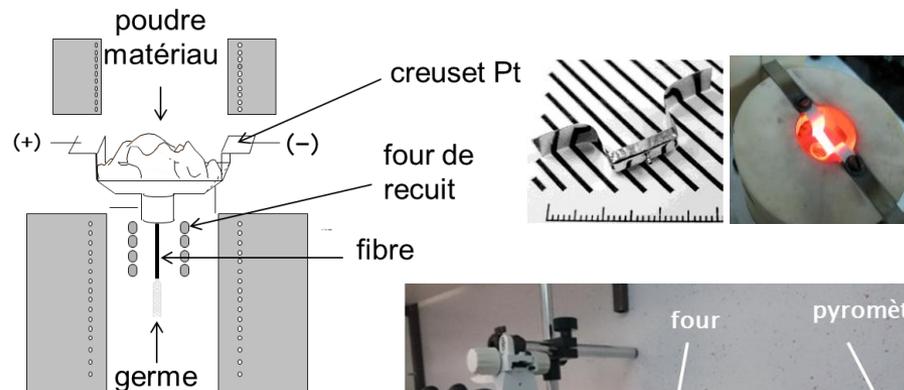
Croissance par micropulling down  $\mu$ PD à partir d'un bain surfondu

<sup>1</sup> D. Y. Tang, R. K. Route. *Journal of crystal growth*, **91**(1-2), 81-89(1988).

<sup>2</sup> H. Jianguo, T. Dingyuan. *Chinese Physics Letters*, **7**(12), 568(1990).

## Méthode de croissance de $\beta$ -BBO par $\mu$ -PD

- ✓ Cristaux homogènes et de haute qualité
- ✓ Vitesse de croissance élevée (plusieurs cm/h)
- ✓ Peu de matières premières
- ✓ **Intérêt des fibres :**
  - miniaturisation des dispositifs
  - forme favorable à la propagation de la lumière



### Conditions de croissance :

- Vitesse de tirage : **0,1 mm/min**
- Germes cristallins de  $\beta$ -BBO orientés
- Atmosphère : air

