Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : endommagement optique

Mourad Bourezzou

▶ **To cite this version:**

Mourad Bourezzou. Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : endommagement optique. Optique [physics.optics]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0330 . tel-01064157v2

HAL Id: tel-01064157

https://theses.hal.science/tel-01064157v2

Submitted on 15 Sep 2014

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole doctorale EMMA

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité:Science des matériaux, Physique

Présentée par :

Mourad BOUREZZOU

Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : endommagement optique

---

Thèse soutenue publiquement le 19 juin 2013 à Metz devant le jury composé de :

Mme Katalin Polgar	Directeur de recherche, Wigner RCP, Budapest Hongrie	Rapporteur
M. Godefroy Kugel	Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Daniel Rytz	Docteur d'Etat, Ingénieur à FEE, Allemagne	Examinateur
M. Pascal Loiseau	Maître de conférences, ENSCP, Paris	Examinateur
M. Jean-Paul Salvestrini	Professeur des universités, Université de Lorraine	Examinateur
M. Frank Wagner	Maître de conférences, Université Aix-Marseille	Examinateur
M. Alain Maillard	Professeur des universités, Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme Régine Maillard	Maître de conférences, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse

Supélec, LMOPS, EA 4423, 2 rue E. Belin, F- 57070 Metz, France

Université de Lorraine-LMOPS, EA 4423, 2 rue E. Belin, F- 57070 Metz, France

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole doctorale EMMA

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité:Science des matériaux, Physique

Présentée par :

Mourad BOUREZZOU

Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : endommagement optique

---

Thèse soutenue publiquement le 19 juin 2013 à Metz devant le jury composé de :

Mme Katalin Polgar	Directeur de recherche, Wigner RCP, Budapest Hongrie	Rapporteur
M. Godefroy Kugel	Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Daniel Rytz	Docteur d'Etat, Ingénieur à FEE, Allemagne	Examinateur
M. Pascal Loiseau	Maître de conférences, ENSCP, Paris	Examinateur
M. Jean-Paul Salvestrini	Professeur des universités, Université de Lorraine	Examinateur
M. Frank Wagner	Maître de conférences, Université Aix-Marseille	Examinateur
M. Alain Maillard	Professeur des universités, Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme Régine Maillard	Maître de conférences, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse

Supélec, LMOPS, EA 4423, 2 rue E. Belin, F- 57070 Metz, France

Université de Lorraine-LMOPS, EA 4423, 2 rue E. Belin, F- 57070 Metz, France

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

À mon père défunt,

À qui je dédie tout particulièrement ce travail.

À ma mère.

À mon frère et ma sœur.

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par une allocation du ministère de l'enseignement supérieur de la recherche, a été effectuée au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Système (LMOPS EA 4423) de l'Université de Lorraine et à Supélec à Metz.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Jean-Paul Salvestrini et Marc Fontana, directeur et ancien co-directeur du LMOPS, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Mes remerciement vont ensuite spontanément à M. Alain Maillard et Mme Régine Maillard pour avoir assuré la direction et l'encadrement de cette thèse. Leurs précieux conseils durant ces années ont contribué au bon déroulement de celle-ci.

Je remercie vivement Katalin Polgar, directeur de recherche au Wigner Research Centre for Physics of the Hungarian Academy of Sciences à Budapest, et Godefroy Kugel, Professeur des universités à l'Université de Lorraine, d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteur de cette thèse.

Je reste également très sensible à l'honneur que m'ont fait Daniel Rytz, docteur d'Etat et ingénieur à FEE, Pascal Loiseau, maître de conférences à l'ENSCP, Jean-Paul Salvestrini, professeur des universités à l'Université de Lorraine, et Frank Wagner, maître de conférences à l'Université Aix-Marseille, d'avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Ce travail n'aurait pas été réalisable sans les bonnes collaborations avec les sociétés Cristal Laser et FEE ainsi que l'ENSCP dont je tiens à remercier en particulier Philippe Villeval, Daniel Rytz, Pascal Loiseau et Gérard Aka.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du LMOPS pour leur accueil et leur disponibilité à répondre à mes questions dont Marc Fontana, Michel Aillerie, Patrice Bourson, David Chapron, Frédéric Genty, Nicolas Fressengeas, Samuel Margueron et Pierre Petit.

Un laboratoire ne saurait fonctionner sans les membres du secrétariat et du service technique. Je tiens donc à exprimer toute ma sympathie pour Jean-Claude Petit, Evelyne Doriath et Cécile Schreiber.

J'associe à ces remerciements mes collègues désormais docteurs, Rachid Hammoun, Hussein Srour, Nader Kozhaya, Mickael Faugeron, Sabrina Mignoni, et Nadège Brun, mais également mes collègues encore en doctorats, Ninel Kokanyan, Kawther Ben Mabrouk, Aurélie Filliung, Sarrah Amor, Souheyla Mamoun, Marie Veitmann,Charles Ciret, Samuel Chaudemanche, Youssef El Gmili, Laurent Weiss,

Vianney Caullet, Christyves Chevallier, Mathieu Frégnaux, Thomas Kauffmann et Joris Huguenin.

Un remerciement tout particulier au camarade Hadrien Chaynes, ingénieur d'étude au LMOPS.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mario Fernandes pour les pièces mécaniques qu'il a réalisées.

J'adresse toute ma sympathie à mes amis,Adrien Nicolaï, Yoann Cotte, David Carriou, JB Champenois, Fawzy Belounis, Alice,Gui, Alex, Boetsch, Jean-Benoît Savio, Bertrand, Franck, Julien Neu, Julien Tomasino, Alexandre, Jérôme, Julie, Sarah et Virginie.

Pour finir, je ne saurais oublier de remercier de tout cœur mon père défunt Driss, ma mère Fatima, mon frère Taoufik, ma sœur Imaine et ma famille au Maroc.

Table des matières

Introduction générale **1**
Chapitre I : Etat de l'art **5**
1) Introduction et généralités **7**
1.1) L'effet Laser 7
1.2) Les applications des sources UV 7
1.3) Les sources UV à émission « directes » 8
1.4) L'optique non linéaire et les sources UV « indirectes » 9
1.5) Les cristaux non linéaires et les borates : généralités 9
2) Propriétés structurales et théorie du groupe anionique **11**
2.1) La liaison B – O à l'origine des propriétés optiques 11
2.2) Les principaux groupes anioniques et la théorie du groupe anionique 12
2.2.1) Susceptibilité non linéaire : 13
2.2.2) Absorption et transparence : 14
3) Propriétés cristallographiques et optiques linéaires et non linéaires **15**
3.1) Propriétés cristallographiques 16
3.1.1) Le β-BaB_2O_4 (β-BBO) 16
3.1.2) Le LiB_3O_5 (LBO) 17
3.3.3) Le $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) 17
3.1.4) Le $Ca_5(BO_3)F$ (CBF) 18
3.1.5) Le $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF) 19
3.1.6) Le $Li_2B_4O_7$ (LTB) 20
3.1.7) Le $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) 21
3.1.8) Le $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB) 21
3.1.8) Résumé des propriétés cristallographiques des 8 cristaux 22
3.2) Propriétés optique linéaires 23
3.2.1) Transmission optique 23
3.2.1) Indices de réfraction 25
3.3) Propriétés optiques non linéaires 31
3.3.1) Limites d'accord de phase 32

3.3.2) Développements des coefficients non linéaires effectifs d_{eff} en fonction des d_{ij} ... 33
3.3.3) Résumés des données bibliographiques sur la GSH ... 34
3.3.4) Endommagement laser ... 45
4) Conclusions ... 47
Chapitre II : Qualité cristalline ... 49
1) Introduction - Généralités ... 51
1.1) Cristaux réels et parfaits ... 51
1.2) Notions de défauts (cristaux réels) ... 52
1.2.1) Dimension 0 : défauts ponctuels ... 52
1.2.2) Dimension 1 : défauts linéaires ... 52
1.2.3) Dimension 2 : défauts surfaciques ... 54
1.2.4) Dimension 3 : défauts volumiques ... 55
1.3) L'origine des défauts ... 55
2) Approche et étude cristallographique ... 56
2.1) Présentation des systèmes ... 56
2.2) Relations entres les systèmes rhomboédrique et hexagonal ... 58
2.3) Présentation des échantillons ... 60
2.4) La maille rhomboédrique et Projections dans les plans X, Y et Z : Cas du LYSB et du Yb:YAB ... 63
2.4.1) Observation des rhomboèdres dans la direction X ... 63
2.4.2) Observation des rhomboèdres dans la direction Y ... 64
2.4.3) Observation des rhomboèdres dans la direction Z ... 65
3) Techniques de révélation et d'observation de défauts employées ... 67
3.1) Ombre portée (« Photography Schlieren ») ... 67
3.1.1) Principe ... 67
3.1.2) Montage expérimental ... 67
3.2) Attaque chimique ... 68
3.2.1) Principe ... 68
3.2.2) Le protocole expérimental de l'attaque chimique ... 68
3.3) Observation des surfaces attaquées ... 69
3.3.1) Observation par microscopie optique (MO) ... 69
3.3.2) Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ... 70
3.3.3) Observation par Microscopie à Force Atomique (MFA) ... 72
4) Révélation et observation des défauts ... 73
4.1) Ombre portée ... 73

4.2) Attaque chimique 75
4.2.1) Evolution avec le temps 75
4.2.2) Caractéristiques des « etch-pits » : organisation et morphologie 78
4.3) Observation des échantillons après attaque chimique au MEB 84
4.3.1) FACE X 84
4.3.2) FACE Y 86
4.3.3) FACE Z 88
4.4) Observation des échantillons après attaque chimique au MFA 90
4.4.1) FACE X 90
4.4.2) FACE Y 92
4.4.3) FACE Z 94
5) Analyse et discussion des résultats 96
5.1) Ombre portée 96
5.2) Attaque chimique 96
5.2.1) Evolution de l'attaque chimique 96
5.2.2) Caractéristiques des « etch-pits » 97
6) Conclusions 100
Chapitre III : La génération de second harmonique 103
1) Théorie de la génération de second harmonique 105
1.1) Théorie et effets en optique non linéaire 105
1.2) Cas de la génération de second harmonique 106
1.3) Propriétés d'optique cristalline 107
1.4) Accords de phase 108
1.4.1) Accord de phase colinéaire et non colinéaire 108
1.4.2) Accord de phase colinéaire et accords de phase de type I et II 110
1.5) Développement du coefficient effectif non linéaire d_{eff}, fonction des d_{ij} 112
1.6) Autres paramètres importants dans la génération de second harmonique 113
1.6.1) Phénomène de double réfraction ou walk-off 113
1.6.2) Acceptance angulaire 113
1.7) Principe de mesure absolue du d_{eff} : intérêt par rapport aux mesures relatives classiques 113
2) Dispositif de mesure 115
2.1) La source laser 115
2.2) Banc de mesure de génération de second harmonique 116
2.2.1) Conversion infrarouge - visible 116

2.2.2) Conversion visible – Ultra-violet 117
3) Mesures et résultats sur les conversions de fréquence 118
3.1) Cristaux de β-BaB_2O_4 (β-BBO) 118
3.1.1) Rappel sur les paramètres principaux 118
3.1.2) Conversion Infrarouge - Visible 120
3.1.3) Conversion Visible - Ultraviolet 122
3.2) Cristaux de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) 124
3.2.1) Rappel sur les paramètres principaux 124
3.2.2) Conversion Infrarouge - Visible 125
3.2.3) Conversion Visible - Ultraviolet 126
3.2.4) Conclusion 127
3.3) Cristaux de $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB) 127
3.3.1) Rappel sur les paramètres principaux : 127
3.3.2) Conversion Infrarouge - Visible 130
4) Conclusions 130
Chapitre IV : L'endommagement laser dans les cristaux non linéaires 133
1) Introduction – Généralités 135
2) Problématique de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires 135
2.1) Puissance laser en régime continu et régime pulsé : 136
2.2) Interactions laser-matière 137
2.2.1) Interaction thermique 137
2.2.2) Interaction photoélectronique 137
2.2.3) Interaction mécanique 138
3) Origine et nature des centres précurseurs de l'endommagement laser 138
3.1) Validation des centres précurseurs 138
3.2) Inclusions et impuretés 139
3.3) Défauts structurels (centres colorés) 140
3.4) Contaminants de surface 140
3.6) Autofocalisation 141
3.6) Autres phénomènes 141
4) Métrologie et caractérisation expérimentale de la tenue au flux laser des matériaux optiques 141
4.1) Mesures de probabilité d'endommagement 142
4.1.1) Echantillonnage / maillage du composant optique 142
4.1.2) Procédure de test 1-on-1 143

4.1.3) Procédure de test S-on-1 144
4.1.4) Procédure de test R-on-1 145
4.1.5) Procédure de test « Raster-Scan » 146
4.1.6) Influence des paramètres de tir 146
4.2) Caractérisation expérimentale de la tenue au flux 149
4.2.1) Présentation du banc de mesure de tenue au flux 149
4.2.2) Détection des dommages 151
4.2.3) Contrôle expérimental des conditions de tir 152
4.2.4) Incertitude sur la mesure 153
4.4) Etude de l'endommagement laser d'un cristal non linéaire : $Li_2B_4O_7$ (LTB ou LB4) .. 154
4.4.1) Présentation du cristal étudié (échantillon) 154
4.4.2) Résultats expérimentaux 157
5) Conclusion 164
Conclusion générale 167
Références bibliographiques 173
Annexes 187
Annexe A : 189
Transmission optique et absorption aux basses températures : Premiers résultats .. 189
1) Introduction et intérêts de l'étude 191
2) Aspect théorique de l'absorption linéaire en lumière non cohérente 192
2.1) Modèle direct 193
2.2) Modèle global 194
3) Résultats issus de la littérature 196
3.1) Absorption à température ambiante (RT) : facteurs d'influence 196
3.1.1) Direction de propagation 196
3.1.2) Dislocations 197
3.1.3) Dopage 197
3.1.4) Qualité des matériaux de départ et impuretés 198
3.2) Absorption aux basses températures 199
3.2.1) Ouverture de la fenêtre de transparence 199
3.2.2) Zones d'absorption 200
4) Mesure de transmission optique – absorption à basse température 204
4.1) Montage expérimental 204
4.1.1) Caractéristiques du spectromètre 204
4.1.2) Caractéristiques du cryostat 205

4.1.3) Ajustements du cryostat au sein du spectromètre 206
4.2) Résultats expérimentaux 207
5) Conclusions et perspectives 217
Annexe B : 221
Données complémentaires 221
1) Détermination des expressions des angles d'accord de phase 223
1.1) Accord de phase de type I 223
1.1.1) Uniaxe négatif 223
1.1.2) Uniaxe positif 225
1.2) Accord de phase de type II 227
1.2.1) Uniaxe négatif 227
1.2.2) Uniaxe positif 228
2) Courbes d'accord de phase de type I pour les échantillons de β-BBO, YAB et LYSB 231
2.1) Cas du β-BBO 231
2.2) Cas du YAB 232
2.3) Cas du LYSB 233
3) Détermination des barres d'erreur sur les probabilités d'endommagement laser ..235
4) Stabilité en énergie des tirs lors des tests S-on-1 sur LTB 239
5) Absorption pour une onde non cohérente dans un cristal aux faces parallèles 243

Introduction générale

Les radiations laser aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire dans le domaine de l'ultraviolet (UV), présentent de nombreux domaines d'application comme ceux de la manufacture (découpe laser et marquage plastique), de la médecine (chirurgie médicale dont l'ophtalmologie), de l'environnement (mesure composition chimique de l'atmosphère), du militaire (radar, détection de résidus), du traitement d'information (stockage et lecture de données), ou encore de la photolithographie et la microélectronique (micro-usinage de circuits imprimés et inspection/réalisation de masques sur semi-conducteurs). C'est pourquoi leur production est un enjeu important.

La réalisation de sources ultraviolettes peut être effectuée soit de manière directe soit de manière indirecte. En effet, les lasers à semi-conducteurs et les lasers à gaz, et plus particulièrement les lasers excimères, sont les principales sources laser UV fournissant un rayonnement directement dans le domaine UV. Par ailleurs, la production de rayonnement UV peut également être réalisée par des conversions de fréquences. Cette seconde voie présente des avantages tels que l'accès à un plus grand nombre de longueurs d'onde, une miniaturisation des dispositifs, des coûts d'utilisation moins élevés et une maintenance bien moins lourde. Ainsi, un fort engouement de la communauté scientifique se porte sur les cristaux optiques non linéaires (ONL) permettant d'atteindre des radiations UV grâce aux processus de conversions de fréquences.

Parmi les cristaux ONL, les borates se distinguent grâce à leurs propriétés intéressantes. En effet, ils présentent des avantages et qualités tels que de bonnes efficacités de conversion de fréquences (coefficients non linéaires élevés), une capacité à convertir les fréquences fondamentales (biréfringence adéquate), une grande plage de transparence (de l'infrarouge à l'ultraviolet), une stabilité chimique, mécanique et thermomécanique ainsi qu'une résistance relativement élevée au flux et aux dommages induits par le laser (seuil de dommage laser élevé). Au sein des borates, le métaborate de baryum β-BaB_2O_4 (β-BBO) est très utilisé et même commercialisé tout comme le triborate de lithium LiB_3O_5 (LBO) ou encore le borate de césium et de lithium $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO). D'autres borates comme $Ca_5(BO_3)F$ (CBF), $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF), $Li_2B_4O_7$ (LTB), $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) ou encore $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB) sont à des stades de développement moins avancés avec une moins bonne maitrise de leur croissance.

L'une des problématiques lors des conversions de fréquences et particulièrement dans la région UV est l'endommagement optique. En effet, les énergies des courtes longueurs d'onde sont importantes et peuvent engendrer des dégradations des matériaux optiques limitant ainsi leurs durées de vie. Il convient donc de s'intéresser

aux origines et aux mécanismes initiateurs de l'endommagement laser afin d'optimiser les performances des cristaux non linéaires intégrés dans les différents dispositifs.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la « Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : endommagement optique ».

Afin d'aborder cette étude, nous avons fait le choix de nous intéresser à la qualité cristalline d'échantillons de borate. En effet, la bonne qualité des cristaux est liée à la minimisation de défauts (impuretés, dislocations, …) permettant d'optimiser leurs performances optiques. Les travaux de l'étude ont été orientés en particulier sur deux matériaux relativement récents que sont le YAB et le LYSB. Ces matériaux ONL prometteurs ont été étudiés en prenant comme matériau référence β-BBO pour les études de conversions de fréquences et LTB comme matériau test pour l'endommagement optique. Le dispositif de mesure « absolue » du coefficient ONL effectif de conversion de fréquences mis en place au Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes (LMOPS) est à la base de la caractérisation. L'aspect de l'endommagement laser dans les matériaux ONL a été abordé dans les locaux de l'Institut Fresnel de Marseille au sein de l'équipe Interaction Laser Matière (ILM) sur les échantillons de LTB. L'équipe a effectivement développé un dispositif de mesure « absolue » de la probabilité d'endommagement laser et de mesure du seuil d'endommagement laser des matériaux optiques. Par ailleurs, un effort a été mené dans la conception d'un dispositif de mesure de la transmission optique et absorption aux basses températures afin de révéler des défauts absorbant.

Dans cette étude, la structure du manuscrit sera composée de quatre chapitres :

- Le chapitre I sera consacré à un état de l'art sur quelques cristaux de borate dont β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB. Ce chapitre présentera des généralités sur les sources laser UV, les propriétés structurales des borates et la théorie du groupe anionique ainsi que les propriétés cristallographiques, optiques linéaires et non linéaires des huit borates précédemment cités.

- Le chapitre II portera sur la qualité cristalline en s'intéressant à la révélation des défauts dans les cristaux de YAB et LYSB via la technique d'ombre portée (« photography schlieren ») et d'observation optique (Microscopie optique (MO), électronique à balayage (MEB) et à force atomique (MFA)) après attaque chimique. Les observations d'ombre portée et les attaques chimiques suivies d'observations en microscopie optique (MO) ont été effectuées dans les locaux du LMOPS à Metz et des observations au Microscope Electronique

à Balayage (MEB) et à Force Atomique (MFA) à Georgia Tech (Antenne à Metz).

- Le chapitre III présentera une étude sur les performances de conversions de fréquence sur des cristaux de β-BBO ainsi que sur des cristaux de YAB et de LYSB. Une technique de mesure « absolue » du coefficient ONL effectif mise en place et maitrisée dans notre laboratoire LMOPS à Metz sera employée afin de caractériser ces échantillons.

- Le chapitre IV présentera une étude de l'endommagement laser dans le cristal de borate $Li_2B_4O_7$ (LTB). Pour cela, la technique de mesure « absolue » de l'endommagement laser réalisée et maitrisée au sein de l'équipe ILM (Interaction Laser Matière) anciennement MAP2 (Milieux Aléatoires et Photonique de Puissance) de l'Institut Fresnel Marseille sera employée.

- Des premiers résultats portant sur la transmission optique et l'absorption aux basses températures sur des échantillons de β-BBO et LYSB seront présentés en annexes de ce manuscrit (Annexe A) ainsi que quelques données complémentaires (Annexe B).

On notera que les échantillons utilisés lors de ces études proviennent de différentes collaborations comprenant les sociétés Cristal Laser (Nancy) et FEE (Allemagne).et ont été élaborés respectivement par Philippe Villeval et Daniel Rytz. De plus, certains échantillons ont été fournis par Pascal Loiseau et Gérard Aka de l'Ecole Nationale Supérieur de Chimie de Paris (ENSCP) ou fabriqués et mis en forme au sein du LMOPS

Chapitre I : Etat de l'art

Sommaire

1) Introduction et généralités 7
1.1) L'effet Laser 7
1.2) Les applications des sources UV 7
1.3) Les sources UV à émission « directes » 8
1.4) L'optique non linéaire et les sources UV « indirectes » 9
1.5) Les cristaux non linéaires et les borates : généralités 9
2) Propriétés structurales et théorie du groupe anionique 11
2.1) La liaison B – O à l'origine des propriétés optiques 11
2.2) Les principaux groupes anioniques et la théorie du groupe anionique 12
2.2.1) Susceptibilité non linéaire : 13
2.2.2) Absorption et transparence : 14
3) Propriétés cristallographiques et optiques linéaires et non linéaires 15
3.1) Propriétés cristallographiques 16
3.1.1) Le β-BaB_2O_4 (β-BBO) 16
3.1.2) Le LiB_3O_5 (LBO) 17
3.3.3) Le $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) 17
3.1.4) Le $Ca_5(BO_3)F$ (CBF) 18
3.1.5) Le $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF) 19
3.1.6) Le $Li_2B_4O_7$ (LTB) 20
3.1.7) Le $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) 21
3.1.8) Le $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB) 21
3.1.8) Résumé des propriétés cristallographiques des 8 cristaux 22
3.2) Propriétés optique linéaires 23
3.2.1) Transmission optique 23
3.2.1) Indices de réfraction 25
3.3) Propriétés optiques non linéaires 31
3.3.1) Limites d'accord de phase 32
3.3.2) Développements des coefficients non linéaires effectifs d_{eff} en fonction des d_{ij} 33
3.3.3) Résumés des données bibliographiques sur la GSH 34

3.3.4) Endommagement laser 45

4) Conclusions.....47

1) Introduction et généralités

1.1) L'effet Laser

LASER est l'acronyme de "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". Les lasers sont des sources de lumière cohérente, caractérisées par un très haut degré de monochromaticité, une grande directionnalité et une forte intensité. Parmi les dates importantes ayant conduites à l'invention du laser, on peut citer les suivantes :

- **1917** : Albert Einstein postule l'existence du processus de l'émission stimulée (émission induite) ;
- **1954** : Charles Hard Townes et son équipe comprenant entres autres J.P. Gordon et H.J. Zeiger publient leurs résultats sur le premier amplificateur pour micro-ondes via l'utilisation des molécules d'ammoniac comme milieu actif [Gordon54]. Le MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiations) est né ;
- **1960** : Théodore Harold Maiman invente le LASER en utilisant un barreau de rubis (Cr^{3+} dans Al_2O_3) comme milieu actif.

Après l'invention du laser, un fort engouement dans ce domaine à été prononcé par la communauté scientifique et des sources ultraviolettes (UV) ont ainsi été réalisées.

1.2) Les applications des sources UV

Si les sources UV ont suscité un fort intérêt c'est qu'elles présentent de nombreuses applications dans différents domaines. Parmi ces derniers, on peut en citer quelques un tels que :

- La manufacture avec les procédés de découpe laser et le marquage de plastique [Xu09b] ;
- La médecine avec la chirurgie médicale notamment ophtalmologique (laser excimères émettant à 193 nm) [CE-Quebec00, Xu09] ;
- L'environnement avec la mesure de la composition chimique de l'atmosphère (LIDARU UV fonctionnant à une longueur d'onde comprise entre 250 et 290 nm) [Delbarre05] ;

- Le militaire avec l'utilisation d'onde de surface acoustique (SAW) pour la conception de radar [Sugawara98a] mais également la détection de résidus d'explosifs (laser émettant à 266 nm) [Sausa98] ;
- Le traitement d'information avec le stockage et la lecture de données sur supports CD et DVD (diode laser émettant entre 300 et 350 nm) [Pankove97, Nahon99] ;
- La photolithographie et la microélectronique pour le micro-usinage de circuits imprimés et pour l'inspection ou la réalisation de masques sur semi-conducteurs [Xu09b].

Les lasers excimères ainsi que certains lasers solides sont des sources directes pour l'UV, c'est-à-dire qu'elles émettent directement un rayonnement UV.

En parallèle du développement des sources UV « directes », les avancées scientifiques et technologiques ont permises grâce à l'optique non linéaire l'obtention de sources UV « indirectes ». C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

1.3) Les sources UV à émission « directes »

Les sources UV « directes » sont principalement les lasers excimères (XeF, XeCl, KrF, ArF et F_2 émettant respectivement à 351 nm, 308 nm, 248 nm, 193 nm et 157 nm) et les lasers à semi-conducteurs (GaN et VCSEL à base de GaN émettant respectivement à 400 nm et 300 nm). D'autres lasers UV existent comme les lasers à gaz (Azote émettant à 337,1 nm et Argon pouvant émettre à 364 nm ou 351 nm) et les lasers à vapeur métallique (HeAg et NeCu émettant respectivement à 224,3 nm et 248,6 nm).

Les lasers solides (semi-conducteurs) présentent des avantages faces aux lasers excimères. En effet, ces lasers à gaz utilisent des gaz corrosifs dans des tubes à décharge de haute tension. De plus, ils sont encombrants et nécessitent une maintenance régulière et coûteuse.

Les lasers solides, quant à eux, ont potentiellement des durées de vie plus longues, engendrent des coûts d'utilisation plus faibles et permettent d'envisager une miniaturisation des dispositifs. Ils ont également la capacité d'opérer à des taux de répétition plus élevés en régime impulsionnel, d'être caractérisés par des largeurs spectrales d'émission plus fines et de générer des faisceaux de meilleures qualités [Xu09b].

1.4) L'optique non linéaire et les sources UV « indirectes »

La première observation d'un effet non linéaire en optique date de 1961 lorsque Peter Alden Franken et son équipe réalisèrent la génération de second harmonique d'un laser rubis en focalisant le faisceau laser sur un monocristal de quartz [Franken61]. Grâce à cette découverte et devant l'impossibilité d'émettre directement dans tout le spectre optique via les sources UV « directes », l'optique non linéaire et plus précisément les techniques de conversion de fréquence sont devenues de première importance pour élargir les applications. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les sources UV « directes » sont limitées à certaines longueurs d'onde et peuvent présenter des inconvénients tandis que les cristaux non linéaires (ONL) permettant des conversions de fréquence ouvrent l'accès à un plus grand nombre de longueur d'onde à partir de sources lasers plus accessibles et plus pratiques émettant dans l'infrarouge (IR) comme le laser Nd:YAG. Parmi les conversions de fréquence réalisables dont nous discuterons plus en détail dans le chapitre portant sur la Génération de Second Harmonique (GSH), on retrouve la Génération de Somme de Fréquence (GSF), la Génération de Différence de Fréquence (GDF) et la GSH, cas particulier de la GSF. Certains cristaux ONL peuvent être également utilisés en tant qu'Amplificateur ou Oscillateur Paramétrique Optique (OPA ou OPO).

1.5) Les cristaux non linéaires et les borates : généralités

Depuis la découverte de Franken et plus concrètement depuis les années 80, plus d'une centaine de matériaux ONL ont été synthétisée du fait de leur grande importance dans l'émergence des technologies optoélectroniques et photoniques. Parmi ces matériaux, on peut citer les cristaux non linéaires suivants :

- $(NH_4)H_2PO_4$ (ADP) et ses isomorphes comme KH_2PO_4 (KDP) ;
- Les ferroélectriques de type pérovskite (ABO_3) tels que $LiNbO_3$ (LN) et $KNbO_3$ (KN) ;
- $KTiOPO_4$ (KTP) et ses isomorphes tels que $KTiOAsO_4$ (KTA), $RbTiOAsO_4$ (RTA) et $CsTiOAsO_4$ (CTA) ;
- Les borates et oxo-borates comme β-BaB_2O_4 (β-BBO), LiB_3O_5 (LBO), $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO), $Li_2B_4O_7$ (LTB), $GdCa_4(BO_3)O$ (GdCOB) et $YCa_4(BO_3)O$ (YCOB).

Le choix d'un matériau ONL devant un autre dépend du dispositif dans lequel il sera intégré. Ce choix est effectué en fonction des sollicitations demandées et donc des

caractéristiques requises telles que par exemples sa capacité de conversion, son seuil d'endommagement laser, sa transparence ou sa qualité optique.

Parmi les cristaux permettant des conversions de fréquence intéressantes en termes d'efficacité de conversion et de gamme de longueurs d'onde atteintes dans l'ultraviolet, il y a les borates [Lin87, Becker98, Sasaki00, Hu05] auxquels on s'intéressera. On appelle borate un cristal constitué principalement de liaisons B-O et donc de groupe boraté que l'on développera dans la deuxième partie de ce chapitre. Une attention particulière leur est accordée dans la mesure où ils présentent de forts arguments. Ils possèdent effectivement les caractéristiques intéressantes suivantes :

- Une non-centrosymétrie permettant des phénomènes non linéaires ;
- De bonnes efficacités de conversion de fréquence, c'est-à-dire des coefficients optiques non linéaires (ONL) élevés (intéressants) ;
- Une possibilité de propager en phase les ondes fondamentale et harmonique, c'est-à-dire une biréfringence adéquate ;
- Une large fenêtre de transparence allant de l'infrarouge (IR) / visible jusqu'à l'Ultraviolet (UV) (donc un grand gap) ;
- Une stabilité chimique (éventuel caractère de non-hygroscopie), mécanique et thermomécanique ;
- Une résistance relativement élevée au flux et aux dommages induits par le laser, c'est à dire un seuil de dommage laser élevé.

Le $KB_5O_8,4H_2O$ (KB5) fut le premier borate (1975) utilisé pour la génération d'ultraviolet et il aura fallu attendre le développement du métaborate de baryum β-BaB_2O_4 (β-BBO) [Chen85] pour qu'un net intérêt se porte aux cristaux de borate et que les études permettent de synthétiser de nouveaux borates tels que LiB_3O_5 (LBO) [Chen89b], $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF), $Li_2B_4O_7$ (LTB) ou encore $Sr_2Be_2B_2O_7$ (SBBO) [Becker98]. D'autres borates ont suivi comme CsB_3O_5 (CBO), $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO), $YCa_4O(BO_3)_3$ (YCOB), $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ et $K_2Al_2B_2O_7$ (KABO) [Sasaki00]. Des investigations ont également été entreprises sur des matériaux de type oxoborate de terre rare et de calcium ($TrCa_4(BO_3)_3O$, avec Tr : terre rare) tel $Gd_{1-x}Tr_xCa_4(BO_3)O$ et sur des dérivés comme le fluoroborate de calcium $Ca_5(BO_3)_3F$ (CBF).

De nouveaux cristaux de borate dérivés de la structure huntite ont été étudiés et synthétisés suscitant l'attention de la communauté scientifique dans la mesure où certains d'entres eux pourraient être de bons candidats en tant qu'auto-doubleur de fréquence. La huntite, minéral de formule chimique $CaMg_3(CO_3)_4$, est effectivement le prototype structural de toute une variété de matériaux de composition $TrMe_3(BO_3)_4$ (Tr = terre rare, Me = Al, Ga, Sc).

Le membre le plus connu de cette famille et auquel on s'intéressera tout particulièrement dans nos travaux est le $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB). Il a été essentiellement

été étudié dopé par des ions Nd^{3+} ou Yb^{3+}[Jiang01, Dekker04, Bodnar08] en tant que cristal laser auto-doubleur de fréquence [Xu09b] et des études se sont portées également sur l'influence de la concentration en dopant [Liao04, Jing06]. Mais d'autres lanthanides ou terres rares peuvent être employés en tant que dopant comme Dy, Ga, Gd, Ho, Pr, Sc ou encore Tm [Foldvari03, Leonyuk04].

Devant la difficulté d'obtenir des cristaux de YAB transparents dans l'UV, une solution consiste à s'intéresser aux matériaux de formule type $TrSc_3(BO_3)_4$. Cependant, les composés stoechiométriques $TrSc_3(BO_3)_4$ n'existent que pour les plus gros lanthanides, c'est-à-dire pour les terres rares Tr comprises entre La et Sm. De plus, ils cristallisent sous différentes formes allotropiques en fonction du rapport de taille entre la terre rare et le scandium r(Tr)/r(Sc). En effet, pour les plus gros lanthanides, comme Tr = La, $LaSc_3(BO_3)_4$ est centrosymétrique (groupe d'espace C2/c) et donc linéaire, tandis que pour Tr = Nd par exemple $NdSc_3(BO_3)_4$ est isostructural de la huntite (groupe d'espace R32) et donc non linéaire. Parmi ces matériaux de type $TrSc_3(BO_3)_4$, le seul à garantir une bonne transparence dans l'UV est $LaSc_3(BO_3)_4$ (LSB). Néanmoins, le LSB est centrosymétrique et il est donc nécessaire d'envisager une substitution partielle du lanthane par une terre rare plus petite et inactive optiquement comme Tr = Y (ou Lu) pour stabiliser la forme huntite non centro-symétrique. Puisque ces terres rares possédant une taille intermédiaire entre La et Sc peuvent également se substituer partiellement au scandium, cela revient à explorer des compositions de type $Tr_xLa_ySc_{4-x-y(}(BO_3)_4$ avec Tr = Y, Lu [Ye05, Li07]. Parmi ce type de composition de matériaux, il y a le $La_yY_xSc_{4-x-y}(BO_3)_4$ (LYSB) qui présente des facilités dans sa croissance, une bonne qualité optique et un seuil de coupure dans l'UV d'environ 190 nm [Xu09b]. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera aux deux matériaux dérivés de la structure huntite YAB et LYSB.

Après avoir introduit brièvement les cristaux non linéaires et les borates, l'origine de leurs propriétés non linéaires est présentée dans la partie suivante.

2) Propriétés structurales et théorie du groupe anionique

2.1) La liaison B – O à l'origine des propriétés optiques

L'atome de bore peut avoir un indice de coordination de trois ou de quatre et servir à la formation des groupes BO_3, BO_4 et même B_xO_y (B_3O_6, B_3O_7, B_3O_8, B_5O_{10}, B_5O_{12}, B_5O_{13}, …) [Xue00]. Effectivement, une grande variété de structure B_xO_y est permise liée aux configurations chimiques des orbitales des atomes de bore et d'oxygène. Le bore pouvant s'hybrider pour créer des structures sp^2 et sp^3, il peut former les unités ou groupes $[BO_3]^{3-}$ et $[BO_4]^{5-}$. La figure 1.1 présente les deux principales structures

élémentaires à la base des associations formant les éléments anioniques porteurs des propriétés ONL.

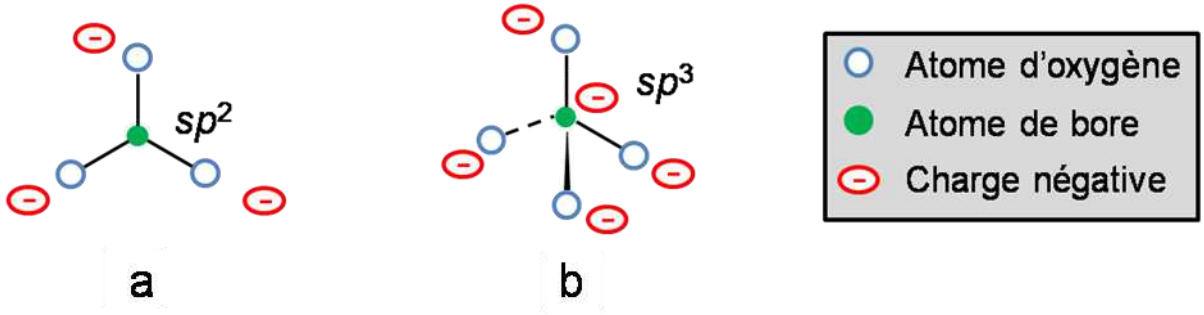


Fig. 1.1 : Schématisation des structures trigonale et tétraédrique des anions $[BO_3]^{3-}$ (a) et $[BO_4]^{5-}$ (b).

L'unité $[BO_3]^{3-}$, est une structure trigonale bidimensionnel ou plane tandis que l'unité $[BO_4]^{5-}$ est une structure tétraédrique tri-dimensionnelle. La présence d'unité $[BO_4]^{5-}$ dans la constitution de cristaux de borate se traduit par la formation de structures tels que $[B_3O_7]^{5-}$ et $[B_4O_9]^{6-}$.

Les propriétés optiques des borates sont étroitement reliées à la structure des groupes anioniques contenant le bore. En effet, les coefficients ONL macroscopiques des cristaux de borate sont gouvernés par la contribution non linéaire intrinsèque des liaisons B – O. Les propriétés découlant de cette liaison sont liées à sa forte électronégativité favorisant la transmission de radiations UV. De plus, la présence d'orbital π au sein de structures borates non centro-symétriques contribue à une forte non linéarité en permettant l'établissement d'un grand moment dipolaire directement lié à la susceptibilité diélectrique régissant l'aptitude à des phénomènes ONL.

2.2) Les principaux groupes anioniques et la théorie du groupe anionique

Les différents groupes anioniques constitutifs des cristaux de borate sont $(B_3O_6)^{3-}$, $(B_3O_7)^{5-}$, $(BO_3)^{3-}$ et $(B_4O_9)^{6-}$. Ces groupements seront associés aux différents cristaux présentés dans la troisième partie de ce chapitre. La figure 1.2 présente une schématisation de ces diverses unités structurales des borates.

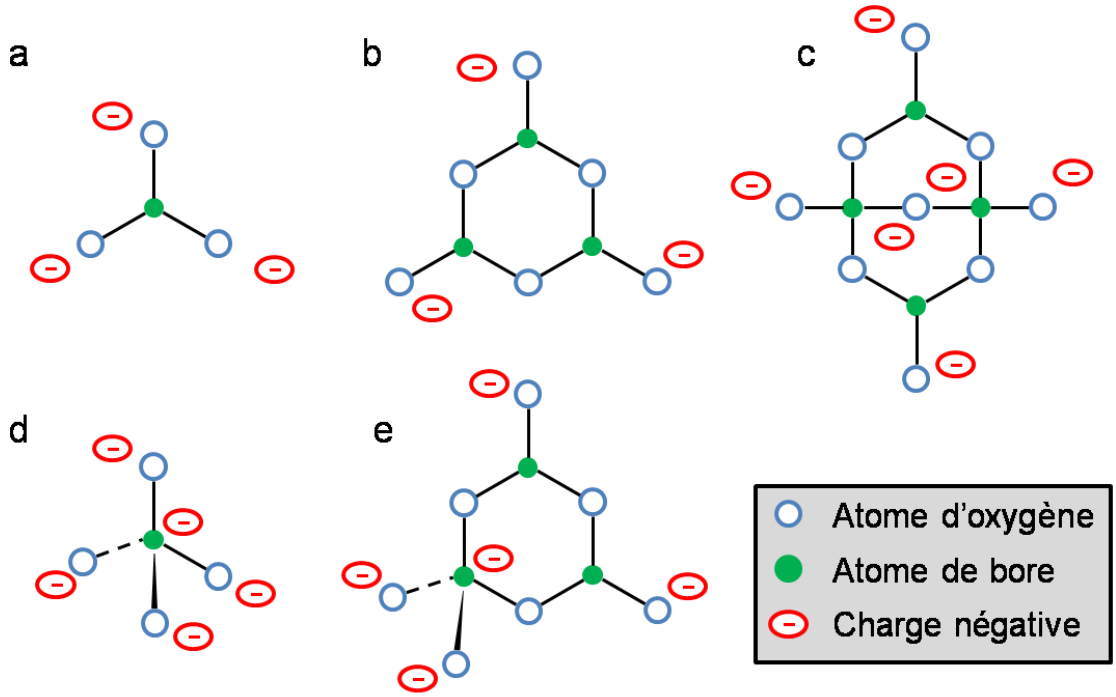


Fig. 1.2 : Schématisation de diverses unités structurales des borates : (a) $(BO_3)^{3-}$, (b) $(B_3O_6)^{3-}$, (c) $(B_4O_9)^{6-}$, (d) $(BO_4)^{5-}$, (e) $(B_3O_7)^{5-}$.

Chuang-Tian Chen et son équipe ont établi dans les années 1970, la théorie du groupe anionique [Chen89a, Chen93, Chen99, Chen05, Chen06]. Ce modèle permet de calculer et prévoir les propriétés optiques non linéaires macroscopiques des matériaux en se basant sur les propriétés microscopiques des molécules ou des groupes les constituant. La théorie du groupe anionique permet ainsi de faire le lien entre structure microscopique et propriétés macroscopiques. Parmi ces propriétés macroscopiques, on peut citer les coefficients ONL reliés à la susceptibilité non linéaire et l'absorption ou transparence.

2.2.1) Susceptibilité non linéaire :

La susceptibilité non linéaire est gouvernée par l'aptitude qu'ont les électrons pour réagir à l'influence d'un champ électrique externe.

Le groupement anionique $(B_3O_6)^{3-}$, cycle hexagonal planaire, possède le système π conjugué le plus fort apportant une grande flexibilité des électrons et ainsi une forte susceptibilité non linéaire. C'est le groupement qui présente la plus forte susceptibilité non linéaire parmi les différents groupements anioniques.

Le groupement $(B_3O_7)^{5-}$ est cyclique mais plus bidimensionnel avec la présence un atome de bore hybridé sp^3 et présente une non linéarité plus faible que celle du groupement $(B_3O_6)^{3-}$. En effet, le passage de la structure 2D à la structure 3D

entraine une diminution de l'anisotropie (biréfringence), une diminution de la susceptibilité d'ordre 2 et l'augmentation de la transparence.

Quant au groupement $(BO_3)^{3-}$, plus petit groupement anionique, il présente une biréfringence moyenne grâce à ses oxygènes terminaux. Si ces derniers se lient aux cations, le bord d'absorption peut descendre dans l'UV. De plus, sa densité en volume influence la susceptibilité non linéaire « globale ».

Le groupement $(BO_4)^{5-}$ est l'un des plus petit groupe anionique. Du fait de sa configuration spatiale tridimensionnelle, il possède la plus petite susceptibilité non linéaire parmi les différents groupements anioniques.

Les susceptibilités de chacun des groupes anioniques peuvent être classées comme suit [Chen05] :

$$\chi^{(2)}[(B_3O_6)^{3-}] \approx \chi^{(2)}[(B_3O_7)^{5-}] > \chi^{(2)}[(BO_3)^{3-}] >> \chi^{(2)}[(BO_4)^{5-}]$$

avec $\chi^{(2)}$ la susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

L'efficacité de conversion étant directement reliée à la susceptibilité non linéaire, l'aptitude d'un cristal de borate peut être évaluée devant d'autres. Outre la susceptibilité non linéaire, l'absorption ou transparence d'un matériau est également reliée à ses groupements anioniques constitutifs.

2.2.2) Absorption et transparence :

L'absorption ou la transparence d'un matériau, reliée à la largeur de la bande interdite, est dépendante de sa structure intrinsèque et ainsi aux groupes anioniques le constituant. On peut classer les largeurs des bandes interdites ou les longueurs d'onde des gaps optiques des différents groupes anioniques [Chen05]. On a :

$$\Delta E_g[(BO_4)^{5-}] > \Delta E_g[(BO_3)^{3-}] \approx \Delta E_g[(B_3O_7)^{5-}] > \Delta E_g[(B_3O_6)^{3-}]$$

ou encore

$$\lambda[(BO_4)^{5-}] < \lambda[(BO_3)^{3-}] \approx \lambda[(B_3O_7)^{5-}] < \lambda[(B_3O_6)^{3-}]$$

avec ΔE_g la largeur de la bande interdite et λ la longueur d'onde du gap optique.

La théorie du groupe anionique repose sur les deux hypothèses ou postulats suivants [Chen06] :

- Le coefficient GSH global d'un cristal est la superposition des $\aleph^{(2)}$ microscopiques des groupes anioniques et les contributions des cations sphériques essentiels peuvent être négligées. Autrement dit, les propriétés des tenseurs de susceptibilité diélectrique microscopique peuvent être déterminées indépendamment des cations présents dans la structure du cristal ;

- Le $\aleph^{(2)}$ microscopique du groupe anionique peut être calculé à partir des orbitales moléculaires localisées d'un groupe donnée en utilisant des méthodes de calcul de chimie quantique. Autrement dit, les propriétés ONL à l'échelle macroscopique sont la superposition géométrique des propriétés des tenseurs de susceptibilité d'ordre 2 des éléments microscopiques de la structure de chaque groupe anionique concerné dans le cristal étudié.

L'établissement de cette théorie à permis la conception, la réalisation et l'étude d'un grand nombre de monocristaux de borate en fonction de leurs structures internes. Après avoir présenté succinctement l'origine des caractéristiques ONL des borates grâce à la théorie du groupe anionique, nous allons développer dans la troisième partie de ce chapitre une présentation de quelques cristaux de borate. Leurs caractéristiques optiques linéaires et non linéaires pourront s'expliquer par leurs groupements anioniques constitutifs.

3) Propriétés cristallographiques et optiques linéaires et non linéaires

Parmi les nombreux cristaux de borate, on s'intéressera dans cette partie à en présenter une liste non exhaustive. Parmi ces cristaux, certains sont commercialisés comme β-BaB_2O_4 (β-BBO), LiB_3O_5 (LBO) et $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO). D'autres nécessitant d'optimiser la croissance ou possédant certains inconvénients (difficulté de croissance, limitations en transparence, biréfringence limitée ou encore faibles coefficients NL) sont encore au stade d'études en laboratoire tels que $Ca_5(BO_3)F$ (CBF), $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF), $Li_2B_4O_7$ (LTB), $YAl(BO_3)_3$ (YAB) et $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB).

On développera ainsi les propriétés cristallographiques, d'optiques linéaires et d'optiques non linéaires des cristaux de β-BaB_2O_4 (β-BBO), LiB_3O_5 (LBO), $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO), $Ca_5(BO_3)F$ (CBF), $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF), $Li_2B_4O_7$ (LTB), $YAl(BO_3)_3$ (YAB) et $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB).

3.1) Propriétés cristallographiques

3.1.1) Le β-BaB_2O_4 (β-BBO)

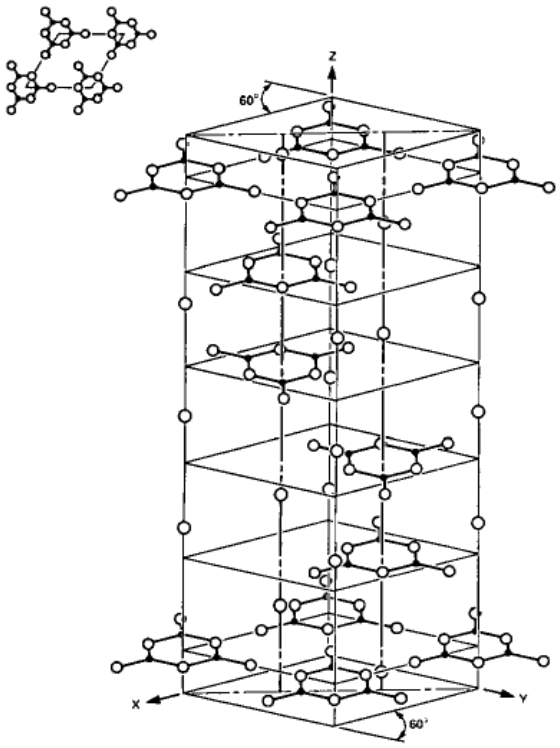


Fig. 1.3 : Structure hexagonale de la maille de β-BBO et organisation des groupements $(B_3O_6)^{3-}$ [Eimerl87]

Le béta-métaborate de barium β-BaB_2O_4 (β-BBO), découvert en 1985 par Chen et son équipe [Chen85], est l'un des cristaux les plus utilisés actuellement pour des applications dans l'UV-visible. Le β-BBO est la phase basse température présentant une non centro-symétrie et ainsi des propriétés non linéaires contrairement à la phase haute température α-BaB_2O_4 (α-BBO). La température de transition de phase α-β est d'environ 925° C.

Concernant ses caractéristiques cristallographiques, β-BaB_2O_4 (β-BBO) présente une symétrie rhomboédrique (hexagonale) et cristallise dans le groupe d'espace $R3_c$ (groupe ponctuel 3m, C_{3v}^6). Sa structure est caractérisée par les groupements annulaires $(B_3O_6)^{3-}$ construits à partir de 3 triangles coplanaires (BO_3). Ses groupements sont dans des plans perpendiculaires à l'axe d'ordre 3. La figure 1.3 présente la structure hexagonale de la maille du β-BBO ainsi que l'organisation des groupes annulaires.

Les paramètres de maille en représentation hexagonal retenus sont : a = 12,532 Å et c = 12,717 Å [Nikogosayan05]. D'autres valeurs sont disponibles dans la littérature tels que : a = 12,532 Å et c = 12,726 Å ; a = 12,547 Å et c = 12,736 Å [Nikogosayan05] ; ou encore : a = 12,519 Å et c = 12,723 Å [Becker98].

3.1.2) Le LiB_3O_5 (LBO)

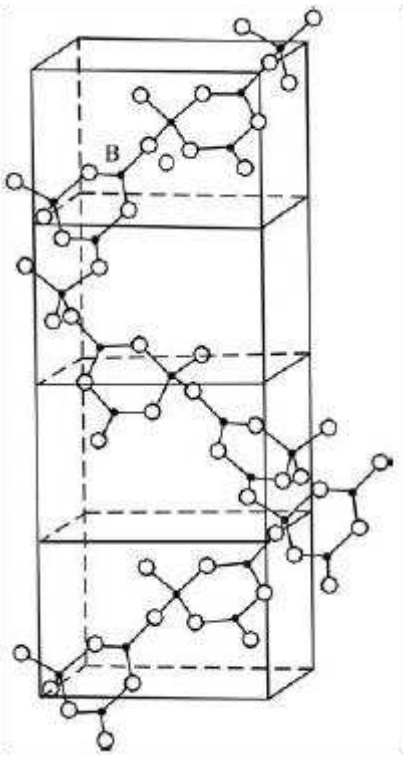


Fig. 1.4 : Arrangement des groupements $(B_3O_7)^{5-}$ en spirale le long de la direction c de la structure orthorhombique de LBO [Chen05]

Le triborate de lithium LiB_3O_5 (LBO) est un cristal qui a été également découvert par Chen *et al.*[Chen89b]. Il est couramment utilisé pour des conversions de fréquence dans le proche infrarouge et comme OPO dans le proche infrarouge et le visible. LBO présente l'avantage d'avoir une croissance maitrisée avec des cristaux massifs ayant atteints des masses de 1,379 kg [Kokh10] et 1,988 kg [Hu11a] à titre d'exemple. Il cristallise dans le système orthorhombique et appartient au groupe d'espace Pna21 (mm2, C_{2v}). Son réseau cristallin est caractérisé par des groupements anioniques $(B_3O_7)^{5-}$ reliés entre eux par des liaisons B-O et s'organisant en spirale le long de l'axe c. La figure 1.4 présente cet arrangement des groupements au sein de la structure du LBO.

Les paramètres de maille retenus sont : a = 8,4473(7) Å, b = 7,3788(6) Å et c = 5,1395(5) Å [Becker98, Hu11]. D'autres valeurs sont disponibles dans la littérature telles que : a = 8,46 Å, b = 7,38 Å et c = 5,13 Å ; a = 8,49 Å, b = 7,42 Å et c = 5,179 Å ; ou encore a = 8,461 Å, b = 7,412 Å et c = 5,179 Å [Nikogosayan05].

3.3.3) Le $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO)

Le borate de césium et de lithium $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) est un cristal découvert et synthétisé par le groupe de recherche de Sasaki présentant une grande facilité de croissance. En effet, Sasaki *et al.*[Sasaki00] et Yuan *et al.*[Yuan06] ont obtenu des cristaux massifs de grandes dimensions respectivement de 14 x 11 x 11 cm^3 et 14,6 x 13,2 x 11,8 cm^3 (1,8kg). Sa cristallisation se fait dans le système quadratique (tétragonale) et son groupe d'espace est $I\bar{4}2d$ ($\bar{4}2m$, D_{2d}). Sa structure composée du groupement anionique $(B_3O_7)^{5-}$ est présenté en figure 1.5. Ses paramètres de maille sont : a = 10,494 Å, c = 8,939 Å [Becker98, Sasaki00, Nikogosayan05].

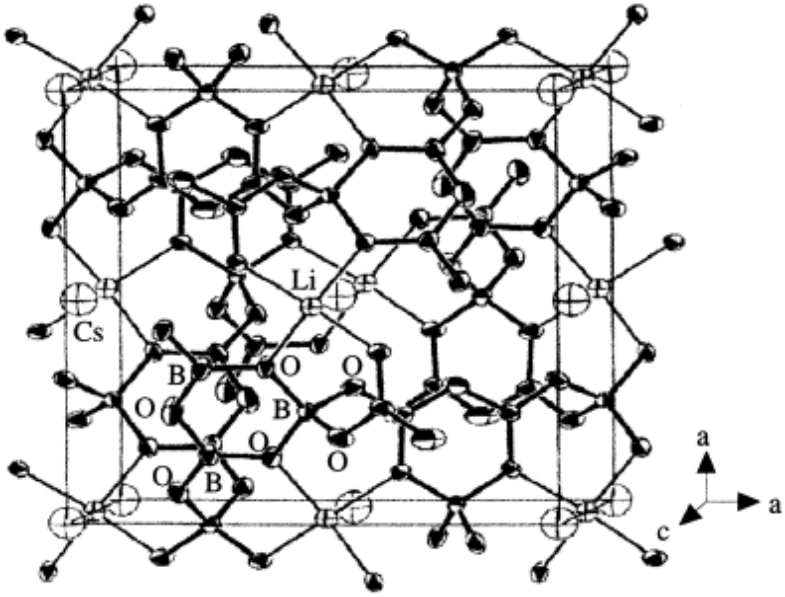


Fig. 1.5 : Structure du cristal de CLBO vue suivant l'axe c [Sasaki00]

3.1.4) Le $Ca_5(BO_3)F$ (CBF)

La première synthèse du $Ca_5(BO_3)F$ (CBF) est récente (2006) et a été effectuée par G. Chen [G-Chen06]. CBF cristallise dans le système monoclinique et son groupe d'espace est Cm (m). Sa structure est caractérisée par ses groupements anioniques $(BO_3)^{3-}$. La figure 1.6 présente sa structure vue dans différentes directions révélant les unités structurales et leurs orientations. La correspondance entre les figures 1.6.a et 1.6.c est X = c.

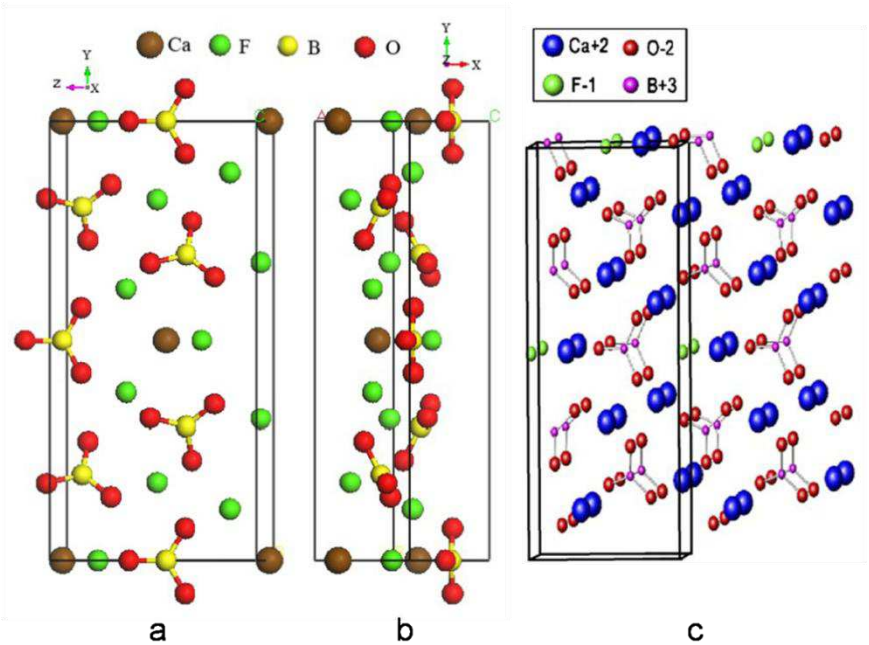


Fig. 1.6 : Structure du cristal de CBF. Vues de dessus du plan YZ (a) et du plan XY (b) [Hu11b]. Vue de la structure le long de l'axe c (c) [G-Chen06]

Ses paramètres de maille ont été déterminés égaux à : a = 8,134(3) Å, b = 16,062(5) Å, c = 3,5422(9) Å et β = 100,88° [Xu08, Xu09a]. D'autres valeurs ont été déterminées par G. Chen *et al.*[G-Chen06] : a = 8,125(3) Å, b = 16,051(5) Å, c = 3,538(2) Å et β = 100,90°.

3.1.5) Le $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF)

Le $KeBe_2(BO_3)F_2$ (KBBF) a été synthétisé pour la première fois en union soviétique dans les années 1960 mais n'a été identifié cristallisant dans le système R32 et étudié pour ses propriétés ONL qu'autour de 1990. La structure générale $Abe_2BO_3F_2$ (A = K, Rb, Cs, Tl) a été étudié et à révélée une plus forte intensité GSH pour le composé KBBF [McMillen08]. Il est difficile d'obtenir des cristaux de KBBF de grandes dimensions (très faible épaisseur dans la direction c) parce qu'il se décompose à relativement faible température (environ 825°C) et présente la caractéristique de se cliver très facilement. La croissance fortement anisotrope est liée à l'anisotropie des propriétés des liaisons dans les plans a-b et celles dans la direction c. En effet, les liaisons B – O – Be dans les plans a-b sont covalentes (forte) tandis que les liaisons entre les ions F^- et K^+ le long de c sont ioniques (faible) [Chen06].

KBBF cristallise donc dans le système rhomboédrique et son groupe d'espace est R32 (32, D_3). Les figures 1.7.a et b montrent respectivement la structure trigonale et les couches $(Be_2BO_3F_2)_\infty$ dans le plan a-b avec les atomes de F en dessous et au dessus de ce dernier. Le groupement anionique de base du KBBF est $(BO_3)^{3-}$.

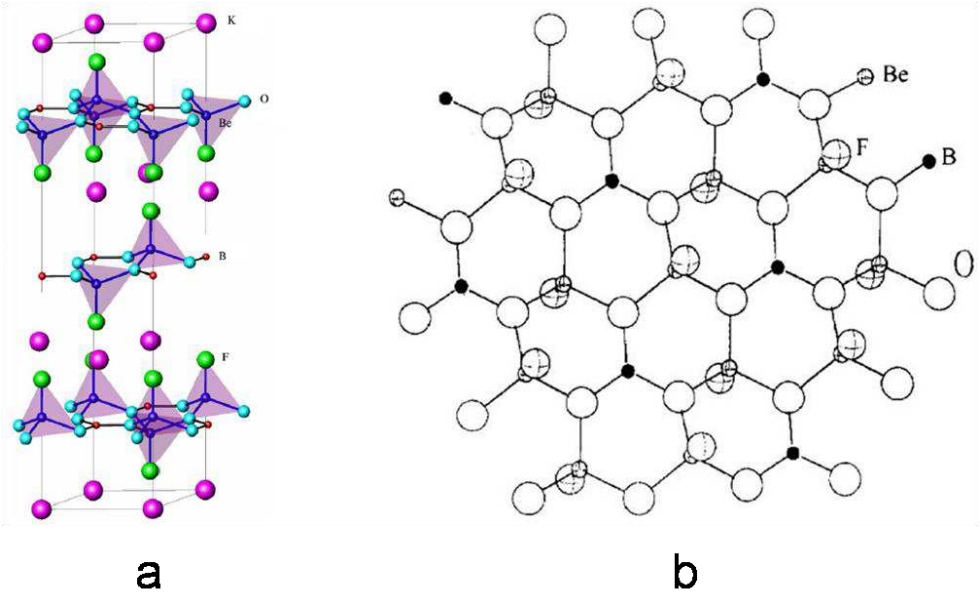


Fig. 1.7 : Structure du cristal de KBBF (a) [Chen06]. Observation le long de l'axe z et mise en évidence des couches $(Be_2BO_3F_2)_\infty$ dans le plan a-b avec les atomes de F en dessous et au dessus de ce plan (b) [Chen04]

Les valeurs de ses paramètres de maille disponibles dans la littérature sont : a = 4,4220(6) Å et c = 18,734(4) Å [McMillen08]. D'autres jeux de paramètres sont également publiés : a = 4,4261(1) Å, c = 18,7617(7) Å [Ye06] ; a = 4,427(4) Å, c = 18,744(9) Å [Wu96, Lu01, Tang01] ; ou encore a = 4,427 Å, c = 18,744 Å [Becker98].

3.1.6) Le $Li_2B_4O_7$ (LTB)

Le tétraborate de lithium $Li_2B_4O_7$ (LTB) est un cristal connu depuis 1962 mais qui n'a été étudié concrètement par rapport à ses propriétés optiques que depuis 1982. Le LTB cristallise dans le réseau quadratique (tétragonal) et son groupe d'espace est $I4_1cd$ (4mm, C_{4v}^{12}). Son réseau cristallin est caractérisé par le groupement anionique $(B_4O_7)^{2-}$. Les figures 1.8.a et 1.8.b présentent respectivement des vues schématiques du LTB mettant en évidence l'unité structurale $(B_4O_7)^{2-}$ ainsi que les chaines de Li.

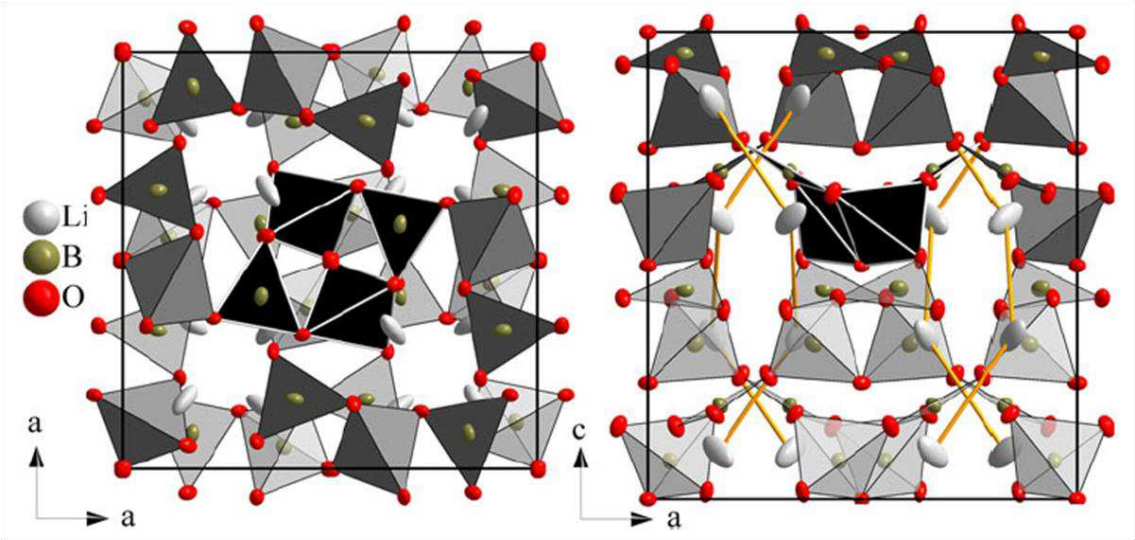
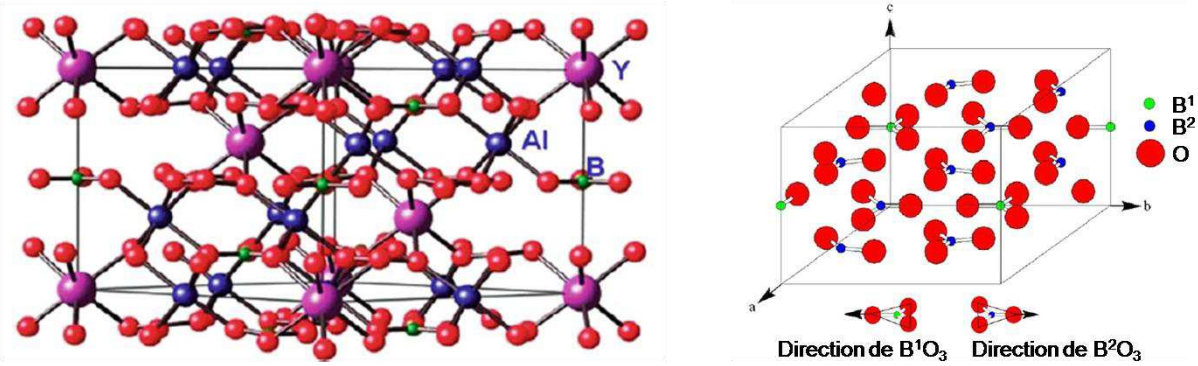


Fig. 1.8 : Vues schématiques de la structure du cristal de LTB. L'unité structurale $(B_4O_7)^{2-}$ la plus visible est mise en évidence en couleur noire (a) (b) et les chaines de Li en couleur jaune (b) [Trots11]

Les paramètres de maille déterminés par Sennova *et al.*[Sennova08] sont : a = 9,475(5) Å et c = 10,283(6) Å. D'autres valeurs sont disponibles dans la littérature telles que : a = 9,479 Å et c = 10,286 Å [Kar08] ou encore a = 9,477 Å et c = 10,286 Å [Becker98].

3.1.7) Le $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB)

Le $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) découvert en 1960 n'a été été étudié pour la génération de second harmonique qu'à partir de 1974 et dopé pour l'obtention de cristaux laser auto-doubleur qu'en 1981 avec Nd^{3+} par exemple. Le YAB présente une symétrie trigonale (rhomboédrique) dérivée de la huntite et appartient au groupe d'espace R32 (32, D_3). Le groupement anionique caractéristique du YAB est $(BO_3)^{3-}$. Les atomes Y^+ et de Al^{3+} occupent respectivement les sites prismatiques trigonales et octaédriques. La figure 1.9.a propose une schématisation de la structure du cristal de YAB. La mise en évidence des groupements $(BO_3)^{3-}$ ainsi que leurs orientations au sein de la cellule « simplifiée » sont présentés dans la figure 1.9.b. Deux orientations des groupements $(BO_3)^{3-}$ sont remarqués et notées $[B^1O_3]$ et $[B^2O_3]$. Une rotation de π autour de l'axe c les différencie.



a b

Fig. 1.9 : Structure globale du cristal de YAB (a) [Ye12] et mise en évidence des groupements (BO_3) dans la cellule simplifiée (b) [Yu10]

Les paramètres de maille déterminés par Liu *et al.*[Liu11] sont : a = 9,295 Å ± 0,0033 Å et c = 7,243 Å ± 0,002 Å. D'autres valeurs sont disponibles dans la littérature telles que : a = 9,293 Å et c = 7,236 Å [Yu10] ; a = 9,287 Å et c = 7,256 Å [Rytz08a] ; a = 9,2932 Å et c = 7,2368 Å [Wang07] ; ou encore a = 9,288 Å et c = 7,226 Å [Leonyuk95a].

3.1.8) Le $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB)

Le $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB) comme le YAB est un cristal dérivé de la structure huntite et donc de symétrie trigonale. Il appartient ainsi également au groupe d'espace R32 (32, D_3) et est caractérisé par le groupement anionique $(BO_3)^{3-}$. Les figures 1.10.a et 1.10.b présentent respectivement la structure du LYSB schématisée et une vue

simplifiée de la structure le long de l'axe c. Les orientations des groupements $(BO_3)^{3-}$ dans LYSB sont similaires à celles dans le YAB présentés précédemment.

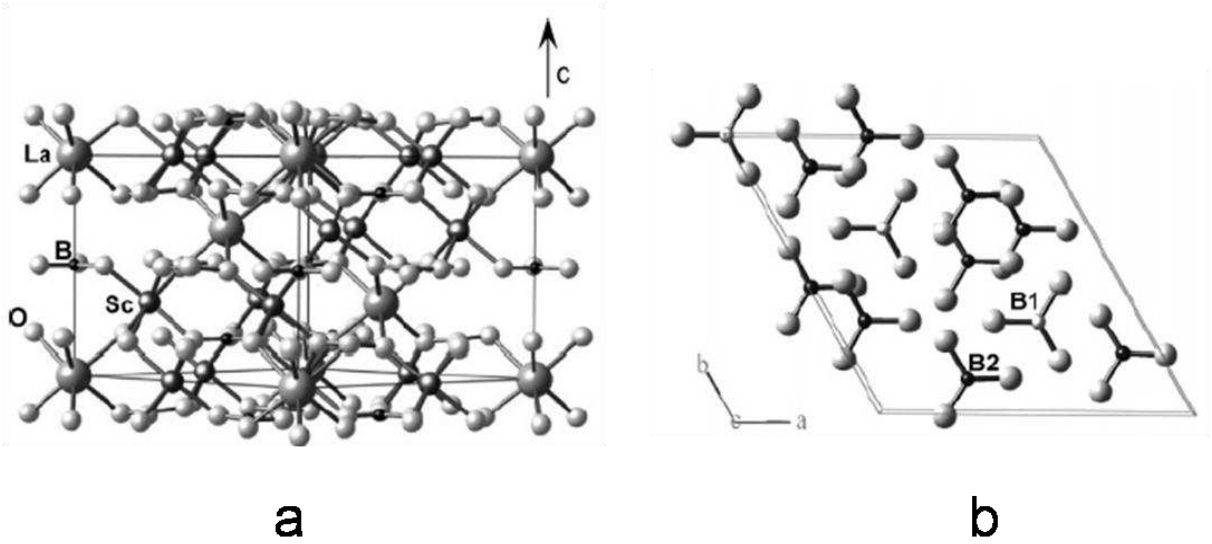


Fig. 1.10 : Structure globale du cristal de LYSB (a) et vue simplifiée de la structure le long de l'axe c mettant en évidence les groupements $(BO_3)^{3-}$ et leurs orientations [Ye05]

Les paramètres de maille déterminés par P. Loiseau et G. Aka [Bourezzou11] sont : a = 9,8185 Å et c = 7,9893 Å. D'autres valeurs sont disponibles dans la littérature telles que celles de Ye *et al.* : a = 9,774(1) Å et c = 7,944(3) Å [Ye05] ; a = 9,774(1) Å et c = 7,946(2) Å [Ye06] ou encore les valeurs de Keszler *et al.*[Keszler96] : a = 9,805 Å et c = 7,980 Å.

3.1.8) Résumé des propriétés cristallographiques des 8 cristaux

Les propriétés cristallographiques des 8 cristaux de borate β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB sont résumées dans le tableau 1.1. Leurs symétrie, groupes d'espace et ponctuel, unité structurale (groupement anionique) ainsi que les paramètres de maille y figurent.

Cristal	Structure (Symétrie)	Groupe d'espace	Groupe ponctuel	Unité structurale	Paramètres de maille (Å)	Référence
β-BBO	Rhomboédrique (trigonale)	R3c	3m, C_{3v}^{6}	$(B_3O_6)^{3-}$	a = 12,532 c = 12,717	[Nikogosayan05]
LBO	Orthorombique	$Pna2_1$	mm2, C_{2v}	$(B_3O_7)^{5-}$	a = 8,4473(7) c = 5,1395(5)	[Hu11a]
CLBO	Quadratique (tétragonale)	$I\bar{4}2d$	$\bar{4}2m$, D_{2d}	$(B_3O_7)^{5-}$	a = 10,494 c = 8,939	[Becker98, Sasaki00, Nikogosayan05]
CBF	Monoclinique	Cm	m	$(BO_3)^{3-}$	a = 8,134(3) b = 16,062(5) b = 3,5422(9) β = 100,88°	[Xu08, Xu09a]
KBBF	Trigonal (dérivé de la huntite)	R32	32, D_3	$(BO_3)^{3-}$	a = 4,4220(6) c = 18,734(4)	[McMillen08]
LTB	Quadratique (tétragonale)	$I4_1cd$	4mm, C_{4V}^{12}	$(B_4O_7)^{2-}$	a = 9,475(5) c = 10,283(6)	[Sennova08]
YAB	Trigonal (dérivé de la huntite)	R32	32, D_3	$(BO_3)^{3-}$	a = 9,295 c = 7,243	[Liu11]
LYSB	Trigonal (dérivé de la huntite)	R32	32, D_3	$(BO_3)^{3-}$	a = 9,8185 c = 7,9893	[Bourezzou11]

Tab. 1.1 : Résumé des propriétés cristallographiques des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

3.2) Propriétés optique linéaires

Dans cette partie, l'intérêt se porte sur les propriétés optiques linéaires des 8 borates que nous avons fait le choix de présenter. Parmi les propriétés optiques linéaires, on trouve la transmission optique et les indices de réfraction.

