



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Laboratoire Matériaux Optiques,  
Photonique et Systèmes  
Unité de recherche commune à l'Université de Metz et Supélec  
UMR CNRS 7132

UNIVERSITE Paul Verlaine METZ S.G.D.	
N° Inv.	
Cote	8/17/06/02
Loc	

**CNRS**  
CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

THESE  
*Comparaison des propriétés optiques de  
 $\beta$ -BBO obtenu par croissance TSSG et par  
tirage Czochralski en vue d'optimiser la  
génération de rayonnements UV.*

présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention  
du grade de Docteur de l'Université de Metz  
mention Physique

Armel BAHOUKA

présentée et soutenue publiquement le 4 Juillet 2006

devant le jury composé de

M<sup>me</sup> Katalin POLGAR, Directeur de Recherche, RISSPO, Budapest Hongrie . . . . . Rapporteur  
M<sup>me</sup> Marie-France JOUBERT, Directeur de Recherche CNRS, LPCML, Villeurbanne . . . . . Rapporteur  
M. Vladimir SKARKA, Professeur à l'Université d'Angers, POMA, Angers . . . . . Examineur  
M. Alain FORT, Directeur de Recherche CNRS, IPCMS, Strasbourg . . . . . Examineur  
M<sup>me</sup> Régine MAILLARD, Maître de Conférences à l'Université de Metz . . . . . Co-encadrant  
M. Alain MAILLARD, Maître de Conférences à l'Université de Metz, HdR . . . . . Directeur de thèse

## THESE

# *Comparaison des propriétés optiques de $\beta$ -BBO obtenu par croissance TSSG et par tirage Czochralski en vue d'optimiser la génération de rayonnements UV.*

présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention  
 du grade de Docteur de l'Université de Metz  
 mention Physique

**Armel BAHOUKA**

présentée et soutenue publiquement le 4 Juillet 2006

devant le jury composé de

M<sup>me</sup> Katalin POLGAR, Directeur de Recherche, RISSPO, Budapest Hongrie . . . . . Rapporteur  
 M<sup>me</sup> Marie-France JOUBERT, Directeur de Recherche CNRS, LPCML, Villeurbanne . . . . . Rapporteur  
 M. Vladimir SKARKA, Professeur à l'Université d'Angers, POMA, Angers . . . . . Examineur  
 M. Alain FORT, Directeur de Recherche CNRS, IPCMS, Strasbourg . . . . . Examineur  
 M<sup>me</sup> Régine MAILLARD, Maître de Conférences à l'Université de Metz . . . . . Co-encadrant  
 M. Alain MAILLARD, Maître de Conférences à l'Université de Metz, HdR . . . . . Directeur de thèse

*A ma grand-mère,*

*Saches Koko que même si ces mots ne te parviennent jamais, ils sont là pour te rendre hommage, à Toi et pour tout ce que tu as fait pour nous tous ici. Je n'oublie pas tes efforts, tes sacrifices, ton enseignement et te dédie ce travail.*

*A mes parents.*

*A Lady, Josette, Stevy et Christelle pour le modèle à donner.*

# REMERCIEMENTS

Je tiens ici à remercier très sincèrement Monsieur Alain MAILLARD pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'offrant la possibilité de réaliser sous sa direction ce travail. Encore merci Alain pour ta patience, ton enseignement, ton savoir-faire, ta rigueur scientifique et les efforts que tu as su exiger de moi.

A Madame Régine MAILLARD, je voudrais adresser mes plus vifs remerciements pour le co-encadrement de ce travail. Merci Régine pour ton aide précieuse, ta disponibilité et ta patience. J'ai apprécié de travailler avec toi et de bénéficier de tes compétences et de ta rigueur scientifique.

Je remercie vivement Mesdames Katalin POLGAR et Marie-France JOUBERT d'avoir accepté de lire et de rapporter ce travail. Merci d'avoir contribué par vos corrections et vos éclairages rigoureux et experts à rendre ce travail plus lisible. Merci Katalin pour votre accueil et le souffle donné à ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Messieurs Vladimir SKARKA et Alain FORT pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mon travail. Je les remercie tous deux pour ce qu'ils ont su m'apprendre lors de nos séances de travail.

Merci à Marc FONTANA directeur du LMOPS de m'avoir accueilli dans son laboratoire, permis de m'exprimer et de faire librement mes propositions au sein du conseil du laboratoire.

Merci aussi à Armand BATH pour m'avoir encouragé, conseillé et épaulé dans mes responsabilités au sein de l'École doctorale.

A Patrice BOURSON je suis reconnaissant de la confiance qu'il m'a témoignée en me permettant d'effectuer des enseignements à l'IUT de Metz. Je me réjouis d'avoir croisé la route d'une personne aussi compétente, joyeuse et disponible que toi.

A Nicolas Fressengeas je dis merci pour sa capacité admirable à mettre à l'aise et sa générosité à faire partager ses connaissances tant en orientation professionnelle qu'en informatique.

Merci à l'ensemble des enseignants-chercheurs du LMOPS pour leur accueil et leur disponibilité à répondre à mes questions.

---

Je remercie aussi le secrétariat et le service technique en les personnes de Frédérique VOLTZ, Jeannine ZAYER, Jean-Marie CHASSOT, Jean-Claude PETIT et Evelyne DORIATH pour tout ce qui est fait pour faire tourner ce laboratoire. Merci Evelyne pour ton écoute et ton amitié.

Merci à mes chers compagnons de thèse, à Naïma KHELFAOUI, Sandra WERSAND-QUELL, Rachid RADOUANI et Morad ELIAOUI d'avoir contribué à rendre ce temps de thèse des plus agréables avec ses éclats de rires et ses moments de travail. Je vous souhaite à tous une bonne continuation et du succès dans vos projets.

Merci aussi à ceux qui m'ont précédé ; Stéphane GILLE, M'Hammed MOSTEFA, Malik HOCINE, Brice VINCENT, Hermance MOUSSAMBI et à ceux venus après moi nourrir les rangs des doctorants du LMOPS et contribuer à ce que l'ambiance y soit toujours bonne. Des clin d'oeil particuliers à Patrick JUNKE, Faiza MERICHE, Ivana DURICKOVIC, Aïssa HARHIRA, Rachid HAMMOUM, Simon Gautier, Jérôme MARTIN, Cristian DAN, Ignace GATARE GAHANGARA.

Merci à mes parents pour l'injonction d'honorer mes choix.

Merci au Dr. Pierre-Brice BAHOUKA pour l'inspiration et le modèle donné.

Merci à M. Laurent-Marie RICHARD, professeur de mathématiques au Lycée Jean Rostand de Strasbourg pour m'avoir fait admettre que ce n'est parce que c'est difficile qu'il ne faut pas se retrousser les manches.

Merci aux amis, à Pascal, Elise, Joël, Laurie, Emilie, Hanifa, Sab, Antoine et les autres qui n'ont cessé de m'encourager et de prendre de mes nouvelles pendant ces années.

Merci à Sylvie et Bernard Pfeiffer pour leur présence et leur aide.

Merci à Adoulaye Yasane, mon petit frère de Metz pour son hospitalité, sa disponibilité et sa gentillesse. Je te souhaite le meilleur Inch Allah.

Merci Guy de prendre autant soin de moi.

Merci Cécile pour tout le Cadeau que tu es. Par bien des aspects, ce travail est aussi le tien.

---

Si,

*Si tu peux voir détruit l'ouvrage de ta vie  
Et sans dire un seul mot te mettre à rebâtir,  
Ou perdre d'un seul coup le gain de cent parties  
Sans un geste et sans un soupir ;  
Si tu peux être amant sans être fou d'amour,  
Si tu peux être fort sans cesser d'être tendre  
Et, te sentant haï, sans haïr à ton tour,  
Pourtant lutter et te défendre ;  
Si tu peux supporter d'entendre tes paroles  
Travesties par des gueux pour exciter des sots,  
Et d'entendre mentir sur toi leurs bouches folles  
Sans mentir toi-même d'un seul mot ;  
Si tu peux rester digne en étant populaire,  
Si tu peux rester peuple en conseillant les rois  
Et si tu peux aimer tous tes amis en frère  
Sans qu'aucun d'eux soit tout pour toi ;  
Si tu sais méditer, observer et connaître  
Sans jamais devenir sceptique ou destructeur ;  
Rêver, mais sans laisser le rêve être ton maître,  
Penser sans n'être qu'un penseur ;  
Si tu peux être dur sans jamais être en rage,  
Si tu peux être brave et jamais imprudent ;  
Si tu sais être bon, si tu sais être sage  
Sans être moral ni pédant ;  
Si tu peux rencontrer Triomphe après Défaite  
Et recevoir ces deux menteurs d'un même front,  
Si tu peux conserver ton courage et ta tête  
Quand tous les autres les perdront,  
Alors les Rois, les Dieux, la Chance et la Victoire  
Seront à tout jamais tes esclaves soumis  
Et, ce qui vaut bien mieux que les Rois et la Gloire,  
Tu seras un homme, mon fils.*

*Rudyard Kipling (1910)*

# Table des matières

<b>I</b>	<b>État de l'art</b>	<b>23</b>
1	Les matériaux pour la conversion de fréquence : propriétés souhaitées	25
2	Les borates	27
2.1	Généralités . . . . .	27
2.1.1	Présentation générale . . . . .	27
2.1.2	La liaison B-O et ses groupements de base . . . . .	28
2.2	Structure et propriétés . . . . .	29
2.2.1	Théorie du groupe anionique . . . . .	29
2.2.2	Les différents groupes anioniques des borates . . . . .	30
2.3	Propriétés structurales de BBO . . . . .	34
<b>II</b>	<b>Techniques de croissance de BBO, avantage, inconvénients</b>	<b>36</b>
1	Introduction	37
2	Croissance TSSG	39
2.1	Principe . . . . .	39
2.1.1	Choix du solvant . . . . .	39
2.1.2	Diagramme de phase de $BaB_2O_4-Na_2O$ . . . . .	40
2.2	Paramètres de croissance et résultats . . . . .	40
2.3	Diagramme de phase de $BaO-B_2O_3-Na_2O$ . . . . .	43
3	Croissance Cz	44
3.1	Principe . . . . .	44
3.2	Diagramme de phase . . . . .	46
3.3	Paramètres . . . . .	47
3.3.1	Paramètres de Kouta . . . . .	47
3.3.2	Paramètres LMOPS de la croissance Cz . . . . .	47
4	Bilan	49
4.1	Paramètres de la croissance TSSG . . . . .	49
4.2	Paramètres de la croissance Cz . . . . .	51

<b>III</b>	<b>Qualité optique et cristalline des échantillons</b>	<b>54</b>
<b>1</b>	<b>Synthèse des poudres</b>	<b>56</b>
1.1	Synthèse de $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . . . . .	56
1.2	Vérification . . . . .	57
1.3	Méthode spectroscopique . . . . .	58
1.4	Résultats . . . . .	58
1.4.1	Études des raies sur les poudres de BBO et de $\text{BaCO}_3$ . . . . .	58
1.4.2	Analyses des poudres de différentes concentrations en $\text{BaCO}_3$ . . . . .	60
1.5	Conclusions . . . . .	62
<b>2</b>	<b>Composition chimique</b>	<b>63</b>
2.1	Composition par RBS . . . . .	63
2.1.1	Principe . . . . .	63
2.1.2	Résultats . . . . .	63
2.2	Fluorescence X . . . . .	65
2.2.1	Principe . . . . .	65
2.2.2	Appareillage . . . . .	65
2.2.3	Analyse du cristal massif . . . . .	65
2.2.4	Analyse des poudres de départ . . . . .	66
2.2.5	Conclusions . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Défauts</b>	<b>68</b>
3.1	Dislocations . . . . .	68
3.1.1	Définitions . . . . .	68
3.1.2	Principe de l'attaque chimique . . . . .	69
3.1.3	Méthodologie de l'étude des figures d'attaque chimique . . . . .	70
3.1.4	Procédure de l'attaque chimique . . . . .	70
3.1.5	Résultats . . . . .	71
3.1.6	Conclusions . . . . .	75
3.2	Défauts en surface . . . . .	77
3.3	Homogénéité surfacique . . . . .	77
3.3.1	Principe . . . . .	77
3.3.2	Caractéristiques du MEB utilisé . . . . .	77
3.3.3	Résultats et interprétations . . . . .	78
3.4	AFM . . . . .	78
3.4.1	Principe . . . . .	78
3.4.2	Appareillage . . . . .	79
3.4.3	Résultats et interprétations . . . . .	80
3.5	Contraintes par RX . . . . .	82
3.5.1	But . . . . .	82
3.5.2	Principe et procédure . . . . .	82
3.5.3	Mesures et interprétation . . . . .	83

3.6	Bilan . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Contraintes par Raman</b>	<b>86</b>
4.1	Microscopie optique . . . . .	86
4.2	Contraintes et Raman . . . . .	89
4.3	Appareillage . . . . .	91
4.4	Résultats . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>94</b>
<b>IV</b>	<b>Absorption linéaire</b>	<b>96</b>
<b>1</b>	<b>Coefficients et littérature</b>	<b>98</b>
1.1	Liens . . . . .	98
1.1.1	Hypothèse 1 : Lien absorption/impuretés . . . . .	99
1.1.2	Hypothèse 2 : Lien absorption/diffusion . . . . .	101
1.2	Lien entre absorption et direction de propagation incidente . . . . .	103
<b>2</b>	<b>Résultats LMOPS</b>	<b>104</b>
2.1	Dispositif . . . . .	104
2.2	Spectres de test . . . . .	104
2.3	Mesures . . . . .	106
2.3.1	Modèle direct . . . . .	106
2.3.2	Modèle global . . . . .	107
2.4	Analyses . . . . .	109
2.4.1	Comparaison des modèles . . . . .	109
2.4.2	Bords d'absorption . . . . .	109
2.4.3	Effet de diffusion . . . . .	110
2.4.4	Direction de propagation . . . . .	112
<b>3</b>	<b>Conclusions</b>	<b>115</b>
<b>V</b>	<b>Absorption non linéaire : Z-scan</b>	<b>116</b>
<b>1</b>	<b>Généralités</b>	<b>117</b>
1.1	Introduction . . . . .	117
1.2	Théorie . . . . .	118
1.2.1	Effet Kerr . . . . .	118
1.2.2	Indice de réfraction . . . . .	118
1.2.3	Absorption non linéaire . . . . .	119

<b>2</b>	<b>La méthode Z-Scan</b>	<b>121</b>
2.1	Généralités . . . . .	121
2.1.1	Buts et historique du Z-scan . . . . .	121
2.1.2	Avantages et inconvénients du Z-Scan . . . . .	121
2.2	Principe du Z-scan et dispositif . . . . .	122
2.2.1	Principe de fonctionnement . . . . .	122
2.2.2	Montage classique de Z-Scan . . . . .	122
2.3	Modèles théoriques . . . . .	123
2.3.1	En l'absence d'absorption non linéaire . . . . .	123
2.3.2	En présence d'absorption non linéaire . . . . .	126
2.3.3	Calcul du coefficient d'absorption non linéaire . . . . .	129
2.3.4	Calcul de l'indice non linéaire de réfraction . . . . .	130
<b>3</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>131</b>
3.1	Dispositif expérimental . . . . .	131
3.1.1	Schéma du montage . . . . .	131
3.1.2	Caractéristiques du laser . . . . .	132
3.2	Mesures Z-Scan dans $\beta$ -BBO . . . . .	133
3.2.1	Cristaux utilisés . . . . .	133
3.2.2	Courbes de transmission normalisées . . . . .	134
3.3	Coefficients et indices . . . . .	135
<b>4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>137</b>
4.1	Évolution des non linéarités d'ordre 3 . . . . .	137
4.2	Figures de mérites . . . . .	138
<b>VI</b>	<b>Mesures par conversion de fréquences</b>	<b>139</b>
<b>1</b>	<b>Théorie ONL</b>	<b>141</b>
1.1	Origines des effets ONL . . . . .	141
1.1.1	Point de vue microscopique . . . . .	141
1.1.2	Point de vue macroscopique . . . . .	142
1.2	La génération d'harmonique . . . . .	143
1.2.1	Considérations générales . . . . .	143
1.2.2	La génération de second harmonique . . . . .	143
1.3	Efficacité de conversion . . . . .	144
1.3.1	Efficacité de conversion dans le cas d'une onde plane . . . . .	144
1.3.2	Accord de phase . . . . .	145
1.3.3	Phénomène de double réfraction . . . . .	148
1.3.4	Efficacité de conversion dans le cas d'un faisceau gaussien . . . . .	148
1.4	Grandeurs caractéristiques . . . . .	149
1.4.1	Indice de réfraction . . . . .	149

1.4.2	Angle d'accord de phase et angle de double réfraction . . . . .	150
1.4.3	Développement du coefficient non linéaire $d_{eff}$ . . . . .	150
1.5	Méthodes de mesure . . . . .	151
1.5.1	Valeurs des $d_{eff}$ dans la littérature . . . . .	151
1.5.2	Valeurs des $d_{eff}$ mesurées au LMOPS . . . . .	151
<b>2</b>	<b>Dispositifs</b> . . . . .	<b>155</b>
2.1	La source laser . . . . .	155
2.2	Dispositif de conversion IR-Visible . . . . .	156
2.3	Dispositif de conversion Visible-UV . . . . .	158
<b>3</b>	<b>Mesures et résultats</b> . . . . .	<b>159</b>
3.1	Conversion IR-Visible . . . . .	159
3.1.1	Mesures en continu . . . . .	159
3.1.2	Mesures en mode impulsionnel . . . . .	161
3.2	Conversion Visible-UV . . . . .	162
3.3	Tenue aux flux . . . . .	164
3.3.1	Données de la littérature . . . . .	164
3.3.2	Approche expérimentale . . . . .	164
3.3.3	Résultats obtenus . . . . .	166
<b>4</b>	<b>Conclusions</b> . . . . .	<b>168</b>
<b>VII</b>	<b>Conclusions générales et perspectives</b> . . . . .	<b>170</b>
<b>VIII</b>	<b>Annexes</b> . . . . .	<b>187</b>
<b>A</b>	<b>Théorie de l'absorption</b> . . . . .	<b>188</b>
A.1	Principe . . . . .	188
A.2	Transmittance . . . . .	189
A.2.1	Cas d'une propagation sans réflexion interne . . . . .	189
A.2.2	Cas d'une propagation avec réflexions internes multiples . . . . .	189
A.3	Modèles . . . . .	190
A.3.1	Modèle direct . . . . .	190
A.3.2	Modèle global . . . . .	190
A.3.3	Dispersion . . . . .	192
<b>B</b>	<b>Onde non cohérente</b> . . . . .	<b>194</b>
<b>C</b>	<b>Dispersion des indices</b> . . . . .	<b>197</b>

# Table des figures

2.1	Structures trigonale et tétraédrique des anions $[\text{BO}_3]^{3-}$ (a) et $[\text{BO}_4]^{5-}$ (b).	28
2.2	Structure cristalline de BBO ; a) les anneaux $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ dans le plan (00.1) ; b) correspondance entre les systèmes d'axes (abc) cristallographiques et le système des axes diélectriques (xyz) ; c) Structure hexagonale de la maille de BBO.[Eimerl 87]	34
2.1	Diagramme de phase BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d'après Levin et McMurdie [Tsvetkov2005c]	40
2.2	Diagramme de phase du bain BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> O dans la croissance TSSG. . . .	41
2.3	a) Cristaux de $\beta$ -BBO [Cheng88] associés au diagramme de phase du système BBO-Na <sub>2</sub> O [Huang81] ; b)Cristal (boule) de $\beta$ -BBO [Kokh2005] associé au même diagramme de phase . . . . .	42
2.4	a) Diagramme de phase du système BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O [Tsvetkov2002] pour la croissance de BBO et cristal associé (b) [Tsvetkov2005]. Le diamètre du cristal est de 25 mm. . . . .	43
3.1	Diagramme de phase BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d'après Levin et McMurdie [Tsvetkov2005c]	46
3.2	a) Cristal Cz Kouta [Kouta93] b)Cristal Cz BBO LMOPS . . . . .	48
4.1	Comparaison des formes des cristaux obtenus par les techniques de croissance Cz (a) et TSSG (b) ). Les durées indiquées correspondent aux nombres de jours nécessaires pour faire croître les cristaux présentés. Le constat est que la croissance Cz permet d'avoir des cristaux de taille à eu près comparable à celle des cristaux issus de la croissance TSSG en près de 24 fois moins de temps. . . . .	52
1.1	Programme de chauffe des poudres de BaCO <sub>3</sub> et de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Le mélange est fait dans les proportions équimolaires 1M : 1M de BaCO <sub>3</sub> et de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . [Perlov93 ; Moussambi2004]. Le long de l'axe horizontal sont indiquées en heure les durées de chaque segment de montée en température. . . . .	57
1.2	Spectres Raman de référence, effectués sur les monocristaux de BBO-TSSG des phases $\alpha$ et $\beta$ . . . . .	59

1.3	Spectres Raman des poudres de $\text{BaB}_2\text{O}_4$ Cz et $\text{BaCO}_3$ . Ces spectres permettent d'identifier les raies spécifiques à chaque poudre. Les intensités relatives en unité arbitraire des deux spectres diffèrent. L'axe vertical à gauche correspond aux intensités du spectres de $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . . . . .	60
1.4	Intensités de 4 raies Raman dans les mélanges de poudres $\text{BaB}_2\text{O}_4$ selon leur composition en $\text{BaCO}_3$ . Les raies choisies sont : la raie ( $V_1=245 \text{ cm}^{-1}$ ) commune aux spectres des deux poudres, la raie $V_3=692 \text{ cm}^{-1}$ présente uniquement dans le spectre de $\text{BaCO}_3$ et les raies $V_2=637 \text{ cm}^{-1}$ et $V_4=773 \text{ cm}^{-1}$ présentent uniquement dans le spectre de $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . . . . .	61
2.1	Spectre RBS de $\beta$ -BBO Cz. L'axe des ordonnées (Y) indique le rendement normalisé de la rétrodiffusion. Les épaulements indiquent la présence de Ba et de O . Dans la zone en rouge l'écart entre la courbe d'ajustement théorique et les points expérimentaux indiquent un non respect de la stoechiométrie $\text{BaB}_2\text{O}_4$ à la surface de l'échantillon. . . . .	64
3.1	Schémas de mailles cristallines décrivant les déformations induites dans le cristal parfait (a) par des dislocations coin (b) ou vis (c). Les vecteurs de Burgers associés à chaque dislocation sont notés $\vec{b}$ . [DEUNS] . . . . .	69
3.2	Image en lumière réfléchie entre analyseur et polariseur croisés du résultat d'une attaque chimique sur un cristal BBO-Cz. Les impacts du type (a) représentent les piqûres d'attaques chimiques caractéristiques des dislocations vis sur des faces orientées perpendiculairement à l'axe Z. Les bandes verticales noires du type (b) représentent les rayures à la surface du cristal. Les lentilles claires horizontales (c, d et e) sont des mâcles. . . . .	72
3.3	Images en lumière réfléchie entre analyseur et polariseur croisés du résultat d'une attaque chimique sur un cristal BBO-Cz (a) et sur un cristal BBO-TSSG (b) [Polgár93]. Les deux bandes noires verticales représentent (repères (1))sur les deux clichés la frontière entre les deux parties de polarité différentes du cristal. Les piqûres d'attaques à droite de ces bandes noires sur les deux clichés sont représentatives des points de sortie des dislocations vis (repères (2)) visibles sur des faces orientées perpendiculairement à l'axe Y dans un cristal BBO. . . . .	73
3.4	Piqûres d'attaque révélant des points de sortie de dislocations vis. Les faces attaquées sont celles de cristaux Cz (a), et TSSG (b)[Polgár93]. Ces faces sont orientées perpendiculairement à l'axe Y. Les figures d'attaque sont environ 4 fois plus petites dans les cristaux BBO-Cz que dans les cristaux BBO-TSSG. . . . .	74