## Optimisation des conditions de croissance cristalline de $\beta$ -BBO

$\beta$ -BBO  
 $V = 0,1$  mm/min



### Paramètres thermiques :

- Température de croissance
- Gradient thermique axial

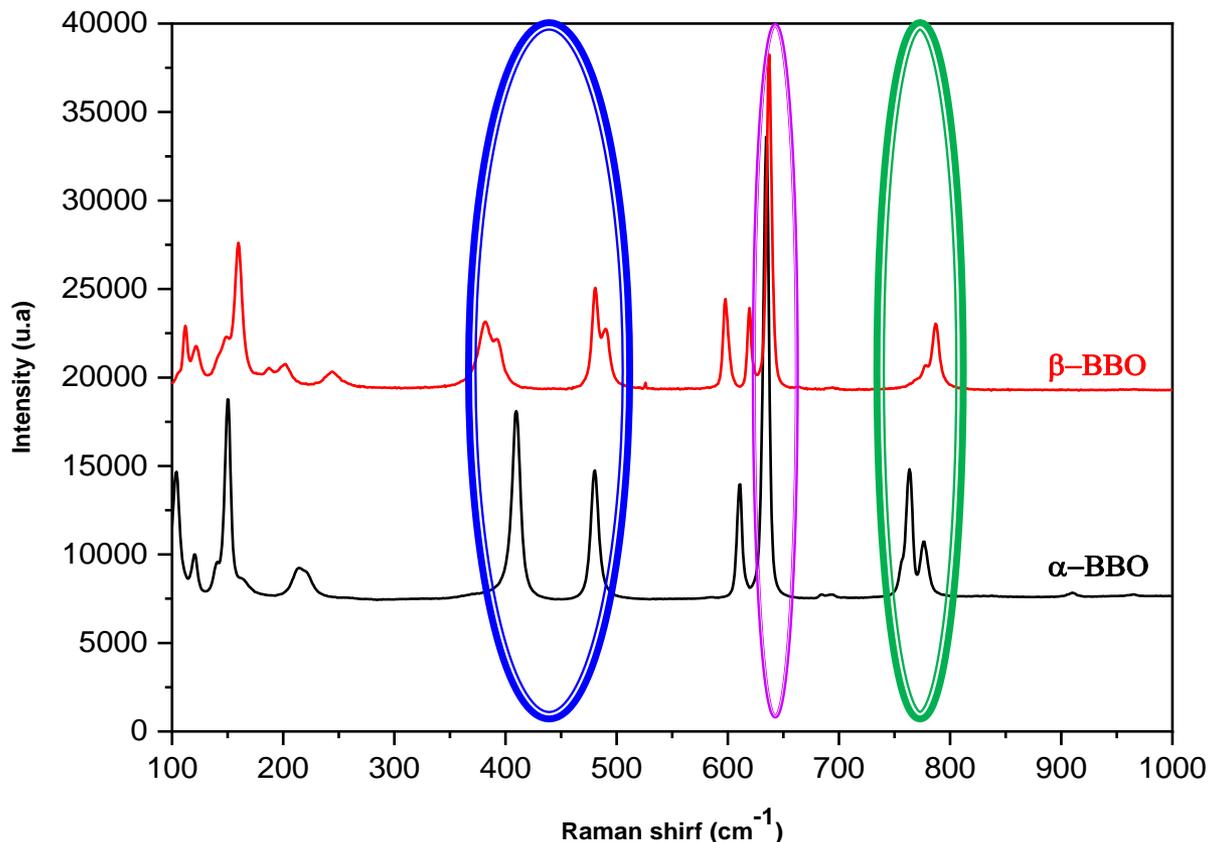
### Creuset

- Dimensions du capillaire

### Germe

- Géométrie du germe : *pointu, carré, rectangulaire*
- Orientation du germe

## Caractérisation des phases $\alpha$ et $\beta$ -BBO : Spectroscopie Raman



Modes	$\alpha$ -BBO	$\beta$ -BBO
$E$	407	382-394
	478	481-490
	682	664
$A_1$	608	599-619
	761-775	780-788
$E'$	632	635,9

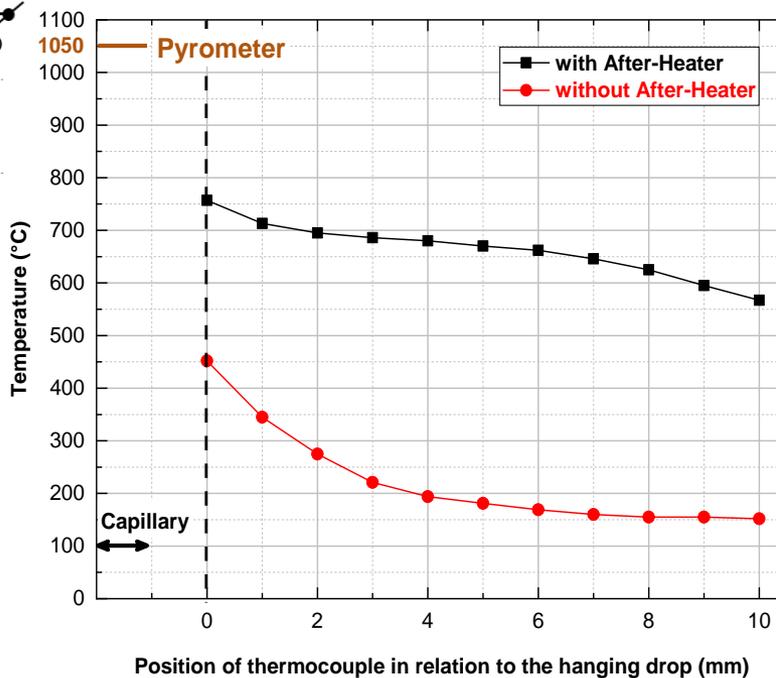
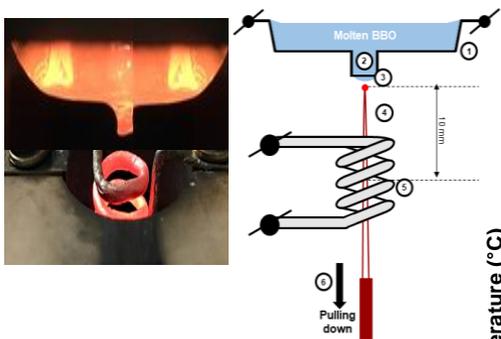
Les spectres Raman de  $\alpha$ -BBO et de  $\beta$ -BBO sont nettement différents dans le domaine  $300 \text{ cm}^{-1} - 800 \text{ cm}^{-1}$

# 1- Paramètres thermiques

□ Température de croissance :  $1046^{\circ}\text{C} < T < 1049^{\circ}\text{C}$

□ Gradient thermique axial

**Gradients thermiques élevés** pour obtenir la phase  $\beta$ -BBO à température élevée

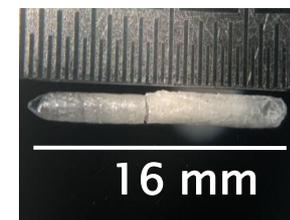


Obtention de la phase  $\beta$ -BBO sans contrainte thermomécanique

$\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{min}$



$\sim 600^{\circ}\text{C}/\text{min} \Rightarrow$  phase  $\alpha$  ou phase  $\beta$  polycristalline ou fissurée