3.2.1) Transmission optique

Pour réaliser des conversions de fréquence efficace dans la région ultraviolette il est nécessaire que le cristal ONL soit transparent dans cette région du spectre. Les borates sont des cristaux présentant généralement des domaines de transmission optique intéressants. Le tableau 1.2 propose les gammes de transparence des 8 cristaux.

Cristal	Transparence (nm)	Référence
β-BBO	[189 - 3500]	[Becker98]
LBO	[160 - 2600]	[Sasaki00, Nagashima01]
CLBO	[180 - 2750]	[Becker98, Sasaki00]
CBF	[190 - 3600]	[G-Chen06]
KBBF	[152 - 3660]	[Chen06]
LTB	[170 - 3500]	[Becker98]
YAB	[160 - 2200]	[Rytz08a]
LYSB	[190 - 3700]	[Ye06]

Tab. 1.2 : Gamme de transparence des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

Les bords d' absorption ou limites de transparence des 8 cristaux sont compris entre 152 nm et 190 nm offrant la possibilité d'effectuer la génération de second harmonique à 266 nm ou des conversions de fréquence en dessous des 200 nm. Cependant, nous verrons que la transparence est une propriété nécessaire mais pas suffisante par la suite mais que des limites en longueur d'onde d'accord de phase interviennent également. Parmi ces cristaux, LBO, KBBF et YAB proposent les limites les plus lointaines dans l'UV avec respectivement 160, 152 et 160 nm.

La théorie du groupe anionique présentée dans la deuxième partie de ce chapitre permet d'expliquer les bords d'absorption. Effectivement, pour le cristal de β-BBO constitué de groupements $(B_3O_6)^{3-}$, le gap d'énergie attendu est le plus petit et est déterminé autour de 189 nm pouvant atteindre même les 185 nm si les liaisons pendantes sont supprimées en se « connectant » avec d'autres atomes [Chen05].

Pour les cristaux de LBO et CLBO, l'unité structurale est $(B_3O_7)^{2-}$ et dévie de $(B_3O_6)^{3-}$ par le passage d'un atome de bore de coordination 3 à 4. Cette modification permet un décalage de la limite de transparence autour de 150 – 160 nm si les 4 terminaisons d'oxygène et liaisons pendantes se lient à d'autres atomes (liaisons des atomes d'oxygène terminaux avec d'autres atomes de bore). Les calculs de Chen *et al.*[Chen05] sont en accord avec les bords d'absorption de 160 et 180 nm respectivement pour LBO et CLBO.

Pour les cristaux de CBF, KBBF, YAB et LYSB, le groupement anionique caractéristique de leurs structures et le plus petit parmi tous les groupements est $(BO_3)^{3-}$. Les limites respectives en transparence de ces 4 cristaux sont 190, 152, 160 et 190 nm. Ces valeurs peuvent également être expliquées par les travaux de Chen *et al.*[Chen05, Chen06] puisque si les 3 liaisons pendantes sont éliminées pour former des liaisons avec d'autres atomes de leur voisinage proche (B, Be, Al, …) le gap d'énergie peut être « shifté » et s'approcher des 150 – 160 nm. En ce qui concerne les cristaux de KBBF et YAB ce décalage est observé et montre que des liaisons entre oxygènes terminaux et cations à lieu. Pour les cristaux de CBF et LYSB présentant tout deux une limite en transparence de 190 nm, on peut supposer que soit les liaisons ne se forment pas ou que leurs qualités cristallines n'est pas assez poussées. La première synthèse de CBF date 2006 et celle de LYSB est également relativement récente.

Le groupement $(B_4O_7)^{2-}$ structurant le cristal de LTB est rapporté d'être assez similaire de part sa structure $(B0_4)^{5-}$[Chen05] et ainsi présenter une très bonne transparence comme il est constaté avec un gap d'énergie autour de 170 nm.

Après avoir présenté les domaines de transmission optique des 8 cristaux de borate et les avoir discutés avec la théorie du groupe anionique, les indices de réfractions sont traités dans la partie suivante.

3.2.1) Indices de réfraction

Le chapitre portant sur la génération de second harmonique présentera en détail le rôle que jouent la dispersion de l'indice de réfraction et la biréfringence sur la conversion de fréquence aussi dans ce chapitre nous présentons les caractéristiques optiques linéaires pour chacun de ces huit cristaux uniaxes ou biaxes. Le tableau 1.3 ci-dessous résument leur type de milieu respectif.

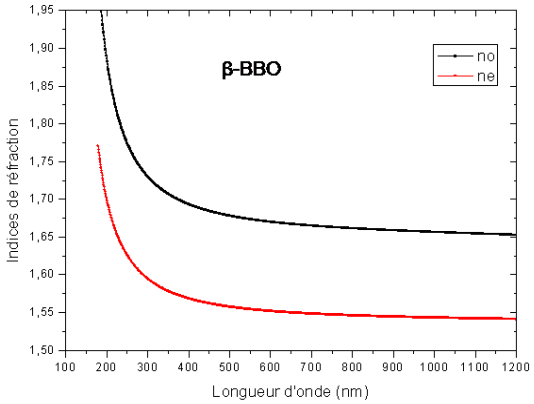
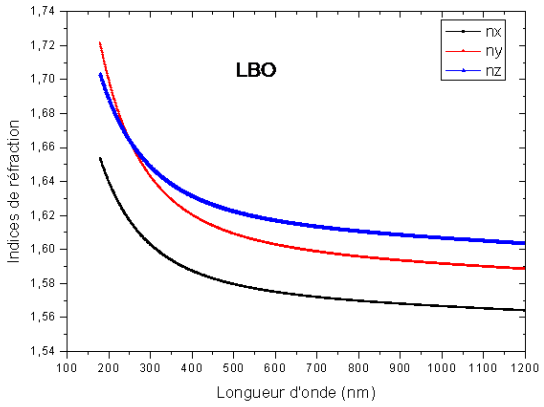
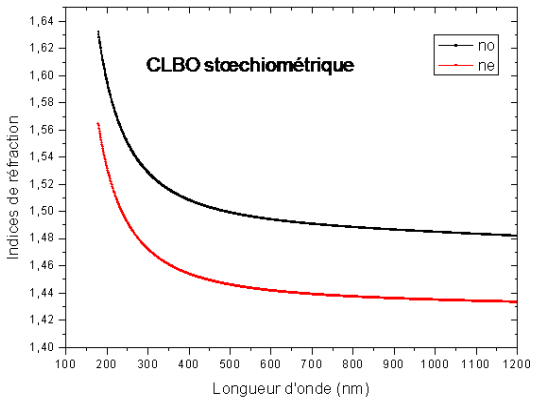
Cristal	**β-BBO**	**LBO**	**CLBO**	**CBF**	**KBBF**	**LTB**	**YAB**	**LYSB**
Type de milieu	uniaxe négatif ($n_o > n_e$)	biaxe négatif ($n_x < n_y < n_z$)	uniaxe négatif	biaxe négatif	uniaxe négatif			

Tab. 1.3 : Type de milieu des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

A partir de travaux expérimentaux dans l'objectif de déterminer les indices dans un matériau et tracer la courbe de dispersion, des équations de Sellmeier peuvent être établies permettant d'extrapoler l'allure des indices hors du domaine expérimental.

Pour chacun des cristaux de borate, les équations de Sellmeier ont été déterminées par différentes équipes de recherches et les courbes de dispersion tracées donnant accès aux indices de réfraction pour une longueur d'onde donnée. Le cristal de CLBO est exposé sous deux formes : CLBO stœchiométrique (1 :1 :6) et non-stœchiométrique (1 :1 :5,5) liés aux ratios des précurseurs employés (Cs_2O; Li_2O; B_2O_3) pour sa croissance. Le type non-stœchiométrique propose des avantages lors de sa croissance grâce à la diminution de la viscosité du mélange évitant l'intégration d'impuretés. Les deux types ont été étudiés au sein de notre laboratoire (LMOPS) [Sifi02, Sifi03a].

Les tableaux 1.4.a, 1.4b et 1.4c présentent les courbes de dispersion associées aux équations de Sellmeier et aux domaines expérimentaux respectivement pour les groupes de cristaux « β-BBO, LBO, CLBO stœchiométrique », « CLBO non-stœchiométrique, CBF, KBBF » et « LTB, YAB, LYSB ».

Les équations de Sellmeier de β-BBO dans le domaine [212,8 nm - 1064 nm] pour n_o et n_e ont été établies par Eimerl *et al.* [Eimerl87] : $$n_o^2 = 2{,}7405 + \frac{0{,}0184}{\lambda^2 - 0{,}0179} - 0{,}0155\,\lambda^2$$ $$n_e^2 = 2{,}373 + \frac{0{,}0128}{\lambda^2 - 0{,}0156} - 0{,}0044\,\lambda^2$$ Avec λ en µm.	
Les équations de Sellmeier de LBO dans le domaine [254 nm - 1064 nm] pour n_o et n_e ont été établies par Chen *et al.* [Chen89] : $$n_x^2 = 2{,}4517 + \frac{0{,}01177}{\lambda^2 + 0{,}00921} - 0{,}00960\,\lambda^2$$ $$n_y^2 = 2{,}5279 + \frac{0{,}01652}{\lambda^2 + 0{,}005459} - 0{,}01137\,\lambda^2$$ $$n_z^2 = 2{,}5818 + \frac{0{,}01414}{\lambda^2 - 0{,}01186} - 0{,}01457\,\lambda^2$$ Avec λ en µm.	
Les équations de Sellmeier de CLBO stoechio (1 :1 :6) dans le domaine [180 nm – 1600 nm] pour n_o et n_e sont rapportées par G. Ryu *et al.* [Ryu98] : $$n_o^2 = 1 + \frac{1{,}205712.\lambda^2}{\lambda^2 - 8930{,}67} - 12{,}01.10^{-9}.\lambda^2$$ $$n_e^2 = 1 + \frac{1{,}053768.\lambda^2}{\lambda^2 - 8823{,}34} - 3{,}96.10^{-9}.\lambda^2$$ Avec λ en nm.	

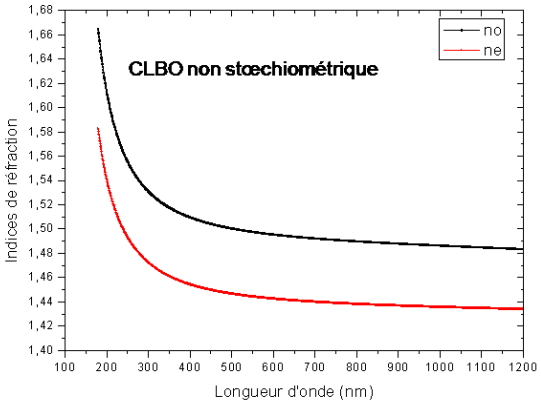
Tab. 1.4.a : Equations de Sellmeier, domaine de validité expérimentale et courbes de dispersion des cristaux de β-BBO, LBO et CLBO stœchiométrique

Les équations de Sellmeier de CLBO non-stoechio (1 :1 :5,5) dans le domaine [192 nm – 2090 nm] pour n_o et n_e sont rapportées par T. Sasaski *et al.* [Sasaki00, Sasaski03] :

$$n_o^2 = 2{,}2104 + \frac{0{,}01018}{\lambda^2 - 0{,}01424} - 0{,}01258\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2{,}0588 + \frac{0{,}00838}{\lambda^2 - 0{,}01363} - 0{,}00607\,\lambda^2$$

Avec λ en µm.



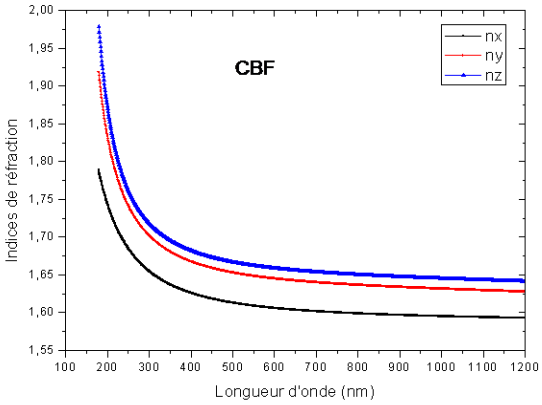
Les équations de Sellmeier de CBF dans le domaine [355 nm – 1064 nm] pour n_o et n_e ont été établies par K. Xu *et al.* [Xu08, Xu09a] :

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

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

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

Avec λ en µm.

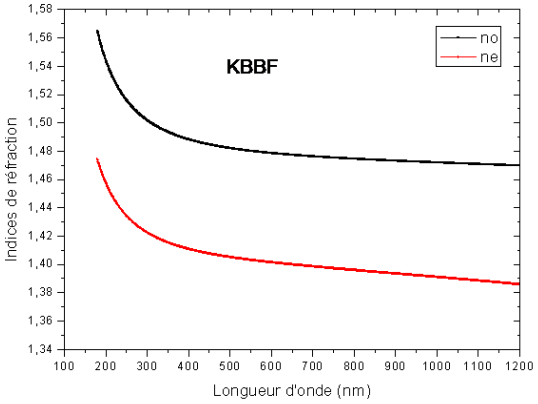


Les nouvelles équations de Sellmeier de KBBF dans le domaine [325 nm – 1064 nm] pour n_o et n_e ont été établies par C. Chen *et al.* [Chen04, Chen05] :

$$n_o^2 = 1 + \frac{1{,}168705\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}0062782} - 0{,}0096676\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 1 + \frac{0{,}957724\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}0059816} - 0{,}028510\,\lambda^2$$

Avec λ en µm.



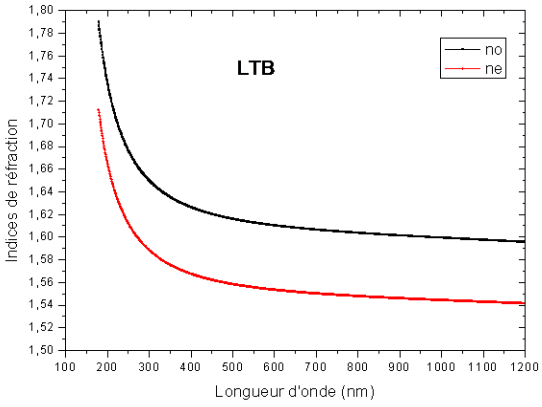
Tab. 1.4.b : Equations de Sellmeier, domaine de validité expérimentale et courbes de dispersion des cristaux de CLBO non-stœchiométrique, CBF et KBBF

Les équations de Sellmeier de LTB dans le domaine [184 nm – 2325 nm] pour n_o et n_e ont été établies par T. Sugawara *et al.* [Suagawara98a, Suagawara98b] :

$$n_o^2 = 2{,}564310 + \frac{0{,}012337}{\lambda^2 - 0{,}114467^2} - 0{,}019075\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2{,}386510 + \frac{0{,}010664}{\lambda^2 - 0{,}113483^2} - 0{,}012813\,\lambda^2$$

Avec λ en µm.

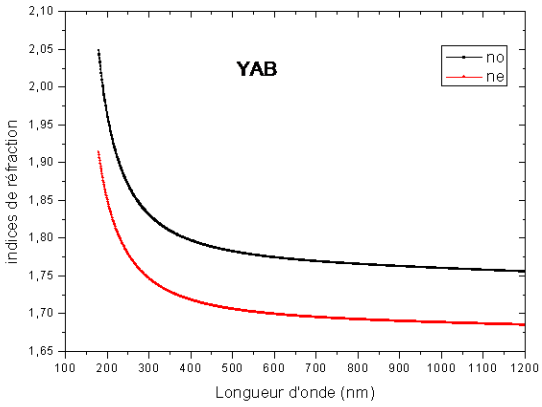


Les équations de Sellmeier de $YAl_3(BO_3)_4$ dans le domaine [253 nm – 2325 nm] pour n_o et n_e ont été établies par J. Yu *et al.* [Yu12] :

$$n_o^2 = 3{,}100637 + \frac{0{,}019165}{\lambda^2 - 0{,}014928} - 0{,}022432\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2{,}847015 + \frac{0{,}015833}{\lambda^2 - 0{,}012958} - 0{,}0010084\,\lambda^2$$

Avec λ en µm.

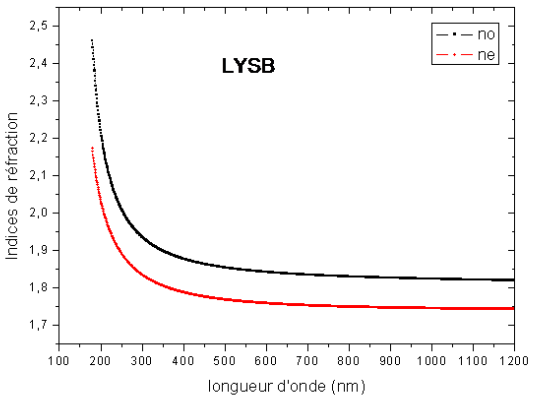


Les équations de Sellmeier de $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ avec y = 0,72, x = 0,57 et z = 2,71 dans le domaine [404 nm – 963 nm] pour n_o et n_e ont été établies par N. Ye *et al.* [Ye05, Ye06] :

$$n_o^2 = 3{,}3076 + \frac{0{,}03027}{\lambda^2 - 0{,}02139} - 0{,}01309\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 3{,}01746 + \frac{0{,}02530}{\lambda^2 - 0{,}01755} - 0{,}00125\,\lambda^2$$

Avec λ en µm.



Tab. 1.4.c : Equations de Sellmeier, domaine de validité expérimentale et courbes de dispersion des cristaux de LTB, YAB et LYSB

A partir des équations de Sellmeier des cristaux présentées dans les tableaux 1.4.a, b, et c, les indices de réfractions aux longueurs d'onde 1064, 532 et 266 nm sont calculées et exposés dans le tableau 1.5 ci-dessous.

Cristal		Indice de réfraction @ 1064 nm	Indice de réfraction @ 532 nm	Indice de réfraction @ 266 nm
β-BBO		n_o = 1,65513 n_e = 1,54256	n_o = 1,67497 n_e = 1,55551	n_o = 1,75713 n_e = 1,61393
LBO		n_x = 1,56561 n_y = 1,59046 n_z = 1,60551	n_x = 1,57774 n_y = 1,60684 n_z = 1,62038	n_x = 1,6119 n_y = 1,65646 n_z = 1,65889
CLBO	**stoechio (1:1:6)**	n_o = 1,48381 n_e = 1,43442	n_o = 1,4972 n_e = 1,44449	n_o = 1,54241 n_e = 1,48446
	non stoechio (1:1:5,5)	n_o = 1,48501 n_e = 1,43507	n_o = 1,49824 n_e = 1,44506	n_o = 1,54584 n_e = 1,48495
CBF		n_x = 1,5942 n_y = 1,63012 n_z = 1,64404	n_x = 1,61023 n_y = 1,6499 n_z = 1,66384	n_x = 1,67357 n_y = 1,72633 n_z = 1,7449
KBBF		n_o = 1,47115 n_e = 1,38944	n_o = 1,4807 n_e = 1,40369	n_o = 1,51057 n_e = 1,42974
LTB		n_o = 1,59804 n_e = 1,54322	n_o = 1,61388 n_e = 1,55639	n_o = 1,66642 n_e = 1,60308
YAB		n_o = 1,75852 n_e = 1,68716	n_o = 1,77926 n_e = 1,70352	n_o = 1,85535 n_e = 1,76636
LYSB		n_o = 1,8221 n_e = 1,74401	n_o = 1,84921 n_e = 1,7644	n_o = 1,97986 n_e = 1,86897

Tab. 1.5 : Indices de réfraction à 1064, 532 et 266 nm déterminés par les équations de Sellmeier pour chacun des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

Le tableau 1.6 référence, quant à lui, les indices de réfractions aux longueurs d'onde 1064, 532 et 266 nm issus de la littérature.

Cristal		Indices @ 1064	Référence	Indices @ 532	Référence	Indices @ 266	Référence
β-BBO		n_o = 1,65510 n_e = 1,54254	[Sifi02, Klein03, Bahouka06]	n_o = 1,67493 n_e = 1,5552	[Sifi02, Bahouka06]	n_o = 1,75707 n_e = 1,61461	[Bahouka06]
LBO		n_x = 1,5656 n_y = 1,5905 n_z = 1,6055	[Sifi02, Bahouka06]	n_x = 1,5785 n_y = 1,6055 n_z = 1,6212	[Bahouka06]		
CLBO	**stoechio (1:1:6)**	n_o = 1,48380 n_e = 1,43400	[Sifi03a]	n_o = 1,49710 n_e = 1,44450	[Sifi03a]		
	non stoechio (1:1:5,5)	n_o = 1,48511 n_e = 1,43516		n_o = 1,49820 n_e = 1,44539			
CBF		n_x = 1,594(2) n_y = 1,630(1) n_z = 1,644(0)	[Xu08, Xu09a]	n_x = 1,610(2) n_y = 1,649(9) n_z = 1,663(8)	[Xu08, Xu09a]		
KBBF		n_o = 1,47115 n_e = 1,38944	[Chen04, Chen05]	n_o = 1,4807 n_e = 1,40369	[Chen04, Chen05]	n_o = 1,51057 n_e = 1,42974	[Chen04, Chen05]
LTB		n_o = 1,59804 n_e = 1,54322	[Sugawara98a, Sugawara98b, Sifi03b	n_o = 1,61388 n_e = 1,55639	[Sugawara98a, Sugawara98b, Sifi03b]	n_o = 1,66642 n_e = 1,60308	[Sugawara98a, Sugawara98b, Sifi03b]
YAB		n_o = 1,7553 n_e = 1,6869	[Rytz08a]				
LYSB		n_o = 1,8221 n_e = 1,7440	[Ye05, Ye06]	n_o = 1,8492 n_e = 1,7644	[Ye05, Ye06]		

Tab. 1.6 : Indices de réfraction à 1064, 532 et 266 nm issus de la littérature pour chacun des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

Après avoir présenté les propriétés optiques linéaires des cristaux, les propriétés ONL suivent dans la prochaine partie.

3.3) Propriétés optiques non linéaires

Dans ce qui suit, les différentes propriétés optiques non linéaires (ONL) des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB sont exposées telles que les limites d'accords de phase, les développements des coefficients ONL effectifs d_{eff}, en fonction des d_{ij}, les résultats, paramètres et caractéristiques des générations de seconds harmoniques mais également l'endommagement laser disponibles dans la littérature.

3.3.1) Limites d'accord de phase

La longueur d'onde limite d'accord de phase atteignable par les différents cristaux par un processus de génération de second harmonique (GSH) est un paramètre important à prendre en considération en vue des applications dans lequel ils seront intégrés. Le tableau 1.7 attache à chacun des 8 cristaux de borate sa longueur limite accessible par GSH.

Cristal	β-BBO	LBO	CLBO	CBF	KBBF	LTB	YAB	LYSB
$\lambda_{Limite\ GSH}$	205	277	238	289	165	244	246	290
Référence	[Becker98, Sasaki00]	[Nagashima01, Xu09b]	[Chen06]	[Xu08, Xu09a]	[Lu01, Chen06]	[Komatsu97, Sugawara98a]	[Yu12]	[Ye05, Ye06]

Tab. 1.7 : Longueur d'onde limite atteinte en GSH issus de la littérature pour chacun des cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

Les cristaux de LBO, CBF et LYSB ont des limites d'accord de phase respectives de 277, 289 et 290 nm et ne permettent pas d'accéder à l'harmonique 266 nm (4ème harmonique du laser Nd:YAG). À l'inverse, les cristaux de β-BBO, CLBO, KBBF, LTB et YAB peuvent atteindre respectivement des harmoniques par GSH à 205, 238, 165, 244 et 246 nm. Le cristal présentant ainsi la longueur d'onde la plus courte par GSH est le KBBF avec un accès jusqu'à 165 nm. La longueur d'onde du gap d'énergie ou bord d'absorption et la longueur d'onde limite accessible par GSH sont présentés dans la figure 1.11.

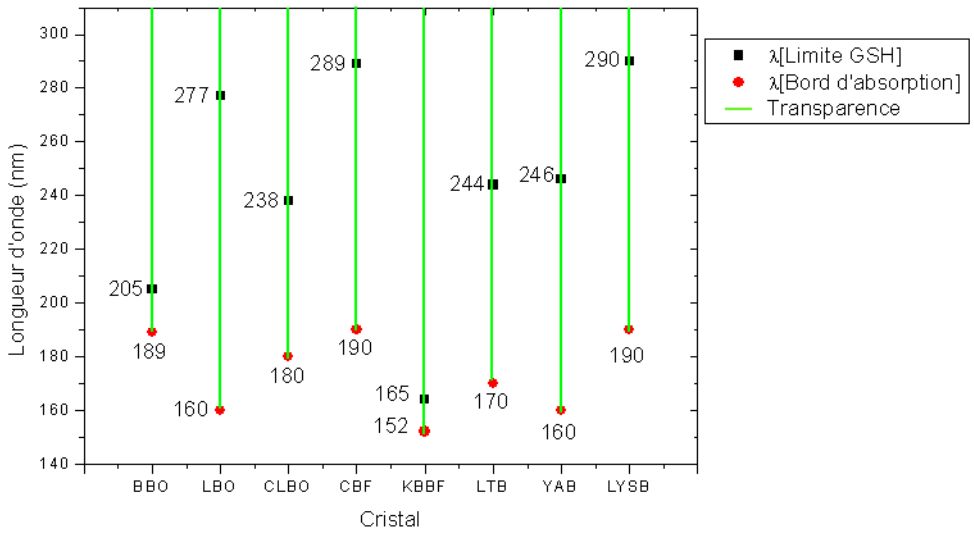


Fig. 1.11 : Bord d'absorption et longueur d'onde limite atteignable par GSH pour les cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

La transparence et la longueur d'onde limite accessible par GSH sont des caractéristiques importantes auquel s'ajoute principalement le degré du coefficient effectif NL et les caractéristiques entourant la GSH telles que le walk-off et l'acceptance angulaire que nous verrons un peu plus loin dans cette partie.

3.3.2) Développements des coefficients non linéaires effectifs d_{eff} en fonction des d_{ij}

Les développements des coefficients NL effectifs pour les accords de phase de type I et II pour les 8 cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB sont présentés dans le tableau 1.8. Les angles θ et φ sont définit comme suit :

- θ : angle entre l'axe optique et la direction de propagation ;
- φ : angle entre la projection du vecteur d'onde $\vec{k}$ dans le plan XY et l'axe X.

Ces paramètres seront définis plus explicitement comme certains paramètres concernant la GSH dans le chapitre portant sur la génération de second harmonique.

Cristal	Développement de d_{eff} en fonction des d_{ij}	
	Type I	**Type II**
β-BBO	$d_{eff}^{I} = d_{31}\sin\theta - d_{22}\cos\theta\sin 3\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{22}\cos^2\theta\cos 3\varphi$
LBO	Plan XY (θ=90°) $d_{eff}^{I}(XY) = d_{32}\cos\varphi$	Plan YZ (φ=90°) $d_{eff}^{II}(YZ) = d_{31}\cos\theta$
CLBO	$d_{eff}^{I} = d_{36}\sin\theta\sin 2\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{36}\sin 2\theta\cos 2\varphi$
CBF	Plan XY (θ=90°) $d_{eff}^{I} = d_{13}\sin\varphi$ Plan ZX (φ=0°) $d_{eff}^{I} = d_{12}\cos\theta - d_{32}\sin\theta$	Plan XY (θ=90°) $d_{eff}^{II} = d_{31}\sin^2\theta - d_{32}\cos^2\varphi$
KBBF	$d_{eff}^{I} = d_{11}\cos\theta\cos 3\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{11}\cos^2\theta\sin 3\varphi$
LTB	$d_{eff}^{I} = d_{31}\sin\theta$	$d_{eff}^{II} = 0$
YAB	$d_{eff}^{I} = d_{11}\cos\theta\cos 3\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{11}\cos^2\theta\sin 3\varphi$
LYSB	$d_{eff}^{I} = d_{11}\cos\theta\cos 3\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{11}\cos^2\theta\sin 3\varphi$

Tab. 1.8 : Expressions des coefficients NL effectifs d_{eff} en fonction des coefficients d_{ij} pour les accords de phase de type I et II pour les cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

3.3.3) Résumés des données bibliographiques sur la GSH

Les tableaux 1.9 à 1.16 résument les propriétés ONL concernant les GSH du Nd:YAG disponibles dans la littérature. Les caractéristiques présentées sont les coefficients NL effectifs d_{eff}, les coefficients NL d_{ij}, les angles d'accord de phase, les walk-off et les acceptances angulaires attribués aux résultats publiés. Les définitions des différents paramètres présentés sont explicitées dans le chapitre traitant de la génération de second harmonique.

BBO	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm						
Type I		$\lvert d_{22}\rvert$ = 2,3 $\lvert d_{31}\rvert$ = 0,16	Θ^{I} = 22,8	3,2	0,92	[Becker98]
	(XY, φ = 90) 1,76 ± 0,2 (XZ, φ = 0) 0,1 ± 0,01		Θ^{I} = 22,8	3,2	1-2,2 (fonction G) 0,51-0,52 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi02]
	2,06	d_{11} = 1,844	Θ^{I} = 22,8	3,2	0,92	[Sasaki00]
	(XZ, φ = 0) 0,10 ± 0,02 (YZ, φ = 90) 1,76 ± 0,08	$\lvert d_{22}\rvert$ = 2,11 ± 0,1 $\lvert d_{31}\rvert$ = 0,26 ± 0,05	Θ^{I} = 22,88	3,2	0,84-2,2 (fonction G) 0,52-0,8 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Klein03]
	(YZ, φ = 90) 1,74 (Cz) 1,78 (TSSG) ± 0,2		Θ^{I} = 22,88			[Maillard09]
		$\lvert d_{22}\rvert$ (1064) = 1,86 $\lvert d_{31}\rvert$ (1064) = -0,05				[Xue00]
		$\lvert d_{15}\rvert$ (1064)= 0,03 $\lvert d_{22}\rvert$ (1064) = 2,2 $\lvert d_{31}\rvert$ (1064) = 0,04 $\lvert d_{33}\rvert$ (1064) = 0,04				[Shoji99]
		d_{22} (1064) = 2,2			0,52	[Eimerl87]
Type II	(XZ, φ = 0) 1,50 ± 0,07		Θ^{II} = 32,56	3,95	0,79	[Eimerl87]
	(XZ, φ = 0) 1,50 ± 0,16		Θ^{II} = 32,9	3,95	0,84-1,45 (fonction G) 0,8 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi02]

Tab. 1.9.a : Propriétés ONL du β-BBO pour la conversion de fréquence 1064 nm> 532 nm disponibles dans la littérature

BBO	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 532 nm + 532 nm > 266 nm						
Type I	1,32		Θ^{I} = 47,5	4,8	0,27	[Sasaki00, Sasaki03]
	(φ = 90) 1,39 ± 0,07		(φ = 90) θ^{I} = 47,37	4,78		[Bahouka06]
	(YZ, φ = 90) 1,28 (Cz) 1,38 (TSSG) (YZ) calculé 1,24 ± 0,05					[Maillard09]
		$\lvert d_{22}\rvert$ (532) = 2,6				[Shoji99]
			Θ^{I} = 47,7			[Zhai13]
		d_{22} = 2,3 d_{31} = -0,16				[Akbari13]
	1,75			4,89° (85,3 mrad)	0,16	[Wang06, Liu09]
Type II			(φ = 90) θ^{II} = 82,31	1,19		[Bahouka06]

Tab. 1.9.b : Propriétés ONL du β-BBO pour la conversion de fréquence 532 nm> 266 nm disponibles dans la littérature

LBO	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} et φ GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm						
Type I	(XY) = 1,37	d_{31} = 1,05 d_{32} = 1,4 d_{33} = 0,07	(θ^I = 90) φ = 11,6	0,42°		[Sifi02]
		d_{31} (1064,2) = 0,67 d_{32} (1064,2) = 0,85 d_{33} (1064,2) = 0,04	(θ^I = 90) φ = 11,6	0,35°	$\Delta\theta.L$ = 8,2 $\Delta\varphi.L$ = 0,27	[Becker98, Nikogosayan05]
			θ^I = 90 ; φ = 11,2			[Zhai13]
		d_{31} = 0,94 d_{32} = 1,13 d_{33} = 0,256				[Sasaki00, Nagashima01]
		d_{32} = 0,85				
		d_{31} = -0,95 d_{32} = 1,02 d_{33} = 0,057				[Akbari13]
		d_{31} = -0,93 d_{32} = 0,86 d_{33} = -0,18				[Xue00]
Type II	(YZ) = 0,98		θ = 20,5 ; φ = 90	0,99		[Sifi02]

Tab. 1.10 : Propriétés ONL du LBO pour la conversion de fréquence 1064 nm> 532 nm disponibles dans la littérature

CLBO	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} et φ GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm						
Type I	(stoechio) 0,47±0,05	d_{36} = 1,08 ± 0,1	(stoechio) (φ=45) θ^{I} = 29,52	(stoechio) 1,79	(stoechio) 1,25-1,39 (fonction G) 1 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi02] [Sifi03a]
	(non-stochio) 0,46±0,05		(non-stochio)(φ=45) θ^{I} = 29,2	(non-stochio) 1,78	(non-stoechio) 1,24-3,37 (fonction G) 1 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi02] [Sifi03a]
			θ^{I} = 28,72		0,581	[Song06]
			θ^{I} = 29,5			[Nikogosayan05]
Type II	(stoechio) 0,93±0,09	d_{36} = 1,06 ± 0,1	(stoechio) (φ=0) θ^{II} = 43,06	(stoechio) 2,05	(stoechio) 2-5,9 (fonction G) 1,67 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi03a] [Sifi02]
	(non-stoechio) 0,92±0,09		(stoechio) (φ=0) θ^{II} = 42,5	(non-stoechio) 2,05	(non-stoechio) 0,199-6 (fonction G) 1,67 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi03a] [Sifi02]
	0,95	$d_{36\ (estimé)}$ = 0,95 d_{36} = 0,74	θ^{II} = 41,9	1,78	1,7	[Sasaki00, Sasaki03]
		d_{14} = 0,95	θ^{II} = 42,3	1,78	1,7	[Becker98]
			θ^{II} = 41,9	1,78	1,7	[Yap98]
			θ^{II} = 41,68		0,963	[Song06]
			θ^{II} = 42,4			Nikogosayan05]
		$d_{36} = d_{14}$ d_{36} =0,95				[Nagashima01]

Tab. 1.11.a : Propriétés ONL du CLBO pour la conversion de fréquence 1064 nm> 532 nm disponibles dans la littérature

CLBO	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} et φ GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 532 nm + 532 nm > 266 nm						
Type I	0,79		$\theta^I = 62$	1,89° (32,96 mrad)	0,48	[Wang06, Liu09]
			$\theta^I = 61,86$		0,271	[Song06]
	0,84	d_{36} (532) = 0,92	$\theta^I = 61,9$	1,83	0,49	[Sasaki00, Sasaki03]
			$\theta^I = 61,4$-62			[Nikogosayan05]

Tab. 1.11.b : Propriétés ONL du CLBO pour la conversion de fréquence 532 nm> 266 nm disponibles dans la littérature

CBF	d_{eff} (pm/V)	θ_{PM}et φ (°) GSH	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm					
Type I	(XY, θ = 90) = 0,14 (ZX, φ = 0) = 0,48	(XY, θ^I = 90) φ = 21,7 (ZX, θ^I = 38,2) φ = 0	ρ^I (XY) = 0,99° (17,4 mrad) ρ^I (ZX) = 1,8° (31,5 mrad)	(XY) 1,9 (ZX) 1	[Xu08]
Type II	(XY, θ = 90) = 0,63	(XY, θ^{II} = 90) φ = 49,4 (ZX, θ^{II} = 15,6) φ = 0	ρ^{II} (XY) = 1,37° (23,9 mrad) ρ^{II} (ZX) = 0,93° (16,3 mrad)	(XY) 2,5 (ZX) 3,8	[Xu08]

Tab. 1.12 : Propriétés ONL du CBF pour la conversion de fréquence 1064 nm> 532 nm disponibles dans la littérature

KBBF	d_{eff} (pm/V)	Référence	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm							
Type I			d_{11} = 0,8	$\theta^{I}_{calculé}$ = 19,88 $\theta^{I}_{expérimental}$ = 20,2			[Becker98, Nagashima01, Sasaki00]
				$\theta^{I}_{calculé}$ = 19,86 $\theta^{I}_{expérimental}$ = 20,2			[Wu96]
			d_{11} = 0,49				[Chen05, Chen06]
			d_{11} = 0,49				[Nikogosayan05, Xu09b]
			d_{11} théorique = 0,351 d_{11} exp. = 0,49				[Lin03]
GSH : 532 nm + 532 nm > 266 nm							
Type I				θ^{I} = 36,4			[Lu01]
				$\theta^{I}_{calculé}$ = 36,37 $\theta^{I}_{expérimental}$ = 36,2			[Wu96]
	0,39	[Wang06]			3,03° (52,88 mrad)	0,423	[Wang06]

Tab. 1.13 : Propriétés ONL du KBBF pour les conversions de fréquence 1064 nm> 532 nm et 532 nm > 266 nm disponibles dans la littérature

LTB	d_{eff}(pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm						
Type I	$4,68,10^{-2}$	$d_{31} = 8,5,10^{-2}$	32	1,88	0,94-2,26 (fonction G) 0,87 ($sinc^2[\Delta kL/2]$)	[Sifi02, Sifi03b]
		$d_{31} = 0,073$ $d_{33} = 0,55$	32		0,048	[Becker98]
		d_{31} (1064) = 0,12 ± 0,03 $d_{33} = 0,47±0,09$	30,97	1,86		[Nikogosayan05]
	0,038	$d_{31} = 0,073$ $d_{33} = 0,55$				[Kwon97]
Type II	0		46,54	2,07		[Sifi02, Sifi03b]
	0	$d_{31} = 0,073$ $d_{33} = 0,55$				[Kwon97]
GSH : 532 nm + 532 nm > 266 nm						
Type I	0,16		6	1,66		[Sugawara98a]
			64,95	1,66		[Nikogosayan05]

Tab. 1.14 : Propriétés ONL du LTB pour les conversions de fréquence 1064 nm> 532 nm et 532 nm > 266 nm disponibles dans la littérature

YAB	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM}^{I} GSH (°)	walk-off^{I}(°)	acceptance angulaire $\Delta\theta$.L (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm						
Type I	(1062 >531 ; φ=0) 1,46		(1062 > 531 ; φ = 0) θ^{I} = 30,8	(1062 > 531) 2,22	(1062>531) 0,70	[Rytz08a]
		d_{11} = 1,5 ± 0,1				[Xu09b]
Type II	(1062 >531; φ=30) 0,86		(1062 > 531 ; φ = 30) θ^{II} = 44,6	(1062 > 531) 2,22	(1062>531) 1,18	[Rytz08a]
GSH : 532 nm + 532 nm > 266 nm						
Type I	(XZ, φ=0) 0,69		(φ = 0) θ^{I} = 66,2	1,91	0,41	[Rytz08a]
			(φ = 0) θ^{I} = 67			[Yu10]
		$d_{11} \approx 1,62$	(φ=0) θ^{I} = 66,2 (cristal cut @ 67)			[Liu11]
			(φ = 0) θ = 66,9			[Yu12]
Type II			pas d'accord de phase			[Rytz08a]

Tab. 1.15 : Propriétés ONL du YAB pour les conversions de fréquence 1064 nm> 532 nm et 532 nm > 266 nm disponibles dans la littérature

LYSB	d_{eff} (pm/V)	d_{ij} (pm/V)	θ_{PM} et φ GSH (°)	walk-off (°)	acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (mrad.cm)	Référence
GSH : 1064 nm + 1064 nm > 532 nm						
Type I		d_{11} = 1,35	θ^I = 33,5	2,5	1,2	[Ye06]
	1,2	d_{11} = 1,43		2,52	1,21	[Ye05]
	1,1	d_{11} = 1	θ^I = 34,1 ; φ = 60 θ^I = 34,8 ; φ = 90			[ANR]
			θ^I = 34,79	2,56		[ANR]
Type II			θ^I = 51,76	2,58		[ANR]

Tab. 1.16 : Propriétés ONL du LYSB pour la conversion de fréquence 1064 nm> 532 nm disponibles dans la littérature

Les tableaux 1.9 à 1.16 permettent d'avoir une vue d'ensemble des données et caractéristiques concernant la GSH pour chacun des cristaux de borate. Parmi les caractéristiques présentées, le coefficient NL effectif d_{eff} pour la conversion 1064 nm → 532 nm en type I est le plus important pour le cristal de β-BBO suivi du YAB, LBO et LYSB avec respectivement 1,76 ; 1,46 ; 1,37 et 1,2 pm/V. Les cristaux de CLBO et CBF présentent un d_{eff} plus faible en type I d'environ 0,48 pm/V tandis qu'en type II leurs d_{eff} est plus important avec respectivement 0,95 et 0,63 pm/V. Le LTB, quant à lui, propose le d_{eff} en type I le plus petit avec seulement environ 0,047 pm/V.

Concernant la génération de 4ème harmonique (266 nm), c'est le cristal de β-BBO qui expose le plus grand d_{eff} suivi du CLBO et du KBBF avec respectivement 1,39 ; 0,8 et 0,69 pm/V. Le LTB présente une nouvelle fois le coefficient NL effectif le plus petit parmi les données de la littérature illustrées dans les tableaux précédant avec un d_{eff} de 0,16 pm/V.

Ces valeurs peuvent être, comme la longueur d'onde du gap d'énergie, en partie expliquées par la théorie du groupe anionique. En effet, les d_{ijk} dépendent de l'ordre de grandeur de la susceptibilité électrique d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$), elle-même reliée au groupement anionique constituant le matériau. Ainsi, il est intéressant de constater que β-BBO avec ses unités structurales $(B_3O_6)^{3-}$ se retrouve avec le meilleur d_{eff} (combinaison linéaire des d_{ijk}). Les cristaux de LBO et CLBO constitués du groupement $(B_3O_7)^{5-}$ expose des coefficients NL effectifs toujours en accord avec la théorie puisqu'ils se placent en seconde position en type I ou en type II. Pour les cristaux caractérisés par le groupement $(BO_3)^{3-}$, le YAB et le LYSB présentent des d_{eff} supérieurs à ceux du KBBF et du CBF. Le LTB, logiquement par rapport au classement des $\chi^{(2)}$, prend la dernière place avec des valeurs très faibles de d_{eff}.

Parmi les autres caractéristiques exposées dans les tableaux 1.9 à 1.16, les walk-off des différents cristaux peuvent être comparés. En effet, le cristal de β-BBO présente le walk-off le plus important et pèse ainsi négativement sur ces caractéristiques ONL. LYSB et YAB possèdent des walk-off respectifs de 2,5° et 2,2° pour la conversion 1064 nm → 532 nm en type I ce qui reste honorable. LTB, CLBO et CBF présentent des walk-off légèrement plus petits tandis que LBO possède le plus petit walk-off avec seulement 0,42°. KBBF, quant à lui, montre un walk-off de 3,03° pour une conversion 532 nm → 266 nm ce qui reste assez pénalisant.

L'acceptance angulaire $\Delta\theta.L$ (et $\Delta\varphi.L$) est présentée mais dépend de nombreux facteurs tels que la taille du faisceau et la longueur du cristal. La discussion des valeurs est ainsi difficile cependant les cristaux de LBO, CLBO et CBF se distinguent avec des acceptances angulaires légèrement plus élevées que pour les autres cristaux présentés.

3.3.4) Endommagement laser

Les cristaux NL sont sollicités par des flux énergétiques pouvant être très important. Ils peuvent alors se dégrader voir même s'endommager définitivement limitant ainsi leurs durées de vie. La tenue au flux laser est une propriété importante à ne pas négliger afin d'optimiser le choix d'un matériau pour une application donnée et maximiser la durée de vie du composant dans l'installation. La communauté scientifique s'est intéressée depuis longtemps à l'endommagement laser dans les matériaux ONL, néanmoins les expériences et résultats s'écartaient beaucoup trop d'une installation de mesure à l'autre nécessitant alors la mise en place de normes. En effet, les moyens de détection de l'endommagement sont divers et variés auquel s'ajoutent les paramètres de tir et protocole de la mesure de tenue au flux laser pas toujours précisés. Parmi les paramètres de tir, on peut citer la longueur d'onde d'irradiation, la durée de l'impulsion, la fréquence de tir, la zone d'irradiation (volume et surface). Ainsi, des normes et procédures de test (1-on-1, S-on-1) ont été établies au début des années 2000 afin que les seuils d'endommagement déterminés soient sérieusement comparables. Les normes et les procédures de test seront détaillées dans le chapitre portant sur l'endommagement laser dans les cristaux NL. Le tableau 1.17 présente un résumé des seuils d'endommagement laser disponibles dans la littérature pour les 8 cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB.

Les données présentées mettent en évidence la disparité des résultats disponibles dans la littérature mais également la dépendance du seuil d'endommagement laser avec la longueur d'onde d'irradiation, la procédure de test, la zone de focalisation (surface ou volume) ou encore la qualité cristalline. En effet, on peut constater que le seuil d'endommagement s'abaisse lorsque la longueur d'onde diminue ou l'énergie des photons augmente. De plus, le seuil varie suivant la procédure de test employée révélant des seuils plus faibles en mode S-on-1 que 1-on-1. La zone de focalisation du faisceau d'irradiation intervient également sur le seuil d'endommagement laser comme il est constaté avec les données rapportées par Nigokosayan [Nikogosayan05]. L'influence de la qualité cristalline est exposée par Bhar *et al.* [Bhar00] où les seuils varient dans des intervalles en fonction de la qualité et du degré d'impureté présent dans les cristaux. De plus, la maîtrise des paramètres de croissance est étudiée montrant un seuil de dommage optique plus élevé pour des matériaux issus d'une croissance SS-TSSG (Solution Stirring - Top Seeded Solution Growth) que d'une croissance N-TSSG (Normal - Top Seeded Solution Growth) [Ono02, Sasaki03, Nishioka05]. La comparaison des seuils des différents cristaux n'est pas aisée au vu du nombre de facteur intervenant mais on peut constater que les cristaux de LTB [Komatsu97], LBO [Hu11a] et CLBO [Ono02, Sasaki03, Nishioka05] présentent une résistance au flux plus importante que les autres.

Cristal	Seuil de dommage optique (GW/cm^2)	Note	Référence
BBO	(@ 1064 nm, τ = 10 ns) = 0,10 - 0,64 (@ 532 nm, τ = 10 ns) = 0,05 - 0,35	1-on-1	[Bhar00]
	(@ 1064 nm, τ = 10 ns) = 0,07 - 0,10 (@ 532 nm, τ = 10 ns) = 0,075 - 0,08	S-on-1	
	(@ 1064 nm, τ = 8 ns) = 2,16 (@ 532 nm, τ = 8 ns) = 1,6	1-on-1	[Bhar04]
	(@ 1064 nm, τ = 8 ns, f = 10 Hz) = 1,434 (@ 532 nm, τ = 8 ns, f = 10 Hz) = 1,2	S-on-1 (S = 1000)	
	(@ 1064 ns, τ = 10 ns) = 4,5 (@ 532 nm, τ = 10 ns) = 2,3 (@ 266 nm, τ = 10 ns) = 0,3	Volume	[Nikogosayan05]
	(@ 1064 nm, τ = 10 ns) = 2,6 (@ 532 nm, τ = 10 ns) = 1,3 (@ 266 nm, τ = 10 ns) = 0,15	Surface	[Nikogosayan05]
	(@ 1064, τ = 7,5 ns) = 8	S-on-1 (S = 10)	[Hu11a]
LBO	(@ 1064 nm, τ = 9 ns) > 0,9 (@ 532 nm, τ = 10 ns) > 0,22 (@ 266 nm, τ = 12 ns) > 0,04	Surface	[Nikogosayan05]
	(@ 1064 nm, τ = 7,5 ns) = 11,2	S-on-1 (S = 10)	[Hu11a]
CLBO	(@ 266 nm, τ = 0,75 ns) : 8,8 - 10,4 (N-TSSG) ; 15 - 20 (SS-TSSG) ; max : 25,4	1-on-1	[Ono02, Sasaki03]
	(@ 266 nm, τ = 7ns) : 8,8-10,4 (N-TSSG) ; 17,2-19 (SS-TSSG)	1-on-1	[Nishioka05]
	(@ 1064 nm, τ = 7 ns) > 0,37 (@ 532 nm, τ = 7 ns) > 0,13 (@ 266 nm, τ = 8 ns) = 17 - 19	Volume	[Nikogosayan05]
	(@ 266 nm, τ = 8 ns) = 1,4 - 1,6	Surface	[Nikogosayan05]
KBBF	(1064 nm, τ = 8ns) > 5		[Wu96]
LTB	(@ 1064 nm, τ = 10 ns, f = 10Hz, E = 1,5 J) = 40	Volume	[Komatsu97]
	(@ 1064 nm, τ = 10 ns) = 8,4 (@ 532 nm, τ = 10 ns) = 1,9 (@ 266 nm, τ = 10 ns) = 0,83	Surface (œil nu)	[Sugawara99]
YAB	(532 nm > 266 nm) = 1,3		[Liu11]
LYSB			

Tab. 1.17 : Résumé des seuils d'endommagement laser issus de la littérature dans les cristaux de β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB

4) Conclusions

Chaque cristal présente des propriétés et caractéristiques propres ainsi que des avantages et des inconvénients permettant de juger de son intégration dans un dispositif donné.

Le β-BBO est couramment utilisé pour des processus de GSH avec la possibilité d'atteindre la 4ème harmonique du Nd:YAG (266 nm) et de présenter un fort coefficient NL effectif d_{eff}. Il présente quelques caractéristiques négatives telles qu'une hygroscopie (caractère d'un matériau à interagir avec l'humidité et se dégrader), un large walk-off ou encore une faible acceptance angulaire. Les cristaux de LBO et CLBO présentent le net avantage d'une grande maitrise de croissance. Si LBO est faiblement hygroscopique, CLBO est hautement hygroscopique et nécessite des précautions importantes lors de sa mise en œuvre et son utilisation. De plus, LBO ne permet pas l'obtention de la 4ème harmonique du Nd:YAG (266 nm) par simple doublage de fréquence du fait de sa limite d'accord de phase. Ces cristaux proposent néanmoins des coefficients NL effectifs raisonnables. Les cinq autres cristaux, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB présentent la qualité de ne pas être hygroscopique. CBF est un matériau relativement récent comme YAB et LYSB pouvant prétendre à être amélioré au niveau de leurs performances en poursuivant des études sur leurs croissances. Le grand défaut du KBBF, malgré sa transparence ouverte dans l'UV profond, est qu'il se clive très facilement et qu'il contient du béryllium hautement toxique. Du fait de sa faible épaisseur, il est en général nécessaire de l'utiliser couplé avec des prismes (prism-coupled-device). LTB propose une grande résistivité mécanique et un grand seuil de dommage optique cependant ses propriétés ONL sont très faibles. Les « nouveaux » cristaux de YAB et de LYSB présentent des caractéristiques ONL prometteuses et nous avons fait le choix de nous y intéresser tout particulièrement dans le cadre de cette thèse. Des travaux de recherche et développement se porte actuellement sur leurs croissances en parallèles d'études sur leurs emplois dans le cadre de processus de doublage de fréquence. Il est en effet nécessaire afin de comprendre et maitriser leur croissance, de s'intéresser à leurs défauts structurels, leurs caractéristiques ONL et leur tenue au flux.

Nous nous intéresserons donc aux cristaux de YAB et LYSB dans ces travaux en gardant le β-BBO tout près dans la mesure où il reste une très bonne référence. La qualité cristalline et les caractéristiques de GSH seront étudiées sur le YAB (ou Yb:YAB) et le LYSB tandis que l'endommagement laser sera étudié sur LTB.

Ce manuscrit s'articulera en 3 principales parties :

- La qualité cristalline où seront introduit les notions de défauts dans les cristaux et où l'on mettra en évidence les défauts dans les cristaux de YAB et LYSB via différentes techniques comprenant l'ombre portée (photography schlieren) et l'attaque chimique avec visualisation des surfaces par différents moyens de visualisation (Microscopie optique (MO), électronique à balayage (MEB) et à force atomique (MFA)).

- La génération de second harmonique où la théorie sera abordée avant d'exposer les résultats obtenus sur les cristaux de β-BBO (référence), YAB et LYSB au sein d'un montage expérimental permettant d'obtenir des valeurs absolues des coefficients NL effectifs.

- L'endommagement laser où sera introduit la tenue au flux des matériaux optiques, les précurseurs de l'endommagement laser et les mécanismes initiateurs des dommages optiques. La métrologie de l'endommagement laser sera abordée avec la présentation d'un banc de mesure permettant l'obtention de mesures « absolues » avant de présenter nos résultats sur un cristal de LTB.

Des premiers résultats portant sur la transmission optique et l'absorption aux basses températures et des données complémentaires seront enfin présentés respectivement en annexe A et B après avoir conclue ce manuscrit et donné quelques perspectives d'étude.

Chapitre II : Qualité cristalline

Sommaire

1) Introduction - Généralités 51
1.1) Cristaux réels et parfaits 51
1.2) Notions de défauts (cristaux réels) 52
1.2.1) Dimension 0 : défauts ponctuels 52
1.2.2) Dimension 1 : défauts linéaires 52
1.2.3) Dimension 2 : défauts surfaciques 54
1.2.4) Dimension 3 : défauts volumiques 55
1.3) L'origine des défauts 55
2) Approche et étude cristallographique 56
2.1) Présentation des systèmes 56
2.2) Relations entres les systèmes rhomboédrique et hexagonal 58
2.3) Présentation des échantillons 60
2.4) La maille rhomboédrique et Projections dans les plans X, Y et Z : Cas du LYSB et du Yb:YAB 63
2.4.1) Observation des rhomboèdres dans la direction X 63
2.4.2) Observation des rhomboèdres dans la direction Y 64
2.4.3) Observation des rhomboèdres dans la direction Z 65
3) Techniques de révélation et d'observation de défauts employées 67
3.1) Ombre portée (« Photography Schlieren ») 67
3.1.1) Principe 67
3.1.2) Montage expérimental 67
3.2) Attaque chimique 68
3.2.1) Principe 68
3.2.2) Le protocole expérimental de l'attaque chimique 68
3.3) Observation des surfaces attaquées 69
3.3.1) Observation par microscopie optique (MO) 69
3.3.2) L'observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 70
3.3.3) Observation par Microscopie à Force Atomique (MFA) 72
4) Révélation et observation des défauts 73

4.1) Ombre portée 73
4.2) Attaque chimique 75
4.2.1) Evolution avec le temps 75
4.2.2) Caractéristiques des « etch-pits » : organisation et morphologie 78
4.3) Observation des échantillons après attaque chimique au MEB 84
4.3.1) FACE X 84
4.3.2) FACE Y 86
4.3.3) FACE Z 88
4.4) Observation des échantillons après attaque chimique au MFA 90
4.4.1) FACE X 90
4.4.2) FACE Y 92
4.4.3) FACE Z 94
5) Analyse et discussion des résultats 96
5.1) Ombre portée 96
5.2) Attaque chimique 96
5.2.1) Evolution de l'attaque chimique 96
5.2.2) Caractéristiques des « etch-pits » 97
6) Conclusions.....100

1) Introduction - Généralités

L'optimisation de la qualité optique et cristalline résulte dans la minimisation de défaut structurel. En effet, des inclusions, impuretés, lacunes peuvent s'introduire dans le volume lors de la phase de croissance et des dislocations ou des macles peuvent se constituer.

Plus explicitement, de part la nature du bain en solution pour la croissance Top Seeded Solution Growth (TSSG) ou de part la surfusion pour la croissance Czochralsky (Cz), des défauts et des contraintes peuvent être générés lors de la croissance de monocristaux.

De plus, lors de la mise en forme des boules cristallines en échantillons, des défauts peuvent être créés post-croissance dans les étapes de découpe et le polissage [Bertussi04, Neauport05].

Ces défauts ont des effets sur la cristallinité du matériau, influencent sur son absorption et sont ainsi sur son efficacité de conversion ainsi que sur son seuil d'endommagement [Liu06, Ono02, Peter00, Scheel06, Wang02, Yu11, Yuan06].

Afin d'expliquer certains phénomènes d'absorption et de diffraction dans nos échantillons, nous porterons un intérêt sur la qualité cristalline et ainsi sur la mise en évidence d'éventuels défauts tels que les impuretés, les dislocations, les joints de grains et les macles.

Avant d'aborder notre étude, nous rappellerons la différence entre cristaux parfaits et réels ainsi qu'un descriptif des différents défauts généralement présents dans les monocristaux.

1.1) Cristaux réels et parfaits

Le cristal parfait est un modèle irréaliste et imprécis. En effet, les dimensions d'un cristal sont finies alors que le cristal parfait est un empilement infini de motifs. Ainsi, les faces extérieures d'un cristal constituent un défaut visible évident.

Les défauts cristallins sont des défauts d'arrangement atomique d'un cristal qui ont été formés lors de la croissance ou par dopage ou déformation [Ayache07].

Les types de défauts peuvent être de dimension 0, 1, 2 ou 3 correspondant respectivement à des défauts ponctuels, des défauts linéaires ou dislocations, des défauts surfaciques et volumiques.

1.2) Notions de défauts (cristaux réels)

1.2.1) Dimension 0 : défauts ponctuels

Ce sont des défauts ponctuels qui sont des lacunes lorsque des atomes sont absents de leurs sites, des interstitiels pour des atomes “accidentellement” placés en dehors des sites du cristal, ou des impuretés si des atomes différents remplacent ici ou là ceux du réseau.

Si on assimile le cristal parfait à une foule figée au garde-à-vous en rangs parfaitement alignés, une personne absente crée une lacune, un mannequin remplaçant un homme est une impureté, et l’enfant qui a échappé à la surveillance de sa mère pour se glisser entre les rangs est un interstitiel [Duneau96].

1.2.2) Dimension 1 : défauts linéaires

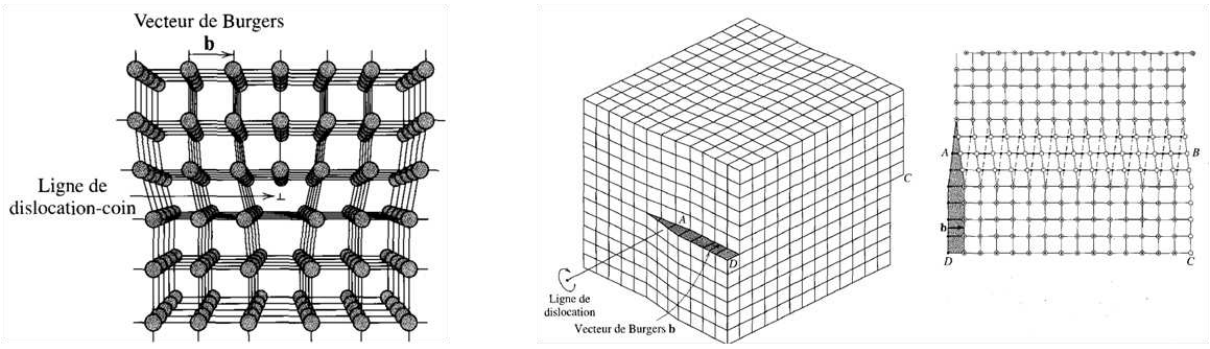
Les dislocations sont des défauts de symétries dans les cristaux qui s’étendent essentiellement dans une seule direction. C’est pour cette raison que la dislocation est considérée comme un défaut linéaire.

Une dislocation est le résultat du déplacement d’une lacune le long d’une ligne dans le cristal. Les dislocations sont donc des perturbations du réseau centrées autour d’une ligne ou d’une rangée réticulaire.

Selon la direction de déplacement imposée, nous distinguons deux types de dislocation :

- les dislocations coins pouvant être décrite comme résultant de la présence d’un demi-plan atomique supplémentaire perpendiculaire au plan de glissement ;
- les dislocations vis transformant l’ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaire en une rampe hélicoïdale.

Le vecteurs de déplacement appliqué pour chaque déformation est appelé vecteur de Burgers. La figure 2.1 présente la géométrie de ces types de défaut.



(a) (b)

Fig. 2.1 : Schéma de mailles cristallines décrivant les déformations induites dans le cristal parfait par des dislocations coin (a) ou vis (b). Les vecteurs de Burgers associés à chaque dislocation sont notés $\vec{b}$.

Une dislocation ne pouvant prendre fin dans une partie parfaite du matériau, elle doit :

- Soit avoir une extrémité qui débouche à la surface de l'échantillon, où elle forme une marche (visible après révélation et caractéristique de l'orientation cristallographique de la face attaquée) ;
- Soit se refermer sur elle-même en formant une boucle de dislocation ;
- Soit réagir avec d'autres dislocations et créer un réseau de Frank de dislocations.

En somme, une dislocation dans le cristal doit se déplacer soit par l'étalement du cœur, soit par le glissement ou encore la montée. C'est grâce à ces déplacements que la dislocation peut être repérée car elle peut laisser à la surface du cristal des marques visibles sous certaines conditions.

Les dislocations sont d'énormes brisures de symétrie dans les cristaux et il est relativement facile de les observer. La méthode la plus simple mais la plus grossière consiste à repérer leurs points d'émergences à la surface du matériau.

Pour ce faire, une des techniques les plus utilisée pour les révéler est l'attaque chimique. Elle consiste à attaquer cette surface par un réactif chimique approprié et puisque la dislocation est une sorte d'étroit couloir qui s'enfonce vers l'intérieur du solide, l'attaque chimique se propage plus profondément à cet endroit et laisse autant de petits cratères, appelés « figures d'attaque » (« etch-pits »), qu'il y a de dislocations émergentes [Duneau96]. Ces « etch-pits » révèlent l'émergence de la dislocation à la surface tandis que la dislocation se prolonge à l'intérieur du cristal [Hossain08, Nagakawa79, Polgar93].

1.2.3) Dimension 2 : défauts surfaciques

Les défauts bidimensionnels sont à la surface de séparation entre le cristal et l'environnement extérieur. Ils sont classés en trois catégories principales qui sont les joints de grains, les macles (et joints de macles) et les fautes d'empilement.

Les joints de grains sont des surfaces de raccord entre deux cristaux désorientés et s'établissent grâce à une couche d'atomes en position anormale. Ils sont des pièges à dislocations (empêchant leurs propagations) et des sources de dislocations (liées aux impuretés s'y intégrant facilement). La largeur d'un joint de grains est de l'ordre de 2 à 3 distances interatomiques.

Les macles (ou « twins ») sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Ce sont des zones d'orientation différentes reliées entre elles par une relation de symétrie [Zhao01]. Plus explicitement, une macle est une partie d'un grain symétrique à l'autre partie du grain par rapport à un plan cristallographique. Ainsi, les deux parties présentent deux orientations cristallographiques différentes et sont reliées entre elles par un plan miroir. Le joint de macle sépare deux parties du grain d'orientation symétrique. Dans un cristal elles peuvent être dues à des gradients thermiques élevés lors des phases de refroidissement du cristal ou à des contraintes mécaniques. L'observation en lumière polarisée permet de les visualiser dans certains cas car elles se caractérisent alors par des différences d'extinction.

La figure 2.2 présente des clichés de microcopie à contraste de phase dans deux échantillons de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) mettant en évidence la présence de macles.

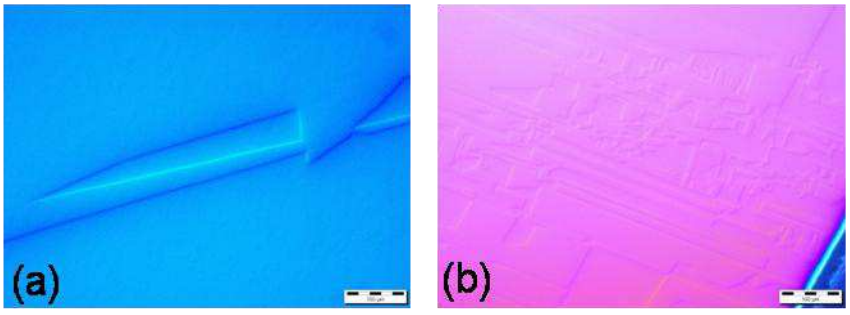


Fig. 2.2 : Visualisation par microscopie à contraste de phase de macle dans 2 échantillons de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB).taillés selon la direction d'accord de phase. (a) Echantillon pour une conversion 1064 → 532 nm ; (b) Echantillon pour une conversion 532→ 266 nm.

Les fautes d'empilement quant à elle sont des désordres quelconques dans les séquences d'empilement.

1.2.4) Dimension 3 : défauts volumiques

Les défauts tridimensionnels ou volumiques sont constitués des pores ou cavités, d'inclusions ou de précipités [Tsvetkov06, Wang02].

1.3) L'origine des défauts

Les défauts proviennent principalement de la croissance du cristal. En effet, les défauts décrits précédemment peuvent s'introduire dans le cristal lors de la cristallisation (refroidissement) où l'interface de croissance joue un rôle important et des impuretés peuvent provenir des précurseurs, de l'environnement (enceinte du four, creuset, …) et s'introduire dans le cristal. La maitrise des conditions de croissance comme la température, le taux de rotation du germe et les concentrations des précurseurs (micro- et macro-ségrégation) sont ainsi des facteurs primordiaux [Carvalho99, Hu98, Kouta96, Liu96, Sangwa96, Scheel06, Tsvetkov06]. Des phénomènes de striation ou de bande de croissance par exemple peuvent avoir alors lieu.

Mise à part les défauts issus de la croissance, des défauts peuvent être générés lors des étapes de découpe et de polissage (action abrasive de la surface).

En effet, ces étapes créées des contraintes mécaniques au sein du matériau et entrainent la formation sous la surface de micro-craquelures qui forment une sous-couche endommagée où des contaminants (inclusions d'abrasifs provenant des liquides de polissage par exemple) peuvent alors pénétrer plus ou moins profondément à l'intérieur de ces micro-craquelures.

Le cristal, vu de profil, présente :

- Une couche superficielle d'une dizaine de nanomètres, appelée également "couche de passage" ;
- Une sous-couche endommagée, contenant les micro-craquelures et donc les canaux de contamination ;
- Et le "substrat", c'est-à-dire la partie cristalline non-endommagée par les étapes mécaniques de découpe et de polissage.

La figure 2.3 représente schématiquement la surface d'un cristal après polissage.

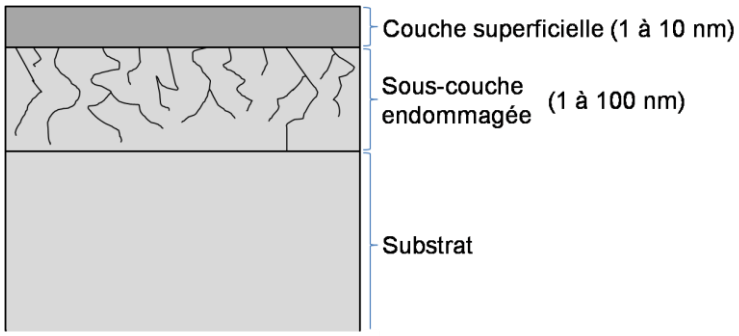


Fig. 2.3 : Représentation schématique d'une coupe de la surface d'un cristal après polissage.

Le cristal peut alors présenter des micro-craquelures où peuvent s'introduire des impuretés et une certaine rugosité surfacique [Bertussi04, Neauport05, Yuan06].

Après avoir introduit la conception des cristaux parfaits et réels et les résultantes qui sont les défauts, nous allons nous intéresser à l'approche et l'étude cristallographique des cristaux étudiés.

2) Approche et étude cristallographique

Dans cette partie, nous allons commencer par introduire les systèmes hexagonal et trigonal et les relations entre eux. On présentera ensuite les échantillons à notre disposition, taillés suivant les axes principaux X, Y et Z. On abordera ensuite le rhomboèdre vu suivant ces 3 directions et on déterminera théoriquement les angles entre les intersections des plans d'observation avec le rhomboèdre.

2.1) Présentation des systèmes

Les cristaux de $La_yY_xScz(BO_3)_4$ (LYSB) et de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB), dérivés de la structure huntite $CaMg_3(CO_3)_4$, appartiennent au réseau cristallin trigonal et à la classe cristalline 32 ; ils appartiennent ainsi au groupe d'espace R32.

Ils possèdent un réseau hexagonal pour lequel nous avons $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$, $a = b \neq c$, appartenant à la classe cristalline 32.De plus, ils présentent :

- Un axe de symétrie ternaire noté Z. Il s'agit de l'axe optique c.
- Un axe de symétrie binaire noté X (axe polaire) [Hu97, Hu98, Polgar00, Zhao09].

Ainsi, la maille rhomboédrique peut être exprimée dans le système hexagonal. Le tableau suivant (Tab. 2.1) rappelle les caractéristiques cristallographiques principales des deux systèmes.

	Système	
	Rhomboédrique	**Hexagonal**
paramètres de maille	a = b = c	A = B ≠ C
angles de maille	α = β = γ ≠ 90°	α = β = 90° ; γ ≠ 120°

Tab. 2.1 : Caractéristiques cristallographiques des systèmes rhomboédrique et hexagonal.

L'angle α est définit comme l'angle entre les vecteurs-paramètres de maille b et c ; l'angle β entre a et c ; et γ entre a et b. La figure 2.4 présente une maille générale et la définition des angles cristallographiques.

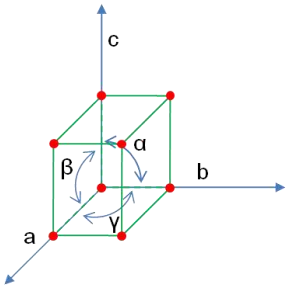


Fig. 2.4 : Définitions générales et schématiques des angles cristallographique.

.

Une première étape consiste en l'étude des deux structures : projections des différentes faces / arêtes du rhomboèdre dans les plans orthogonaux aux axes X, Y et Z ainsi que la détermination des angles des projections considérées par rapport aux axes Z ou X ou Y.

La figure 2.5 représente les structures rhomboédriques et hexagonales, leurs paramètres de mailles de mailles respectifs, ainsi que les directions des axes X, Y et Z.

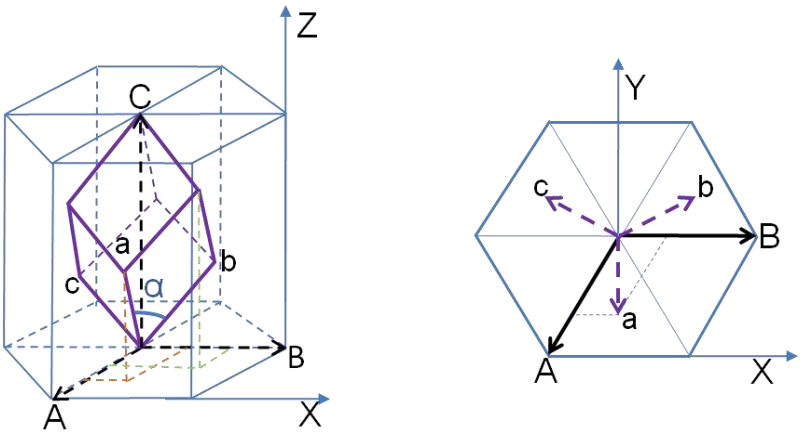


Fig. 2.5 : Représentation des structures rhomboédrique et hexagonale. a, b et c sont les paramètres de la maille rhomboédrique ; A, B et C ceux de la maille hexagonale ; α est l'angle entre deux vecteurs de la maille rhomboédrique.

Dans la partie suivante, nous aborderons les relations entre les deux systèmes.

2.2) Relations entres les systèmes rhomboédrique et hexagonal

Les calculs dans une maille trigonale sont bien plus difficiles que dans une maille hexagonale : il est assez commun d'associer à une telle maille une maille multiple hexagonale dans laquelle les calculs sont plus simples. Dans la littérature, les paramètres de maille sont généralement donnés dans la maille hexagonale. Ainsi, il faudra dans un premier temps convertir les paramètres de maille du système hexagonal au système trigonal ou rhomboédrique.

Les vecteurs de base dans la maille hexagonale sont A, B et C ; tandis que ceux de la maille trigonale sont a, b et c. Cependant pour définir une maille rhomboédrique, il suffit de connaitre le paramètre de maille a (a = b = c) et la valeur de l'angle α entre deux vecteurs de base du système trigonal.

Les matrices de passage entre les deux repères sont les suivantes :

- Matrice de passage permettant d'obtenir les vecteurs de base du système trigonal à partir de ceux du système hexagonal :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix}$$

- Matrice de passage permettant d'obtenir les vecteurs de base du système hexagonal à partir de ceux du système trigonal :

$$\begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

De plus, les paramètres des deux mailles sont reliés par les relations suivantes :

$$a = \frac{\sqrt{3A^2 + C^2}}{3}$$

$$A = 2a \,.\, sin\frac{\alpha}{2}$$

$$\sin\frac{\alpha}{2} = \frac{3A}{2\sqrt{3A^2 + C^2}}$$

$$C = a\sqrt{3 + 6\cos\alpha}$$

Avec :

- a : paramètre de maille de la maille rhomboédrique
- A et C : paramètres de maille de la maille hexagonale
- α : angle entre deux vecteurs de la maille rhomboédrique

Après avoir présenté les systèmes rhomboédrique et hexagonal ainsi que les relations entre ces deux systèmes, nous allons décrire les deux échantillons de Yb:YAB et LYSB dont nous disposons.

2.3) Présentation des échantillons

- **Echantillon de LYSB :**

Les échantillons proviennent d'une croissance réalisée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Ils ont été orientés à Cristal Laser (Nancy) et polis au Laboratoire (LMOPS).

L'échantillon à notre disposition est de forme parallélépipédique avec des dimensions de 7, 5 et 6 mm le long des directions X, Y et Z respectivement.