3.5	Piqûres d'attaque révélant des points de sortie des dislocations vis et leur mouvement de déplacement. Les faces attaquées sont celles d'un cristal Cz (a), et TSSG (b)[Polgár93], orientées perpendiculairement à l'axe optique Z. Le cristal Cz est fracturé. Les flèches discontinues représentent le sens de déplacements des dislocations dans les deux cristaux. Les dislocations en se déplaçant créent des piqûres dont la taille diminue. . . . .	74
3.6	Comparaison des figures d'attaque dans un cristal BBO-Cz orienté perpendiculairement à l'axe optique Z (a) et dans un cristal BBO-TSSG (b) [Polgár91] orienté perpendiculairement à l'axe optique Z. Les deux clichés montrent des points d'émergence de dislocations vis en nombre très différents. Le cristal Cz est, sur cette zone près de 25 fois moins disloqué que le cristal TSSG. La zone encadrée sur le cliché du cristal BBO-Cz représente la totalité du cliché pris pour le cristal TSSG. Suivant cette orientation perpendiculaire à l'axe optique Z ; les figures d'attaque sont environ 4 fois plus petites dans les cristaux TSSG que dans les cristaux Cz. . . . .	75
3.7	Image de la surface d'un cristal BBO Cz LMOPS montrant des rayures (a) et des amas de matières (b) puis des impacts (c). Les clichés ont été effectués au Service commun microscopie de l'UHP de Nancy en collaboration avec M.Kohler. . . . .	78
3.8	(a) Schéma de principe de la mesure AFM. Module de mesure de l'AFM Explorer de la société ThermoMicroscope (b) avec son porte échantillon (c). . . . .	79
3.9	Image AFM de la surface d'un cristal BBO-Cz. Les grandes lignes obliques représentent des rayures. Les creux et les bosses attestent d'une structure surfacique rugueuse. L'image représente une surface d'échantillon de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ pour une hauteur maximale du relief de 293 nm. . . . .	80
3.10	Profil de la surface du cristal de la figure 3.9 suivant 3 lignes parallèles. Elles décrivent des profils de rugosité très semblables. . . . .	81
3.11	Schémas des microcontraintes et du décalage des raies dans le spectre RX dans un cristal, dues aux microcontraintes dans celui-ci. La figure (a) montre les différentes positions des raies selon l'état des contraintes dans le cristal où I est l'intensité de diffraction et $\theta$ l'angle de diffraction. La figure (b) montre la superposition des raies en spectroscopie RX selon qu'il y a compression ou extension. [DEUNS] . . . . .	82
3.12	Spectres de diffraction RX effectué en trois points alignés d'une face orientée perpendiculairement à l'axe optique dans un cristal $\alpha$ -BBO. . . . .	84
4.1	Microscope Olympus BH-2. . . . .	87
4.2	Images de mâcles observées par microscopie optique sur des cristaux BBO-TSSG . Les mâcles sont repérés par les chiffres 1, 2 et 3 [Polgár93]. Le cliché a représente une image entre polariseur et analyseur croisée du volume du cristal. Le cliché b représente une image de la surface du cristal. La lettre X représente la direction de l'axe X. . . . .	87

4.3	Images au microscope optique entre polariseur et analyseur d'un cristal BBO-Cz ayant des contraintes internes. Les défauts ne sont pas automatiquement visibles (a), la position de l'analyseur permet de les contraster (b). Lorsque polariseur et analyseur sont croisés le contraste est meilleur (c). L'orientation relative du polariseur et de l'analyseur permet de révéler différemment les contraintes. Les clichés (b) et (c) ne montrent pas les mêmes zones de contraintes. . . . .	88
4.4	Image du dispositif LabRam Jobin Yvon de mesure par spectroscopie micro-Raman. . . . .	91
4.5	Spectres Raman de BBO-Cz et BBO-TSSG dans les configurations Z(XY)Z. Les deux spectres sont totalement superposables en intensité hormis pour 3 raies (147 ; 371 et 471 $\text{cm}^{-1}$ ) où les intensités relevées pour les spectres des cristaux BBO-Cz sont significativement inférieures à celles relevées dans les spectres des cristaux BBO-TSSG. . . . .	92
4.6	Moyenne des largeurs à mi hauteur des raies Raman de BBO-Cz et BBO-TSSG dans la configuration Z(XY)Z pour 10 raies. Les comportements sont identiques d'un cristal à l'autre. Ce graphe confirme bien les écarts en intensités repérés pour les raies à 147 et 371 $\text{cm}^{-1}$ dans les spectres de la figure 4.5. Les barres d'erreurs proviennent de la dispersion des largeurs à mi-hauteur observées pour les 15 spectres effectués. . . . .	93
1.1	Coefficients d'absorption linéaires en fonction de la longueur d'onde dans 3 monocristaux de $\beta$ -BBO TSSG (courbes (a,c et d)) et un cristal $\alpha$ -BBO (courbe b) dont les proportions en impuretés sont variables comme l'indique le tableau 1.2.[Bhar2004]. . . . .	99
1.2	Schéma des phénomènes de diffusion en fonction de la longueur d'onde incidente et de la taille du centre diffusant cible. . . . .	101
1.3	Coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans des monocristaux de $\beta$ -BBO-TSSG orientés suivant l'axe X et l'axe Z. [Bhatt]. Les absorptions varient en fonction de la longueur d'onde en nm ( figure a) et en fonction de l'énergie du photon incident (figure b). Les calculs sur les $\alpha$ supposent que le trajet de la lumière dans le cristal est sans réflexions multiples. . . . .	103
2.1	Coefficients d'absorption des monocristaux BBO-TSSG (RISSPO4, Castech et Eskma) et BBO-Cz (Cz5) en fonction de la longueur d'onde dans la direction $\theta=22,8^\circ$ . Les coefficients sont calculés en considérant que le trajet de la lumière est direct. En médaillon, les mêmes courbes dans la zone UV. . . . .	106
2.2	Coefficients d'absorption des monocristaux BBO-TSSG (RISSPO4, Castech et Eskma) et BBO-Cz (Cz5) en fonction de la longueur d'onde dans la direction $\theta=22,8^\circ$ . Les coefficients sont calculés en considérant que la lumière subit des réflexions multiples sur les parois internes du cristal. . . . .	107

2.3	Coefficients d'absorption des monocristaux BBO-TSSG (RISSPO4, Castech-47 et Eksma-47) et BBO-Cz (Cz4) en fonction de la longueur d'onde dans la direction $\theta=47,37^\circ$ . Les coefficients sont calculés en considérant que la lumière subit des réflexions multiples sur les parois internes du cristal. . . .	108
2.4	Coefficients d'absorption dans un monocristal de BBO-Cz en fonction de la longueur d'onde dans la direction de l'axe optique en considérant que la lumière subit des réflexions multiples sur les parois internes du cristal. . . .	109
2.5	Coefficients d'absorption dans les monocristaux $\beta$ -BBO-TSSG (a,c,d,Castech, Eksma et RISSPO4), $\beta$ -BBO-Cz (Cz5) et $\alpha$ -BBO (b) en fonction de la longueur d'onde dans la direction de propagation $\theta=22,8^\circ$ . Les calculs des coefficients sont effectués en considérant que le faisceau lumineux suit un trajet dans le cristal prenant en compte les réflexions multiples sur les faces internes de celui-ci. Les cristaux (a,b,c,d) proviennent de l'étude de Bhar et al. [Bhra2004]. . . . .	112
1.1	Illustration de l'effet Kerr dans un matériau d'indice $n_2 > 0$ traversé par un faisceau gaussien intense. a) Illustration de la variation de l'épaisseur optique du matériau Kerr[Tremblay]. b) Illustration de l'autofocalisation du faisceau au travers du matériau Kerr. La variation de l'indice modifie l'épaisseur optique du matériau, ici pour $n_2 > 0$ , le matériau agit comme une lentille convergente et permet la focalisation du faisceau.[Couton] . . .	120
2.1	Schéma du montage. L'ouverture du détecteur $D_1$ est complète, celle devant le détecteur $D_2$ est partielle. Ces deux bras permettent respectivement le calcul $\beta$ et $n_2$ . . . . .	123
2.2	Allure du faisceau gaussien et effet de la lentille induite selon la position de l'échantillon par rapport au foyer (a) . Courbe théorique de la transmittance en l'absence d'absorption non linéaire pour un matériau à $n_2 > 0$ (b)[Couton]. L'inscription OC désigne l'ouverture circulaire. . . . .	125
2.3	Paramètre confocal. Caractérisation du faisceau gaussien par le paramètre confocal. Entre $-z_0$ et $+z_0$ ; l'intensité peut être considérée constante.[Couton]	126
2.4	a) Courbes de Z-Scan asymétriques en raison de non linéarités d'absorption dans le cas $n_2 > 0$ . La courbe en pointillés est la courbe sans effet d'absorption non linéaire. La crête diminue et la vallée augmente du fait de l'absorption non linéaire ( courbe pleine). b) Courbe théorique de Closed Z-Scan pour $n_2 < 0$ La courbe en pointillés représente le cas d'une propagation sans absorption non linéaire. Cette fois, la crête augmente et la vallée diminue.[Tremblay] . . . . .	126
2.5	Courbe théorique de transmittance en Open Z-scan en l'absence d'absorption non linéaire. [Tremblay]] . . . . .	127
3.1	Schéma du montage utilisé pour les mesures Z-Scan dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz. . . . .	132

3.2	Courbe de la transmittance normalisée en open Z-Scan dans un cristal BBO Cz taillé selon l'axe optique. La courbe d'ajustement permet le calcul du coefficient d'absorption non linéaire $\beta$ . . . . .	134
3.3	Courbe de transmittance en closed Z-scan dans un cristal BBO-Cz orienté suivant l'axe optique. La courbe d'ajustement permet le calcul de l'indice de réfraction non linéaire $n_2$ . . . . .	135
1.1	Accord de phase dans les matériaux biréfringents :a ) accord de phase colinéaire, b) accord de phase non colinéaire. . . . .	146
1.2	Accord de phase de type I dans un cristal uniaxe négatif. $\theta_{PM}$ est l'angle d'accord de phase. . . . .	147
2.1	Montage utilisé pour la génération de second harmonique du laser Nd :YAG	157
2.2	Montage utilisé pour la génération du quatrième harmonique du Nd :YAG	158
3.1	Valeurs des $d_{eff}$ mesurés dans le plan transverse d'un cristal de BBO-Cz. Le balayage s'effectue avec un pas de 500 $\mu\text{m}$ . . . . .	160
3.2	a) Courbes des puissances moyennes $P(2\omega)$ générées dans le vert en fonction de la puissance incidente moyenne $P(\omega)$ dans l'infrarouge pour la conversion de fréquence de 1064 nm vers 532 nm. b) Rapport $P(2\omega)/P(\omega)^2$ dans la conversion de fréquence de 1064 nm vers 532 nm en fonction de la puissance incidente moyenne. . . . .	162
3.3	a) Courbes des puissances moyennes $P(2\omega)$ générées dans l'UV en fonction de la puissance incidente moyenne $P(\omega)$ dans le vert pour la conversion de fréquence de 532 nm vers 266 nm. b) Rapport $P(2\omega)/P(\omega)^2$ dans la conversion de fréquence de 532 nm vers 266nm en fonction de la puissance incidente moyenne. . . . .	164
3.4	a) Mesures en impulsions sur BBO Cz taillé selon l'angle d'accord de phase de type I pour la conversion 1064→532 nm, avec $W_0=43 \mu\text{m}$ et pour différentes fréquences de répétition, de $P(2\omega)$ en fonction de $P(\omega)$ . b) Énergie $E(2\omega)$ en fonction de la densité $D(\omega)$ à partir des mêmes mesures. . . . .	167
3.5	a) Mesures en impulsions sur BBO Cz taillé selon l'angle d'accord de phase de type I pour la conversion 1064→532 nm, avec $W_0=18 \mu\text{m}$ et pour différentes fréquences de répétition, de $P(2\omega)$ en fonction de $P(\omega)$ . b) Énergie $E(2\omega)$ en fonction de la densité $D(\omega)$ à partir des mêmes mesures. . . . .	167
A.1	Illustration de la marche d'un faisceau lumineux arrivant d'un milieu d'indice $n'$ sous un angle d'incidence $\theta'$ dans un cristal transparent d'indice $n$ et d'épaisseur $d$ . Les coefficients de transmission et de réflexion en amplitude dans le cristal et à sa surface sont respectivement $(r'; r)$ et $(t'; t)$ . Le faisceau effectue des réflexions multiples décalées d'une différence de marche $\delta$ sous l'angle $\theta$ dans le cristal. . . . .	190

---

A.2 Courbes de dispersion des indices de réfraction de BBO selon 4 équations de Sellmeier différentes ( Kato, Zhang ; Eimerl et Chen) en fonction de la longueur d'onde dans la direction de propagation de l' accord de phase correspondant à la conversion 1064 nm vers 532 nm. . . . . 193

C.1 Courbes de dispersion des indices de réfraction de BBO selon 4 équations de Sellmeier différentes ( Kato, Zhang ; Eimerl et Chen) en fonction de la longueur d'onde pour un accord de phase correspondant à la conversion 1064 vers 532nm. . . . . 199

# Liste des tableaux

2.1	Propriétés structurales et optiques des borates pour l'UV.[Becker98 ; Sasaki2000] . . . . .	32
2.2	Récapitulatif des propriétés optiques non linéaires des principaux borates utilisés dans l'UV. [Chen85 ; Mori95 ; Wu97 ; Sasaki2000 ; Nagashima2001 ; Klein2003 ; Lin2003]. . . . .	33
1.1	Raies particulières des spectres de $BaB_2O_4$ et de $BaCO_3$ . Ce tableau regroupe les raies spécifiques à chacune de ces deux poudres et présente la raie ( $V_1=245\text{ cm}^{-1}$ ) commune aux deux poudres dans des spectres Raman effectués sans polariseur. . . . .	61
1.2	Valeurs des coefficients A, B et $I_0$ d'ajustement de l'intensité des raies Raman dans les spectres des mélanges $BaCO_3/BaB_2O_4$ selon le pourcentage en masse de $BaCO_3$ pour les raies $V_1=245\text{ cm}^{-1}$ et $V_4=773\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	62
2.1	Mesure par fluorescence X des impuretés dans les cristaux BBO-Cz et BBO-TSSG. Ce tableau présente les pourcentages en masse des impuretés présentes dans un cristal BBO-TSSG par rapport aux pourcentages des mêmes impuretés présentes dans 3 cristaux BBO-Cz. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre S4 Explorer de la marque Brücker au LEM CNRS UMR 7555 de Metz en collaboration avec S.Diliberto) . . . . .	65
2.2	Pourcentages en masse des impuretés présentes dans les poudres utilisées lors de la synthèse de $BaB_2O_4$ . Les poudres de $BaCO_3$ et de $B_2O_3$ sont respectives 4N et 5N. Mesures effectuées par fluorescence X au LEM de Metz ( S. Diliberto) . . . . .	66
3.1	Tableau des contraintes surfaciques pour les cristaux $\alpha$ -BBO, $\beta$ -BBO-Cz et $\beta$ -BBO-TSSG. L'écart à l'homogénéité est repéré par les écarts $H_g$ relativement à un point où est effectué le spectre pour chaque cristal. Le rapport des $H_g$ permet de connaître la différence de contrainte relative entre les points d'un même cristal. Le point ayant l'écart à la contrainte nulle représente toujours le point de référence à la surface de chaque cristal. . . . .	85
4.1	Fréquences des modes de vibrations Raman de $\beta$ -BBO.[Ney2001] . . . . .	90

1.1	Coefficients d'absorption linéaire dans les monocristaux $\beta$ -BBO et $\alpha$ -BBO. [Bhar2004]. Les cristaux a, b, c et d sont ceux de la figure 1.1. . . . .	98
1.2	Quantité en ppm massique d'impuretés dans 3 monocristaux de $\beta$ -BBO TSSG (a,c et d) et un cristal $\alpha$ -BBO (b) [Bhar2004]. . . . .	100
1.3	Rayons ioniques en nm des impuretés dans les cristaux BBO TSSG d'après [Tan2000] . . . . .	102
2.1	Caractéristiques du spectromètre Lambda900 de la marque PerkinElmer utilisé pour les spectres de transmission dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz. . . . .	105
2.2	Conditions de mesure et caractéristiques des monocristaux de BBO-Cz et BBO-TSSG utilisés lors des mesures de transmission avec le spectromètre Lambda900. Les cristaux Cz4 et Cz5 proviennent du LMOPS, les cristaux Castech et Eskma proviennent du commerce et les cristaux RISSPO4 et RISSPO5 proviennent de Budapest. . . . .	105
2.3	Rapports des taux d'impuretés observés dans un échantillon BBO-TSSG par rapport à un échantillon BBO-Cz. Les analyses sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X. . . . .	110
2.4	Tableau comparatif des valeurs des minima des absorptions linéaires en fonction des directions de propagation et de la nature de la croissance pour quelques longueurs d'onde dans les monocristaux de $\beta$ -BBO. $\alpha_{min1}$ et $\alpha_{min2}$ représentent respectivement les valeurs des minimum absolu et local. . . . .	113
2.5	Valeurs des coefficients d'absorption dans des monocristaux de BBO-TSSG et de BBO-Cz pour certaines longueurs d'onde quand la lumière se propage suivant les angles $\theta=22,8^\circ$ ; $47,37^\circ$ et $0^\circ$ . . . . .	114
3.1	Caractéristiques du laser utilisé dans les mesures Z-Scan. . . . .	132
3.2	Caractéristiques des échantillons BBO utilisés pour les mesures Z-Scan. . . . .	133
3.3	Tableau récapitulatif des valeurs de $\beta$ et de $n_2$ dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz. . . . .	136
4.1	Tableau synthétique des valeurs des non linéarités dans BBO suivant la croissance et la direction de propagation. . . . .	137
4.2	Figures de mérite en Z-Scan dans les cristaux BBO. . . . .	138
1.1	Tableau récapitulatif des types d'accord de phase. . . . .	147
1.2	Angles d'accord de phase pour les cristaux uniaxes négatifs dans les accords de phase de types I et II. . . . .	147
1.3	Angles d'accord de phase pour les cristaux uniaxes positifs dans les accords de phase de types I et II. . . . .	147
1.4	Indices de réfraction dans BBO à 1064, 532 et 266 nm [Eimerl 87]. . . . .	150
1.5	Valeurs des angles d'accord de phase ( $\theta$ ), de walk-off ( $\rho$ ) et azimuthal ( $\phi$ ) dans BBO pour les conversions 1064 nm vers 532 nm et 532 nm vers 266 nm. . . . .	150

1.6	Tableau récapitulatif des valeurs de la littérature des coefficients de $d_{eff}$ et de $d_{ij}$ pour les conversions de type I et II avec BBO [Klein2003]. Les valeurs déduites sont issues directement des calculs menés d'après les publications citées. . . . .	153
1.7	Valeurs des coefficients effectifs en GSH de BBO-TSSG [Klein2003] dans la conversion 1064 vers 532 nm selon la taille des cristaux, le plan de propagation du faisceau et la focalisation choisie. . . . .	154
2.1	Caractéristiques générales du laser Nd-YAG utilisé pour la génération de second harmonique dans BBO. . . . .	155
2.2	Caractéristiques optiques du faisceau du laser Nd-YAG utilisé pour la génération de second harmonique dans BBO. . . . .	156
3.1	Valeurs des coefficients effectifs de conversion de fréquence de BBO Cz dans la conversion 1064nm vers 532 nm pour deux longueurs de cristal, un plan de propagation (YZ) et un waist de 92 $\mu$ m. . . . .	159
3.2	Valeurs des coefficients effectifs NL pour différents cristaux BBO pour la conversion de 1064 nm vers 532 nm. . . . .	162
3.3	Valeurs des coefficients effectifs NL pour différents cristaux BBO pour la conversion de 532 nm vers 266 nm. . . . .	163
3.4	Seuils d'endommagement dans les cristaux BBO-TSSG à 1064 nm. . . . .	165
3.5	Puissances moyennes maximales atteintes en entrée du cristal mesurées pour différentes fréquences de répétition. Les énergies et puissances crêtes correspondantes sont calculées. . . . .	165
3.6	Densités de puissances maximales arrivant sur le cristal calculées dans l'infrarouge pour des focales de 20, 10 et 5 cm, sachant que la puissance crête est de 12 KW. . . . .	166

# Avant propos

Les radiations monochromatiques de faibles longueurs d'ondes dans l'UV (180-400 nm) font l'objet de nombreuses recherches pour des applications dans divers champs dont : la médecine (la chirurgie ophtalmique utilise les lasers excimères émettant à 193nm [CE-Quebec2000]), l'environnement (le LIDAR UV fonctionne à une longueur d'onde comprise entre 250 et 290 nm et mesure la composition chimique de l'atmosphère [Delbarre2005]), le militaire (la détection de résidus d'explosifs peut se faire via des lasers émettant à 226 nm [Sausa98]), le traitement de l'information (le stockage et la lecture de données sur des supports CD et DVD [Yamane99 ; Mori2002] grâce à des diodes lasers émettant entre 300 et 350 nm [Pankove97 ; Nahon99]).

La diversité des domaines et des dispositifs utilisant et nécessitant les sources UV étant grande, le nombre de longueurs d'onde disponibles se doit aussi de l'être. Pour la réalisation de ces sources, deux voies ont été suivies parallèlement. La première est celle des lasers à semi-conducteurs [Werle97 ; Klar2003 ; Matsuoka2005] qui permettent de fournir directement un rayonnement dans le domaine de l'UV. L'autre solution consiste à produire ce rayonnement UV par conversion de fréquences. En effet, depuis la découverte faite par Franken du doublage d'une radiation d'un laser rubis dans un cristal de quartz [Franken61], beaucoup de travaux ont été effectués sur la conversion de fréquences et le doublage de fréquences en particulier grâce aux cristaux à propriétés optiques non linéaires (ONL).

Parmi les cristaux permettant des conversions de fréquences intéressantes en terme d'efficacité de conversion et de gamme de longueurs d'onde atteintes, les borates [Lin87 ; Becker98 ; Sasaki2000 ; Hu2005], de par leur non centrosymétrie pour la plupart, leurs coefficients non linéaires élevés, leur grande transparence, leur stabilité chimique et mécanique, et leur relativement forte résistance au flux sont de bons candidats. Parmi les borates, le  $\beta$ -métaborate de baryum ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou BBO) [Lin87 ; Eimerl 87 ; Chen89 ; Itoh90 ; Xue97 ; Becker98] retient particulièrement l'attention de l'industrie laser.