## 2- Géométrie du creuset

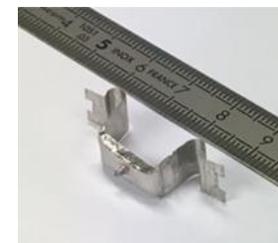
L'écoulement du liquide dans le capillaire dépend de :

- **diamètre et longueur du capillaire**
- viscosité du liquide
- tension de surface entre le liquide, air et le capillaire (nature du matériau et du capillaire)
- vitesse de tirage

### Dimensions du capillaire en platine

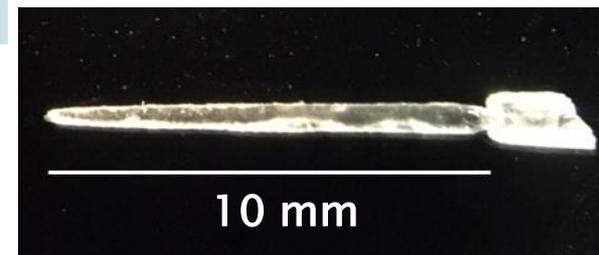
Capillaire			Intensité du courant injecté dans A.H (A)	Qualité des fibres	Nature de la phase identifiée par spectroscopie Raman
Diamètre intérieur (mm)	Diamètre extérieur (mm)	Longueur (mm)			
0.7	0.9	1	35	Inclusions	$\beta$
0.7	0.9	2	35	Transparent	$\beta$
0.8	1	1	42	Transparent	$\alpha$
1	1.2	1	40-45	Transparent	$\alpha$
1	1.2	2	40-45	Inclusions	$\beta$
1	1.2	3	40-45	Pas de goutte	-

Fibres orientées SHG



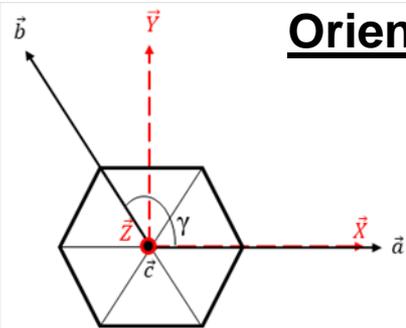
Diamètre intérieur : 0,7 mm  
Longueur : 2 mm

- $T_{\text{capillaire}} < 1049^{\circ}\text{C}$
- Forme du ménisque et interface stables



# 3- Orientation du germe

**Orientation du germe** : représentation de la section transversale



$\beta$  BBO :  
groupe d'espace trigonal  $C_{3v}^6 - R3c$

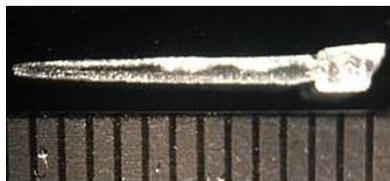
**Germe orienté selon :**

accord de phase  
FHG  $47.7^\circ$

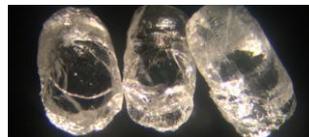
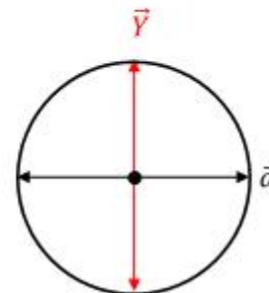
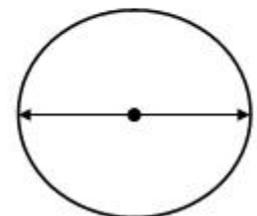
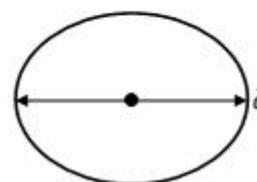
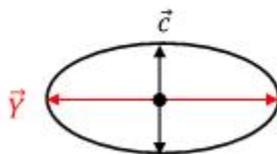
accord de phase  
SHG  $22.8^\circ$