Les paramètres de maille ont été déterminés par diffraction des rayons X sur poudre : A = 9,8185 Å et C = 7,9893 Å. Le volume de la cellule élémentaire vaut ainsi 667,006 $Å^3$ [Bourezzou11].

Une analyse par spectrométrie d'émission à source plasma (ICP AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission) a permis de déterminer la composition de notre échantillon de LYSB soit :

$$La_{0,826}Y_{0,334}Sc_{2,840}(BO_3)_4$$

La figure 2.6 présente une photographie des échantillons de LYSB taillés suivant les axes principaux X, Y et Z.

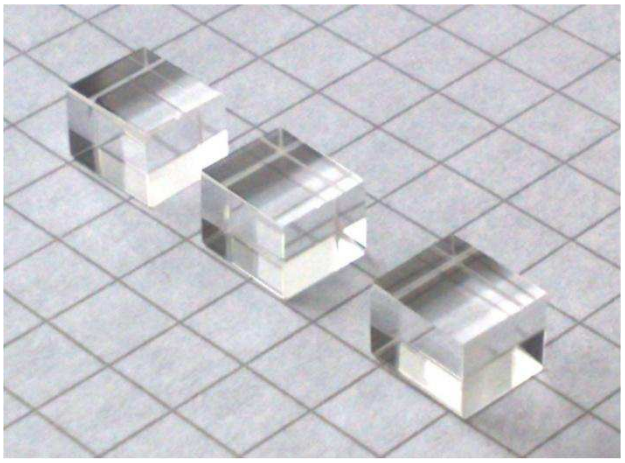


Fig. 2.6 : Photographie des échantillons de LYSB taillés suivant les axes principaux X, Y et Z.

- **Echantillon de Yb:YAB :**

L'échantillon provient d'une croissance réalisée à F.E.E. (Allemagne). Il y a été orienté et poli au Laboratoire (LMOPS).

L'échantillon à notre disposition est de forme parallélépipédique avec des dimensions de 7,2 x 6,9 x 7,4 mm^3 le long des directions X, Y et Z respectivement. C'est un échantillon de YAB dopé Yb à 12% (E -125 -2/1).

Différents jeux de paramètres ont été déterminés pour des échantillons de YAB dopés ou non.

- Les paramètres de maille ont été déterminés par D. Rytz *et al.* [Rytz08a, Rytz08b] pour un échantillon de YAB non dopé : A = 9,287 Å et C = 7,256 Å. Le volume de la cellule élémentaire vaut ainsi 541,97 $Å^3$.

- Les paramètres de maille ont été déterminés par H. Jiang *et al.* [Jiang01] pour un dopage de 8 % en Yb : A = 9,931 Å et C = 7,240 Å. Le volume de la cellule élémentaire vaut ainsi 618,38 $Å^3$.

- Les paramètres de maille ont été déterminés par J. Li *et al.* [Li03] pour un dopage de 10 % en Yb : A = 9,2806 Å et C = 7,2185 Å. Le volume de la cellule élémentaire vaut ainsi 538,43 $Å^3$.

Les jeux de paramètres de maille dans les systèmes hexagonal (A et C) et rhomboédrique (a et α) ainsi que les volumes de la maille hexagonale correspondants pour chacun des trois cristaux sont présentés dans le tableau 2.2.

	Paramètres de mailles				**$V_{maille\ hexagonale}$ ($Å^3$)**	**Références**
	A (Å)	**C (Å)**	**a (Å)**	**α (°)**		
YAB	9,287	7,256	5,8821	104,26	541,97	[Rytz08]
Yb:YAB (8%)	9,931	7,240	6,2209	105,92	618,38	[Jiang01]
Yb:YAB (10%)	9,2806	7,2185	5,8736	104,38	538,43	[Li03]

Tab. 2.2 : Paramètres de mailles dans les systèmes hexagonal et trigonal ainsi que le volume de la maille hexagonal correspondants en fonction de la quantité de Yb dopant (0%, 8% et 10%).

Contrairement aux résultats de Wang *et al.* [Wang03], l'évolution du volume de la maille en fonction de la quantité de dopant Yb ne suit pas une loi linéaire comme nous l'indique le tableau 2.2. En effet, le volume de la maille hexagonale pour un échantillon de YAB dopé Yb à 10% se rapproche plus de celui du YAB non dopé que de celui du YAB dopé à 8%.

Dans la mesure où nous ne possédons pas les valeurs des paramètres de maille propre à notre échantillon Yb:YAB (12%) et de la constatation faite précédemment, nous allons moyenner les paramètres de mailles des trois références.

On considérera alors les paramètres suivant pour notre échantillon :

- A = 9,4995 Å et C = 7,2382 Å (système hexagonal)
- a = 5,9922 Å et α = 104,85° (système rhomboédrique)

Le volume de la maille hexagonale avec ces paramètres est de 565,67Å^3.

La figure 2.7 présente une photographie de l'échantillon de Yb:YAB taillé suivant les axes principaux X, Y et Z.

Fig. 2.7 : Photographie de l'échantillon de Yb:YAB taillé suivant les axes principaux X, Y et Z.

Après avoir rappelé les relations entre les deux systèmes trigonal et hexagonal, les paramètres de la maille trigonale sont déterminés à partir des données obtenues pour le système hexagonal. Le tableau suivant (2.3), présente les paramètres de mailles des échantillons de Yb:YAB et LYSB dans les deux systèmes cristallographiques.

Echantillon	Système Hexagonal	Système Rhomboédrique
LYSB	A = 9,8185 Å C = 7,9893 Å	a = 6,2630 Å α = 103,22°
Yb:YAB	A = 9,4995 Å C = 7,2382 Å	a = 5,9922 Å α = 104,85°

Tab. 2.3 : Paramètres de maille des échantillons de Yb:YAB et LYSB dans les systèmes hexagonal et rhomboédrique (trigonal).

Ces données seront ensuite réutilisées pour calculer les angles de visualisations de défauts tels que les dislocations, les stries ou les macles.

2.4) La maille rhomboédrique et Projections dans les plans X, Y et Z : Cas du LYSB et du Yb:YAB

Après avoir déterminé les paramètres de maille dans le système trigonal, un calcul sur la maille rhomboédrique a été effectué afin de déterminer les projections des faces et arêtes du rhomboèdre dans les plans d'observation (YOZ), (XOZ) et (XOY).

2.4.1) Observation des rhomboèdres dans la direction X

La projection des plans du rhomboèdre sur la face X se traduit par 2 angles θ et φ. Dans le cas du LYSB, on a :

- θ : angle entre l'axe Z vertical et l'arête située dans le plan (YOZ) = 64,84° ;
- φ : angle entre l'axe Z vertical et la face orthogonale au plan d'observation = 46,78°.

Pour l'échantillon de Yb:YAB, les valeurs calculées avec les jeux de paramètres cristallographiques du tableau 2.3 sont assez proches de celles déterminées pour LYSB. On obtient :

- θ : angle entre l'axe Z vertical et l'arête située dans le plan (YOZ) = 66,26° ;
- φ : angle entre l'axe Z vertical et la face orthogonale au plan d'observation = 48,66°.

La figure 2.8 présente la maille trigonale vue selon la direction X et les angles θ et φ déterminés.

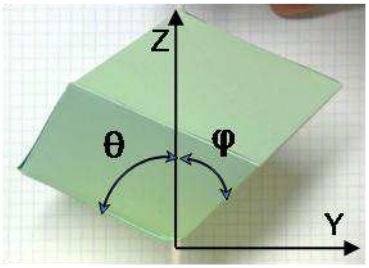


Fig. 2.8 : Maille rhomboédrique vu le long de la direction X : l'axe Z est vertical et l'axe Y horizontal. Les angles θ et φ y sont décrits. Pour LYSB : θ = 64,84° et φ = 46,78°. Pour Yb:YAB : θ = 63,26° et φ = 48,66°.

2.4.2) Observation des rhomboèdres dans la direction Y

Les calculs effectués dans la direction Y pour l'échantillon de LYSB révèlent un seul angle du fait de la symétrie dans cette direction d'observation :

- ρ : angle entre l'axe Z vertical et le plan(XOZ) = 52,12°.

Pour l'échantillon de Yb:YAB, la valeur est à nouveau assez proche :

- ρ : angle entre l'axe Z vertical et le plan (XOZ) = 52,7°.

La figure 2.9 présente la maille trigonale vue selon la direction Y et l'angle ρ déterminé.

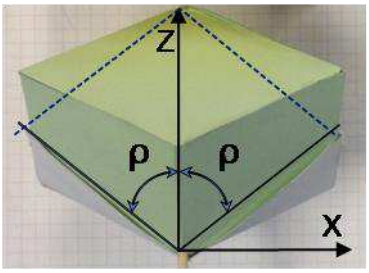


Fig. 2.9 : Maille rhomboédrique vu le long de la direction Y : l'axe Z est vertical et l'axe X horizontal. L'angle ρ y est décrit. Pour LYSB : ρ = 52,12°. Pour Yb:YAB : ρ = 52,07°.

2.4.3) Observation des rhomboèdres dans la direction Z

Dans la direction Z, la projection des faces du rhomboèdre dans le plan (XOY) révèle un triangle équilatéral du fait de la symétrie (axe d'ordre 3 suivant Z) et ainsi 3 angles dont 2 « égaux » :

- δ angle entre chacun des deux côtés du triangle équilatéral (non colinéaires à la direction X) et l'axe X = ± 60° ;
- ε angle entre le troisième côté du triangle, colinéaire à la direction X, et la direction X horizontale = 0°.

On peut également observer que l'angle entre les arêtes non-verticales et l'axe Y vaut 60°. La figure 2.10 présente la maille trigonale vue selon la direction Z et l'angle δ déterminé.

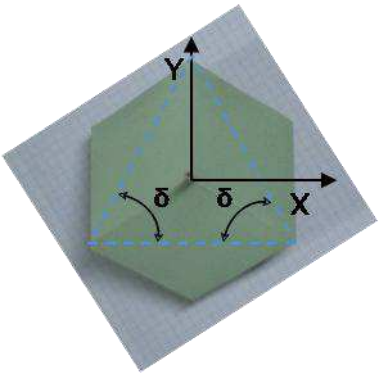


Fig. 2.10 : Maille rhomboédrique vu le long de la direction Z : l'axe Y est vertical et l'axe X horizontal. L'angle δ est celui entre deux des côtés du triangle équilatéral (découpe du rhomboèdre le long de l'axe Z) et l'axe X et vaut ± 60°. L'angle ε, nul, n'est pas représenté et correspond à l'angle entre le troisième côté du triangle équilatéral, parallèle à la direction X, et l'axe X. Les angles pour LYSB et Yb:YAB sont identiques.

Nous résumons alors les angles déterminés. Le tableau 2.4 présente les angles théoriques déterminés pour les échantillons de YAB, Yb:YAB à 8% et Yb:YAB à 10% ainsi que la moyenne effectuée sur les angles. Ces moyennes sont logiquement égales aux angles calculés précédemment en moyennant les paramètres de maille des trois échantillons. L'intérêt de présenter ces différents jeux d'angles est de montrer que les valeurs ne s'écartent que très légèrement l'une de l'autre. Les valeurs retenues pour notre échantillon de Yb:YAB correspondent aux moyennes arrondies.

		YAB	Yb:YAB (8%)	Yb:YAB (10%)	Moyenne	Valeurs retenues pour Yb:YAB (12%)
Direction X	$\Theta_{théorique}$ (°)	- 65,72	- 67,17	- 65,82	- 66,26	**- 66**
	$\varphi_{théorique}$ (°)	+ 47,94	+ 49,91	+ 48,07	+ 48,66	**+ 49**
Direction Y	$\rho_{théorique}$ (°)	± 52,00	± 53,91	± 52,12	± 52,70	**± 53**
Direction Z	$\delta_{théorique}$ (°)	± 60	± 60	± 60	± 60	**± 60**
	$\varepsilon_{théorique}$ (°)	0	0	0	0	**0**

Tab. 2.4 : Récapitulatif des angles théoriques entre les projections des plans du rhomboèdre et les faces X, Y et Z pour les échantillons de YAB, Yb:YAB (8%) et Yb:YAB (10%). Moyennes des angles des 3 cristaux ainsi que les valeurs retenues pour notre échantillon (valeurs moyennes arrondies).

Le tableau suivant résume les angles théoriques des projections des faces du rhomboèdre dans les plans X, Y et Z pour nos échantillons de LYSB et Yb:YAB.

		LYSB	Yb:YAB
Direction X	$\Theta_{théorique}$ (°)	- 65	- 66
	$\varphi_{théorique}$ (°)	+ 47	+ 49
Direction Y	$\rho_{théorique}$ (°)	± 52	± 53
Direction Z	$\delta_{théorique}$ (°)	± 60	± 60
	$\varepsilon_{théorique}$ (°)	0	0

Tab. 2.5 : Récapitulatif des angles théoriques des projections des face du rhomboèdre et les faces ou plans X, Y et Z pour les échantillons de LYSB et Yb:YAB.

Après avoir déterminé les angles théoriques issus des intersections du rhomboèdre avec les plans (YOZ), (XOZ) et (XOY) pour nos échantillons de LYSB et Yb:YAB (12%) (Yb:YAB moyenné), nous allons passer à la révélation de défauts par la technique d'ombre portée (Photography Schlieren) et à l'observation des surfaces après attaque chimique via les techniques de microscopie optique (MO), électronique à balayage (MEB) et à force atomique (MFA).

3) Techniques de révélation et d'observation de défauts employées

3.1) Ombre portée (« Photography Schlieren »)

3.1.1) Principe

La technique d'ombre portée, connue aussi sous le nom de "Photography Schlieren" [Weseman07], permet de révéler des défauts (inhomogénéité de l'indice de réfraction) lors de la propagation d'un faisceau lumineux au sein d'un échantillon transparent (cristal).

3.1.2) Montage expérimental

Le montage comprend une source de lumière blanche qui est traitée par un jeu de lentilles et un diaphragme afin d'obtenir en entrée du cristal une lumière blanche parallèle. Une lentille est placée après l'échantillon afin de focaliser la lumière transmise sur un écran ou une caméra. La figure 2.11 présente une schématisation du montage expérimental de l'observation en ombre portée.

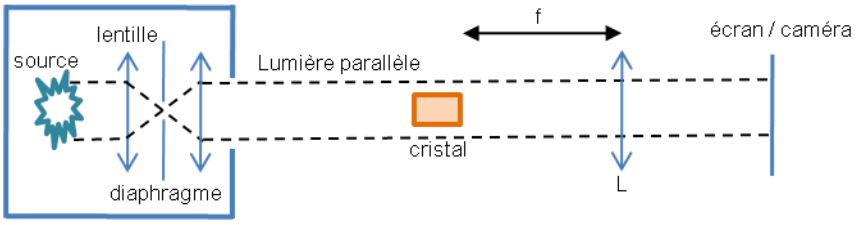


Fig. 2.11 : Montage expérimental de l'observation par ombre portée (Photography Schlieren).

Les différentes faces X, Y et Z des deux échantillons de LYSB et Yb:YAB sont observées en ombre portée.

Le premier montage réalisé consistait à visualiser sur un écran éloigné un faisceau de lumière blanche parallèle passant à travers l'échantillon. L'image observée dévoilait l'ombre portée des défauts présents dans le cristal.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à améliorer ce montage afin d'obtenir des « clichés photo » enregistrés par une caméra et ainsi éviter la projection sur un écran et la prise de photo manuellement via un appareil photographique (figure 2.12).

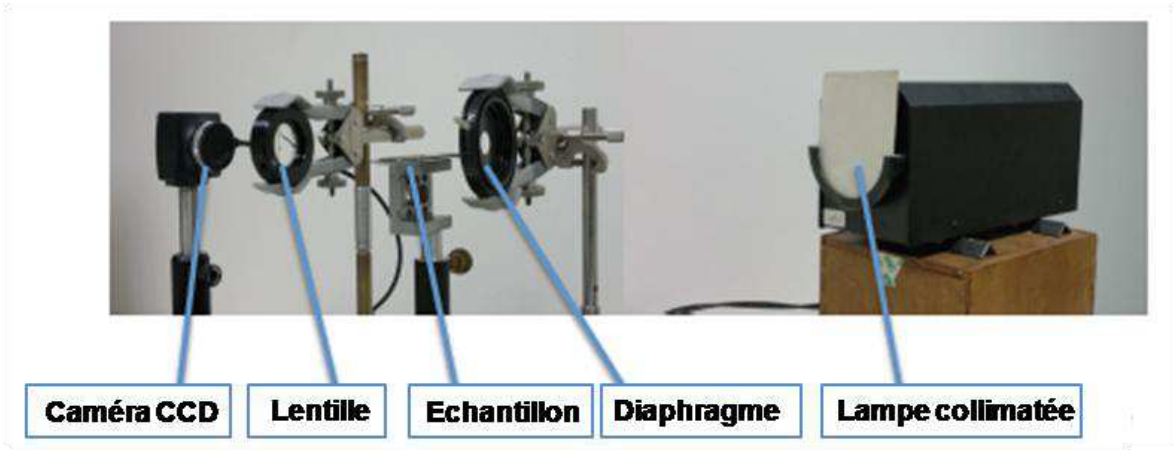


Fig 2.12 : Photographie du premier montage d'ombre portée avec la mise en place d'une caméra CCD.

3.2) Attaque chimique

3.2.1) Principe

L'attaque chimique correspond à une réaction spontanée entre un révélateur de nature solide, liquide ou gazeuse et un cristal.

Effectuée sur un matériau cristallin, elle est une excellente sonde permettant de révéler des défauts structurels tels que les lignes de glissement, les dislocations, les défauts d'empilement, les lacunes, les inclusions, les macles et les joints de grains. L'attaque provoque une dissolution différentielle des cristaux suivant leur orientation et permet de mettre en évidence des figures d'attaques qui représentent des irrégularités de la surface et de la sous-structure (volume) visualisables ensuite à l'aide de la microscopie optique, électronique à balayage (MEB) ou à force atomique (MFA). Les révélations sont en fait liées aux vitesses de dissolutions différentes de part la présence de ces défauts.

L'attaque est dite préférentielle lorsqu'elle tient compte de l'orientation cristallographique de la face attaquée ; et dite thermique lorsqu'une température élevée est nécessaire [Gatos75].

3.2.2) Le protocole expérimental de l'attaque chimique

La procédure de l'attaque chimique sur nos cristaux s'articule autour de quatre étapes :

- Le **nettoyage** : élimination des éventuels contaminants et polluants liés à l'environnement ou aux manipulations de l'expérimentateur ;

- La **révélation** : résultat de la dissolution des surfaces par le révélateur ;
- Le **rinçage** : arrêt de la révélation et élimination de toute trace du révélateur ;
- L'**observation** : analyse par microscopie des figures d'attaques.

Ainsi, le nettoyage s'effectue avec une solution d'éthanol et du papier optique. La révélation ou attaque chimique s'effectue en mettant en contact l'échantillon avec le révélateur qui sera dans notre cas un liquide et plus précisément un acide chauffé. L'attaque est donc dite préférentielle et thermique.

L'échantillon est donc placé dans un bain d'acide ortho-phosphorique (H_3PO_4 - > 85%) chauffé à une température légèrement au dessus de 215 °C afin que la réaction suivante puisse avoir lieu :

$$2\ H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

On obtient ainsi l'etchant ou révélateur utilisé par Polgar *et al.*, [Polgar00] c'est-à-dire l'acide diphosphorique$H_4P_2O_7$ (ou pyrophosphorique). Hu *el al.* [Hu00] avaient quant à eux attaqué chimiquement $Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ avec H_3PO_4 à 200° C pendant 10 minutes et avaient obtenu de bons résultats également.

Pour stopper l'attaque chimique, l'échantillon est alors placé dans un bain d'eau distillée en ébullition puis refroidit jusqu'à température ambiante, en versant par moment de l'eau distillée à température ambiante, afin de diminuer progressivement la température du bain et d'éviter tout choc thermique (cassures, fissures, …). Le rinçage se finalise par un nettoyage de l'échantillon à l'éthanol.

3.3) Observation des surfaces attaquées

3.3.1) Observation par microscopie optique (MO)

L'attaque chimique est ainsi effectuée pendant une durée d'une heure et l'observation des faces attaquées est faite à l'aide d'un microscope optique (Olympus BH-2) en mode réflexion avec des grossissements allant de x 25 à x 500.

Le protocole d'attaque est répété à plusieurs reprises et, entre chaque attaque, des observations sont réalisées afin d'étudier l'évolution générale de l'attaque sur chacune des six faces du cristal.

L'attaque chimique ainsi réalisée permet d'observer l'évolution des faces attaquées avec le temps mais également la morphologie et l'organisation des figures d'attaque également appelées « etch-pits ».

3.3.2) Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin de préciser nos résultats obtenus par microscopie optique, une étude de la surface par microscopie électronique à balayage est effectuée.

3.3.2.a) Principe

L'échantillon balayé par la sonde électronique est le siège de divers phénomènes tels que :

- La diffusion et diffraction des électrons ;
- L'émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger ;
- L'émission de photons X et de photons lumineux ;
- L'absorption d'électrons, création de défauts et de phonons ;
- La formation de champs électriques et magnétiques.

Chacun de ces phénomènes peut donner lieu à la formation d'une image. Il suffit d'un détecteur correspondant capable de transformer l'effet objet en signal électrique. D'un point de vue de la pratique, comme un fort courant circule et que nos échantillons ne sont pas des matériaux conducteurs, les charges risquent de s'accumuler. Pour les évacuer, il faut métalliser la surface exposée.

Ici, on crée des ponts le long d'arêtes avec de la laque d'argent.

La microscopie électronique à balayage nous permet donc de connaître la régularité et l'homogénéité de la surface étudiée et ainsi de visualiser des défauts tels que striations ou dislocations (« etch-pits »).

3.3.2.b) Appareillage

Georgia Tech Institute Of Technology (Metz) dispose d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de la marque Carl Zeiss SMT-Nano Technology Systems Division®. Le modèle ZEISS Supra-TM 55/55 VP/55WDS avec colonne GEMINI qui permet d'obtenir l'une des plus hautes résolutions actuellement.

Ce MEB à canon à émission de champ Schottky générant un faisceau fin (0,8 nm) avec un courant de faisceau intense permet l'observation à l'échelle nanométrique et surtout l'analyse élémentaire grâce à un dispositif de balayage complet et de détecteurs comprenant :

- Un canon à électrons (0,1 à 30 kV) à pointe de monoxyde de zirconium/tungstène (ZrO/W) qui permet l'étude des échantillons massifs et polis jusqu'à un grandissement de × 900000 sur des surfaces résolues à 3,5 nm ;

- Un spectromètre de collection des photons X par dispersion d'énergie (EDS) qui, associé à un système d'analyse (SmartSEM) permet la détermination de la composition de la zone analysée ;

- Un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons secondaires Everhart-Thornley et un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui rendent possible la cartographie topographique élémentaire par imagerie de photons X ainsi que l'imagerie chimique des surfaces analysées.

La figure 2.13 présente une photographie du MEB de Georgia Tech employé pour l'étude de nos échantillons.

Fig. 2.13 : Photographie du MEB ZEISS Supra-TM 55/55 VP/55WDS avec colonne GEMINI de la marque Carl Zeiss SMT-Nano Technology Systems Division (Georgia Tech – Metz).

3.3.3) Observation par Microscopie à Force Atomique (MFA)

3.3.3.a) Principe

Pour accéder à une mesure de la rugosité des surfaces de nos échantillons, nous allons utiliser la Microscopie à Force Atomique (MFA) qui s'appuie sur le phénomène physique de l'attraction ou de la répulsion de deux corps interagissant lorsqu'ils sont proches de quelques nanomètres. Ici, les deux corps seront d'une part la surface à analyser et d'autre part la pointe du MFA. La figure 2.14 présente une représentation schématique d'un système à microscopie à force atomique.

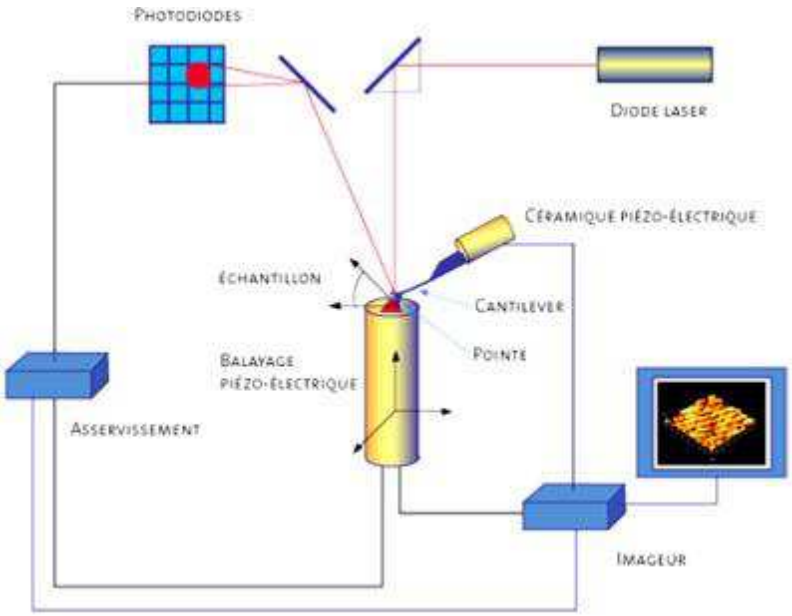


Fig. 2.14 : Représentation schématique d'un système de microscopie à force atomique.

3.3.3.b) Appareillage

Le MFA Dimension 3100 utilisé est de la marque Veeco®. Il est muni d'une pointe fixée au bout d'un levier qui, lorsqu'on l'approche de la surface, permet d'effectuer une mesure locale et contrôlée des interactions atomiques. Le faisceau laser envoyé sur le levier sert de sonde à l'intensité de l'interaction.

En effet, quand le levier et la pointe se rapprochent de la surface de l'échantillon, ils induisent un déplacement du faisceau laser. Ce déplacement étant asservi, le spot laser repéré à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants permet de générer un signal d'erreur pour l'asservissement du cylindre piézo-électrique sur lequel a été placé l'échantillon. Cette correction permet de déplacer l'échantillon de façon à

conserver la position du spot laser entre les quatre photodiodes. Une image topographique de la surface de l'échantillon est alors reconstruite grâce aux coordonnées de ces déplacements. Les mesures ont été effectuées à Georgia Tech à Metz avec la collaboration de Youssef El Gmili. La figure 2.15 présente une photographie du MFA employé pour nos mesures.

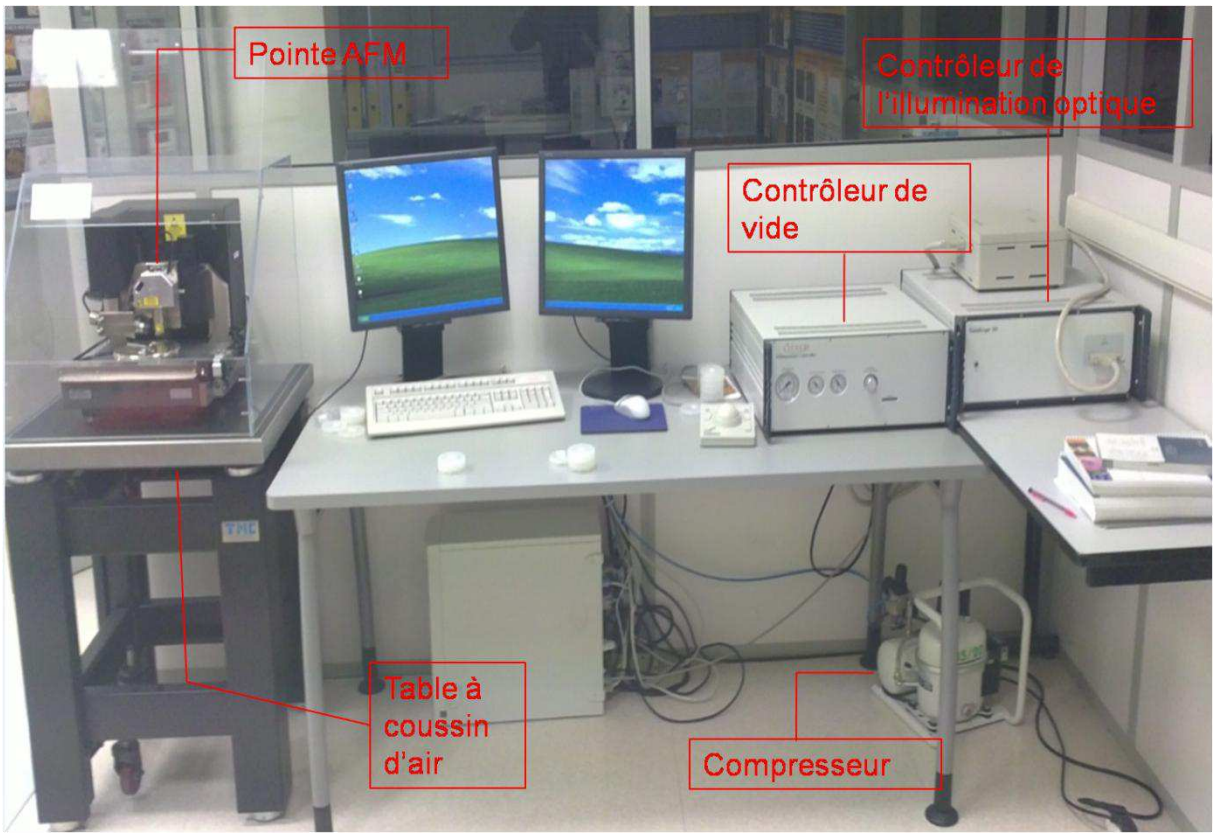


Fig. 2.15 : Photographie du MFA Dimension 3100 de la marque Veeco (Georgia Tech – Metz).

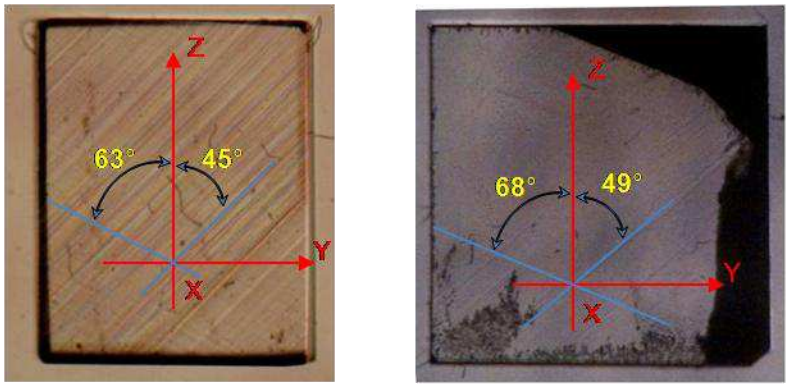
4) Révélation et observation des défauts

4.1) Ombre portée

La figure 2.16 présente les faces X des 2 échantillons observés par la technique d'ombre portée. Les faces X présentent des striations plus ou moins visibles selon l'échantillon et les conditions expérimentales. En effet, les stries révélées sur l'échantillon de LYSB sont plus marquées que celles sur Yb:YAB et occupent la quasi-totalité de la surface. Deux « familles » de stries sont visualisées :

- La première, principalement visible, est orientée à + 45° et + 49° de l'axe Z pour LYSB et Yb:YAB respectivement ;
- La seconde, beaucoup moins nette, est orientée à – 63° et – 68° de l'axe Z pour LYSB et Yb:YAB respectivement.

Les angles des stries par rapport à l'axe Z sont relevés et notés sur la figure 2.16 ci-dessous.

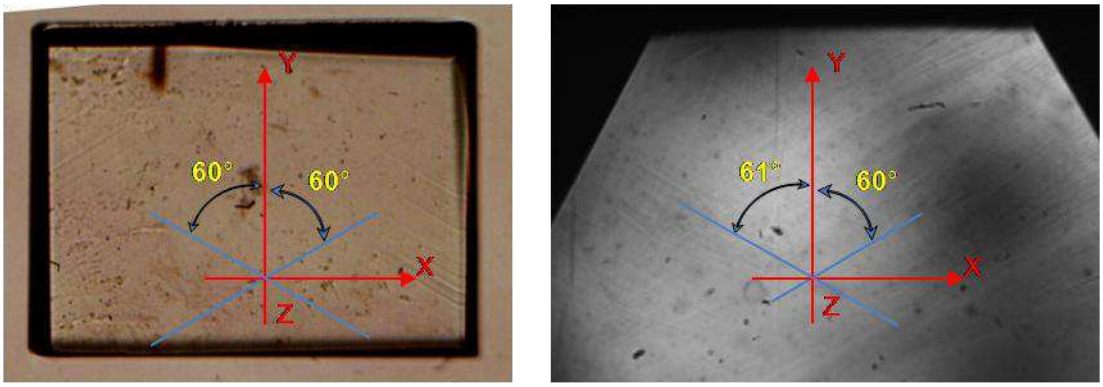


(a) (b)

Fig. 2.16 : Clichés d'ombre portée dans la direction X de l'échantillon de LYSB (a) et de l'échantillon de Yb:YAB (b). Les angles des stries par rapport à Z y sont reportés.

La technique d'ombre portée a été effectuée sur les faces Y des deux échantillons cependant rien de particulier n'a été révélé.

Les faces Z présentent comme les faces X des stries mais orientées différemment. Elles sont visibles sur les bords gauche et droit de l'échantillon de LYSB et sur la quasi-totalité de l'échantillon de Yb:YAB. Dans les deux cas, elles sont orientées à environ ± 60° de l'axe Y. La figure 2.17 présente les clichés d'ombre portée des faces Z des deux échantillons ainsi que les angles des stries par rapport à l'axe Y.



(a) (b)

Fig. 2.17 : Clichés d'ombre portée dans la direction Z de l'échantillon de LYSB (a) et de l'échantillon de Yb:YAB (b). Les angles des stries par rapport à Y y sont reportés.

Le tableau 2.6 récapitule les angles observés par la technique d'ombre portée (expérimentalement) dans les directions X, Y et Z pour les deux échantillons de LYSB et Yb:YAB.

		LYSB	Yb :YAB
Direction X	$\Theta_{\text{ombre portée}}$ (°)	- 63	- 68
	$\varphi_{\text{ombre portée}}$ (°)	+ 45	+ 49
Direction Y	$\rho_{\text{ombre portée}}$ (°)	x	x
Direction Z	$\delta_{\text{ombre portée}}$ (°)	± 60	± 60,5
	$\varepsilon_{\text{ombre portée}}$ (°)	x	x

Tab. 2.6 : Tableau récapitulatif des angles observés par la technique d'ombre portée (expérimentalement) dans les directions X, Y et Z pour les 2 échantillons de LYSB et de Yb:YAB.

Les mesures en ombre portée effectuées, les échantillons sont attaqués et observés en microscopie optique, électronique à balayage et à force atomique.

4.2) Attaque chimique

4.2.1) Evolution avec le temps

Seul l'échantillon de LYSB montre une évolution de l'attaque chimique avec le temps. L'échantillon de Yb:YAB est beaucoup plus inerte chimiquement.

L'emploi des signes « - » et « + » en exposant qualifie les faces opposées. Par exemple, pour la direction X on a : X^- et X^+. L'utilisation de ces signes « - » et « + » n'est pas liée avec un quelconque état de polarisation de la surface. L'indice chiffré en indice indique la durée d'attaque (en heure) lors de l'observation.

4.2.1.a) Face X

On s'intéresse dans un premier temps aux faces opposées perpendiculaires à la direction X (Face X).

Les faces X révèlent des striations très marquées dès 1h d'attaque chimique. La totalité des faces X^- et X^+ est striée principalement dans une direction. Une autre direction de striation est également visible ainsi que deux longues craquelures dans la direction Z.

La figure 2.18 présente les surfaces des faces X attaquées seulement 1h. Aucun changement significatif donc évolution n'est observée dans la suite des attaques.

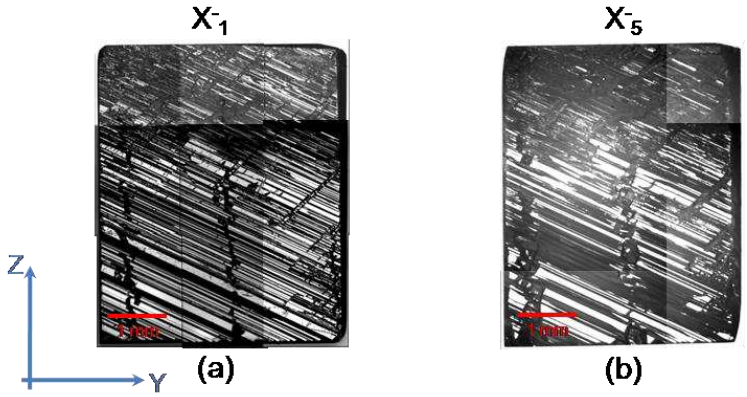


Fig. 2.18 : Evolution de l'une des faces X de l'échantillon de LYSB avec le temps. Face X^- : après 1h d'attaque (a) et après 5h d'attaque (b). La totalité des surfaces sont reconstituées avec 9 images de microscopie au grossissement x 25.

4.2.1.b) Face Y

Les faces Y montrent une certaine évolution au cours du temps. En effet, la face Y^- est déjà plus attaquée que la face Y^+ à 1h d'attaque. De plus, les observations réalisées toutes les heures accordent à dire que la face Y^+ présente moins de changement que son opposée. Nous entendons par changement l'apparition ou disparition de figure d'attaque ainsi que leur nombre.

La figure 2.19 présente l'évolution des faces Y^- et Y^+ après chacune des 5 attaques chimiques d'une heure sur une zone identique du cristal.

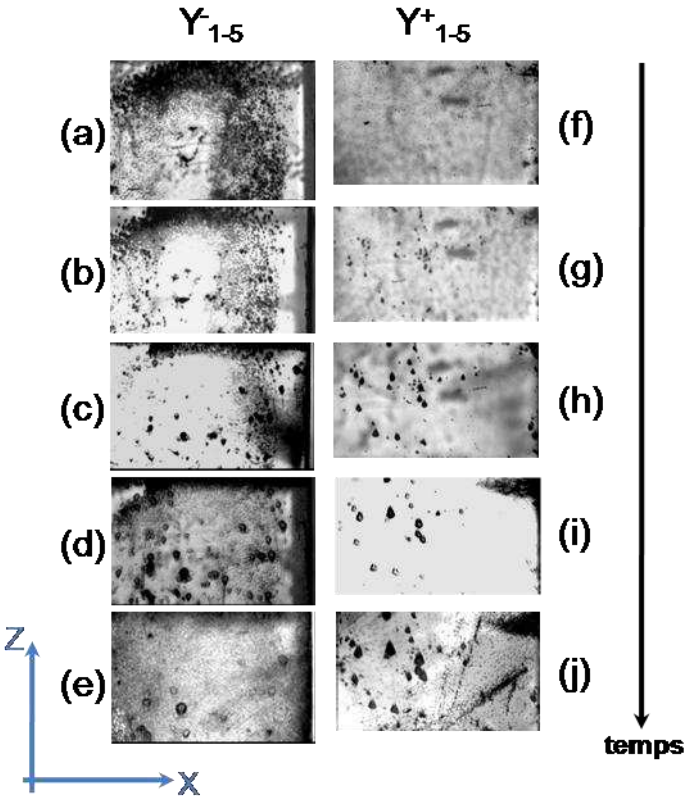


Fig. 2.19 : Evolution des faces Y^- et Y^+ de l'échantillon de LYSB avec le temps. La première série de clichés verticale correspond à la face Y^- : attaque chimique d'1h (a), 2h (b), 3h (c), 4h (d) et 5h (e). La seconde série verticale correspond à la face Y^+ : attaque chimique d'1h (f), 2h (g), 3h (h), 4h (i) et 5h (j).

4.2.1.c) Face Z

En ce qui concerne les faces Z, l'attaque chimique révèle à partir de 3h des « etch-pits » (et ainsi des dislocations). Les clichés de microscopie optique, présentées en figure 2.20, montrent en effet que la face Z^- semble plus attaquée dès 3h que sa face opposée Z^+ et que l'attaque continue de se prononcer plus lors des observations à 4h et 5h.

Les attaques font apparaître des lignes noires diagonales et horizontales visibles dès 3h surtout sur la surface Z^-, alors que ces lignes y sont légères sur la face Z^+ et restent discrètes mais présentes même après 5h.

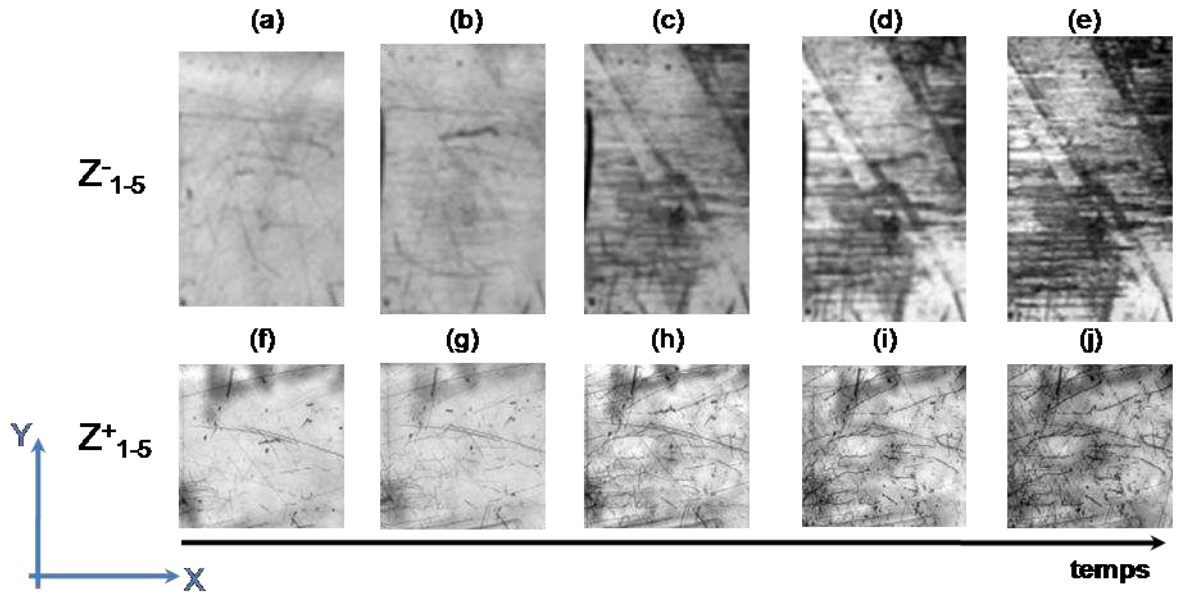


Fig. 2.20 : Evolution des faces Z^- et Z^+ avec le temps. La première série de clichés horizontale correspond à la face Z^- : attaque chimique d'1h (a), 2h (b), 3h (c), 4h (d) et 5h (e). La seconde série horizontale correspond à la face Z^+ : attaque chimique d'1h (f), 2h (g), 3h (h), 4h (i) et 5h (j).

4.2.2) Caractéristiques des « etch-pits » : organisation et morphologie

Après avoir discuté de l'évolution de l'attaque chimique des faces 2 par 2 avec le temps, nous allons maintenant nous intéresser aux caractéristiques des « etch-pits », c'est-à-dire plus précisément à leurs organisations en surface et à leurs morphologies.

4.2.2.a) Face X

- **Echantillon de LYSB :**

Après seulement 1h d'attaque chimique, les faces X^+ et X^- présentent deux familles de lignes orientées à - 66° et + 45° environ par rapport à l'axe Z. La figure 2.21.a présente les deux familles de stries révélées après 1h d'attaque chimique sur une face X. La largeur des stries n'est pas constante.

Après 3h d'attaque, une alternance de bandes sombres et claires avec des piqures d'attaque est observée sur la face X^- et l'orientation de ces bandes par rapport à Z vaut - 65°. La figure 2.21.b présente ces observations et la figure 2.21.c les « etch-pits » avec une forme de flèche ou triangle allongé visualisées dans ces bandes.

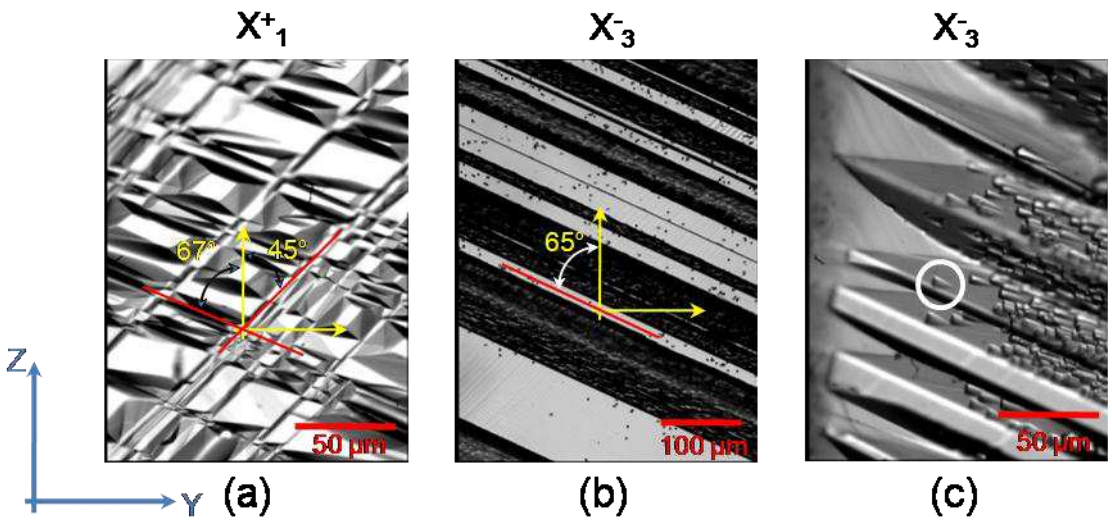


Fig. 2.21 : Echantillon de LYSB observé en microscopie optique après attaque chimique. L'axe X est perpendiculaire au plan d'observation, l'axe Z vertical et l'axe Y horizontal. Face X^+, après 1h, à x 500 : une structure de lignes (stries) croisées est révélée (a) ; Face X^-, après 3h, à x 200 (b) et à x 500 (c) : des bandes claires et sombres d'épaisseurs différentes s'alternent (b) et des petits triangles allongés dans certaines lignes apparaissent (c).

- **Echantillon de Yb:YAB :**

L'attaque sur l'échantillon de Yb:YAB a demandé plus de temps afin de révéler des défauts. Néanmoins, au bout de 4h d'attaque chimique, des défauts commencent à être visible. Des lignes et des stries sont observées et orientées à + 48° et - 66° de l'axe Z. De plus, des zones colorées différemment apparaissent révélant ainsi des secteurs attaqués différemment. Certaines parties de la surface sont sombres et piquetée tandis que d'autres sont claires et bien moins piquetées. Les figures 2.22.a et b présentent l'orientation des lignes ou stries ainsi que les secteurs différents du cristal révélés par l'attaque chimique. En s'intéressant et en zoomant sur les zones plus sombres, des figures d'attaque en forme d'« olive » sont mis en évidences. La figure 2.22.c montre ces figures d'attaque dans une des zones sombres révélées.

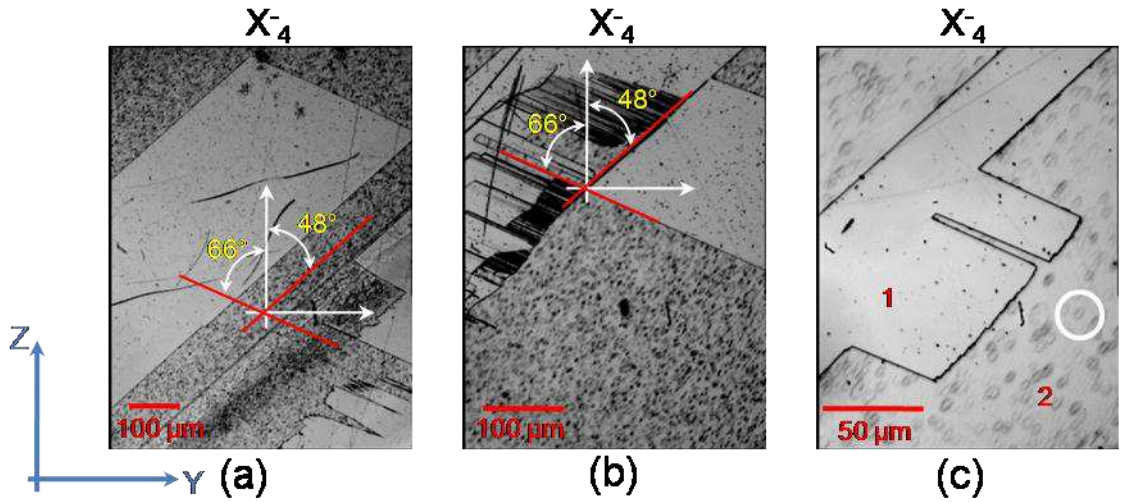


Fig. 2.22 : Echantillon de Yb:YAB observé en microscopie optique après 4h d'attaque chimique. L'orientation du cristal est indiquée. Face X^-, à x 100 (a), x 200 (b) : Surface attaquée différemment présentant deux types de zone délimitée par des lignes bien orientées. Face X^-, à x 500 (c) : Figures d'attaque en forme d'« olive » visualisées dans un secteur sombre de la surface.

4.2.2.b) Face Y

- **Echantillon de LYSB :**

Après seulement 1h d'attaque chimique, de nombreux « etch-pits » ou figures d'attaque avec une forme de pyramide à base losange sont révélés sur les faces Y de l'échantillon de LYSB. Les côtés de la base losange sont orientés à environ ± 52° de l'axe Z. La figure 2.23.a présente les « etch-pits » particuliers de la face Y. Dans certaines zones proches des bords de l'échantillon, des stries sont visualisées et sont orientées également à environ ± 52° de l'axe Z comme le montre la figure 2.23.b.

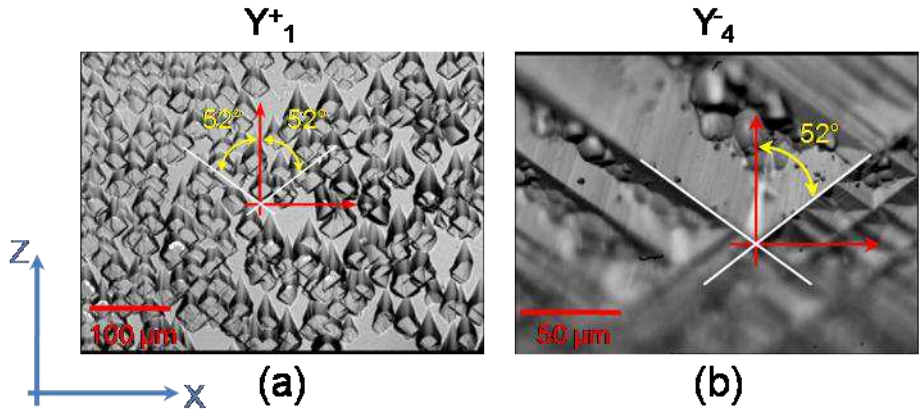


Fig. 2.23 : Clichés de microscopie optique de l'échantillon de LYSB. Face Y^+, à x 200, après 1h d'attaque : nombreux « etch-pits » avec une forme de flèche (pyramide à base « losange ») (a). Face Y^-, à x 500, après 4h d'attaque : à proximité des bords de l'échantillon, des stries orientées à ± 52°de l'axe Z (b).

- **Echantillon de Yb:YAB :**

L'échantillon de Yb:YAB commence à révéler après 9h d'attaque chimique des lignes orientées à environ ± 50° de l'axe Z comme le montre la figure 2.24.a. Au bout de 11h d'attaque, ces lignes sont de plus en plus présentent et occupent la quasi-totalité de la surface. La figure 2.24.b montre ces nombreuses stries orientées à environ ± 50° de l'axe Z. Aucune figure d'attaque géométrique particulière n'est révélée. Dans certaines zones des faces, des figures d'attaque tendant à ressembler à des gouttes ou flèches sont visualisées et sont orientées différemment par petits secteurs. La figure 2.24.c présente ces secteurs aux figures d'attaque identiques mais orientées différemment : les secteurs 1 et 3 ont une orientation autre que les secteurs 2 et 4.

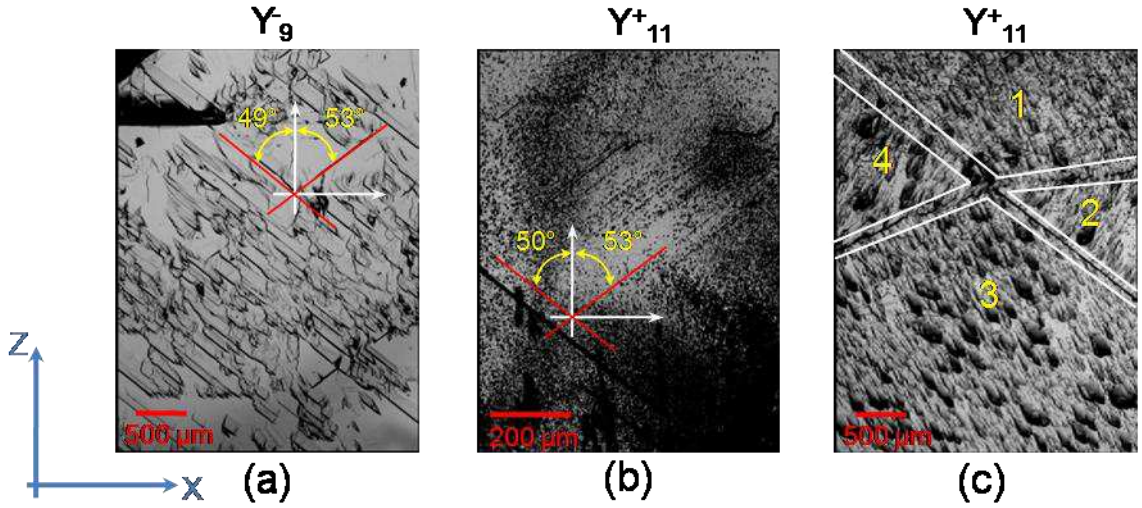


Fig. 2.24 : Echantillon de Yb:YAB observé au microscope optique. Face Y^-, à x 100, après 9h d'attaque (a) : deux familles de lignes sont orientés à - 49° et + 53° de l'axe Z. Face Y^+, à x 50, après 11h d'attaque (b) : de nombreuses lignes constituées de figures d'attaque sont visualisées et orientées à - 49° et + 53° de l'axe Z. Face Y^+, à x 100, après 11h d'attaque (c) : des figures d'attaque sont orientées différemment par secteur (secteurs 1, 2, 3 et 4).

4.2.2.c) Face Z

- **Echantillon de LYSB :**

Les faces Z de l'échantillon de LYSB sont observées en microscopie optique et dévoilent des « etch-pits » de forme triangulaire et une organisation macroscopique. En effet, les figures d'attaque sont organisées en lignes parallèles à la direction X ainsi et orientées à ± 60° de l'axe Y. L'une des pointes des triangles est principalement orientée dans la direction Y. Certains des triangles révélés sont par contre orientés aléatoirement. Les figures 2.25.a, b et c présentent cette organisation macroscopique des « etch-pits » ainsi que leurs morphologies.

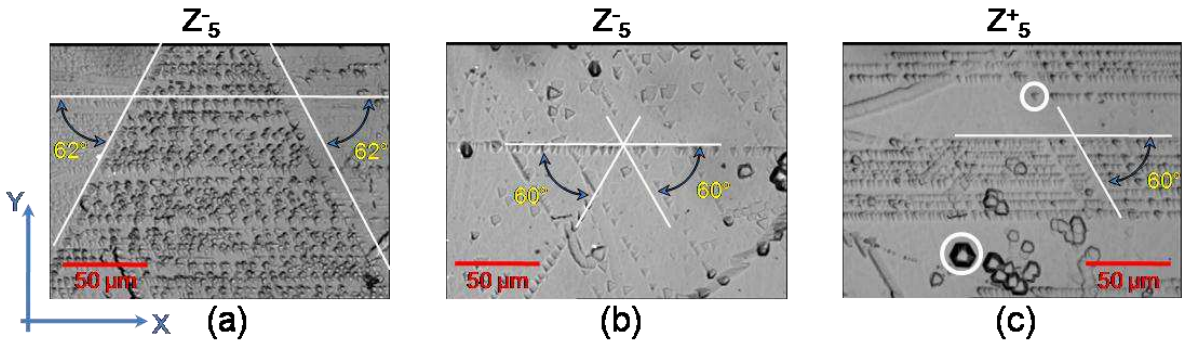


Fig. 2.25 : Face Z^-, à x 500, après 5h d'attaque (a) et (b) : une organisation macroscopique des « etch-pits » triangulaires est révélée. L'orientation des lignes d' « etch-pits » est à ± 60° de l'axe X et colinéaitre à la direction X. Face Z^+, à x 500, après 5h d'attaque (c) : « etch-pits » triangulaires et hexagonaux rencontrés par moment.

- **Echantillon de Yb:YAB :**

Les clichés de microscopie optique réalisés sur les faces Z de l'échantillon de Yb:YAB révèlent une organisation macroscopique des figures d'attaque. En effet, les « etch-pits » mis en évidence sont alignés suivant la direction X et orientés à ± 60° environ de l'axe X. Les triangles observés ont une de leur pointe dirigée dans la direction X donc un côté parallèle à la direction X. Les figures 2.26.a et b montrent cette organisation macroscopique et la figure 2.26.c les triangles visualisés plus précisément.

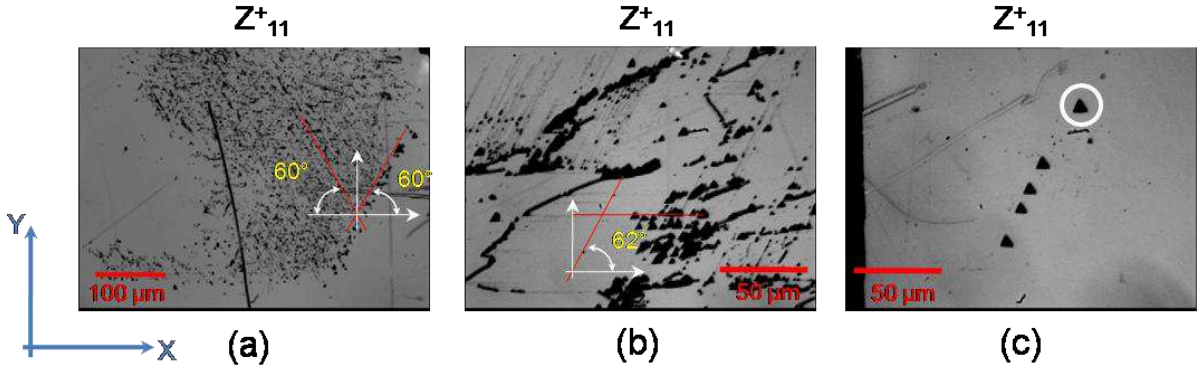


Fig. 2.26 : Clichés de microscopie optique d'une face Z de l'échantillon de Yb:YAB après 11h d'attaque avec des grossissement de x 200, x 500 et x 500 respectivement pour les images (a), (b) et (c). Une organisation macroscopique se dessine avec des lignes d'« etch-pits » triangulaires colinéaires à la direction X et orientées à ± 60° environ de l'axe Y.

Le tableau 2.7 récapitule les angles observés en microscopie optique (expérimentalement) dans les directions X, Y et Z pour les deux échantillons de LYSB et Yb:YAB.

		LYSB	Yb:YAB
Direction X	Θ_{MO} (°)	- 66	- 66
	φ_{MO} (°)	+ 45	+ 48
Direction Y	ρ_{MO} (°)	± 52	± 51,25
Direction Z	δ_{MO} (°)	± 61	± 61
	ε_{MO} (°)	0	0

Tab. 2.7 : Tableau récapitulatif des angles observés en microscopie optique (expérimentalement) dans les directions X, Y et Z pour les 2 échantillons de LYSB et de Yb:YAB.

4.3) Observation des échantillons après attaque chimique au MEB

Afin de préciser nos observations faites en microscopie optique, nous allons utiliser la microscopie électronique à balayage. Les faces X, Y et Z des échantillons de LYSB et de Yb:YAB après attaque chimique sont caractérisées au MEB.

Nos échantillons étant isolant, on applique de la laque d'argent sur les arêtes montantes de l'échantillon. Cependant des phénomènes de charge se produisent nous gênant ainsi dans l'obtention de cliché.

4.3.1) FACE X

- **Echantillon de LYSB**

Une des faces X de l'échantillon de LYSB est observée au MEB. La surface est marquée de très nombreuses fines stries orientées principalement dans une direction. Ces lignes sont dirigées à - 66° de l'axe Z et d'autres, un peu moins nombreuses, à + 49° de l'axe Z. Les figures 2.27.a et b présentent les striations ainsi que des « cratères » de forme rectangulaire visualisés. Ces « cratères » rectangulaires ont une dimension d'environ 200 x 100 μm^2 et leurs grands côtés sont orientés dans la même direction que les stries principales à - 66° de l'axe Z.

Par ailleurs, des zones présentant un relief sont observées et marquées par des stries orientées à - 61° de l'axe Z. La figure 2.27.c montre une de ces zones marquées par des stries orientées à - 66° et + 49° de l'axe Z mais également des stries à - 51° de l'axe Z dans la zone en relief.

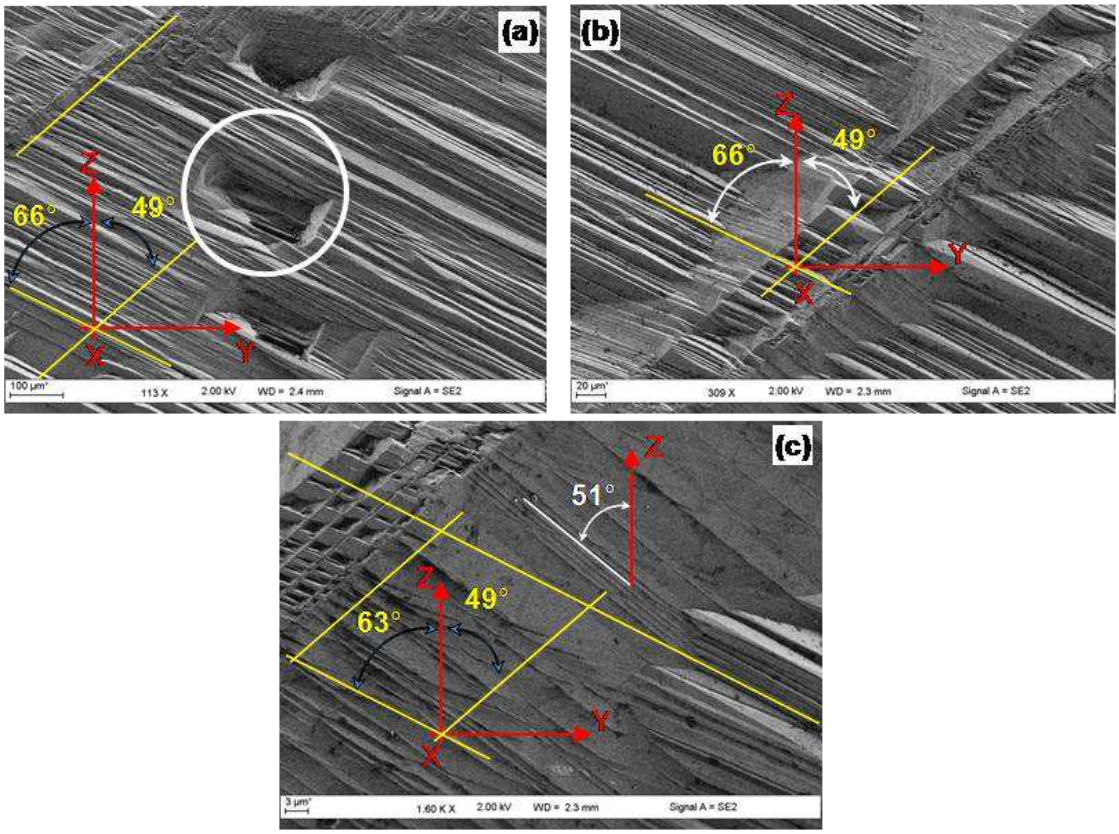


Fig. 2.27 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une face X de l'échantillon de LYSB. Figures d'attaque en forme de « cratère » rectangulaire (a) et nombreuses stries fines orientées à - 66° et + 49° de l'axe Z (a) et (b). Zone en relief présentant des stries orientées différemment (c).

- **Echantillon de Yb:YAB**

Une face X de l'échantillon de Yb:YAB est observée au MEB. Des stries en relief sont mises en évidence. Ces bandes, présentées en figure 2.28.a, sont orientées à - 66° et + 49° de l'axe Z vertical. La surface présente de nombreuses figures d'attaque en forme de « cratère » rectangulaire. La longueur et la largeur de ces rectangles sont orientées respectivement à environ - 68° et +25° de l'axe Z. Certaines de ces figures d'attaque sont alignées dans une direction. Par exemple, sur la figure 2.28.b des rectangles sont alignés à - 25° par rapport à l'axe Z. Un cratère de forme carré est visualisé en figure 2.28.c et mesure environ 14 µm de côté. Ces côtés sont orientés à environ - 66° et + 25° de l'axe Z.

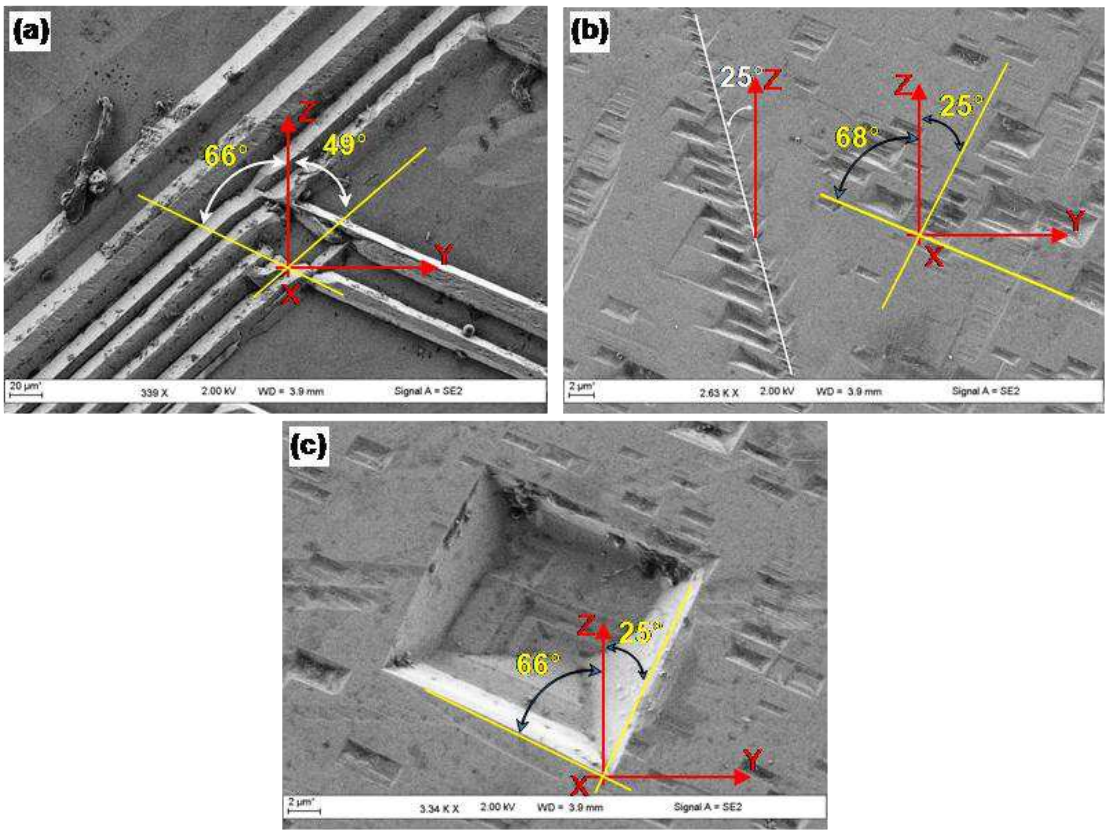


Fig. 2.28 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une face X de l'échantillon de Yb:YAB. Stries en relief orientées à - 66° et + 49° de l'axe Z (a). Figures d'attaque de forme rectangulaire avec leurs côtés orientés à environ - 68° et + 25° de l'axe Z (b) et (c). Cratère carré visualisé de grandes dimensions (c).

4.3.2) FACE Y

- **Echantillon de LYSB**

La face Y de l'échantillon de LYSB est observée au MEB. La surface présente un relief et deux directions relativement marquées comme le montre le cliché en figure 2.29.a. Ces lignes révélées sont orientées à - 53° et + 50° de l'axe Z vertical. La figure 2.29.b est un cliché présentant des stries serrées et orientées à - 53° et + 51° de l'axe Z.

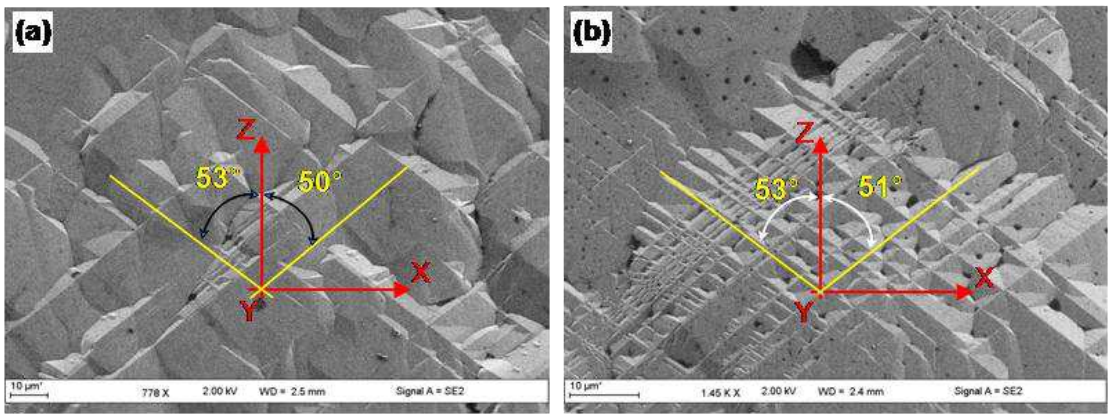


Fig. 2.29 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une face Y de l'échantillon de LYSB. Deux directions sont distinguées dans les figures d'attaque en relief (a). Stries serrées et orientées à environ - 53° et + 51° de l'axe Z (b).

- **Echantillon de Yb:YAB**

Une face Y de l'échantillon est observée au MEB. La surface présente peu de figure d'attaque. Seules quelques lignes sont visualisées comme le montre les figures 2.30.a et b. Deux directions orientées principalement à ± 52° de l'axe Z sont observées.

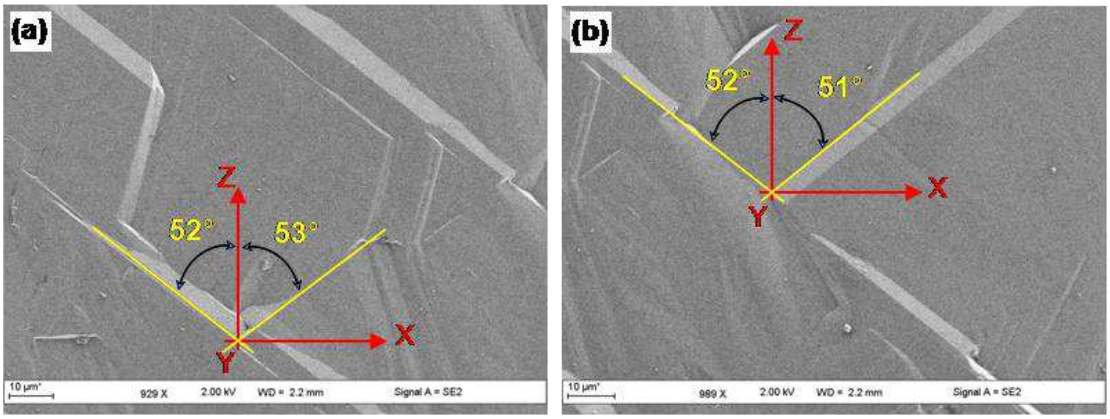


Fig. 2.30 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une face Y de l'échantillon de Yb:YAB. Deux directions principales sont visualisées et orientées à environ ± 52° de l'axe Z (a) et (b).

4.3.3) FACE Z

- **Echantillon de LYSB**

Une face Z de l'échantillon de LYSB est observée au MEB. Des figures d'attaque de forme triangulaire sont visualisées. Ces « triangles » sont organisés en lignes orientées colinéairement à l'axe X horizontal et à ± 60° environ de l'axe X comme le montrent les clichés en figures 2.31.a et b. Des cratères de forme hexagonale sont également observés. A plus fort grossissement, en figure 2.31.c, la surface présente dans certains secteurs un aspect de nids d'abeilles hexagonaux.