Le métaborate de baryum est un cristal ONL existant sous deux phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . Seule la phase  $\beta$  du cristal nous intéresse en raison de sa structure cristalline non centrosymétrique (condition nécessaire pour montrer des propriétés ONL d'ordre 2), de son seuil de dommage optique élevé (0,45 GW/cm<sup>2</sup> à 266 nm, 8ns [Kouta99] et 13,5 GW/cm<sup>2</sup> à 1064 nm, 1 ns [Dimitriev91]), de sa large bande de transparence (189-3300 nm, [Eimerl 87]) et de ses grandes potentialités pour la conversion de fréquences, notamment dans l'UV [Chen85]. En effet, via les différents processus de conversion de fréquences BBO permet d'atteindre de nombreuses longueurs d'onde UV dont :

- les longueurs d'onde comprises entre 189 et 197 nm [Kachynski2003] et même jusqu'à 186 nm à basse température (91K [Kouta99]) grâce à des processus de mélange d'ondes.
- 255 nm et 266 nm [Huot2002] et aussi 205 nm [Bourzeix97] grâce au doublage de fréquences.

Les deux méthodes actuellement utilisées pour la croissance de  $\beta$ -BBO sont la croissance à partir d'une solution (ou TSSG pour Top Seeded Solution Growth [Chen89]) et la croissance Czochralski (Cz) [Kouta91] à partir d'un bain fondu. L'utilisation abondante de ce cristal dans l'industrie et dans les laboratoires fait qu'il est toujours l'objet de nombreuses recherches [Kouta99; Mori2002; Hu2005; Kokh2005; Tsvetkov2005a] visant à améliorer sa qualité cristalline notamment par l'optimisation des conditions de croissance. La différence majeure entre les deux méthodes de croissance citées, réside dans l'utilisation ou non d'un solvant ajouté aux poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Il se pose alors la question de la différence de qualité cristalline qui peut exister entre des échantillons issus de ces deux méthodes, différence qui peut se manifester au travers des densités de défauts et des quantités d'impuretés. Il a été largement montré [Li97; Kouta99; Bhar2000; Ono2002; Bhar2004] que les défauts et les impuretés sont pour une grande part responsables des processus de fragilisation des cristaux notamment dans les domaines des longueurs d'onde UV. En effet, les puissances alors mises en jeu (16W [Huot2002]) sont de nature à générer une élévation de température [Tan94; Wu2000a; Tsuru2000] et des phénomènes non linéaires spécifiques très sensibles à la présence des défauts [Tan94; Ogawa2000] tels que l'autofocalisation [Li97], l'absorption non linéaire [Ganeev2004], la dégradation du front d'onde ou encore l'endommagement optique [Tan2000]. Les différences les plus notables entre des cristaux issus de ces deux méthodes de croissances sont donc attendues lors des conversions impliquant les longueurs d'onde de la gamme UV. Il est donc nécessaire de connaître l'impact des techniques de croissances sur la qualité des cristaux en terme de volume exploitable, d'homogénéité optique, de propriétés mécaniques et chimiques, d'état des surfaces et de contraintes dans le volume.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la "Comparaison des propriétés optiques linéaires et non linéaires entre des monocristaux de  $\beta$ -BBO obtenus par croissance TSSG avec ceux obtenus par croissance Czochralski en vue d'optimiser la génération de rayonnements UV".

Cette étude s'inscrit dans la continuité d'un travail de thèse [Moussambi2004] mené au sein du LMOPS (Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes) de l'Université Paul Verlaine de Metz sur la croissance de monocristaux de BBO par la technique Czochralski, nous permettant ainsi d'avoir à notre disposition des cristaux BBO-Cz. Dans le cadre d'une collaboration avec le RISSPO (Research Institute for Solid State Physics and Optics) de l'Académie des Sciences de Hongrie, des monocristaux de BBO-TSSG orientés, découpés et polis nous ont été fournis pour servir à la comparaison avec les cristaux Cz.

Le travail présenté ici vient donc faire le point sur les différences entre les cristaux issus de ces deux techniques de croissance dans les domaines des longueurs d'onde du visible et de l'UV. Les cristaux Cz et TSSG y seront analysés du point de vue de :

- leurs défauts et impuretés

- leur transparence
- leur absorption non linéaire
- leur efficacité de conversion dans le visible et l'UV.

Dans cette étude, la structure du manuscrit sera la suivante :

- Le chapitre I sera consacré à un état de l'art sur les matériaux pour l'optique non linéaire existants avec un point particulier sur les borates et sur  $\beta$ -BBO. Les propriétés physiques, structurales et optiques de ce matériau seront présentées.
- Le chapitre II présentera les techniques TSSG et Cz utilisées pour la croissance des monocristaux de  $\beta$ -BBO, leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.
- Le chapitre III traitera de la caractérisation des cristaux en tant que matériaux ; les mesures sur leur composition chimique (FluorescenceX), leur degré de contraintes internes (Spectroscopie RX et Raman) et leurs défauts (Attaque chimique) seront analysées.
- Le chapitre IV sera dédié à l'analyse des résultats des mesures optiques sur l'absorption linéaire dans les monocristaux de  $\beta$ -BBO.
- Le chapitre V concernera l'absorption non linéaire et l'indice de réfraction non linéaire qui seront étudiés via la technique Z-Scan.
- Le chapitre VI présentera un bilan des performances comparées de ces deux types de croissance en terme d'efficacité de conversion dans les doublages 1064 nm vers 532 nm et 532 nm vers 266 nm.

I

## État de l'art

# Introduction

Dans le but de placer le travail de recherche actuel dans le contexte global de la conversion de fréquence, la première section de cet état de l'art portera sur les propriétés souhaitées pour un matériau utilisable en conversion de fréquence.

Après un bref rappel historique sur les monocristaux pour la génération de rayonnements laser via la conversion de fréquences, nous aborderons dans la section consacrée aux borates, les différentes structures qu'ils peuvent avoir.

Un point sur les liens entre les structures microscopiques qui composent les borates et les propriétés ONL exprimées à l'échelle du volume du cristal sera fait. Leurs structures et leurs propriétés structurales, physiques et optiques seront étudiées. Nous présenterons aussi les travaux en cours sur les borates dédiés à la génération de fréquence vers l'UV. Enfin, un développement particulier sur les propriétés structurales de BBO sera présenté.

# 1

## Les matériaux pour la conversion de fréquence : propriétés souhaitées

Les recherches sur la théorie des phénomènes optiques non linéaires [Yariv88] permettent de comprendre et de déterminer les conditions de faisabilité des conversions de fréquence pour en améliorer les rendements qui n'étaient initialement que de l'ordre de  $10^{-12}$  % en puissance convertie [Franken61]. Les recherches visant à optimiser les performances des matériaux convertisseurs de fréquences ont été menées tant sur leurs propriétés intrinsèques (structure cristalline, propriétés optiques linéaires et non linéaires, propriétés mécaniques et chimiques) que sur leur conditionnement (qualité du polissage, forme et taille). Ces travaux ont donc conduit à tester de nombreuses familles de cristaux ; le choix d'un matériau en particulier devant répondre aux contraintes de son utilisation. En effet, il faut faire correspondre au mieux, les capacités de conversion, le seuil de résistance aux flux incidents, la transparence, l'homogénéité, la stabilité chimique et mécanique du matériau aux spécificités du dispositif dans lequel il sera intégré [Lin87].

Le choix d'un matériau ONL répond donc à des impératifs bien précis qui dépendent de l'utilisation qui en sera faite. Il est alors important de connaître les propriétés spécifiques que doivent démontrer ces matériaux pour les utiliser dans les dispositifs optiques tels que les convertisseurs de fréquences ou les oscillateurs paramétriques. Aucun matériau ne satisfaisant à lui seul toutes ces conditions, les applications possibles de chacun sont donc limitées. Un matériau comme KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) est souvent utilisé dans la conversion de fréquences pour les sources lasers de forte puissance, d'autres comme  $\text{LiNbO}_3$  sont plus spécifiquement indiqués pour les guides d'onde [Egger97] et certains comme KTP ( $\text{KTiO}_2\text{PO}_4$ ) pour l'oscillation paramétrique [Eimerl 90], d'autres encore comme les borates sont performants [Becker98] pour les applications dans le domaine de l'UV.

Comme les matériaux utilisés dans les processus ONL sont souvent soumis à des faisceaux fortement focalisés, les capacités d'absorption linéaire et de dissipation de la chaleur se révèlent importantes.

## 1. LES MATÉRIAUX POUR LA CONVERSION DE FRÉQUENCE : PROPRIÉTÉS SOUHAITÉES

---

La plage d'accordabilité étant liée à la dispersion de la biréfringence, la stabilité thermique des indices de réfraction revêt une grande importance pour son exploitation.

De plus, de forts coefficients ONL, une faible double réfraction, un seuil de dommage optique élevé [Sasaki2000] permettront une efficacité de conversion plus élevée. A ces différents critères s'ajoutent la nécessité d'une bonne homogénéité et d'une bonne stabilité chimique [Lin87 ; Li97 ; Sasaki2000 ; Tan2000].

Des matériaux classiques et historiques comme KTP ,  $\text{LiNbO}_3$  ou KDP possèdent à certains degrés ces propriétés mais, les applications hautes puissances se multipliant, des structures plus performantes en terme de résistance aux flux sont nécessaires. En effet, le seuil d'endommagement optique du  $\text{LiNbO}_3$  par exemple, n'est que de  $0,3 \text{ GW/cm}^2$  [Becker98] à  $1064 \text{ nm}$  pour une durée de pulse de  $10 \text{ ns}$ . Du fait de la plus grande résistance au flux et de leur transparence accrue dans l'UV des recherches intensives ont été menées sur les matériaux comportant des liaisons B-O [Chen85 ; Keszler96 ; Mori2002]. Les borates feront l'objet des sections suivantes dans lesquels les liens entre leurs structures et leurs propriétés seront étudiés. Une section particulière sera consacrée à BBO dont l'étude des propriétés optiques est primordiale dans ce travail.

## 2

# Les borates

## 2.1 Présentation générale et structures de base des borates

### 2.1.1 Présentation générale

Le groupement  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  est constitutif de nombreux borates dont BBO et les premiers travaux menés pour établir sa structure [Hübner69] ont conduit à le classer dans le groupe  $R\bar{3}m$ , groupe d'éléments centrosymétriques. Un tel classement a fait de BBO un cristal sans intérêt pour les phénomènes optiques non linéaires d'ordre deux. Il a fallu attendre les travaux de Liang et Liebertz [Liang82; Liebertz83] pour rectifier cette erreur et relancer les recherches sur BBO.

Les recherches de Liebertz [Liebertz83] ont non seulement rectifié l'erreur sur la structure de  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  mais ils ont en plus contribué à montrer que BBO est potentiellement un très bon matériau ONL. Huang et al. [Huang81] ont fait croître un cristal de  $\beta$ -BBO de  $2\text{mm} \times 4\text{mm} \times 6\text{mm}$  grâce à un mélange adéquat entre du  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  et du  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  comme solvant. Les résultats de ces travaux permettront la détermination de la structure du  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  [Lu82]; ils seront complétés et confirmés par les travaux de Chen [Chen85] qui fera la croissance des monocristaux de  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Dès lors une attention nouvelle est accordée aux borates et l'accent est mis sur la conception de nouveaux cristaux pour l'ONL pouvant notamment servir pour la génération de rayonnements UV.

Ainsi, viennent entre autres LBO ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ) [Chen89] et plus tard des cristaux comme CBO ( $\text{CsB}_3\text{O}_5$ ) [Wu93]. D'autres matériaux basés sur des structures plus complexes comme les hydro-borates sont en cours de développement. En effet, nombreuses sont les équipes (dont Tsvetkov et al. [Tsvetkov2000; Tsvetkov2002] et Tyurikov et al. [Tyurikov2002]) qui travaillent ou ont travaillé à l'amélioration de la qualité et des performances des cristaux en ciblant leurs efforts sur deux étapes essentielles que sont la détermination théorique des

structures les plus performantes [Wu96 ; Chen99 ; Hu2005] et la croissance des monocristaux en optimisant [Kouta89] les techniques et les paramètres de croissance.

Dans la section suivante, nous verrons comment lors de cette première étape vers l'obtention du monocristal, la théorie des groupes anioniques ou TGA [Chen89a] permet de prévoir et de choisir les structures à synthétiser. La seconde étape concernant la croissance du cristal joue un rôle majeur dans la qualité cristalline du matériau final car elle détermine son homogénéité, sa taille, ou encore sa résistance mécanique [Chen79 ; Eimerl 87]. Ces étapes étant directement liées à la structure du cristal, nous allons voir de plus près ce qui caractérise microscopiquement les borates en nous intéressant en premier lieu à la liaison B-O.

### 2.1.2 La liaison B-O et ses groupements de base

L'appellation borate vient de la présence de la liaison B-O dans la formule chimique des cristaux de cette famille. Ils tirent tous l'essentiel de leurs propriétés de cette liaison qui est fortement électronégative et favorise la transmission de radiations UV. La présence d'orbitale  $\pi$  au sein des structures des borates non centrosymétriques contribue à une forte non linéarité [Lu91] en permettant l'établissement d'un moment dipolaire grand, directement lié à une grande susceptibilité diélectrique.

Les configurations chimiques des orbitales de ces deux atomes permettent une grande variété de structures  $B_xO_y$ . La configuration électronique du bore étant  $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ , il peut s'hybrider pour créer des structures  $sp^2$  et  $sp^3$ . Le bore hybridé  $sp^2$  se lie avec 3 atomes d'oxygène pour former l'unité  $[BO_3]^{3-}$  tandis que le bore hybridé  $sp^3$  s'associe avec 4 atomes d'oxygène et forme l'unité  $[BO_4]^{5-}$ .

Ces deux unités sont les principales structures à la base des premiers borates (Cf. figure 2.1a) et b page 28); elles en constituent les briques élémentaires qui permettront par association de former les éléments anioniques porteurs des propriétés non linéaires.

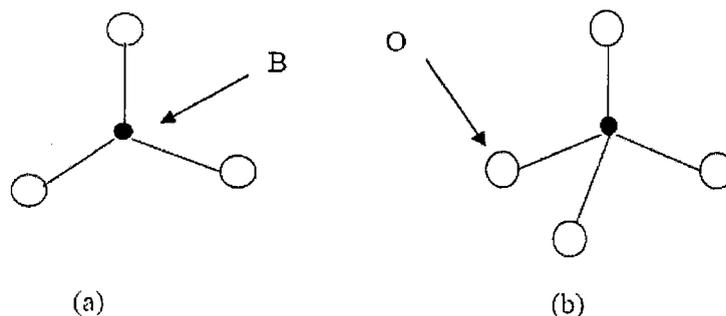


Fig. 2.1 : Structures trigonale et tétraédrique des anions  $[BO_3]^{3-}$  (a) et  $[BO_4]^{5-}$  (b).

Les caractéristiques géométriques décrites dans les figures 2.1a) et 2.1b) ci-dessus sont déterminantes vis-à-vis des coefficients de génération de second harmonique (GSH) et des valeurs des biréfringences des cristaux les contenant.

En effet, la présence de  $[\text{BO}_4]^{5-}$ , structure tétraédrique dans la constitution des borates se traduit par la formation de structures tels que  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$  ou  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$  qui sont à la base de cristaux comme LBO, CBO, CLBO ou LTB ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) [Becker98]. Puisque  $[\text{BO}_4]^{5-}$  est une structure à la base des structures  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$  et  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ , elle ne sera pas décrite dans la section directement consacrée aux "différents groupes anioniques des borates" page 30. Ces structures sont les plus adéquates en terme de gap optique et de susceptibilité non linéaire [Chen93]. Cependant, leur biréfringence très faible (entre 0,03 et 0,05 [Sasaki2003]) limite les possibilités d'accord de phase dans l'UV.

Nous verrons dans les sections qui suivent l'importance de ces différences de géométries liées aux différentes unités structurales des borates issues des divers combinaisons de la forme  $\text{B}_x\text{O}_y$  comme le groupe  $\text{BO}_3$  isolé dans GdCOB ( $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ) [Ilyukhin93 ; Xue99 Xue2000].

Dans la section qui suit nous présentons aussi la théorie qui permet de lier les propriétés microscopiques des unités structurales aux propriétés macroscopiques des cristaux qui les contiennent.

## 2.2 Lien entre structures microscopiques et propriétés macroscopiques

### 2.2.1 Théorie du groupe anionique

Dans les années 1970, [Chen79] le groupe mené par le Pr. Chen a établi la théorie du groupe anionique (TGA). Ce modèle permet de calculer et de prévoir les propriétés optiques non linéaires macroscopiques des matériaux en se basant sur les propriétés microscopiques des molécules ou des groupes les constituants. Entre 1979 et 1984, un grand nombre de monocristaux de borates a été pensé et produit [Chen93] en fonction de leurs structures internes. En effet, les calculs systématiques de ces propriétés ont permis de confirmer les propriétés de cristaux comme BBO [Chen85] et d'aboutir à la découverte de nouveaux cristaux comme LBO [Chen89a].

Dans ce modèle, les coefficients macroscopiques ONL des cristaux sont déterminés par la composition moléculaire et électronique de la structure. Bien que les borates ONL soient construits sur le modèle d'un assemblage de groupes anioniques et de cations métalliques qui servent de ligands [Chen93 ; Sasaki2000] leurs propriétés ONL sont essentiellement liées à la structure de ces groupements anioniques qui les composent. Néanmoins, dans certains cas [Xue97] la liaison cation-oxygène peut aussi avoir un rôle à jouer. D'après la TGA [Chen93], seul le groupe anionique est responsable des propriétés ONL de tout le cristal. Même si Xue et al.[Xue2000] ont émis des restrictions à cette théorie elle reste très largement vérifiée pour les borates lorsque les calculs effectués admettent les postulats suivants :

1. Les propriétés des tenseurs de susceptibilités diélectriques microscopiques peuvent être déterminées indépendamment du cation présent dans la structure du cristal.

2. 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.

Plus tard, Chen et al. [Wu96; Chen99] ont mis au point une méthode assistée par ordinateur pour aider à la conception de ces structures ; elle permet de prévoir les propriétés des structures imaginées. Les résultats trouvés sont en très bon accord avec les mesures effectuées pour les matériaux existants (LBO et BBO). Cette méthode [Hu2005] permet aussi de mettre en évidence la possibilité de créer des matériaux aux propriétés ONL plus performantes que celles de BBO comme KBBF ( $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ; [Mei93]) et SBBO ( $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{BO}_7$ ; [Chen95]).

### 2.2.2 Les différents groupes anioniques des borates

#### a) Cas de $[\text{BO}_3]^{3-}$

Ce groupement est le plus petit des unités structurales possibles, il est plan et triangulaire. Sa densité par unité de volume est liée aux coefficients de GSH [Feigelson89]. La présence de ses oxygènes terminaux permet d'assurer une biréfringence moyenne ( $\Delta n \in [0, 4 - 0, 7]$ ) au cristal. L'orientation de son plan par rapport à l'axe optique du cristal est à prendre en considération car il a été remarqué [Feigelson89] qu'en règle générale, les effets ONL sont plus importants quand ce plan est normal à cet axe. Si les 3 oxygènes terminaux dans les unités structurales se lient aux cations, le bord d'absorption peut descendre jusqu'à 155 nm [Nagashima2001; Hu2005] comme c'est le cas pour KBBF et SBBO.

#### b) Cas de $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$

Grâce à sa forme plane hexagonale, le groupe anionique  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  est le groupement le plus adéquat pour faire de la conversion de fréquence car il possède la plus forte des susceptibilités de second ordre. Concernant la susceptibilité non linéaire il a été montré que [Chen89] :

$$\chi^2([\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}) > \chi^2([\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}) > \chi^2([\text{BO}_3]^{3-}).$$

En effet, le groupement  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  possède une structure hexagonale proche de celle des anneaux benzéniques et de fait, permet une bonne circulation des électrons délocalisés au travers des liaisons  $\pi$  ce qui crée un grand moment dipolaire permanent en lien direct avec la susceptibilité diélectrique. BBO qui contient les anneaux  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  illustre ce cas.

#### c) Cas de $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$

Le groupe  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ , bien que non planaire est un anneau hexagonal dans lequel le troisième atome de bore passe de l'hybridation  $sp^2$  à l'hybridation  $sp^3$  pour former une liaison avec un atome d'oxygène externe. Quand ce changement s'effectue la structure bidimensionnelle  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  devient la structure tridimensionnelle  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$  et ceci a pour conséquences :

- la diminution de l'anisotropie qui induit celle de la biréfringence
- la diminution de la susceptibilité d'ordre 2
- l'augmentation de la transparence.

Ce changement est illustré par le cas de LBO par rapport à BBO. Par exemple, la gamme de transparence de BBO s'étale de 190 à 2500 nm tandis que celle de LBO s'étale de 160 nm à 2600 nm.

Ainsi, pour le gap optique l'ordre des groupements est le suivant [Chen89a] :

$$\lambda([\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}) < \lambda([\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}) < \lambda([\text{BO}_3]^{3-}).$$

Ceci, confirme les calculs de la TGA par Chen [Chen93 ; Chen99]. De nombreux travaux basés sur l'analyse des liens entre structures microscopiques et propriétés ONL ont conduit à l'élaboration de nouveaux cristaux ONL utilisables dans l'UV comme :

- KBBF :  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  ; [Mei93],
- CLBO :  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  ; [Mori95],
- SBBO :  $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ; [Chen95] ,
- YCOB :  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ; [Iwai97 ; Kobayashi97] ,
- GdCOB :  $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ; [Aka97],
- KAB :  $(\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7)$  ; [Hu98],
- GdYCOB :  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  [Furuya99 ; Yoshimura99].

Les tableaux 2.1 page 32 et 2.2 page 33 résument les principales propriétés structurales et optiques, ainsi que les performances en terme de génération de second harmonique (GSH) de sept borates importants pour la conversion de fréquences dans l'UV.