axe a

axe c



direction de croissance la plus favorable



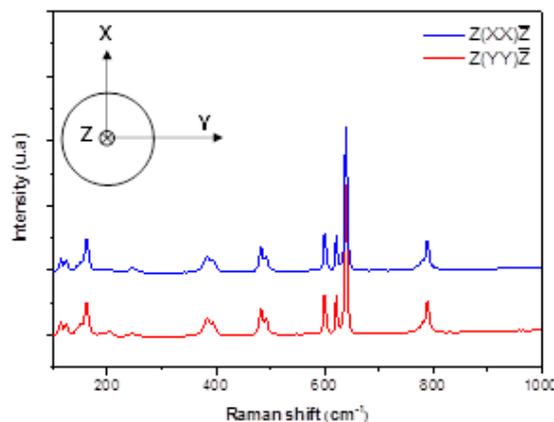
Problème de clivage



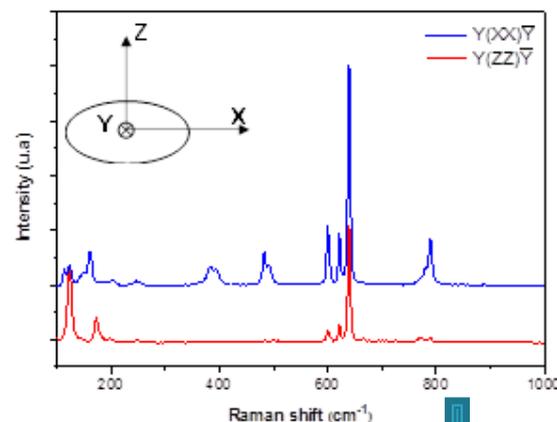
# Confirmation de l'orientation des fibres

## Spectroscopie Raman

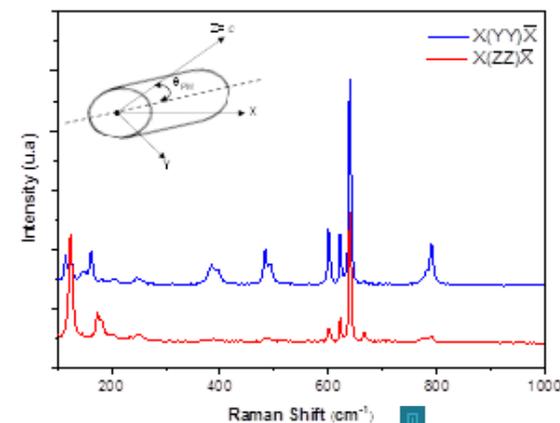
Axe a



Axe c

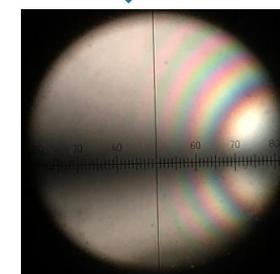
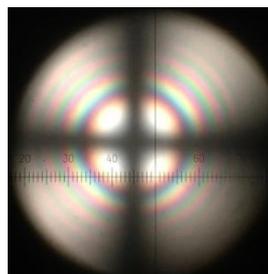


Axe SHG (22,8°)