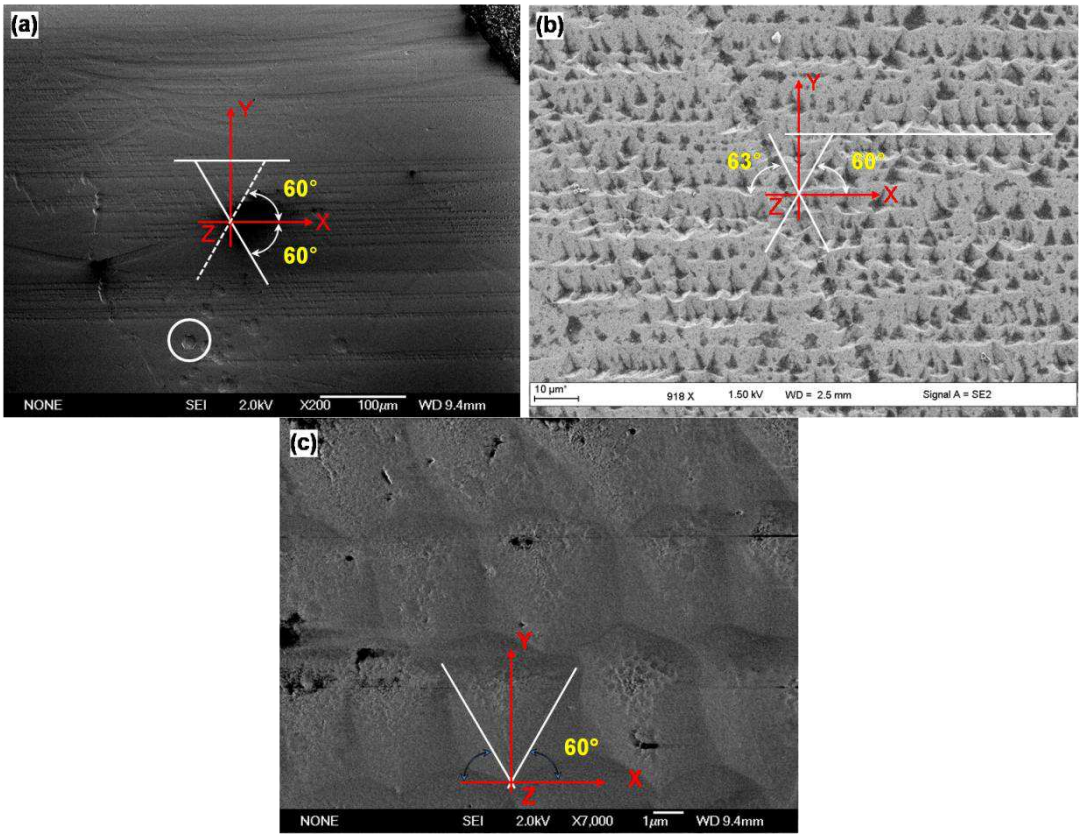


Fig. 2.31 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une face Z de l'échantillon de LYSB. Une organisation des « etch-pits » est visualisée avec trois familles de lignes : deux orientées à ± 60° de l'axe X et une colinéaire à l'axe X (a) et (b). A fort grossissement, des structures formées d'hexagones sont présentes dans certaines zones (c).

- **Echantillon de Yb:YAB**

Une face Z de l'échantillon de Yb:YAB est observée au MEB. Des figures d'attaque sont observées et organisées macroscopiquement. En effet, ces figures sont orientées colinéairement à l'axe X horizontal et à environ ± 60° de l'axe X comme le présente la figure 2.32.a. Les « etch-pits » révélés ont une forme de prisme à base triangulaire ou tétraédrique. Les figures 2.32.b et c montrent la forme plus précise des figures d'attaque ainsi que leur orientation avec une de leur pointe orientée dans la direction Y.

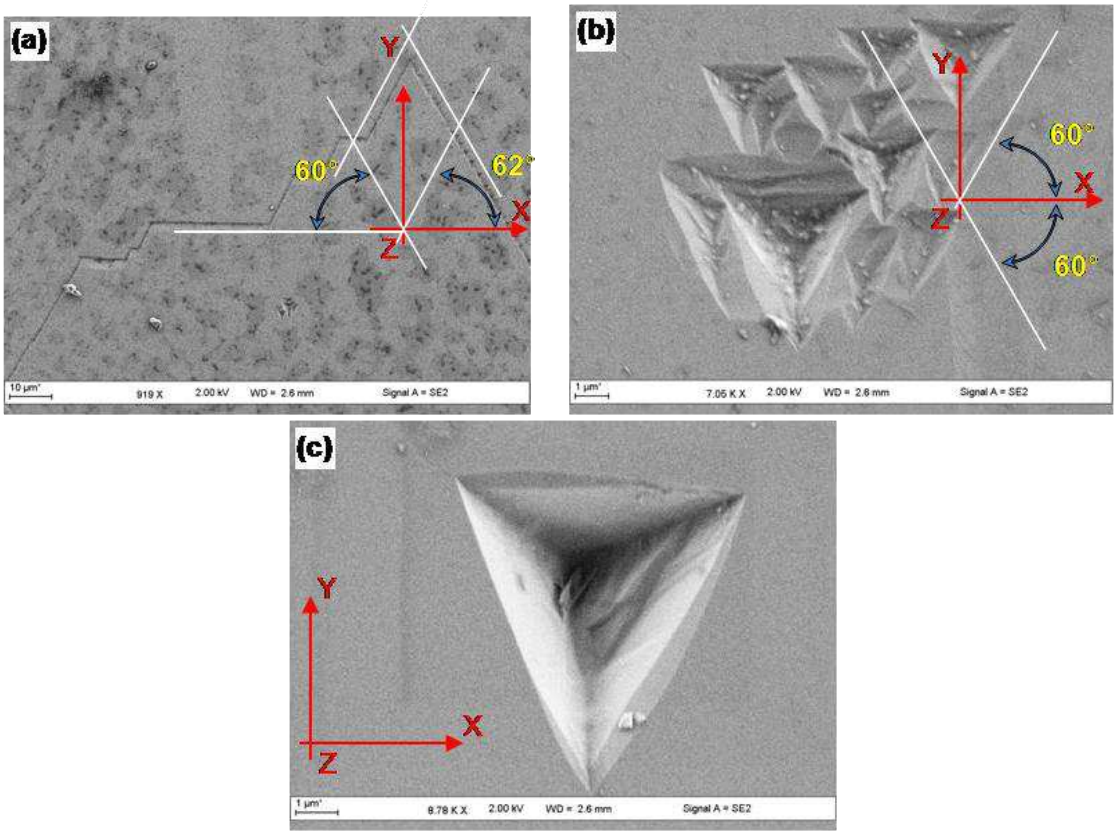


Fig. 2.32 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une face Z de l'échantillon de Yb:YAB. Des lignes d'« etch-pits» sont orientées à environ ± 60° de l'axe X et également colinéairement à l'axe X (a). Les « etch-pits » possèdent une forme de triangle et plus précisément de prisme à base triangulaire (b) et (c).

Le tableau 2.8 récapitule les angles observés en microscopie électronique à balayage dans les directions X, Y et Z pour les deux échantillons de LYSB et Yb:YAB.

		LYSB	Yb:YAB
Direction X	Θ_{MEB} (°)	- 66	- 66,7
	φ_{MEB} (°)	+ 49	+ 49
Direction Y	ρ_{MEB} (°)	± 51,75	± 52
Direction Z	δ_{MEB} (°)	± 60,75	± 61
	ε_{MEB} (°)	0	0

Tab. 2.8 : Tableau récapitulatif des angles observés en microscopie électronique à balayage dans les directions X, Y et Z pour les 2 échantillons de LYSB et de Yb:YAB.

4.4) Observation des échantillons après attaque chimique au MFA

A la suite des observations faites en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage, nous allons étudier nos échantillons de LYSB et Yb:YAB après attaque chimique en microscopie à force atomique.

4.4.1) FACE X

- **Echantillon de LYSB**

Les faces X de l'échantillon de LYSB sont observées au MFA. Des figures d'attaque avec une forme rectangulaire globalement et en relief sont visualisées sur la surface. Ces « rectangles » sont situés aux intersections de deux familles de lignes orientées à - 65° et + 45° environ de l'axe Z. Les figures 2.33.a et b présentent l'état des surfaces avec des figures d'attaque aux intersections de jeux de stries.

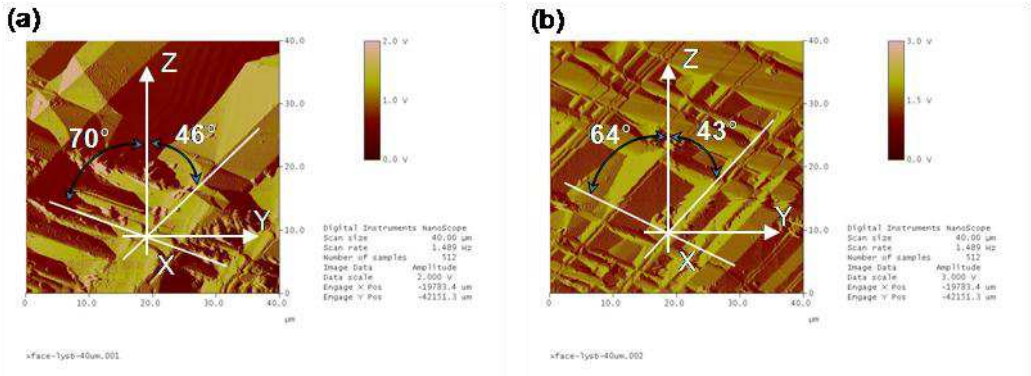


Fig. 2.33 : Clichés de microscopie à force atomique d'une face X de l'échantillon de LYSB. Des figures d'attaque avec une forme grossièrement rectangulaire sont visualisées aux intersections de lignes orientées à - 65° et + 45° environ de l'axe Z (a) et (b).

- **Echantillon de Yb:YAB**

Les faces Y de l'échantillon de Yb:YAB sont observées au MFA. Certains secteurs présentent une forme d'olive comme le montre le cliché en figure 2.34.a. Sur la figure 2.34.b, des secteurs sont délimités par des côtés orientés à - 66° et + 46° de l'axe Z. De nombreuses figures d'attaque sont observées en surface avec une forme rectangulaire et orientées à - 68° de l'axe Z. La figure 2.34.c présente la surface attaquée et les figures d'attaque en nombre.

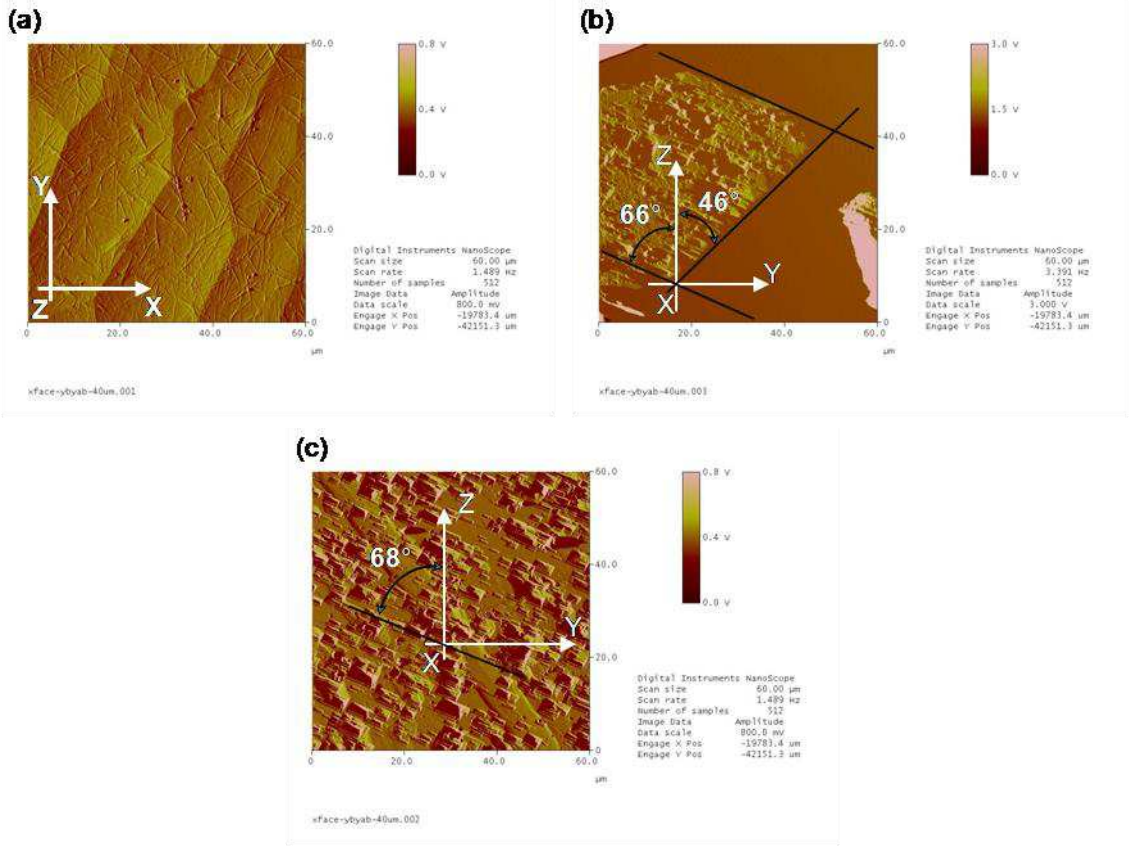


Fig. 2.34 : Clichés de microscopie à force atomique d'une face X de l'échantillon Yb:YAB. Des figures d'attaque en forme d'olive sont visualisées (a). Certains secteurs de la surface sont délimités par des côtés orientés à - 66° et + 46° de l'axe Z (b). De nombreuses figures d'attaque de forme grossièrement rectangulaire sont orientées à - 68° de l'axe Z (c).

4.4.2) FACE Y

- **Echantillon de LYSB**

Les faces Y de l'échantillon de LYSB sont observées au MFA. Les surfaces présentent des figures d'attaque principalement informes. Des lignes sont tout de même visibles et sont orientées à environ ± 50° de l'axe Z. La figure 2.35.a montre l'allure de la surface ainsi que les lignes qui se devinent. De plus, des « etch-pits » avec une forme de flèche ou goutte sont visualisés et l'ouverture angulaire est d'environ une centaine de degrés comme le montre les figures 2.35.b. et c.

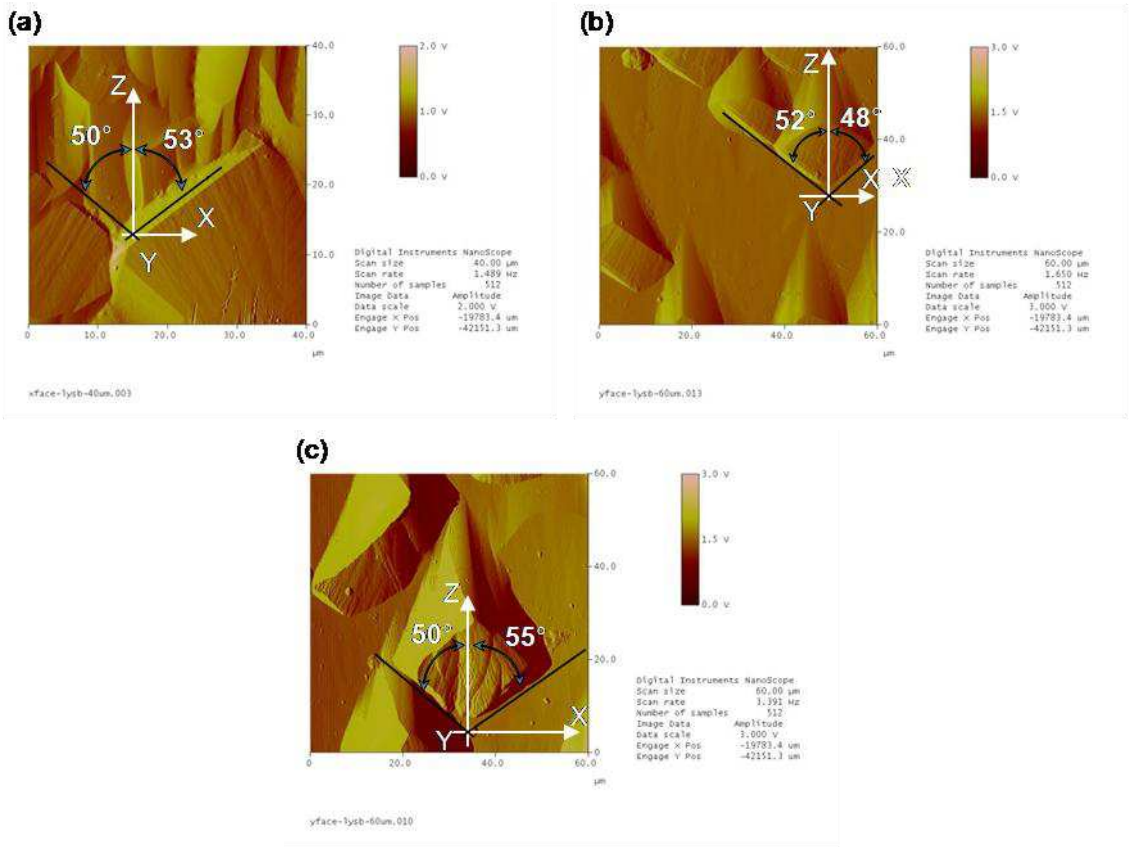


Fig. 2.35 : Clichés de microscopie à force atomique d'une face Y de l'échantillon LYSB. Les figures d'attaque principalement observées sont informes mais des lignes sont remarquées et orientées à environ ± 50° de l'axe Z (a). Des « etch-pits » avec une forme de goutte ou flèche sont visualisées également avec une ouverture angulaire d'environ 100° (b) et (c).

- **Echantillon de Yb:YAB**

Les faces Y de l'échantillon de Yb:YAB sont observées au MFA. Les surfaces attaquées présentent des figures d'attaque informes comme le montre la figure 2.36.a. Néanmoins, certaines figures d'attaque en forme de losange sont distinguées sur la figure 2.36.b et indiquées dans des cercles. Ces losanges ont leurs côtés orientés approximativement à - 51° et + 53° de l'axe Z.

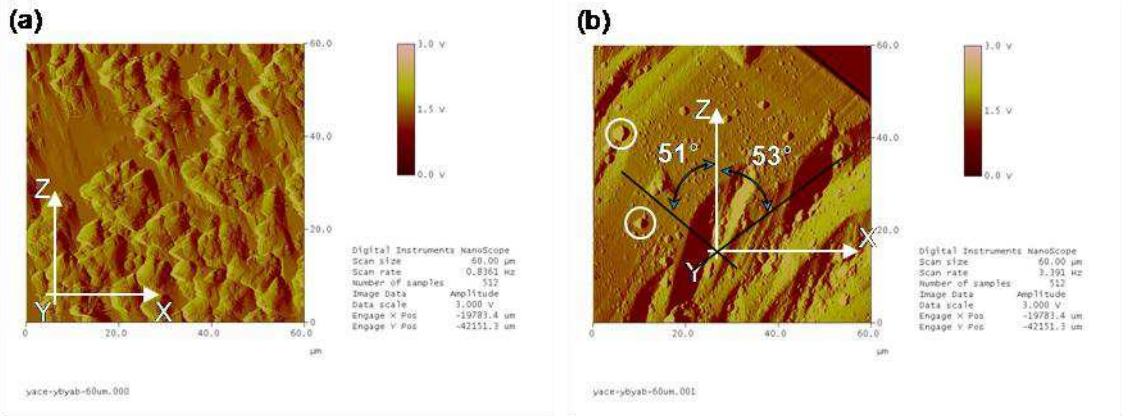


Fig. 2.36 : Clichés de microscopie à force atomique d'une face Y de l'échantillon Yb:YAB.

4.4.3) FACE Z

- **Echantillon de LYSB**

Les faces Z de l'échantillon de LYSB sont observées au MFA. Des « etch-pits » avec une forme tétraédrique sont visualisés comme le montre les figures 2.37.a et b. Ces figures d'attaque sont organisées macroscopiquement. En effet, des lignes d' « etch-pits » colinéaires à l'axe X ainsi que des lignes orientées à ± 60° environ sont visualisées sur la figure 2.37.a. De plus, l'une des pointes du « triangle » vu de dessus est axée dans la direction Y. Certains « etch-pits » sont organisés en lignes et l'angle entre leur direction et l'axe X vaut environ + 48°.

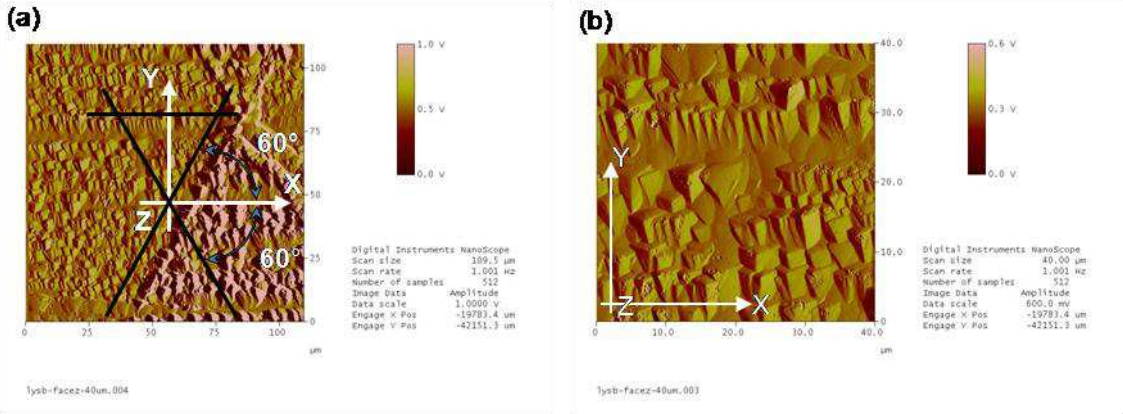


Fig. 2.37 : Clichés de microscopie à force atomique d'une face Z de l'échantillon LYSB. Deux grandes lignes d'« etch-pits » sont orientées à ± 60° de l'axe X (a)**.** Les « etch-pits » sont organisés macroscopiquement aussi en lignes colinéaires à l'axe X et la morphologie des « etch-pits » tend vers une forme tétraédrique (b).

- **Echantillon de Yb:YAB**

Les faces Z de l'échantillon de Yb:YAB sont observées au MFA. Des figures d'attaque de forme tétraédrique sont visualisées sur les surfaces et sont organisées en lignes orientées à ± 60° environ de l'axe X. Les figures 5.38.a et b présentent la forme des « etch-pits » ainsi que les lignes d'organisation et stries.

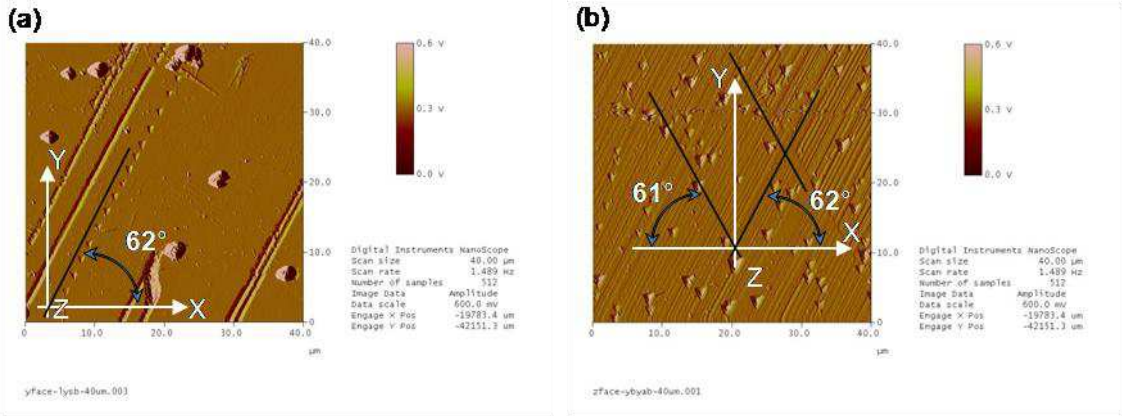


Fig. 2.38 : Clichés de microscopie à force atomique d'une face Z de l'échantillon Yb:YAB. Des « etch-pits » de forme tétraédrique et une organisation en lignes orientées à environ ± 60° de l'axe X est révélée (a) et (b). Des stries orientées à environ ± 60° sont également observées (b).

Le tableau 2.9 récapitule les angles observés en microscopie à force atomique dans les directions X, Y et Z pour les deux échantillons de LYSB et Yb:YAB.

		LYSB	**Yb:YAB**
Direction X	Θ_{MFA} (°)	- 65,5	- 67
	φ_{MFA} (°)	+ 44,5	+ 46
Direction Y	ρ_{MFA} (°)	± 51	± 52
Direction Z	δ_{MFA} (°)	± 60	± 61,3
	ε_{MFA} (°)	0	0

Tab. 2.9 : Tableau récapitulatif des angles observés en microscopie à force atomique dans les directions X, Y et Z pour les 2 échantillons de LYSB et de Yb:YAB.

5) Analyse et discussion des résultats

5.1) Ombre portée

Les caractérisations non destructives en ombre portée de nos deux échantillons de LYSB et Yb:YAB ont révélé des stries sur les faces X et Z mais rien sur les faces Y. L'orientation des stries mise en évidence est en accord avec les angles théoriques calculés précédemment et ainsi avec la structure cristallographique des cristaux. En effet,

- Les jeux d'angle θ et φ, (θ ; φ), des faces X des échantillons de LYSB et Yb:YAB observés expérimentalement sont évalués à (- 63° ; + 45°) et (- 68° ; + 49°) respectivement. Les jeux d'angle théoriques déterminés valent respectivement (- 65° ; + 47°) et (- 66° ; + 49°) pour LYSB et Yb:YAB ;

- Les jeux d'angle δ et ε, (δ ; ε), des faces Z n'ont pas été complètement observés expérimentalement. Seuls les angles δ sont révélés et évalués à ± 60° et ± 60,5° respectivement pour LYSB et Yb:YAB. La valeur théorique pour les deux est de ± 60°.

Ces stries n'ont pas été révélées en observant les cristaux entre polariseur et analyseur croisés. Cependant, les stries indiquent une certaine inhomogénéité des cristaux.

5.2) Attaque chimique

La technique d'ombre portée a ainsi révélée certaines stries sur certaines faces et l'attaque chimique permet d'approfondir la recherche de défauts.

5.2.1) Evolution de l'attaque chimique

L'évolution de l'attaque chimique a été étudiée pour l'échantillon de LYSB moins inerte chimiquement que l'échantillon de Yb:YAB.

Les faces X ont montré une réaction très marquée et aboutie dès une heure. Le taux d'attaque est sensiblement le même et les figures d'attaque relativement similaires. Cependant, les faces X devraient présenter des différences dans les taux et figures

d'attaque dans la mesure où dans la direction X un caractère polaire est théoriquement attendu.

Les faces Y et Z ont montré une évolution plus étendue dans le temps et un « taux » d'attaque différent sur les faces opposées. Effectivement, la face Y^- semble être légèrement plus attaquée que la face Y^+ tout comme la face Z^- par rapport à la face Z^+. Un « taux » d'attaque différent sur des faces opposées est caractéristique des faces et directions polaires. Néanmoins, les faces Y et Z ne sont pas des faces polaires et ne devraient pas présenter ce phénomène.

5.2.2) Caractéristiques des « etch-pits »

Les observations des faces X, Y et Z des deux échantillons de LYSB et Yb:YAB en microscopie optique (MO), électronique à balayage (MEB) et à force atomique (MFA) ont précisé l'existence de stries et de figures d'attaque. Le tableau 2.10 récapitule les angles théoriques et observés en ombre portée, en MO, MEB et MFA dans les directions X, Y et Z pour les 2 échantillons de LYSB et de Yb:YAB.

		LYSB	Yb:YAB
Direction X	$\Theta_{théorique}$ (°)	- 65	- 66
	$\Theta_{ombre\ portée}$ (°)	- 63	- 68
	Θ_{MO} (°)	- 66	- 66
	Θ_{MEB} (°)	- 66	-66,7
	Θ_{MFA} (°)	- 65,5	- 67
	$\varphi_{théorique}$ (°)	+ 47	+ 49
	$\varphi_{ombre\ portée}$ (°)	+ 45	+ 49
	φ_{MO} (°)	+ 45	+ 48
	φ_{MEB} (°)	+ 49	+ 49
	φ_{MFA} (°)	+ 44,5	+ 46
Direction Y	$\rho_{théorique}$ (°)	± 52	± 53
	$\rho_{ombre\ portée}$ (°)	x	x
	ρ_{MO} (°)	± 52	± 51,25
	ρ_{MEB} (°)	±51,75	± 52
	ρ_{MFA} (°)	± 51	± 52
Direction Z	$\delta_{théorique}$ (°)	± 60	± 60
	$\delta_{ombre\ portée}$ (°)	± 60	± 60,5
	δ_{MO} (°)	± 61	± 61
	δ_{MEB} (°)	± 60,75	± 61
	δ_{MFA} (°)	± 60	± 61,3
	$\varepsilon_{théorique}$ (°)	0	0
	$\varepsilon_{ombre\ portée}$ (°)	x	x
	ε_{MO} (°)	0	0
	ε_{MEB} (°)	0	0
	ε_{MFA} (°)	0	0

Tab. 2.10 : Tableau récapitulatif des angles théoriques et observés en ombre portée, en microscopie optique, électronique à balayage et à force atomique dans les directions X, Y et Z pour les 2 échantillons de LYSB et de Yb:YAB

5.2.2.a) Observation des faces X

Les angles θ et φ évalués expérimentalement dans les clichés obtenus par les différentes techniques de microscopie attestent d'un accord avec les angles déterminés théoriquement.

Les « etch-pits » ont une forme de parallélogramme pour l'échantillon de LYSB et une forme rectangulaire voir carrée pour l'échantillon de Yb:YAB. De plus, la grande longueur de ces « etch-pits » est orientée suivant l'angle θ. Ces figures d'attaque sont très similaires avec celle du quartz et ont été observées par Zhao *et al.* [Zhao09].

Il a été montré que la forme et la symétrie des figures d'attaque reflètent le groupe ponctuel de dimension n de la face étudiée [Hu97, Guan99] ce qui est observé dans nos 2 échantillons dans la direction X présentant un axe d'ordre 2.

Des zones, délimitées par des lignes ou stries orientées d'un angle θ ou φ, sont visualisées et correspondent à des macles.

Les macles sont en effet observables du fait de la disparité des « etch-pits » et/ou de leur morphologie et de leur orientation qui différent de part et d'autre de la macle [Peter00]. Ce phénomène est principalement visualisé sur l'échantillon de Yb:YAB faisant apparaître des figures d'attaque en forme d'«olive » dans ces secteurs en MO (Fig. 2.22.c) et en MFA (Fig. 2.34.a). Des « etch-pits » avec une forme d'olive ont également été observé dans un cristal de CLBO (symétrie tétragonale) par Yuan *et al.* [Yuan06]. Ce phénomène de macle (« twinning ») est très similaire aux macles du Brésil comme l'on démontré Zhao *et al.* [Zhao01].

De plus, des incorporations d'inclusions ou d'impuretés sont visibles dans les joints de macle (Fig. 2.22.c). Hu *et al.*[Hu00] ont montré en effet que les joints de macle facilitaient leurs incorporations.

5.2.2.b) Observation des faces Y

Autant la technique d'ombre portée n'a mise en évidence aucune strie ou ligne sur les faces Y de nos échantillons, autant l'attaque chimique en révèle. En effet, des lignes plus ou moins distinctes sont observées et plus particulièrement sur l'échantillon de LYSB. L'angle ρ évalué expérimentalement avec les trois techniques d'observation est très proche de la valeur théorique.

Des « etch-pits » sont visualisés seulement sur l'échantillon de LYSB. Ils ont une forme de « goutte » ou « prisme à base losange ». L'ouverture de la « base losange » de l'« etch-pit » à une valeur approximative de 2 ρ et la pointe de la « goutte » ou du prisme pointe dans la direction Z.

Une désorientation de la structure est visible dans l'échantillon de Yb:YAB (Fig. 2.24.c). Elle est observée en microscopie optique dans certaines zones du cristal et l'imagerie par MFA (Fig. 2.36.a) précise ces figures d'attaque orientées et ne possédant pas une forme géométrique mais plutôt « cahotique »

5.2.2.c) Observation des faces Z

Les faces Z des deux échantillons révèlent en microscopie optique des « etch-pits » triangulaires organisés en lignes orientées. Les angles δ et ε évalués expérimentalement sont similaires à ceux déterminés théoriquement. Hu *et al.* [Hu97] ont également observé des « etch-pits » similaires dans des cristaux de Nd:YAB respectant la symétrie d'ordre 3.

De plus, Tsuru *et al.* [Tsuru00] ont révélé des segments d'«etch-pits » parallèles et d'autres se croisant avec des angles de 60° et 120° dans des échantillons de β-BaB_2O_4 (β-BBO) (symétrie rhomboédrique) similaires à nos observations.

La forme des « etch-pits » qui semblait triangulaire en MO est précisée avec l'imagerie par MEB et MFA et déterminée pyramidale à base triangle ou tétraédrique (Fig. 2.32.c). Yu *et al.* [Yu11] ont fait les même observations dans des échantillons de $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF).

Des « etch-pits » de forme hexagonale (Fig. 2.31.a) sont également observés. Polgar *et al.* [Polgar93] expliquent que la forme triangulaire ou hexagonale des « etch-pits » dépend de la réactivité de l'«etchant » avec la surface.

6) Conclusions

L'étude de la qualité cristalline a révélé que nos échantillons de LYSB et Yb:YAB étudiés seulement à l'heure actuelle dans les laboratoires présentaient des défauts structuraux influençant négativement leur potentiel en conversion de fréquence dans la mesure où ils augmentent l'absorption des matériaux et diminuent ainsi l'efficacité de conversion. En effet, des striations, de nombreuses dislocations, joints de grains, macles, joints de macle et inclusions ont été révélées par les techniques d'ombre portée et d'observations après attaque chimique.

De plus, nous avons montré que les directions des stries observées correspondent aux projections des surfaces de la maille rhomboédrique dans les plans d'observation (YOZ), (XOZ) et (XOY). Les formes des « etch-pits » sur les faces X et Z ont bien exposé les symétries des cristaux dans ces directions (ordre 2 dans la direction X et ordre 3 dans la direction Z) et sont donc bien caractéristiques de la structure cristallographique. Les deux cristaux de LYSB et Yb:YAB montrent du fait de leurs structures similaires des défauts très proches.

La corrélation entre taux d'attaque-apparence des figures d'attaque avec la polarité sur la face X n'a pas été montrée mais est supposée être liée à la présence de macle dans cette direction. Les macles, interprétées comme un désordre d'empilement des

unités de croissance, ont en effet la capacité de diminuer voir d'annuler le caractère polaire.

Les striations révélées sont supposées être liées à des fluctuations de température ou de composition (écarts stœchiométriques) lors de la croissance. En effet, Scheel *et al.* [Scheel06] ont discutés de l'existence de plusieurs types de striations appelées « thermal striation » et « rotational striation » correspondantes respectivement à des fluctuations de température et des fluctuations dans le taux de rotation du germe dans l'enceinte du four. Les striations et bandes de croissance sont causées par des fluctuations du paramètre de maille durant la croissance et leurs largeurs reflètent le degré de fluctuation. Si la distorsion du paramètre de maille devient importante, des macles peuvent se créer [Hu98] comme c'est le cas dans nos 2 échantillons.

D'autres paramètres thermodynamiques peuvent intervenir dans la formation de striation tels que le coefficient de ségrégation, définit comme le rapport des concentrations du solide sur le liquide dépendant de l'interaction entre soluté et solvant mais également la rugosité de l'interface de croissance ou encore le degré de supersaturation.

Par ailleurs, la présence des impuretés ou des inclusions est supposée être la conséquence de surfaces mal orientées, du degré de pureté des matériaux de départ, de la viscosité du milieu de croissance ou encore de l'incorporation d'abrasifs des liquides de polissage.

Des études approfondies de la croissance de nos cristaux sont en cours dans différents laboratoires où il s'agirait d'améliorer les techniques de croissance. Effectivement, de nombreux facteurs influencent la croissance et ainsi la qualité des matériaux obtenus. En vue d'optimiser la qualité des cristaux de LYSB et Yb:YAB, des études sont en cours ou devront être portées sur :

- De nouvelles configurations du four (forme de l'enceinte, creuset, gradient de température) ;

- De nouvelles procédures d'agitation (taux de rotation, convexion forcée coordonnée avec la convexion libre définie comme le degré de densité du milieu) et de tirage (taux, direction et symétrie) ;

- L'hydrodynamique et la thermodynamique (diamètre du cristal, ratio entre rayons du cristal et du creuset, convexion libre et forcée, flux, fluctuations de température et de composition, solvants, coefficient de ségrégation, profondeur de liquide, réactions éventuelles découlant de l'hygroscopie et les constituants du cristal, …)

- Les liquides de polissage et abrasifs non ou moins absorbants ou des procédures d'attaque chimique permettant un polissage des surfaces évitant les contraintes mécaniques

Chapitre III : La génération de second harmonique

Sommaire

1) Théorie de la génération de second harmonique 105
1.1) Théorie et effets en optique non linéaire 105
1.2) Cas de la génération de second harmonique 106
1.3) Propriétés d'optique cristalline 107
1.4) Accords de phase 108
1.4.1) Accord de phase colinéaire et non colinéaire 108
1.4.2) Accord de phase colinéaire et accords de phase de type I et II 110
1.5) Développement du coefficient effectif non linéaire d_{eff}, fonction des d_{ij} 112
1.6) Autres paramètres importants dans la génération de second harmonique 113
1.6.1) Phénomène de double réfraction ou walk-off 113
1.6.2) Acceptance angulaire 113
1.7) Principe de mesure absolue du d_{eff} : intérêt par rapport aux mesures relatives classiques 113
2) Dispositif de mesure 115
2.1) La source laser 115
2.2) Banc de mesure de génération de second harmonique 116
2.2.1) Conversion infrarouge - visible 116
2.2.2) Conversion visible – Ultra-violet 117
3) Mesures et résultats sur les conversions de fréquence.....118
3.1) Cristaux de β-BaB_2O_4 (β-BBO) 118
3.1.1) Rappel sur les paramètres principaux 118
3.1.2) Conversion Infrarouge - Visible 120
3.1.3) Conversion Visible - Ultraviolet 122
3.2) Cristaux de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) 124
3.2.1) Rappel sur les paramètres principaux 124
3.2.2) Conversion Infrarouge - Visible 125
3.2.3) Conversion Visible - Ultraviolet 126
3.2.4) Conclusion 127

3.3) Cristaux de $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB) 127
3.3.1) Rappel sur les paramètres principaux : 127
3.3.2) Conversion Infrarouge - Visible 130
4) Conclusions 130

1) Théorie de la génération de second harmonique

1.1) Théorie et effets en optique non linéaire

Ce n'est qu'après l'invention du laser en 1961 que Franken et ses collègues ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire. C'était la génération du second harmonique de l'émission laser du rubis par un cristal de quartz. En effet, seule la forte intensité lumineuse produite lors de l'émission stimulée peut permettre l'observation de ces effets non linéaires. La polarisation diélectrique non linéaire n'existe que si le champ électromagnétique de la source excitatrice n'est plus négligeable devant le champ liant les électrons à leur atome. Des termes non linéaires s'ajoutent alors à la polarisation linéaire induite $\overrightarrow{P_i} = \varepsilon_0 \chi_{ij} \overrightarrow{E_j}$ ou en écriture simplifiée $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$:

$$P_{induite} = \varepsilon_0 . \Sigma \chi^{(n)} E^n = \varepsilon_0 . (\chi^{(1)} . E^n + \chi^{(2)} . E * E + \chi^{(3)} . E * E * E + \ldots)$$

avec ε_0 la permittivité du vide ($8{,}85.10^{-12}$ F/m), χ la susceptibilité électrique et E le champ extérieur.

$\chi^{(1)}$ est le terme linéaire de la susceptibilité diélectrique. Il est relié aux propriétés diélectriques classiques (indice de réfraction n et absorption).

$\chi^{(n)}$ représente les susceptibilités d'ordre n.

$\chi^{(2)}$ est la susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 2. Elle peut être à la source de phénomènes non linéaires tels que la conversion de fréquence par somme ou différence (génération de somme de fréquences GSF ou génération de différence de fréquences GDF) et l'effet Pockel. A noter que la génération de seconde harmonique est un cas particulier de la génération de somme de fréquences où les pulsations des ondes fondamentales ω_1 et ω_2 sont égales (ω) et la pulsation de l'onde générée ω_3 est : $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega$.

$\chi^{(3)}$ est la susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 3. Ce coefficient non linéaire peut permettre la génération de troisième harmonique, de diffusion, de la dispersion de Brillouin et de l'effet Kerr.

Le tableau suivant résume les différents processus non linéaires accessibles avec les coefficients non linéaires d'ordre 2 et 3. ω_i est la pulsation de l'onde fondamentale i.

Processus	Pulsation des champs	Pulsation de la polarisation
Génération de sommes de fréquences (GSF)	ω_1, ω_2	$\omega_1 + \omega_2$
Génération de différence de fréquence (GDF)		$\omega_1 - \omega_2$
Génération de second harmonique (GSH)	ω_1	$2\omega_1$
Effet Pockels (effet électro-optique linéaire)	ω_1, 0	$\approx\omega_1$
Réctification optique	ω_1	$\omega_1 - \omega_1$
Génération de troisième harmonique (GTH)	ω_1	$3\omega_1$
Effet Raman	ω_1, ω_2	$\omega_1 + \omega_2 - \omega_2$
Effet Kerr optique (effet électro-optique quadratique)	ω_1	$\omega_1 + \omega_1 - \omega_1$
Mélange d'onde	ω_1, ω_2, ω_3	$\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$
Effet Kerr	ω_1, 0	ω_1

Tab. 2.1. : Tableau récapitulatif des processus non linéaires.

1.2) Cas de la génération de second harmonique

La génération de second harmonique, cas particulier de la génération de somme de fréquence et décrite par la susceptibilité d'ordre 2, est due au transfert d'une partie de l'énergie de l'onde incidente de pulsation ω se propageant dans le milieu en une onde de pulsation 2ω.

Il est nécessaire que le matériau soit non-centrosymétrique pour que des effets non linéaires d'ordre 2 puissent avoir lieu.

Le tenseur des coefficients optiques non linéaires communément utilisé dans la littérature (Yariv84) pour caractériser les propriétés de GSH est définit par : $d_{ijk} = \chi_{ijk}/2$.

Le nombre de composantes s'élevant à 27 pour le tenseur dijk d'ordre 3 peut être réduit à 18 dans la mesure où les deux champs intervenant sont équivalents. De plus, en utilisant la notation contractée définie par : xx = 1, yy = 2, zz = 3, yz = 4, xz = 5, xy = 6, la polarisation non linéaire d'ordre 2 s'exprime sous la forme :

$$\overrightarrow{P_{NL}}(2\omega)\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_x^\omega E_x^\omega \\ E_y^\omega E_y^\omega \\ E_z^\omega E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix}$$

Les relations de Kleinman montrent, dans le cas de matériaux transparents, que les coefficients non linéaires sont invariants par permutation de tous les indices. Ainsi, le nombre de coefficients indépendant est réduit à 10. En effet :

$d_{21} = d_{16}$, $d_{24} = d_{32}$;

$d_{31} = d_{15}$, $d_{13} = d_{35}$, $d_{14} = d_{36} = d_{25}$;

$d_{12} = d_{26}$, $d_{32} = d_{24}$.

1.3) Propriétés d'optique cristalline

Trois groupes de cristaux sont à distinguer : les cristaux isotropes et les cristaux anisotropes parmi lesquels on distingue deux familles qui sont les uniaxes et les biaxes. L'anisotropie diélectrique du milieu rend les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes.

Le vecteur de déplacement électrique $\vec{D}$ est lié au champ électrique $\vec{E}$ par un tenseur d'ordre 2, ε_{ij}. Quelle que soit la symétrie, ε_{ij} est toujours diagonalisable dans un repère spatial orthogonal, appelé repère cristallographique. Le valeurs propres de ce tenseur sont ε_x, ε_y, ε_z. Au sein du trièdre cristallographique (X, Y, Z), la direction de propagation d'une onde est décrite par les angles (θ,φ).

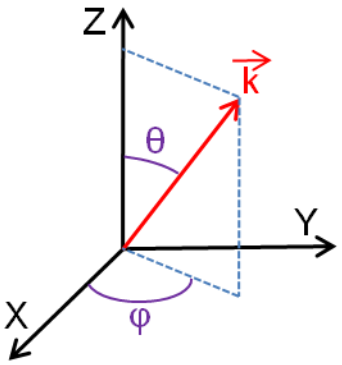


Fig. 2.1 : Définition des angles θ et φ dans un repère cristallographique X Y et Z.

Parmi les trois groupes de cristaux : les cristaux isotropes. Ils n'ont qu'un indice optique n. Leur ellipsoïde des indices est une sphère pour laquelle il existe une infinité d'axes propres égaux. Les trois directions cristallographiques sont équivalentes et orthogonales. Il s'agit des cristaux cubiques où les composantes diélectriques sont toutes égales ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z$).

Les cristaux uniaxes possèdent, quant à eux, un axe optique et deux indices optiques différents. La résolution de l'équation de Fresnel montre que les surfaces d'indice de réfraction forment des ellipsoïdes de révolution, dont deux des trois axes principaux sont égaux. Les composantes diélectriques suivent alors les relations : $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$. Par convention, l'axe cristallographique Z est confondu avec l'axe optique. Les systèmes cristallins présentant ce phénomène de biréfringence sont ceux qui comprennent les axes de symétrie d'ordre 3, 4 ou 6 tels que les systèmes rhomboédriques, quadratiques et hexagonaux.

Le plan principal est le plan contenant à la fois l'axe optique et le vecteur de propagation de l'onde qui traverse le milieu étudié. Les axes principaux sont les axes diélectriques ou cristallographiques de ces cristaux (X, Y, Z). Deux types d'ondes sont ainsi définis :

- L'onde ordinaire est polarisée perpendiculairement au plan principal, dont l'indice est noté n_o. Elle se propage à vitesse constante dans le matériau telle que $v_o = \frac{c}{n_o}$ (c étant ici la célérité de la lumière).
- L'onde extraordinaire est polarisée dans le plan principal, dont l'indice est noté n_e. Sa vitesse varie en fonction de l'angle θ, entre la direction de propagation de cette onde et l'axe optique.

La biréfringence ($\Delta n = n_e - n_o$) peut être positive si $n_o < n_e$; ou négative si $n_o > n_e$.

Le troisième groupe de cristaux est les biaxes. Ils possèdent deux axes optiques et trois indices optiques distincts ($n_z > n_y > n_x$). L'ellipsoïde d'indice n'est plus de révolution. De même, les composantes diélectriques de ces matériaux sont toutes différentes ($\varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$). Les systèmes de symétrie satisfaisant ces conditions comportent des miroirs et/ou des axes 2, soient les systèmes orthorombique, monoclinique et triclinique.

1.4) Accords de phase

1.4.1) Accord de phase colinéaire et non colinéaire

Dans le cas d'une onde incidente plane, la puissance de l'onde harmonique générée par unité de surface et calculée à partir du vecteur de Poynting et s'écrit :

$$P^{2\omega} = \frac{4\omega^2}{s}\left(\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}\right)^{3/2}\left(\frac{d_{eff}^2}{n_{2\omega}n_{\omega}^2}\right)\sin_c^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)L^2(P^{\omega})^2$$

d_{eff} : coefficient effectif non linéaire

n_{ω} : indice de réfraction à ω

$n_{2\omega}$: indice de réfraction à 2ω

s : surface du faisceau incident

L : longueur du cristal

Δk = $k^{2\omega} - 2k^{\omega}$: désaccord de phase entre les entre les différentes ondes en intéraction

On constate donc que la puissance incidente P^{ω}, le coefficient effectif non linéaire du matériau et les conditions de propagation interviennent dans la puissance de l'onde harmonique générée.

L'étude de la fonction $\sin_c^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$ montre qu'elle présente des maxima secondaire et un maxima principal pour Δk = 0 correspondant à $\sin_c^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$ = 1. On notera que la distance entre deux maxima d'intensité, s'appelle la longueur de cohérence L_c et est égale à :

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k}$$

Le rendement de conversion $\frac{(P^{2\omega})}{P^{\omega}}$ et l'efficacité de conversion $\frac{(P^{2\omega})}{(P^{\omega})^2}$ sont maximum lorsque Δk = 0 : on dit que l'accord de phase est réalisé. Cette condition peut être réalisée vectoriellement ou scalairement et ainsi deux accords de phase existent dans les milieux biréfringents :

- L'accord de phase colinéaire où Δk = 0 est réalisé scalairement ;
- L'accord de phase non-colinéaire où l'onde à 2ω n'est pas générée dans la même direcrtion que l'onde à ω. On a alors : $\overrightarrow{\Delta k} = \vec{0}$.

Les schémas suivants représentent ces deux accords de phase.

Par la suite, notre étude portera uniquement sur l'accord de phase colinéaire.

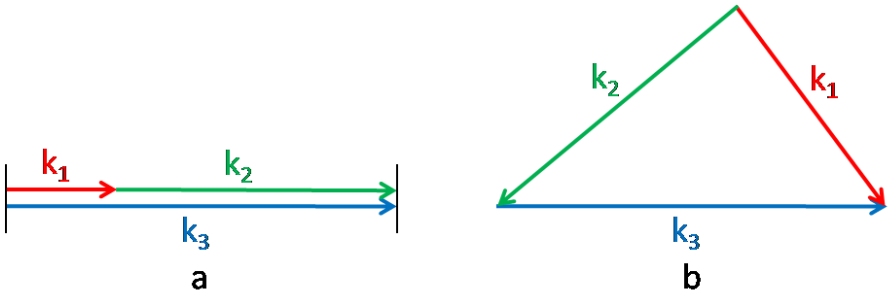


Fig. 2.2 : Accord de phase dans les matériaux biréfringents : (a) accord de phase colinéaire, (b) accord de phase non colinéaire.

1.4.2) Accord de phase colinéaire et accords de phase de type I et II

La condition $\Delta k = 0$ impose une relation entre les indices de réfraction de l'onde fondamentale et ceux de l'onde harmonique.

$$k_1 = k_2 + k_3 \leftrightarrow 2n_3 = n_1 + n_2$$

Selon les valeurs des indices de réfraction à ω et à 2ω, il existe deux types d'accord de phase dans ces milieux biréfringents :

- L'accord de phase de type I : les deux ondes fondamentales ont la même polarisation et l'onde harmonique a une polarisation orthogonale à ces deux ondes ;
- L'accord de phase de type II : les deux ondes fondamentales ont des polarisations différentes et la troisième onde à 2ω a une polarisation parallèle à une des deux ondes à ω.

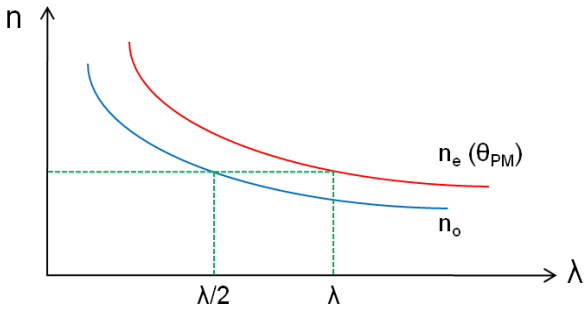
Le tableau ci-dessous résume les relations obtenues pour un cristal uniaxe entre les indices selon les différents types d'accord de phase.

	Condition d'accord de phase		Type de cristal
Type I	o + o → e	$n_o^{\omega} = n_e^{2\omega}(\theta,\varphi)$	Négatif ($n_o > n_e$)
	e + e → o	$n_e^{\omega}(\theta) = n_o^{2\omega}$	Positif ($n_o < n_e$)
Type II	e + o → e	$1/2(n_o^{\omega} + n_e^{\omega}(\theta)) = n_e^{2\omega}(\theta,\varphi)$	Négatif
	e + o → o	$1/2(n_o^{\omega} + n_e^{2\omega}) = n_o^{2\omega}$	Positif

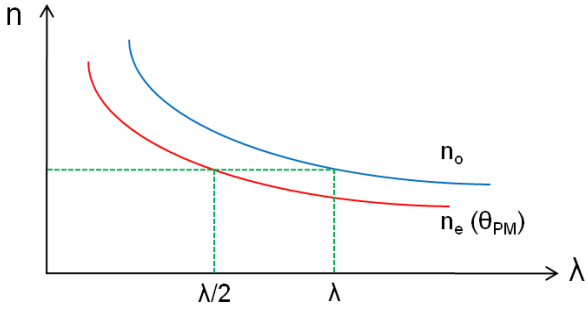
Tab. 2.2 : Tableau récapitulatif des types d'accord de phase

Ces différents cas sont illustrés par les schémas suivants :

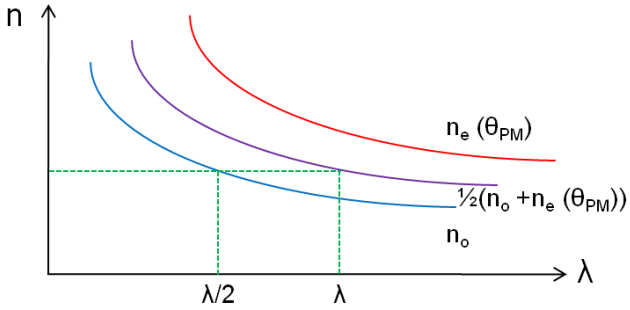
Type I : Uniaxe positif
e +e → o
$n_o(2\omega) = n_e(\omega, \theta_{PM})$



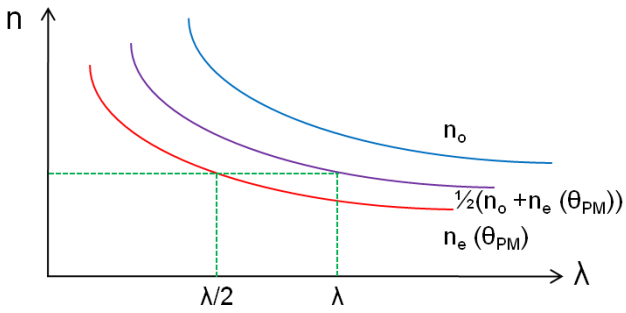
Type I : Uniaxe négatif
o + o → e
$n_e(2\omega, \theta_{PM}) = n_o(\omega)$



Type II : Uniaxe positif
e + o → o
$n_o(2\omega) = ½[n_e(\omega, \theta_{PM}) + n_o(\omega)]$



Type II : Uniaxe négatif
e + o → e
$n_e(2\omega, \theta_{PM}) = ½[n_o(\omega) + n_e(\omega, \theta_{PM})]$



La connaissance précise des indices de réfraction du milieu à ω et à 2ω permet ainsi de déterminer les différentes directions d'accord de phase. Dans le cas des cristaux uniaxes, l'indice ordinaire est constant en fonction de la direction de propagation tandis que l'indice extraordinaire vérifie la relation :

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

Pour les cristaux uniaxes positifs et négatifs et pour des accords de phase de type I et II, les valeurs des angles d'accord de phase sont calculées à partir du tableau précédent et les expressions correspondantes sont résumées dans le tableau ci-dessous. Ces expressions sont établies en Annexes [Annexes B.1].

	Milieux uniaxe positif	**Milieu uniaxe négatif**
Type I	$\sin^2(\theta_{PM}) = \frac{(n_o^{2\omega})^{-2} - (n_o^{\omega})^{-2}}{(n_e^{\omega})^{-2} - (n_o^{\omega})^{-2}}$	$\sin^2(\theta_{PM}) = \frac{(n_o^{\omega})^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}{(n_e^{2\omega})^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}$
Type II	$sin^2(\theta_{PM}) = \frac{\left[\frac{n_o^{\omega}}{2n_o^{2\omega} - n_o^{\omega}}\right]^2 - 1}{\left[\frac{n_o^{\omega}}{n_e^{\omega}}\right]^2 - 1}$	$\left[\frac{cos^2(\theta_{PM})}{(n_o^{2\omega})^2} + \frac{sin^2(\theta_{PM})}{(n_e^{2\omega})^2}\right]^{-1/2} = \frac{1}{2}\left(n_o^{\omega} + \left[\frac{cos^2(\theta_{PM})}{(n_o^{\omega})^2} + \frac{sin^2(\theta_{PM})}{(n_e^{\omega})^2}\right]^{-1/2}\right)$

Tab. 2.3 : Tableau récapitulatif des angles d'accord de phase pour les cristaux uniaxes positifs et négatifs et pour des accords de phase de type I et II.

Il est à noter que l'accord de phase est réalisé indépendamment de l'angle azimutal, c'est-à-dire dans la surface du cône avec un angle au sommet $2\theta_{PM}$. Néanmoins cet angle φ intervient dans l'efficacité de conversion par l'intermédiaire du coefficient effectif non linéaire d_{eff}. De plus, l'angle d'accord de phase de type I est toujours plus petit que celui de type II signifiant par conséquent que si l'accord de phase de type II est possible, alors nécessairement l'accord de phase de type I l'est aussi.

1.5) Développement du coefficient effectif non linéaire d_{eff}, fonction des d_{ij}

Lorsque la direction d'accord de phase est localisée, on peut caractériser physiquement le cristal non linéaire en mesurant le rendement de conversion afin d'en déduire le coefficient non linéaire effectif associé. Celui-ci varie d'une direction d'accord de phase à l'autre (type I ou II).

Dans le cas général où la direction de propagation n'est pas le long d'un des axes principaux du cristal, le coefficient est une combinaison linéaire de plusieurs coefficients optiques non linéaires.

1.6) Autres paramètres importants dans la génération de second harmonique

1.6.1) Phénomène de double réfraction ou walk-off

La différence d'orientation entre les directions de propagation du flux énergétique et de l'onde elle-même correspond au phénomène de double réfraction, également appelé phénomène de walk-off (ρ). En effet, les vecteurs $\vec{k}$ et de Poynting ne sont pas colinéaires du à la biréfringence des cristaux et impliquent alors une divergence du faisceau. Une grande biréfringence implique un walk-off élevé et ainsi une séparation spatiale entre les points d'incidence et de sortie des ondes influençant alors la conversion d'énergie et donc l'efficacité de conversion.

Dans le cas d'un cristal uniaxe, seule l'onde extraordinaire subit cette déviation tandis que l'onde ordinaire ne présente pas de walk-off. Dans un cristal biaxe, les ondes ordinaire et extraordinaire subissent ce phénomène de double réfraction.

Le walk-off est une grandeur qui n'est pas à négligée dans la mesure où elle intervient dans le développement du d_{eff}. Ainsi, il est important de connaître précisément l'amplitude du phénomène de double réfraction afin d'évaluer l'aptitude d'un cristal à être employé comme doubleur de fréquence. Dans le cas de cristaux de petite longueur, l'effet n'est pas trop gênant, cependant dans le cas de cristaux de plus grande longueur et présentant un walk-off non « négligeable », la puissance de l'onde harmonique générée est limitée voir inexistante.

1.6.2) Acceptance angulaire

On définit l'acceptance angulaire comme la variation angulaire autour de l'angle d'accord de phase où l'efficacité de conversion maximum est divisée par deux.

1.7) Principe de mesure absolue du d_{eff} : intérêt par rapport aux mesures relatives classiques

La comparaison entre l'intensité convertie par le cristal dont on veut déterminer les coefficients et celle convertie par un cristal de référence (ex : KDP ou β-BBO) placé dans le même dispositif est la méthode la plus souvent utilisée pour mesurer les coefficients non linéaires. Cependant, cette méthode conduit à des valeurs relatives des coefficients recherchés avec des valeurs de références qui elles même divergent d'un auteur à l'autre.

Afin de régler cette disparité des valeurs, une technique de mesure absolue des d_{eff} sans cristal de référence a été mise en place dans notre laboratoire : d'une part, les puissances de l'onde fondamentale et de son harmonique sont mesurées simultanément ; d'autre part, la répartition d'intensité dans le cristal en fonction des conditions de focalisation est calculée théoriquement. La valeur de d_{eff} tenant compte de la réponse spécifique du cristal aux conditions de focalisation peut être déduite de ces résultats expérimentaux et théoriques.

La théorie utilisée est celle que Kleinman, Boyd puis Zondy [Boyd68, Zondy91, Zondy94] ont développée dans le cas de faisceaux gaussiens pour les différents types d'accord de phase.

L'efficacité de conversion a déjà été définie par la relation : $\Gamma_{GSH} = \frac{P(2\omega)}{P^2(\omega)}$

et peut s'écrire en prenant en remplaçant le terme en sinc^2 utilisé dans le cas d'une onde plane par une fonction G qui est une double intégrale ne fonction des variable transverses:

$$\Gamma_{GSH} = \frac{P(2\omega)}{P^2(\omega)} \equiv \frac{2\omega^2 L^2 d_{eff}^2}{\pi\varepsilon C^3 n_\omega^2 n_{2\omega} W_0} \exp(-\alpha_{2\omega} L) G(L, W_0, \eta, \Delta k, \rho, \alpha)$$

Où :

P(ω) : puissance fondamentale en entrée du cristal

P(2ω) : puissance harmonique en sortie du cristal

W_0 : col (waist) du faisceau fondamental

L : longueur du cristal

d_{eff} : coefficient effectif non linéaire

$\alpha_{2\omega}$: absorption de l'onde harmonique

C : célérité de la lumière

η : facteur caractérisant la position du waist dans le cristal. Pour les conversions de type I , η vaut 0,5 et pour les conversions de type II ce paramètre est compris entre 0 et 1.

ρ : angle de double réfraction (walk-off)

La fonction G est une double intégrale qui tient compte des différents paramètres du cristal et représente la répartition d'intensité dans le cristal.

On peut l'écrire sous la forme :

$$G_i(\lambda, t, f, \beta, \varepsilon) = t^{-2} \int_0^t \int_0^t dy dy' \frac{\exp\left[-\lambda(y+y') - b(y-y')^2 - c(y^2+y'^2)\right]}{\left[+i(y/\beta - f)\right]\left[-i(y'/\beta - f)\right]} \exp\left[i\varepsilon(y-y')\right]$$

Les différentes variables de la fonction G caractérisant le faisceau et le milieu cristallin sont :

$\lambda = \alpha \frac{W_0}{\rho}$ avec $\alpha = \alpha_\omega - \frac{\alpha_{2\omega}}{2}$ (α_ω absorption à ω, $\alpha_{2\omega}$ absorption à 2ω) et w_0 est la taille du col du faisceau

$t = \frac{\rho L}{W_0}$ longueur normalisée de cristal avec L longueur de cristal

$f = \eta l$ η caractérise la position du col dans le cristal (η = 0,5 pour le type I et pour le type II), $l = \frac{L}{Z_R}$ avec $Z_R = \frac{k_\omega W_0}{2}$

$\beta = \frac{\rho W_0}{Z_R}$ walk-off par rapport à la divergence du faisceau

$\varepsilon = \frac{\Delta K}{\beta}$ désaccord de phase ΔK normalisé par le paramètre de divergence

avec b = 1, c = 0 pour l'accord de phase de type I et b = 1/4, c = 1/2 pour l'accord de phase de type II, y et y' représentent les variables transverses.

Le calcul de cette fonction est géré par un programme à l'aide de Turbo Pascal. Le logiciel LabVIEW (National Instrument) permet comme énoncé précédemment d'obtenir la valeur du d_{eff} directement pendant la mesure simultanée des puissances fondamentale et harmonique donnant ainsi l'efficacité de conversion.

2) Dispositif de mesure

2.1) La source laser

Le laser employé pour les mesures de génération de second harmonique est un laser Nd:YAG appartenant à la série T de Spectra Physics (référence : T40Y70106Q). L'onde transverse monomode émise à 1064 nm par le laser peut fonctionner en mode continu ou impulsionnel avec une fréquence réglable entre 100 Hz et 10 kHz et une largeur de l'impulsion de 100 ns à 1 kHz.

Les caractéristiques générales du laser et optiques du faisceau laser utilisé pour la génération de second harmonique sont résumées dans les tableaux ci-dessous.

Caractéristiques générales	
Longueur d'onde	1064 nm
Energie d'impulsion, 1 kHz	1,5 mJ
Durée d'impulsion, 1 kHz	100 ns
Puissance moyenne, 1 kHz	5 W
Mode spatial	TEM_{00}
Caractéristiques du faisceau	
Polarisation	> 100 : 1, verticale
Diamètre de faisceau	0,55 mm
Divergence de faisceau	0,831 mrad / à x 0,796 mrad / à y
Faisceau elliptique	< 10% de différence entre n'importe lequel des deux axes orthogonaux

Tab. 2.4 : Caractéristiques du faisceau laser Nd:YAG utilisé pour la génération de second harmonique.

2.2) Banc de mesure de génération de second harmonique

2.2.1) Conversion infrarouge - visible

Le montage utilisé pour les mesures de génération de second harmonique est constitué de deux bras :

- Un bras de référence comprenant la thermopile permettant de mesurer la puissance de l'onde à ω.
- Un bras principal où se trouve l'échantillon étudié ainsi que les différents éléments optiques.
    - Une lame demi-onde permettant de régler la direction de polarisation du faisceau incident (suivant le type d'accord de phase recherché)
    - Une lentille convergente permettant de focaliser le faisceau dans l'échantillon
    - Un support échantillon afin de régler en rotation et en translation la position de l'échantillon
    - Une seconde lentille, placée après l'échantillon, formant un système afocal avec la première, permet de collimater le faisceau
    - Une séparatrice ω/2ω sépare le faisceau à ω du faisceau généré à 2ω

- Un filtre interférentiel ne laissant passer que l'harmonique générée
- Une photodiode permet de mesurer la puissance de l'onde de l'onde à 2ω.

La thermopile et la photodiode sont reliées à un ordinateur par l'intermédiaire de boîtiers électroniques permettant une lecture des puissances. La puissance incidente infrarouge ($P_0(\omega)$) et celle de la second harmonique ($P_0(2\omega)$) sont mesurées simultanément. Les puissances P(ω) en entrée de cristal et P(2ω) en sortie de cristal sont recalculées à partir de ces valeurs lues sur les appareils, en tenant comptes de des coefficients de transmission des optiques mises en jeu et des coefficients de réflexion des ondes à ω et 2ω sur les faces d'entrée et de sortie du cristal. Ainsi, c'est l'efficacité de conversion réelle du matériau qui est prise en compte dans les calculs.

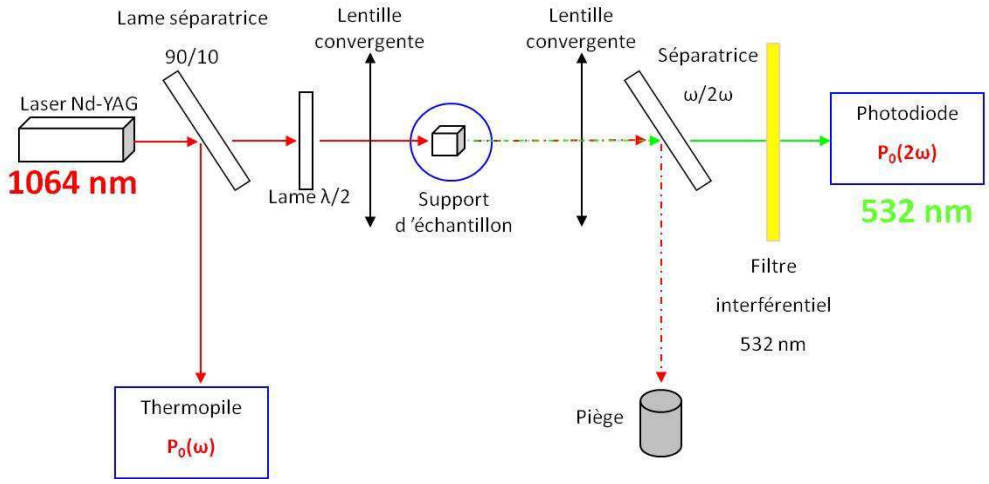


Fig. 2.3 : Banc de génération du second harmonique du Nd:YAG.

2.2.2) Conversion visible – Ultra-violet

Pour la conversion visible – UV, le banc de mesure est similaire à celui de la conversion infrarouge – visible. Il s'agit en fait de deux doublages successifs : une conversion 1064 nm → 532 nm suivie d'une conversion 532 nm → 266 nm. De la même manière qu'en GSH, la puissance à 532 nm ($P_0(\omega)$) et celle à 266 nm ($P_0(\omega)$) sont mesurées simultanément. On utilise comme dans le montage précédent une lame demi-onde pour adapter la direction de polarisation, et des lentilles pour la focalisation. Un prisme permet la séparation des deux longueurs d'onde et un filtre interférentiel à 266 nm est rajouté devant la photodiode.

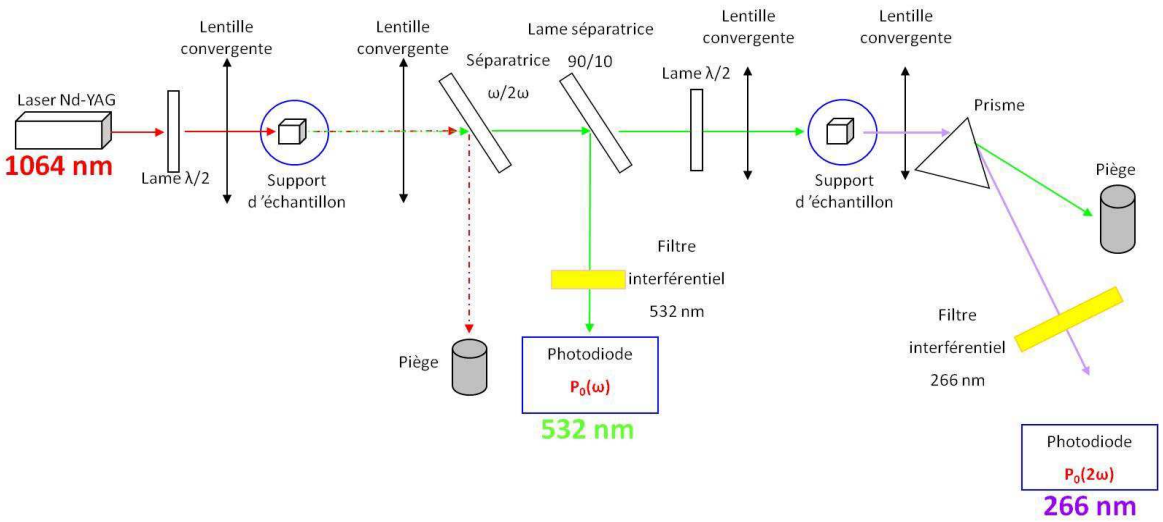


Fig. 2.4 : Banc de génération du quatrième harmonique du Nd:YAG.

3) Mesures et résultats sur les conversions de fréquence

Dans un premier temps, nous avons mené une série de mesures sur des cristaux de β-BBO taillés selon l'accord de phase de type I pour les conversions 1064 nm → 532 nm et 532 nm → 266 nm. Cette étude est effectuée afin de tester et valider le banc optique et avoir une référence, les cristaux de β-BBO étant bien connus et notre laboratoire ayant déjà effectué des mesures sur ce borate.

3.1) Cristaux de β-BaB_2O_4 (β-BBO)

3.1.1) Rappel sur les paramètres principaux

Le β-BBO est un cristal uniaxe négatif, de groupe ponctuel 3m et les indices de réfraction à 1064 nm, 532 nm et 266 nm sont donnés dans le tableau suivant :

Indices de réfraction	@ 1064 nm	@ 532 nm	@ 266 nm
n_o	1,6551	1,67493	1,75707
n_e	1,54254	1,5552	1,61461

Tab. 2.5 : Indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e dans β-BBO à 1064, 532 et 266 nm.

Les équations de Sellmeier de β-BBO dans le domaine [212,8 nm - 1064 nm] pour n_o et n_e ont été établies par Eimerl *et al.* [Eimerl87] :

$$n_o^2 = 2{,}7405 + \frac{0{,}0184}{\lambda^2 - 0{,}0179} - 0{,}0155\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2{,}373 + \frac{0{,}0128}{\lambda^2 - 0{,}0156} - 0{,}0044\,\lambda^2$$

Avec λ en µm

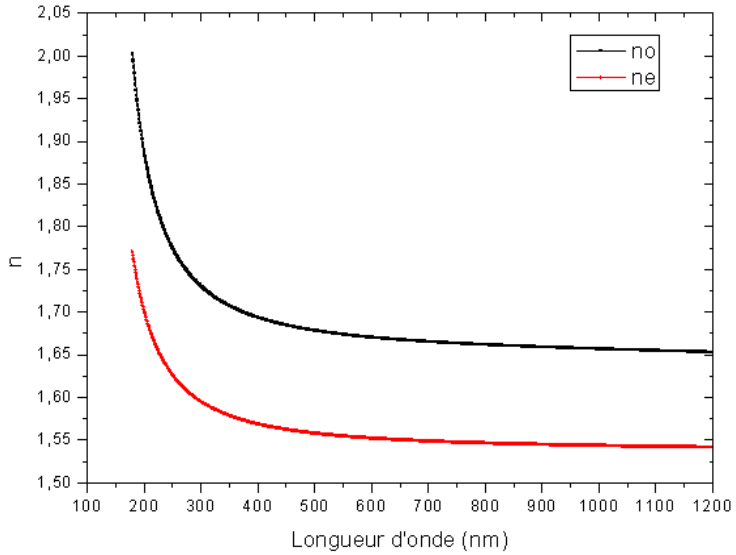


Fig. 2.5 : Courbes représentant les indices de réfraction n_o et extraordinaire n_e du β-β-BBO à partir des équations de Sellmeier.

Les angles d'accord de phase et de double réfraction calculés en type I et en type II pour la génération de second et quatrième harmonique sont les suivants :

1064 → 532 nm : type I : θ_{PM} = 22,8° ρ = 3.2°, type II : θ_{PM} = 47,6° , ρ = 4.8°

532 → 266 nm : type I : θ_{PM} = 32.6° ρ = 3.9°, type II : θ_{PM} = 82.3°, ρ = 1.2°

Compte tenu de la symétrie de β-BBO, les développements des coefficients effectifs non linéaires d_{eff} de type I et II en fonction des coefficients d_{ij} et des angles θ et φ sont les suivants :

$$d_{eff}^{I} = d_{31}\sin\theta - d_{22}\cos\theta\sin 3\varphi$$

$$d_{eff}^{II} = d_{22}\cos^2\theta\cos 3\varphi$$

Avec θ angle du vecteur d'onde k avec l'axe optique z, φ angle entre la projection du vecteur d'onde et l'axe des x.