Cristaux	KB <sub>5</sub>	CBO	LBO	BBO	CLBO	KBBF	SBBO
----------	-----------------	-----	-----	-----	------	------	------

## Propriétés cristallographiques

Formule	KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	CsB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	KBe <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	Sr <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Groupe d'espace	Aba2	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	R3 <sub>C</sub>	I42 d	32	P6 <sub>3</sub>
Groupe ponctuel	mm2	222	mm2	3m	$\bar{4}$ 2m	R32	$\bar{6}m2$
Symétrie	orthorhombique	orthorhombique	orthorhombique	trigonale	tétraгонаle	rhomboédrique	hexagonale
Paramètre de maille [Å]	a=11,065 b=11,171 c=9,054	a=6,213 b=8,521 c=9,170	a=8,4473 b=7,3788 c=5,1395	a=b=12,519 c=12,723	a=b=10,494 c=8,939	a=b=4,427 c=18,744	a=b=4,683 c=15,311

## Propriétés optiques linéaires

Indice de réfraction @1064 nm		n <sub>x</sub> =1,5196 n <sub>y</sub> =1,5494 n <sub>z</sub> =1,5770	n <sub>x</sub> =1,5656 n <sub>y</sub> =1,5905 n <sub>z</sub> =1,6055	n <sub>O</sub> =1,65510 n <sub>e</sub> =1,54254	n <sub>O</sub> =1,4852 n <sub>e</sub> =1,4353	n <sub>O</sub> =1,4711 n <sub>e</sub> =1,3894	
@532 nm			n <sub>x</sub> =1,5785 n <sub>y</sub> =1,6065 n <sub>z</sub> =1,6212	n <sub>O</sub> =1,6749 n <sub>e</sub> =1,5555	n <sub>O</sub> =1,4985 n <sub>e</sub> =1,4462	n <sub>O</sub> =1,4807 n <sub>e</sub> =1,4036 [Chen2004]	
Biréfringence @1064 nm		n <sub>z</sub> -n <sub>x</sub> =0,0574	n <sub>z</sub> -n <sub>x</sub> =0,0399	0,1116	0,0499	0,0817	
@532 nm			n <sub>z</sub> -n <sub>x</sub> =0,0427	0,1194	0,0523	0,0771	

Tab. 2.1 : Propriétés structurales et optiques des borates pour l'UV.[Becker98 ; Sasaki2000]

Cristaux	KB <sub>5</sub>	CBO	LBO	BBO	CLBO	KBBF	SBBO
----------	-----------------	-----	-----	-----	------	------	------

## Propriétés ONL

Transparence en nm	162-1500	167-3000	160-2600	190-3500	180-2750	155-3700	160-3780
Unité structurale	[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	[B <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>5-</sup>	[B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	[B <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>5-</sup>	[BO <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	[BO <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>
Limite atteinte en GSH (nm)		273	277	205	237	164,4	200
Dommages optiques en GW/cm <sup>2</sup> 1064→532 nm	0,085 (12ns)	26 (1ns)	25 (0,1ns)	13,5 (10 ns) TypeI	26 (10 ns) TypeII	>5 (8ns)	

Coefficients de GSH d<sub>eff</sub> (pm/V)

@1064 nm		2,4	2,6	1,76	0,95	0,64	
@532 nm				1,29	1,01		

Tab. 2.2 : Récapitulatif des propriétés optiques non linéaires des principaux borates utilisés dans l'UV. [Chen85; Mori95; Wu97; Sasaki2000; Nagashima2001; Klein2003; Lin2003].

## 2.3 Propriétés structurales de BBO

$BaB_2O_4$  peut se trouver sous deux phases; la phase haute température (phase  $\alpha$ ) et la phase basse température (phase  $\beta$ ), sa température de transition de phase étant de  $925^\circ\text{C}$ . Les deux phases ont des structures quasi identiques contenant l'anneau coplanaire  $[B_3O_6]^{3-}$ . Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du BBO se différencient par le positionnement de l'ion  $Ba^{2+}$  : dans la phase  $\alpha$ , le baryum est en site de symétrie ponctuelle 32 entouré de six atomes d'oxygènes alors que dans le cas de la phase  $\beta$ , les atomes de baryum sont régulièrement liés à huit atomes d'oxygène. Ceci implique que la phase  $\beta$  est non-centrosymétrique alors que la phase  $\alpha$  ne l'est pas. La phase  $\beta$  est construite autour des anneaux  $[B_3O_6]^{3-}$  reliés entre eux et aux ions  $Ba^{2+}$  [Eimerl 87] dans une structure rhomboédrique.  $BaB_2O_4$  est un matériau à fusion congruente dont la température de fusion est comprise entre  $1095$  et  $1105^\circ\text{C}$  [Levin49; Huang81].

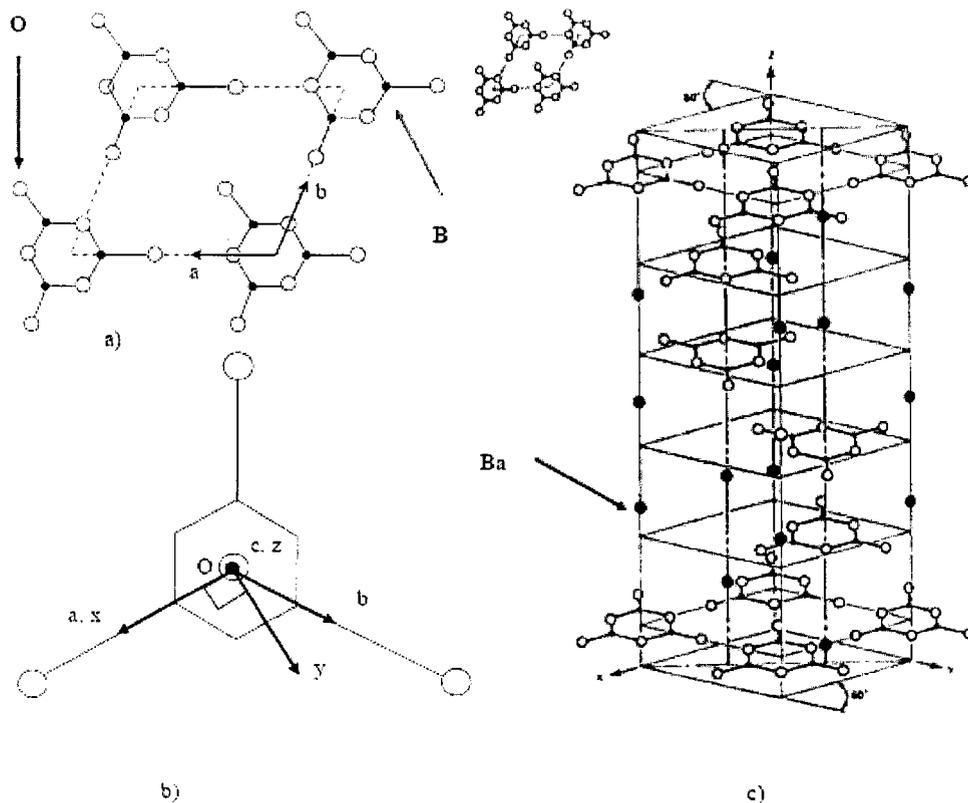


Fig. 2.2 : Structure cristalline de BBO; a) les anneaux  $[B_3O_6]^{3-}$  dans le plan  $(00.1)$ ; b) correspondance entre les systèmes d'axes  $(abc)$  cristallographiques et le système des axes diélectriques  $(xyz)$ ; c) Structure hexagonale de la maille de BBO.[Eimerl 87]

Dans la maille de  $\beta$ -BBO on remarquera que dans un même plan (00.1) (figure 2.2a) les anneaux sont tous orientés de la même façon. Cette structure est donc celle d'un hexagone de 136 atomes réunis en 6 unités de formule  $[\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2]$ . Son groupe d'espace est  $R3_C$  et ces paramètres de mailles sont :  $a=b= 12,532 \text{ \AA}$  et  $c=12,717 \text{ \AA}$  [Lu82] en représentation hexagonale.

Le système trirectangle de la maille hexagonale présenté dans la figure 2.2b, permet de mieux distinguer les structures de BBO qu'il n'est possible avec la représentation vue du dessus de la maille de BBO (Cf. figure 2.2c). De plus, ce système aide à mieux représenter les tenseurs électrooptiques et Raman.

## II

### Techniques de croissance de BBO, avantage, inconvénients

# 1

## Introduction

Si la recherche théorique des propriétés d'un cristal ONL est une étape fondamentale dans son élaboration, sa croissance l'est tout autant car elle permet de confirmer ou d'infirmer les calculs faits en amont. De plus elle va conditionner les caractéristiques qui permettront son utilisation en optique comme son homogénéité ou sa densité de défauts. La différence de qualité cristalline entre deux échantillons peut se voir dans l'intensité de la lumière diffusée [Kouta99] ou dans l'absorption [Ono2002] ou bien encore dans le seuil d'endommagement optique [Tan99 ; Bhar2000 ; Bhar2004].

En effet, dans les mécanismes généraux sur l'endommagement optique [Mori2002], certains types de défauts volumiques sont d'une réelle importance dans les domaines de l'UV car ils augmentent l'absorption des photons et diminuent la résistance du matériau au flux laser.

Ainsi, améliorer la qualité des matériaux peut permettre d'en augmenter le seuil d'endommagement optique et ceci passe par l'optimisation de la technique de croissance voire par le développement de nouvelles techniques.

Le choix de la méthode de croissance devient un enjeu de taille qui dépend en tout premier lieu du type de fusion du cristal (congruente ou non). Les matériaux à fusion congruente comme BBO peuvent être fabriqués directement à partir du bain fondu. Dans la mesure où la fusion de BBO a lieu à 1095°C et que la température de transition de phase  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  est de 925 °C, la première phase cristallisée est la phase  $\alpha$ . Pour fabriquer du  $\beta$ -BBO il est nécessaire de se placer au dessous de 925°C. C'est pour cela que naturellement, les techniques utilisant un solvant ont été les premières choisies.

En effet, la méthode de croissance par tirage en solution avec un germe orienté nommée TSSG (Top Seeded Solution Growth) [Huang81 ; Feigelson89] s'est imposée pour la croissance de BBO. Au départ la croissance de BBO se faisait sans tirage (i.e. le cristal poussait dans le bain) ce qui explique la forme en lentille peu profonde des premiers cristaux de BBO. Le tirage permettant de faire croître des cristaux plus allongés avec un diamètre stable [Feigelson89], la croissance TSSG est devenue la technique la plus utilisée pour la croissance des monocristaux de BBO.

Il est à noter que dans le but d'obtenir un monocristal de grande taille et homogène, de nombreuses études ont été menées pour améliorer les procédés et les technologies de la croissance cristalline issues de la méthode TSSG. Bosenberg et al. ([Bosenberg91]) ont notamment travaillé sur les paramètres à maîtriser pour avoir des cristaux de quelques cm de diamètre pour les dispositifs optiques dans une croissance TSSG avec  $\text{Na}_2\text{O}$  comme solvant. De leur côté, Wang et al. [Wang2000] ont cherché les paramètres de croissance à fixer pour maintenir un diamètre fixe lors de la phase de tirage. On peut signaler que ces recherches sont toujours d'actualité puisque des équipes comme celle de Tsvekov et al. [Tsvekov2002; Tsvekov2005a; Tsvekov2005b; Tsvekov2005c] cherchent toujours à améliorer les qualités des cristaux en substituant le diagramme de phase  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  au diagramme  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ .

Une autre propriété caractéristique de BBO est sa capacité à entrer en surfusion. Cette propriété, permet de proposer une alternative autorisant la croissance de  $\beta$ -BBO directement à partir du bain en fusion. Cette technique découverte par Ovanesyan [Ovanesyan89] et développée par une équipe de la NEC Company [Kouta91] a ensuite été adaptée au LMOPS (Cz-LMOPS [Moussambi2004]) en utilisant des conditions opératoires moins extrêmes.

Les méthodes de croissance TSSG et Cz-LMOPS sont les deux méthodes que nous présenterons dans ce manuscrit. Dans les sections qui suivent nous allons nous intéresser aux raisons qui ont poussé les chercheurs à retenir principalement ces deux méthodes de croissance ; à savoir la croissance à partir d'une solution (TSSG) et la croissance Czochralski à partir d'un bain (Cz). Une fois les principales caractéristiques de ces méthodes étudiées, nous en verrons les résultats et les limites. Nous garderons en mémoire que, dans cette partie, les résultats évoqués pour la croissance TSSG sont ceux de la littérature, et que ceux évoqués pour la croissance Cz proviennent, avec leurs adaptations, des travaux effectués au LMOPS [Moussambi2004].

## 2

# Croissance TSSG

## 2.1 Principe

La méthode TSSG, permet de fabriquer des cristaux de BBO à partir d'un mélange entre  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  et un solvant. Le mélange est porté à température de fusion. Un germe est ensuite amené au contact du bain pour initier la croissance du cristal. De la qualité de l'orientation de ce germe dépendent l'orientation du futur cristal et ses qualités monocristallines.

La dépendance en température de la saturation de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  dans le solvant détermine la température à laquelle se fait la cristallisation, cette température est aussi celle du contact entre le germe et le bain. D'après Bosenberg [Bosenberg91], le solvant choisi peut être un oxyde tel que  $\text{Na}_2\text{O}$ , un fluorure tel que  $\text{NaF}$  ou un chlorure tel que  $\text{NaCl}$ . Le solvant le plus souvent retenu étant l'oxyde de sodium, nous analyserons dans ce qui suit, ce qui fait qu'il ait comparé aux autres solvants, la faveur des équipes de recherches et des industriels.

### 2.1.1 Choix du solvant

Pour obtenir la phase  $\beta$  de BBO, il faut effectuer une croissance en solution à une température inférieure à  $925^\circ\text{C}$ . Ainsi, durant les premières années de recherche sur BBO, les équipes du FIRSM (Fujian Institute for Research in Solid Material of People's Republic of China) ont réalisé plusieurs essais de croissance à partir du mélange  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  dont le diagramme décrit dans la figure 3.1 paraissait le plus simple [Huang81 ; Feigelson89] à mettre en place du fait que les composants étaient bien connus. De l'équilibre des phases du système  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  il est en effet possible d'obtenir  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  en suivant le diagramme de phase de Levin et McMurdie [Levin49 ; Levin64].

Dans ce système  $\beta$ -BBO peut cristalliser avec un excès de  $\text{BaO}$  ou /et de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [Feigelson89]. Mais les solutions alors enrichies en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , sont très visqueuses et présentent beaucoup de problèmes de transport de masse. Les efforts se sont donc portés vers des systèmes utilisant des flux tels que  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_4$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ces systèmes

## 2.2. PARAMÈTRES DE CROISSANCE ET RÉSULTATS CROISSANCE TSSG

offrent en effet une plage de refroidissement en température bien plus importante que celle offerte par le système BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C'est avec Na<sub>2</sub>O [Huang81] que les résultats les plus probants ont été obtenus en terme de volume, d'homogénéité optique et de densité de défauts. La méthode de tirage sous flux avec le solvant Na<sub>2</sub>O est donc devenue la plus répandue et ce sont ses caractéristiques que nous allons décrire dans ce qui suit.

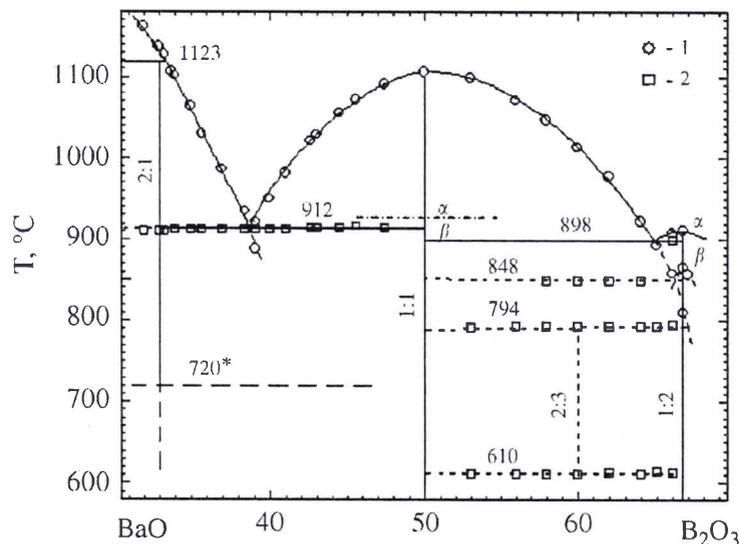


Fig. 2.1 : Diagramme de phase BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après Levin et McMurdie [Tsvetkov2005c]

### 2.1.2 Diagramme de phase de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O

Dans la croissance TSSG du  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on ajoute à BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> le solvant Na<sub>2</sub>O. La croissance se fait dans un creuset placé dans un four qui porte le mélange à la température de fusion ; les vitesses de refroidissement seront estimées d'après l'expérience. Le diagramme de phase du système pseudo-binaire BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O décrit par la figure 2.2 page 41 indique que le tirage peut ensuite être réalisé entre 925 et 755 °C pour une composition molaire de Na<sub>2</sub>O comprise entre 22 et 31 %.

## 2.2 Paramètres de croissance et résultats

Pour mener à bien cette croissance, il faut pouvoir agir sur plusieurs paramètres dont on pourra fixer les valeurs afin de rendre reproductibles les résultats de la croissance. Ces paramètres essentiels sont : le conditionnement du germe, le point de croissance et sa température, les vitesses de tirage et de rotation et la vitesse de refroidissement. De par la pratique, les conditions suivantes ont été retenues :

- Le germe est orienté selon l'axe C.
- La température du bain suit la courbe du diagramme de phase.

## 2. CROISSANCE ~~DES~~ PARAMÈTRES DE CROISSANCE ET RÉSULTATS

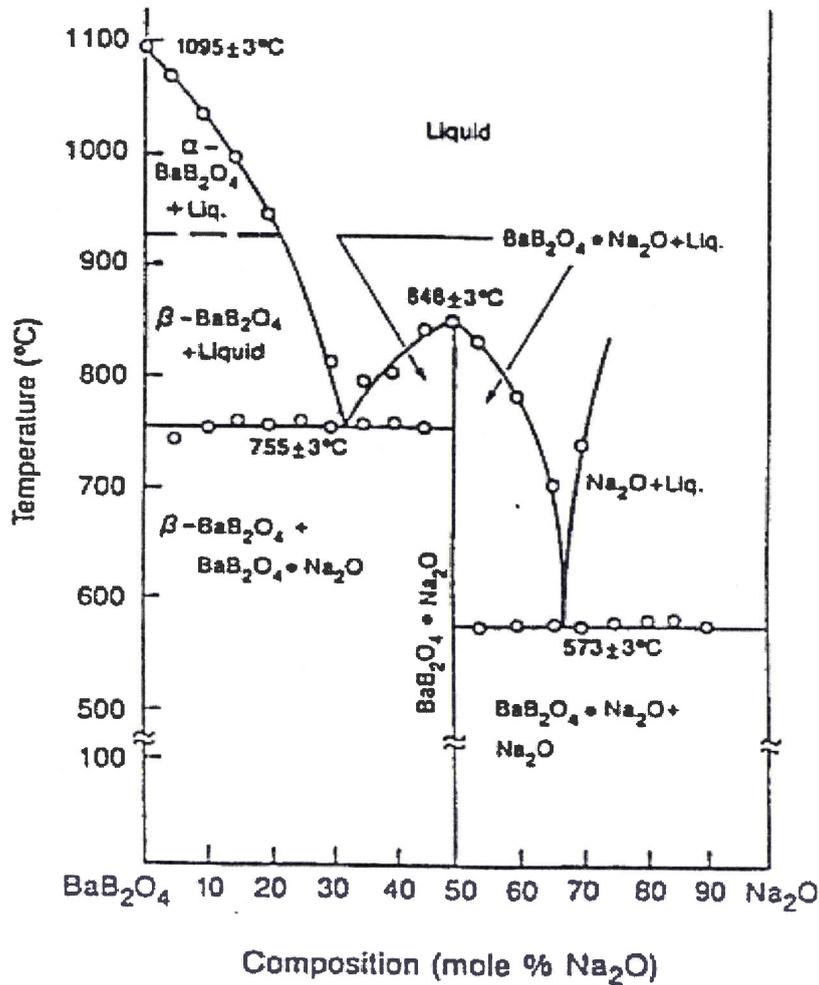
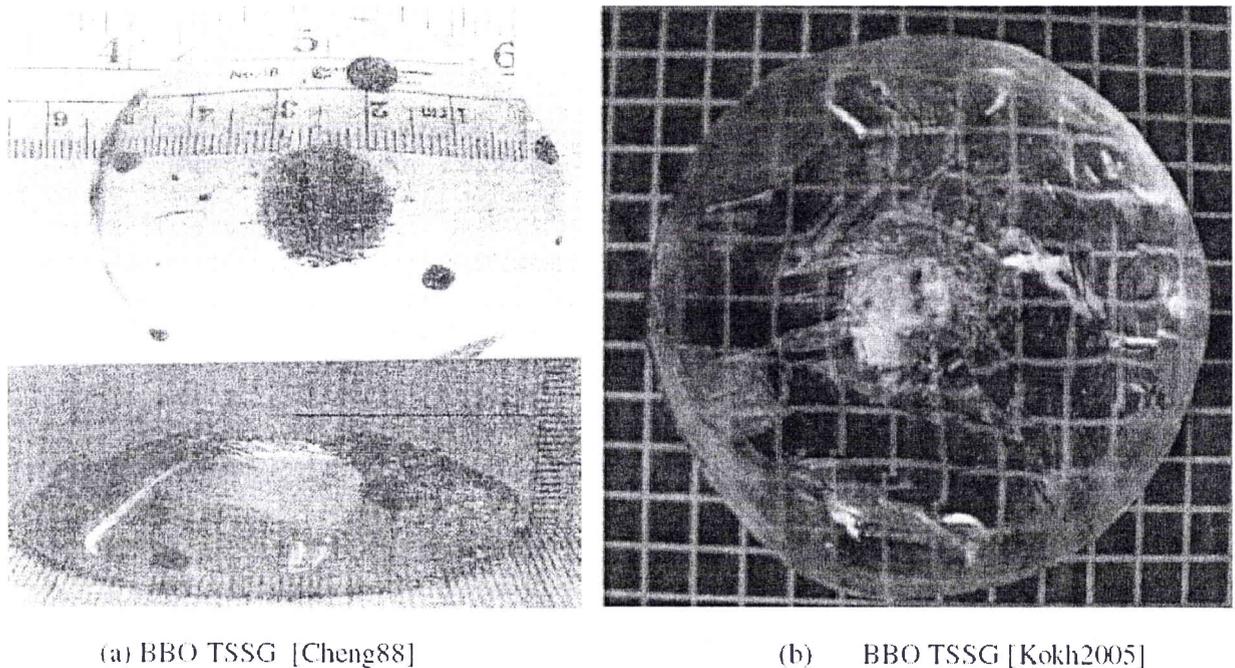


Fig. 2.2 : Diagramme de phase du bain  $BaB_2O_4$ - $Na_2O$  dans la croissance TSSG.

- Les vitesses de rotation et de tirage retenues sont respectivement de moins de 20tr/minute et de 0,5 à 1 mm/jour.
- La vitesse de refroidissement au niveau du creuset retenue est de  $2^\circ C/h$  dès la fin de la croissance.

## 2.2. PARAMÈTRES DE CROISSANCE ET RÉSULTATS CROISSANCE TSSG

Les cristaux ainsi obtenus ont tendance à cristalliser sous forme de galette dont la partie centrale est souvent très peu transparente [Cheng88] du fait de la présence de certaines inclusions. Par contre, à la périphérie, ceux-ci sont de bonne qualité optique et permettent les usages en ONL du BBO.