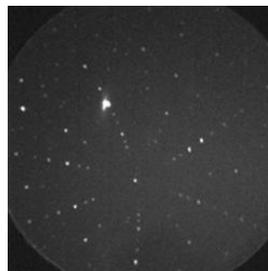


Largeurs à mi-hauteur  
des pics comparables  
à celles de cristaux Cz

Conoscopie



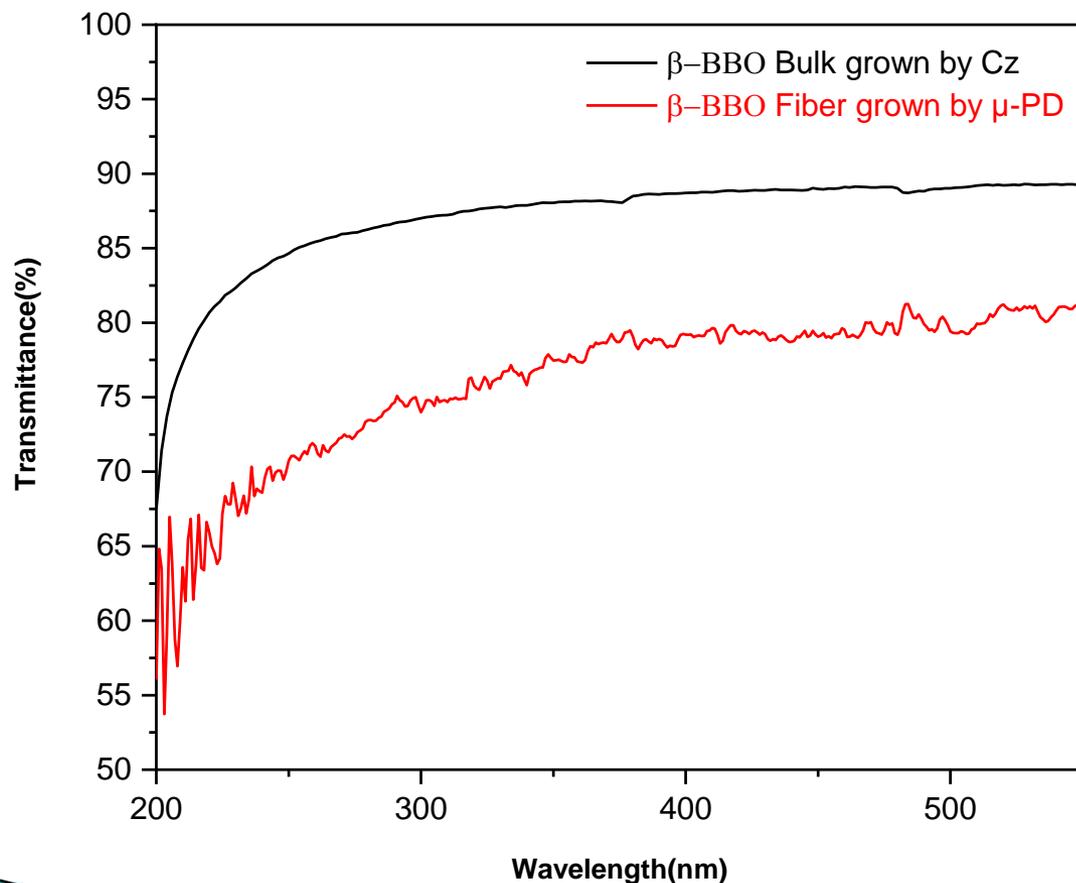
Diffraction  
Laue



Confirmation de la qualité  
cristalline

# 1- Transmission UV-VIS

Fibre (axe SHG) polie aux extrémités et cristal Cz de 3 mm



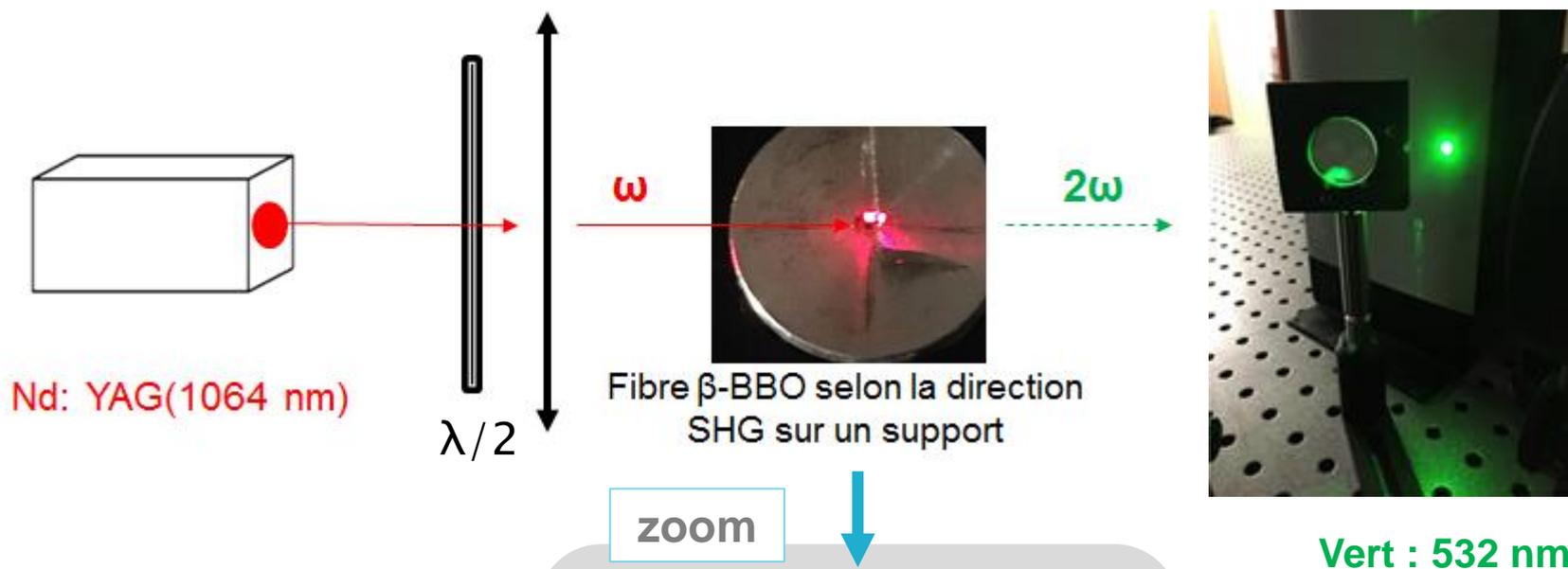
*Qualité du polissage à améliorer*

Confirmation :