3.1.2) Conversion Infrarouge - Visible

3.1.2.a) Mesure en mode continu

Les mesures de d_{eff} des cristaux de β-BBO sont effectuées sur des cristaux taillés selon l'accord de phase, avec le laser Nd:YAG utilisé en monde continu (puissance moyenne de 5 W) et en faisceau focalisé.

Les mesures présentées dans le tableau suivant ont été effectuées sur des cristaux taillés pour l'accord de phase de type I pour la conversion 1064 nm → 532 nm. A titre de comparaison, nous indiquons les valeurs de d_{eff} mesurées pour un cristal issu d'une croissance Czochralski (Cz) et pour un cristal synthétisé par TSSG (Top Seeded Solution Growth). Leur longueur, le long de la direction de propagation, est de 4,5 mm. Le plan de propagation est le plan YZ soit φ = 90°.

Type de croissance	Type d'accord de phase	Angle d'accord de phase (°)	Plan de propagation	Epaisseur du cristal (mm)	Waist de la lentille (µm)	d_{eff} (pm/V)
Czochralski	Type I	22,8	YZ (φ = 90°)	4,5	92	1,78 ± 0,1
TSSG						1,76 ± 0,1

Tab. 2.6 : Valeurs des coefficients effectifs non linaires des échantillons de β-BBO Cz et TSSG dans la conversion 1064 nm → 532 nm, en régime continu, pour accord de phase de type I, un plan de propagation (YZ), une même épaisseur de 4,5 mm et un waist de 92 µm.

Les valeurs de d_{eff}^{I} obtenues pour les échantillons issus d'une croissance Cz et TSSG sont très proches.

3.1.2.b) Mesure en mode impulsionnel

Il est possible d'obtenir une génération d'UV par deux doublages de fréquences successifs du laser Nd:YAG. Les puissances obtenues dans l'UV étant beaucoup plus faibles que celles générées dans le vert, il est difficile de mesurer précisément le

coefficient effectif non linéaire pour la conversion 532 nm → 266 nm lorsque le laser fonctionne en mode continu.

C'est pourquoi la technique de mesure de d_{eff} a été étendue au mode impulsionnel. Une validation a été faite dans un premier temps sur les mêmes cristaux que ceux décrits précédemment lors de la conversion 1064 nm → 532 nm.

La fréquence de répétition du laser utilisée dans ces mesures est de 1 kHz. Les largeurs de pulses à 1064 nm et 532 nm sont respectivement égales à 100 ns et 60 ns.

Remarque : Les largeurs de pulses sont mesurées à l'aide d'une photodiode rapide et d'un oscilloscope en prélevant avec une lame de verre seulement une faible partie soit du faisceau fondamental soit de l'harmonique générée.

La figure et le tableau ci-dessous montrent que des résultats similaires à ceux du mode continu sont obtenus en mode impulsionnel.

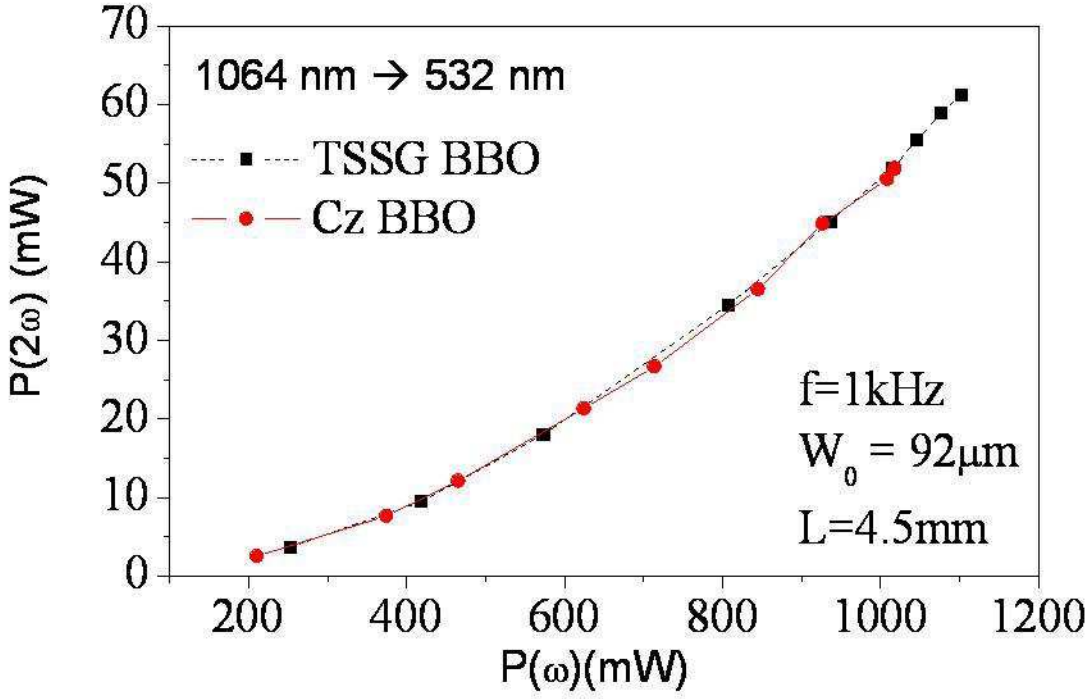


Fig. 2.6 : Comparaison de la puissance générée dans le vert par β-BBO Cz et β-BBO TSSG avec différentes puissances incidentes dans l'infrarouge.

Type de croissance	Type d'accord de phase	Angle d'accord de phase (°)	Plan de propagation	Epaisseur du cristal (mm)	Waist de la lentille (µm)	d_{eff} (pm/V)
Czochralski	Type I	22.8	YZ (φ = 90°)	4,5	92	1,74 ± 0,2
TSSG						1,78 ± 0,2

Tab. 2.7 : Valeurs des coefficients effectifs de conversion de fréquence des échantillons de β-BBO Cz et TSSG dans la conversion 1064 nm → 532 nm, en régime impulsionnel, pour accord de phase de type I, un plan de propagation (YZ), une même épaisseur de 4,5 mm et un waist de 92 µm.

3.1.3) Conversion Visible - Ultraviolet

Pour la conversion 532 nm → 266 nm, les mesures de d_{eff}^{I} sont donc effectuées en mode impulsionnel

On utilise des cristaux taillées selon l'accord de phase de type I , avec une longueur de 3 mm dans la direction de propagation. A titre de comparaison, on présente à nouveau ici des résultats obtenus sur un premier cristal issu d'une croissance Cz et un second élaboré par TSSG. La configuration étudiée est une propagation dans le plan XZ soit φ = 0 °. La taille du waist dans les deux mesures est égale pour les longueurs d'onde 532 nm et 266 nm respectivement. Les résultats obtenus pour les deux échantillons sont résumés dans la figure et le tableau suivant :

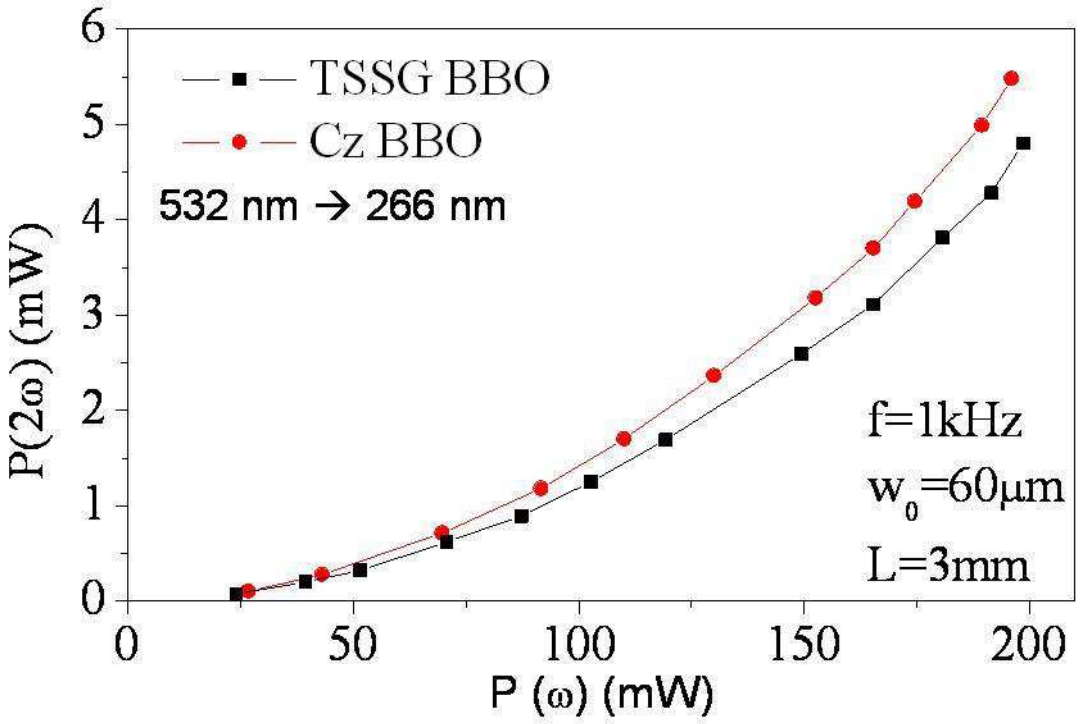


Fig. 2.7 : Comparaison de la puissance générée dans l'ultraviolet par β-BBO Cz et β-BBO TSSG avec différentes puissances incidentes dans le vert.

Type de croissance	Type d'accord de phase	Angle d'accord de phase (°)	Plan de propagation	Epaisseur du cristal (mm)	Waist de la lentille (µm)	d_{eff} (pm/V)
Czochralski	Type I	47,6	XZ (φ = 0°)	3	60	1,36±0.1
TSSG						1,27 ± 0.1

Tab. 2.8 : Valeurs des coefficients effectifs de conversion de fréquence des échantillons de β-BBO Cz et TSSG dans la conversion 532 nm → 266 nm, en régime impulsionnel, pour accord de phase de type I, un plan de propagation (XZ), une même épaisseur de 3 mm et un waist de 60 µm.

Les valeurs de d_{eff}^{I} pour les échantillons issus d'une croissance Cz et TSSG montrent cette fois-ci que la croissance Cz permet d'obtenir des cristaux présentant un d_{eff}^{I} un peu plus important : même si cette différence est faible et s'inscrit dans les marges d'erreur de la mesure, elle est néanmoins significative car systématique pour différentes valeurs de la puissance incidente. Ceci s'explique par une amélioration de la pureté des cristaux Cz qui ont de ce fait une absorption moins importante dans l'UV que les cristaux TSSG [Maillard09].

3.2) Cristaux de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB)

3.2.1) Rappel sur les paramètres principaux

Avec une gamme de transmission de 160 nm à 2200 nm, YAB présente de bonnes potentialités d'applications pour la génération d'UV. C'est un cristal non hygroscopique, uniaxe négatif, dérivé de la structure huntite $CaMg_3(CO_3)_4$. de structure trigonale et de groupe d'espace R32.

Compte tenu de cette structure, les développements des coefficients optiques non-linéaires effectifs d_{eff} pour des conversions de type I (oo → e) et de type II (oe → e) en fonction des coefficients d_{ij} et des angles θ et φ sont les suivants :

$$d_{eff}^{I} = d_{11} \cos\theta \cos 3\varphi$$

$$d_{eff}^{II} = d_{11} \cos^2\theta \sin 3\varphi$$

Les données disponibles dans la littérature sur les indices de réfraction du YAB varient en fonction des différentes sources. Ceci est du au fait qu'elles sont obtenues sur des cristaux de YAB avec différents éléments dopants et avec des niveaux de dopage différents. Le tableau suivant résume les données disponibles sur des cristaux de YAB purs :

Référence	Equation de Sellmeier λ en µm	Indices de réfraction		
		1064 nm	**532 nm**	**266 nm**
[Rytz08a]	Non disponible	n_o=1,7588 n_e=1,6883	n_o=1,7794 n_e=1,7041	n_o=1,8508 n_e=1,7664
[Liu11]	$n_o^2 = 3{,}10013 + \frac{0{,}01991}{\lambda^2 - 0{,}01268} - 0{,}02084\lambda^2$ $n_e^2 = 2{,}84838 + \frac{0{,}01606}{\lambda^2 - 0{,}01164} - 0{,}00974\,\lambda^2$	n_o=1,75888 n_e=1,68828	n_o=1,77946 n_e=1,70388	n_o=1,85466 n_e=1,76560
[Yu12]	$n_o^2 = 3{,}100637 + \frac{0{,}019165}{\lambda^2 - 0{,}014928} - 0{,}022432\lambda^2$ $n_e^2 = 2{,}847015 + \frac{0{,}015833}{\lambda^2 - 0{,}012958} - 0{,}010084\,\lambda^2$	n_o=1,75857 n_e=1,68812	n_o=1,77926 n_e=1,70376	n_o=1,85535 n_e=1,76642

Tab. 2.9 : Indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e dans YAB à 1064 nm, 532 nm et 266 nm selon différentes sources.

On constate que ces différentes sources conduisent à des valeurs très proches des indices.

D'ailleurs, si on calcule les angles d'accord de phase de type I pour la conversion 532 nm → 266nm à partir des ces trois jeux d'indices donnés par D. Rytz [Rytz08a], H. Liu [Liu11] et J. Yu [Yu12], on trouve respectivement 66,2°, 66° et 66,9°, donc des valeurs très voisines.

Dans la suite de ce travail, nous conserverons les valeurs d'indices données par D. Rytz [Rytz08a].

Le tableau suivant résume les conditions d'accord de phase dans YAB, avec des valeurs calculées à partir des ces indices :

Type d'accord de phase : Polarisation		Type I : $o^{\omega}+o^{\omega} \rightarrow e^{2\omega}$	Type II : $o^{\omega}+e^{\omega} \rightarrow e^{2\omega}$
Conditions d'accord de phase		$\Delta k=0 \Leftrightarrow n_o^{\omega} = n_e^{2\omega}(\theta_{PM})$	$\Delta k=0 \Leftrightarrow (n_o^{\omega}+n_e^{\omega}(\theta_{PM}))/2=n_e^{2\omega}(\theta_{PM})$
Coefficient effective non linéaire		$d_{eff}^{I} = d_{11}\cos\theta\cos3\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{11}\cos^2\theta\sin3\varphi$
Angle d'accord de phase θ_{PM}	1064→532 nm	$\theta_{PM} = 30,71°$, $\rho = 2,22°$	$\theta_{PM} = 44,85°$, $\rho = 2,47°$
Angle de double réfraction ρ	532→266 nm	$\theta_{PM} = 66,2°$, $\rho = 1,91°$	

Tab 2.10 : Conditions d'accord de phase dans YAB.

3.2.2) Conversion Infrarouge - Visible

Les cristaux utilisés dans nos mesures sont fournis par la D. Rytz de la société FEE et sont taillés avec des angles d'accord de phase de type I, de 30,7° pour la génération de second harmonique.

Les mesures de d_{eff}^{I} ont été effectuées sur des cristaux avec différentes longueurs le long de la direction de propagation : 3,2 mm et 2,3 mm.

La configuration étudiée est une propagation dans le plan XZ soit $\varphi = 0°$.

La puissance fondamentale moyenne est de 2,2 W et la mesure est effectuée en mode continu.

Avec l'échantillon de longueur L = 3,2 mm, la meilleure valeur de d_{eff}^{I} obtenue est 0.9 pm/V.

L'échantillon de longueur L = 2.3 mm permet d'obtenir de meilleurs résultats même si les valeurs obtenues dépendent toujours fortement du point d'impact dans l'échantillon.

Le tableau suivant résume les mesures faites dans différentes conditions de focalisation (w_0 = 43 µm et 92 µm) et avec différentes puissances incidentes au point le plus favorable.

P(ω) W	L = 2,3 mm w_0 = 43 µm	L = 2,3 mm w_0 = 92 µm
2,2	1,09	1,11
2,4	1,15	1,07
2,8	1,12	1,04

Tab. 2.11 : Valeur de d_{eff}^{I} mesurées sur un cristal de YAB pour la conversion 1064 nm → 532 nm pour différentes puissances incidentes et tailles de waist.

La valeur de d_{eff} moyenne obtenue est donc de 1,1 pm/V. Cette valeur permet de calculer le coefficient optique non linéaire d_{11} entrant dans son expression. En effet :

$d_{eff} = d_{11} \cos(\theta) \cos(3\varphi) = d_{11} \cos(30,71)$

soit d_{11} = 1,29 pm/V

3.2.3) Conversion Visible - Ultraviolet

Pour la conversion 532 nm → 266 nm, les mesures sont effectuées en mode impulsionnel afin d'obtenir une puissance suffisamment élevée dans l'UV. Comme pour les mesures effectuées sur β-BBO, la fréquence de répétition du laser est de 1 kHz et les largeurs de pulses à 1064 nm et 532 nm sont respectivement égales à 100 ns et 60 ns. La taille du waist utilisée dans ces mesures est égale à 63 µm.

Les mesures de d_{eff}^{I} sont effectuées sur des échantillons taillés selon l'accord de phase de type I soit θ_{PM} = 66,2 °. La configuration étudiée est une propagation dans le plan XZ soit φ = 0 °.

Deux cristaux, également fournis par D ; Rytz de la société F.E.E, de longueurs de 1,4 mm et 2,34 mm le long de la direction de propagation ont été étudiés.

Le cristal de 2,34 mm présente une absorption trop grande et ne permet pas de mesurer de d_{eff}.

Avec le cristal de 1,4 mm, une absorption moins importante quoi que néanmoins très inhomogène est constatée en différents points du cristal. Au point le plus favorable, une valeur de d_{eff} de 0,43 pm/V a pu être obtenue.

L'image ci-dessous présente la fluorescence d'un écran soumis au rayonnement UV produit par un cristal de YAB.

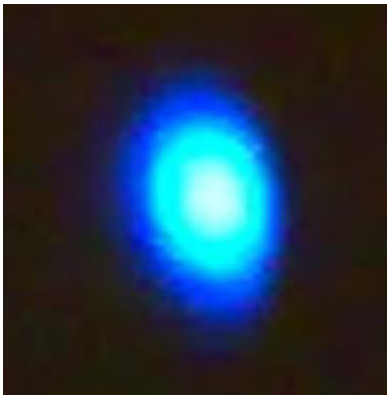


Fig. 2.8 : Fluorescence d'un écran soumis au rayonnement UV produit par un cristal de YAB.

3.2.4) Conclusion

Les résultats obtenus pour les conversions 1064 nm → 532 nm et 532 nm → 266 nm nécessiteraient d'être précisés avec des échantillons plus homogènes limitant ainsi l'absorption surtout dans l'UV. Ils montrent néanmoins que les cristaux de YAB présentent un potentiel intéressant pour la génération d'UV.

3.3) Cristaux de $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ (LYSB)

3.3.1) Rappel sur les paramètres principaux :

Comme YAB, LYSB est un cristal non hygroscopique, uniaxe négatif, dérivé de la structure huntite, de structure trigonale et de groupe d'espace R32. Son domaine de transparence s'étend de 190 nm à 3700 mn [Ye05, Ye06].

On retrouve donc les mêmes développements des coefficients optiques non-linéaires effectifs d_{eff} que dans YAB en fonction des coefficients d_{ij} et des angles θ et φ :

- type I (oo → e) : $d_{eff}^{I} = d_{11} \cos\theta \cos 3\varphi$
- type II (oe → e) : $d_{eff}^{II} = d_{11} \cos^2\theta \sin 3\varphi$

Les indices de réfractions sont mesurés par la méthode du minimum de déviation. Pour cela deux prismes provenant d'une croissance ENSCP et d'une croissance Cristal Laser ont été taillés puis polis.

Les courbes suivantes ont été obtenues :

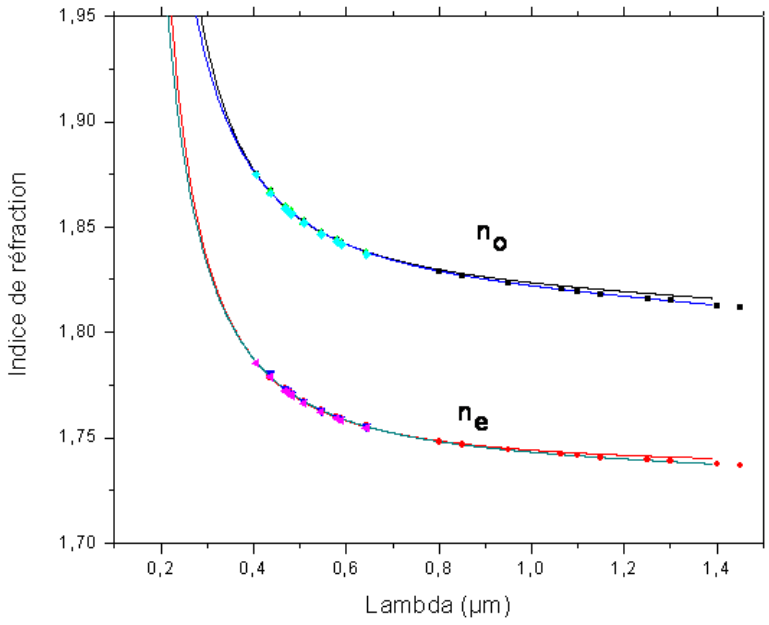


Fig 2.9 : Indices de réfraction ordinaires et extraordinaires en fonction de la longueur d'onde mesurés avec des cristaux de LYSB provenant de l'ENSCP et de Cristal Laser.

Les équations de Sellmeier suivantes ont pu être déduites de ces courbes :

$$n_o^2 = 3{,}30541 + \frac{0{,}03255}{\lambda^2 - 0{,}01147} - 0{,}01819\lambda^2$$

$$n_e^2 = 3.01966 + \frac{0{,}02584}{\lambda^2 - 0{,}01348} - 0{,}00727\lambda^2$$

Les indices de réfraction à 1064 nm et 532 nm obtenus à partir de ces équations sont donnés dans le tableau suivant :

Indices de réfraction	@ 1064 nm	@ 532 nm
n_o	1,8204	1,84936
n_e	1,74199	1,7645

Tab. 2.11 : Indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e dans LYSB à 1064 nm et 532 nm, déduits des mesures effectuées sur des cristaux de l'ENSCP et de Cristal Laser.

Des équations de Sellmeier de $La_yY_xSc_z(BO_3)_4$ avec y = 0,72, x = 0,57 et z = 2,71 pour n_o et n_e ont également été établies par N. Ye *et al.* [Ye06].

$$n_o^2 = 3{,}3076 + \frac{0{,}03027}{\lambda^2 - 0{,}02139} - 0{,}01309\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 3{,}01746 + \frac{0{,}02530}{\lambda^2 - 0{,}01755} - 0{,}00125\,\lambda^2$$

Avec λ en µm.

Elles conduisent aux valeurs suivantes :

Indices de réfraction	@ 1064 nm	@ 532 nm
n_o	1,8220	1,8492
n_e	1,7440	1,7644

Tab. 2.12 : Indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e dans LYSB de formule $La_{0,72}Y_{0,57}Sc_{2,71}(BO_3)_4$ à 1064 nm et 532nm déduits de la publication de Ning Ye *et al.* [Ye06].

Lorsqu'on calcule les valeurs d'angle d'accord de phase de type I à partir de ces deux jeux d'indices issus de nos mesures et de celles rapportées par Ye *et al.*, on obtient respectivement θ_{PM} = 34.79° et θ_{PM} = 33,48°, donc des valeurs voisines.

Dans la suite de ce travail nous garderons les valeurs indiquées dans le tableau 2.11.

Le tableau suivant résume les conditions d'accord de phase dans LYSB, avec des valeurs calculées à partir des ces indices :

Conditions d'accord de phase		$\Delta k=0 \Leftrightarrow n_o^{\omega} = n_e^{2\omega}(\theta_{PM})$	$\Delta k=0 \Leftrightarrow (n_o^{\omega}+n_e^{\omega}(\theta_{PM}))/2=n_e^{2\omega}(\theta_{PM})$
Coefficient effective non linéaire		$d_{eff}^{I} = d_{11}\cos\theta\cos 3\varphi$	$d_{eff}^{II} = d_{11}\cos^2\theta\sin 3\varphi$
Angle d'accord de phase θ_{PM}	1064→532 nm	θ_{PM} = 34,79° , ρ = 2,56°	θ_{PM} = 51,76° , ρ = 2,58°
Angle de double réfraction ρ	532→266 nm	Pas d'accord de phase	

Tab 2.10 : Résumé des conditions d'accord de phase dans LYSB.

3.3.2) Conversion Infrarouge - Visible

Les mesures de d_{eff}^{I} d'un cristal de LYSB ont été effectuées sur des cristaux taillés selon l'accord de phase de type I. Les cristaux étudiés proviennent de Cristal Laser et de l'ENSCP. Ils ont été orientés et taillés par Cristal Laser puis polis au LMOPS

Une première série de mesures est effectuée sur un cristal de 2,68 mm, taillé selon la direction d'accord de phase de type I et un plan de propagation $\varphi = 0°$. Les résultats sont très inhomogènes et montrent une diffraction importante du faisceau infra-rouge dans l'échantillon.

On aboutit aux mêmes conclusions avec un autre échantillon de longueur 4,64 mm, taillé selon les mêmes conditions. La figure suivante montre la figure de diffraction observée après doublage dans cet échantillon :

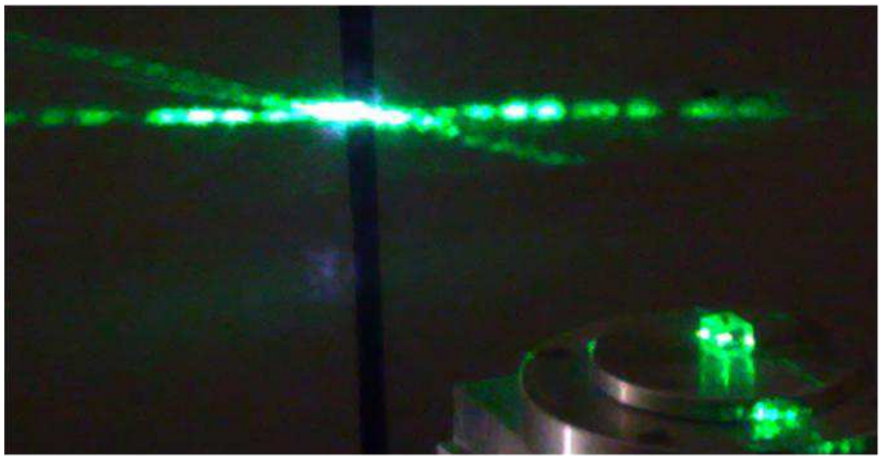


Fig. 2.10: Diffraction produite par un cristal de LYSB lors du processus de doublage.

Seul un échantillon taillé à l'angle d'accord de phase de type I mais avec un plan de propagation tel que $\varphi = 60°$ permet de mesurer une valeur de d_{eff}^{I} : même si les mesures restent encore très inhomogènes dans ce cristal, la diffraction est beaucoup moins importante avec ce plan de propagation.

Une valeur maximale de d_{eff}^{I} obtenue est de 1,1 pm/V soit une valeur de 1,33 pm/V pour le coefficient d_{11}.

4) Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés sur un banc optique de génération de second et de quatrième harmonique d'un laser Nd:YAG disponible au Laboratoire MOPS.

Nous avons rappelé le principe de mesure utilisé pour obtenir les coefficients optiques non-linéaires effectifs pour les conversions de fréquences de 1064 nm à 532 nm et de 532 nm à 266nm.

Les résultats obtenus sur des cristaux de β-BBO ont permis de valider ces mesures de d_{eff} en mode continu et en mode impulsionnel. Lorsque l'on compare les coefficients optiques non linéaires effectifs des cristaux obtenus par tirage Czochralski avec ceux des cristaux synthétisés sous flux, leurs valeurs sont similaires en GSH pour les deux types de croissance. En revanche, un coefficient légèrement mais systématiquement plus élevé est obtenu en génération de quatrième harmonique pour les cristaux Cz. Ceci peut s'expliquer par une amélioration de la pureté des cristaux Cz, qui présentent ainsi une absorption moins importante dans l'UV que les cristaux TSSG.

Nous avons étudié sur ce banc de mesures des cristaux de LYSB, fournis par Cristal Laser et l'ENSCP, taillés selon l'accord de phase de type I (θ = 34,7° avec φ = 0°) pour la conversion de fréquence 1064 nm → 532 nm.
Les deux échantillons, de longueur 2,68 mm et 4,64 mm, présentent des résultats inhomogènes et des phénomènes de diffraction importants. Cependant, un autre échantillon toujours taillé suivant l'accord de phase de type I mais avec un plan de propagation tel que φ = 60° a permis d'obtenir une diffraction moins importante et de mesurer une valeur du coefficient effectif de 1,1 pm/V. Nous pouvons en déduire un coefficient ONL d_{11} de 1,33 pm/V.
Il est donc nécessaire d'améliorer la croissance des cristaux de LYSB qui présentent une trop grande inhomogénéité et de nombreux défauts, entrainant ainsi des phénomènes de diffraction.

Notre étude s'est aussi portée sur des cristaux de YAB, fournis par D. Rytz de la société FEE, sur ce banc de mesure en génération de seconde et de quatrième harmonique.
Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sur des cristaux taillés selon l'accord de phase de type I (θ = 30,7° avec φ = 0°) pour la conversion de fréquence 1064 nm → 532 nm.
L'efficacité de conversion et donc la valeur du coefficient optique non linéaire effectif dépendent fortement du point de focalisation dans l'échantillon. La valeur la plus élevée de d_{eff}^{I} que nous avons pu obtenir est de 1,1 pm/V, ce qui correspond à un coefficient d_{11} de 1,29 pm/V.
Nous avons ensuite utilisé des cristaux de YAB taillés selon l'accord de phase de type I (θ = 66,2° avec φ = 0°), pour la conversion de fréquence 532 nm → 266 nm.
Les mesures du coefficient optique non linéaire effectif effectuées n'ont pu être réalisées que sur l'échantillon de plus faible épaisseur, le second cristal disponible présentant une trop grande absorption dans l'UV. L'efficacité de conversion s'est révélée à nouveau être très inhomogène et la valeur la plus élevée de d_{eff}^{I} obtenue sur l'échantillon d'épaisseur 1,4 mm est de 0,43 pm/V.

Les cristaux de YAB présentent donc un réel potentiel pour la génération d'UV mais des mesures complémentaires doivent être faites d'une part sur des échantillons de plus faible épaisseur pour préciser le rôle de l'absorption dans l'UV sur les résultats obtenus et d'autre part sur des cristaux plus homogènes issus de nouvelles croissances.

Chapitre IV : L'endommagement laser dans les cristaux non linéaires

Sommaire

1) Introduction – Généralités 135

2) Problématique de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires 135

2.1) Puissance laser en régime continu et régime pulsé : 136

2.2) Interactions laser-matière 137

2.2.1) Interaction thermique 137

2.2.2) Interaction photoélectronique 137

2.2.3) Interaction mécanique 138

3) Origine et nature des centres précurseurs de l'endommagement laser 138

3.1) Validation des centres précurseurs 138

3.2) Inclusions et impuretés 139

3.3) Défauts structurels (centres colorés) 140

3.4) Contaminants de surface 140

3.6) Autofocalisation 141

3.6) Autres phénomènes 141

4) Métrologie et caractérisation expérimentale de la tenue au flux laser des matériaux optiques 141

4.1) Mesures de probabilité d'endommagement 142

4.1.1) Echantillonnage / maillage du composant optique 142

4.1.2) Procédure de test 1-on-1 143

4.1.3) Procédure de test S-on-1 144

4.1.4) Procédure de test R-on-1 145

4.1.5) Procédure de test « Raster-Scan » 146

4.1.6) Influence des paramètres de tir 146

4.2) Caractérisation expérimentale de la tenue au flux 149

4.2.1) Présentation du banc de mesure de tenue au flux 149

4.2.2) Détection des dommages 151

4.2.3) Contrôle expérimental des conditions de tir 152

4.2.4) Incertitude sur la mesure 153

4.4) Etude de l'endommagement laser d'un cristal non linéaire : $Li_2B_4O_7$ (LTB ou LB4) 154
4.4.1) Présentation du cristal étudié (échantillon) 154
4.4.2) Résultats expérimentaux 157
5) Conclusion.....164

1) Introduction – Généralités

Dans les installations de laser à haute puissance ou dans les chaines laser où des grandes quantités d'énergie sont mises en jeu sur les éléments et dispositifs optiques, la tenue au flux devient très importante. En effet, des endommagements laser peuvent s'initier et affecter la durée de vie de ses composants très coûteux. Parmi les principaux éléments optiques d'une chaine laser, on trouve les optiques passives (miroirs, brewster), les cristaux laser et les cristaux non linéaires pour la conversion de fréquence.

Selon la nature du matériau irradié et les différentes caractéristiques du rayonnement laser incident (longueur d'onde, durée de l'impulsion, taux de répétition, polarisation, …) des endommagements peuvent apparaître et les nombreux paramètres à prendre en compte révèlent la complexité des études.

Nous verrons dans ce chapitre que l'endommagement laser des matériaux optiques est en fait une combinaison complexe des différentes interactions laser-matière. Les origines et les mécanismes d'endommagement seront présentés ensuite avant d'aborder une métrologie « absolue » de l'endommagement laser étudiée et utilisée à l'institut Fresnel de Marseille. Un état de l'art rapide sur les paramètres influençant la tenue au flux sera alors exposé avant d'entamer une étude expérimentale introductive à l'endommagement laser dans le cristal non linéaire de LTB.

On pourra se reporter à différents travaux de thèse [Bertussi05, Capoulade08, Hildenbrand08b, Krol02, Natoli03] et ouvrage scientifique [Gallais10] effectués au sein de l'équipe ILM (Interaction Laser Matière) anciennement MAP2 (Milieux Aléatoires et Photonique de Puissance) de l'Institut Fresnel de Marseille pour obtenir plus de détails et précisions concernant les éléments présentés.

2) Problématique de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires

Les mécanismes d'endommagement sont très dépendants du matériau irradié et des caractéristiques de la source laser utilisé telles que la longueur d'onde, son intensité ou encore la durée d'impulsion. Quelques rappels sur la puissance laser sont d'abord abordés avant de décrire les différentes interactions laser-matière puis les origines et la nature des centres précurseurs de l'endommagement laser.

Dans notre étude d'introduction à l'endommagement laser dans les matériaux optiques, on a fait le choix de ne s'intéresser qu'au régime pulsé d'un laser Nd:YAG (lien avec la génération de second harmonique).

2.1) Puissance laser en régime continu et régime pulsé :

Le régime continu et le régime pulsé (impulsionnel) sont les deux modes de fonctionnement d'un laser. En régime continu la puissance délivrée peut atteindre la dizaine de kilowatts tandis qu'en régime pulsée la puissance crête, puissance concentrée dans une impulsion peut être de l'ordre du térawatt voir même du pétawatt dans certaines installations.

La puissance d'un laser est définie par la quantité d'énergie qu'il peut fournir par unité de temps. Une représentation schématique des caractéristiques énergétiques d'une irradiation laser en mode pulsé est présentée ci-dessous en figure 4.1.

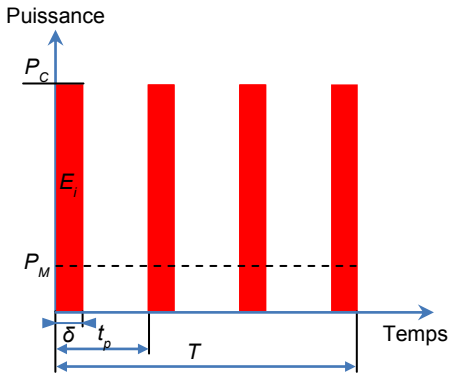


Fig. 4.1 : Caractéristiques énergétiques d'une irradiation par un laser impulsionnel ou à blocage de mode.

On note : *P_C est la puissance crête, P_M la puissance moyenne, δ la durée d'une impulsion, T la durée d'irradiation, t_p la durée entre deux impulsions, $1/t_p$ la fréquence d'irradiation, E_i l'énergie par impulsion, $P_M.T$ l'énergie totale (moyenne).*

L'endommagement laser est le résultat d'une interaction laser-matière qui se traduit par une dégradation matérielle des optiques, entrainant une détérioration ou altération de leur(s) fonction(s) optique(s). Afin de comprendre les dommages pouvant survenir lors d'irradiation laser, il faut commencer par s'intéresser aux différentes interactions laser-matière.

2.2) Interactions laser-matière

Les interactions entre le rayonnement électromagnétiques du faisceau incident et le matériau irradié peuvent être principalement de trois natures : thermique, photo-électronique et mécanique.

L'endommagement laser des matériaux optiques est assez complexe étant une combinaison de ces différentes interactions.

2.2.1) Interaction thermique

L'interaction thermique est liée à l'absorption d'une partie de l'énergie laser par le matériau et se produit lorsque le laser est employé en mode continu et en mode impulsionnel longue durée (durée d'impulsion supérieur à 10 picosecondes) ou haute fréquence (fort taux de répétition) et selon la taille du faisceau. L'absorption peut être intrinsèque au matériau ou extrinsèque et liée à des défauts. L'énergie absorbée est restituée sous forme de chaleur.

Des phénomènes de fusion et de vaporisation peuvent être la conséquence de la chauffe du matériau par l'irradiation. De plus, les vapeurs sont alors susceptibles d'être ionisées et d'engendrer un plasma augmentant la température du matériau environnant.

L'augmentation de la température peut donner lieu à des effets tels que biréfringence, effets non linéaires, emballement thermique (augmentation de l'absorption avec la température) et autofocalisation (gradient d'indice conduisant à une lentille thermique).

Les lasers émettant dans l'infrarouge (Nd:YAG et laser à CO_2) sont particulièrement assujettis à ce type d'interaction.

2.2.2) Interaction photoélectronique

L'interaction photoélectronique est définie comme une perturbation des liaisons interatomiques due à l'excitation des électrons de valence par absorption d'au moins un photon. Cette absorption nécessitant des photons de haute énergie (domaine UV ou durée d'impulsion de l'ordre de la femtoseconde) peut conduire à l'ionisation des atomes irradiés et induire des effets d'avalanches électroniques jusqu'à causer un claquage diélectrique.

Rethfeld *et al.* [Rethfeld10] expliquent que le claquage diélectrique induit par l'interaction laser-matière est initié par une augmentation de la densité d'électron libre dans la bande de conduction. Le champ électrique interne responsable de la « force » et des mécanismes d'absorption de photons est calculé en dépendance avec la densité d'électron libre. Cette densité devient critique lorsque la densité n_p est telle que la fréquence du plasma du gaz d'électrons libres généré est égal à la fréquence du laser.

Des défauts et inhomogénéités sont propices à une sur-intensification du champ électrique et ainsi à ce type d'interaction.

2.2.3) Interaction mécanique

L'interaction mécanique est la conséquence de la création du plasma. En effet, ce dernier engendre lors de sa détente des ondes de compression (plasma s'initiant dans le volume) et ondes de choc (plasma s'initiant dans l'air) dans le matériau entrainant ainsi des contraintes mécaniques.

De plus, l'augmentation, plus ou moins localisée, de la température peut donner lieu à des effets : expansion thermique, gradient de température pouvant entrainer des contraintes et induire des fissurations et fracturations. En effet, un coefficient d'expansion thermique faible entrainera donc une augmentation des processus d'endommagement [Natoli02].

Après avoir introduit la problématique de l'endommagement laser à savoir la puissance laser mise en jeu ainsi que les différentes interactions laser-matière, nous allons présenter l'origine et la nature des centres précurseurs de l'endommagement laser.

3) Origine et nature des centres précurseurs de l'endommagement laser

3.1) Validation des centres précurseurs

Dans le cas d'un matériau « parfait », c'est-à-dire exempt de tout défaut, l'endommagement laser survient lorsque la valeur du champ électrique dépasse une valeur « seuil » propre à ce matériau. Ce phénomène est appelé claquage diélectrique.

Expérimentalement, le seuil d'endommagement laser mesuré est bien plus bas que le seuil calculé théoriquement pour un matériau donné. On peut citer le cas de la silice qui a un seuil déterminé expérimentalement (15 J/cm^2 déterminé à l'institut Fresnel) 30 fois plus petit que son seuil théorique (450 J/cm^2 déterminé par Rubenchik et Feit) à 355 nm. Carr *et al.* [Carr03] affirment également que le seuil d'endommagement laser d'un matériau est plus petit que la limite de claquage intrinsèque.

Les hypothèses adoptées par la communauté scientifique sont basées sur la conséquence de la présence de défauts tels que les inclusions et les impuretés [Lamaignère07], les défauts structurels (centres colorés), les contaminants de surface et les défauts surfaciques (rayures, fractures, rugosité et inhomogénéité de structure). Ces défauts initiateurs sont les centres précurseurs de l'endommagement. La probabilité d'endommagement revient à la probabilité de présence de défauts recevant une densité d'énergie supérieure à leur(s) seuil(s) intrinsèque(s) [Natoli02]. De plus, Reyné *et al.* [Reyné09] présentent les inhomogénéités du cristal et les phénomènes d'autofocalisation, de walk-off et de Génération de second harmonique « parasite » comme des candidats potentiels à l'endommagement.

Nous présenterons brièvement ces différents types de défauts important à la compréhension de l'endommagement laser. Certains défauts étant déjà présentés dans le chapitre 3 « Qualité cristalline ».

3.2) Inclusions et impuretés

Des inhomogénéités de structure comme des inclusions ou des impuretés peuvent entrainer une augmentation locale du champ électrique et ainsi favoriser des mécanismes d'avalanches électroniques pouvant provoquer le claquage diélectrique du composant. Une avalanche électronique est définie comme une croissance exponentielle de la population d'électron libre liée à l'absorption de photons par les électrons de la bande de conduction [Lamaignière07].

De plus, ces centres précurseurs peuvent posséder de fort coefficient d'absorption et ainsi absorber une partie de l'énergie du faisceau incident entrainant une augmentation de la température locale et de la matrice environnante par conduction thermique. Des contraintes mécaniques peuvent ainsi être générées.

Ces défauts s'incorporent dans le matériau lors de sa phase de croissance et sa fabrication. Lamaignère *et al.* [Lamaignère09] évoquent le fait que les particules étrangères incluses dans le cristal lors de sa croissance absorbent une fraction de la radiation incidente. Tan *et al.* [Tan00] ont montré quant à eux que dans BBO, Ba^{2+} peut être substitué par une espèce ionique avec un rayon plus petit comme Fe^{2+},

Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ti^{2+}, Al^{3+}, Pt^{2+}. Ces impuretés sont néfastes lors de la génération de quatrième harmonique (266 nm) dans la mesure où elles présentent de fort pic d'absorption autour de 266 nm et qu'elles augmentent ainsi le coefficient d'absorption du matériau et diminue son seuil d'endommagement.

3.3) Défauts structurels (centres colorés)

Une irradiation intense peut créer des zones où la structure atomique et électronique est modifiée. Ces défauts structurels générés sont appelés centres colorés. Ils entrainent une augmentation de l'absorption et de la température pouvant provoquer une augmentation des contraintes thermo-mécaniques.

Les centres colorés ont une durée de vie de quelques millisecondes à température ambiante.

3.4) Contaminants de surface

Les étapes de découpe et de polissage entrainent la formation sous la surface de micro-craquelures qui forment une sous-couche endommagée. Cette sous-couche endommagée est appelée « couche de passage » et son épaisseur est comprise entre 1 et 100 µm. Des particules étrangère au matériau peuvent ainsi y pénétrer. Ces contaminants peuvent être de différentes natures (métallique, diélectrique, organique) et provenir de différentes sources (structure métallique du laser, résidus de découpe et de polissage, atmosphère environnante, expérimentateur). Cette contamination entraine les mêmes conséquences que la présence d'impuretés ou d'inclusions absorbante. Lamaignère *et al.* [Lamaignère07] ont étudiés les liens entre les contaminants liés au polissage et l'endommagement laser.

Par ailleurs, les étapes de découpe et polissage génèrent des défauts non absorbants tels que des rayures, des fractures et des rugosités. Ces défauts entrainent une exaltation du champ électrique incident via des phénomènes de diffractions et d'interférences favorisant des mécanismes d'avalanches électroniques pouvant conduire à un claquage diélectrique du composant. De plus, Sarat *et al.* [Sarat79] ont émis l'hypothèse dans leurs travaux que le seuil de dommage d'une surface rugueuse dépend de la surface effective exposée.

3.6) Autofocalisation

L'autofocalisation est un processus qui peut se produire lorsque l'intensité du faisceau laser est assez importante pour modifier l'indice de réfraction par effet Kerr (optique non linéaire) [Hildenbrand08a]. En effet, l'indice de réfraction dépend de la température et dans le cas d'un faisceau gaussien un gradient radial de température peut apparaitre lié à l'intensité plus élevée au centre que sur les bords du faisceau. Ce gradient radial de température transforme le matériau en une lentille dont la distance focale dépend de la puissance incidente et de la durée d'irradiation. La focalisation induite augmente l'intensité maximale dans le matériau et peut conduire à des effets thermo-mécaniques pouvant conduire à un phénomène de filamentation et à l'endommagement laser. En plus du fait que l'autofocalisation augmente l'intensité maximale, elle modifie également la position du spot [Hildenbrand08a].

Selon Reyné *et al.* [Reyné09], ce phénomène peut être négligé à faible fluence (< 50 J/cm^2). Hildenbrand *et al.* [Hildenbrand08b] précisent que l'autofocalisation peut être évitée en travaillant à faibles puissances ($P < 0{,}25\ P_{\text{critique du matériau}}$) et en faisceaux parallèles.

3.6) Autres phénomènes

D'autres phénomènes peuvent perturber la mesure de l'endommagement laser tels que la génération « parasite » de second harmonique, les effets dus à la biréfringence (aberrations, walk-off) [Hildenbrand08a, Reyné09].

4) Métrologie et caractérisation expérimentale de la tenue au flux laser des matériaux optiques

De nombreux dispositifs expérimentaux de mesure de tenue au flux laser ont été développés et sont employés pour caractériser les composants optiques. De plus, de nombreux facteurs peuvent influencer la mesure. Nous pouvons citer par exemple le critère d'endommagement, la longueur d'onde, la procédure de test, la durée d'impulsion, la fréquence de tir (taux de répétitions), la zone irradiée (face avant, face arrière ou volume) et la qualité du composant optique. Ainsi la comparaison des résultats issus des différents dispositifs avec des paramètres d'irradiations pouvant varier est relativement difficile.

Cependant, au sein de l'institut Fresnel de l'université d'Aix-Marseille de Marseille, des études sur la tenue au flux laser sont entreprises depuis 1996 afin d'en obtenir

une quantification fiable. Pour cela, une optimisation et une automatisation du contrôle des paramètres de tirs et de la détection des endommagements sont conduits au cours des mesures.

Le principe général des mesures de tenue au flux laser consiste à irradier le composant à différentes densités d'énergie (fluences exprimées en J/cm^2) et, après analyse des zones (sites) testées, à en constater la présence ou non d'endommagement afin d'en tirer la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence. Le critère d'endommagement laser doit avant toute chose être défini : il s'agit de la plus petite modification irréversible et détectable d'un matériau intervenant après une irradiation laser. Le seuil d'endommagement également appelé LIDT (Laser Induced Damage Threshold) est définit par la valeur limite à partir de laquelle le composant optique est dégradé ou autrement dit comme la plus grande densité d'énergie pour laquelle la probabilité d'endommagement est nulle.

4.1) Mesures de probabilité d'endommagement

4.1.1) Echantillonnage / maillage du composant optique

La mesure de probabilité d'endommagement d'un composant optique s'effectue en procédant à un échantillonnage ou maillage. La matrice de test constitue les différents sites irradiés à différentes fluences données. La figure 4.2 présente le principe de base d'une mesure statistique où *n* sites (ici n = 10) sont testés à différentes fluences (F1, F2, F3, …) et cet échantillonnage permet d'en déduire une probabilité d'endommagement laser pour chaque fluence choisie.

Dans la mesure où les composants optiques comme les cristaux non linéaires convertisseur de fréquence sont de petites dimensions aux coûts élevés, une optimisation de la matrice doit être effectuée. La taille du faisceau et la distance inter-sites, distance entre chaque site, doivent être réduits au maximum tout en tenant compte de la limitation de la zone modifiée après tir laser. En effet, la distance entre 2 sites est limitée par une surface modifiée [Gallais03] et il est nécessaire d'éviter toute interaction entre les sites [Hildenbrand08a].

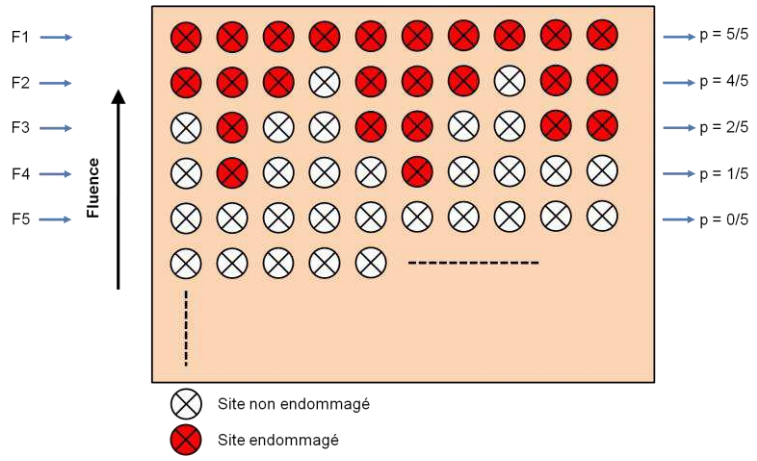


Fig. 4.2 : Principe d'une mesure statistique de tenue au flux laser : *n* sites testés pour différentes fluences. La probabilité d'endommagement du matériau, donnée par $p = k/n$ avec *k*, le nombre de sites endommagés. Une courbe de probabilité d'endommagement du composant en fonction de la fluence d'irradiation en est tirée.

Après avoir décrit le maillage de l'échantillon, il faut alors définir les différentes procédures de tests de tenue au flux : méthodes de test 1-on-1, S-on-1, R-on-1 et « Raster-Scan ».

4.1.2) Procédure de test 1-on-1

La norme ISO 11254-1 [Iso00] définie la procédure de test 1-on-1 : *n* sites indépendants sont irradiés successivement par un seul tir laser pour *i* fluences (densité d'énergie) différentes.

Pour chacune des fluences, la probabilité d'endommagement *p* du matériau est définie par le rapport *k/n*, rapport entre le nombre de sites endommagés *k* et le nombre de sites testés. Une courbe d'endommagement peut alors être réalisée représentant la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence.

Le seuil bas d'endommagement, que l'on qualifiera de seuil d'endommagement par la suite, est définit alors comme la plus grande densité d'énergie pour laquelle la probabilité d'endommagement est nulle. Le seuil haut qualifie la fluence au dessus de laquelle l'endommagement est certains. En ce qui concerne la pente de la courbe d'endommagement, elle est représentative de la densité de précurseurs de l'endommagement laser présents dans le matériau testé. Le seuil bas est un paramètre intrinsèque tandis que le seuil haut est un paramètre dépendant du diamètre du spot et de la densité de défaut [Natoli02]. La procédure 1-on-1 est souvent choisie pour éviter les effets de conditionnement [Natoli02] dont nous discuterons plus tard dans ce chapitre et afin d'éviter l'accumulation de dommage [Krupych05].

La figure 4.3 présente l'allure d'une courbe d'endommagement ainsi que les seuils bas et haut et la pente [Bertussi05].

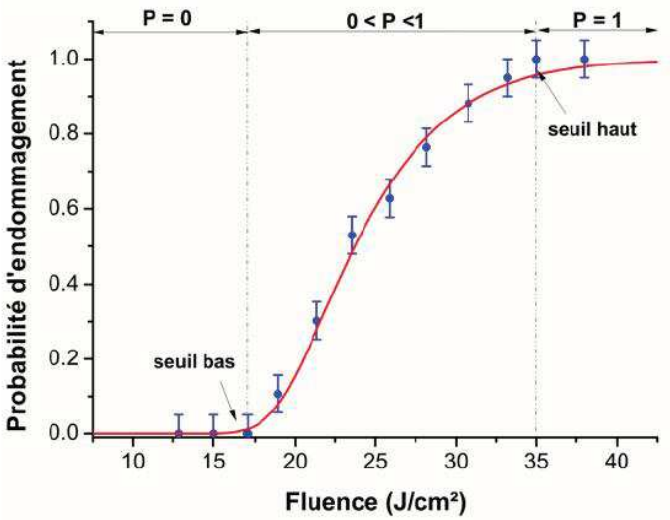


Fig. 4.3 : Allure d'une courbe représentant la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation (silice).

Par ailleurs, les représentations schématiques de l'énergie vue par un site pour la procédure de test 1-on-1 ainsi que pour les autres procédures (S-on-1 et R-on-1) sont proposées en figure 4.4.

4.1.3) Procédure de test S-on-1

La procédure de test S-on-1 est définie par la norme ISO 11254-2 [Iso01]. *n* sites indépendants sont irradiés pour différentes fluence comme dans la procédure de test 1-on-1, cependant chaque site est irradié par des tirs répétés à fluence constante jusqu'à endommagement ou jusqu'à ce que le nombre de tirs *S* soit atteint. Ainsi, une courbe représentant la probabilité d'endommagement après *S* tirs en fonction de la densité d'énergie (ou puissance) est obtenue. Une représentation schématique de l'énergie vue par un site pour cette procédure de test est présentée en figure 4.4.

Contrairement à la procédure précédente, un « effet mémoire » peut apparaître dans certains matériaux vis-à-vis des tirs laser successifs. En effet, l'accumulation de tirs peut fragiliser le composant [Lamaignère09] et ainsi induire un claquage à des fluences d'irradiation plus faibles que le seuil obtenu en mono-coup : ce phénomène est appelé « fatigue » du matériau.

Ce test est tout particulièrement intéressant dans la mesure où il permet d'avoir une idée concrète du seuil d'endommagement sous tirs répétés, conditions de fonctionnement dans les systèmes lasers plus réaliste que le test 1-on-1.

4.1.4) Procédure de test R-on-1

La procédure R-on-1 consiste à irradier sous tirs répétés *n* sites indépendants avec une rampe d'énergie jusqu'à l'endommagement. Un seuil d'endommagement est alors obtenu pour chaque site testé. Une courbe de probabilité R-on-1 peut être tracée via ces mesures représentant la probabilité d'endommagement cumulée en fonction de la fluence. Une représentation schématique de l'énergie vue par un site pour cette procédure de test est présentée en figure 4.4.

Cependant, l'interprétation des résultats est moins aisée que les deux premières procédures. Effectivement, des paramètres supplémentaires sont ajoutés dans ce type de test tels que la fluence initiale, le nombre de tir, le pas entre deux fluences et la pente de la rampe de fluence [Gallais03]. De plus, aucune norme ne définit ces paramètres ce qui rend très difficiles les comparaisons des résultats issus de mesures différentes.

Cette méthode présente néanmoins l'avantage de pouvoir étudier des composants de petites tailles puisque chaque site testé révèle une valeur du seuil d'endommagement et permet de limiter la taille de la zone irradiée. De plus, comme l'indique Gallais *et al.* [Gallais03], cette procédure reste souvent utilisée car adaptée à des études statistiques rapides et proches des conditions d'utilisations actuelles.

Sur certains composants, le seuil d'endommagement obtenu peut être supérieur à celui en mode 1-on-1. En effet, la pré-irradiation laser à des fluences plus faibles explique l'augmentation du seuil et ce phénomène est appelé « conditionnement laser ».

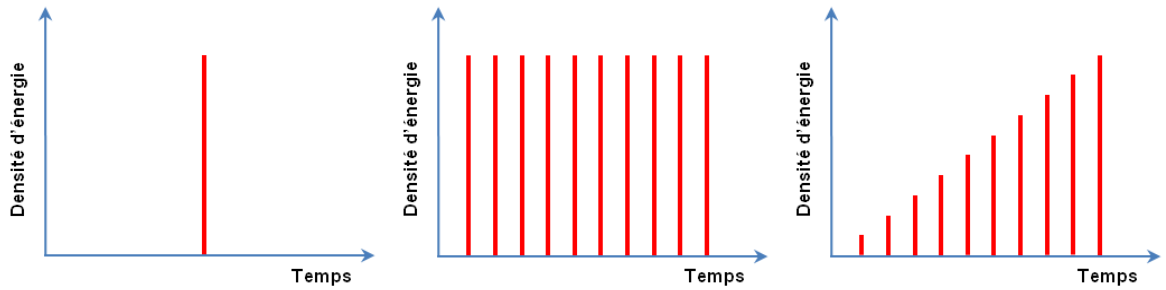


Fig. 4.4 : Représentation schématique de l'énergie vue par un site pour les différentes procédures de test : 1-on-1, S-on-1, R-on-1.

4.1.5) Procédure de test « Raster-Scan »

La procédure « Raster-Scan » consiste à irradier à fluence constante et de façon homogène un composant optique par recouvrement de faisceau. Cette méthode, visant à simuler un faisceau de grande taille, permet de révéler tous les centres précurseurs présents dans le composant optique testé et s'endommageant à une fluence donnée. Les dommages initiés sont comptés et associés à la fluence d'irradiation afin de représenter finalement la densité de dommage en fonction de la fluence. La figure 4.5 ci-dessous présente un schéma de principe d'une mesure de tenue au flux laser en mode « Raster-Scan ».

Un des avantages de cette technique est qu'elle permet de détecter les centres précurseurs (défauts initiateurs) présents en très petite densité par rapport à la taille du faisceau d'irradiation [Lamaignère09] et de déterminer le seuil fonctionnel des optiques.

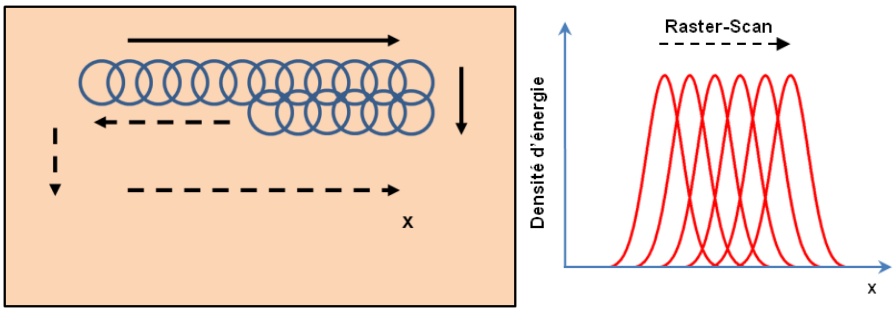


Fig. 4.5 : Schéma de principe d'une mesure de tenue au flux laser en mode Raster-Scan à l'aide d'un faisceau gaussien. La surface totale de l'échantillon est irradiée par recouvrement de faisceau, la fluence de consigne restant constante, afin de « simuler » un test d'endommagement laser à l'aide de faisceau laser de grande taille.

4.1.6) Influence des paramètres de tir

La probabilité d'endommagement d'un matériau et ainsi le seuil d'endommagement laser dépendent fortement des paramètres de tir laser tels que la longueur d'onde, la durée d'impulsion, la fréquence de tir (taux de répétition), le nombre de tir, la taille et la géométrie du faisceau, la zone de focalisation (face avant, face arrière et volume), les directions de propagation et de polarisation ainsi que la procédure de test [Carr03, Gallais03, Hildenbrand09].

- **Longueur d'onde**

En effet, la diminution de la longueur d'onde entraine des seuils d'endommagement plus petit. Wagner *et al.* [Wagner10] ont observé ce phénomène dans LBO (1-on-1) où $Seuil_{355} < Seuil_{532} < Seuil_{1064}$. Cette dépendance peut être liée soit aux mêmes centres précurseurs qui absorbent plus ou moins selon la longueur d'onde soit à

différents centres précurseurs qui absorbent différemment toujours selon la longueur d'onde. De plus, le seuil diminue également lorsque la longueur d'onde diminue dû à l'absorption du matériau dans l'UV. Carr *et al.* [Carr03] ont montré que la dépendance du LIDT avec la longueur d'onde était en accord avec des défauts assistants l'absorption multi-photons. En effet, ils ont révélé des marches distinctes dans le seuil d'endommagement ayant lieu à des énergies des photons très particulières dans la mesure où elles correspondent à des fractions entières de l'énergie de gap E_g. Ces énergies des photons sont associées aux nombres entiers de photons nécessaires pour le passage d'un électron à travers le gap et suggèrent ainsi un phénomène de « multiphoton ionization » (excitation des électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction par absorption simultanée de plusieurs photons). Dans la même idée, Reyné et *al.* [Reyné10] ont montré que dans KDP 7 photons à 1,18 eV et 3 photons à 3,54 eV étaient respectivement nécessaires à 1ω (1064 nm) et 3ω (355 nm) pour qu'un électron de valence puisse passer le « band-gap » de 7,8 eV. Ils ont déduit ainsi que la densité libre d'électron libre conduisant à l'endommagement laser était produite par un mécanisme d'absorption 3 photons.

- **Durée d'impulsion**

La durée d'impulsion (δ), durée de l'interaction laser-matière, influence la probabilité d'endommagement mettant en jeu différents processus dont nous avons discuté auparavant. De plus, pour des durées d'impulsion supérieures à 10 picosecondes et en présence de défauts absorbants, la température atteinte par ces derniers est proportionnelle à δ^{-p} avec p proche de ½ et ainsi le seuil d'endommagement tend à suivre une loi proche de $\delta^{-1/2}$ [Gallais03]. Cette dépendance temporelle est caractéristique de l'interaction laser-matière de nature thermique.

Concernant le taux de répétition des impulsions : généralement, plus il est important, plus la probabilité d'endommager le matériau sera élevée et son seuil par conséquent diminué. En effet, la fréquence de répétition et donc le temps entre chaque tir (relaxation) peuvent conduire à un stockage de la chaleur et à une augmentation locale de la température [Gallais03, Martin03].

- **Taille du faisceau**

La taille du faisceau est un paramètre à considérer également dans la mesure où un grand diamètre du faisceau augmente la probabilité d'endommagement [Natoli02] et qu'à énergie de sortie du laser constante, la diminution de la taille du faisceau augmente la densité d'énergie et ainsi la probabilité d'endommagement. De plus, Martin *et al.* [Martin03] ont montré qu'à une fluence donnée et pour des pulses de l'ordre de la nanoseconde, le taux d'ablation dépend de la taille du spot d'irradiation

et que le seuil d'endommagement diminue lorsque le rayon du faisceau augmente entre 20 et 400 µm.

- **Zone de focalisation**

La mesure de la tenue au flux dépend de la zone de focalisation (d'irradiation) Les seuils d'endommagement sont trouvés différents si le faisceau laser est focalisé en face d'entrée (avant), en volume ou en face de sortie (arrière). La face de sortie est plus fragile que la face d'entrée comme Tan *et al.* [Tan00] ont pu le montrer dans BBO. Natoli *et al.* [Natoli02] précisent que les types et les nombres de défauts en surface et en volume sont différents.

Les seuils d'endommagement en surface sont généralement inférieurs à ceux en volume. Des exceptions ont néanmoins été constatées. En effet, Jarboe *et al.* [Jarboe07] constatent que le seuil en volume dans KD_2PO_4 (DKDP) est inférieur au seuil en surface. Hildenbrand *et al.* [Hildenbrand09] observent également pour $KTiOPO_4$ (KTP) et $RbTiOPO_4$ (RTP) un seuil en volume plus petit qu'en surface (sans revêtement).Des dommages surfaciques apparaissant à des fluences plus importantes que les dommages en volume ont aussi été révélés dans KH_2PO_4 (KDP) par Reyné *et al.* [Reyné09].

- **Directions de propagation et de polarisation**

L'anisotropie des matériaux non linéaires peut conduire à une anisotropie du seuil d'endommagement. Il peut dépendre alors de la direction de propagation ainsi que la direction de polarisation du faisceau laser [Hildenbrand09]. Reyné *et al.* [Reyné09] expliquent que cette possibilité de dépendance du LIDT est liée au tenseur de susceptibilité électrique $\chi^{(n)}$.

Hildenbrand *et al.* [Hildenbrand09] ont montré que la polarisation influence fortement la résistance à l'endommagement dans KTP avec un plus grand LIDT pour une polarisation suivant Z (80 J/cm^2 au lieu de 10 J/cm^2). Ils justifient ce phénomène par le fait que les centres colorés sont stables près des lacunes d'ions K^+ et que pour une polarisation Z, les cations K^+ peuvent se loger dans les sites-lacunes et déstabiliser les centres colorés. Wagner *et al.* [Wagner10] montre par la suite également une anisotropie du seuil d'endommagement dans LBO dépendant de la polarisation et précisent l'importance des lacunes en Li^+ stabilisant les centres colorés.

- **Procédure de test**

La procédure de test influence aussi la probabilité d'endommagement comme nous avons pu l'introduire lors de la présentation des différentes procédures de test dans la mesure où des phénomènes peuvent intervenir comme un effet de « fatigue » ou un « conditionnement » du matériau. S-on-1 et R-on-1 sont les méthodes concernées respectivement pour la fatigue et le conditionnement.

Natoli *et al.* [Natoli02] expose qu'une pré-irradiation d'un échantillon à une fluence plus petite que son seuil d'endommagement laser le conditionne et permet un « shift » du seuil vers les plus hautes fluences. Demange *et al.* [Demange04] révèlent ce phénomène dans KDP et DKD. Jarboe *et al.* [Jarboe07] confirment le conditionnement du DKDP grâce à une pré-irradiation à 5 J/cm^2.et supposent que les précurseurs sur ou proche de la surface (1 µm) sont déplacés ou modifiés (conditionnés).

Gallais *et al.* [Gallais03] montrent dans le BK7 (verre borosilicate) que le nombre de tir influence le LIDT. Le seuil diminue lorsque le nombre de tir (pulse) est augmenté. Cet effet de fatigue est observé également par Hildenbrand *et al.* [Hildenbrand09] dans KTP et RTP et le LIDT se stabilise après 20 pulses. Wagner *et al.* [Wagner10] révèlent dans LBO un grand effet de fatigue à 1064 nm, un petit effet à 532 et aucun effet à 355 nm. Ils montrent ainsi que l'effet de fatigue est dépendant de la longueur d'onde et qu'il diminue quand l'énergie des photons augmente.

Il n'existe donc pas de valeur « absolue » de tenue au flux laser d'un matériau donné et il est nécessaire de joindre à un seuil d'endommagement laser les différentes caractéristiques de la procédure ainsi que les paramètres de tir.

4.2) Caractérisation expérimentale de la tenue au flux

4.2.1) Présentation du banc de mesure de tenue au flux

Le dispositif expérimental que nous allons décrire permet de réaliser des mesures de tenue au flux laser en régime pulsé nanoseconde aux longueurs d'onde du laser Nd:YAG : à la fondamentale à 1064 nm et à ses harmoniques à 532, 355 et 266 nm. Dans notre étude, nous utiliserons seulement la longueur d'onde 1064 nm. La figure 4.6 présente le schéma du montage.

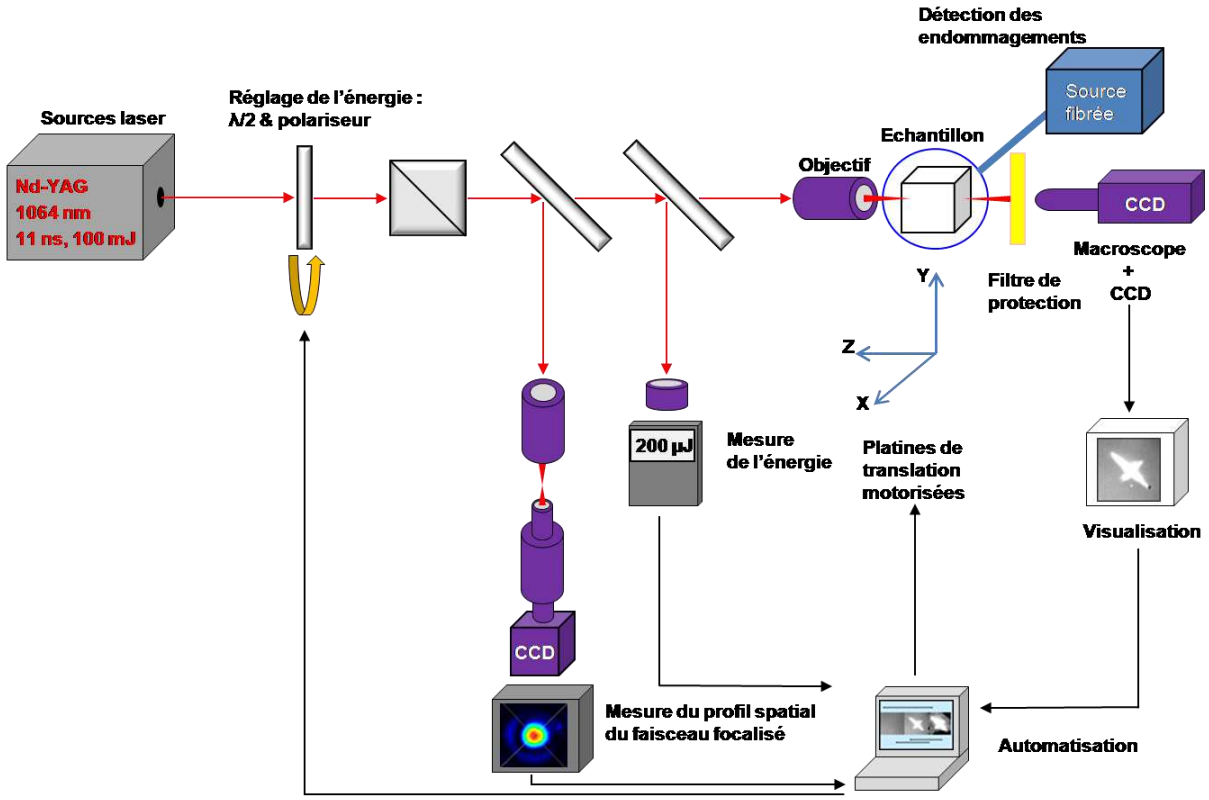


Fig. 4.6 : Schéma du dispositif expérimental de tenue au flux laser.

Il est constitué par les éléments suivants :

- Un laser Nd:YAG Quantel YG 980, Q-switch (@ 1064 nm, 11 ns, 100 mJ)
- Une lame demi-onde permet de contrôler l'énergie des impulsions laser
- Un cube polariseur Glan-Laser sépare les composantes de polarisation S et P
- Une caméra CCD mesure (en temps réel) le profil spatial du faisceau focalisé
- Un détecteur pyroélectrique Ophir PE 10 fixé sur un moteur rotatif mesure (en temps réel) l'énergie pour chaque tir laser
- Un objectif de microscope permet de focaliser fortement le faisceau laser sur l'échantillon. Une lentille plan-convexe (f = 20 cm) est utilisée dans notre cas si la focalisation souhaitée est faible (les tailles de faisceau peuvent être réglées entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres).

Remarques : l'intérêt de focaliser le faisceau et d'utiliser une lentille plan-convexe (ou un objectif de microscope) à faible profondeur de champs est de pouvoir effectuer séparément les mesures de tenues au flux en face avant, arrière et en volume.

- Une platine de translation motorisée XY gère le déplacement de l'échantillon dans le plan orthogonal à la direction d'irradiation laser afin d'adresser la matrice de sites
- Une source fibrée et une caméra munie d'un macroscope détectent les éventuels sites endommagés
- Un filtre de protection protège le dispositif d'observation des longueurs d'onde des sources laser
- Un système d'automatisation géré par un programme développé avec le logiciel LabVIEW contrôle le pilotage des sources laser, la rotation de la lame demi-onde, l'acquisition du profil spatial et temporel, l'énergie pour chaque impulsion, la position de la lentille de focalisation, le déplacement des platines de translation motorisées du porte-échantillon, l'acquisition et le traitement des images de la caméra CCD pour la détection des dommages. De plus, ce programme permet la mesure de tenue au flux laser selon les procédures 1-on-1, S-on-1 et R-on-1.

4.2.2) Détection des dommages

L'observation de l'échantillon et des sites irradiés est assuré par une caméra CCD haute sensibilité (Cohu 4910 ; 0,02 lux) munie d'un zoom à focale variable (Edmund VZM 450i) possédant une grande profondeur de champ grâce à un diaphragme intégré. Ce dispositif présentant une longue distance de travail (90 mm) permet d'observer à travers des composants optiques épais (dommage en face avant, arrière et en volume) et d'avoir accès à un grossissement maximum de 180 fois.

Afin de ne pas endommager la caméra CCD qui se trouve sur l'axe optique du laser, des filtres de protection coupant les longueurs d'onde des sources laser sont placés devant le dispositif de visualisation.

Les endommagements sont détectés in-situ (et en temps réel) par rétro-diffusion grâce à une lampe halogène fibrée de forte puissance (Schott KL 1500 LCD, 1500 W) qui vient éclairer l'échantillon. La détection est automatisée par un traitement des images de chaque site avant et après irradiation laser qui sont comparées (algorithme standard basé sur la soustraction d'image pixel par pixel avant et après tir).

La figure 4.7.a présente l'observation d'un site avant et après tir et la soustraction. Dans notre configuration et en considérant le grossissement, une variation d'un pixel détectée représente une modification de surface après irradiation de 0,50 μm^2. Cette modification constituera notre critère d'endommagement

De plus, une observation de la morphologie des endommagements ex-situ est effectuée avec un microscope (Carl Zeiss Axiotech) pouvant travailler en champ clair ou sombre ou en contraste interférentiel (mode Nomarski). La figure 4.7.b présente un cliché de microscopie en mode Nomarski d'un site endommagé [Hildenbrand08b].