**Fig. 2.3 :** a) Cristaux de  $\beta$ -BBO [Cheng88] associés au diagramme de phase du système BBO- $\text{Na}_2\text{O}$  [Huang81]; b) Cristal (boule) de  $\beta$ -BBO [Kokh2005] associé au même diagramme de phase

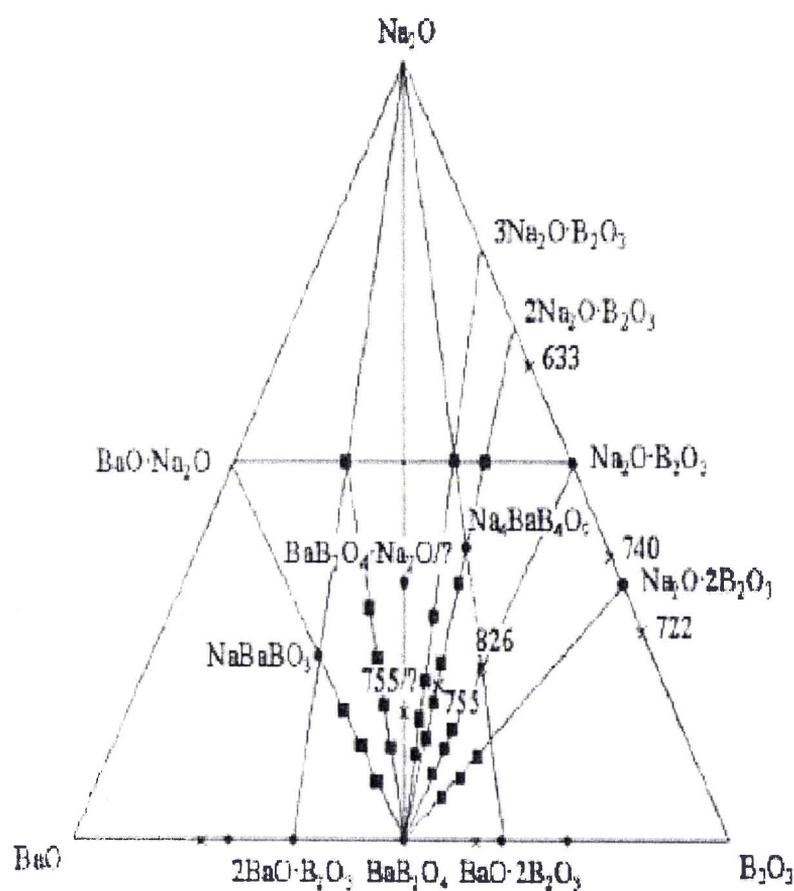
Cependant, force est de constater que les vitesses de tirage sont faibles et que la production de cristaux volumineux nécessite quelques améliorations des procédures de tirage.

De plus la pratique a permis de remarquer que la croissance de BBO selon ce diagramme comportait certains problèmes tels que :

- la croissance simultanée de plusieurs blocs monocristallins sur le germe,
- l'inadéquation entre la masse de cristal produite et celle calculée sur la base du diagramme de phase du système  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- la création de canaux de circulation du solvant entre la base du germe et le centre du cristal qui génère des micro et des macro inclusions de ce solvant dans le cristal,
- une reproductibilité moyenne du procédé donnant des cristaux de bonne qualité.

### 2.3 Diagramme de phase de $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .

C'est pour remédier aux problèmes cités précédemment qu'à l'heure actuelle, des équipes ont opté pour l'utilisation d'autres diagrammes de phase. Nous pouvons notamment citer les travaux qui portent aujourd'hui sur la croissance de cristaux de BBO volumineux (entre 65 et 80 mm de diamètre et 30 mm de hauteur [Tsvetkov2005c]) de manière reproductible [Tsvetkov2002] pour les besoins de l'industrie. Ces travaux sont faits sur la base du diagramme de phase ternaire  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  présenté sur la figure 2.4.



(a)



(b)

Fig. 2.4 : a) Diagramme de phase du système  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  [Tsvetkov2002] pour la croissance de BBO et cristal associé (b) [Tsvetkov2005]. Le diamètre du cristal est de 25 mm.

# 3

## Croissance Czochralski (Cz)

### 3.1 Principe

Les travaux d'Ovanesyan [Ovanesyan89] sur la croissance du métaborate de baryum repris et finalisés par Kouta [Kouta93] sont les premiers à évoquer la possibilité d'une alternative à la technique TSSG en préconisant une croissance directement à partir d'un bain de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  pur selon la technique Czochralski.

Ovanesyan [Ovanesyan89] indique que pour une composition en masse de 30% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de 70 % en masse de  $\text{BaO}$ , la cristallisation de la phase  $\alpha$  s'effectue directement à une température de 1105 °C. Bien que la température de changement de phase soit de 925°C, cette transition n'a pas lieu et la phase  $\alpha$  peut-être conservée jusqu'à température ambiante.

Il est de même possible de conserver la phase  $\beta$  d'un cristal de BBO pratiquement jusqu'à la température de fusion sans observer la transition  $\beta$ - $\alpha$ . Cette particularité du BBO associée à la grande capacité de surfusion du bain va être à la base de la technique de croissance Cz.

En effet, la grande différence entre les méthodes Cz et TSSG est que la croissance Cz n'utilise pas de solvant. Les poudres de départ synthétisées sont directement introduites dans le creuset puis chauffées jusqu'à fusion à 1095°C ; le bain obtenu est refroidi jusqu' à 1040°C et maintenu en surfusion grâce à un fort gradient thermique. Ce bain dynamique métastable permettra alors une cristallisation directe de la phase  $\beta$  contrairement à ce que prévoit les diagrammes d'équilibre de phase.

Les borates ont en effet une tendance à la surfusion, et celle-ci est exceptionnelle dans le cas de BBO puisqu'elle permet d'obtenir la phase  $\beta$  qui thermodynamiquement n'existe que 170°C en-dessous de la température de fusion.

Naturellement, cette croissance originale nécessite des conditions thermiques très spécifiques et un matériel adapté. Nous décrivons brièvement dans ce qui suit les quelques caractéristiques importantes de cette technique ainsi que les spécificités du dispositif nécessaire.

## Spécificités du dispositif

Le dispositif utilisé au LMOPS pour la croissance des cristaux de BBO comprend le four de croissance, le creuset et ses éléments réfractaires.

### a) Le four de croissance

Le four de croissance cristalline est de la marque STEIN HEURTEY- PHYSITHERM ; c'est un four à induction pouvant atteindre une température maximale de 1600°C. Les vitesses de rotation et de tirage (du germe et du creuset) peuvent atteindre respectivement 45tr/mn et 18 mm/h.

### b) Le creuset

Le creuset dans lequel les poudres de départ sont déposées est en platine de forme cylindrique de diamètre  $\varnothing=50$  mm et de hauteur  $H=50$  mm. Ici, le platine a été choisi pour sa neutralité chimique avec les borates.

### c) Les éléments réfractaires

Les éléments réfractaires (illustrés en annexe) autour du creuset sont au nombre de 6 dont nous décrivons ici les caractéristiques (diamètre interne ( $\varnothing_{int}$ ) et épaisseur ( $e$ )).

- Un couvercle en alumine poreuse d'épaisseur  $e=13$  mm
- Un tube en quartz proche des spires de chauffe tel que  $\varnothing_{int}=110$  mm et  $e=3$  mm
- Un tube en alumine poreuse tel que  $\varnothing_{int}=90$  mm,  $e=8$  mm et  $h=270$  mm
- Un tube en céramique dense tel que  $\varnothing_{int}=73$  mm et  $e=6$  mm
- Un tube en céramique dense proche du creuset tel que  $\varnothing_{int}=55$  mm et  $e=4,5$  mm ;
- Une plaque d'alumine dense qui sert de support du creuset.

La nature chimique de chaque élément est ici précisée pour nous permettre de mieux situer l'origine d'éventuelles pollutions dans le cristal.

### d) Les spires de chauffe en cuivre

Elles sont constituées d'un tube creux en cuivre de section carrée, s'enroulant autour des éléments réfractaires pour former 5 spires.

Les éléments du dispositif de croissance présentés ci-dessus hormis leur rôle technique sont aussi les instruments qui permettront de faire varier jusqu'à les optimiser les paramètres essentiels de la croissance Cz dont il est question dans la section à venir.

### 3.2 Diagramme de phase

Dans la section précédente consacrée à la méthode TSSG, les différents diagrammes de phases faisaient intervenir un solvant dans la solution de départ. Dans le cas de la méthode Czochralski, il s'agit de travailler dans un bain pur de  $BaB_2O_4$ .

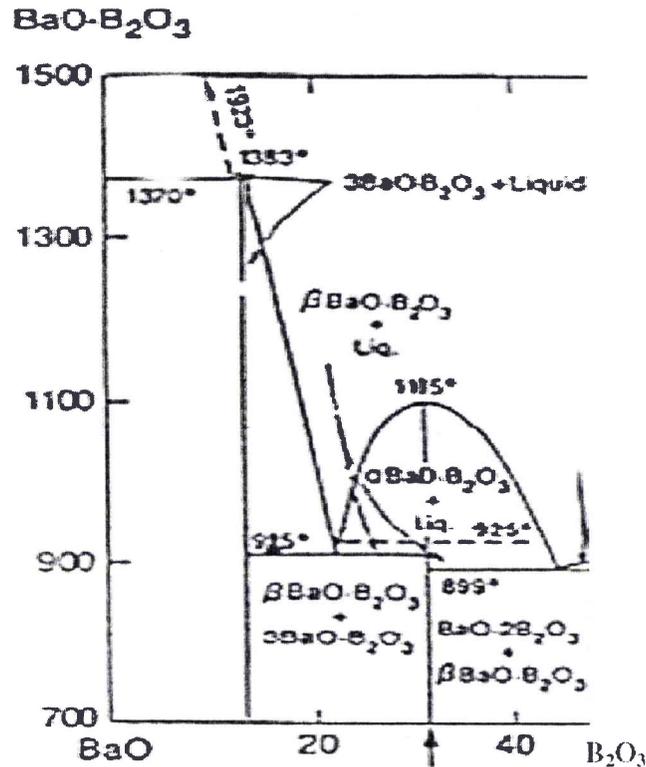


Fig. 3.1 : Diagramme de phase BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après Levin et McMurdie [Tsvetkov2005c]

Le diagramme montre que la croissance de la phase basse température du métaborate de baryum s'effectue ici (au niveau de la droite repérée par une flèche (en abscisse)) pour une composition en masse de 30% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 70% de BaO. Cette phase est stable pour des températures comprises entre 899 °C et 925 °C.

Dans ces conditions, lorsque l'on abaisse la température une première cristallisation de BBO dans le liquide s'effectue à 1105 °C. A cette température, le cristal obtenu devrait être de dans la phase  $\alpha$ , dite phase haute température.

Dans le cas de forts gradients thermiques c'est à dire de forts mouvements de convection du bain dans le creuset, le liquide en présence d'un germe rentre en surfusion et sa température peut être abaissée jusqu'à 1040 °C sans cristallisation de la phase  $\alpha$ . D'après les travaux d'Ovanesyan [Ovanesyan89], à cette température, le germe de phase  $\beta$  ne subit pas la transition de phase et va imposer une cristallisation au liquide en surfusion en conservant la phase  $\beta$ .

### 3.3 Paramètres de croissance et résultats

Les paramètres essentiels à fixer et à optimiser pour la croissance Cz sont :

- Le conditionnement du germe
- Le point de croissance et sa température
- Les gradients de température
- Les vitesses de tirage et de rotation
- La vitesse de refroidissement

Dans le cadre de ce manuscrit nous définirons ces paramètres en indiquant ce qui rend leur spécification pertinente et, sans entrer dans les détails techniques de leur mise au point, nous indiquerons les valeurs retenues et les adaptations effectuées. Ces valeurs seront déclinées à partir des paramètres retenus par Kouta et al. dont les travaux à la NEC Compagny sont précurseurs de la méthode Cz adaptée à la croissance de BBO. Nous présentons alors les adaptations réalisées au LMOPS pour améliorer et rendre moins extrêmes les conditions notamment thermiques de cette technique.

#### 3.3.1 Paramètres de Kouta

Les différentes notions issues des travaux de Kouta et al. donnent les "clés" qui permettent d'obtenir de bons cristaux  $\beta$ -BBO par la méthode Czochralski. Les cristaux BBO Czochralski obtenus originellement par Kouta et al. sont en forme de barreaux plus ou moins déformés. En cas de germination polycristalline, le contrôle des paramètres de croissance et la technique de "necking" (rétrécissement du diamètre (cf figure 3.2 a) a permis aux auteurs de tirer par la suite des monocristaux de BBO.

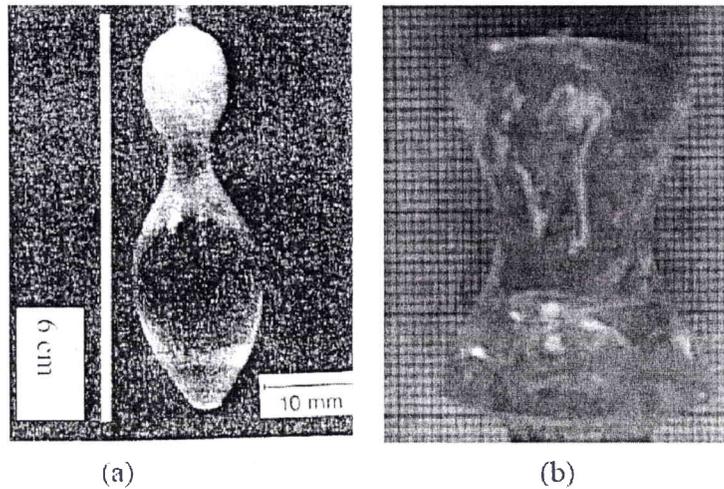
Les paramètres tirés de leurs travaux se résument ainsi :

- Un germe cristallin attaqué à l'acide orthophosphorique
- Une température de croissance en dessous de 1050°C
- Un gradient de température axial de 1250°C/cm
- Des vitesses de rotation et de tirage respectivement égales à 20tr/mn et 0,6 mm/h
- Une vitesse de refroidissement optimale de 0,6°C/h

#### 3.3.2 Paramètres LMOPS de la croissance Cz

A partir des paramètres de croissance proposés par l'équipe de NEC les paramètres suivants, beaucoup moins extrêmes ont été mis en place au LMOPS pour fournir des cristaux  $\beta$ -BBO :

- Le germe est un germe cristallin de BBO taillé et orienté suivant l'axe optique et protégé par une feuille de platine ; il a subi une attaque chimique pour le rendre plus lisse et éviter la germination polycristalline.
- Une température de croissance de 1040°C.
- Des vitesses de rotation et tirage respectivement égales à 1,5tr/mn et à 0,5 mm/h.
- Des gradients moyen de l'ordre de 550°C/cm.
- Une vitesse de refroidissement en fin de croissance de 0,6°C/h.



**Fig. 3.2 :** a) *Cristal Cz Kouta [Kouta93]* b) *Cristal Cz BBO LMOPS*

Les cristaux obtenus selon ces deux techniques de croissance et représentés sur la figure 3.2 sont très semblables.

Les cristaux obtenus sont de bonne qualité et sans défauts optiques apparent à l'oeil nu. Ceci permet de confirmer les paramètres de mises en oeuvre des techniques de croissance Cz [Kouta91 ; Moussambi2004]. On peut souligner en effet que les volumes utiles obtenus sont plus conséquents que dans le cas de la croissance TSSG. De plus les cristaux ont plus facilement des formes plus étirées vers le haut par rapport à ceux issus de croissance TSSG.

## 4

# Bilan comparé des paramètres des deux croissances

Une bonne technique de croissance cristalline doit être reproductible et pour cela, il faut en déterminer les paramètres essentiels. Parmi les plus importants pour les techniques TSSG et Cz nous aborderons dans l'ordre : le profil du bain, les conditions de germination et enfin les vitesses de rotation, de tirage et de refroidissement. Il s'agira dans ce bilan de présenter les avantages et inconvénients de ces méthodes qui sont pour la plupart étroitement liés au solvant  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le cas TSSG ou liés à la surfusion dans le cas Cz.

### 4.1 Paramètres de la croissance TSSG

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la croissance de  $\beta$ -BBO par la technique TSSG dans le système  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$  est la plus abondamment répandue. Elle permet de faire croître des cristaux de bonne taille dont les utilisations en optique non linéaires sont diverses. Cependant, cette méthode de croissance comporte certains désavantages dont les principaux sont la forme aplatie des cristaux, les inclusions du solvant dans le volume du cristal, la présence de bulles et de macles ainsi que la fragilité des échantillons. Ces premières limitations peuvent trouver leurs origines notamment dans le profil thermique du bain.

En effet, les bains en fusion dans les systèmes  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$  adoptent des comportements thermique et convectif complexes. La variation de la température à l'intérieur d'une cellule individuelle de convection remontant à la surface du bain peut être de  $20^\circ\text{C}$ . Cette dynamique étant de nature à générer des fragilités dans le cristal [Feigelson89]; il faut tenter de stabiliser le bain. Pour ce faire, l'idée consiste à utiliser des vitesses de rotation plus grandes afin de mieux homogénéiser le bain en fusion. D'après Feigelson [Feigelson89], de forts gradients thermiques devraient avoir une influence stabilisatrice sur le bain tout en permettant de choisir des vitesses de rotation plus grandes accessibles avec des fours

supportant un fort gradient thermique. De plus, ces grandes vitesses de rotation ( $> 20$  tr/min) permettent d'avoir des densités d'inclusion de solvant plus faibles dans le cristal du fait qu'à cette vitesse le solvant est plus facilement évacué à la surface de croissance.

Cependant, l'utilisation d'une grande vitesse de rotation altère non seulement la figure de convection thermique du bain mais elle modifie aussi la forme du cristal. En effet, la colonne de liquide chaud qui s'élève à grande vitesse ( $> 20$  tr/min) touche par le bas le centre du cristal en formation et en réduit la concentration de matière en cet endroit. De fait, la matière est orientée vers la tranche du cristal et celui-ci est de forme concave. Une interface cristal/bain de forme concave très prononcée est le résultat typique d'un cristal ayant poussé à une vitesse de 25tr/min [Feigelson89]. L'utilisation de telles vitesses de rotation dans la technique TSSG est donc contre productive pour l'obtention d'un cristal d'une épaisseur utilisable. Il faut donc chercher un compromis entre une forme acceptable du cristal donnant le plus grand volume utile de cristal et un taux d'inclusion du solvant dans celui-ci en adaptant la vitesse de rotation .

Bien que les mécanismes exacts de la formation des inclusions du solvant et des espaces vides (bulles) ne soient pas bien connus, il existe néanmoins plusieurs causes pouvant les expliquer :

- les phénomènes de fluctuations thermiques provoquent une instabilité de l'interface,
- la présence de particules instables,
- la pollution du bain à son interface,
- l'évolution des gaz dissous.

Plus particulièrement, en ce qui concerne la fragilité des échantillons nous retiendrons qu'à la fin de la croissance le cristal est tiré hors du bain tandis que le four est refroidit jusqu'à la température ambiante à la vitesse comprise entre 10 et 50°C/heure. Pour les cristaux issus de germes orientés suivant l'axe optique, c'est généralement lorsque les 100 derniers degrés de refroidissement restent à atteindre que des fractures surviennent. Muni de ces informations, il est possible d'établir la liste suivante des caractéristiques et des paramètres à prendre en compte pour une croissance TSSG de  $\beta$ -BBO.

- Les problèmes de transport de masse semblent être l'un des facteurs limitants du mécanisme de ce système du fait de la viscosité élevée.
- Il existe des microségrégations dues à l'irrégularité des convections.
- Les défauts optiques proviennent des inclusions du solvant à l'interface de croissance.
- Une densité globale de défauts assez importante de l'ordre de  $10^3/\text{cm}^2$  [Polgár93; Tan94; Péter2000; Tan2000].
- La très forte anisotropie des propriétés physiques de BBO peut jouer un rôle dans les morphologies de croissance des boules selon leur orientation de croissance [Tan2000].
- Les vitesses de tirage sont relativement lentes (0,5-2 mm/jour) ce qui [Tang88] constitue l'un des principaux écueils de la méthode TSSG.
- Les inconvénients de la croissance TSSG résident surtout dans la densité des défauts.

## 4.2 Paramètres de la croissance Cz

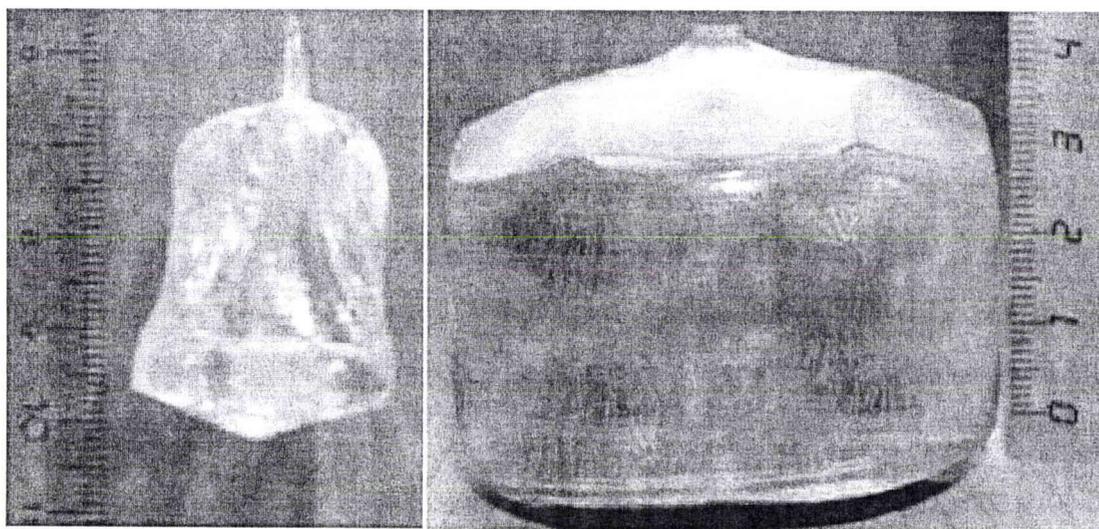
Les paramètres retenus pour la technique Cz-LMOPS sont les suivants :

- des germes cristallins (cristal de  $\beta$ -BBO) orientés suivant l'axe optique,
- une température de contact comprise entre 1030°C et 1045°C,
- des gradients de température axiaux moyens de l'ordre de 550°C/cm ,
- une vitesse de rotation de 1,5tr/min,
- une vitesse de tirage de 0,5 mm/h,
- une vitesse de refroidissement en cours de croissance de 0,6°C/h,
- une vitesse de refroidissement en fin de croissance de 6°C/h.

Les cristaux obtenus ne présentent ni bulle ni inclusion mais des contraintes apparaissent souvent dans le volume. La prise de germe reste néanmoins très délicate à maîtriser.

# Conclusion

En conclusion, les deux méthodes actuellement utilisées pour la production de  $\beta$ -BBO sont la croissance en solution (TSSG) et la croissance par tirage Czochralski (Cz), la croissance TSSG étant la plus couramment utilisée. Cependant, bien que fournissant des cristaux de bonne qualité optique, elle est limitée dans la forme des cristaux qu'elle fournit (galette) et dans son temps de croissance (vitesse de tirage de 0,5mm/jour). De plus, la présence de flux provoque l'incorporation d'impuretés qui limitent les performances de ces cristaux. Dans le cadre de la croissance du BBO par la méthode Czochralski, les travaux effectués au LMOPS ont permis de mettre au point les différents paramètres et conditions favorables à la croissance de cristaux massifs de  $\beta$ -BBO dans des conditions de gradients thermiques moins forts que celles utilisées par Kouta [Kouta96].



(a)  
BBO-Cz LMOPS Metz  
[Moussambi2004]  
3 jours.

(b)  
BBO-TSSG IMP Novossibirsk  
[Tsvetkov2005a]  
70 jours.

**Fig. 4.1 :** Comparaison des formes des cristaux obtenus par les techniques de croissance Cz (a) et TSSG (b). Les durées indiquées correspondent aux nombres de jours nécessaires pour faire croître les cristaux présentés. Le constat est que la croissance Cz permet d'avoir des cristaux de taille à eu près comparable à celle des cristaux issus de la croissance TSSG en près de 24 fois moins de temps.