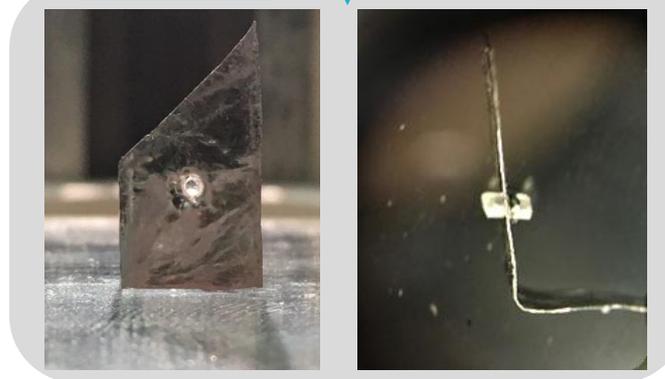
- ✓ de la transparence dans le domaine UV
- ✓ de la qualité cristalline et optique

## 2- Génération Seconde Harmonique (SHG)

Génération de lumière verte par conversion de type 1 de fréquences IR



zoom



Fibre  $\beta$ -BBO sur un support



## Conclusion et perspectives

### Conclusion :

- Obtention pour la première fois d'une fibre monocristalline de  $\beta$ -BBO sans flux
- Maîtrise des différents paramètres de croissance de fibres  $\beta$ -BBO
- Obtention de fibres transparentes et régulières de bonne qualité optique selon les axes a, c et selon les directions d'accord de phase ( $\theta = 22,8^\circ$  et  $47,7^\circ$ )
- **Réalisation de la conversion de fréquence IR  $\rightarrow$  vert.**

### Perspectives :

- Réalisation de FHG pour l'obtention du laser UV à partir de la fibre orientée  $47,7^\circ$
- Réalisation de la conversion de fréquence pour l'obtention du laser UV à partir de 2 fibres orientées  $22,8^\circ$
- Détermination des performances optiques des fibres (coefficients ONL effectif.....)

### Remerciements :

À CRISTAL LASER pour les germes  $\beta$ -BBO orientés

**Merci pour votre  
attention**





# Fibres $\beta$ -BBO obtenues sans AH

Résultats

Polycristallines

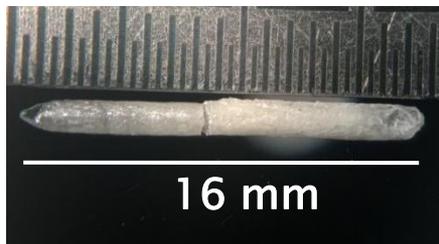
Germe  $\beta$ -BBO selon  $a$   
0.7 mm de diamètre

Monocristallines

$\beta$ -BBO Fibre 1



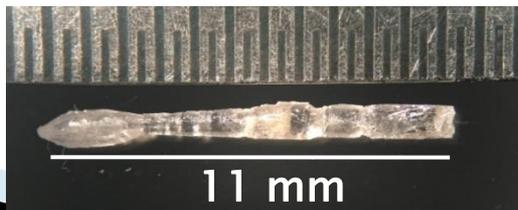
$\beta$ -BBO Fibre 6



$\beta$ -BBO Fibre 2



$\beta$ -BBO Fibre 7

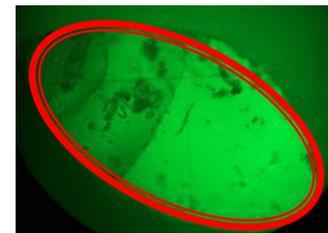


Coupes transversales



Gradient trop élevé  
et instabilité  
thermique

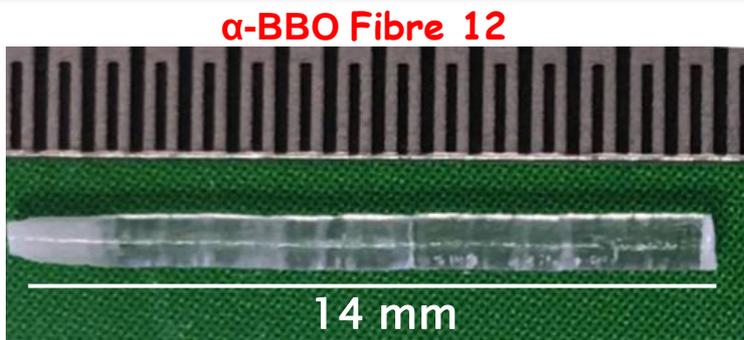
Coupe transversale après  
polissage sous microscope