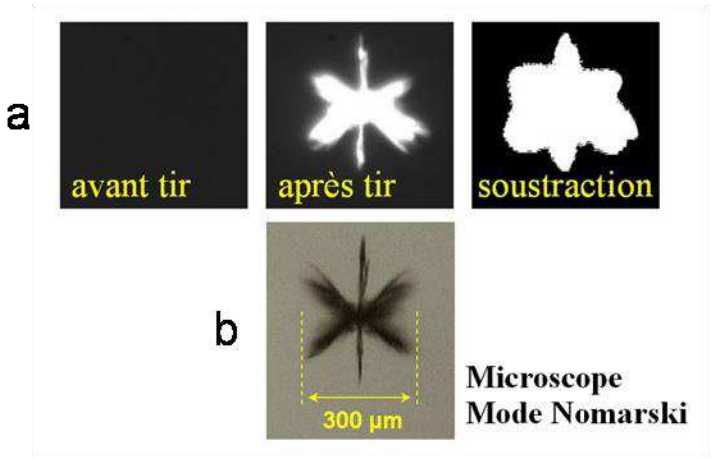


Fig. 4.7 : Endommagement dans LBO @ 1064 nm. (a) Détection in-situ d'un endommagement par soustraction des images prises avant et après irradiation laser du site. (b) Observation ex-situ au microscope en mode Nomarski.

Ce dispositif présente les avantages d'une détection des endommagements de manière in-situ et en temps réel mais également de fournir leurs morphologies approximatives (comparaison des clichés 4.7.a après tir et 4.7.b)

Remarque : Comme Tan *et al.* [Tan00] le décrivent dans leur travaux, un flash et un son aigu peuvent être distingués dans la plupart des cas où il y a endommagement. Effectivement, l'augmentation rapide de la température locale liée aux absorptions de défauts provoque une onde de choc du faisceau de haute énergie et des fractures éventuellement.

4.2.3) Contrôle expérimental des conditions de tir

Le contrôle expérimental des conditions de tir est nécessaire afin que les mesures ne soient pas entachées d'erreurs liées aux fluctuations. De plus, l'automatisation du système permet d'éliminer les erreurs liées à l'expérimentateur et garantit une rapidité de traitement des données. Parmi les paramètres contrôlés à chaque tir, nous retrouvons le profil spatial et l'énergie totale donnant accès à la fluence.

Le faisceau fourni par le dispositif laser est de forme gaussienne et son profil spatial est enregistré pour chaque tir et donne accès aux dimensions réelles du faisceau (largeur au waist à $1/e^2$).

La densité d'énergie (fluence) de chaque tir est extraite du profil spatial (taille du faisceau) et de l'énergie enregistrée respectivement par la caméra CCD et le détecteur pyroélectrique. Cependant, une surestimation de l'énergie et donc de la fluence et de la tenue au flux laser du matériau est constatée. En effet, la quantité d'énergie dans les « pieds » de la gaussienne est prise en compte par le détecteur pyroélectrique relevant l'énergie globale. Ainsi, afin d'éviter une surestimation du seuil, il est défini une taille de spot effective : la surface effective (norme ISO 11254-1). Pratiquement, la surface effective d'un faisceau quelconque (le faisceau n'étant pas parfaitement gaussien) est déterminée en analysant l'image ou profil spatial du faisceau focalisé.

La surface effective S_{eff} est définie par :

$$S_{eff} = E_T \frac{S_{pixel}}{E_M}$$

Avec E_T la somme des valeurs de tous les pixels, S_{pixel} la surface d'un pixel et E_M valeur maximale de l'ensemble des pixels.

Cette surface effective relie l'énergie totale du faisceau mesuré via le détecteur pyroélectrique (autrement dit E_T) et la fluence maximale (autrement dit E_M), fluence de l'irradiation que l'on recherche. Les fluences seront alors calculées en tenant compte des surfaces effectives et les tailles des faisceaux sont données avec les diamètres aux waists à $1/e^2$.

Ainsi, ces contrôles fins de l'ensemble des paramètres de tir ainsi que l'automatisation du dispositif permettent une reproductibilité des mesures.

4.2.4) Incertitude sur la mesure

La tenue au flux est déduite de mesures statistiques et la précision de ces mesures est d'autant meilleure que le nombre de sites testés est grand. Cependant, afin d'endommager le moins possible les composants optiques coûteux et de petites tailles, ce nombre de site soit être aussi petit que possible. De plus, il est important de remarquer qu'il est surtout intéressant d'irradier le plus de sites à faible fluence afin d'obtenir une meilleure précision du seuil bas d'endommagement.

L'incertitude sur la mesure et la détermination des barres d'erreurs a été décrit par Hildenbrand et *al*. [Hildenbrand08a, Hildenbrand08b]. Afin d'alléger ce chapitre, nous présentons en Annexes [Annexe B.3] la précision de l'estimation qui est caractérisée par les barres d'erreurs Δ_p correspondant à un niveau de confiance choisi *c*.

4.4) Etude de l'endommagement laser d'un cristal non linéaire : $Li_2B_4O_7$ (LTB ou LB4)

Au cours de cette thèse, nous avons portés principalement nos vus sur l'étude des cristaux de YAB et LYSB et nous espérions étudier leur endommagement laser. D'autres travaux de recherche (Cristal Laser, FEE, l'ENSCP) et de thèse (Simon Sillas à l'ENSCP) étaient menés en parallèle sur la croissance de ces cristaux afin d'améliorer leur qualité cristalline. Cependant, nous avons mis en évidence de nombreux défauts dans les monocristaux disponibles, ne permettant pas d'envisager une étude d'endommagement sérieuse sur les cristaux de YAB et LYSB. Nous avons donc décidé de nous intéresser à un autre matériau concernant l'approche de l'endommagement laser et nous avons fait le choix d'étudier le tétraborate de lithium, $Li_2B_4O_7$, (LTB ou LB4) dont la structure et les principales caractéristiques sont présentées chapitre I.

4.4.1) Présentation du cristal étudié (échantillon)

Les borates et en particulier le LTB possèdent un seuil de dommage optique élevé. Cette propriété est souvent attribuée au fait qu'ils possèdent des gaps très profonds et que les déplacements des ions et des électrons est rendu très difficile par la compacité du réseau. Les seuils d'endommagement de β-BBO, LBO, CBO, CLBO et LTB, par exemples, sont ainsi parmi les plus élevés de tous les cristaux non linéaires.

Cependant, comme cela a été précisé au cours de ce chapitre, le seuil d'endommagement laser dépend de nombreux paramètres et les seuils que l'on peut trouver dans la littérature sont difficiles à interpréter et juger. En effet, les résultats publiés concernant les seuils d'endommagement manquent très souvent de précision sur les paramètres d'irradiation tels que la durée d'impulsion, la fréquence de tir, le type d'irradiation (faisceau parallèle, focalisation en volume ou en surface dont on peut encore distinguer les faces avant et arrière) ou le dispositif de détection (certaines détection de l'endommagement, par exemple, étaient effectuées à l'œil nu) mais également sur leur dispositif expérimental. Ces paramètres influencent grandement le seuil et ainsi ces valeurs publiées sont inutilisables pour effectuer des comparaisons sérieuses.

Les travaux bibliographiques de Smith *et al.* [Smith08] sur l'endommagement laser de la silice et les paramètres l'influençant peuvent être cités pour exprimer la grande « fourchette » de seuil disponible dans la littérature.

De plus, la plupart des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature datent souvent et n'ont pas été réactualisés et précisés. La qualité des cristaux jouant un

grand rôle sur le nombre de défauts, l'absorption et ainsi le seuil d'endommagement a progressée ces dernières années ce qui justifie de nouvelles déterminations. Avant les normes ISO 11254-1 [Iso00] et 11254-2 [Iso01] datant respectivement de 2000 et 2001, les différentes procédures de mesures du seuil de dommage optique étaient difficilement comparables entre elles.

On se propose néanmoins de présenter avec les tableaux 4.2 et 4.3 une comparaison des seuils d'endommagement (LIDT) en volume et surface de quelques cristaux non linéaires issus de la littérature. Nous avons fait le choix parmi les résultats disponibles de ne présenter que les seuils disposants d'un minimum d'informations expérimentales et, lorsque cela était possible, possédant des paramètres quasi similaires se rapprochant de ceux que nous avons utilisé dans notre caractérisation du LTB. En effet, l'étude sur LTB sera effectuée à la longueur d'onde de 1064 nm avec une durée d'impulsion de 11 ns et une fréquence de tir de 10 Hz.

Les références bibliographiques [Becker98], [Dimitriev91] et [Nikogasyan05] en première colonne des références se réfèrent en fait à des « Handbook » ou publication récapitulative de travaux montrant bien que certains résultats et tout particulièrement les seuils d'endommagement laser n'ont pas été actualisés depuis. La seconde colonne des références présente les auteurs cités et les années de publications de leurs travaux révélant l'ancienneté de ces mesures.

Cristal	Durée d'impulsion τ_p (ns) @ 1064 nm	Seuil de dommage optique en volume (GW/cm^2)	Note	Références	
β-BBO	10	4,5 - 5	10 Hz	[Becker98, Nikogosyan05]	[Ahov87, Kouta99a]
LBO	-	-	-	-	-
CLBO	7	> 0,37	10 Hz	[Nikogosyan05]	[Yap98]
	13	> 0,35			[Kiriyama02]
KDP	10	6,4 - 18,5	-	[Nikogosyan05]	[Wood75]
KTP	10	0,9 - 1	-	[Nikogosyan05]	[Labrovskaya86]
LTB	10	40	10 Hz	[Becker98, Nokogosyan05]	[Komatsu97]

Tab. 4.2 : Comparaison des seuils d'endommagement (LIDT) en volume de quelques cristaux non linéaires dont LTB.

Cristal	Durée d'impulsion τ_p (ns) @ 1064 nm	Seuil de dommage optique en surface (GW/cm^2)	Note	Références	
β-BBO	10	2,6	10 Hz	[Nikogosyan05]	[Kouta99a]
LBO	9	> 0,9	10 Hz	[Becker98, Nokogosyan05]	[Xie91]
CLBO	-	-	-	-	-
KDP	10	3,9 - 18,5	-	[Nikogosyan05]	[Wood75]
KTP	11	1,5 - 2,2	2 Hz	[Nikogosyan05]	[Yankov93]
LTB	10	8,4	10 Hz	[Nikogosyan05]	[Sugawara99]

Tab. 4.3 : Comparaison des seuils d'endommagement (LIDT) en surface de quelques cristaux non linéaires dont LTB.

Les valeurs des seuils d'endommagement en surface et en volume présentées dans les tableaux 4.1 et 4.2 illustre la différence de tenue au flux en fonction de la zone de focalisation discutée précédemment dans ce chapitre. En effet, les seuils en surface sont généralement plus faibles que ceux en volume pour un matériau donné. Cependant, pour certains matériaux tels que KDP et KTP, par exemple, cette tendance n'est pas vérifiée. Concernant le seuil d'endommagement du LTB, très peu de références sont disponible dans la littérature et Komatsu et Sugawara *et al.* [Komatsu97, Sugawara99] sont généralement toujours cités. Comparé aux autres cristaux présentés, LTB présente un seuil de dommage optique très élevé qui lui confère ainsi un net avantage.

Parmi les peu de résultats présents dans la littérature concernant l'endommagement laser dans le LTB, les travaux de Sugawara *et al.* sont distingués. En effet, Sugawara *et al.* [Sugawara99] ont étudié l'évolution du seuil d'endommagement (LIDT) en surface du LTB en fonction de la longueur d'onde. Le tableau 4.4 résume leurs mesures pour des échantillons de LTB à la longueur d'onde 1064 nm et à ses harmoniques 532 et 266 nm.

Un phénomène de décroissance du seuil lorsque la longueur d'onde diminue est observé comme nous avons pu le décrire précédemment.

Longueur d'onde (nm)	τ_p (ns)	$I_{threshold}$ (GW/cm^2)	Note	Références
266	10	0,83	10 Hz	[Sugawara99]
532		1,9		
1064		8,4		

Tab. 4.4 : Seuil d'endommagement en surface du LTB en fonction de la longueur d'onde longueurs d'onde (@ 1064, 532 et 266 nm).

Le LTB présente ainsi de nombreux avantages comme sa large gamme en transmission optique (160-3500 nm), sa facilité de croissance pour l'obtention de larges cristaux avec une excellente qualité optique, une bonne stabilité mécanique facilitant les traitements de découpe et de polissage. De plus, le LTB présente une stabilité chimique (non-hygroscopique), un petit angle de walk-off et les valeurs de seuil d'endommagement laser disponibles dans la littérature sont relativement élevées (40 GW/cm^2 et 8,4 GW/cm^2 respectivement en volume et en surface).

4.4.2) Résultats expérimentaux

Caractéristiques de l'échantillon de LTB

Les cristaux de LTB proviennent d'une croissance Czochralski réalisée au LMOPS. Ils ont été orientés et polis au Laboratoire (LMOPS).

Les deux échantillons à notre disposition sont de forme parallélépipédique. L'un possède 2 faces *c* (perpendiculaire à l'axe optique) polies et le second 4 faces polies dont 2 faces *c* et 2 faces *a* parallèles à l'axe optique. Seul le premier échantillon est présenté ici dans la mesure où les résultats sur le second sont en cours.

Travaux préliminaires

Avant de procéder aux mesures de tenue au flux sur l'échantillon de LTB, quelques étapes préliminaires sont nécessaires. En effet, il faut tout d'abord procéder à la calibration du montage, c'est-à-dire à l'obtention d'une table de fluences (fluence du faisceau laser en fonction de l'atténuation grâce à la lame demi-onde et d'éventuel atténuateur). Les fluences sont calculées en tenant compte de la surface effective que nous avons décrite précédemment.

Il est nécessaire également de procéder aux réglages de la focalisation du faisceau laser sur un échantillon de test afin de ne pas conditionner ou endommager nos

échantillons de LTB. Nous avons utilisé pour cela un échantillon de silice afin de régler la zone de focalisation sur la surface (face avant) et de vérifier si les valeurs de seuil d'endommagement laser dans l'échantillon de silice correspondait aux valeurs précédemment déterminées au cours de campagnes de mesure à l'Institut Fresnel. Une fois ces préparations préliminaires effectuées et la validation du dispositif, la tenue au flux de l'échantillon de LTB peut être étudiée.

Tenue au flux laser d'un échantillon de LTB

Nous avons fait le choix d'étudier la tenue au flux laser du LTB à 1064 nm. Les caractéristiques principales du dispositif laser sont une durée d'impulsion de 11 ns et une fréquence de répétition de 10 Hz. En effet, la procédure de test choisie est la méthode S-on1 avec S = 50 tirs. Il est intéressant de noter qu'à partir d'une campagne de mesure S-on-1, il est possible d'en tirer une courbe de probabilité d'endommagement en mode 1-on-1. En effet, l'exploitation de la procédure de test en tir multiple (S-on-1) a été optimisé au sein de l'équipe ILM (Interaction Laser Matière) de l'institut Fresnel afin de pouvoir remonter, à partir d'une seule mesure à l'ensemble des courbes M-on-1 (avec M variant entre 1 et S) [Hildenbrand09].

L'échantillon étant de petites dimensions, 6 fluences et 20 sites par fluence sont choisies. Les stabilités des fluences pour les différentes fluences sont présentées en Annexes [Annexe B.4]. Le maillage est choisiavec une distance inter-sites de 400 µm. Le diamètre du faisceau à $1/e^2$, quant à lui, a été déterminé égal à 133 µm.

Les figures 4.8 et 4.9 présentent les « courbes » de probabilités d'endommagement 1-on-1 et 50-on-1 avec les barres d'erreurs Δ_p correspondantes à un niveau de confiance choisi de 68 % et 95 % respectivement.

Remarques : Le phénomène d'autofocalisation peut être négligé dans la mesure où le test de tenue au flux est effectué en face avant et qu'une autofocalisation dans l'air nécessite des puissances très importante non atteintes ici. De plus, la génération de second harmonique « parasite » n'est pas considéré dans notre cas puisque l'échantillon aux faces polies c est irradié en incidence normal et que l'angle d'accord de phase est éloigné de la configuration (angle d'accord de phase en type I et type II respectivement égale à 32° et 45,2° pour une conversion 1064 → 532 nm [Sifi02]).

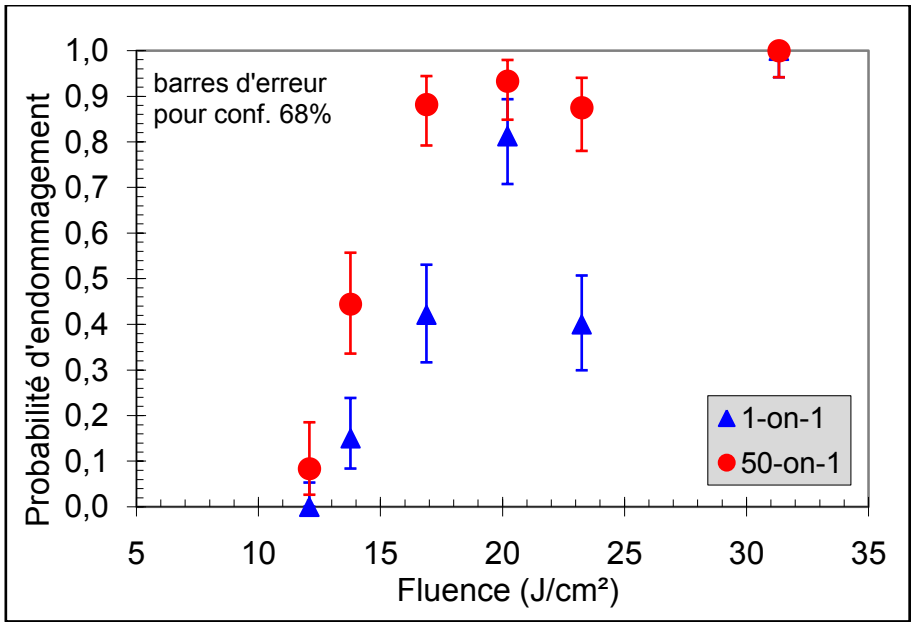


Fig. 4.8 : Comparaison des probabilités d'endommagement 1-on1 et S-on-1 dans LTB (en surface @ 1064 nm) avec les barres d'erreurs Δ_p correspondant à un niveau de confiance choisi de 68 %.

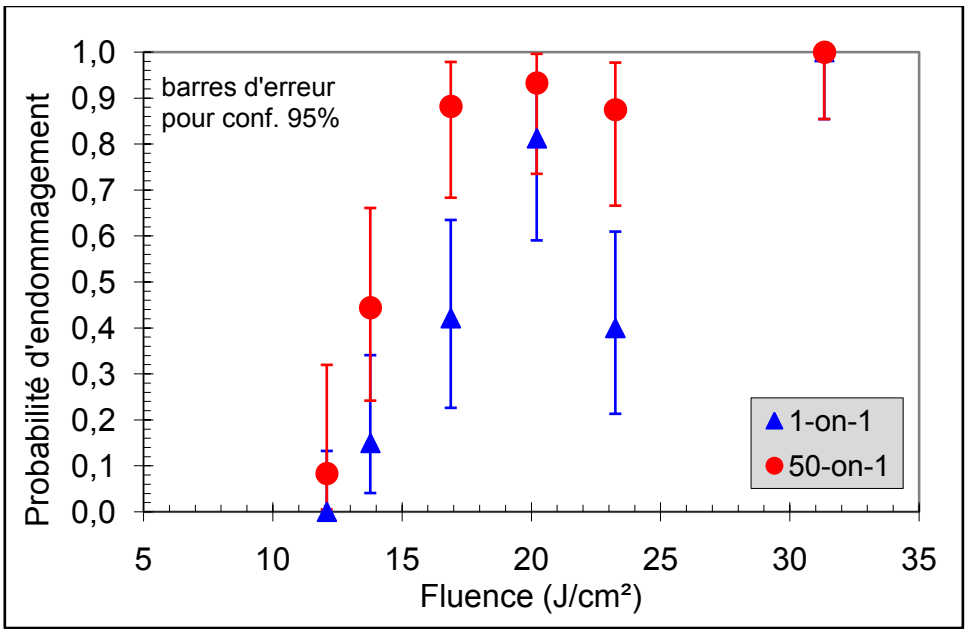


Fig. 4.9 : Comparaison des probabilités d'endommagement 1-on1 et S-on-1 dans LTB (en surface @ 1064 nm) avec les barres d'erreurs Δ_p correspondant à un niveau de confiance choisi de 95 %.

Comme nous l'avons présentée précédemment, la probabilité d'endommagement peut être interprétée comme la probabilité de présence de défauts sous le faisceau d'irradiation. Des modèles statistiques ont été développés par des équipes de recherches et au sein de l'institut Fresnel [Porteus84, Natoli02] afin de « fiter » la courbe de probabilité d'endommagement et d'en extraire des grandeurs caractéristiques de la tenue au flux du matériau testé tels que le seuil

d'endommagement et la densité de centres précurseurs responsables de l'endommagement laser. La figure 4.10 présente les courbes de probabilités d'endommagement 1-on-1 et 50-on-1 avec les barres d'erreurs Δ_p correspondantes à un niveau de confiance choisi de 95 % (fig. 4.9) qui ont été traitées avec le modèle « Méthode max likelihood » (maximum de vraisemblance) développé à l'institut Fresnel.

Ce modèle nous permet d'extraire donc les seuils d'endommagement et les densités de défauts [Gallais03] pour les courbes 1-on-1 et 50-on-1. Des seuils d'endommagement de 12,78 J/cm^2 et de 11,86 J/cm^2 sont respectivement extraits pour le mode 1-on-1 et 50-on-1. Concernant les densités de défauts, une densité de 2,98.10^4 déf./cm^2 et 6,47.10^4 déf./cm^2 sont tirées des fits respectivement pour le mode 1-on-1 et 50-on-1.

Remarque : Des éventuelles discontinuités dans la pente permettent de mettre en évidence la présence de plusieurs sortes de défauts dont le modèle est capable de leurs densités individuelles [Natoli02].

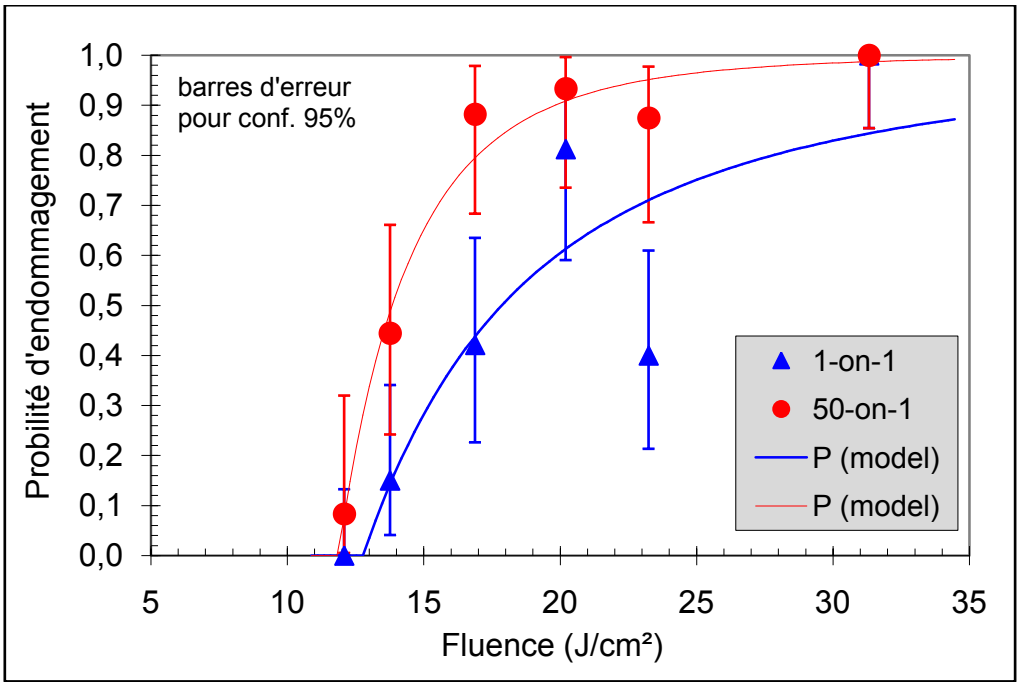


Fig. 4.10 : Comparaison des probabilités d'endommagement « fitées » (modèle basé sur le maximum de vraisemblance) 1-on1 et S-on-1 dans LTB (en surface @ 1064 nm) avec les barres d'erreurs Δ_p correspondant à un niveau de confiance choisi de 95 %.

Discussions sur les résultats expérimentaux

Les figures 4.8 et 4.9 présentent les résultats issus de la même expérience mais avec les barres d'erreurs Δ_p correspondantes à des niveaux de confiance choisis différents de 68 et 95 % montrant leur importance. En effet, la taille des barres d'erreurs intimement liée au niveau de confiance choisi présente le net avantage de pouvoir par la suite comparer ces résultats avec d'autres résultats obtenus sur un autre échantillon identique ou non et de valider les résultats via ces intervalles. Ces mesures sont statistiques et la taille de ces barres d'erreurs pourrait être diminuée en augmentant le nombre de site testés.

Par ailleurs, les seuils bas d'endommagement en mode 1-on-1 et 50-on-1 sont très similaires même si celui du 1-on-1 semble être légèrement plus faible. Les tendances générales des probabilités d'endommagement dans les deux modes sont par contre différentes malgré le fait qu'elles augmentent toutes les deux avec la fluence comme attendu. Effectivement, le mode 50-on-1 présente un « shift » vers les plus faibles fluences d'irradiation. En ce qui concerne le seuil haut, il n'est révélé qu'en mode 50-on-1 avec une fluence « prédéfinie » de 31,33 J/cm^2.

On peut remarquer que la probabilité d'endommagement dans le cas 1-on-1 pour la fluence de 23,25 J/cm^2 est plus faible que la probabilité pour la fluence précédente de 20,21 J/cm^2. Cette diminution de la probabilité malgré l'augmentation de la fluence peut s'expliquer par de simples fluctuations statistiques (C.f. barres d'erreur pour une confiance de 95%) mais également par des secteurs du cristal ne présentant pas la même homogénéité et qualité. Des résultats supplémentaires et complémentaires permettraient de vérifier nos hypothèses.

Le modèle statistique employé sur nos mesures et présenté en figure 4.10 permet de tirer des informations supplémentaires en plus du fait de fournir une allure de la courbe de probabilité d'endommagement en fonction de la fluence. En effet, les résultats révèlent un seuil en mode 1-on-1 plus haut qu'en mode 50-on-1 respectivement égal à 12,78 J/cm^2 et de 11,86 J/cm^2. Ce phénomène, observé déjà dans les figures 4.8 et 4.9 mais sans valeur numérique, se retrouve généralement sous tirs répétés lié à une fragilisation du site sous tirs cumulés. Cette fatigue des matériaux durant des irradiations multiples a été décrite précédemment et est visualisée expérimentalement.

De plus, la pente en mode 1-on-1 est également moins marquée révélant ainsi une densité de défaut plus faible qu'en mode 50-on-1. Effectivement, les densités de défauts pour les modes 1-on- et 50-on-1 extraites du modèle sont respectivement égales à 2,98.10^4 déf./cm^2 et 6,47.10^4 déf./cm^2. On peut supposer que la densité de défauts plus importante dans le mode 50-on-1 est liée à une modification de la zone irradiée entrainant une augmentation de défauts.

Comme nous l'avons précisé précédemment, les comparaisons des tenues au flux laser et donc des seuils d'endommagement issus de différentes installations est compliquées en plus du fait que souvent les résultats présents dans la littérature manque de précision sur les paramètres et caractéristiques du dispositif expérimental (procédure de tir, durée de l'impulsion, nombre de tir, fréquence de tir, faisceau de type gaussien ou « top-hat », taille du faisceau, distance inter-sites, …).

La valeur de seuil d'endommagement en surface dans LTB citée dans la littérature [Sugawara99] est de 8,4 GW/cm^2 avec une durée d'impulsion de 10 ns soit une fluence-seuil de 84 J/cm^2. Ce seuil comparé à celui que nous avons déterminé est 7 fois plus important. Cette surestimation du seuil peut s'expliquer non seulement par le fait que Sugawara *et al*. n'ont pas utilisé la surface effective mais également par les différences de la procédure de caractérisation comme la précision de détection de l'endommagement, le mode d'utilisation du laser (mono-mode – longitudinal – ou multi-modes). En effet, les fluences et donc le seuil peuvent être surévalués en prenant en compte l'énergie contenue dans les pieds de la gaussienne et si le dispositif de détection n'est pas performant. De plus, le type de mode de lasage est à prendre en considération comme Smith *et al.* [Smith08] l'ont mis en évidence dans la silice où un facteur 5 est révélé entre l'utilisation du laser en mono-mode et en multi-modes. Effectivement, à fluence constante, les intensités crêtes peuvent être très différentes dans les 2 modes.

Morphologie des endommagements (forme, taille, brulure plasma, cracks)

L'observation des sites endommagés a été effectuée ex-situ en microscopie Nomarski. La figure 4.11.a présente un cliché (grossissement x 5) du maillage adopté pour la procédure et les sites endommagés. Un point central entouré d'une surface modifiée délimitée par une « auréole » colorée sont visualisés. La figure 4.11.b montre plus précisément (grossissement x 20) un site endommagé. La taille des endommagements est de l'ordre de 100 µm. On rappelle que la taille du faisceau à 1/e^2 est de 133 µm.

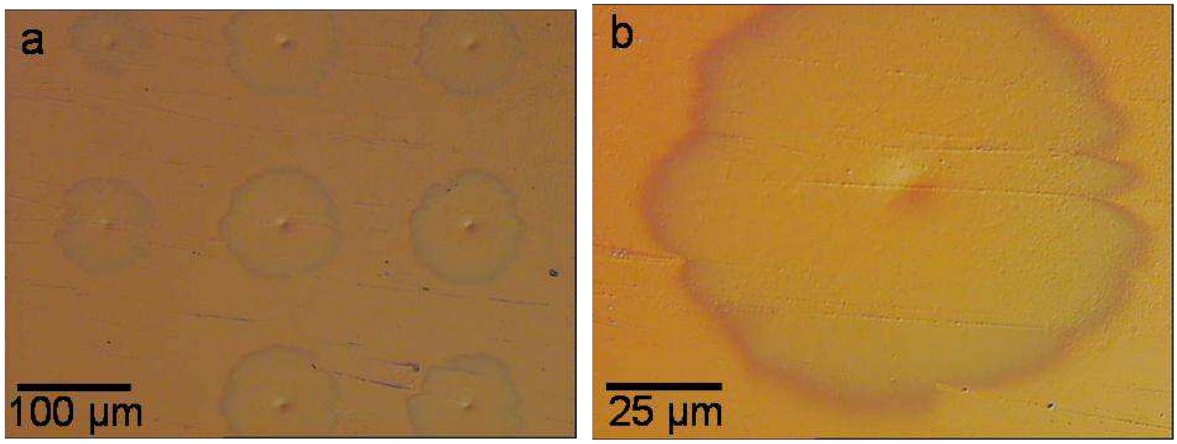


Fig. 4.11 : Morphologies des sites endommagés observés à l'aide d'un microscope Nomarski (face avant). (a) Observation du maillage des sites endommagés (x5) ; (b) Zoom sur un site endommagé révélant plus précisément la déformation au centre du site et la brûlure plasma autour (x20).

Le point central, appelé dans la littérature « pinpoint » semble être le point d'initiation du plasma et le résultat d'une trop forte interaction thermique qui a induit des contraintes mécaniques et ainsi une déformation de la surface du composant. Demange *et al.* [Demange04] montrent que la taille des « pinpoints » dépend de la longueur d'onde et de la durée de la pulse. De plus, ils observent que la densité de « pinpoint » augmente, en toute logique, lorsque la fluence augmente.

En ce qui concerne la tâche quasi circulaire (auréole), elle est la conséquence du plasma, c'est-à-dire la brûlure plasma. En effet, lorsque l'énergie d'irradiation est suffisante, un plasma s'initie dans l'air au niveau du point d'impact puis se détend en surface où une élévation de la température se produit entrainant une déformation irréversible du matériau. Gallais *et al.* [Gallais03] discutent des effets différents du plasma en face d'entrée et de sortie où respectivement le plasma crée s'étend dans l'air et le plasma crée est confiné dans le volume. Dans le second cas, la forte pression tend à éjecter la matière plus catastrophiquement. L'expansion de l'endommagement est liée à la propagation de l'onde de choc et aux effets du plasma.

Sur notre échantillon, la forme de l'endommagement laser est visualisée après une initiation à l'endommagement, c'est-à-dire lorsqu'un dommage (modification) a été repéré par le dispositif de détection. Sous plus forte fluence, l'endommagement progresserait et des fractures pourraient apparaitre. Tan *et al.* [Tan00] montre dans BBO que les dommages sont liés à une augmentation de la température et que la morphologie des endommagements est formée par un « pinpoint », une marque de fusion autour et des craquelures le long de certaines directions. Selon Natoli *et al.* [Natoli02], dans le cas des matériaux cristallins, les dommages révèlent la structure cristalline. Krupych *et al.* [Krupych05] montrent dans le cas de cristaux de KDP et de $LiNbO_3$ (LN) que la forme de l'endommagement dépend de la symétrie élastique du cristal et de la direction de propagation du faisceau. Ils révèlent que le facteur

d'extension E^{-1} (avec E : module d'Young) est relié aux directions de fracture formant des étoiles à plusieurs branches mais également que la forme des dommages dans la direction de l'axe optique est expliquée par la symétrie élastique du cristal correspondant à l'ordre de l'axe de symétrie. Hildenbrand *et al.* [Hildenbrand09] montrent pour KDP et RTP que les fissures sont axées suivant des directions cristallographiques.

Cependant, Wagner *et al.* [Wagner10] montre que malgré le fait que LBO et KTP soit tous les deux des cristaux orthorombiques possédant le même groupe ponctuel et d'espace, leurs directions de faiblesse mécaniques sont différentes. Ils révèlent comme Tan *et al*. [Tan00] qu'un site endommagé présente différentes zones : un cratère, une « coquille » modifiée et des micro-craquelures. La zone entourant le point central du site endommagé (coquille) est modifiée et peut entrainer des phénomènes néfastes au cours de nouvelles irradiations.

Comme nous pouvions nous en douter après avoir présenté précédemment les facteurs influençant la probabilité d'endommagement, la taille des dommages augmente lorsque la durée d'impulsion ou la fluence augmente [Lamaignère09].

5) Conclusion

Les objectifs de cette thèse ont été d'étudier et de comprendre les origines et les mécanismes de l'endommagement laser. Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes interactions laser-matière, les origines et la nature des centres précurseurs de l'endommagement laser avant d'exposer une métrologie et caractérisation expérimentale de la tenue au flux laser des matériaux optiques. Cette caractérisation employée à l'Institut Fresnel de Marseille permet une reproductibilité et l'obtention de mesures « absolues » permettant la comparaison de résultats issus d'autres dispositifs si les paramètres du faisceau et de tir sont bien définis. En effet, au travers de ce chapitre d'introduction et d'approche à l'endommagement laser, nous avons montré l'importance de nombreux paramètres sur les mesures tels que la procédure de tir, la durée de l'impulsion, le nombre de tir, la fréquence de tir, le type de faisceau (gaussien ou « top-hat »), la taille du faisceau ou encore la distance inter-sites.

L'étude devait à l'origine porter sur les deux cristaux de LYSB et YAB principalement étudiés au cours de ces travaux de thèse mais leurs qualités cristallines étant encore insuffisantes, nous avons fait le choix de nous intéresser au cristal de LTB. Une partie des résultats effectuée a été présentée et d'autres résultats en cours viendront compléter l'étude.

Les mesures effectuées en mode S-on-1 sur le cristal de LTB ont permis l'accès aux seuils d'endommagement et aux densités de défauts S-on-1 et 1-on1. En effet, l'exploitation de la procédure de test en tir multiple (S-on-1) a été optimisé au sein de l'équipe ILM (Interaction Laser Matière) de l'institut Fresnel afin de pouvoir remonter, à partir d'une seule mesure à l'ensemble des courbes M-on-1 (avec M variant entre 1 et S). Nous avons expliqué, par ailleurs, la difficulté de comparaison avec certaines valeurs de seuil de la littérature dans la mesure où le contrôle expérimental des tirs n'est pas effectué et les différents et nombreux paramètres d'irradiation et caractéristiques de la procédure sont mal ou pas indiqués.

De plus, la morphologie des sites endommagés a été visualisée en microscopie Nomarski révélant des brûlures plasma. Cette dégradation et modification du matériau entraine des conséquences irréversibles plutôt néfastes telles qu'une augmentation locale de l'absorption et/ou l'apparition de contraintes mécaniques pouvant conduire par la suite à la fissuration et fracturation du composant.

Malgré l'inconvénient que l'étude de l'endommagement laser soit une caractérisation destructive, elle permet d'obtenir des informations cruciales en vue d'optimiser les paramètres d'irradiations sur un banc de génération de second harmonique par exemple mais également de guider le choix des procédures de découpe et de polissage afin d'éviter l'inclusion de résidus absorbants aux longueurs d'onde d'utilisation. En effet, des travaux sur l'influence des liquides de polissage sur l'endommagement laser ont déjà été réalisés en plus de l'influence des paramètres d'irradiation [Bertussi05, Gallais03].

Il serait intéressant en perspectives d'étude de poursuivre les mesures sur des échantillons de LTB et à l'avenir de débuter des campagnes de mesure sur d'autres cristaux non linéaires tels que les cristaux de LYSB et YAB lorsque la qualité de ces matériaux sera suffisante. L'influence des paramètres d'irradiation sur la probabilité d'endommagement et le seuil pourrait être mieux compris afin d'optimiser les bancs de mesure optique et d'augmenter les rendements comme la durée de vie des composants mis en jeu. En ce qui concerne la morphologie des endommagements laser, il serait intéressant d'étudier les directions de fissures/fractures privilégiées des matériaux en fonction des paramètres et d'observer les sites endommagés en microscopie à force atomique.

Conclusion générale

Les objectifs des travaux menés au cours de cette thèse se devaient d'amener à la « Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV » et à la mesure de l'« endommagement optique » de ces mêmes cristaux.

Pour cela, nous avons commencé par présenter, dans un premier chapitre, l'intérêt des sources UV, la relation entre les groupements anioniques et les propriétés ONL (théorie du groupe anionique) avant de proposer un état de l'art sur quelques cristaux de borate dont β-BBO, LBO, CLBO, CBF, KBBF, LTB, YAB et LYSB. Les propriétés cristallographiques, optiques linéaires et non linéaires ont ainsi été exposées pour chacun des huit borates que nous avons choisi de présenter. Nous avons montré que chaque cristal présente des propriétés et caractéristiques propres ainsi que des avantages et des inconvénients permettant de juger de son intégration dans un dispositif donné.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix de nous intéresser tout particulièrement aux deux « nouveaux » cristaux non linéaires YAB et LYSB présentant des caractéristiques ONL prometteuses tout en gardant comme référence β-BBO. Nous avons choisi d'orienter notre étude sur trois principaux volets. Le premier portant sur la qualité cristalline, le second sur la génération de second harmonique et le troisième sur l'endommagement laser dans les matériaux optiques. Des premiers résultats portant sur la transmission optique et l'absorption aux basses températures ont également été obtenus et ont été présentés en Annexes [Annexe A].

Dans le chapitre II, portant sur la qualité cristalline, nous avons commencé par introduire les notions de défauts dans les cristaux telles que les impuretés, les dislocations ou encore les striations. Après une approche et une étude cristallographique avec une présentation des systèmes rhomboédrique et hexagonal ainsi que des relations entre ces deux systèmes, la maille rhomboédrique a été projetée dans les plans X, Y et Z afin de déterminer les angles de projection des faces et arêtes avec ces plans. Nous avons alors observé des échantillons de Yb:YAB et LYSB taillés X, Y et Z en ombre portée (« Photography Schlieren ») et révélé la présence de striations relativement distinctes. Pour préciser ces défauts, des observations en microscopies après attaques chimiques ont suivi et mis en évidence de nombreuses dislocations, joints de grains, macles, joints de macle et inclusions. De plus, nous avons montré que les directions des stries observées correspondent aux projections des surfaces de la maille rhomboédrique dans les plans d'observation (YOZ), (XOZ) et (XOY). Les formes des « etch-pits » sur les

faces X et Z sont bien liées à la symétrie des cristaux (ordre 2 dans la direction X et ordre 3 dans la direction Z) et sont donc bien caractéristiques de la structure cristallographique. Les deux cristaux de LYSB et Yb:YAB montrent du fait de leurs structures similaires des défauts très proches. La corrélation entre taux d'attaque et apparence des figures d'attaque avec la polarité sur la face X n'a pas été montrée mais est supposée être liée à la présence de macle dans cette direction. Les macles, interprétées comme un désordre d'empilement des unités de croissance, ont en effet la capacité de diminuer voir d'annuler le caractère polaire. Les striations révélées sont supposées être liées à des fluctuations de température ou de composition (écarts stœchiométriques) lors de la croissance. En effet, Scheel *et al.* [Scheel06] ont discutés de l'existence de plusieurs types de striations appelées « thermal striation » et « rotational striation » correspondantes respectivement à des fluctuations de température et des fluctuations dans le taux de rotation du germe dans l'enceinte du four. Les striations et bandes de croissance sont causées par des fluctuations du paramètre de maille durant la croissance et leurs largeurs reflètent le degré de fluctuation. Si la distorsion du paramètre de maille devient importante, des macles peuvent se créer [Hu98] comme c'est le cas dans nos 2 échantillons. D'autres paramètres thermodynamiques peuvent intervenir dans la formation de striation tels que le coefficient de ségrégation, définit comme le rapport des concentrations du solide sur le liquide dépendant de l'interaction entre soluté et solvant mais également la rugosité de l'interface de croissance ou encore le degré de supersaturation. Par ailleurs, la présence des impuretés ou des inclusions est supposée être la conséquence de surfaces mal orientées, du degré de pureté des matériaux de départ, de la viscosité du milieu de croissance ou encore de l'incorporation d'abrasifs des liquides de polissage. L'étude de la qualité cristalline a ainsi révélée que nos échantillons de LYSB et Yb:YAB étudiés actuellement dans les laboratoires présentaient des défauts structuraux influençant négativement leur potentiel en conversion de fréquence dans la mesure où ils augmentent l'absorption des matériaux et diminuent ainsi l'efficacité de conversion et pouvant conduire à un endommagement laser plus rapidement.

Des études approfondies de la croissance de nos cristaux sont en cours dans différents laboratoires où il s'agirait d'améliorer les techniques de croissance. Effectivement, de nombreux facteurs influencent la croissance et ainsi la qualité des matériaux obtenus. En vue d'optimiser la qualité des cristaux de LYSB et YAB, des études sont en cours.

Dans le chapitre III, nous avons présenté la théorie de la génération de second harmonique et le dispositif de mesure « absolue » du coefficient ONL effectif d_{eff} de notre Laboratoire MOPS avant de valider le montage avec des cristaux de β-BBO et enfin caractériser des échantillons de YAB et LYSB. Dans un premier temps, une étude a donc été effectuée sur des échantillons de β-BBO pour tester et valider le banc optique de génération de second harmonique. Les mesures de test et validation

du dispositif de mesure effectuées, nous avons caractérisé des échantillons de YAB et LYSB. Les cristaux de YAB, fournis par D. Rytz de la société FEE, ont été taillés selon l'accord de phase de type I (θ = 30,7° avec φ = 0°) pour la conversion de fréquence 1064 nm → 532 nm. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur l'échantillon avec une longueur de 2,3 mm. Cependant, les valeurs du coefficient effectif NL dépendent du point de focalisation dans l'échantillon et la plus importante valeur de d_{eff}^{I} obtenue, donc au point d'impact le plus favorable, est d'environ 1,1 pm/V. Le coefficient ONL d_{11}, déduit de la valeur du d_{eff}^{I} et de son expression générale, est égal à 1,29 pm/V. Pour la conversion de fréquence 532 nm → 266 nm, des cristaux de YAB ont été taillés selon l'accord de phase de type I (θ = 66,2° avec φ = 0°). Les mesures du coefficient effectif NL effectuées en mode impulsionnel ont pu être réalisées que sur l'un des deux échantillons dans la mesure où le second présentait une trop grande absorption dans l'UV. Le cristal de YAB avec une longueur de 1,4 mm sur lequel la mesure a pu être réalisée est toutefois inhomogène et la valeur de son coefficient effectif NL d_{eff}^{I} dépend une nouvelle fois du point de focalisation. Au point le plus favorable, une valeur de d_{eff}^{I} de 0,43 pm/V a été obtenue. En ce qui concerne les cristaux de LYSB, fournis par Cristal Laser et l'ENSCP, ils ont été taillés dans un premier temps selon l'accord de phase de type I (θ = 34,7° avec φ = 0°) pour la conversion de fréquence 1064 nm → 532 nm. Les deux échantillons, de longueur 2,68 mm et 4,64 mm, présentent des résultats inhomogènes et des phénomènes de diffraction important. Cependant, un autre échantillon toujours taillé suivant l'accord de phase de type I mais avec un plan de propagation tel que φ = 60° a permis d'obtenir une valeur du coefficient effectif NL de 1,1 pm/V où la diffraction était moins importante. Le coefficient ONL d_{11} a ainsi été déduit et trouvé égal à 1,33 pm/V. En ce qui concerne les cristaux de YAB, ils présentent un potentiel intéressant pour la génération d'UV. Néanmoins, les résultats obtenus pour les conversions 1064 nm → 532 nm et 532 nm → 266 nm nécessitent d'être précisé avec des échantillons présentant une meilleure homogénéité, une absorption à la longueur d'onde 266 nm moins élevée et donc une plus grande qualité optique et cristalline. De même, les cristaux de LYSB demandent une amélioration de leurs croissances dans la mesure où ils présentent une trop grande inhomogénéité et la présence de trop nombreux défauts entrainant ainsi des phénomènes de diffraction. Si les études menées sur le développement des croissances des cristaux de YAB et LYSB aboutissent à l'obtention de cristaux de meilleurs qualités, ils pourraient via leurs potentiels être employés dans les centres de recherches voir commercialisés.

Dans le chapitre IV portant sur l'endommagement laser dans les matériaux optiques, nous avons au préalable présenté les différentes interactions laser-matière (interactions thermique, photo-électronique et mécanique), l'origine et la nature des centres précurseurs de l'endommagement laser et une métrologie et caractérisation expérimentale de la tenue au flux laser des matériaux optiques employée à l'institut

Fresnel de Marseille avant de caractériser des échantillon de LTB. En effet, l'étude devait à l'origine porter sur les deux cristaux de LYSB et YAB principalement étudiés au cours de ces travaux de thèse mais leurs qualités cristallines étant encore insuffisantes, nous avons fait le choix de nous intéresser au cristal de LTB. Une partie des résultats effectuée a été présentée et d'autres résultats en cours viendront compléter l'étude. Au travers de ce chapitre d'introduction et d'approche à l'endommagement laser, nous avons montré l'importance de nombreux paramètres sur les mesures tels que la procédure de tir, la durée de l'impulsion, le nombre de tir, la fréquence de tir, le type de faisceau (gaussien ou « top-hat »), la taille du faisceau ou encore la distance inter-sites. Les mesures effectuées en mode S-on-1 sur le cristal de LTB ont permis l'accès aux seuils d'endommagement et aux densités de défauts S-on-1 et 1-on1. En effet, l'exploitation de la procédure de test en tir multiple (S-on-1) a été optimisé au sein de l'équipe ILM (Interaction Laser Matière) de l'institut Fresnel afin de pouvoir remonter, à partir d'une seule mesure à l'ensemble des courbes M-on-1 (avec M variant entre 1 et S). Nous avons expliqué, par ailleurs, la difficulté de comparaison avec certaines valeurs de seuil de la littérature dans la mesure où le contrôle expérimental des tirs n'est pas effectué et les différents et nombreux paramètres d'irradiation et caractéristiques de la procédure sont mal ou pas indiqués. De plus, la morphologie des sites endommagés a été visualisée en microscopie Nomarski révélant des brûlures plasma. Cette dégradation et modification du matériau entraine des conséquences irréversibles plutôt néfastes telles qu'une augmentation locale de l'absorption et/ou l'apparition de contraintes mécaniques pouvant conduire par la suite à la fissuration et fracturation du composant. Malgré l'inconvénient que l'étude de l'endommagement laser soit une caractérisation destructive, elle permet d'obtenir des informations cruciales en vue d'optimiser les paramètres d'irradiations sur un banc de génération de second harmonique par exemple mais également de guider le choix des procédures de découpe et de polissage afin d'éviter l'inclusion de résidus absorbants aux longueurs d'onde d'utilisation. En effet, des travaux sur l'influence des liquides de polissage sur l'endommagement laser ont déjà été réalisés en plus de l'influence des paramètres d'irradiation [Bertussi05, Gallais03].

Il serait intéressant en perspectives d'étude de poursuivre les mesures sur des échantillons de LTB et à l'avenir de débuter des campagnes de mesure sur d'autres cristaux non linéaires tels que les cristaux de LYSB et YAB lorsque la qualité de ces matériaux sera suffisante. L'influence des paramètres d'irradiation sur la probabilité d'endommagement et le seuil pourrait être mieux compris afin d'optimiser les bancs de mesure optique et d'augmenter les rendements comme la durée de vie des composants mis en jeu. En ce qui concerne la morphologie des endommagements laser, il serait intéressant d'étudier les directions de fissures/fractures privilégiées des matériaux en fonction des paramètres et d'observer les sites endommagés en microscopie à force atomique.

En annexe A, des premiers résultats de mesure de transmission optique et d'absorption aux basses températures ont été réalisées et ont révélées des zones d'absorption qui n'étaient pas visibles à température ambiante dans les échantillons de β-BBO et LYSB. Certaines zones d'absorption semblent similaires entre les différents échantillons. En effet, les échantillons de β-BBO présentent les mêmes secteurs de longueur d'onde autour de 195 nm, 215 nm et 250 nm où l'absorption se déclare. L'un des échantillons de LYSB étudié selon les configurations X et Z montre trois marches d'absorption identiques à 200 nm, 250 nm et la troisième comprise entre 285 nm et 290 nm. Une quatrième zone d'absorption autour de 220 nm apparait néanmoins seulement dans la configuration X. Le second échantillon de LYSB propose des secteurs d'absorption similaires avec le premier échantillon de LYSB suivant la configuration X avec cependant une zone de légère absorption supplémentaire autour de 345 nm. La comparaison des données récoltées met en évidence des longueurs d'onde où des absorptions ont tendance à avoir lieu aux basses températures : 195-200 nm, 215-220 nm, 250 nm et 285-290 nm. Les localisations de certaines bandes d'absorption observées semblent être similaires avec celles des résultats de la littérature. En effet, Zhang *et al.* [Zhang88] ont révélé des zones d'absorption à 214 nm, 259 nm et 295 nm expliquées par la présence d'impuretés et la formation d'exciton (IBE). Les zones qu'ils ont mises en évidence sont similaires avec celles que nous avons observées. De plus, Liu *et al.* [Liu06, Liu09] ont montré des absorptions dans KABO s'amorçant autour de 217-220 nm et 265 nm (264 nm et 266 nm) liées à la qualité des matériaux de départ et des dislocations. Le secteur d'absorption 217-220 nm semble correspondre avec les absorptions que nous avons révélées autour de 220 nm dans nos échantillons. Isotani *et al*. [Isotani10] ont présenté, quant à eux, que des impuretés en fer (ion Fe^{3+}) conduisaient à des zones d'absorption dans le secteur 221-258 nm ainsi qu'à 295 nm. Nos échantillons présentent également des absorptions démarrant au alentour de 220 nm et 250 nm. Antsygin *et al.* [Antsygin10] ont observé des absorptions dans β-BBO à 80 K dont certaines longueurs d'onde du départ de l'absorption peuvent correspondre avec nos observations. En effet, les zones d'absorption qu'ils ont révélées à 200 nm (200-207), 220 nm (218,6 nm et 223 nm) et 250 nm (252-267 nm) se rapprochent de celles que nous observons dans nos échantillons. Par ailleurs, nos mesures ont montré que le bord d'absorption est décalé vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque la température diminue ouvrant ainsi la fenêtre de transparence confirmant les résultats de Kouta *et al.* [Kouta99b] qui ont réussi à agrandir la fenêtre dans l'UV en diminuant la température à 91 K. Les résultats obtenus sur nos échantillons indiquent que des impuretés sont présentes dans nos échantillons. La nature de ces impuretés est encore indéfinie mais on peut supposer qu'il pourrait s'agir d'impureté en fer. Concernant l'origine des impuretés, la pureté des matériaux de départ jouant un rôle primordial pour obtenir des cristaux de très bonne qualité optique peut être mise en question. La minimisation d'incorporations d'impuretés commence par le choix des précurseurs qui seront employés pour la croissance des cristaux. Des impuretés en fer peuvent

être issues des matériaux de départ mais également de l'enceinte du four voir même du creuset.

Il serait intéressant de poursuivre ces travaux d'étude de la transmission et de l'absorption aux basses températures en commençant par améliorer le montage expérimental. En effet, il n'a pas été discuté des décalages en transmission et en absorption des spectres avec la température car ces décalages sont plus ou moins marqués suivant les mesures et sont supposés être liés aux vibrations induites par les pompes pouvant amener des modifications de l'irradiation de l'échantillon au sein de la tête du cryostat. Par ailleurs, des perspectives d'études seraient à envisager telles qu'un travail sur la déconvolution des courbes en absorption afin de localiser plus précisément les longueurs d'onde d'absorption mais également la précision de la nature des impuretés présentes avec des caractérisations complémentaires tels que l'EPR (Electron Paramagnetic Resonance) ou la spectrométrie de masse. Des caractérisations en Fluorescence X et en spectroscopie Raman ont été effectuées mais n'ont rien révélées sur l'éventuelle présence d'impureté.

Ainsi, nous avons montré au cours de nos différents travaux que les cristaux de YAB et LYSB actuellement synthétisés présentaient de nombreux défauts structuraux et que les études sur leurs croissances devaient se poursuivre afin d'améliorer leur qualité dans la mesure où leurs potentialités pour des conversions de fréquences semblent prometteurs aux vues des résultats obtenus en génération de second harmonique. L'approche sur l'endommagement laser dans les matériaux optiques nous a apporté des informations sur les nombreux paramètres pouvant influencer le seuil d'endommagement laser et nous a également permis d'obtenir le seuil de dommage optique d'un cristal de LTB de manière rigoureuse et encore jamais réalisé. Enfin, les premiers résultats sur la transmission optique et l'absorption aux basses températures sont plutôt encourageant et ouvrent des perspectives de poursuite de l'étude.

Références bibliographiques

[Adhav87] “BBO’s nonlinear optical phase-matching properties”, R.S. Adhav, S.R. Adhav, J.M. Pelaprat, Laser Focus, vol. 23, n° 9, pp 88-100 (1987)

[Akbari13] “Optical, spectral and phase-matching properties of BIBO, BBO and LBO crystals for optical parametric oscillation in the visible and near-infrared wavelength ranges”, R. Akbari, A. Major, Laser Physics, vol. 23, n° 3, pp. 035401 (2013)

[Antsygin02] “The origin of near ultraviolet absorption of nonlinear BBO crystal”, V.D. Antsygin, O.Y. Dashevsky, V.P. Solntsev, R.I. Mashkovtsev, E.G. Tsvetkov, SPIE Proceeding, Nonlinear Optical Phenomena and Nonlinear Dynamics Systems, vol. 4751, pp. 247-251 (2002)

[ANR] Résultats issus de travaux d’ANR (Agence Nationale de la Recherche) avec en collaboration le Laboratoire MOPS, l’ENSCP et les industriels FEE laser et cristal laser

[Ayache07] “Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission, Tome I, Méthodologie”, J. Ayache, L. Beaunier, J. Bourmendil, G. Ehret, D. Laub (2007)

[Bahouka06] “Comparaison des propriétés optiques de β-BBO obtenu par croissance TSSG et par tirage Czochralski en vue d'optimiser la génération de rayonnement UV”, A. Bahouka, Thèse de doctorat, Université de Metz (Lorraine) (2006)

[Becker98] “Borate Materials in Nonlinear Optics”, P. Becker, Advanced Materials, vol. 10, n° 13, pp. 979-992 (1998)

[Bertussi04] “Effect of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm”, B. Bertussi, J.-Y. Natoli, M. Commandre, Optics Communications, vol. 242, n° 1-3, pp. 227-231 (2004)

[Bertussi05] “Etudes des mécanismes initiateurs de l’endommagement laser dans les composants optiques : vers une amélioration de la tenue au flux, B. Bertussi, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille (2005)

[Bhar00] “Study of laser induced damage threshold and effect of inclusions in some nonlinear crystals”, G.C Bhar, A.K. Chaudhary, P. Kumbhakar, Applied surface science, vol. 161, n° 1-2, pp. 155-162 (2000)

[Bhar04] “A comparative study of laser-induced surface damage thresholds in BBO crystals and effect of impurities”, G.C. Bhar, A.K. Chaudhary, P. Kumbhakar, A.M. Rudra, S.C. Sabarwal, Optical Materials, vol. 27, n° 1, pp. 119-123 (2004)

[Bhatt07] “Growth rate anisotropy and absorption studies on [beta]-BaB_2O_4 single crystals grown by the top-seeded solution growth technique, R. Bhatt, S. Ganesamoorthy, I. Bhaumik, A.K. Karnal, V.K. Wadhawan, Optical Materials, vol. 29, n° 7, pp. 801-805 (2007)

[Bodnar08] “Optical properties of undoped and Yb^{3+} - doped $YAl_3(BO_3)_4$ crystals”, I.T. Bodnar, V.V. Filippov, N.V. Kuleshov, N.I. Leonyuk, V.V. Mal’tsev, O.V. Pilipenko, Inorganic Materials, vol. 44, n° 8, pp. 863-865 (2008)

[Boyd68] “Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams”, G.D. Boyd, D. A. Kleinman, Journal of Applied Physics, vol. 39, n° 8, pp. 3597-3639 (1968)

[Bourezzou11] “Crystal defects revealed by Schlieren photography and chemical etching in nonlinear single crystal LYSB”, M. Bourezzou, A. Maillard, R. Maillard, P. Villeval, G. Aka, J. Lejay, P. Loiseau, D. Rytz, Optical Materials Express, vol. 1, n° 8, pp. 1569-1576 (2011)

[Capoulade08] “Etude multi-échelle de l’initiation de l’endommagement laser en surface et dans le volume de matériaux optiques, J. Capoulade, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille (2008)

[Carr03] “Wavelength Dependence of Laser-Induced Damage: Determining the Damage Initiation Mechanisms”, C.W. Carr, H.B. Radousky, S.G. Demos, Physical Review Letters, vol. 91, n° 12, pp. 127402 (2003)

[Carvalho99] “Large $Bi_{12}TiO_{20}$ single crystals: A study of intrinsic defects and growth parameters”, J.F. Carvalho, A.C. Hernandes, Journal of Crystal Growth, vol. 205, n° 1-2, pp. 185-190 (1999)

[Chen85] “A new type of ultraviolet SHG crystal β-BaB_2O_4”, C.T. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, Scientia Sinica Serie B, vol. 28, n° 3 (1985)

[Chen89a] “The anionic group theory of the non linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series”, C.T. Chen, Y. Wu, R. Li, International Reviews in Physical Chemistry, vol. 8, n° 1, pp. 65-91 (1989)

[Chen89b] “New nonlinear-optical crystal : LiB_3O_5”, C.T. Chen, Y. Wu, A. Jiang, G. You, R. Li, S. Liu, Journal of the Optical Society of America B, vol. 6, n° 4, pp. 616-621 (1989)

[Chen93] “Development of nonlinear optical crystals in the borate series”, C.T. Chen, Science and Technology, an International Handbook, vol. 15, ed. by V.S. Letokhov, C.V. Shank, Y.R. Shen, H. Walther (Harwood, Chur, Switzerland 1993) Chap. 1 (1993)

[Chen99] “Computer-assisted search for nonlinear optical crystals”, C.T. Chen, N. Ye, J. Liu, J. Jiang, W. Zeng, B. Wu, Advanced Materials, vol. 11, n° 13, pp. 1071-1078 (1999)

[Chen04] “Recent advances in deep and vacuum-UV harmonic generation with KBBF crystal”, C. Chen, Optical Materials, vol. 26, n° 4, pp. 425-429 (2004)

[Chen05] “The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals”, C. Chen, Z. Lin, Z. Wang, Applied Physics B: Lasers and Optics, vol. 80, pp. 1-25 (2005)

[Chen06] “Development of new NLO crystals for UV and IR applications”, C.T. Chen, L. Bai, Z.Z. Wang, R.K. Li, Journal of Crystal Growth, vol. 292, n° 2, pp. 169-178 (2006)

[G-Chen06] “Growth and characterization of a new nonlinear optical crystal $Ca_5(BO_3)_3F$”, G. Chen, Y. Wu, P. Fu, Journal of Crystal Growth, vol. 292, n° 2, pp. 449-453 (2006)

[CE-Quebec00] “Conseil d’évaluation des technologies de la santé du Québec. Le laser excimer en ophtalmologie”, CETS, xi- 103 p. mise à jour de l’´etat des connaissances (CETS 2000-2 RF), Montréal (2000)

[Dekker04] “Characterisation of nonlinear conversion and crystal quality in Nd- and Yb-doped YAB”, P. Dekker, J. Dawes, Optics Express, vol. 12, n° 24, pp. 5922-5930 (2004)

[Delbarre05] “Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE”, H. Delbarre, P. Augustin, F. Saïd, B. Campistron, B. Bénech, F. Lohou, V. Puygrenier, C. Moppert, F. Cousin, P. Fréville, E. Fréjafon, Atmospheric Research, vol. 74, n° 1-4, pp. 403-433 (2005)

[DeMange04] “System for evaluation of laser-induced damage performance of optical materials for large aperture lasers”, P. DeMange and C.W. Carr and H.B. Radousky, S.G. Demos, Review of Scientific Instruments, vol. 75, n° 10, pp. 3298-3301 (2004)

[Dimitriev91] “Handbook of nonlinear optical crystals”, V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, SpringerVerlag Berlin (1991)

[Duneau96] “La magie des matériaux”, M. Duneau, C. Janot, Editions Odile Jacob, pp. 65-98 (1996)

[Eimerl87] “Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate”, D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, A. Zalkin, Journal of Applied Physics, vol. 62, n° 5, pp. 1968-1982 (1987)

[Foldvari03] “Growth and spectroscopic properties of rare-earth doped $YAl_3(BO_3)_4$ single crystals”, I. Földvári, E. Beregi, A. Baraldi, R. Capelletti, W. Ryba-

Romanowski, G. Dominiak-Dzik, A. Munoz, R. Sosa, Journal of Luminescence, vol. 102-103, pp. 395-401 (2003)

[Franken61] “Generation of Optical Harmonics”, P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Physical Review Letters, vol. 7, n° 4, pp.118-119 (1961)

[Gallais03] “Optimized metrology for laser-damage measurement: application to multiparameter study”, L. Gallais, J.-Y. Natoli, Applied Optics, vol. 42, n° 6, pp. 960-971 (2003)

[Gallais10] “Métrologie de l’endommagement laser”, L. Gallais, Technique-ingénieur, Ref. 6 738 (2010)

[Gatos75] “Etching phenomena and the study of dislocations”, H.C. Gatos, Crystal growth and characterisation, Eds R. Ueda and J.B. Mullin, North Holland Pub. Co., Amsterdam (1975)

[Gordon54] “Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH3”, J.P. Gordon, H.J. Zeiger, C.H. Townes, Physical Review, vol. 95, n° 1, pp. 282-284 (1954)

[Guan99] “Growth, etching, polarization and second harmonic generation of potassium lithium tantalite niobate crystals $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$”, Q. Guan, X. Hu, J. Wei, J. Wang, L. Tian, W. Cui, Y. Liu, Journal of Crystal Growth, vol. 197, n° 4, pp. 1012-1014 (1999)

[Hildenbrand08a] “Accurate metrology for laser damage measurements in nonlinear crystals”, A. Hildenbrand, F.R. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, M. Commandré, Optical Engineering (SPIE), vol. 47, n° 8, pp. 083603 (2008)

[Hildenbrand08b] “Etude de l’endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde, A. Hildenbrand, Thèse de doctorat, Université de Aix-Marseille (2008)

[Hildenbrand09] “Laser-induced damage investigation at 1064 nm in $KTiOPO_4$ crystals and its analogy with $RbTiOPO_4$”, A. Hildenbrand, F.R. Wagner, H. Akhouayri, J.-Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, H. Albrecht, Applied Optics, vol. 48, n° 21, pp. 4263-4269 (2009)

[Hossain08] “Defects in cadmium zinc telluride crystals revealed by etch-pit distribution”, A. Hossain, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, Y. Cui, G. Yang, R.B. James, Journal of Crystal Growth, vol. 310, n° 21, pp. 4493-4498 (2008)

[Hu97] “The growth defects in self-frequency-doubling laser crystal $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$”, X.B. Hu, S.S. Jiang, X.R. Huang, W.J. Liu, C.Z. Ge, J.Y. Wang, H.F. Pan, J.H. Jiang, Z. G. Wang, Journal of Crystal Growth, vol. 173, n° 3-4, pp. 460-466 (1997)

[Hu98] “Growth twinning in self-frequency-doubling laser crystal $Nd_xGd_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ observed with white-beam synchrotron radiation topography”, X.B. Hu, J.Y. Wang, L.L. Tian, Q.C. Guan, Y.G. Liu, J.Q. Wei, M.H. Jiang, W.J. Liu, S.S. Jiang, J.H. Jiang, Physica Status Solidi (a), vol. 170, n° 29, pp. 29-35 (1998)

[Hu99] “Characterization of growth defects in $Nd:YCa_4O(BO_3)_3$ crystals by transmission synchrotron topography”, X.B. Hu, J.Y. Wang, B. Gong, J.Q. Wei, Y.G. Liu, S.S. Jiang, W.J. Liu, J.H. Jiang, Y.L. Tian, Physica Status Solidi (a), vol. 174, n° 1, pp. 183-187 (1999)

[Hu00] “Growth twins in self-frequency doubling laser crystal $Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$”, X. Hu, J. Wang, J. Wei, Y. Liu, R. Song, M. Jiang, Progress in Crystal Growth and Characterization, vol. 40, n° 1-4, pp. 57-61 (2000)

[Hu05] “Design and growth of new NLO crystals for UV light generation”, Z-G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Journal of Crystal Growth, vol. 275, n° 1-2, pp. 232-239 (2005)

[Hu11a] “Large LBO crystal growth at 2 kg-level”, Z.-G. Hu, Y. Zhao, Y. Yue, X. Yu, Journal of Crystal Growth, vol. 335, n° 1, pp. 133-137 (2011)

[Hu11b] “Electronic structures and optical properties of Ca5(BO3)3F: a systematical first-principles study”, C.-L. Hu, X. Xu, C.-F.Sun, J.-G. Mao, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 23, n° 39, pp. 395501 (2011)

[Iso00] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces - part 1 : 1-on-1”, Norme ISO 11254-1 (2000)

[Iso01] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces - part 2 : S-on-1”, Norme ISO 11254-2 (2001)

[Isotani10] “UV optical absorption spectra analysis of beryl crystals from Brazil”, S. Isotani, A.R. Blak, S. Watanabe, Physica B: Condensed Matter, vol. 405, n° 6, pp. 1501-1508 (2010)

[Jarboe07] “Analysis of output surface damage resulting from single 351 nm, 3 ns pulses on sub-nanosecond laser conditioned KD_2PO_4 crystals”, J.A. Jarboe, J.J. Adams, R.P. Hackel, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, 6720 (2007)

[Jiang01] “Growth of Yb-$YAl_3(BO_3)_4$ crystals and their optical and self-frequency-doubling properties”, H. Jiang, J. Li, J. Wang, X.-B. Hu, H. Liu, B. Teng, C.-Q. Zhang, P. Dekker, P. Wang, Journal of Crystal Growth, vol. 233, n° 1-2, pp. 248-252 (2001)

[Jing06] “Growth and Characteristic of $YbAl_3(B0_3)_4$ Crystal”, L. Jing , Z. Hongyang , W. Jiang, L. Ximin, W. Xuping, Journal of Rare Earths, vol. 24, pp. 130-132 (2006)

[Jung00] “The defect distribution and chemical etching of Langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) crystals grown by the Czochralsky method”, I.H. Jung, K.B. Shim, K.H. Auh, T. Fukuda, Materials Letters, vol. 46, n° 6, pp. 354-357 (2000)

[Kar08] “Optical inhomogeneities in $Li_2B_4O_7$ single crystals”, S. Kar, S. Verma, K.S. Bartwal, Crystal Research and Technology, vol. 43, n° 4, pp. 438-442 (2008)

[Keszler96] “Borate crystals for optical frequency conversion”, D.A. Keszler, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 1, n° 2, pp. 204-211 (1996)

[Kiriyama02] “High-efficiency frequency doubling of a Nd:YAG laser in a two-pass quadrature frequency-conversion scheme using $CsLiB_6O_{10}$ crystals”, H. Kiriyama, F. Nakano, K.Yamakawan, Journal of the Optical Society of America B, vol. 19, n° 8, pp. 1857–1864 (2002)

[Klein00] “Absolute non-linear optical coefficients of β BaB_2O_4 crystals measurement by second harmonic generation, R.S. Klein, G.E. Kugel, A. Maillard, K. Polgar, Ferroelectrics, vol. 238, pp. 263-271 (2000)

[Klein03] “Absolute non-linear optical coefficients measurements of BBO single crystal and determination of angular acceptance by second harmonic generation”, R.S. Klein, G.E. Kugel, A. Maillard, A. Sifi, K. Polgár, Optical Materials, vol. 22, n° 2, pp. 163-169 (2003)

[Kokh10] “Growth of high quality large size LBO crystals for high energy second harmonic generation”, A. Kokh, N. Kononova, G. Mennerat, Ph. Villeval, S. Durst, D. Lupinski, V. Vlezko, K. Kokh, Journal of Crystal Growth, vol. 312, n° 10, pp. 1774-1778 (2010)

[Komatsu97] “Growth and ultraviolet application of $Li_2B_4O_7$ crystals : generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:$Y_3Al_5O_{12}$ lasers”, R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi, Applied Physics Letters, vol. 70, n° 26, pp. 3492-3494 (1997)

[Kouta96] “β-BaB_2O_4 phase matching direction growth by the Cz method”, H. Kouta and Y. Kuwano, Journal of Crystal Growth, vol. 166, n° 1-4, pp. 497-501 (1996)

[Kouta99a] “Wavelength dependence of repetitive-pulse laser-induced damage threshold in β-BaB_2O_4”, H. Kouta, Applied Optics, vol. 38, n° 3, pp. 545–547 (1999)

[Kouta99b] “Attaining 186-nm light generation in cooled beta-BaB_2O_4 crystal”, Hikaru Kouta, Yasuhiko Kuwano, Optics Letters, vol. 24, n° 17, pp. 1230-1232 (1999)

[Kovacs91] “Lattice site of trivalent impurities in Mg-doped lithium niobate crystals”, L. Kovacs, L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. Da Silva, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siffert, C. Zaldo, S. Zaller, K. Polgar, Materials Science and Engineering B, vol. 9, n° 4, pp. 505-508 (1991)

[Krol02] “Endommagement laser dans les composants optiques - métrologie analyse statistique et photo-induite des sites initiateurs”, H. Krol, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille (2002)

[Krupych05] “Anisotropy of Laser-Induced Bulk Damage of Single Crystals”, O. Krupych, Ya. Dyachok, I. Smaga, R. Vlokh, ArXiv e-prints, pp. 50-54 (2005)

[Lamaignère07] “An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials”, L. Lamaignere, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J.-C. Poncetta, H. Bercegol, Review of Scientific Instruments, vol. 78, n° 10, pp. 103105 (2007)

[Lamaignère09] “Accurate measurements of laser-induced bulk damage density”, L. Lamaignère, T. Donval, M. Loiseau, J.-C. Poncetta, G. Razé, C. Meslin, B. Bertussi, H. Bercegol, Measurement Science and Technology, vol. 20, n° 9, pp. 095701 (2009)

[Lavrovskaya86] “Second harmonic generation of light from an YAG:Nd^{3+} laser in an optically biaxial crystal $KTiOPO_4$”, O.I. Lavrovskaya, N.I. Pavlova, A.V. Tarasov, Kristallogr., vol. 31, n° 6, pp. 1145–1151 (1986) [In Russian, English trans.: Soviet Physics – Crystallography, vol. 31, n° 6, pp. 678–682 (1986)]

[Leonyuk95a] “Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals”, N.I. Leonyuk, T.I. Leonyuk, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 31, n° 3-4, pp. 179-278 (1995)

[Leonyuk04] “Crystal growth and characterization of $YAl_3(BO_3)_4$ doped with Sc, Ga, Pr, Ho, Tm, Yb”, N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, O.V. Pilipenko, M.D. Melekhova, A.V. Mokhov, Optical Materials, vol. 26, n° 4, pp. 443-447 (2004)

[Li99] “Effect of Fe doping on optical absorption properties in $KTiOAsO_4$ crystals”, H. Li, F. Zhou, Y.L Lam, C.H. Kim, Materials Research Bulletin, vol. 34, n° 5, pp. 827-834 (1999)

[Liao04] “Flux growth and spectral properties of Yb:YAB single crystal with high Yb3+ concentration”, J. Liao, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang, Journal of Crystal Growth, vol. 267, n° 1-2, pp. 134-139 (2004)

[Lin87] “Choosing a non linear crystal”, J.T. Lin, C. Chen, Lasers and Optronics, vol. 6, n° 11, pp. 59-63 (1987)

[Lin03] “Mechanism for linear and nonlinear optical effects in $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF) crystal”, Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, S.K. Chen, M.-H. Lee, Chemical Physics Letters, vol. 367, n° 5-6, pp. 523-527 (2003)

[Liu96] Growth defects in Nb:KTP crystals observed by synchrotron radiation topography”, W.J. Liu, S.S. Jiang, X.R. Huang, X.B. Hu, W. Zeng, J.Q. Wei, J.Y. Wang, J.H. Jiang, Y. Han, Journal of Crystal Growth, vol. 169, n° 3, pp. 534-538 (1996)