La croissance Cz, 24 fois plus rapide (vitesse de tirage de 12 mm/jour) et sans ajout de solution, est une alternative pour produire rapidement des cristaux avec un minimum d'impuretés. L'utilisation de ces nouveaux paramètres permet une croissance de cristaux aux propriétés optiques au moins équivalentes à celles possédées par les cristaux TSSG [Moussambi2004].

La question qui se pose est de savoir si ce gain de temps et de pureté obtenu grâce à une forte surfusion et à de forts gradients thermiques lors de la croissance ne génère pas dans les cristaux des contraintes qui amoindriraient la qualité des échantillons. Le chapitre qui suit sera consacré à l'étude de la qualité de ces échantillons par le biais de tests de qualification chimique, optique et mécanique.

Seront abordés les problématiques de la qualité des poudres de départ, celle de la densité et du type de défauts surfaciques et/ou volumiques et enfin celle de la composition chimique des cristaux en cherchant les éventuelles sources d'impuretés.

### **III**

## **Qualité optique et cristalline des échantillons**

# Introduction

La croissance des monocristaux de  $\beta$ -BBO TSSG ou  $\beta$ -BBO Cz génère, de par la nature du bain en solution pour la croissance TSSG ou de par la surfusion pour la croissance Cz, des défauts et des contraintes. Il s'agira dans ce chapitre non seulement de les repérer et de les distinguer mais aussi d'en étudier les origines. Le processus d'élaboration d'un cristal comporte trois étapes principales qui sont, la synthèse des poudres de départ, la croissance et la mise en forme (découpe et polissage). De fait, les défauts sont de diverses origines. Pour les étudier, nous allons distinguer donc les aspects volumique et surfacique du matériau. La part de la mise en forme par rapport à celle inhérente à la croissance dans l'origine des défauts et des contraintes sera aussi examinée.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la synthèse des poudres de départ qui seront utilisées pour faire croître le cristal. L'attention qui doit être portée à la synthèse des poudres de départ concerne l'achèvement effectif de cette réaction, si cette réaction n'est pas totale, des résidus de réactifs ou des combinaisons de ces réactifs pourraient perturber la cristallisation à venir. Nous développerons donc les méthodes utilisées pour s'assurer de cette fin de synthèse ; la spectroscopie Raman sera notre sonde dans ces investigations.

Ensuite, nous rechercherons par spectroscopies de fluorescence X et de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) les impuretés chimiques dans le cristal.

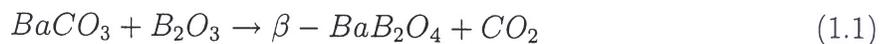
Enfin, nous classerons les défauts dans le cristal massif suivant que leur domaine d'action est dans le volume ou en surface. Pour cela, nous observerons les macles et les défauts volumiques majeurs par microscopie optique. Nous révélerons les dislocations par les techniques d'attaques chimiques et enfin nous caractériserons les contraintes externes par spectroscopie RX. A la surface du cristal, outre l'aspect global de celle-ci, nous examinerons aussi sa rugosité et sa planéité par microscopie à force atomique (AFM). Nous analyserons aussi l'état cristallin ainsi que les contraintes auxquelles elle est soumise par spectroscopie Raman.

# 1

## Synthèse des poudres et vérification de l'achèvement de la synthèse

### 1.1 Synthèse de $BaB_2O_4$

La synthèse des poudres est une étape primordiale qui a lieu dans un four selon l'équation bilan suivante :



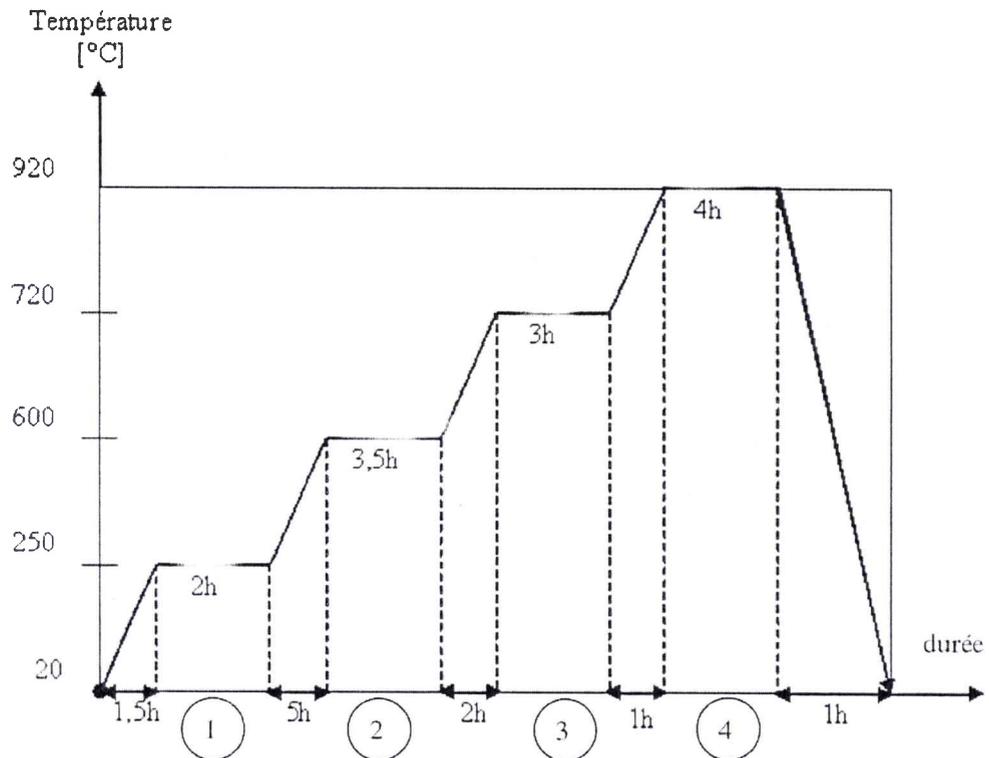
L'équation bilan ci-dessus est celle de la méthode carbonate utilisée pour fournir les poudres de départ lors des croissances Cz effectuées au LMOPS [Moussambi2004] et lors des synthèses TSSG effectuées au RISSPO. Généralement, les techniques de synthèses diffèrent selon les croissances. En effet, la technique chlorure [Kouta93] est celle originellement préférée à la technique carbonate dans le cas de la croissance Cz. Cependant, d'après Perlov et Roth [Perlov93] la technique carbonate est compatible avec les deux types de croissance. Cette méthode s'effectuant en phase solide elle ne nécessite pas de fusion des matériaux constitutifs. De fait, elle permet dans le cadre de cette étude :

- l'amélioration des critères de comparaison entre les cristaux BBO-Cz et les cristaux BBO-TSSG ; les deux croissances utilisant alors des poudres de départ de même type.
- l'obtention de poudres de bonne qualité à un coût réduit.

Les poudres de carbonate de baryum et d'oxyde de bore provenant de la société AlphaAesar sont directement mises en contact dans des proportions équimolaires et sont ensuite mélangées avant d'être mises au four en suivant le programme de chauffe de la figure 1.1.

Ce graphe résume la synthèse des poudres de  $BaB_2O_4$  comme étant le résultat d'une succession de rampes et de paliers de température. Ces étapes sont les suivantes :

- Le palier de température 1 ( $250^\circ C$  ; 2h), pour permettre l'élimination de l'humidité résiduelle piégée dans les poudres et l'amorçage de la réaction entre  $B_2O_3$  avec  $BaCO_3$ .
- Les paliers de température 2 ( $600^\circ C$  ; 3,5 h) et 3 ( $720^\circ C$  ; 3h), servent à la poursuite de la réaction entre  $B_2O_3$  avec  $BaCO_3$ , qui implique aussi le dégazage du  $CO_2$ .



**Fig. 1.1** : Programme de chauffe des poudres de  $BaCO_3$  et de  $B_2O_3$ . Le mélange est fait dans les proportions équimolaires 1M : 1M de  $BaCO_3$  et de  $B_2O_3$ . [Perlov93 ; Moussambi2004]. Le long de l'axe horizontal sont indiquées en heure les durées de chaque segment de montée en température.

- Le Palier 4 ; (920°C ; 4h) pour finaliser la réaction à une température proche de celle de transition de phase ( $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 925^\circ C$ ).

L'enceinte est ensuite refroidie pour qu'elle atteigne la température ambiante à la vitesse de 1°C/minute.

La charge de poudre compacte ainsi obtenue sera analysée et permettra de dire si oui ou non, la synthèse est totale. Cette analyse sera très utile dans l'interprétation des résultats obtenus sur le cristal massif issu de cette poudre de départ.

## 1.2 Vérification du degré d'achèvement de la synthèse ; méthode classique de la pesée du $CO_2$ dégagé

Le degré d'achèvement de la synthèse est un critère appréciable dans l'évaluation de la qualité de la poudre de départ. D'après l'équation bilan et connaissant les masses introduites au départ on peut connaître la masse de  $CO_2$  perdue à la fin de la synthèse. Il suffit en effet, de peser la charge avant et après la synthèse, la quantité de  $CO_2$  dégagée est alors déterminable ; le différentiel entre la masse perdue et la masse initiale est attribué

à l'eau perdue ; cette eau provenant de l'humidité contenue dans les poudres de départ. L'interprétation des résultats de cette technique a une autre limite qui tient au fait que l'on ne sait pas directement quel réactif est encore présent dans la poudre appelée charge et en quelle quantité.

### 1.3 Méthode originale : principe de la méthode spectroscopique

Dans le cadre de cette étude, nous avons donc développé une méthode originale permettant de quantifier le degré d'achèvement de la charge alors synthétisée. Cette méthode fait appel à la spectroscopie Raman dont nous n'utiliserons ici que les résultats sur la comparaison des intensités des raies dans les spectres.

Dans son principe, cette méthode est basée sur l'analyse de l'intensité de certaines raies caractéristiques dans les spectres Raman des mélanges de poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  et de  $\text{BaCO}_3$ . Pour calibrer notre méthode, nous avons mélangé ces poudres dans des proportions massiques variant entre 2,5 et 100% de carbonate.

Ensuite, des spectres Raman de ces différentes charges seront effectués pour les comparer à ceux des poudres pures de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  et de  $\text{BaCO}_3$ . Les raies distinctives de chacune de ces poudres seront recherchées dans les spectres des poudres de synthèse réalisées. Si la réaction n'est pas totale, la présence de carbonate sera confirmée par des intensités non nulles des raies le caractérisant.

### 1.4 Résultats

Les spectres des poudres indiquent des raies à différentes fréquences caractéristiques des espèces en présence ; les intensités relatives de ces raies pouvant renseigner sur la présence de diverses espèces, nous chercherons donc à savoir dans quelle mesure les poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  Cz et TSSG formées sont :

- de la phase  $\alpha$  ou  $\beta$  de BBO
- polluées ou non par les produits de départ.

#### 1.4.1 Études des raies sur les poudres de BBO et de $\text{BaCO}_3$

Les spectres présentés sur la figure 1.3 sont réalisés sur :

- les poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  synthétisées au LMOPS,
- le réactif  $\text{BaCO}_3$ .

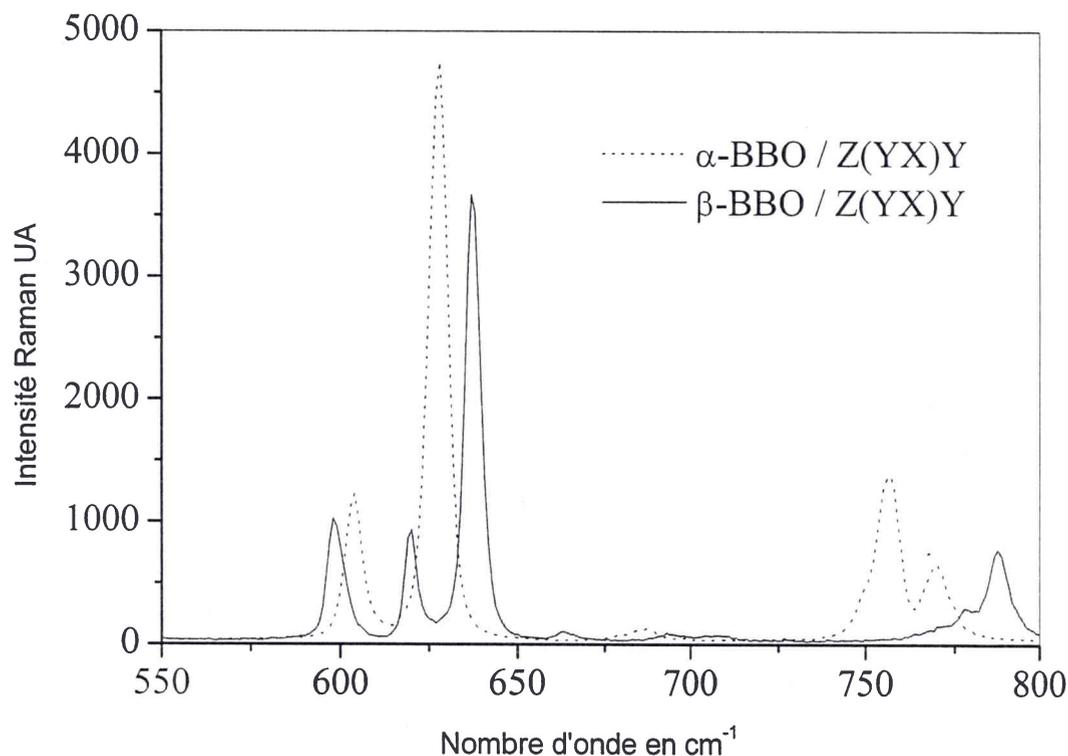


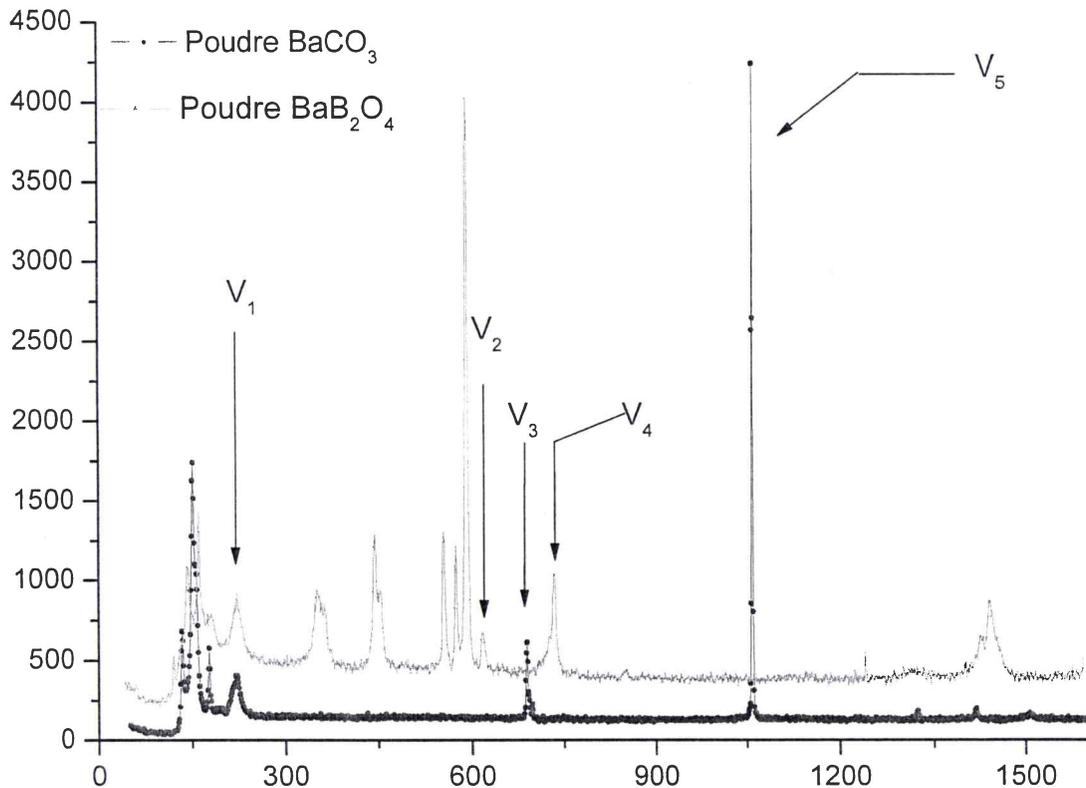
Fig. 1.2 : Spectres Raman de référence, effectués sur les monocristaux de BBO-TSSG des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Les spectres des figures 1.2 et 1.3 permettent de dire que :

- La comparaison des spectres des monocristaux de  $\alpha$ -BBO massif et de  $\beta$ -BBO massif dans des configurations Z(YX)Z avec les spectres des poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  permet de dire que ces poudres contiennent des cristaux BBO de la phase  $\beta$ .
- Les spectres des poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  indiquent la présence dans les poudres d'une structure cristalline attestant que la synthèse des poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  a bien eu lieu sans pour autant en indiquer le degré d'achèvement.

Notre calibrage a permis d'identifier les raies dans les spectres de la figure 1.3 et d'en désigner les espèces associées ; le tableau 1.1 résume ces fréquences caractéristiques.

A partir de ces spectres, nous choisissons les raies notées  $V_i$  ( $i=1..5$ ) pour effectuer l'analyse qui permettra d'évaluer le degré d'achèvement de la réaction de synthèse. Les spectres réalisées sur ces poudres pures indiquent des raies bien distinctes aux fréquences très voisines pour les poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  qui coïncident parfois avec celles du spectre du carbonate. Ce sont donc les évolutions des intensités de ces raies que nous avons suivi dans les spectres des différents mélanges de poudres  $\text{BaB}_2\text{O}_4/\text{BaCO}_3$ .



**Fig. 1.3 :** Spectres Raman des poudres de  $BaB_2O_4$  Cz et  $BaCO_3$ . Ces spectres permettent d'identifier les raies spécifiques à chaque poudre. Les intensités relatives en unité arbitraire des deux spectres diffèrent. L'axe vertical à gauche correspond aux intensités du spectres de  $BaB_2O_4$ .

#### 1.4.2 Analyses des poudres de différentes concentrations en $BaCO_3$ .

Les spectres directement issus du spectromètre Raman donnent des intensités relatives des raies. Pour que cette analyse devienne quantifiable, il faut normaliser ces valeurs. La raie  $V_5$  étant la plus intense de toutes dans tous les mélanges, nous l'utiliserons comme raie de référence.

Les raies à 245 (raie commune aux spectres de  $BaCO_3$  et de  $BaB_2O_4$ ), 692 et 1063  $cm^{-1}$  (raies de  $BaCO_3$ ) puis 637 et 773  $cm^{-1}$  (raies de  $BaB_2O_4$ ) seront utilisées pour l'établissement de la méthode de vérification de l'achèvement de la synthèse. D'après ces raies, l'évolution des intensités indiquée sur la figure 1.4 est cohérente avec l'augmentation de la concentration en  $BaCO_3$ . Cela traduit le fait que la concentration en  $BaCO_3$  dans un mélange de poudres  $BaB_2O_4/BaCO_3$  peut être repérée par les intensités de certaines raies dans le spectre Raman.

$\nu [cm^{-1}]$	BBO	BaCO <sub>3</sub>
V <sub>1</sub>	245	245
V <sub>2</sub>	637	
V <sub>3</sub>		692
V <sub>4</sub>	773	
V <sub>5</sub>		1063 Raie de normalisation

Tab. 1.1 : Raies particulières des spectres de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de BaCO<sub>3</sub>. Ce tableau regroupe les raies spécifiques à chacune de ces deux poudres et présente la raie (V<sub>1</sub>=245 cm<sup>-1</sup>) commune aux deux poudres dans des spectres Raman effectués sans polariseur.

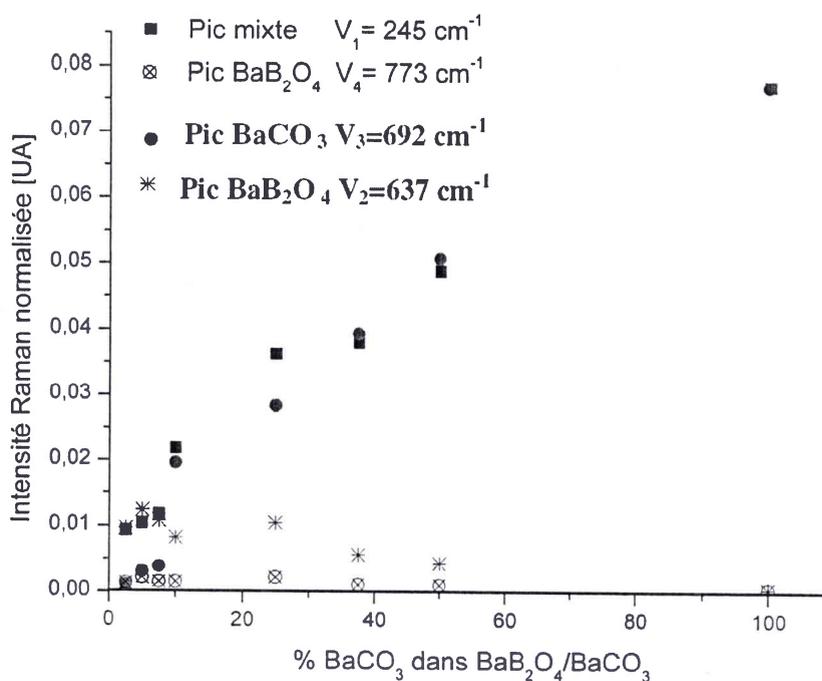


Fig. 1.4 : Intensités de 4 raies Raman dans les mélanges de poudres BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon leur composition en BaCO<sub>3</sub>. Les raies choisies sont : la raie (V<sub>1</sub>=245 cm<sup>-1</sup>) commune aux spectres des deux poudres, la raie V<sub>3</sub>=692 cm<sup>-1</sup> présente uniquement dans le spectre de BaCO<sub>3</sub> et les raies V<sub>2</sub>=637 cm<sup>-1</sup> et V<sub>4</sub>=773 cm<sup>-1</sup> présentent uniquement dans le spectre de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

L'intensité de la raie à V<sub>4</sub>=773 cm<sup>-1</sup> uniquement présente dans le spectre de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> décrit elle aussi avec cohérence le fait que la concentration dans le mélange en carbonate augmente ; son intensité décroissant lorsque le pourcentage de carbonate atteint les 100%.

## 1.5 Conclusion : Interprétation des résultats

Grâce au logiciel Origin7.0.5 de OriginLab nous avons pu ajuster les points expérimentaux des courbes donnant les intensités normalisées des raies spécifiques à  $\text{BaCO}_3$  dans le mélange  $\text{BaB}_2\text{O}_4/\text{BaCO}_3$  par une équation de la forme :

$$I_{Norm} = I_0 + A \cdot \exp\left(\frac{-P}{B}\right) \quad (1.2)$$

Ce qui donne :

$$P = B \times \ln\left[\frac{A}{I_{Norm} - I_0}\right] \quad (1.3)$$

P est le paramètre qui permet d'évaluer l'achèvement de la synthèse. Avec  $I_{Norm} = \frac{I(V_i)}{I(V_0)}$  où  $i \in (1, 2, 3, 4, 5)$ , A et B sont des paramètres d'ajustement.