# Fibres après modification de la positions de AH

## Résultats

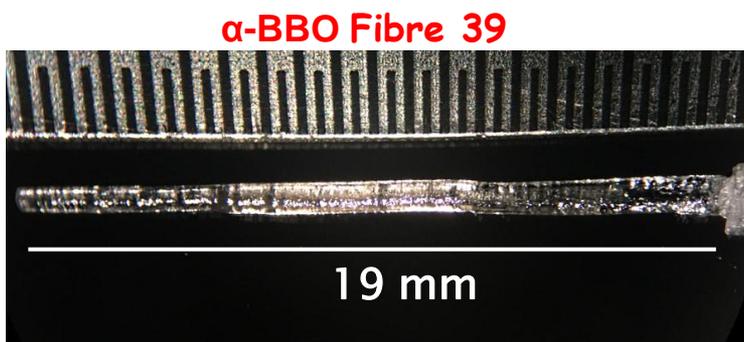
Germe  $\beta$ -BBO selon a  
Capillaire (0,8x1) mm<sup>2</sup>  
A.H = 42A



Coupe ovale



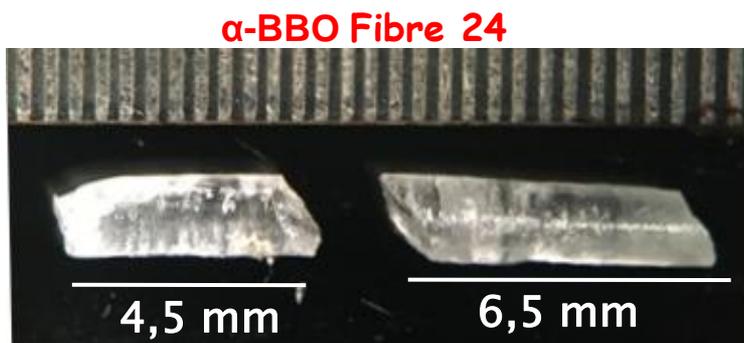
Germe  $\beta$ -BBO selon c  
Capillaire (0,7x1) mm<sup>2</sup>  
A.H = 40A



Coupe



Germe  $\beta$ -BBO selon  
SHG ( $\theta = 22,9^\circ$ )  
Capillaire (1x1) mm<sup>2</sup>  
A.H = 37 A



Coupe arrondie

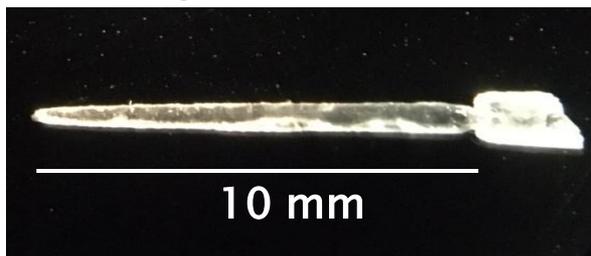


# Fibres avec AH et modification de la longueur de capillaire

## Résultats

Germe  $\beta$ -BBO selon a  
Capillaire (0,7x2) mm<sup>2</sup>  
A.H = 45 A

$\beta$ -BBO Fibre 12



Coupe Ovale



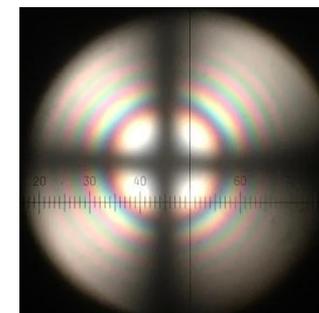
$\beta$ -BBO Fibre 38



Coupe

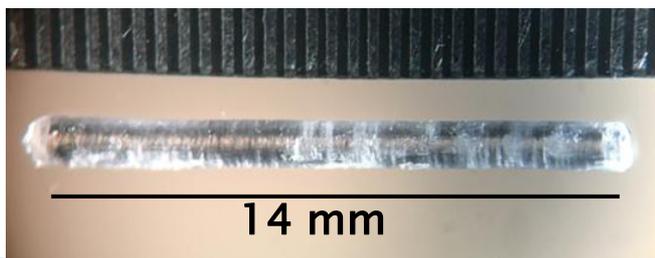


Interférogramme

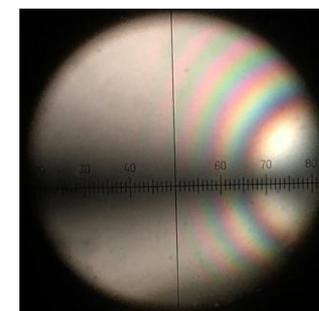
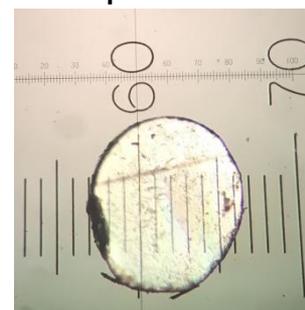