[Liu06] “Effect of dislocations on the optical homogeneity and UV absorption of KABO crystals”, L. Liu, C. Chen, Journal of Crystal Growth, vol. 292, n° 2, pp. 472-475 (2006)

[Liu09] “Impact of Fe^{3+} on UV absorption of $K_2Al_2B_2O_7$ crystals”, L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z.G. Hu, R.K. Li, C.T. Chen, Solid State Sciences, vol. 11, n° 4, pp. 841-844 (2009)

[Liu11] “High-power 266 nm ultraviolet generation in yttrium aluminum borate”, Q. Liu, X. Yan, M. Gong, H. Liu, G. Zhang, N. Ye, Optics Letters, vol. 36, n° 14, pp. 2653-2655 (2011)

[Lu01] “High-efficiency fourth-harmonic generation of KBBF crystal”, J. Lu, G. Wang, Z. Xu, C. Chen, J. Wang, C. Zhang, Y. Liu, vol. 200, n° 1-6, pp. 415-418 (2001)

[Maillard09] “Visible and UV effective non-linear optical coefficients of [beta]-BaB_2O_4 as function of the growth technique”, R.S. Maillard, A. Maillard, K. Polgár, Optical Materials, vol. 31, n° 6, pp. 899-901 (2009)

[Martin03] “Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses”, S. Martin, A. Hertwig, M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 77, pp. 883-884 (2003)

[McMillen08] “Hydrothermal crystal growth of $ABe_2BO_3F_2$ (A=K, Rb, Cs, Tl) NLO crystals”, C.D. McMillen, J.W. Kolis, Journal of Crystal Growth, vol. 310, n° 7-9, pp. 2033-2038 (2008)

[Nagashima01] “Phase-matching properties of nonlinear crystals in deep ultraviolet”, K. Nagashima, L. Liu, Optics & Laser Technology, vol. 33, n° 8, pp. 611-615 (2001)

[Nahon99] “Applications of UV-storage ring free electron lasers Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment : The case of super-ACO”, L. Nahon, E. Renault, M.E. Couprie, F. Mérola, P. Dumas, M. Marsi, A. Taleb-Ibrahimi, D. Nutarelli, R. Roux, M. Billardon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. 429, n° 1-3, pp. 489-496 (1999)

[Nakagawa79] “Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy”, K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Applied Physics Letters, vol. 34, n° 9, pp. 574-575 (1979)

[Natoli02] “Laser-induced Damage of Materials in Bulk, Thin-film, and Liquid Forms”, J.-Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, C. Amra, Applied Optics, vol. 41, n° 16, pp. 3156-3166 (2002)

[Natoli03] “Etude des phénomènes d’endommagement laser dans les composants optiques”, J.-Y. Natoli, Dossier HDR, Université Aix-Marseille (2003)

[Neauport05] “Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm”, J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon, J.-C. Birolleau, Optics Express Vol. 13, n° 25, pp. 10163-10171 (2005)

[Nikogosyan05] “Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey”, D.N. Nikogosyan, Springer, Berlin (2005)

[Nishioka05] “Growth of $CsLiB_6O_{10}$ crystals with high laser-damage tolerance”, M. Nishioka, A. Kanoh, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Journal of Crystal Growth, vol. 279, n° 1-2, pp. 76-81 (2005)

[Ono02] “Effect of crystallinity on the bulk laser damage and UV absorption of CLBO crystals”, R. Ono, T. Kamimura, S. Fukumoto, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, K. Yoshida, Journal of Crystal Growth, vol. 237-239, part. 1, pp. 645-648 (2002)

[Pankove97] “Perspective on the GaN Injection Laser”, EMRS congress proceeding, vol. 2, Article 19 A (1997)

[Peter00] “Revealing growth defects in non-linear borate single crystals by chemical etching”, A. Peter, K. Polgar, E. Beregi, Journal of Crystal Growth, vol. 209, n° 1, pp. 102-109 (2000)

[Polgar93] “Etching study on beta barium metaborate (β-BaB_2O_4) single crystals”, K. Polgar, A. Péter, Journal of Crystal Growth, vol. 134, n° 3-4, pp. 219-226 (1993)

[Porteus84] “Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles”, J.O. Porteus, S.C. Seitel, Applied Optics, vol. 23, n° 21 pp. 3796-3805 (1984)

[Rethfeld10] “Tracing Laser-Induced Dielectric Breakdown in Solids”, B. Rethfeld, H. Krutsch, D.H.H. Hoffmann, Contributions to Plasma Physics, vol. 50, n° 1, pp. 16-20 (2010)

[Reveret08] “Etude du couplage fort par spectroscopie optique dans des microcavités GaN élaborées sur silicium”, François Reveret,Thèse de doctorat, Université Blaise-Pascal – Clermont II (2008)

[Reyné09] “Laser-induced damage of KDP crystals by 1ω nanosecond pulses: influence of crystal orientation”, S. Reyné, G. Duchateau, J.-Y. Natoli, L. Lamaignère, Optics Express, vol. 17, n° 24, pp. 21652-21665 (2009)

[Reyné10] “Pump-pump experiment in KH_2PO_4 crystals: Coupling two different wavelengths to identify the laser-induced damage mechanisms in the nanosecond regime”, S. Reyné, G. Duchateau, J.-Y. Natoli, L. Lamaignère, Applied Physics Letters, vol. 96, n° 12 (2010)

[Rytz08a] “$YAl_3(BO_3)_4$ A novel NLO crystal for frequency conversion to UV wavelengths”, D. Rytz, A. Gross, S. Vernay, V. Wesemann, Solid State Lasers and Amplifiers III (Edited by J.A. Terry, T. Graf, H. Jelínková), Proceedings of the SPIE, vol. 6998, pp. 699814-699814-(12) (2008)

[Ryu98] “Growth and characterization of $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) crystals”, G. Ryu, C.S. Yoon, T.P.J Han, H.G Gallagher, Journal of Crystal Growth, vol. 191, n° 3, pp. 492-500 (1998)

[Sangwa96] “Impurity striations in crystals”, K. Sangwa, K. W. Benz, Progress in Crystal Growth and Characterization, vol. 32, n° 1-3, pp. 135-169 (1996)

[Sarat79] “Surface roughness dependence of laser induced damage threshold”, S. Sarat Chandra Babu, IEE Journal of Quantum Electronics, vol. QE-15, n° 7, pp. 533-535 (1979)

[Sasaki00] “Recent development of non linear optical borate crystals : key materials for generation of visible and UV light” T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y.K. Yap, T. Kamimura, Materials Science and Engineering : R : Reports, vol. 30, n° 1-2, pp. 1-54 (2000)

[Sasaki03] “Progress in the growth of a $CsLiB_6O_{10}$ crystal and its application to ultraviolet light generation”, T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Optical Materials, vol. 23, n° 1-2, pp. 343-351 (2003)

[Scheel06] “Theoretical and technological solutions of the striation problem”, H.J. Scheel, Journal of Crystal Growth, vol. 287, n° 2, pp.214-223 (2006)

[Sennova08] “Temperature-dependent changes of the crystal structure of $Li_2B_4O_7$”, N. Sennova, R. S.Bubnova, G. Cordier, B. Albert, S. K. Filatov, L. Isaenko, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC), vol. 634, n° 14, pp. 2601-2607 (2008)

[Shoji99] “Absolute measurement of second-order nonlinear-optical coefficients of béta-BaB_2O_4 for visible to ultraviolet wavelengths”, I. Shoji, H. Nakamura, K. Ohdaira, T. Kondo, R. Ito, T. Okamoto, K. Tatsuki, S. Kubota, Journal of the Optical Society of America B, vol. 16, n° 4, pp. 620-624 (1999)

[Sifi02] “Etude par génération de second harmonique des propriétés optiques non linéaires du tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$)”, A. Sifi, Thèse de doctorat, Université de Metz (Lorraine) (2002)

[Sifi03a] “Absolute non-linear optical coefficients measurements of $CsLiB_6O_{10}$ single crystals by second harmonic generation”, A. Sifi, R.S. Klein, A. Maillard, G.E. Kugel, A. Péter, K. Polgár, Optical Materials, vol. 24, n° 1-2, pp. 431-435 (2003)

[Sifi03b] “Absolute effective non-linear coefficient and angular acceptance measurements in LTB by second harmonic generation”, A. Sifi, R. S. Klein, G. E. Kugel, A. Maillard, K. Polgar, Ferroelectrics, vol. 296, n° 1, pp. 99-108 (2003)

[Simeonsson98] “Laser photofragmentation/fragment detection techniques for chemical analysis of the gas phase”, J.B. Simeonsson, R.C. Sausa, Trends in Analytical Chemistry, vol. 17, n° 8-9, pp. 542-550 (1998)

[Smith08] “Bulk and surface laser damage of silica by picoseconds and nanosecond pulses at 1064 nm”, A.V. Smith, B.T. Do, Applied Optics, vol. 47, n° 26, pp. 4812-4832 (2008)

[Song06] “Properties of second harmonic generation in nonlinear optical crystals $CsLiB_6O_{10}$ and $K_2Al_2B_2O_7$”, C.-R.Song, J.-J. Zhao, J. Liu, The Journal of China Universities of Posts and Telecommunications, vol. 13, n° 4, pp. 77-80 (2006)

[Sugawara98a] “Linear and non-linear optical properties of lithium tetraborate”, T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda, Solid States Communications, vol. 107, n°5, pp. 233-237 (1998)

[Sugawara98b] “Growth and characterization of lithium tetraborate crystals grown in phase-matching directions”, T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda, Journal of Crystal Growth, Vol. 193, pp. 364-369 (1998)

[Sugawara99] “Surface damage and radiation resistance of lithium tetraborate single crystals” T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda, Optical Materials, vol. 13, n° 2, pp. 225–229 (1999)

[Tan00] “Laser damage from harmful impurities in meta-barium borate crystal”, Q. Tan, Journal of Crystal Growth, vol. 209, n° 4, pp. 861-866 (2000)

[Tang01] “Growth of a new UV nonlinear optical crystal:: $KBe_2(BO_3)F_2$”, D. Tang, Y. Xia, B. Wu, C. Chen, Journal of Crystal Growth, vol. 222, n° 1-2, pp. 125-129 (2001)

[Trots11] “Elasticity and equation of state of $Li_2B_4O_7$”, D.M. Trots, A. Kurnosov, L. Vasylechko, M. Berkowski, T.B. Ballaran, D.J. Frost, Physics and Chemistry of Minerals, vol. 38, n° 7, pp. 561-567 (2011)

[Tsuru00] “Defects in flux and Czochralski grown β-BaB_2O_4crystals observed by light scattering tomography”, T. Tsuru, T. Ogawa, Journal of crystal growth, vol. 216, n° 1-4, pp. 352-358 (2000)

[Tsvetkov06] “Some reasons for the formation of grain boundaries and melt inclusions in growing large BBO crystals by TSSG technique”, E.G. and Tsvetkov, Journal of Crystal Growth, vol. 297, n°1, pp. 259-263 (2006)

[Wagner10] “Multiple pulse nanosecond laser induced damage study in LiB_3O_5 crystals”, F.R. Wagner, A. Hildenbrand, J.-Y. Natoli, M. Commandre, Optics express, vol. 18, n°26, pp. 26791-26798 (2010)

[Wang01] “Growth and defects in $Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ crystals”, J. Wang, X. Hu, H. Liu, J. Li, S. Jiang, S. Zhao, B. Teng, Y. Tian, J. Jiang, Journal of Crystal Growth, vol. 229, n° 1-4, pp. 256-260 (2001)

[Wang02] “Investigation on growth and macro-defects of a UV nonlinear optical crystal : $ZnCd(SCN)_4$”, X.Q. Wang, J.G. Zhang, D. Xu, M.K. Lü, D.R. Yuan, S.X. Xu, J. Huang, G.H. Zhang, S.Y. Guo, S.L. Wang, X.L. Duan, Q. Ren, G.T. Lü, Journal of Crystal Growth, vol. 235, n° 1-4, pp. 340-346 (2002)

[Wang03] “The influence of Yb^{3+} concentration on $Yb:YAl_3(BO_3)_4$”, J. Li, J.Y. Wang, X.F. Cheng, X.B. Hu, X.Q. Wang, Cryst. Res. Technol., vol. 38, n° 10, pp. 890-895 (2000)

[Wang06] “28.4W 266nm ultraviolet-beam generation by fourth-harmonic generation of an all-solid-state laser”, G. Wang, A. Geng, Y. Bo, H. Li, Z. Sun, Y. Bi, D. Cui, Z. Xu, X. Yuan, X. Wang, G. Shen, D. Shen, Optics Communications, vol. 259, n° 2, pp. 820-822 (2006)

[Wang07] “Electronic structure and linear optical properties of $YAl_3(BO_3)_4$”, Y. Wang, L. Wang, H. Li, Journal of Applied Physics, vol. 102, n° 1, pp. 13711-13711(5) (2007)

[Weseman07] “An improved Schlieren method for the sensitive and spatially resolved measurement of the quality of optical crystals with small apertures”, V. Wesemann, A. Borsutzky, R. Wallenstein, J.A. L’Huillier, Applied Physics B., vol. 89, pp. 377-383 (2007)

[Wood75] “Laser damage in optical materials at 1.06 µm”, R.M. Wood, R.T. Taylor, R.L. Rouse, Optics & Laser Technology, vol. 7, n° 3, pp. 105–111 (1975)

[Wu96] “Linear and nonlinear optical properties of the $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF) crystal”, B. Wu, D. Tang, N. Ye, C. Chen, Optical Materials, vol. 5, n° 1-2, pp. 105-109 (1996)

[Xie91] “Characterization of LiB_3O_5 crystal for second-harmonic generation”, F. Xie, B. Wu, G. You, C. Chen, Optics Letters, vol. 16, n° 16, pp. 1237–1239 (1991)

[Xue00] “Nonlinear optical properties of borate crystals”, D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, Solid State Communications, vol. 114, n° 1, pp. 21-25 (2000)

[Xu03] “Crystal growth and optical properties of $YbAl_3(BO_3)_4$: a promising stoichiometric laser crystal”, Y. Xu, X. Gong, Y. Chen, M. Huang, Z. Luo, Y. Huang, Journal of Crystal Growth, vol. 252, n° 1-3, pp. 241-245 (2003)

[Xu08] “Nonlinear optical properties of $Ca_5(BO_3)_3F$ crystal”, K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, R. Maillard, A. Maillard, Takunori Taira, Optics Express, vol. 16, n° 22, pp. 17735-17744 (2008)

[Xu09a] “A New Promising Nonlinear Optical Crystal for Ultraviolet Light Generation: $Ca_5(BO_3)_3F$”, K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, Crystal Growth & Design, vol. 9, n° 5, pp. 2235-2239 (2009)

[Xu09b] “Développement de nouveaux cristaux non linéaires pour la conception de dispositifs lasers solides émettant dans l’ultraviolet”, K. Xu, L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, D. Ritz, P. Villeval, A. Maillard, P. Georges, L. Mc Donagh, F. Salin, UVX 2008, 9ème colloque sur les sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X – Applications et développement récents, pp. 93-99 (2009)

[Yankov93] “Laser damage tests of large flux-grown $KTiOPO_4$ crystals”, P. Yankov, D. Schumov, A. Nenov, A. Monev, Optics Letters, vol. 18, n° 21, pp. 1771–1773 (1993)

[Yap98] “$CsLiB_6O_{10}$ crystal for frequency doubling the Nd:YAG laser”, Y.K. Yap, S. Haramura, A. Taguchi, Y. Mori, T. Sasaki, Optics Communications, vol. 145, n° 1-6, pp. 101-104 (1998)

[Ye05] “Nonlinear Optical Crystal $Y_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ (x + y + z = 4)”, N. Ye, J.L. Stone-Sundberg, M.A. Hruschka, G. Aka, W. Kong, D.A. Keszler, Chemistry of Materials, vol. 17, n° 10, pp. 2687-2692 (2005)

[Ye06] “Growth of nonlinear optical crystal $Y_{0,57}La_{0,72}Sc_{2,71}(BO_3)_4$”, N. Ye, Y. Zhang, W. Chen, D.A. Keszler, G. Aka, Journal of Crystal Growth, vol. 292, n° 2, pp. 464-467 (2006)

[Yu10] “$YAl_3(BO_3)_4$: Crystal growth and characterization”, X. Yu, Y. Yue, J. Yao, Z. Hu, Journal of Crystal Growth, vol. 312, n° 20, pp. 3029-3033 (2010)

[Yu11] “Study on defects in hydrothermal-grown $KBe_2BO_3F_2$ crystals”, J. Yu, L. Liu, X. Wang, H. Zhou, X. He, C. Zhang, W. Zhou, C. Chen, Journal of Crystal Growth, vol. 318, n° 1, pp. 621-624 (2011)

[Yu12] “Crystal growth and optical properties of $YAl_3(BO_3)_4$ for UV applications”, J. Yu, L. Liu, N. Zhai, X. Zhang, G. Wang, X. Wang, C. Chen, Journal of Crystal Growth, Vol. 341, n° 1, pp. 61-65 (2012)

[Yuan06] “Growth and characterization of large CLBO crystals”, X. Yuan, G. Shen, X. Wang, D. Shen, G. Wang, Z. Xu, Journal of Crystal Growth, vol. 293, n° 1, pp. 97-101 (2006)

[Zhang88] “Low-temperature absorption steps near ultraviolet intrinsic edge in beta barium metaborate”, G. Zhang, Y. Yang, C. Zhang, Applied Physics Letters, vol. 53, n° 11, pp. 1019-1021 (1988)

[Zhao01] “Twin structure in Yb:$YAl_3(BO_3)_4$ crystal”, S. Zhao, J. Wang, D. Sun, X. Hu, H. Liu, Journal of Applied Crystallography, vol. 34, n° 5, pp. 661-662 (2001)

[Zhao09] “Morphology and etch figures of a Yb:$YAl_3(BO_3)_4$ crystal”, S.R. Zhao, J. Meng, R. Wang, Z.H. Qiu, L. J. Wang, Journal of Applied Crystallography, vol. 42, n° 3, pp. 411-415 (2009)

[Zhai13] “A compact efficient deep ultraviolet laser at 266 nm”, S.Y. Zhai, X.L. Wang, Y. Wei, W.D. Chen, F J Zhuang, S. Xu, B.X. Li, J.J. Fu, Z.Q. Chen, H.W. Wang, C.H. Huang, G. Zhang, Laser Physics Letters, vol. 10, n° 4, pp. 045402 (2013)

[Zondy91] “Comparative theory of walkoff limited type-II versus type-I second harmonic generation with Gaussian beam”, J.J. Zondy, Optics Communications, vol. 81, n° 6, pp. 427-440 (1991)

[Zondy94] “Type-II frequency doubling at λ = 1,30 µm and λ = 2,53 µm in flux-grown potassium titanyl phosphate”, J.J Zondy, M. Abed, A. Clairon, Journal of the Optical Society of America B, vol. 11, n° 10, pp. 2004-2015 (1994)

Annexes

Sommaire

Annexe A : 189
Transmission optique et absorption aux basses températures : Premiers résultats..189
1) Introduction et intérêts de l'étude....191
2) Aspect théorique de l'absorption linéaire en lumière non cohérente 192
2.1) Modèle direct.... 193
2.2) Modèle global.... 194
3) Résultats issus de la littérature....196
3.1) Absorption à température ambiante (RT) : facteurs d'influence.... 196
3.1.1) Direction de propagation.... 196
3.1.2) Dislocations.... 197
3.1.3) Dopage.... 197
3.1.4) Qualité des matériaux de départ et impuretés.... 198
3.2) Absorption aux basses températures.... 199
3.2.1) Ouverture de la fenêtre de transparence.... 199
3.2.2) Zones d'absorption.... 200
4) Mesure de transmission optique – absorption à basse température 204
4.1) Montage expérimental.... 204
4.1.1) Caractéristiques du spectromètre.... 204
4.1.2) Caractéristiques du cryostat.... 205
4.1.3) Ajustements du cryostat au sein du spectromètre.... 206
4.2) Résultats expérimentaux.... 207
5) Conclusions et perspectives....217
Annexe B : 221
Données complémentaires....221
1) Détermination des expressions des angles d'accord de phase 223
1.1) Accord de phase de type I.... 223
1.1.1) Uniaxe négatif.... 223
1.1.2) Uniaxe positif.... 225
1.2) Accord de phase de type II.... 227

1.2.1) Uniaxe négatif 227
1.2.2) Uniaxe positif 228
2) Courbes d'accord de phase de type I pour les échantillons de β-BBO, YAB et LYSB 231
2.1) Cas du β-BBO 231
2.2) Cas du YAB 232
2.3) Cas du LYSB 233
3) Détermination des barres d'erreur sur les probabilités d'endommagement laser ..235
4) Stabilité en énergie des tirs lors des tests S-on-1 sur LTB 239
5) Absorption pour une onde non cohérente dans un cristal aux faces parallèles 243

Annexe A :

Transmission optique et absorption aux basses températures : Premiers résultats

Sommaire

1) Introduction et intérêts de l'étude 191
2) Aspect théorique de l'absorption linéaire en lumière non cohérente 192
2.1) Modèle direct 193
2.2) Modèle global 194
3) Résultats issus de la littérature 196
3.1) Absorption à température ambiante (RT) : facteurs d'influence 196
3.1.1) Direction de propagation 196
3.1.2) Dislocations 197
3.1.3) Dopage 197
3.1.4) Qualité des matériaux de départ et impuretés 198
3.2) Absorption aux basses températures 199
3.2.1) Ouverture de la fenêtre de transparence 199
3.2.2) Zones d'absorption 200
4) Mesure de transmission optique – absorption à basse température 204
4.1) Montage expérimental 204
4.1.1) Caractéristiques du spectromètre 204
4.1.2) Caractéristiques du cryostat 205
4.1.3) Ajustements du cryostat au sein du spectromètre 206
4.2) Résultats expérimentaux 207
5) Conclusions et perspectives 217

1) Introduction et intérêts de l'étude

La présence d'impuretés dans les cristaux ONL peut intervenir comme source de phénomènes d'absorption et favoriser ainsi l'endommagement laser. Ces impuretés présentes en volume et en surface peuvent être issues des étapes de croissance et de polissage. En effet, comme cela a été décrit dans les chapitres portants sur la qualité cristalline et l'endommagement laser dans les cristaux ONL, lors de la croissance, des impuretés issues de l'enceinte du four ou des précurseurs – matériaux de départ - de la réaction peuvent s'intégrer dans la « boule » en formation.

Une fois la « boule » de croissance obtenue, s'en suit l'étape de découpe, également appelée ébauchage, consistant en l'obtention de cristaux de forme parallélépipédiques de dimensions et d'orientations spécifiques selon leurs applications ultérieures. L'aspect néfaste de ces découpes est qu'il en résulte des micro-craquelures s'étendant sur une centaine de nanomètre en profondeur.

Des étapes de polissage (doucissage, polissage et polissage de finition) sont nécessaire ensuite afin d'obtenir des faces d'entrée et de sortie de très faible rugosité. Le polissage est ainsi réalisé via des particules abrasives en suspension dans un liquide et leurs tailles diminuent (de l'ordre du micromètre au début et de la centaine de nanomètre à la fin) lors de la progression de cette étape.

Ainsi, les contraintes mécaniques et les micro-craquelures en sous couche surfacique induites par la découpe et les premières étapes de l'abrasion favorisent la contamination du matériau par divers polluants y compris les particules abrasives de tailles nanométriques. Toutes ces impuretés peuvent interagir avec un faisceau incident à des longueurs d'onde données et ainsi absorber une partie de l'énergie incidente.

La qualité cristalline d'un matériau peut alors être évaluée avec l'étude de son absorption ou encore sa transparence. En effet, les spectres en transmission de différents cristaux peuvent être comparés où leur transparence à une longueur d'onde donnée permet de juger leurs qualités et par ailleurs de mettre éventuellement en évidence des zones d'absorption dans leurs spectres.

La figure A.1 présente la transmission optique (ou transmittance) de quatre échantillons de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) obtenus à partir de flux différents et révèle bien l'importance de cette analyse afin d'optimiser les paramètres de la croissance.

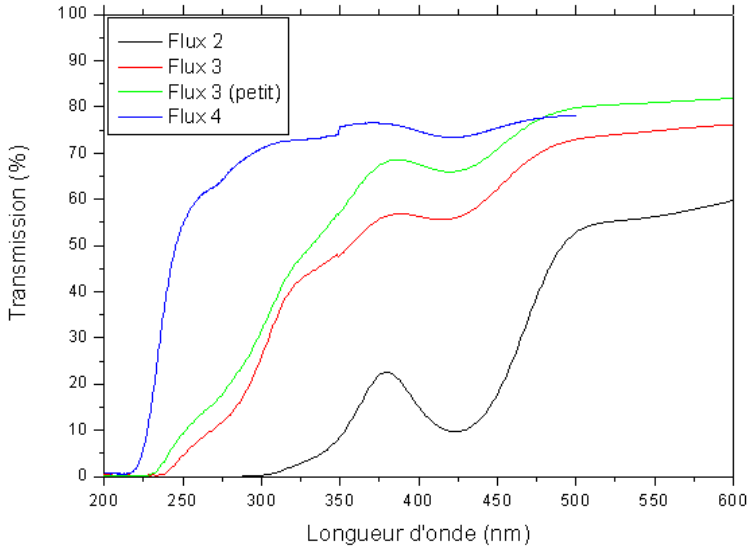


Fig. A.1 : Spectres de transmission de 4 échantillons de YAB obtenus à partir de 4 flux différents.

Les spectres présentent certaines zones d'absorption communes et similaires. Les longueurs d'onde à partir desquelles l'absorption commence sont approximativement situées à 510 nm, 380 nm, 310 nm et 265 nm. Les flux 2, 3 et 3 (petit) sont concernés par les débuts d'absorption à 510 nm et 380. Les flux 3, 3 (petit) et 4 montrent des débuts d'absorption à 310 nm et 265 nm. Ces zones d'absorption dans les spectres présentés en figure 5.1 nous ont amené à nous intéresser de plus près à ce qui pouvait les induire. En effet, ils influencent la transparence générale des matériaux pouvant les pénaliser pour les conversions de fréquence. A titre d'exemple, les transmittances à 266 nm sont de 9,34 %, 14,8% et 62 % respectivement pour les flux 3, 3 (petit) et 4. De plus les seuils de coupure sont respectivement de 300 nm, 235 nm, 230 nm et 215 nm pour les flux 2, 3, 3 (petit) et 4.

Dans la partie suivante, les notions de transparence (ou transmittance), absorption et coefficient d'absorption seront présentées.

2) Aspect théorique de l'absorption linéaire en lumière non cohérente

Les matériaux peuvent être plus au moins absorbants ou transparents. En effet, lorsqu'un faisceau traverse un matériau, le faisceau émergeant a une intensité plus faible due à une partie de l'énergie incidente absorbée.

Cette absorption, caractéristique intrinsèque, dépend de la longueur d'onde incidente. Cette différence d'intensité en entrée et en sortie du cristal permet de définir la transparence ou transmittance D définit comme le rapport entre l'intensité transmise et celle incidente.

Le coefficient d'absorption peut être introduit à partir de la transmittance à savoir qu'il est fonction de la longueur traversé dans le matériau et s'écrit :

$$\mathbf{D = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha L}}$$

Avec : I_t l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, α le coefficient d'absorption, D la transmittance et L la longueur du matériau traversé par le faisceau.

Ainsi, α peut être déterminé à partir de la transmittance et connaissant la longueur du cristal et s'écrit :

$$\mathbf{\alpha = -\frac{1}{L} Ln\,(D)}$$

Cette formule permettant de calculer le coefficient d'absorption évoluera par la suite dans la mesure où nous verrons que l'on peut considérer le cas d'un trajet direct du faisceau au sein du cristal ou d'un trajet indirect comprenant des multiples réflexions internes. Ces deux modèles sont présentés dans ce qui suit.

2.1) Modèle direct

Ce modèle de transmission direct ne tient pas compte des réflexions multiples. Le coefficient d'absorption est calculé directement avec la formule suivante où R est le coefficient de réflexion en intensité à l'interface air-cristal :

$$\mathbf{\alpha = -\frac{1}{L} Ln\left(\frac{1}{(1-R)^2}\right)}$$

Contrairement au modèle direct le modèle global, quant à lui, tient compte des réflexions multiples. Nous opterons alors pour ce modèle, présenté ci-après, plus complet et tenant compte du trajet effectif des rayons dans le cristal.

2.2) Modèle global

On considère un faisceau monochromatique en sortie d'un cristal transparent à faces parallèles et résultant de multiples réflexions internes. La figure A.2 ci-dessous illustre ce phénomène de réflexion.

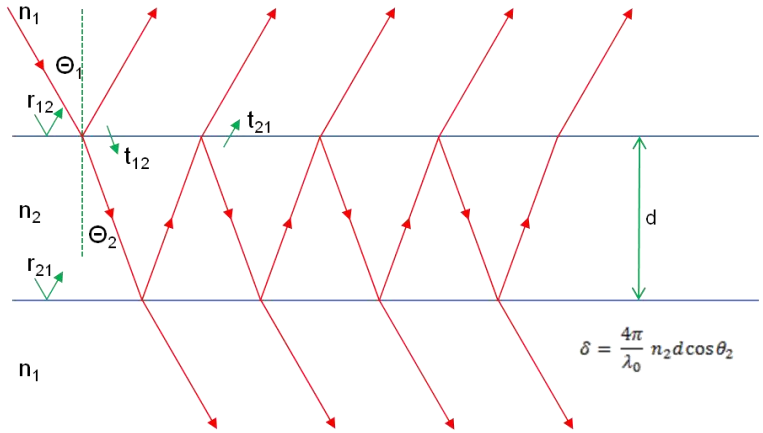


Fig. A.2 : Illustration de la marche d'un faisceau lumineux arrivant d'un milieu d'indice n sous un angle d'incidence θ_1 dans un cristal transparent d'indice n_2 et d'épaisseur d. Les coefficients de transmission et de réflexion en amplitude dans le cristal et à la surface sont respectivement (r_{12} ; r_{21}) et (t_{12} ; t_{21}). Le faisceau effectue des réflexions multiples décalées d'une différence de marche δ sous l'angle.

Où :

δ est la différence de marche entre deux faisceaux ;

Θ_1 est l'angle d'incidence formé entre la normale au plan d'incidence et la direction du faisceau incident ;

Θ_2 est l'angle d'incidence formé entre la normale au plan d'incidence et la direction du faisceau transmis ;

n_1 et n_2 les indices moyens de réfraction du milieu contenant le matériau et du matériau respectivement ;

d est l'épaisseur du matériau ;

λ_0 est la longueur d'onde du faisceau incident ;

r_{12} et r_{21} les coefficients de réflexion en amplitude du milieu 1 au milieu 2 et du milieu 2 au milieu 1 respectivement ;

t_{12} et t_{21} les coefficients de transmission en amplitude du milieu 1 au milieu 2 et du milieu 2 au milieu 1 respectivement.

Dans le cas de ce modèle, l'absorption s'écrit :

$$\boldsymbol{\alpha = -\frac{1}{L}\,Ln\left(-B+\sqrt{B^2+\frac{1}{R^2}}\right)}$$

Avec :

$$\boldsymbol{B=\frac{(1-R)^2}{2DR^2}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{R=\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2}$$

Cette formule de l'absorption est démontrée en Annexes [Annexe B.5].

R est ici le coefficient de réflexion en intensité et D la transmittance. n est l'indice de réfraction et correspond à un indice global qui prend en compte l'angle θ que fait le faisceau incident avec l'axe optique et permet de calculer une réfraction quelque soit la direction incidente de propagation. Dans le cas d'un cristal uniaxe, l'indice global n est déterminé avec la formule suivante :

$$\boldsymbol{n = n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin(\theta))^2 + (n_e \cos(\theta))^2}}}$$

Avec n_o et n_e les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire.

Dans la littérature, c'est le modèle direct qui est généralement employé même si en toute rigueur le modèle global devrait être adopté. La partie suivante propose de présenter quelques résultats issus de la littérature concernant l'absorption à température ambiante (Room Temperature RT) et à basse température.

3) Résultats issus de la littérature

3.1) Absorption à température ambiante (RT) : facteurs d'influence

Parmi les travaux portant sur l'absorption (RT) dans les cristaux non linéaires dans la région UV, quelques paramètres influençant leurs absorptions et leurs gaps optiques tels que la direction de propagation, la densité de dislocations, le dopage et les impuretés sont présentés dans ce qui suit.

3.1.1) Direction de propagation

Bhatt *et al.* [Bhatt07] ont étudié la transmission et l'absorption optique dans des cristaux de β-BBO en fonction de la direction de propagation. Ils se sont intéressés aux deux orientations X-cut (faces d'entrée et sortie perpendiculaires à la direction X) et Z-cut et ont révélé un décalage du bord d'absorption. En effet, ils ont déterminé un plus petit gap d'énergie pour le cristal Z-cut comme le montre la figure A.3.a et b. Ils relèvent pour une valeur du coefficient d'absorption de 20 cm^{-1}, des énergies des photons de 6,45 eV (193 nm) et 6,2 eV (201 nm) respectivement pour les échantillons X-cut et Z-cut (figure 5.3.b). Ce « shift » du gap est expliqué par l'orientation des unités structurales de base $(B_3O_6)^{3-}$ et des différentes liaisons locales de ces unités structurales le long des directions X et Z étudiées.

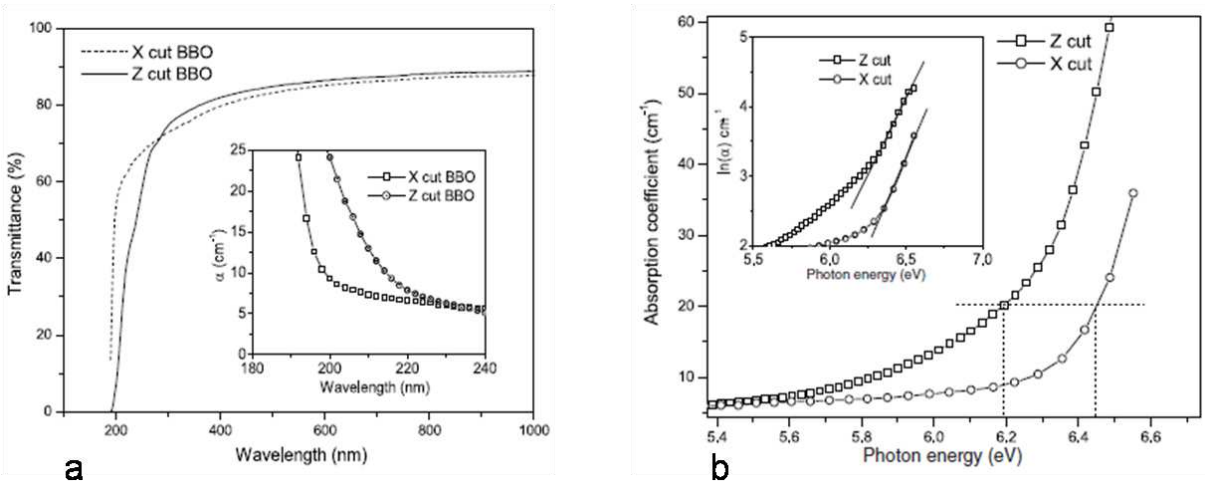


Fig. A.3 : Spectres en transmission des cristaux de β-BBO. L'encadré présente les spectres d'absorption des cristaux de β-BBO (a) ; Spectres d'absorption au niveau du bord d'absorption fondamental des cristaux de BBO. L'encadré présente la courbe du logarithme du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons (b) [Bhatt07].

3.1.2) Dislocations

Li *et al.* [Liu06] ont étudié l'influence des dislocations sur la transparence et l'absorption de cristaux de $K_2Al_2B_2O_7$ (KABO) aux faces (001). La figure A.4.a et b présentent respectivement les courbes de transmittance et d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les cinq cristaux de $K_2Al_2B_2O_7$ (KABO). Ils révèlent un coefficient d'absorption à 266 nm variant entre 2,20 cm^{-1} et 0,94 cm^{-1}. De plus, ils mettent en évidence 2 zones d'absorption qu'ils situent à 266 nm et 217 nm. Ils établissent par la suite une relation entre les dislocations (etch-pits) et le coefficient d'absorption ainsi que l'homogénéité optique (variation maximale de l'indice de réfraction). En effet, pour des densités d'etch-pits de 8.10^4 cm^{-2} et $2,5.10^4$ cm^{-2} ils déterminent des homogénéités optiques respectives de $3,172.10^{-3}$ cm^{-1} et $9,207.10^{-5}$ cm^{-1}.

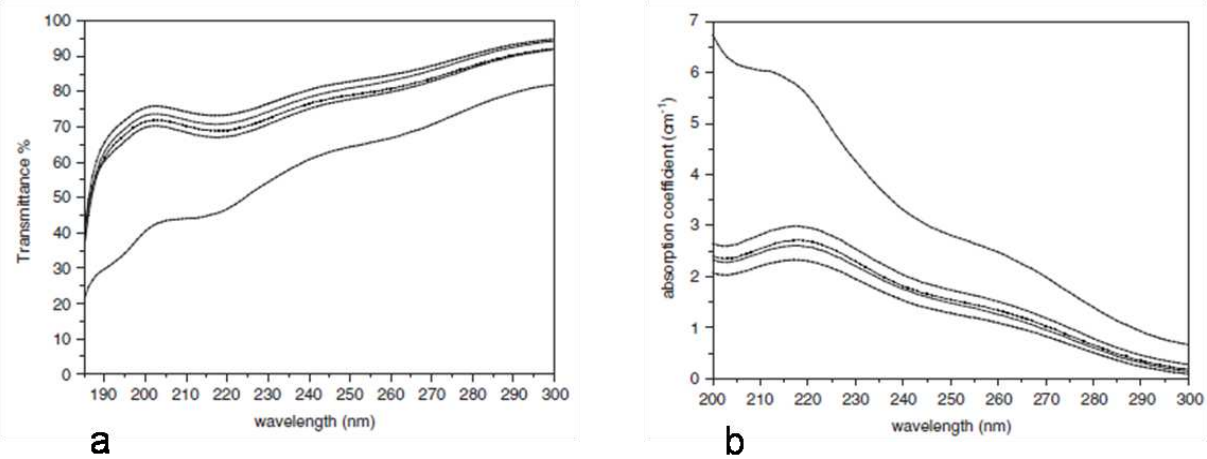


Fig. A.4 : Spectres en transmission (a) et en absorption (b) de 5 cristaux de KABO dans la région UV (épaisseur = 1 mm) [Liu06].

3.1.3) Dopage

Li *et al.* [Li99] se sont intéressés à l'influence du dopage en fer (Fe_2O_3) dans les cristaux de $KTiOAsO_4$ (KTA) sur leurs transparences et absorptions. Ils obtiennent les spectres en transmission et en absorption d'un cristal de KTA dopé (0,08 % en poids) et non dopé présentés en figure A.5.a et b respectivement. Les gaps d'énergie respectifs relevés pour KTA non dopé et dopé sont 3,60 eV (344 nm) et 3,32 eV (373 nm) révélant ainsi une longueur d'onde de limite en transparence plus petite pour le cristal de KTA non dopé.

Généralement le band-gap du KTA non dopé est attribué aux transitions électroniques Ti – O c'est-à-dire aux excitations électroniques entre les états O *2p* et Ti *3d*. Par conséquent l'introduction d'ion Fe^{3+}, plus électronégatif que Ti^{4+},

entrainerait une modification du nuage électronique des ions O^{2-} en augmentant leurs polarisabilités et ainsi diminuer l'énergie du gap optique.

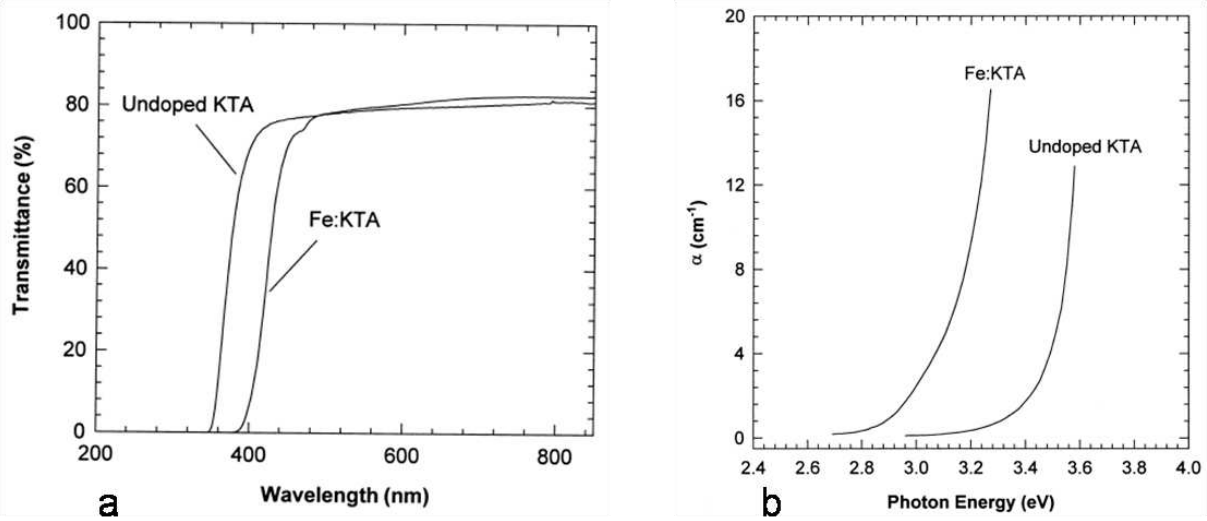


Fig. A.5 : Spectres en transmission de KTA non dopé et dopé en Fer dans la région UV (a) ; Coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons hν de KTA non dopé et dopé en Fer (b) [Li99].

3.1.4) Qualité des matériaux de départ et impuretés

Liu *et al.* [Liu09] ont étudié l'influence des qualités des poudres de départ pour la croissance sur la transmission optique et l'absorption des cristaux de KABO. Ils ont ainsi synthétisé 3 cristaux notés A, B et C issus d'une croissance où le taux de pureté des poudres employées était respectivement de 99 %, 99,99 % et 99,999 %. La figure A.6.a présente les spectres en transmission des trois échantillons révélant l'influence nette du degré de pureté sur la transparence des cristaux. L'échantillon A est opaque dès 280 nm alors que la longueur d'onde de coupure est attendue à 180 nm tandis que les échantillons B et C présentent de meilleurs transparences ainsi que des zones d'absorption autour de 260 nm et 220 nm. La figure A.6.b présente les courbes d'absorption « déconvoluées » mettant en évidence pour les échantillons B et C les énergies des photons où ils absorbent. L'échantillon B présente deux bandes à 5,726(1) eV et 4,689(3) eV et l'échantillon C à 5,742(2) eV et 4,697(3) eV. Ils constatent que les énergies des photons pour B et C sont similaires et en déduise les longueurs d'onde des pics d'absorption à 216 nm et 264 nm.

De plus, dans ces travaux, Liu *et al.* ont estimé que à 266 nm le coefficient d'absorption spécifique était de 0,27 $cm^{-1}.ppm^{-1}$ montrant l'importance de limiter les impuretés en fer afin d'obtenir des cristaux présentant une bonne transparence dans l'UV.

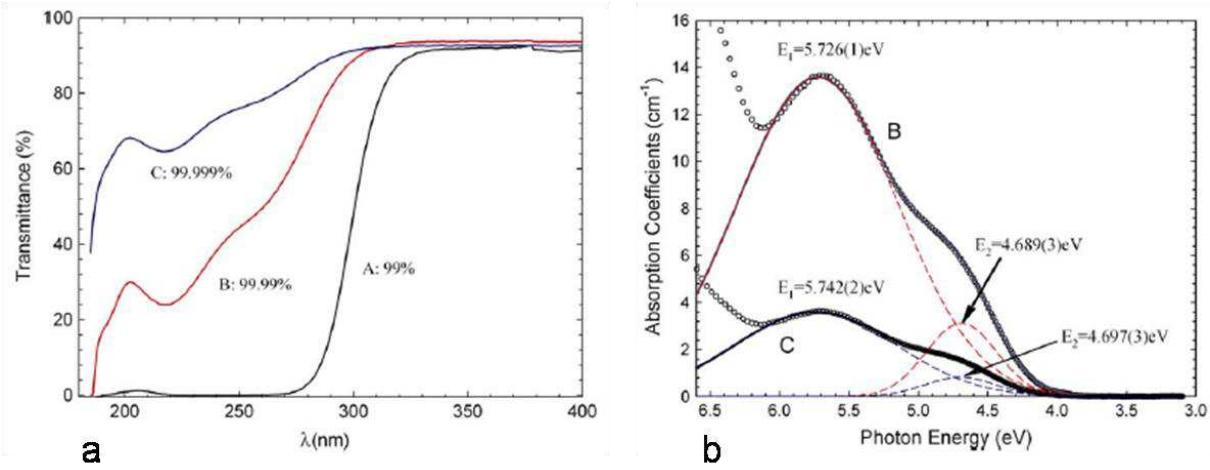


Fig. A.6 : Spectre de transmission optique de 3 cristaux de KABO (a) ; Coefficients d'absorption des cristaux A et B avec une simulation de pics gaussien (les cercles représentent les données expérimentales et les lignes pointillées et solides sont issus des simulations et de la décomposition ou « déconvolution » (b) [Liu09].

Isotani *et al.* [Isotani10] ont mis en évidence dans des cristaux de béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ des impuretés en fer Fe^{3+} qui se substituerait aux ions Al^{3+}. Ils ont attribué la bande d'absorption à 4,2 eV (295 nm) aux impuretés en Fe^{3+} à partir de spectres d'absorption « déconvolués » et d'une analyse EPR (Electron Paramagnetic Resonance). Ils ont également observé que le fer possédait des lignes ou bandes de transfert de charge entre 4,8 eV (258 nm) et 5,6 eV (221 nm). Ils évoquent également que les oxygènes « non liés » ou pendants (Non Bridging Oxygen, NBO) ne semblent pas intervenir.

Après avoir présenté quelques résultats issus de la littérature concernant les facteurs influençant la transmission et l'absorption à température ambiante, quelques études à basse température sont présentées dans la partie suivante.

3.2) Absorption aux basses températures

3.2.1) Ouverture de la fenêtre de transparence

Kouta *et al.* [Kouta99b] ont étudié l'effet de l'abaissement de la température sur la transmission optique dans un cristal de β-BBO taillé pour la génération par somme de fréquence (GSF) à 193,4 nm. Ils ont montré que la diminution de la température entrainait l'ouverture de la fenêtre de transparence dans l'UV. La figure A.7.a présente le spectre en transmission à 295 K et 91 K mettant en évidence une meilleure transparence à partir de 200 nm pour l'échantillon à 91 K. Ils relèvent des

coefficients d'absorption à 193,4 nm de 1,39 cm^{-1} et 0,29 cm^{-1} respectivement à 295 K et 91 K soit une augmentation de 80 % de la transparence grâce au refroidissement. La figure 5.7.b présente l'influence de la température sur le coefficient d'absorption dans la gamme [91 K – 295 K] pour l'échantillon de β-BBO.

Ils supposent que le décalage du bord d'absorption et ainsi la diminution de l'absorption sont liés au fait que l'abaissement de la température entraine une réduction des mécanismes de transitions faisant intervenir les phonons.

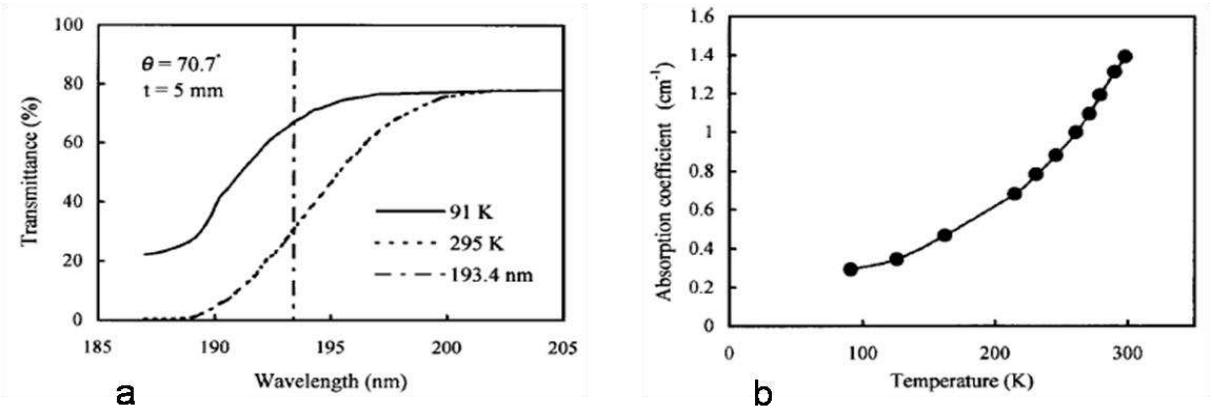


Fig. A.7 : Effet du refroidissement sur le spectre en absorption de β-BBO (a) ; dépendance de la température sur le coefficient d'absorption à 193,4 nm dans β-BBO (b) [Kouta99b].

3.2.2) Zones d'absorption

Avant de présenter les résultats des travaux de Zhang *et al.* [Zhang88], il convient de définir l'exciton et les transitions excitoniques.

Lorsqu'un photon d'énergie (E_{ph}) supérieure ou égale à l'énergie de bande interdite du matériau (E_g) est absorbé, l'énergie du photon est transmise à un électron présent dans la bande de valence et permet à ce dernier de passer dans la bande de conduction. L'état vacant laissé par l'électron dans la bande de valence est assimilé à une pseudo-particule appelée trou. L'électron (e^-) de charge électrique négative est en interaction coulombienne attractive avec le trou (h^+) de charge positive et l'état lié (e^-, h^+) est appelé exciton. Un électron dans un état excité peut revenir dans son état fondamental, son énergie étant restituée sous la forme d'un photon [Reveret08].

L'exciton est une paire électron-trou en interaction et son énergie (E_{exc}) est légèrement inférieure à l'énergie de bande interdite, $E_{exc} = (E_g - E_n)$ où E_n est l'énergie de liaison de l'exciton (n étant le niveau quantique). On parle dans ce cas d'exciton libre pouvant induire une transition excitonique. Si un exciton se lie à un donneur ou un accepteur, son énergie sera alors inférieure à celle de l'exciton libre,

$E_{exc} = (E_g - E_n - E_{loc})$ où E_{loc} est l'énergie de localisation (liaison) de l'exciton sur l'impureté. On parle dans ce cas d'exciton lié (à un donneur ou un accepteur – d'électron(s) -) pouvant permettre une transition excitonique. Ces transitions excitoniques sont observées seulement dans certaines conditions telles qu'une grande pureté du matériau, une faible température et à proximité du bord d'absorption intrinsèque. A température ambiante, l'exciton n'est pas stable.

Zhang *et al.* [Zhang88] se sont intéressées à la transmission et à l'absorption de cristaux de β-BBO aux basses températures dans la région UV. Ils ont montré que le changement de la température a peu d'effet sur la transmission au dessus de 300 nm mais l'influence en dessous de 300 nm. En effet, lorsque la température diminue, trois marches d'absorption apparaissent vers le bord d'absorption intrinsèque UV. Les longueurs d'onde de départ des bandes d'absorption sont situées autour de 214 nm, 259 nm et 295 nm. La figure A.8.a présente les spectres de transmission pour un échantillon de β-BBO dans la configuration $E \perp c$ aux températures RT, 283 K, 264 K, 188 K et 164 K avec les bandes d'absorption localisées A, B et C respectivement pour les longueurs d'onde 214 nm, 259 nm et 295 nm. Ces marches d'absorption augmentent en intensité lorsque la température diminue jusqu'à atteindre une certaine « saturation ». De plus, ils remarquent que ces bandes d'absorption disparaissent lorsque l'on revient à température ambiante (RT).

Zhang *et al.* suggèrent que ce sont des transitions optiques excitoniques (dues à des excitons liés à des impuretés - Indirect Bound Excitons -) qui sont responsables des marches révélées aux basses températures. En effet, à température ambiante les impuretés sont ionisées mais à basse température les impuretés capturent des électrons de la bande de conduction afin de devenir neutre et ses impuretés neutres peuvent se lier à des excitons, eux-mêmes créés par la photo-excitation d'électrons de la bande de valence. De plus, les trois marches d'absorption présentant la même dépendance en température (ratios des coefficients d'absorption pour les 3 bandes similaires), ils proposent qu'elles résultent de la même sorte de centre ou impureté donneur et par conséquent ils proposent que chacune des marches est liée à la transition d'électrons de sous-bandes de valence vers le niveau d'énergie donneur (introduit par l'impureté).

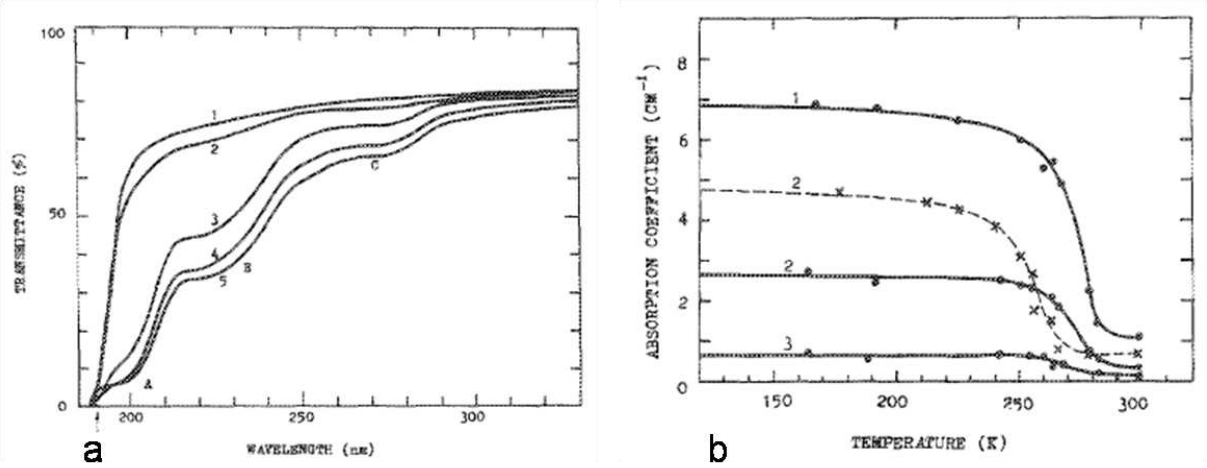


Fig. A.8 : Spectre de transmission UV d'un échantillon de β-BBO (épaisseur = 3,15 mm) avec E ⊥ c à différentes températures : (1) RT, (2) 283K, (3) 264K, (4) 188K et (5) 164K. Trois zones d'absorption sont localisées par les lettres A, B et C. La flèche indique la position du bord 'absorption (a) ; Dépendance du coefficient d'absorption de β-BBO avec la température à trois longueurs d'onde : (1) λ = 198 nm, (2) λ = 222 nm et (3) λ = 270 nm. (●) E ⊥ c et (x) E // c [Zhang88].

La figure A.8.b présente les courbes d'absorption en fonction de la température d'échantillons de β-BBO à des longueurs d'ondes données et suivant certaines configuration. Les quatre courbes 1 (●), 2 (x, ●) et 3 (●) ont été obtenues respectivement aux longueurs d'onde et configuration 198 nm (E ⊥ c), 222 nm (E ⊥ c et (x) E // c) et 270 nm (E ⊥ c). Pour la polarisation (E ⊥ c), le coefficient d'absorption présente une forte augmentation entre 283 K et 255 K puis se stabilise en dessous de 225 K. La configuration (E // c), quant à elle, expose une absorption deux fois plus importante que la polarisation (E ⊥ c). De plus, la longueur de départ de l'augmentation du coefficient d'absorption est plus petite et la forte augmentation du coefficient d'absorption se produit entre 265 K et 235 K. Zhang *et al.* mettent ainsi en évidence une dépendance de l'énergie d'activation de ces bandes avec la polarisation et expliquent la saturation (stabilisation) de l'absorption par le fait que le nombre d'impureté pouvant se rendre neutre est limitée.

Antsygin *et al.* [Antsygin02] se sont intéressés aux origines de l'absorption dans le domaine UV des cristaux de BBO. La figure A.9.a présente les spectres en absorption à 80 K pour des cristaux de β-BBO issus de différents types de croissance montrant l'influence des paramètres de croissance sur la transparence des matériaux. La distinction des zones d'absorption n'étant pas suffisamment claire, la figure A.9.b présente le diagramme des pics d'absorption. Pour β-BBO, ils déterminent 3 grandes zones d'absorption située à 200-207 nm, 232-237 nm et 252-267 nm. De plus, cinq pics d'absorption plus petits sont reportés à 218,6 nm, 223 nm, 312 nm, 316,8 nm et 318,8 nm. Antsygin *et al.* suggèrent que ces pics et zones

d'absorption sont la conséquence de défauts intrinsèques dans la mesure où leurs positions ne semble pas dépendre de la phase cristalline et du type de flux utilisé.

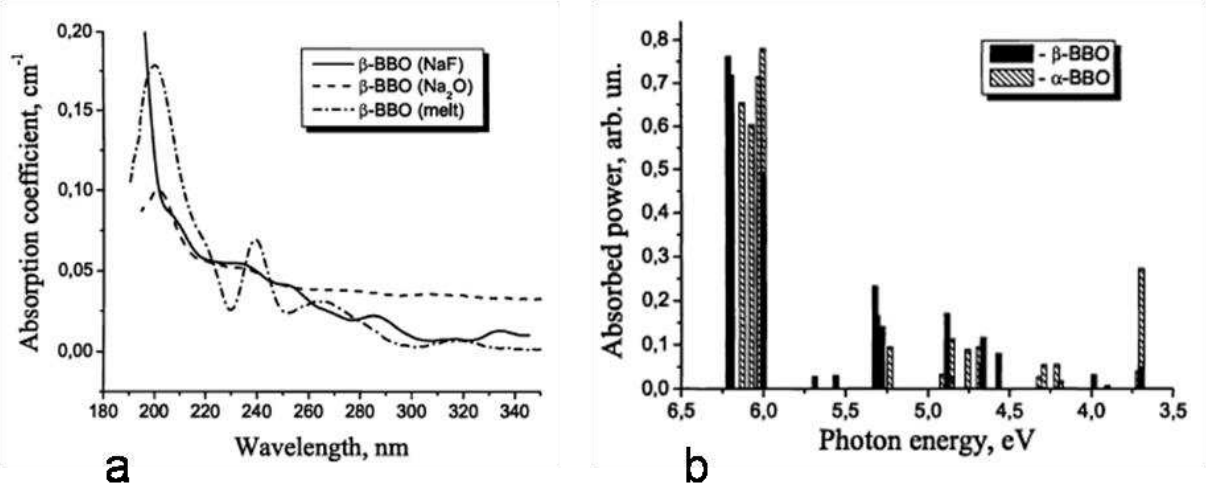


Fig. A.9 : Spectres d'absorption de β-BBO issus de différents types de croissance à 80 K (a) et diagramme des pics d'absorption élémentaires pour les cristaux de α et β-BBO (b) [Antsygin02].

Ces travaux montrent que de nombreux facteurs peuvent influencer la transparence ou l'absorption d'un matériau ainsi que son bord d'absorption tels que la direction de propagation, les dislocations, le dopage et la qualité des matériaux de départ. Le tableau A.1 résume les zones d'absorption et leurs origines présumées issues des travaux exposés précédemment.

Cristal	Zone d'absorption (nm)	Origine	Référence
YAB	265 / 310 / 380 / 510	flux différents	[Fig. 5.1]
KABO	266 / 217	dislocations	[Liu06]
KABO	264 / 220	Qualité poudre	[Liu09]
Béryl	221-258 / 295	Fer	[Isotani10]
β-BBO	214 / 259 / 295	Impuretés / excitons	[Zhang88]
β-BBO	252-267 / 232-237 / 200-207 et 218,6 / 223 / 312 / 316,8 / 318,8	impuretés	[Antsygin]

Tab. A.1 : Résumé des zones d'absorption et de leurs origines présumées.

Après avoir présenté quelques résultats issus de la littérature concernant les facteurs influençant l'absorption et la transmission ainsi que les changements apportés en étude à basse température, la partie expérimentale de nos travaux est exposée.

4) Mesure de transmission optique – absorption à basse température

4.1) Montage expérimental

4.1.1) Caractéristiques du spectromètre

Afin d'étudier l'absorption ou la transmission des cristaux, le spectromètre Lambda 900 de la société Perkin Elmer est utilisé. Ce spectromètre est à double faisceau, c'est-à-dire que le faisceau issu de la lampe est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur. L'intensité du faisceau traversant l'échantillon et celle servant de référence sont alors comparées. Cet appareil permet d'étudier la transmission, l'absorbance, le coefficient d'absorption ou la réflexion sur une plage comprise entre 190 nm et 3300 nm. Si le compartiment comprenant la référence et l'échantillon est placé sous atmosphère inerte (N_2 ou éventuellement Ar), le seuil de détection peut être diminué jusqu'à 175 nm. En effet, l'oxygène absorbe dans l'UV en dessous de 190 nm et la vapeur d'eau dans les gammes [1350 nm – 1450 nm], [1800 nm – 1950 nm] et [2520 nm - 3000 nm].

Une lampe deutérium pouvant couvrir la plage [175 nm- 350 nm] est utilisée pour la région UV. Son palier supérieur est réglable entre 300 nm et 350 nm et sera fixé pour les mesures à 320 nm. Pour la région visible - infrarouge proche, une lampe halogène est employée et permet de couvrir le domaine spectral restant [300 nm - 3300 nm].

Les détecteurs du spectromètre sont un photomultiplicateur, détecteur dans l'UV - visible, et une cellule de sulfure de plomb PbS, détecteur dans le proche infrarouge. Le changement de détecteur est réglable entre 700 et 900 nm. Pour nos mesures, il sera fixé à 860 nm.

Les monochromateurs sont caractérisés par un réseau de 1440 lignes/mm pour la région UV - visible et par un réseau de 360 lignes/mm pour la région infrarouge proche. Le changement de détecteur s'effectue à 860 nm et est réglable dans l'intervalle [700 nm - 900 nm].

Le spectromètre Lambda 900 peut par ailleurs travailler en faisceaux polarisés ou non. Les réglages de l'appareil et son pilotage s'effectuent avec un ordinateur et le logiciel UVWinLab. Le tableau A.2 ci-dessous résume les caractéristiques du spectromètre.

Gamme de longueur d'onde accessible	175 - 3300 nm
Lampes	Halogène
	Deutérium
Changement de lampes	320 nm
Précision en longueur d'onde	0,15 nm
Résolution en longueur d'onde	0,05 à 5 nm
Pas de mesure possible	de 1 à 10 nm
Vitesse de mesure	de 0,9 à 960 nm/min
Détecteurs	Cellule PbS
	Photomultiplicateur Hamamatsu R928
Changement de détecteurs	860 nm
Monochromateur	360 lignes/mm
	1440 lignes/mm
Changement de monochromateurs	860 nm

Tab. A.2 : Caractéristiques du spectromètre Lambda 900 de la marque Perkin Elmer employé pour les réaliser les spectres de transmission.

4.1.2) Caractéristiques du cryostat

Afin d'effectuer des mesures en transmission et aux basses températures, un cryostat est introduit dans le spectromètre. Le cryostat utilisé est le module détendeur DE202 de la marque Air Products. Ce module est un réfrigérateur cryogénique à deux étages utilisant l'hélium en tant que réfrigérant. Sa puissance d'opération est fournie et contrôlée par le module compresseur 1R02W de la marque Air Products. Le contrôle de la température s'effectue avec le contrôleur / indicateur digital de température 3950 de la marque Air Products également. Il permet de mesurer la température dans la gamme allant de 4 K à 300 K. Le type de détecteur de température proprement dit est une diode Silicium, ayant une résolution de 0,1 K et une précision de ± 0,7 K. Des résistantes chauffantes y sont reliées, afin de pouvoir réguler la température au sein du cryostat.

Il est à noter qu'avant de lancer le compresseur afin d'abaisser la température, il est nécessaire de faire le vide au sein du module détendeur du cryostat à l'aide d'une pompe primaire et secondaire. La lecture du vide se fait à l'aide d'une jauge penning.

La figure A.10 présente le montage expérimental comprenant le cryostat, le spectromètre, le système de mise sous vide et l'interface de visualisation et de travail.

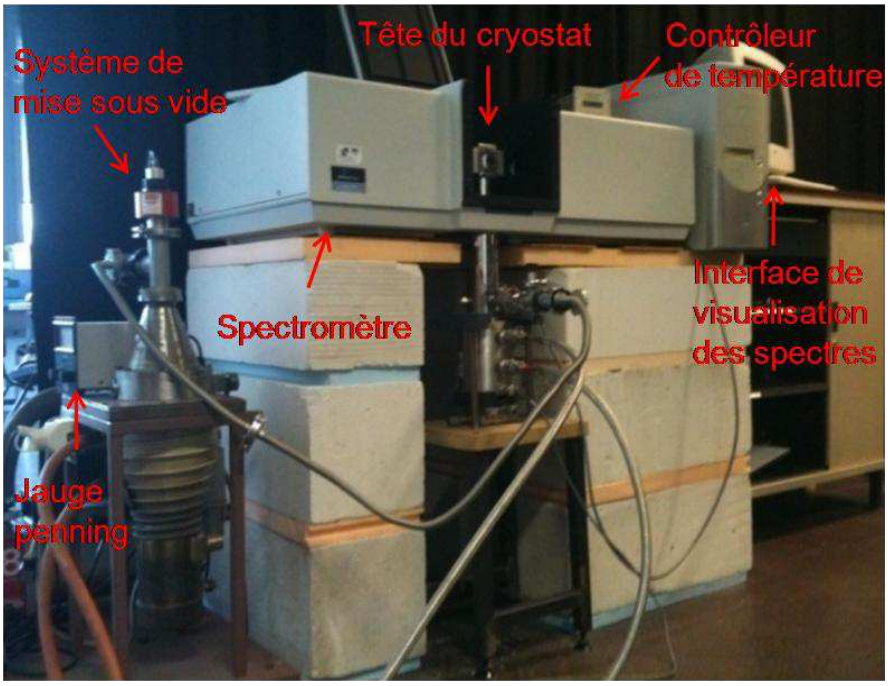


Fig. A.10 : Mise en place du cryostat au sein du spectromètre avec la partie de mise sous vide.

4.1.3) Ajustements du cryostat au sein du spectromètre

Les fenêtres anciennement présentes sur la tête du cryostat étaient en plexiglas et ont été remplacées par des fenêtres en MgF_2 afin que la transparence dans l'UV soit le moins perturbée possible. Cependant les fenêtres en MgF_2 à notre disposition étant de petites tailles et onéreuses, un système de porte-fenêtre a été dessiné et usiné afin de les adapter à la tête du cryostat tout en gardant une étanchéité. La figure A.11.a et b présentent respectivement une porte-fenêtre avec les pièces la constituant et l'ensemble assemblé.

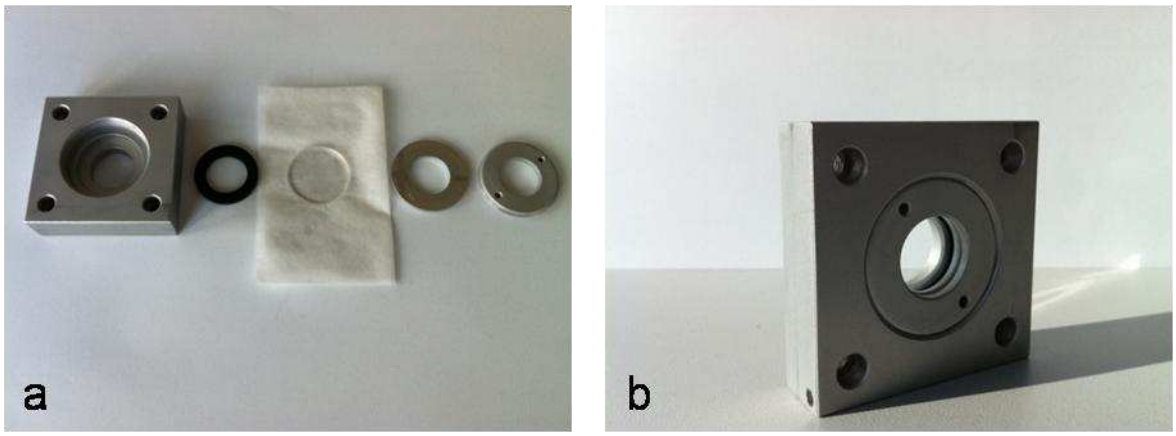


Fig. A.11 : Porte-fenêtre en aluminium usiné avec la fenêtre en MgF_2, les joints d'étanchéité et la rondelle de fermeture (a) ; Porte-fenêtre et ses constituants assemblés (b).

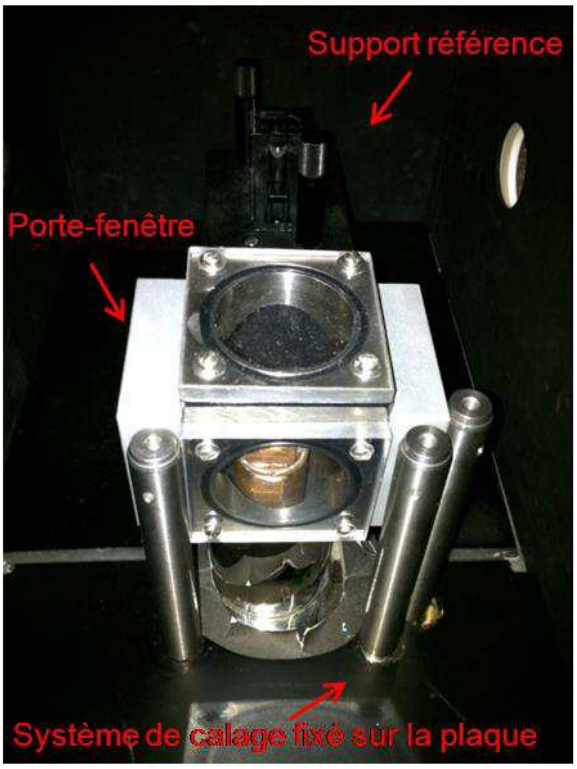


Fig. A.12 : Portes-fenêtres complètes et le système de calage de la tête du cryostat au sein du spectromètre.

En parallèle de la conception de la porte-fenêtre, il a été nécessaire de fabriquer un jeu de plaques permettant le passage de la tête du cryostat via un orifice et d'adapter un système de calage mais également de remettre en place le support de la référence. La figure A.12 présente la tête du cryostat au sein du compartiment du spectromètre où les portes-fenêtres, le système de calage, le support de la référence et le jeu de plaque sont distingués.

.

4.2) Résultats expérimentaux

Les spectres en transmission sont obtenus à partir de mesures réalisées avec le spectromètre tandis que les spectres en absorption sont déduits à partir des spectres en transmission. Pour cela, la formule du coefficient d'absorption du modèle global défini précédemment est employée. Ainsi à partir de la transparence et du spectre de dispersion du matériau, le coefficient d'absorption est déterminé dans la gamme de longueur d'onde étudiée.

Les mesures sont effectuées à température ambiante RT (Room Temperature) et aux basses températures 190 K, 90 K, 60 K et 10 K. Les spectres de transmission optique sont étudiés dans la gamme de longueur d'onde [180 nm – 350 nm]. Certains spectres présentent un décalage dans la transmission à 320 nm lié au changement de lampe du spectromètre.

L'étude de l'influence de la température sur la transmission et l'absorption portera sur quatre échantillons dont 2 cristaux de β-BBO et 2 cristaux de LYSB. L'échantillon de β-BBO n° 1 est issu d'une croissance Czochralski (Cz), taillé suivant l'axe c et présente une faible épaisseur d'environ 800 µm. L'échantillon de β-BBO n° 2 est issu

d'une croissance Czochralski, taillé à l'accord de phase de type I pour la GSH (1064 nm >532 nm) et sa longueur dans cette direction est de 2,44 mm. L'échantillon de LYSB n° 1 est issu d'une croissance Cristal Laser, taillé à l'accord de phase de type I pour la GSH (1064 nm > 532 nm) et son épaisseur est de 5,2 mm. L'échantillon de LYSB ($La_{0.826}Y_{0,334}Sc_{2,840}(BO_3)_4$) n° 2, issu d'une croissance réalisée à l'ENSCP est le même cristal qui a été étudié dans le chapitre portant sur la qualité cristalline. Il est taillé suivant les directions X, Y et Z et ses dimensions dans ces directions sont respectivement de 7 mm, 5 mm et 6 mm. Le tableau A.3 résume les caractéristiques des quatre échantillons étudiés.

Cristal	Orientation	Epaisseur (mm)
β-BBO n° 1	c	0,8
β-BBO n° 2	GSH (1064 > 532) : θ = 22,8° ; φ = 60°	2,44
LYSB n° 1	GSH (1064 > 532) : θ = 34,4°	5,2
LYSB n° 2	X, Y et Z	7 x 5 x 6

Tab. A.3 : Caractéristiques des échantillons étudiés

- **Echantillon de β-BBO n° 1**

Les spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de β-BBO n° 1 révèlent en diminuant la température trois zones d'absorption. En effet, à température ambiante (RT) aucune bande d'absorption n'est visible mais lorsque la température est abaissée à 190 K, 90 K et 10 K, trois marches d'absorption sont distinguées.

Les figures A.13.a et b présentent les spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de β-BBO n° 1 et les marches d'absorption mises en évidence notées A, B et C respectivement situées autour de 195 nm, 215 nm et 250 nm.