Ainsi, il suffira dans le cas d'une analyse d'une poudre de réaliser un spectre Raman. Par exemple pour  $i=4$ , nous relevons les valeurs des raies à  $773$  et à  $1063 \text{ cm}^{-1}$ . De la division de ces deux valeurs nous trouvons  $I_{Norm}$  que l'on injecte dans l'équation donnant P pour accéder au pourcentage P de carbonate présent dans la poudre.

Les valeurs des coefficients de la fonction associée sont du même ordre de grandeur ce qui, confirme que cette méthode permet d'interpréter les résultats sur les pourcentages de carbonate dans ce mélange. L'intérêt de ces résultats consiste en la mise à disposition d'une méthode d'analyse des poudres de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  après synthèse pouvant être utile lors de la production de volume variable de BBO nécessitant l'ajustement des temps de palier de température comme vus sur le graphe de la figure 1.1.

PICS	Nature	$I_0$	A	B
$V_1 @ 245 \text{ cm}^{-1}$	Raie commune $\text{BaCO}_3/\text{BaB}_2\text{O}_4$	0,085	2,10	2,19
$V_4 @ 773 \text{ cm}^{-1}$	Pic $\text{BaB}_2\text{O}_4$	0,021	2,91	3,44

**Tab. 1.2 :** Valeurs des coefficients A, B et  $I_0$  d'ajustement de l'intensité des raies Raman dans les spectres des mélanges  $\text{BaCO}_3/\text{BaB}_2\text{O}_4$  selon le pourcentage en masse de  $\text{BaCO}_3$  pour les raies  $V_1=245 \text{ cm}^{-1}$  et  $V_4=773 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2

# Composition chimique du cristal

## 2.1 Composition et stoechiométrie à la surface par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

### 2.1.1 Principe

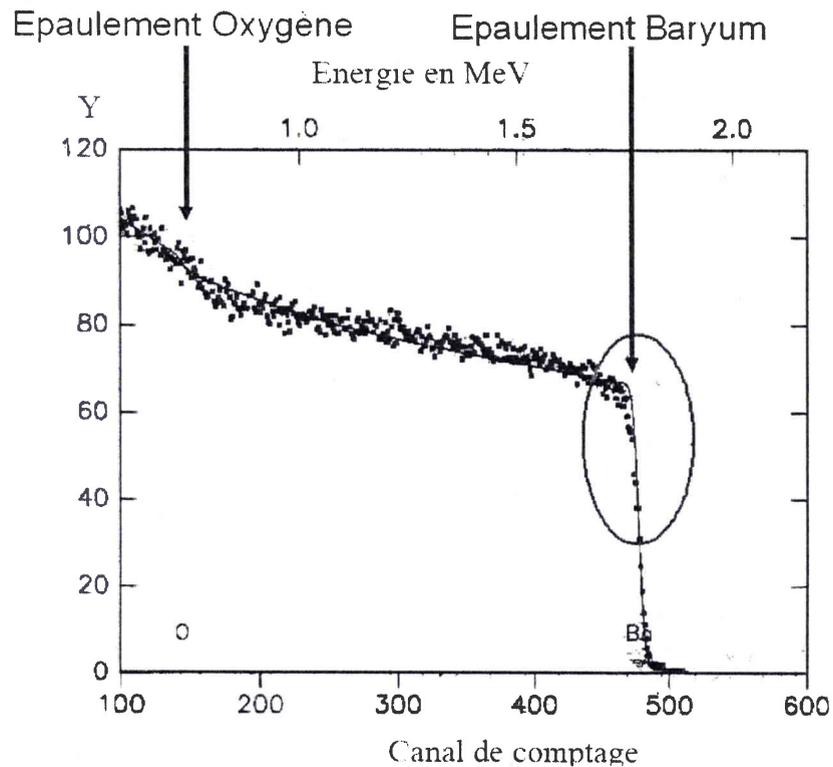
La spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une méthode non destructive (ou très peu) qui permet la détermination de la composition d'un échantillon en analysant la présence des traces d'éléments selon sa proportion en masse par rapport à celle de l'espèce la plus lourde. Dans son principe, la RBS implique que la surface de l'échantillon soit bombardée par des ions (ici  $\text{He}^+$ ) afin d'en récupérer des ions rétrodiffusés. Un détecteur recueille ces ions, analyse leur courant de circulation et donne l'énergie et le nombre de coups récoltés par canal. Un spectre donnant l'énergie récoltée en fonction du nombre de coups est donc réalisable. Comme l'énergie récupérée par canal pour une espèce A est :  $E_A = K_A * E_O$  où,  $E_O$  est l'énergie incidente et  $K_A$  une constante dépendant de l'espèce A, les spectres sont composés de raies spécifiques à chaque espèce. L'intensité de chaque raie étant liée au nombre de coups par canal, l'analyse effectuée sur la concentration est donc quantitative.

### 2.1.2 Résultats

En pratique, pour interpréter les spectres ; une fonction mathématique est utilisée pour ajuster la courbe expérimentale des points de mesure dont dépend la composition des diverses espèces en présence dans le cristal.

Cette technique non destructive a une précision qui peut aller jusqu'au ppm et permet de déterminer la stoechiométrie à la surface du matériau analysé. Le spectre présenté ici a été effectué sur un échantillon test BBO Cz de dimension  $5,11 * 3,34 * 5,18 \text{ mm}^3$  au LSMCL

(Laboratoire Spectroscopie de Masse et de Chimie Laser) de l'Université de Metz par E.Millon.



**Fig. 2.1 :** Spectre RBS de  $\beta$ -BBO Cz. L'axe des ordonnées (Y) indique le rendement normalisé de la rétrodiffusion. Les épaulements indiquent la présence de Ba et de O. Dans la zone en rouge l'écart entre la courbe d'ajustement théorique et les points expérimentaux indiquent un non respect de la stoechiométrie  $BaB_2O_4$  à la surface de l'échantillon.

Le graphe de la figure 2.1 nous apprend qu'à la surface de cet échantillon, la stoechiométrie du  $BaB_2O_4$  n'est pas respectée, ce qui est visible par le décrochement dans le graphe de la figure 2.1. Seuls Ba et O sont détectés par cette méthode car les autres éléments sont trop légers. L'oxygène est ici visible car il est présent en très grande quantité dans  $BaB_2O_4$ .

## 2.2 Étude dans le volume par fluorescence X

### 2.2.1 Principe

La fluorescence X est une méthode non destructive qui permet de connaître la composition chimique d'un échantillon de manière très rapide. L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X sous l'effet desquels il "entre en résonance" et réémet ses propres rayons X. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents, comprend des pics caractéristiques des éléments présents dans le matériau. La localisation dans le spectre de ces pics et leurs intensités permettent de faire une analyse quantitative des éléments présents.

### 2.2.2 Appareillage

C'est un appareil de spectroscopie par fluorescence X de la marque Brücker SA appartenant au LEM (Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux) UMR 7555 CNRS, le modèle est le S4 EXPLPORDER. Muni du logiciel SPECTRAplus, il permet de reconnaître les divers raies d'émission des éléments du tableau périodique.

### 2.2.3 Analyse du cristal massif

L'analyse des échantillons TSSG et Cz résumée dans le tableau 2.1 montre que les cristaux TSSG sont plus riches en impuretés que les cristaux Cz. Ceci confirme bien l'idée selon laquelle la croissance sans flux peut donner des cristaux plus purs.

Fluorescence X	Al	Si	Ca	V	Cr	Fe	Cu	Na
TSSG/Cz41	1,04	20	0,7	1	1,59	1,45	0,71	1,28
TSSG/Cz40	1,2			1	1,25	1,24	0,55	0,97
TSSG/Cz35	1	38	1,5			1,7		1

**Tab. 2.1 :** *Mesure par fluorescence X des impuretés dans les cristaux BBO-Cz et BBO-TSSG. Ce tableau présente les pourcentages en masse des impuretés présentes dans un cristal BBO-TSSG par rapport aux pourcentages des mêmes impuretés présentes dans 3 cristaux BBO-Cz. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre S4 Explorer de la marque Brücker au LEM CNRS UMR 7555 de Metz en collaboration avec S.Diliberto)*

La présence des éléments comme Al et Cu est à attribuer aux éléments réfractaires en céramique et au creuset composant le four de croissance. Les échantillons Cz en ont en quantité moindre du fait que n'utilisant pas de solvant, ces impuretés sont moins drainées vers le cristal.

Un autre fait marquant de ce tableau est que la quantité de Na est la même dans les échantillons issus des deux croissances. Or, ceci ne devrait pas avoir lieu puisque dans la croissance Cz il n'y a pas de flux de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cette concentration identique de Na dans les

Élément	% en masse totale			
	Na	Al	Ca	Cu
BaCO <sub>3</sub> , 4N	0,479±0,046	0,0759±0,013	0,00449±0,00026	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5N				0,00125±0,00026
pour BBO-TSSG	0,395±0,0387	0,0723±0,0125		0,0091±0,0019
pour BBO-Cz	0,459±0,0449	0,0683±0,0119	0,00532±0,00029	0,00664±0,00037
Poudre ultra purifiée de BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cz) 4N	<détection	<détection	<détection	<détection

**Tab. 2.2 :** Pourcentages en masse des impuretés présentes dans les poudres utilisées lors de la synthèse de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les poudres de BaCO<sub>3</sub> et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont respectives 4N et 5N. Mesures effectuées par fluorescence X au LEM de Metz ( S. Diliberto)

deux croissances peut trouver son origine dans les poudres de départ fabriquées selon les mêmes réactifs et selon la même méthode ( carbonate).

### 2.2.4 Analyse des poudres de départ

Les poudres de départ ont été analysées après pastillage pour augmenter la surface balayée par le faisceau sonde et assurer une homogénéité de la répartition des composants. Les analyses sont effectuées sur les poudres de départ après synthèse utilisés au RISSPO et au LMOPS pour les croissance TSSG et Cz respectivement et sur les poudres commerciales de BaCO<sub>3</sub> et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les résultats compilés dans le tableau 2.2 sont bien conformes à l'attente ; le sodium provient bien des poudres de départ. Ce qui est confirmé lorsque l'on analyse des poudres de BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> provenant d'une synthèse à partir des réactifs très purs 4N pour BaCO<sub>3</sub> et 5N pour B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à %) comme l'indique les deux dernières lignes du tableau 2.2 où toutes les impuretés sont en quantités inférieures au seuil de détection.

### 2.2.5 Conclusions

Les différentes mesures qui ont été présentées ont eu pour but de mesurer précisément les impuretés dans les monocristaux de BBO via des méthodes non destructives tout en faisant des analyses quantitatives.

L'analyse chimique indique que toutes les autres impuretés (exceptées Cu qui provient des éléments du dispositif de croissance puis Ca et Na qui proviennent des poudres de départ ) sont présentes en plus grande concentration dans les échantillons TSSG que dans les échantillons Cz.

Dans la croissance TSSG, le coefficient de ségrégation entre le bain liquide contenant les impuretés en provenance des poudres et des éléments du four et la phase solide BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est

très inférieur à 1. La vitesse de tirage de cette croissance étant de plus faible, elle permet d'obtenir des cristaux faiblement pollués et ayant une quantité en Na équivalente à celle des cristaux Cz.

La technique Cz ne purifie donc pas mieux le bain que la technique TSSG. De fait, la pureté du cristal Cz dépendra de celle des poudres de départ.

## 3

# Défauts volumiques et surfaciques des cristaux BBO.

Dans la mesure où les dislocations existent aussi dans les cristaux Cz [Tan94 ; Ogawa2000 ; Tan2000 ; Tsuru2000], le but poursuivi dans cette section est la comparaison des densités de dislocation dans les monocristaux de BBO issus des méthodes de croissance TSSG et Cz par le biais de la technique de l'attaque chimique.

En effet, l'attaque chimique effectuée sur un matériau cristallin est une excellente sonde permettant de révéler des défauts tels que les joints de grains, les lignes de glissement, les dislocations, les défauts d'empilement et les lacunes [JL.Martin]. Combinée à une étude en microscopie optique ou électronique à balayage, elle permet une investigation efficace et aisée de la qualité cristalline dans le volume de l'échantillon.

## 3.1 Étude des dislocations par attaque chimique

### 3.1.1 Définitions

Le concept de dislocation a été introduit par Taylor et Orowan (1934) à la suite des travaux de Volterra pour expliquer la présence de certains plans de clivages non prévus par la théorie élastique et pour mieux estimer les forces d'établissement des déformations plastiques qui sont très largement inférieures à celles attendues. Selon eux, 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. Pour mieux percevoir la géométrie de ce type de défauts, imaginons un cristal parfait coupé suivant un plan réticulaire (figure 3.1 page 69) et imposons un déplacement d'un vecteur  $\vec{b}$  interatomique entre les deux blocs situés de part et d'autre de cette coupure.

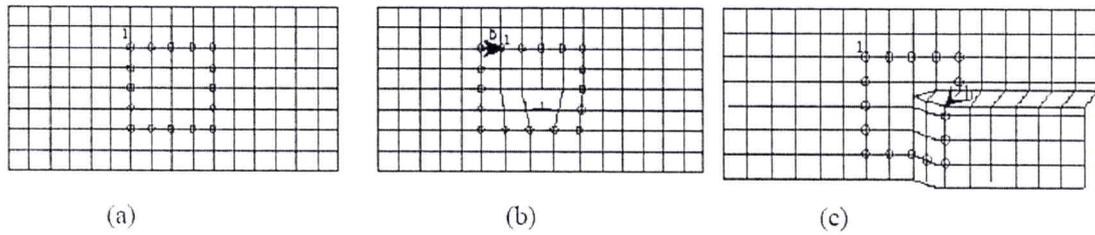


Fig. 3.1 : Schémas de mailles cristallines décrivant les déformations induites dans le cristal parfait (a) par des dislocations coin (b) ou vis (c). Les vecteurs de Burgers associés à chaque dislocation sont notés  $\vec{b}$ . [DEUNS]

Selon la direction de déplacement imposée, nous distinguons les dislocations coins et les dislocations vis. Le vecteur de déplacement appliqué pour chaque déformation est appelé vecteur de Burgers.

Une dislocation ne pouvant se terminer dans une partie parfaite du matériau [Read57] 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 ainsi créer un réseau de Frank de dislocations.

En somme, une dislocation dans le cristal doit se déplacer soit par l'étalement du coeur, soit par le glissement ou encore par la montée. C'est grâce à ces déplacements que la dislocation peut être repérée car elle peut alors laisser à la surface du cristal, des marques visibles sous certaines conditions. Une des techniques les plus utilisées pour les révéler est l'attaque chimique que nous expliquons dans la section qui suit.

### 3.1.2 Principe de l'attaque chimique

L'attaque chimique peut se faire avec un révélateur à l'état gazeux, liquide ou solide ; l'état physique du révélateur dépendant du matériau à analyser. Nous nous limiterons ici aux révélateurs liquides impliquant des solvants dans lesquels seront déposés les cristaux à attaquer. L'attaque chimique correspond à une réaction spontanée entre le révélateur et le cristal et est dite préférentielle [Gatos] quand elle tient compte de l'orientation cristallographique de la face attaquée. En règle générale, une température élevée est nécessaire pour arriver à obtenir des images exploitables, la révélation est alors dite thermique. Dans notre cas, elle sera préférentielle et thermique.

À l'issue de l'attaque, des figures appelées piqûres d'attaques chimiques sont observables sur le cristal [JLMartin ; Gatos]. Ces figures sont le résultat de dissolutions différenciées de la surface du cristal traduisant les orientations cristallographiques, les imperfections de mailles et la composition chimique du cristal attaqué. Le révélateur en attaquant

différentielle-ment chaque entité du cristal permet aussi de révéler les mélanges de phases et les impuretés chimiques.

Bien que pratiquée depuis longtemps, les phénomènes exacts de l'attaque chimique [Sears60 ; Laudise75] qui expliquent pourquoi les différentes parties sont révélées homogènement ou non sont pour l'heure encore assez incompris.

Il faut donc retenir que chaque attaque est empirique si elle n'est basée sur des résultats antérieurs. Les procédures varient donc pour chaque cristal en fonction de la nature cristallographique de la face attaquée et des défauts que l'on souhaite observer qu'ils soient des dislocations, des mâcles ou des fissures.

### 3.1.3 Méthodologie de l'étude des figures d'attaque chimique

Plusieurs interprétations d'une image d'attaque chimique sur un cristal peuvent être faites mais toutes ne concluront pas à la réussite de l'attaque. En effet, certaines images peuvent prêter à confusion ; la correspondance entre les piqûres d'attaque et les dislocations n'est pas toujours immédiate ; certains doutes peuvent subsister.

Les figures observées après une attaque chimique ne correspondent pas nécessairement aux intersections entre les points de sortie des dislocations et la surface du cristal. Beaucoup de facteurs tels que des particules étrangères, des impacts, des précipités ou des inclusions peuvent aussi donner ces figures et ainsi faire douter de l'analyse.

Cependant, ces imperfections étant issues de défauts peu profonds, elles ne résistent pas à plusieurs polissages et/ou attaques chimiques alors que les piqûres associées aux dislocations individuelles réapparaissent après polissage et/ou attaques chimiques. De fait, dans de bonnes conditions, l'attaque est un bon moyen d'évaluation de la densité des dislocations. Nous notons de plus que dans le cas de clivage, les figures d'attaque apparaissent en miroir sur les deux faces clivées, ce qui aide à la confirmation de leur existence.

Les figures d'attaques chimiques renseignent sur les inhomogénéités internes classées comme suit [Sears60 ; Laudise75 ; Takasu75 ; Polgár91 ; JLMartin] :

1. Inhomogénéités discontinues
  - Orientation : jumeaux maclés, frontières d'inclinaison,
  - Phase : transition de phase,
  - Composition : inclusions, bulles, couche épitaxiale,
  - Mécanique : fissures.
2. Inhomogénéités continues
  - Orientation : torsion d'axe,
  - Composition : couche de diffusion, bandes ou zones de composition différentes,
  - Mécanique : contraintes thermiques, contraintes résiduelles.

### 3.1.4 Procédure de l'attaque chimique

La procédure de l'attaque chimique s'articule autour de quatre étapes qui sont le nettoyage, la révélation (attaque chimique avec le révélateur approprié), le rinçage et l'observation à l'aide d'un dispositif optique adapté (microscope optique par exemple). Le protocole

que nous avons suivi est celui développé au RISSPO [Polgár93], l'apprentissage de cette méthode de caractérisation faisant l'objet du voyage d'étude effectué à Budapest au cours de cette thèse. Les études réalisées au LMOPS reprennent donc ce même protocole avec des produits identiques.

### 3.1.5 Résultats

Avant d'appliquer ce protocole, nous avons au préalable reproduit ces attaques sur quelques échantillons Cz d'assez mauvaise qualité (mâclés ou fracturés).

L'observation pour cette phase de tests est faite à l'aide d'un microscope optique ; le cristal étant placé entre polariseur et analyseur croisés sous une lumière réfléchie.

La procédure est restée inchangée hormis quelques modifications lors des étapes de nettoyage et de rinçage qui ont bénéficié de l'efficacité d'une cuve à ultrasons.

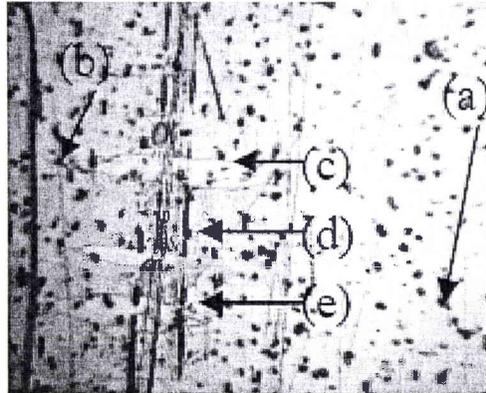
La seconde phase d'observation est celle effectuée au microscope électronique à balayage. Elle concerne cette fois des cristaux de bonne qualité dont l'orientation de la face attaquée est perpendiculaire à celle de l'axe optique ou à celle de l'axe Y.

La comparaison entre les cristaux Cz et TSSG, se fera sur la base des conclusions des travaux de Polgár et al. [Polgár91 ; Polgár93] et sur les observations faites dans le cadre de ce travail sur des échantillons Cz du LMOPS. Les deux techniques de révélation étant les mêmes, cette comparaison se révèle des plus pertinentes.

#### a) Attaques observées au microscope optique.

La figure 3.2 est le résultat d'une attaque chimique effectuée sur un cristal BBO-Cz dont la face attaquée est perpendiculaire à l'axe optique. Le cliché a été pris en lumière réfléchie sous un grossissement de  $\times 12$  entre polariseur et analyseur croisés.

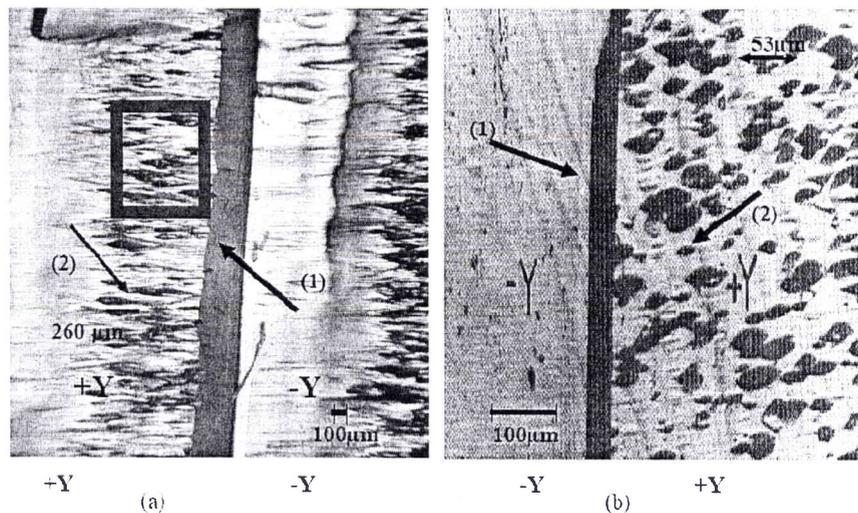
Cette attaque révèle la présence de plusieurs zones d'extinction différentes. Ces zones de teintes différentes abritent un grand nombre de points d'émergence de dislocations ((a) sur la figure) dûs à des vitesses de dissolution différentes lors de l'attaque chimique. Elles contiennent des densités différentes de piqûres d'attaques, révélatrices de l'inhomogénéité de la présence des dislocations dans ce cristal. Nous observons aussi une fissure ((b) sur la figure) et des mâcles caractérisées par des lentilles horizontales ((c,d et e) sur la figure).



**Fig. 3.2 :** Image en lumière réfléchie entre analyseur et polariseur croisés du résultat d'une attaque chimique sur un cristal BBO-Cz. Les impacts du type (a) représentent les piquûres d'attaques chimiques caractéristiques des dislocations vis sur des faces orientées perpendiculairement à l'axe Z. Les bandes verticales noires du type (b) représentent les rayures à la surface du cristal. Les lentilles claires horizontales (c, d et e) sont des mâcles.

La faible finesse de la sonde d'observation ne permet pas de distinguer nettement la forme géométrique des figures d'attaques qui, dans cette configuration devraient être des tétraèdres.