Germe  $\beta$ -BBO selon c  
Capillaire (0,7x2) mm<sup>2</sup>  
A.H = 40 A

$\beta$ -BBO Fibre 44

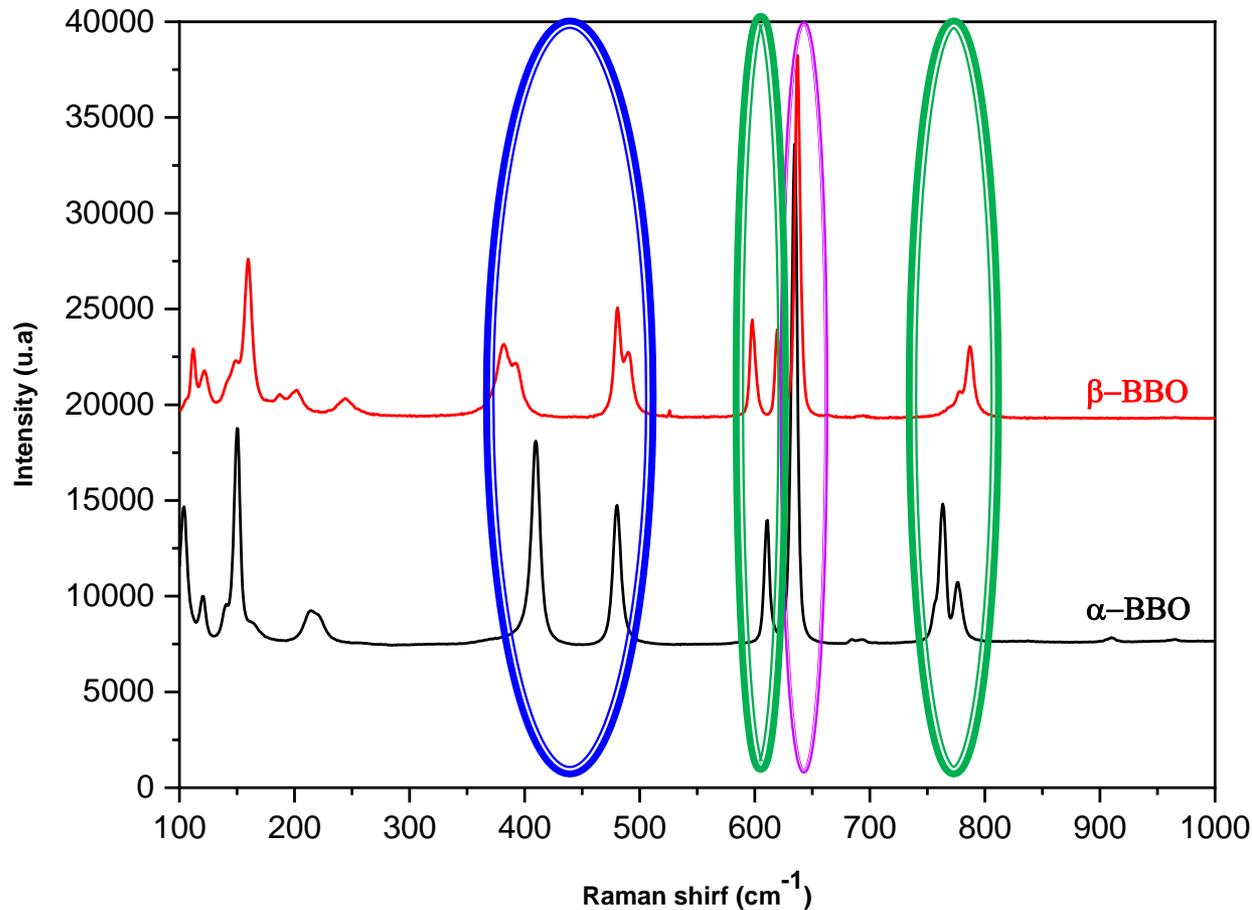


Coupe arrondie



# Les phases $\alpha$ et $\beta$ -BBO par Spectroscopie Raman

## Résultats



Modes	$\alpha$ -BBO	$\beta$ -BBO
$E$	407	382-394
	478	481-490
	682	664
$A_1$	608	599-619
	761-775	780-788
$E'$	632	635,9

Les spectres Raman de  $\alpha$ -BBO et de  $\beta$ -BBO sont nettement différents dans le domaine  $300 \text{ cm}^{-1}$  jusqu' à  $800 \text{ cm}^{-1}$