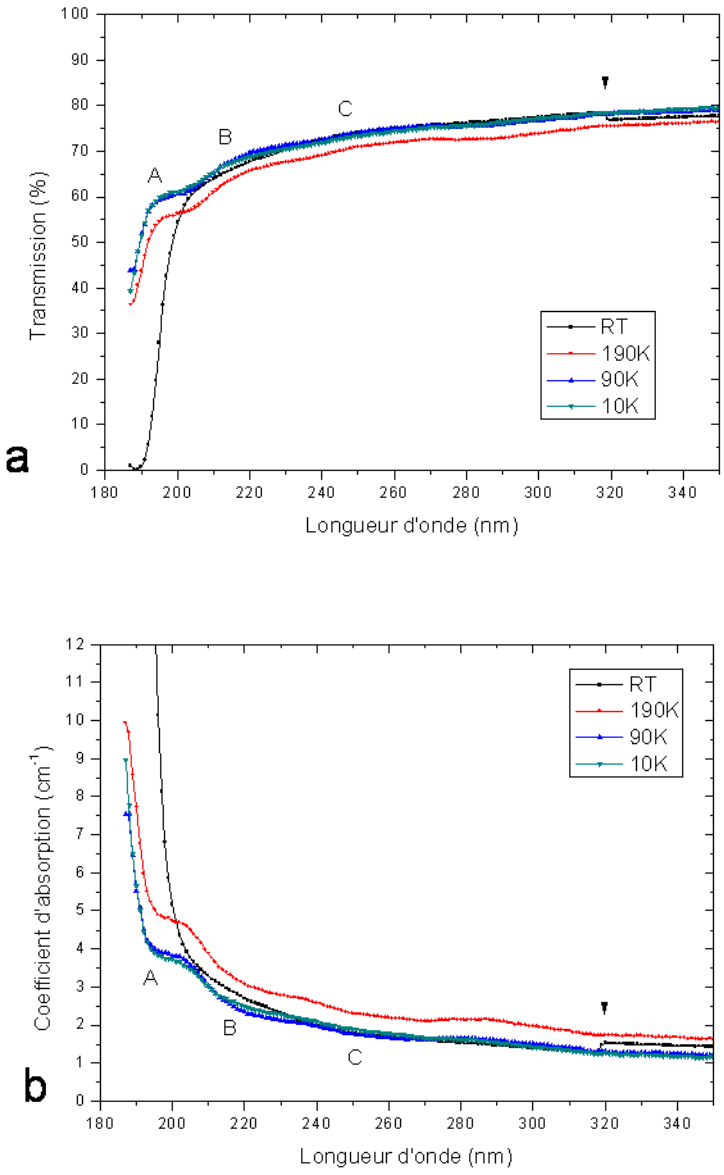


Fig. A.13 : Spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de β-BBO n° 1 aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

La flèche située à 320 nm indique le changement de lampe du spectromètre et explique ainsi le décalage des spectres à cette longueur d'onde.

De plus, la fenêtre de transparence est ouverte dans l'UV. En effet, la transmission optique à la longueur d'onde limite de détection est nulle à température ambiante tandis qu'elle vaut 44 % à 90 K. Le tableau A.4 présente les transparences et les coefficients d'absorption à la longueur d'onde limite détectée aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K..

Température (K)	Longueur d'onde de limite de transparence détectée $\lambda_{Limite\ transparence}$ (nm)	Transparence détectée @ $\lambda_{Limite\ transparence}$ (%)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})
RT	189	0,2	71,2
190	187	36,3	9,94
90	187	44	7,56
10	187	39,3	8,96

Tab. A.4 : Transmission et coefficient d'absorption à la limite de transparence détectée par le spectromètre pour l'échantillon n° 1 de β-BBO aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

- **Echantillon de β-BBO n° 2**

La transmission et l'absorption de l'échantillon β-BBO n° 2 sont déterminées dans la gamme de longueur d'onde [180 nm – 350 nm] aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K et révèlent trois marches d'absorption discernables aux températures 190 K, 90 K et 10 K. Les figures A.14.a et b présentent les spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de β-BBO n° 2 où les trois zones d'absorption sont repérées par les lettres A, B et C localisée respectivement autour de 195 nm, 215 nm et 250 nm. La flèche située à 320 nm indique le changement de lampe du spectromètre et explique ainsi le décalage des spectres à 320 nm.

Les spectres montrent que la transmission et l'absorption à proximité du bord d'absorption est respectivement augmentée et diminuée en réduisant la température. Le tableau A.5 résument les transparences et les coefficients d'absorption à la longueur d'onde limite de transparence détectée aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

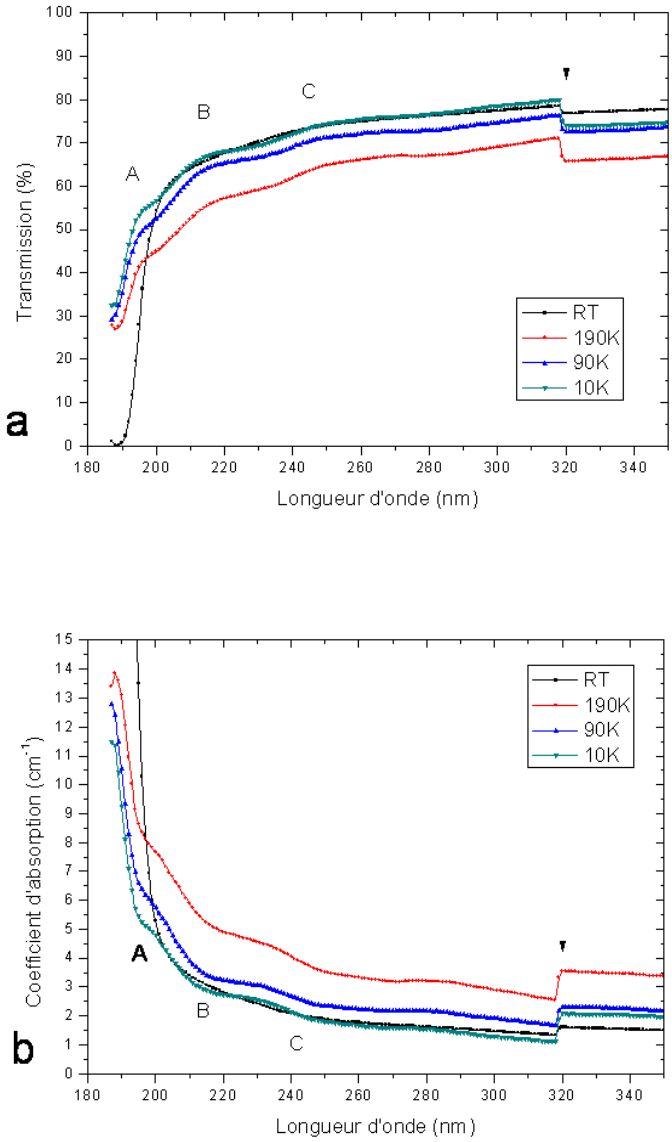


Fig. A.14 : Spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de β-BBO n° 2 aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

Température (K)	Longueur d'onde de limite de transparence détectée $\lambda_{Limite\ transparence}$ (nm)	Transparence détectée @ $\lambda_{Limite\ transparence}$ (%)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})
RT	188	0,2	74,9
190	188	26,9	13,9
90	187	29,2	12,8
10	187	32,5	11,5

Tab. A.5 : Transmission et coefficient d'absorption à la limite de transparence détectée par le spectromètre pour l'échantillon n° 1 de β-BBO aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

- **Echantillons de LYSB n° 1**

L'échantillon de LYSB n° 1 a été étudié en transmission et absorption à température ambiante et à 10 K. Ses spectres présentent cinq marches d'absorption A, B, C, D et E débutant respectivement autour de 195 nm, 220 nm, 250 nm, 285 nm et 345 nm. Les figures A.15.a et b présentent les spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de LYSB n° 1 aux températures RT et 10 K.

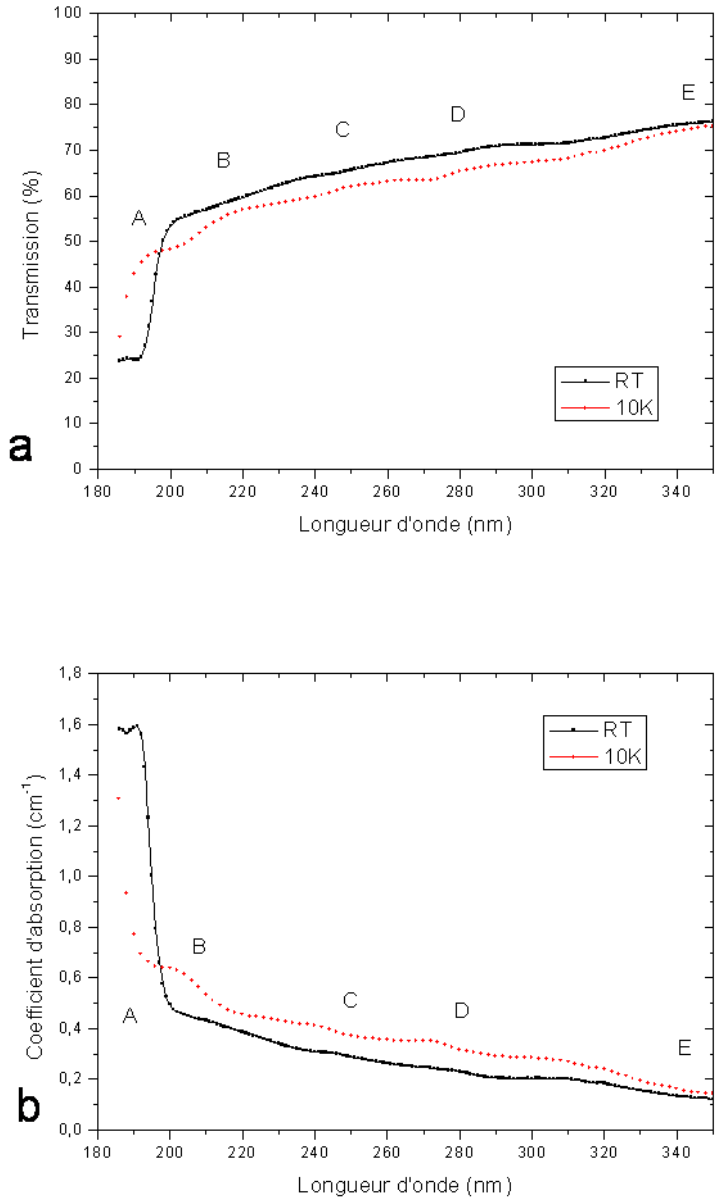


Fig. A.15 : Spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de LYSB n° 1 aux températures RT et 10 K.

La fenêtre de transparence est légèrement ouverte dans l'UV comme le résume le tableau A.6. Effectivement, à 186 nm, une transparence de 23,8 % et un coefficient d'absorption de 1,6 cm^{-1} sont déterminés à température ambiante tandis que ces paramètres sont de 28,9 % et 1,3 cm^{-1} à 10 K.

Température (K)	Longueur d'onde de limite de transparence détectée $\lambda_{Limite\ transparence}$ (nm)	Transparence détectée @ $\lambda_{Limite\ transparence}$ (%)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})
RT	186	23,8	1,6
10	186	28,9	1,3

Tab. A.6 : Transmission et coefficient d'absorption à la limite de transparence détectée par le spectromètre pour l'échantillon de LYSB n° 1 aux températures RT et 10 K.

- **Echantillon de LYSB n° 2 dans la direction Z**

La transmission et l'absorption de l'échantillon de LYSB n° 2 taillé suivant les directions X, Y et Z sont étudiées selon les directions de propagation X et Z. Les dimensions du cristal sont 7 x 5 x 6 mm^3 soit une épaisseur de 7 mm et de 6 mm respectivement pour les configurations X et Z. Les spectres sont réalisés à température ambiante, 90 K et 60 K. Les figures A.16.a et b présentent les courbes de transmission et d'absorption de l'échantillon de LYSB n° 2 lorsque la direction de propagation est orthogonale aux faces Z. A température ambiante, certaines zones d'absorption semblent se dessiner mais restent peu marquées. Lorsque la température est abaissée, trois marches sont révélées et repérées par les lettres A, B et C localisées respectivement autour de 200 nm, 250 nm et 295 nm. La flèche située à 320 nm indique le changement de lampe du spectromètre et explique ainsi le décalage des spectres à cette longueur d'onde.

De plus, à la longueur d'onde de coupure, l'absorption est nettement réduite en diminuant la température. En effet, le coefficient d'absorption est de 8,5 cm^{-1} ; 2,4 cm^{-1} et 2 cm^{-1} respectivement aux températures ambiante, 90 K et 60 K. Le tableau A.7 résume les transparences et coefficients d'absorption à la limite de transparence détectée par le spectromètre pour l'échantillon de LYSB n° 2 suivant la direction Z

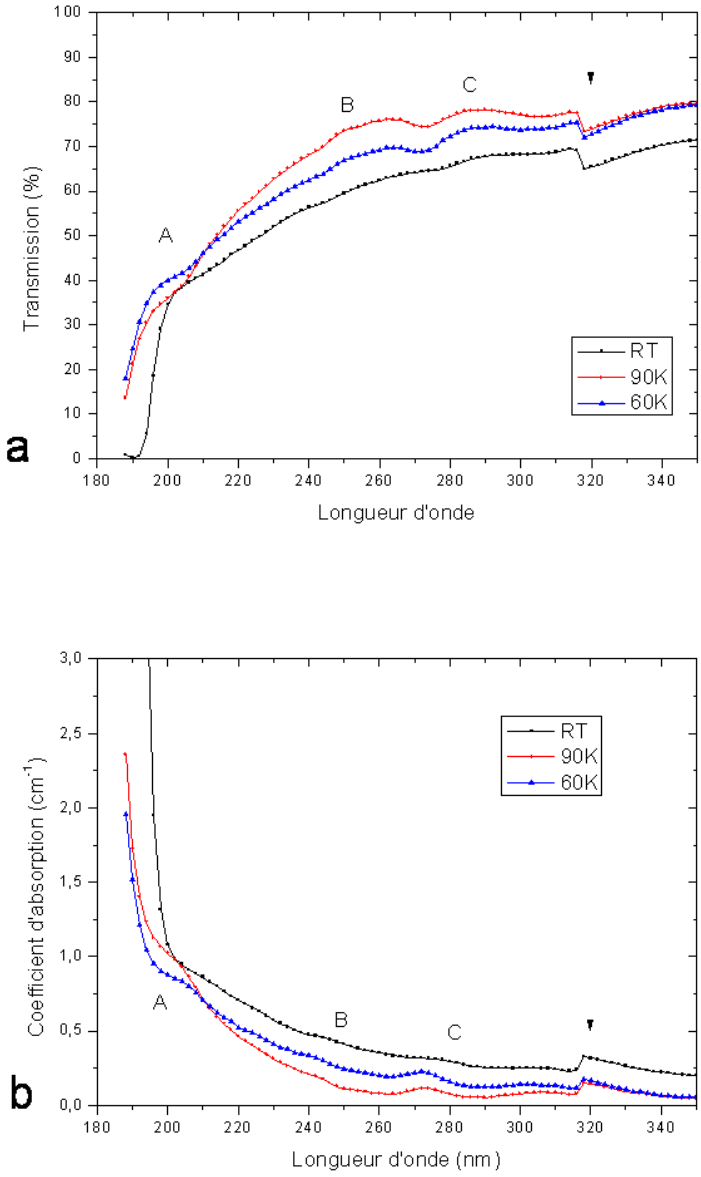


Fig. A.16 : Spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de LYSB n° 2 suivant la direction Z aux températures RT, 90 K et 60 K.

Température (K)	**Longueur d'onde de limite de transparence détectée $\lambda_{Limite\ transparence}$ (nm)**	**Transparence détectée @ $\lambda_{Limite\ transparence}$ (%)**	**Coefficient d'absorption (cm^{-1})**
RT	190	0,2	8,5
90	188	13,5	2,4
60	188	17,9	2

Tab. A.7 : Transmission et coefficient d'absorption à la limite de transparence détectée par le spectromètre pour l'échantillon de LYSB n° 2 suivant la direction Z aux températures RT, 90 K et 60 K.

- **Echantillon de LYSB n° 2 dans la direction X**

La transmission et l'absorption de l'échantillon de LYSB n° 2 sont étudiées maintenant dans la configuration X, c'est-à-dire lorsque la direction de propagation est selon X. Les spectres sont relevés à température ambiante, 190 K, 90 K et 10 K. A température ambiante des zones d'absorption sont discernables mais restent très peu marquées tandis que lorsque la température est abaissée elles se révèlent plus fortement. Les figures A.17.a et b présentent les spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de LYSB n° 2 suivant la face X où sont repérés les marches d'absorption par les lettres A, B, C et D respectivement autour des longueur d'onde de 200 nm, 220 nm, 250 nm et 290 nm. La flèche située à 320 nm indique le changement de lampe du spectromètre et explique ainsi le décalage des spectres à cette longueur d'onde.

De plus, la fenêtre de transparence est légèrement ouverte dans l'UV en diminuant la température. En effet, les transmissions optiques à la limite de détection du spectromètre sont de 0,2 %, 7,5 %, 15,4 % et 19,3 % aux températures respectives de RT, 190 K, 90 K et 10 K. Le tableau A.8 résume les transmissions optiques et les coefficients d'absorption de l'échantillon de LYSB n° 2 dans la configuration X et aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

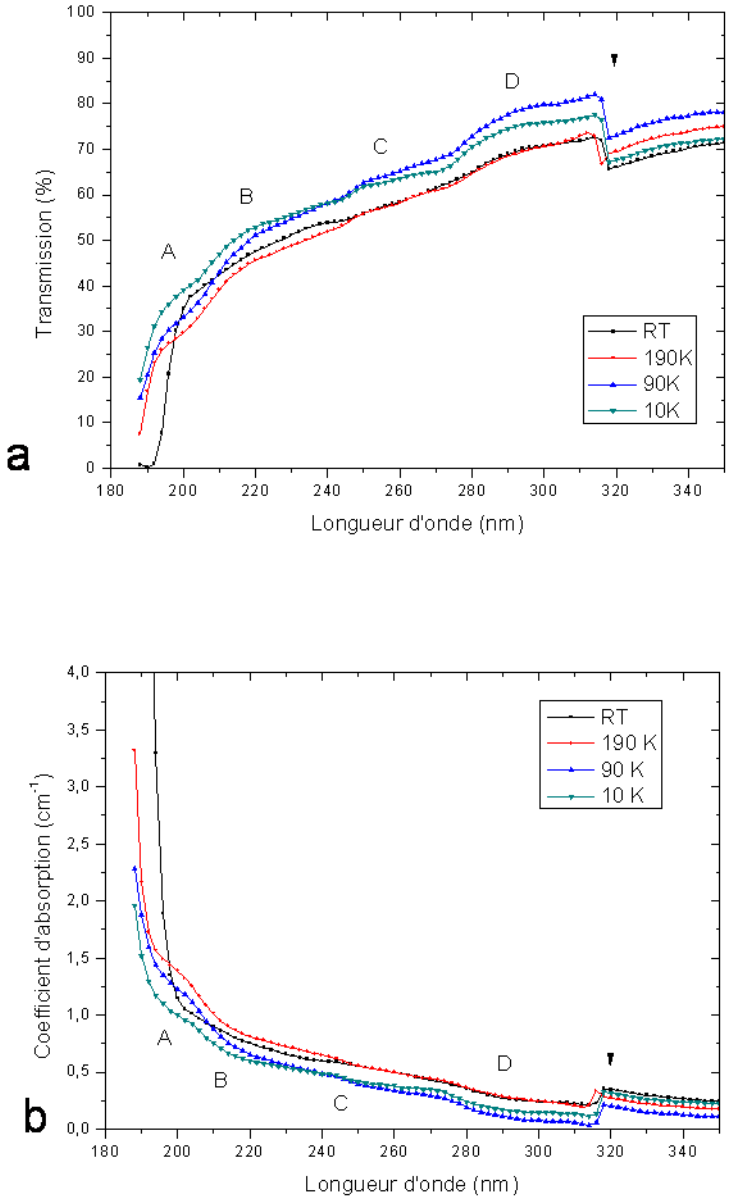


Fig. A.17 : Spectres de transmission et d'absorption de l'échantillon de LYSB suivant la direction X aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

Température (K)	Longueur d'onde de limite de transparence détectée $\lambda_{Limite\ transparence}$ (nm)	Transparence détectée @ $\lambda_{Limite\ transparence}$ (%)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})
RT	190	0,2	8,6
190	188	7,5	3,3
90	188	15,4	2,3
10	188	19,3	2

Tab. A.8 : Transmission et coefficient d'absorption à la limite de transparence détectée par le spectromètre pour l'échantillon de LYSB n° 2 suivant la direction X aux températures RT, 190 K, 90 K et 10 K.

5) Conclusions et perspectives

Les mesures de transmission et absorption aux basses températures ont révélées des zones d'absorption qui n'étaient pas visibles à température ambiante dans les échantillons de β-BBO n° 1 et 2 et LYSB n° 1 et 2. Le tableau A.9 résume les longueurs d'onde où sont localisées le départ des zones d'absorption pour les différents échantillons étudiées.

Cristal	Zone d'absorption (nm)
β-BBO n° 1	195 / 215 / 250
β-BBO n° 2	195 / 215 / 250
LYSB n° 1 Face Z	200 / 250 / 285
LYSB n° 1 Face X	200 / 220 / 250 / 290
LYSB n°4	195 / 220 / 250 / 285 / 345

Tab. A.9 : Résumé des zones d'absorption observées aux basses températures pour nos échantillons de β-BBO n° 1 et 2 et LYSB n° 1 et 2.

Certaines zones d'absorption semblent similaires entre les différents échantillons. En effet, les échantillons de β-BBO n° 1 et n° 2 présentent les mêmes secteurs de longueur d'onde autour de 195 nm, 215 nm et 250 nm où l'absorption se déclare. L'échantillon de LYSB n° 1 étudié selon les configurations X et Z montre trois marches d'absorption identiques à 200 nm, 250 nm et la troisième comprise entre 285 nm et 290 nm. Une quatrième zone d'absorption autour de 220 nm apparait néanmoins seulement dans la configuration X. L'échantillon de LYSB n° 4 propose des secteurs d'absorption similaires avec l'échantillon de LYSB n° 1 suivant la configuration X avec cependant une zone de légère absorption supplémentaire autour de 345 nm. La comparaison des données récoltées met en évidence des

longueurs d'onde où des absorptions ont tendance à avoir lieu aux basses températures : 195-200 nm, 215-220 nm, 250 nm et 285-290 nm.

Les localisations de certaines bandes d'absorption observées semblent être similaires avec celles des résultats de la littérature. En effet, Zhang *et al.* [Zhang88] ont révélé des zones d'absorption à 214 nm, 259 nm et 295 nm expliquées par la présence d'impuretés et la formation d'exciton (IBE). Les zones qu'ils ont mises en évidence sont similaires avec celles que nous avons observées. De plus, Liu *et al.* [Liu06, Liu09] ont montré des absorptions dans KABO s'amorçant autour de 217-220 nm et 265 nm (264 nm et 266 nm) liées à la qualité des matériaux de départ et des dislocations. Le secteur d'absorption 217-220 nm semble correspondre avec les absorptions que nous avons révélées autour de 220 nm dans nos échantillons. Isotani *et al*. [Isotani10] ont présenté, quant à eux, que des impuretés en fer (ion Fe^{3+}) conduisaient à des zones d'absorption dans le secteur 221-258 nm ainsi qu'à 295 nm. Nos échantillons présentent également des absorptions démarrant au alentour de 220 nm et 250 nm. Antsygin *et al.* [Antsygin10] ont observé des absorptions dans β-BBO à 80 K dont certaines longueurs d'onde du départ de l'absorption peuvent correspondre avec nos observations. En effet, les zones d'absorption qu'ils ont révélées à 200 nm (200-207), 220 nm (218,6 nm et 223 nm) et 250 nm (252-267 nm) se rapprochent de celles que nous observons dans nos échantillons.

Par ailleurs, nos mesures ont montré que le bord d'absorption est décalé vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque la température diminue ouvrant ainsi la fenêtre de transparence confirmant les résultats de Kouta *et al.* [Kouta99b] qui ont réussi à agrandir la fenêtre dans l'UV en diminuant la température à 91 K.

Les résultats obtenus sur nos échantillons indiquent que des impuretés et des défauts tels que des dislocations (dislocations révélées dans le chapitre portant sur la qualité cristalline) sont présents dans nos échantillons et que même si à température ambiante ils ne sont pas visibles nettement, aux basses températures ils sont révélés. La nature de ces impuretés est encore indéfinie mais on peut supposer qu'il pourrait s'agir d'impureté en fer comme y adhère la communauté scientifique. Concernant l'origine des impuretés, la pureté des matériaux de départ jouant un rôle primordial pour obtenir des cristaux de très bonne qualité optique peut être mise en question. La minimisation d'incorporations d'impuretés commence par le choix des précurseurs qui seront employés pour la croissance des cristaux. Des impuretés en fer peuvent être issues des matériaux de départ mais également de l'enceinte du four.

Il serait intéressant de poursuivre ces travaux d'étude de la transmission et de l'absorption aux basses températures en commençant par améliorer le montage expérimental. En effet, il n'a pas été discuté des décalages en transmission et en absorption des spectres avec la température car ces décalages sont plus ou moins marqués suivant les mesures et sont supposés être liés aux vibrations induites par

les pompes pouvant amener des modifications de l'irradiation de l'échantillon au sein de la tête du cryostat.

Par ailleurs, des perspectives d'études seraient à envisager telles qu'un travail sur la déconvolution des courbes en absorption afin de localiser plus précisément les longueurs d'onde d'absorption mais également la précision de la nature des impuretés présentes avec des caractérisations complémentaires tels que l'EPR (Electron Paramagnetic Resonance) ou la spectrométrie de masse. Des caractérisations en Fluorescence X et en spectroscopie Raman ont été effectuées mais n'ont rien révélées sur l'éventuelle présence d'impureté

Annexe B :

Données complémentaires

Sommaire

1) Détermination des expressions des angles d'accord de phase 223

1.1) Accord de phase de type I..... 223

1.1.1) Uniaxe négatif 223

1.1.2) Uniaxe positif..... 225

1.2) Accord de phase de type II 227

1.2.1) Uniaxe négatif 227

1.2.2) Uniaxe positif..... 228

2) Courbes d'accord de phase de type I pour les échantillons de β-BBO, YAB et LYSB 231

2.1) Cas du β-BBO 231

2.2) Cas du YAB 232

2.3) Cas du LYSB..... 233

3) Détermination des barres d'erreur sur les probabilités d'endommagement laser ..235

4) Stabilité en énergie des tirs lors des tests S-on-1 sur LTB 239

5) Absorption pour une onde non cohérente dans un cristal aux faces parallèles 243

1) Détermination des expressions des angles d'accord de phase

Les matériaux uniaxes possèdent deux nappes d'indice : une dite ordinaire n_o et l'autre dite extraordinaire n_e. En fonction de la polarisation des ondes, la condition d'accord de phase, c'est-à-dire lorsque les indices de réfraction relatifs à l'onde fondamental et à l'onde harmonique sont égaux (n (2ω) = n (ω)), peut être réalisée. L'expression de l'angle d'accord de phase θ_{PM}, peut être déterminée à partir du développement de l'équation définissant l'ellipsoïde des indices.

L'ellipsoïde des indices est défini par l'équation :

$$\frac{1}{n_e(\theta)} = \frac{\sin^2\theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2\theta}{n_o^2}$$

Et dans le cas de matériaux uniaxes, n_o est constant quelque soit la direction tandis que n_e est compris entre n_o et n_e. On retrouve bien en effet :

- $n_e(\theta) = n_o$ si $\theta = 0$ (propagation suivant l'axe optique)
- $n_e(\theta) = n_e$ si $\theta = \pi/2$ (propagation suivant la direction perpendiculaire à l'axe optique)

Nous développons dans ce qui suit l'équation de l'ellipsoïde des indices en vue d'obtenir l'angle d'accord de phase de type I et II pour les cristaux uniaxes positif et négatif

1.1) Accord de phase de type I

L'accord de phase de type I correspond à la configuration où les ondes fondamentales sont polarisées suivant le même axe et l'onde harmonique est polarisée suivant un axe orthogonal (uniaxe négatif : *o + o → e* et uniaxe positif : *e + e → o*).

1.1.1) Uniaxe négatif

Lorsque le matériau présente une biréfringence négative, c'est-à-dire que $n_e < n_o$, l'angle d'accord de phase θ_{PM} est réalisé au point de croisement des nappes d'indice ordinaire et extraordinaire : $n_e(2\omega, \theta) = n_o(\omega)$.

La figure B.1 présente une schématisation de l'accord de phase de type I (o + o → e). Les ondes fondamentales se propagent avec un indice $n_o(\omega)$ dans la direction de propagation définie par l'angle d'accord de phase θ_{PM}, et sont polarisées suivant Y

tandis que l'onde harmonique se propage avec un indice n_e (2ω, θ_{PM}) et est polarisée orthogonalement dans le plan XZ.

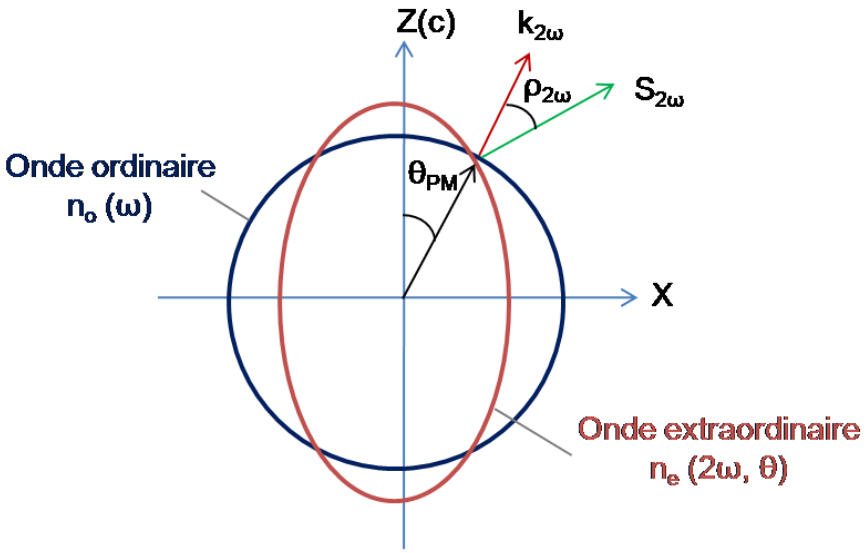


Fig. B.1 : Accord de phase par biréfringence de type I (*o* + *o* → *e*). L'angle d'accord de phase θ_{PM}, est réalisé au point de croisement des nappes d'indice ordinaire et extraordinaire : n_e (2ω, θ) = n_o (ω).

On notera que $\rho_{2\omega}$ est l'angle de double réfraction (ou walk-off), c'est-à-dire l'angle entre le vecteur d'onde $k_{2\omega}$ et le vecteur de Poynting $S_{2\omega}$ de l'onde harmonique à 2ω. Le vecteur de Poynting $S_{2\omega}$ de l'onde harmonique extraordinaire est perpendiculaire à la tangente de l'ellipsoïde des indices extraordinaires au point d'intersection avec la direction de propagation définie par l'angle d'accord de phase θ_{PM}.

La figure B.2 présente une autre représentation de l'accord de phase de type I dans un cristal uniaxe négatif.

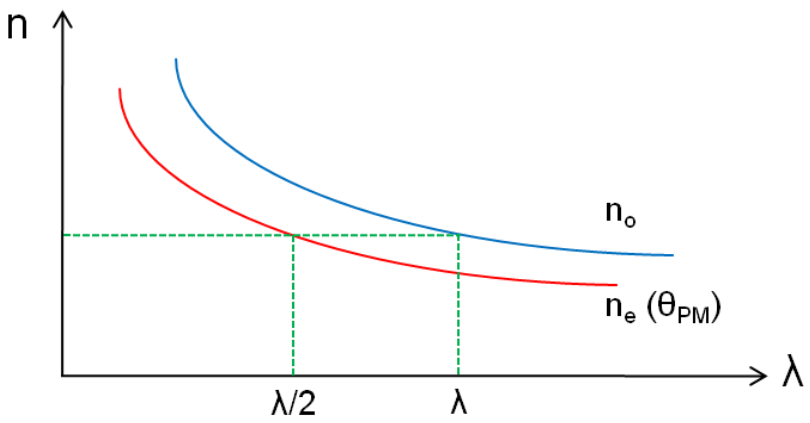


Fig. B.2 : Accord de phase de type I dans un cristal uniaxe négatif.

La condition d'accord de phase de type I est respectée lorsque :

$\Delta k = 0 \leftrightarrow k_o(\omega) + k_o(\omega) = k_e(2\omega)$

$\leftrightarrow n_o(\omega) * \omega/c + n_o(\omega) * \omega/c = n_e(2\omega, \theta_{PM}) * 2\omega/c$

$\leftrightarrow n_o(\omega) = n_e(2\omega)$

En insérant la caractéristique des indices n_o et n_e dans l'équation de l'ellipsoïde des indices, on obtient :

$$\leftrightarrow \frac{1}{n_o^2(\omega)} = \frac{1}{n_e^2(2\omega)} = \frac{\sin^2(\theta_{PM})}{n_e^2(2\omega)} + \frac{1-\sin^2\theta_{PM}}{n_o^2(2\omega)}$$

$$\leftrightarrow \frac{\frac{1}{n_o^2(\omega)} - \frac{1}{n_o^2(2\omega)}}{\frac{1}{n_e^2(2\omega)} - \frac{1}{n_o^2(2\omega)}} = \sin^2(\theta_{PM})$$

L'accord de phase de type I dans le cas d'un cristal uniaxe négatif est donc défini par l'expression :

$$\theta_{PM} = \arcsin\sqrt{\frac{(n_o(\omega))^{-2} - (n_o(2\omega))^{-2}}{(n_e(2\omega))^{-2} - (n_o(2\omega))^{-2}}}$$

1.1.2) Uniaxe positif

Lorsque le matériau présente une biréfringence positive, c'est-à-dire que $n_o < n_e$, l'angle d'accord de phase θ_{PM} est réalisé au point de croisement des nappes d'indice ordinaire et extraordinaire : $n_e(\omega, \theta) = n_o(2\omega)$.La figure B.3 présente une représentation de l'accord de phase de type I dans un cristal uniaxe positif.

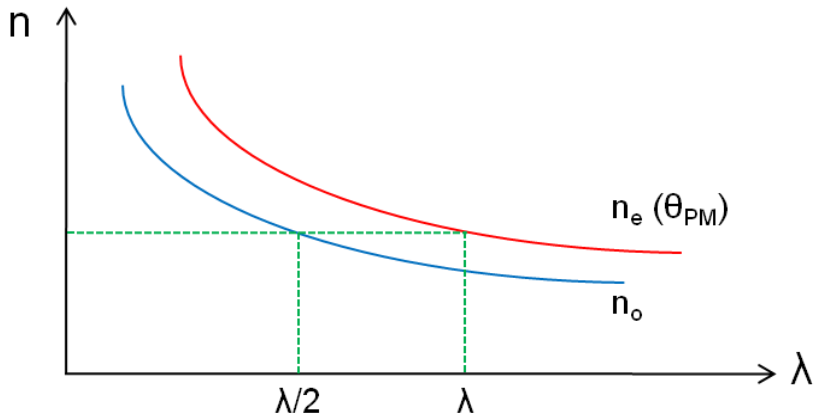


Fig. B.3 : Accord de phase de type I dans un cristal uniaxe positif.

La condition d'accord de phase de type I est respectée lorsque :

$$\Delta k = 0 \leftrightarrow k_e(\omega) + k_e(\omega) = k_o(2\omega)$$

$$\leftrightarrow n_e(\omega, \theta_{PM}) * \omega/c + n_e(\omega, \theta_{PM}) * \omega/c = n_o(2\omega) * 2\omega/c$$

$$\leftrightarrow n_e(\omega, \theta_{PM}) = n_o(2\omega)$$

En insérant la caractéristique des indices n_o et n_e dans l'équation de l'ellipsoïde des indices, on obtient :

$$\leftrightarrow \frac{1}{n_e^2(\omega,\theta_{PM})} = \frac{1}{n_o^2(2\omega)} = \frac{\sin^2(\theta_{PM})}{n_e^2(\omega)} + \frac{1-\sin^2\theta_{PM}}{n_o^2(\omega)}$$

$$\leftrightarrow \frac{\frac{1}{n_o^2(2\omega)} - \frac{1}{n_o^2(\omega)}}{\frac{1}{n_e^2(\omega)} - \frac{1}{n_o^2(\omega)}} = \sin^2(\theta_{PM})$$

L'accord de phase de type I dans le cas d'un cristal uniaxe positif est donc défini par l'expression :

$$\theta_{PM} = \arcsin\sqrt{\frac{(n_o(2\omega))^{-2} - (n_o(\omega))^{-2}}{(n_e(\omega))^{-2} - (n_o(\omega))^{-2}}}$$

1.2) Accord de phase de type II

L'accord de phase de type II correspond à la configuration où les ondes fondamentales sont polarisées suivant deux axes orthogonaux et l'onde harmonique est polarisée suivant l'un de ces précédents axes (uniaxe négatif : *o* + *e* → *e* et uniaxe positif : *e* + *o* → *o*).

1.2.1) Uniaxe négatif

La figure B.4 présente une représentation de l'accord de phase de type II dans un cristal uniaxe négatif.

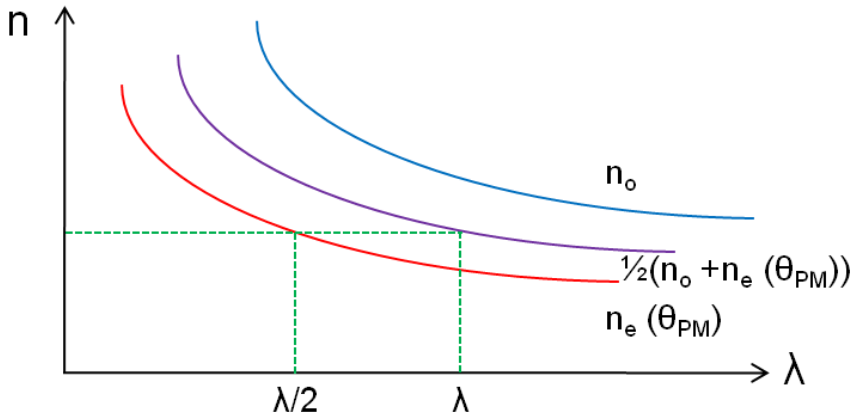


Fig. B.4 : Accord de phase de type II dans un cristal uniaxe négatif.

La condition d'accord de phase de type II est respectée lorsque :

$$\Delta k = 0 \leftrightarrow k_o(\omega) + k_e(\omega) = k_e(2\omega)$$

$$\leftrightarrow n_o(\omega) * \omega/c + n_e(\omega, \theta_{PM}) * \omega/c = n_o(2\omega, \theta_{PM}) * 2\omega/c$$

$$\leftrightarrow n_o(\omega) + n_e(\omega, \theta_{PM}) = 2\, n_e(2\omega, \theta_{PM})$$

$$\leftrightarrow 2\, n_e(2\omega, \theta_{PM}) - n_e(\omega, \theta_{PM}) = n_o(\omega)$$

Pour l'accord de phase de type II dans un cristal uniaxe négatif, il n'y a pas de solution analytique.

$$\left[\frac{\cos^2(\theta_{PM})}{(n_o^{2\omega})^2} + \frac{\sin^2(\theta_{PM})}{(n_e^{2\omega})^2}\right]^{1/2} = \frac{1}{2}\left(n_o^{\omega} + \left[\frac{\cos^2(\theta_{PM})}{(n_o^{\omega})^2} + \frac{\sin^2(\theta_{PM})}{(n_e^{\omega})^2}\right]^{1/2}\right)$$

1.2.2) Uniaxe positif

La figure B.5 présente une représentation de l'accord de phase de type II dans un cristal uniaxe positif.

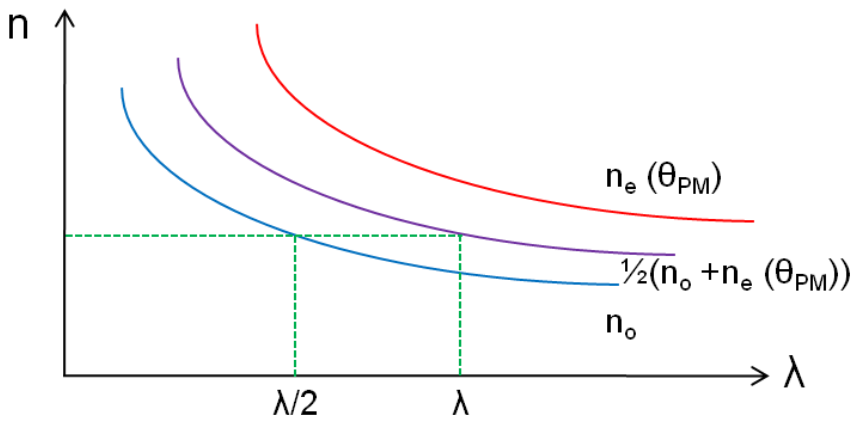


Fig. B.5 : Accord de phase de type II dans un cristal uniaxe positif.

La condition d'accord de phase de type II est respectée lorsque :

$\Delta k = 0 \leftrightarrow k_o(\omega) + k_e(\omega) = k_o(2\omega)$

$\leftrightarrow n_o(\omega) * \omega/c + n_e(\omega, \theta_{PM}) * \omega/c = n_o(2\omega, \theta_{PM}) * 2\omega/c$

$\leftrightarrow n_o(\omega) + n_e(\omega, \theta_{PM}) = 2\, n_o(2\omega)$

$\leftrightarrow 2\, n_o(2\omega) - n_o(\omega) = n_e(\omega, \theta_{PM})$

En insérant la caractéristique des indices n_o et n_e dans l'équation de l'ellipsoïde des indices, on obtient :

$$\leftrightarrow \frac{1}{(2n_o(2\omega) + n_o(\omega))^2} = \frac{1}{n_e^2(\omega,\theta_{PM})} = \frac{\sin^2(\theta_{PM})}{n_e^2(\omega)} + \frac{1-\sin^2\theta_{PM}}{n_o^2(\omega)}$$

$$\leftrightarrow \frac{1}{(2n_o\,(2\omega)+\,n_o\,(\omega))^2} - \frac{1}{n_o^2\,(\omega)} = \sin^2\,(\theta_{PM}).\,(\frac{1}{n_e^2\,(\omega)} - \frac{1}{n_o^2\,(\omega)})$$

L'accord de phase de type II dans le cas d'un cristal uniaxe positif est donc défini par l'expression :

$$\theta_{PM} = \arcsin \sqrt{\frac{\left\{\frac{n_o(\omega)}{[2n_o\,(2\omega)\,+\,n_o\,(\omega)]}\right\}^2 - 1}{\left[\frac{n_o(\omega)}{n_e(\omega)}\right]^2 - 1}}$$

2) Courbes d'accord de phase de type I pour les échantillons de β-BBO, YAB et LYSB

Les courbes d'accord de phase de type I ont été déterminées pour les cristaux de β-BBO, YAB et LYSB à partir de l'expression déterminée précédemment :

$$\theta_{PM} = \arcsin \sqrt{\frac{\left(n_o\,(\omega)\right)^{-2} - \left(n_o\,(2\omega)\right)^{-2}}{\left(n_e\,(2\omega)\right)^{-2} - \left(n_o\,(2\omega)\right)^{-2}}}$$

Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire (n_o et n_e) aux pulsations de la fondamental et de l'harmonique sont obtenus à partir des équations de Sellmeier.

2.1) Cas du β-BBO

L'équation de Sellmeier de β-BBO employée est celle déterminée par Eimerl *et al.* [Eimerl87].

$$n_o^2 = 2{,}7405 + \frac{0{,}0184}{\lambda^2 - 0{,}0179} - 0{,}0155\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2{,}373 + \frac{0{,}0128}{\lambda^2 - 0{,}0156} - 0{,}0044\,\lambda^2$$

La figure B.6 présente la courbe d'accord de phase de type I pour β-BBO. Les angles d'accord de phase pour les conversions de fréquence 1064 nm → 532 nm et 532 nm → 266 nm sont respectivement de 22,88° et 47,83°.

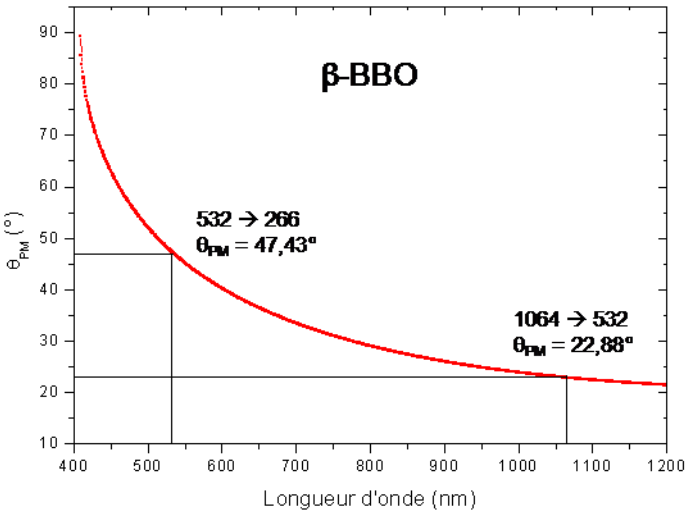


Fig. B.6 : Courbe d'accord de phase de type I pour β-BBO. Angle d'accord de phase θ_{PM} en fonction de la longueur d'onde.

2.2) Cas du YAB

L'équation de Sellmeier de YAB employée est celle déterminée par Liu *et al.* [Liu11].

$$n_o^2 = 3{,}10013 + \frac{0{,}01991}{\lambda^2 - 0{,}01268} - 0{,}02084\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2{,}84838 + \frac{0{,}01606}{\lambda^2 - 0{,}01164} - 0{,}00974\,\lambda^2$$

La figure B.7 présente la courbe d'accord de phase de type I pour YAB. Les angles d'accord de phase pour les conversions de fréquence 1064 nm → 532 nm et 532 nm → 266 nm sont respectivement de 30,82° et 66,14°.

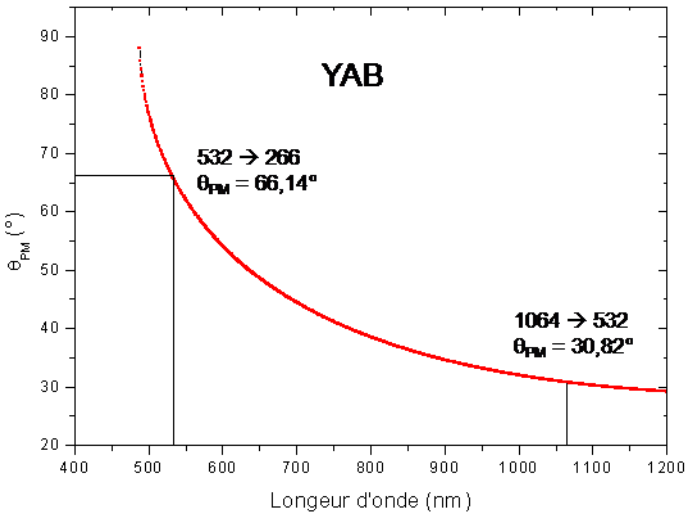


Fig. B.7 : Courbe d'accord de phase de type I pour YAB. Angle d'accord de phase θ_{PM} en fonction de la longueur d'onde.

2.3) Cas du LYSB

L'équation de Sellmeier de LYSB employée est celle déterminée par Ye *et al.* [Ye05, Ye06].

$$n_o^2 = 3{,}3076 + \frac{0{,}03027}{\lambda^2 - 0{,}02139} - 0{,}01309\,\lambda^2$$

$$n_e^2 = 3{,}01746 + \frac{0{,}02530}{\lambda^2 - 0{,}01755} - 0{,}00125\,\lambda^2$$

La figure B.8 présente la courbe d'accord de phase de type I pour LYSB. L'angle d'accord de phase pour la conversion de fréquence 1064 nm → 532 nm est de 33,54°.

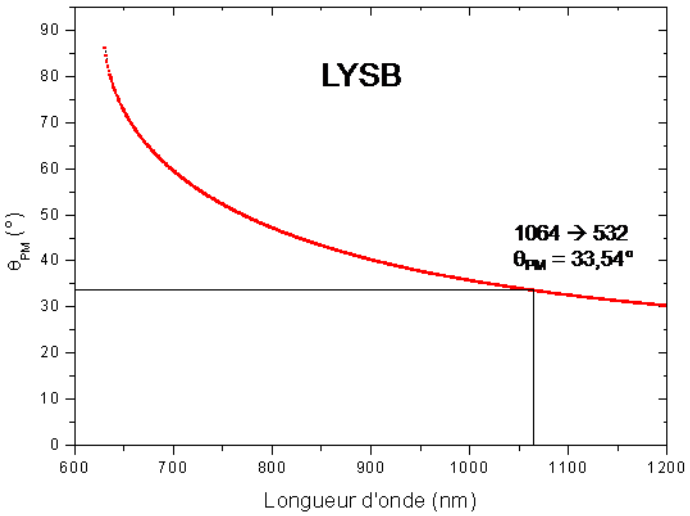


Fig. B.8 : Courbe d'accord de phase de type I pour $La_{0,72}Y_{0,57}Sc_{2,71}(BO_3)_4$. Angle d'accord de phase θ_{PM} en fonction de la longueur d'onde.

3) Détermination des barres d'erreur sur les probabilités d'endommagement laser

La détermination des barres d'erreur sur les probabilités d'endommagement laser a été décrite par Hildenbrand *et al.* [Hildenbrand08a, Hildenbrand08b].

La mesure de la probabilité d'un évènement donnée est toujours réalisée en répétant une expérience *n* fois dans des conditions identiques et en comptant le nombre de fois *k* que cet évènement apparaît. Dans les mesures d'endommagement laser, *n* est le nombre de sites testés et *k* le nombre de sites endommagés à une fluence donnée.

La probabilité *p* et p_M représente respectivement la valeur de la probabilité inconnue d'endommagement du composant et la probabilité d'obtenir *k* sites endommagés sur *n* sites. p_M est donnée par la distribution binomiale suivante :

$$\mathrm{p_M} = \mathrm{C_k^n}\ \mathrm{p^k}\ (1-\mathrm{p})^{\mathrm{n-k}}$$

avec C_k^n est le coefficient binomial défini par : $C_k^n = \frac{n\,!}{k\,!(n-k)!}$

$p_M(p)$ est la probabilité d'obtenir la mesure *(n, k)* supposant une probabilité d'endommagement *p*. La probabilité *p* étant inconnue, nous souhaitons en donner une estimation p_{est} à partir de la mesure *(n, k)*. La précision de l'estimation est caractérisée par les barres d'erreurs Δ_p correspondant à un niveau de confiance choisi *c*. La méthode la plus simple pour trouver p_{est} est de tester toutes les valeurs possibles de *p* ($p \in [0, 1]$) et de choisir le meilleur estimateur, c'est-à-dire celui qui génère les données de mesures *(n, k)* avec la plus grande probabilité (principe du maximum de vraisemblance). En d'autres termes, $p = p_{est}$ maximise p_M.

La figure B.9 représente la probabilité p_M d'obtenir une mesure *(n, k)* en fonction de la probabilité d'endommagement supposée *p* pour différentes mesures *k* avec *n* fixé.

Lorsque le nombre de sites testés *n* est grand, les courbes $p_M(p)$ sont plus « piquées ». La valeur de l'estimation p_{est} est alors meilleure. Considérons par exemple sur la figure B.9 le résultat de la mesure $k = 4$ pour $n = 5$, p_M est maximale pour $p = p_{est} = 0{,}8$, i.e. $p_{est} = 4/5$. Il apparaît donc clairement que $p_{est} = k/n$.

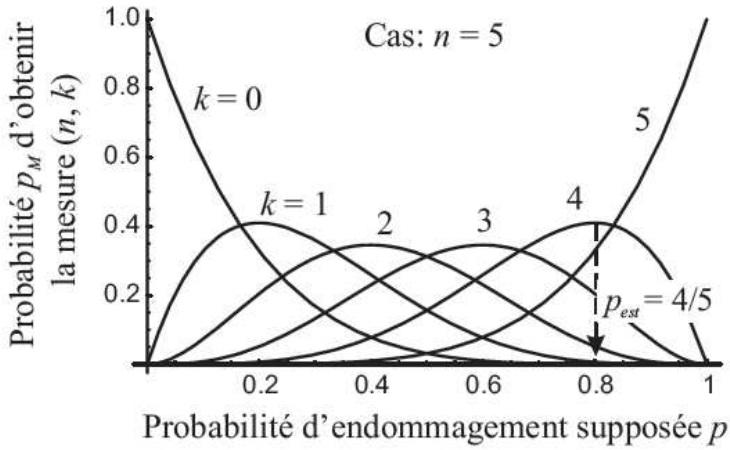


Fig. B.9 : Probabilité p_M d'obtenir une mesure *(n,k)* en fonction de la probabilité d'endommagement supposée *p* pour toutes les valeurs possibles de *k* avec *n* fixé (cas *n* = 5). La probabilité $p_M(p)$ est maximale pour $p = p_{est} = k/n$.

La confiance que l'estimateur p_{est} se trouve dans l'intervalle [0, 1] est de 100 %. Ainsi, nous pouvons normaliser la fonction $p_M(p)$ pour l'utiliser dans le calcul des barres d'erreurs. La forme normalisée de p_M est :

$$\mathrm{p_{M,norm}} = (\mathrm{n}+1)\mathrm{C_k^n}\,\mathrm{p^k}\,(1-\mathrm{p})^{\mathrm{n-k}}$$

Avec $\int_0^1 \mathrm{p_{M,norm}}\,\mathrm{dp} = 1$

Le niveau de confiance *c* détermine l'intervalle des probabilités estimées. Il est donné par l'intégrale $p_{M,\,norm}$ entre (p_{est} - Δ_{p-}) et (p_{est} + Δ_{p+}). La figure X.X représente graphiquement la relation entre les barres d'erreur (Δ_{p-}), (Δ_{p+}) et le niveau de confiance *c* correspondant. L'intervalle de confiance [p_{est} - Δ_{p-}, p_{est} + Δ_{p+}] est formé par les meilleures estimations de la probabilité d'endommagement *p*.

Les barres d'erreur pour la mesure de la probabilité sont en général asymétriques comme l'est la distribution binomiale $p_M(p)$ autour de sa valeur maximale p_{est}. Notons en particulier qu'une mesure avec *k* = 0 (ou *k* = *n*) donne uniquement une barre d'erreur positive (négative), ce qui décrit bien le cas physique.

A notre connaissance, il n'est pas possible de calculer explicitement les barres d'erreur (Δ_{p-}) et (Δ_{p+}) pour n'importe quelles valeurs *n*, *k* et *c*. Cependant, il est facile de les déterminer numériquement en ajustant la hauteur de la ligne horizontale de la figure B.10 jusqu'à ce que la valeur de l'intégrale de $p_{M,\,norm}$ corresponde au niveau de confiance *c* choisi.

Ce calcul exact de l'erreur sur la mesure de la probabilité pour chaque point de la courbe de tenue au flux laser permet donc de définir le nombre de sites à tester selon la précision souhaitée. Sur toutes les courbes d'endommagement présentées, les barres d'erreur sont calculées pour un niveau de confiance de 68 %. Typiquement, sur les différents cristaux, le nombre de sites testés *n* par fluence est généralement compris entre 15 et 30.

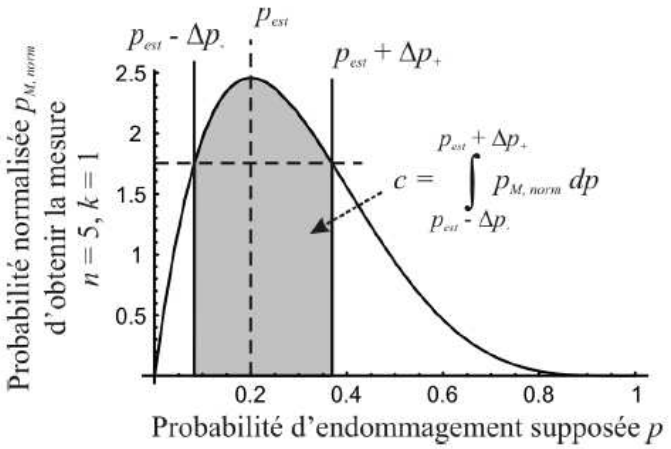


Fig. B.10 : Représentation graphique de la relation entre les barres d'erreur Δ_{p-}, Δ_{p+} et le niveau de confiance *c* (cas *n* = 5, k = 1).

4) Stabilité en énergie des tirs lors des tests S-on-1 sur LTB

La stabilité en énergie des tirs lors des tests S-on-1 réalisés sur le cristal de LTB dans le chapitre IV est présentée dans cette partie. Le tableau B.10 résume les différentes énergies moyennes et fluences correspondantes employées pour la caractérisation de l'échantillon de LTB ainsi que les figures associées.

Énergie moyenne (µJ)	Fluence (J/cm^2)	Figure
1600	31,33	Fig. B.11
1187,2	23,25	Fig. B.12
1032	20,21	Fig. B.13
862,2	16,88	Fig. B.14
703,2	13,77	Fig. B.15
617,3	12,08	Fig. B.16

Tab. B.1 : Tableau résumant les énergies moyennes et fluences correspondantes employées lors des tests S-on-1 sur LTB.

Les figures B.11 à B.16 présentent les énergies moyennes déposées sur les chacun des sites pour les six fluences. On rappelle que la surface effective est de 6,9554.10^{-5} cm^2. On notera que certaines énergies mesurées sont beaucoup trop importantes et fausses et sont liées aux tirs de test (Fig. B.11 : site n° 1 ; Fig. B.13 : sites n° 1, 5, 9 et 13 ; Fig. B.14 : site n° 1). Ces sites n'ont pas été intégrés dans les calculs de la probabilité d'endommagement.

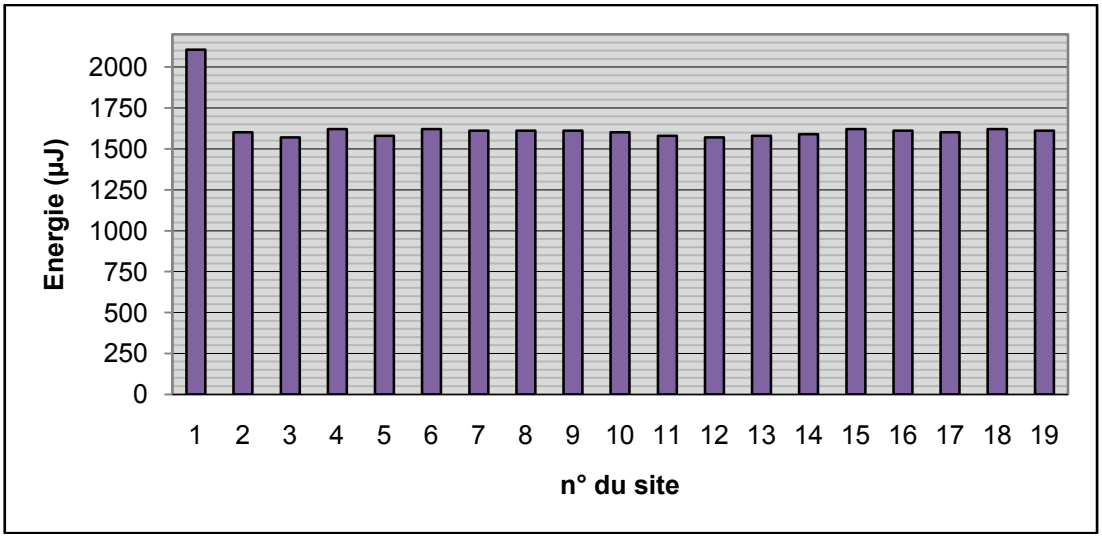


Fig. B.11 : Energies moyennes (environ 1600 µJ) déposées sur les différents sites et correspondantes à la fluence de 31,33 J/cm^2 (avec $S_{effective}$ = 6,9554.10^{-5} cm^2).

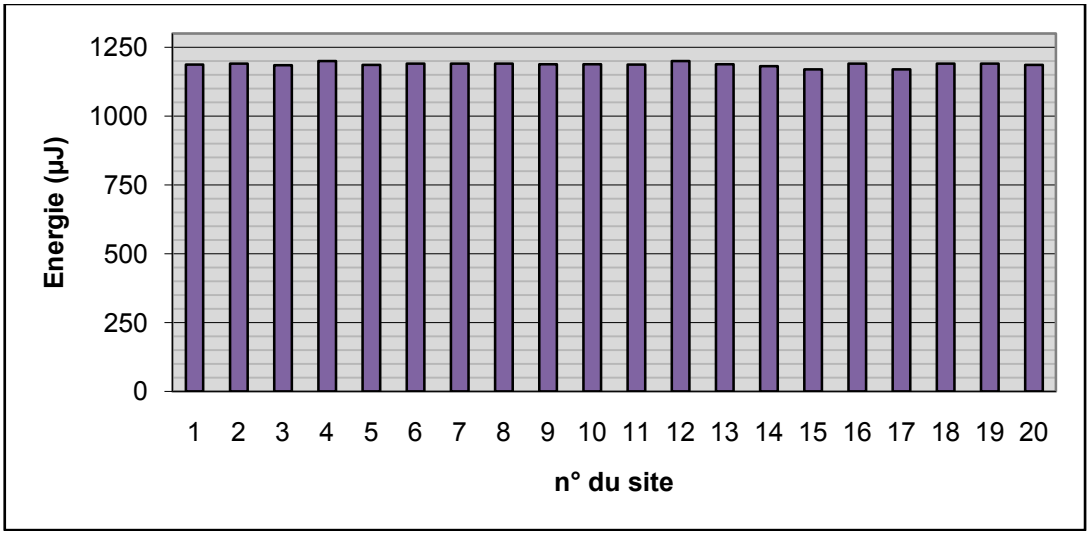


Fig. B.12 : Energies moyennes (environ 1187,2 µJ) déposées sur les différents sites et correspondantes à la fluence de 23,25 J/cm^2 (avec $S_{effective}$ = 6,9554.10^{-5} cm^2).

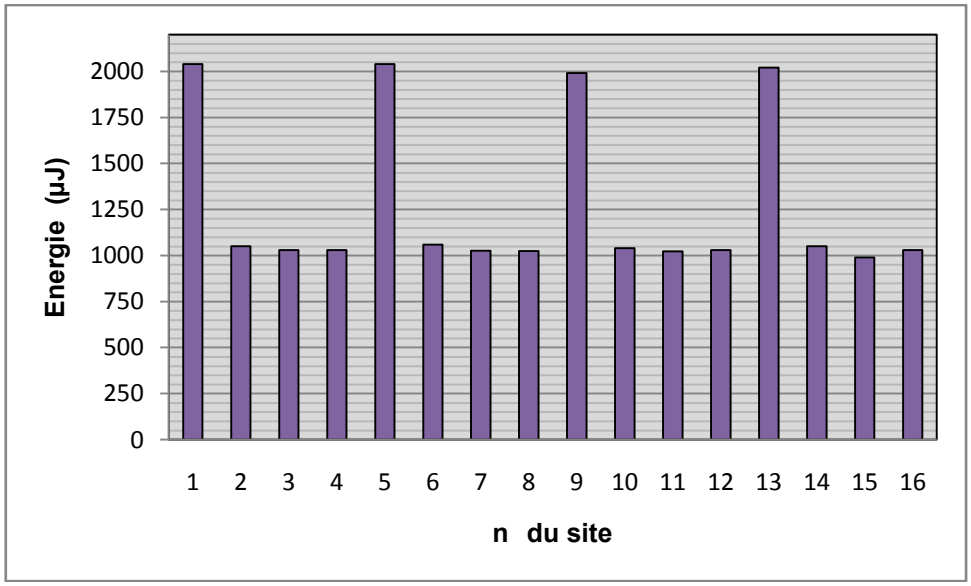


Fig. B.13 : Energies moyennes (environ 1032 µJ) déposées sur les différents sites et correspondantes à la fluence de 20,21 J/cm^2 (avec $S_{effective}$ = 6,9554.10^{-5} cm^2).

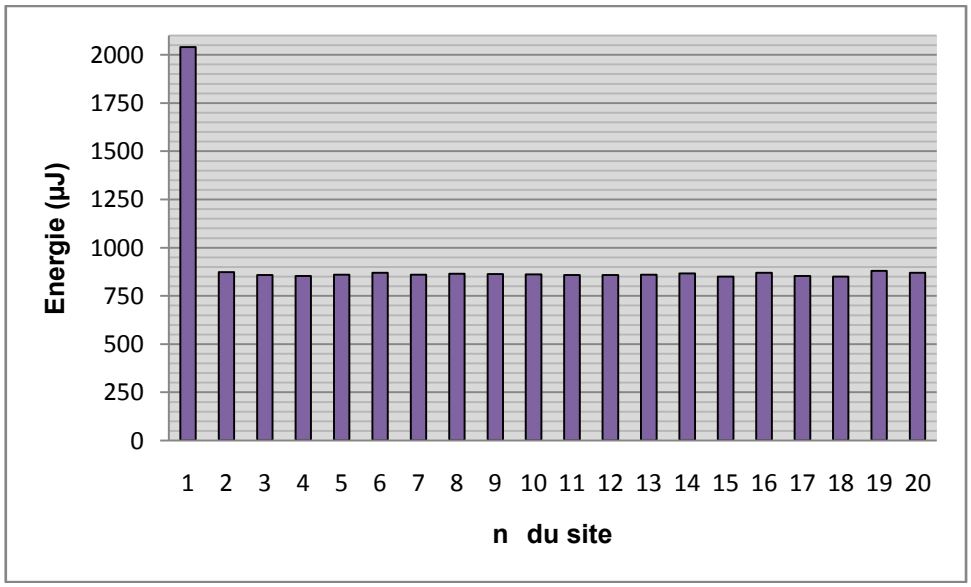


Fig. B.14 : Energies moyennes (environ 862,2 µJ) déposées sur les différents sites et correspondantes à la fluence de 16,88 J/cm^2 (avec $S_{effective}$ = 6,9554.10^{-5} cm^2).

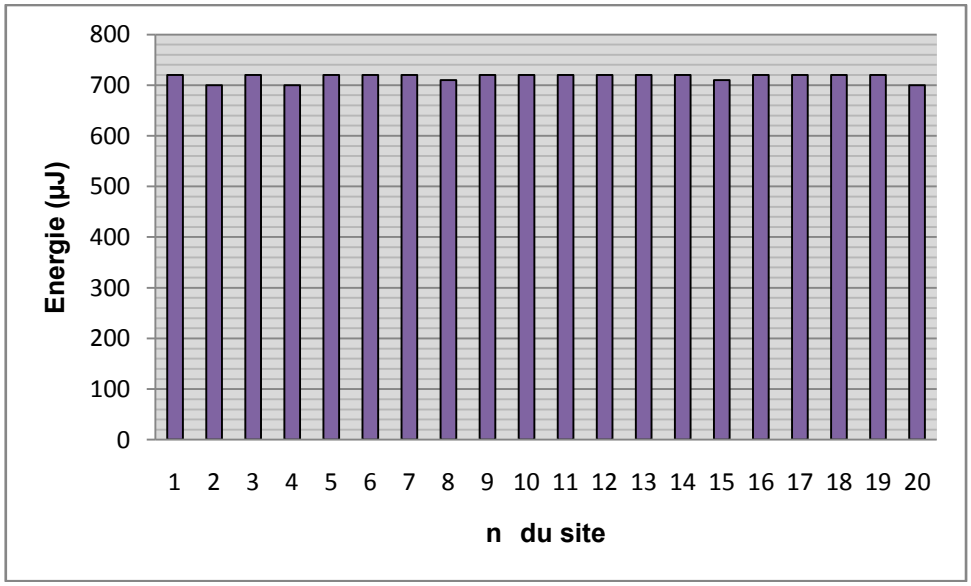


Fig. B.15 : Energies moyennes (environ 703,2 µJ) déposées sur les différents sites et correspondantes à la fluence de 13,77 J/cm^2 (avec $S_{effective}$ = 6,9554.10^{-5} cm^2).

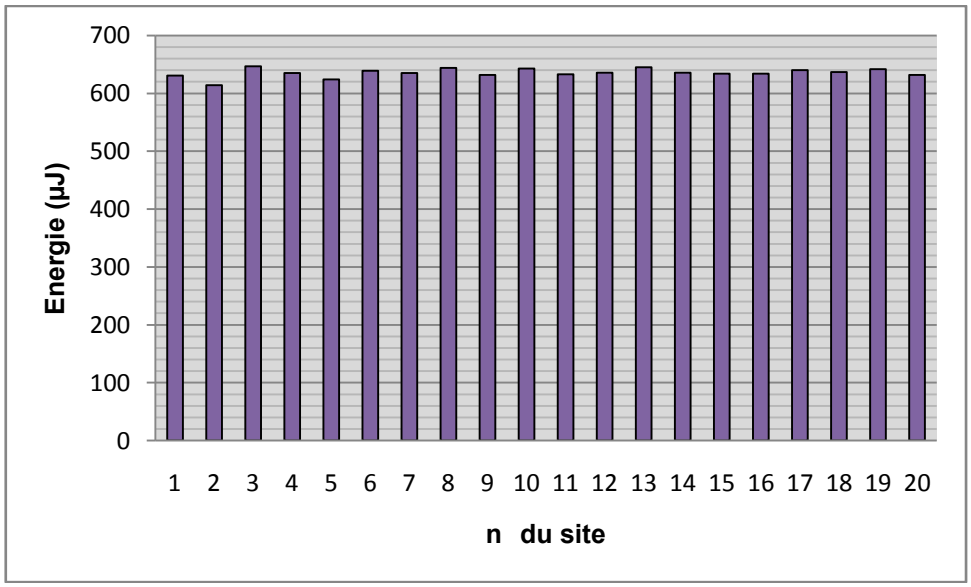


Fig. B.16 : Energies moyennes (environ 617,3 µJ) déposées sur les différents sites et correspondantes à la fluence de 12,08 J/cm^2 (avec $S_{effective}$ = 6,9554.10^{-5} cm^2).

5) Absorption pour une onde non cohérente dans un cristal aux faces parallèles

La formule de l'absorption linéaire tenant compte des multiples réflexions et employée par Kovacs [Kovac91] est démontrée dans cette partie. On y considère une onde plane monochromatique se propageant dans un cristal transparent à faces parallèles.

On pose :

L : la longueur du cristal à faces parallèles ;

R et T : les coefficients de réflexion et de transmission en intensité respectivement ;

I_0 : intensité de l'onde incidente ;

L'onde plane incidente se propage selon la normale à la surface d'entrée du cristal. Cette onde sera réfléchie 2N fois sur les faces internes du cristal avant de sortir avec l'intensité I_t.

I_t , somme arithmétique des différentes intensités I_i de l'onde après N allers-retours, s'écrit :

$$I_t = \sum_{i=1}^{N} I_i$$

L'intensité de chaque rayon varie à chaque passage de la manière suivante :

- Pour le rayon 1, traversant le cristal et transmis sans réflexion, l'intensité est :

$$I_1 = T^2 I_0 \exp^{(-\alpha L)}$$

- Pour le rayon 2, traversant le cristal, réfléchi 2 fois puis transmis sans réflexion, l'intensité est :

$$I_2 = R^2 T^2 I_0 \exp^{(-3\alpha L)}$$

- Pour le rayon N, traversant le cristal, réfléchi 2(N - 1) fois puis transmis sans réflexion, l'intensité est :

$$I_N = R^{2(N-1)} T^2 I_0 \exp^{(-2((N-1)\alpha+1) L)}$$

La somme de ces intensités est une série géométrique que l'on écrit :

$$I_t = R^{(i-1)}\, T^2\, I_0 \exp^{(-\alpha L)} \exp^{-2\alpha L\,(i-1)} = T^2\, I_0 \exp^{(-\alpha L)} \sum_{i=1}^{N} (R\exp^{-2\alpha L})^{(i-1)}$$

Lorsque N tend vers l'infini, l'intensité transmise s'écrit :

$$I_t = \frac{T^2\, I_0\, e^{-\alpha L}}{1 - R\, e^{-2\alpha L}}$$

Sachant que $R^2 + T^2 = 1$, on écrit :

$$I_t = \frac{(1 - R^2)\, I_0\, e^{-\alpha L}}{1 - R\, e^{-2\alpha L}}$$

La transmittance $D = I_t / I_0$ devient :

$$D = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha L}\, \frac{(1 - R^2)}{1 - Re^{-2\alpha L}} = \frac{e^{-\alpha L}\,(1 - R^2)}{\left(1 - \sqrt{R}\, e^{-\alpha L}\right)\left(1 + \sqrt{R}\, e^{-\alpha L}\right)}$$

Et en posant :

$$X = e^{\frac{-\alpha L}{2}}$$

On obtient :

$$D = \frac{1 - R^2}{\left(\frac{1}{X} - RX\right)\left(\frac{1}{X} + RX\right)}$$

Soit :

$$R^2\, D\, X^4 + (1 - R^2)\, X^2 - D = 0$$

On pose alors $Y = X^2$:

$$Y^2 + \frac{1 - R^2}{D\, R^2}\, Y - \frac{1}{R^2} = 0$$

Les solutions à cette équation du second ordre sont :

$$Y = \frac{1}{2}\left(\frac{1 - R^2}{D\, R^2} \pm \sqrt{\left(\frac{1 - R^2}{D\, R^2}\right)^2 + \frac{4}{R^2}}\right)$$

Et en posant :

$$B = \frac{(1 - R)^2}{2\, D\, R^2}$$

Y étant positif, la solution retenue est donc :

$$Y = -B + \sqrt{B^2 + \frac{1}{R^2}}$$

On a donc :

$$Y = X^2 = e^{-\alpha L}$$

Ainsi, on détermine l'expression de α :

$$\alpha = -\frac{1}{L} \operatorname{Ln}\left(-B + \sqrt{B^2 + \frac{1}{R^2}}\right)$$