La figure 3.3a) est le résultat d'une attaque chimique effectuée sur un échantillon BBO-Cz dont la face attaquée est perpendiculaire l'axe Y. Le cliché a été pris en lumière réfléchie sous un grossissement de  $\times 12$  entre polariseur et analyseur croisés. Les différences d'extinctions peuvent correspondre à des mâcles. Le cliché décrit un cristal contenant une fracture et des figures d'attaque allongées. Ici, les figures d'attaque ont des formes plus proches de celles attendues pour une telle orientation comme celles présentes sur le cristal BBO-TSSG de la figure 3.3 b). Nous observons aussi que sur la même face, l'orientation cristalline n'est pas la même ; la partie -Y étant toujours celle où l'attaque a été la plus rapide pour le cas du BBO [Polgár93].



**Fig. 3.3 :** Images en lumière réfléchie entre analyseur et polariseur croisés du résultat d'une attaque chimique sur un cristal BBO-Cz (a) et sur un cristal BBO-TSSG (b) [Polgár93]. Les deux bandes noires verticales représentent (repères (1)) sur les deux clichés la frontière entre les deux parties de polarité différentes du cristal. Les piquêtes d'attaques à droite de ces bandes noires sur les deux clichés sont représentatives des points de sortie des dislocations vis (repères (2)) visibles sur des faces orientées perpendiculairement à l'axe Y dans un cristal BBO.

### b) Attaques observées au microscope électronique à balayage

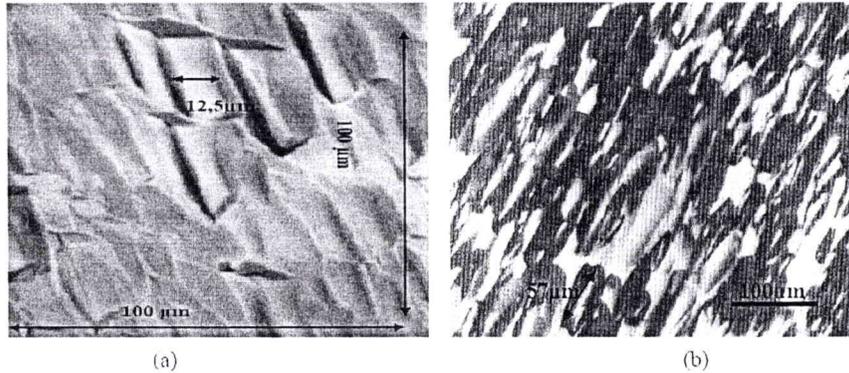
A l'issue de cette phase de test, nous validons l'application de la méthode d'attaque chimique sur les cristaux BBO-Cz. Cependant, les figures d'attaques n'étant pas très bien définies, il nous faut opter pour un moyen d'observation plus puissant qui sera ici le MEB.

Ces nouvelles attaques ont donc été réalisées directement dans les locaux de l'ENSAM de Metz en collaboration avec M. Wary sur un MEB Hitachi.

La figure 3.4a) est le résultat d'une attaque chimique effectuée sur un échantillon BBO-Cz dont la face attaquée est perpendiculaire l'axe Y. Elle révèle les figures d'attaques caractéristiques de cette face. Certaines de ces figures semblent en relief par rapport aux autres du fait qu'elles sont issues de dislocations beaucoup plus proches de la surface. En comparaison avec l'échantillon BBO-TSSG de la figure 3.4b), les figures d'attaques sont 4 fois moins larges sur l'échantillon BBO-Cz. Nous constatons aussi qu'à surface égale, l'échantillon Cz contient moins de dislocations.

La figure 3.5a) est le résultat d'une attaque chimique effectuée sur un échantillon BBO-Cz dont la face attaquée est perpendiculaire à l'axe optique. Elle révèle les figures d'attaques en forme de tétraèdre caractéristiques de cette face. Celles-ci sont nettement mieux définies que lorsqu'elles sont observées au microscope optique.

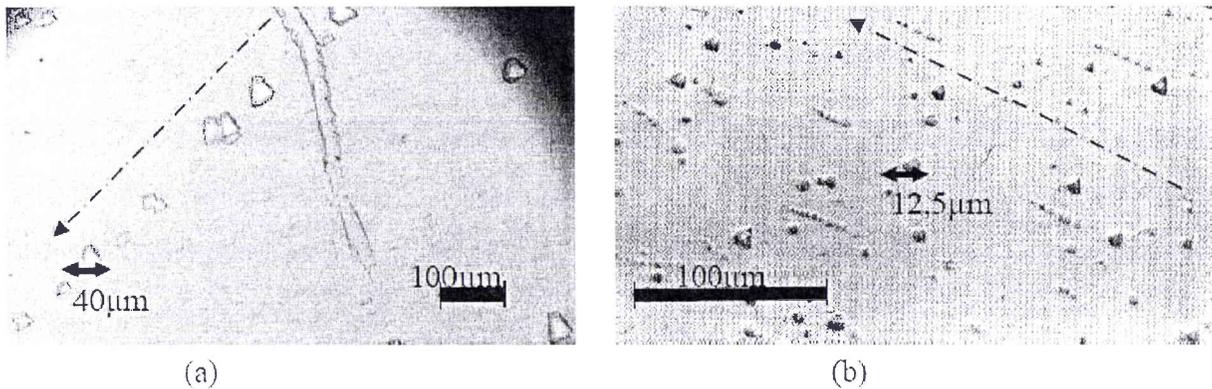
De plus ce cliché indique la présence de points de sorties de dislocations de tailles variables. Cette différence de tailles atteste d'un mouvement de dislocations dans le sens



**Fig. 3.4 :** Piqûres d'attaque révélant des points de sortie de dislocations vis. Les faces attaquées sont celles de cristaux Cz (a), et TSSG (b)[Polgár93]. Ces faces sont orientées perpendiculairement à l'axe Y. Les figures d'attaque sont environ 4 fois plus petites dans les cristaux BBO-Cz que dans les cristaux BBO-TSSG.

de la diminution des tailles comme l'indique la flèche sur le cliché. Dans cette orientation, le rapport des tailles des figures d'attaques entre les échantillons Cz et TSSG est inversé.

En effet, selon des faces perpendiculaires à l'axe optique, les échantillons TSSG présentent des défauts 3 fois plus petits que ceux des échantillons Cz. De même que pour l'échantillon BBO-Cz de la figure 3.4a, le nombre de dislocations est nettement plus grand dans cet échantillon BBO-TSSG.



**Fig. 3.5 :** Piqûres d'attaque révélant des points de sortie des dislocations vis et leur mouvement de déplacement. Les faces attaquées sont celles d'un cristal Cz (a), et TSSG (b)[Polgár93], orientées perpendiculairement à l'axe optique Z. Le cristal Cz est fracturé. Les flèches discontinues représentent le sens de déplacements des dislocations dans les deux cristaux. Les dislocations en se déplaçant créent des piqûres dont la taille diminue.

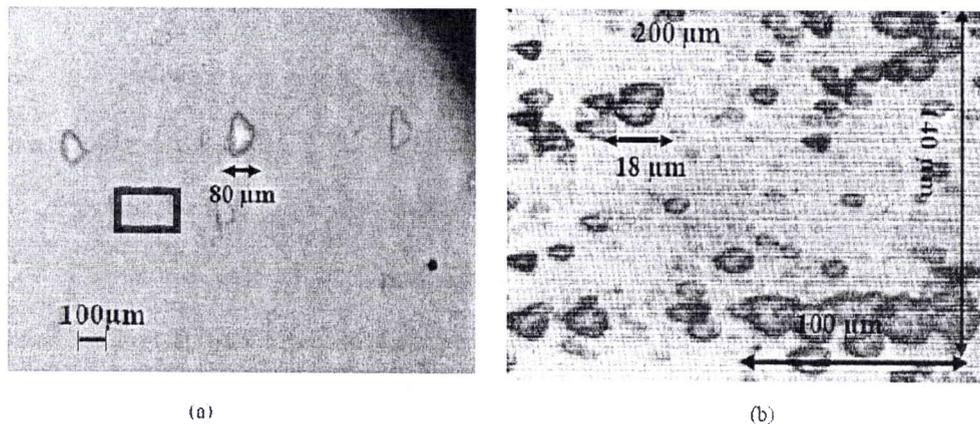
### c) Densité de dislocation

D'après les clichés obtenus, nous pouvons dire que les croissances Cz et TSSG ne sont pas comparables en terme de densités de dislocation. Nous allons donc pouvoir comparer leurs densités de dislocations respectives. Les figures d'attaques les plus "lisibles" étant celles obtenues lorsque les faces Z sont attaquées, nous allons faire notre comparaison sur les observations faites sur ces faces décrites par les figures 3.6a) et b).

Dans la littérature [Polgár93 ; Tan94 ; Tan2000], les densités moyennes de dislocations dans les cristaux TSSG sont de l'ordre de  $10^3$ - $10^4$ /cm<sup>2</sup>. Les échantillons Cz que nous avons attaqués présentent des densités moyennes de l'ordre de 30/cm<sup>2</sup>

Comme l'illustre la figure 3.6, ce résultat indique que selon la zone observée, les échantillons Cz de cette étude sont jusqu'à 25 fois moins disloqués que ne le sont les cristaux TSSG décrits dans la littérature.

Cette observation laisse à penser que les cristaux BBO-Cz pourraient manifester des performances meilleures par rapport aux cristaux BBO-TSSG en terme de résistance au flux notamment.



**Fig. 3.6 :** Comparaison des figures d'attaque dans un cristal BBO-Cz orienté perpendiculairement à l'axe optique Z (a) et dans un cristal BBO-TSSG (b) [Polgár91] orienté perpendiculairement à l'axe optique Z. Les deux clichés montrent des points d'émergence de dislocations vis en nombre très différents. Le cristal Cz est, sur cette zone près de 25 fois moins disloqué que le cristal TSSG. La zone encadrée sur le cliché du cristal BBO-Cz représente la totalité du cliché pris pour le cristal TSSG. Suivant cette orientation perpendiculaire à l'axe optique Z ; les figures d'attaque sont environ 4 fois plus petites dans les cristaux TSSG que dans les cristaux Cz.

### 3.1.6 Conclusions

Les attaques chimiques réalisées indiquent que les tailles des figures révélées varient en fonction de l'orientation de la face attaquée et du révélateur.

La grande différence de densité de dislocation entre les échantillons issus des techniques de croissance TSSG et Cz indique que la croissance Cz malgré des gradients thermiques au moins 10 fois supérieurs [Kouta93 ; Moussamni2004] n'occasionne pas forcément de contraintes supplémentaires.

Dans la mesure où les dislocations dans leur mouvements peuvent s'annihiler les unes les autres [JLMartin] il semble que les forts gradients de température exigés par la croissance Cz agissent comme des inducteurs de mouvements. La grande différence des dynamiques convectives des bains Cz et TSSG peut donc être un élément d'explication.

En effet, lors de la croissance TSSG [Feigelson89], l'interface bain/air est continuellement exposée aux fluctuations de la température du bain. Les vitesses de croissance microscopiques ne varient donc plus de manière coordonnées. Dans le système  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$  les bandes microscopiques caractéristiques d'une fluctuation régulière du bain [Feigelson89] n'existent pas. Les cellules individuelles naviguent donc de manière désordonnées dans le bain.

De fait, la colonne de liquide chaud s'élevant dans le bain touche par le bas le centre du cristal et réduit le taux de déposition de celui-ci en cet endroit. La matière est donc orientée vers la tranche du cristal et celui-ci adopte une forme concave.

Or, la forme concave est propice à l'introduction de dislocations puisque la partie la plus froide du cristal agit comme un tube constrignant qui occasionne des déformations plastiques et des dislocations internes au cristal. Ceci explique et l'origine interne et la localisation au centre et à la périphérie du cristal des dislocations dans les cristaux BBO-TSSG. De plus, la présence de lacunes au voisinage des lignes de dislocation permet au mécanisme de montée des dislocations dont la probabilité augmente avec la température de s'opérer plus facilement ce qui, engendre un plus grand nombre de dislocations.

Dans les cristaux issus de la croissance Cz, les dislocations introduites par les tensions d'origine thermiques sont le résultat de changements dans la moyenne de la température au voisinage de l'interface de croissance. Or, des gradients thermiques plus forts ont une influence stabilisatrice sur la température du bain et permettent de choisir des vitesses de croissance plus grandes qui empêcheront les cellules individuelles de prendre la forme de lentilles concaves. Ce qui, peut être une explication à la plus faible densité de dislocation des échantillons Cz par rapport à celle des cristaux TSSG de la littérature.

## 3.2 Défauts en surface

Pour les applications en optique, l'état de la surface est très important car il conditionne la transmission et la réflexion de la lumière. Pour estimer l'état des surfaces de nos échantillons, nous avons procédé à une série de mesures optiques sur d'une part leur homogénéité et leur planéité via des observations au MEB (Microscope Électronique à Balayage) et d'autre part sur leur rugosité via des observations faites avec un AFM (Microscope à Force Atomique). Ces observations nous permettront d'évaluer les effets observés dus au polissage et/ou à la technique de croissance sur la qualité des surfaces. La spectroscopie RX nous permettra ici d'évaluer les contraintes surfaciques.

## 3.3 Homogénéité de la surface par microscopie électronique à balayage

### 3.3.1 Principe

L'échantillon balayé par la sonde électronique est le siège de divers phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger, émission de photons X et de photons lumineux, absorption d'électrons, création de défauts et de phonons, 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 BBO n'est pas un matériau conducteur, les charges risquent de s'accumuler. Pour les évacuer, il faut métalliser la surface exposée. Ici c'est une couche d'or qui a été utilisée.

La microscopie électronique à balayage nous permet donc de connaître la régularité et l'homogénéité de la surface étudiée.

### 3.3.2 Caractéristiques du MEB utilisé

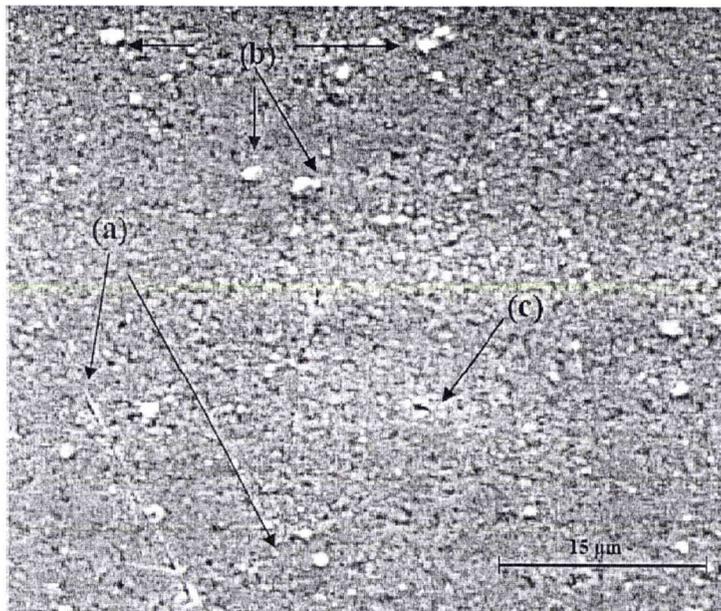
Le service commun de microscopie de l'UHP dispose d'un MEB (Microscope Électronique à Balayage Hitachi S2500) capable de former des images grâce à un faisceau d'électrons fin et un dispositif de balayage complet et de détecteurs comprenant :

- Un canon à électrons (1 à 30 kV) à pointe d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) qui permet l'étude des échantillons massifs et polis jusqu'à un grandissement de  $\times 10000$  sur des surfaces résolues à 2,5 nm.
- Un spectromètre de collection des photons X par dispersion d'énergie qui, associé à un système d'analyse permet la détermination de la composition de la zone analysée.
- Un détecteur d'électrons secondaires et un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui rendent possible la cartographie élémentaire par imagerie de photons X des surfaces analysées.

- Un appareil photographique Polaroid film noir et blanc qui permet de prendre des clichés de la zone examinée.

### 3.3.3 Résultats et interprétations

L'image MEB de la figure 3.7 révèle l'existence de rayures et d'amas à la surface du cristal. Ceci confirme qu'à une échelle plus petite ( $1\ \mu\text{m}$  environ), des défauts non observables en microscopie optique subsistent. Les amas et les résidus indiquent que la surface renferme des impuretés qui sont le fait soit de la croissance, soit du polissage, soit encore de la métallisation. Bien que ces défauts soient microscopiques ils sont toujours de nature à diffuser le faisceau lumineux. L'autre information apportée par ces images est que la surface des monocristaux n'est pas régulière, il y a donc un intérêt à déterminer la rugosité de ces surfaces pour valider ou non notre méthode de polissage.



**Fig. 3.7 :** Image de la surface d'un cristal BBO Cz LMOPS montrant des rayures (a) et des amas de matières (b) puis des impacts (c). Les clichés ont été effectués au Service commun microscopie de l'UHP de Nancy en collaboration avec M.Kohler.

## 3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

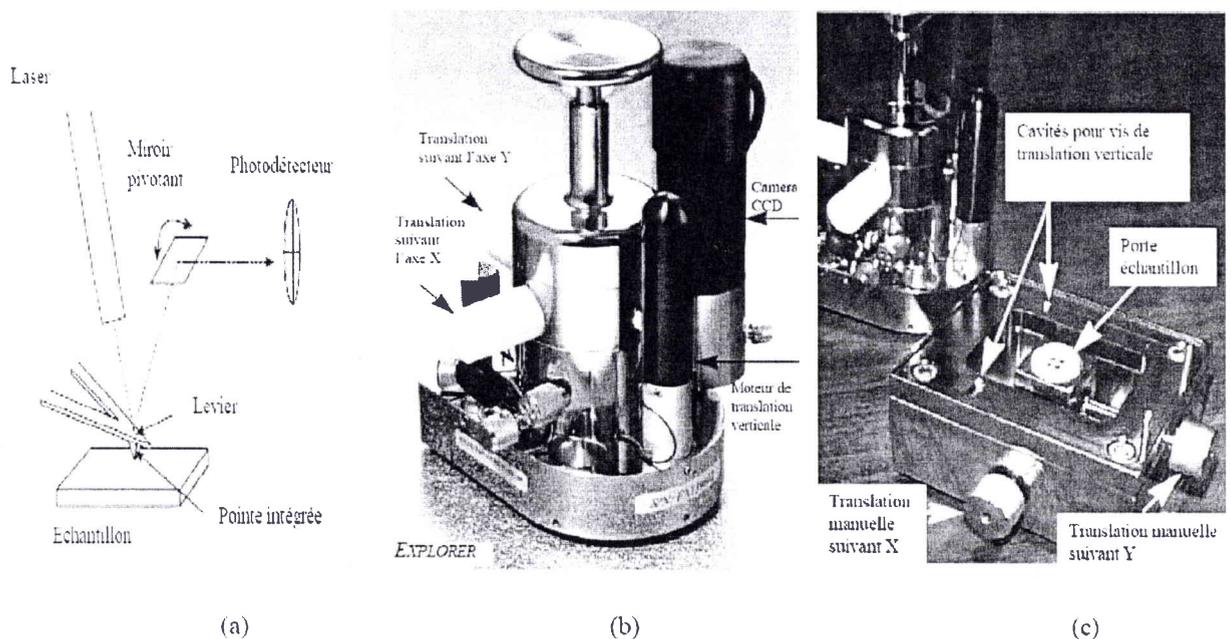
### 3.4.1 Principe

Pour accéder à une mesure de la rugosité des surfaces de nos échantillons, nous allons utiliser la Microscopie à Force Atomique (AFM) 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 de l'AFM.

### 3.4.2 Appareillage

L'AFM Explorer utilisé est de la marque Thermomicroscope<sup>TM</sup>; il est muni d'une pointe fixée au bout d'un levier (figure 3.8a) 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.



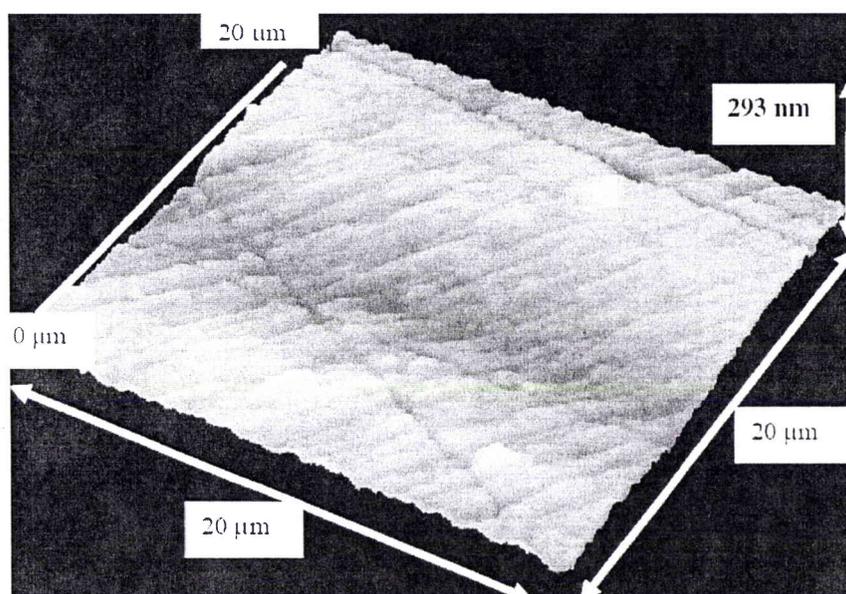
**Fig. 3.8 :** (a) Schéma de principe de la mesure AFM. Module de mesure de l'AFM Explorer de la société ThermoMicroscope (b) avec son porte échantillon (c).

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 au LPLI (Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces) à Metz avec la collaboration de JL Pierrot sur un échantillon BBO Cz poli au diamant par des grains de  $0,5 \mu\text{m}$  de diamètre et dont la finition a été réalisée par une solution de silice colloïdale.

### 3.4.3 Résultats et interprétations

La procédure de prise d'image bien que simple sur le papier s'est révélée être assez difficile à mettre en place en raison de la polarité des échantillons BBO Cz qui avaient tendance à attirer la pointe de l'AFM. Comme de plus nous ne pouvions pas faire les mesures en mode "contact" pour ne pas abîmer l'échantillon, il fallait trouver une solution pour éviter cette attraction de la pointe sur l'échantillon.

La solution pour faire disparaître cette attraction a consisté à nettoyer la surface de l'échantillon par un polissage chimique. Ce qui, dans le cas qui nous concerne se révèle être un polissage très doux avec comme solvant du glycérol à 100°C pendant une durée de 20 secondes. Aussitôt le nettoyage effectué, l'échantillon est mis en place pour la prise de vue.



**Fig. 3.9 :** Image AFM de la surface d'un cristal BBO-Cz. Les grandes lignes obliques représentent des rayures. Les creux et les bosses attestent d'une structure superficielle rugueuse. L'image représente une surface d'échantillon de  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  pour une hauteur maximale du relief de 293 nm.

L'image de la figure 3.9 est représentative de la surface des monocristaux de BBO Cz fabriqués au LMOPS. Elle indique qu'il existe des lignes et des stries parallèles à la surface du cristal dues au polissage. Cette image montre entre autre que la surface du cristal n'est pas tout à fait plane. En effet, des irrégularités comme des creux et de bosses existent, la dénivellation se faisant sur 293 nm.

La planéité du cristal peut être vue au travers des lignes suivantes (illustrées par la figure 3.10) qui représentent le relief selon plusieurs directions. Nous remarquerons que les profils se suivent, ce qui indique que les surfaces sont plutôt homogènes, les écarts étant de 30 nm environ entre les points extrêmes sur chaque ligne.

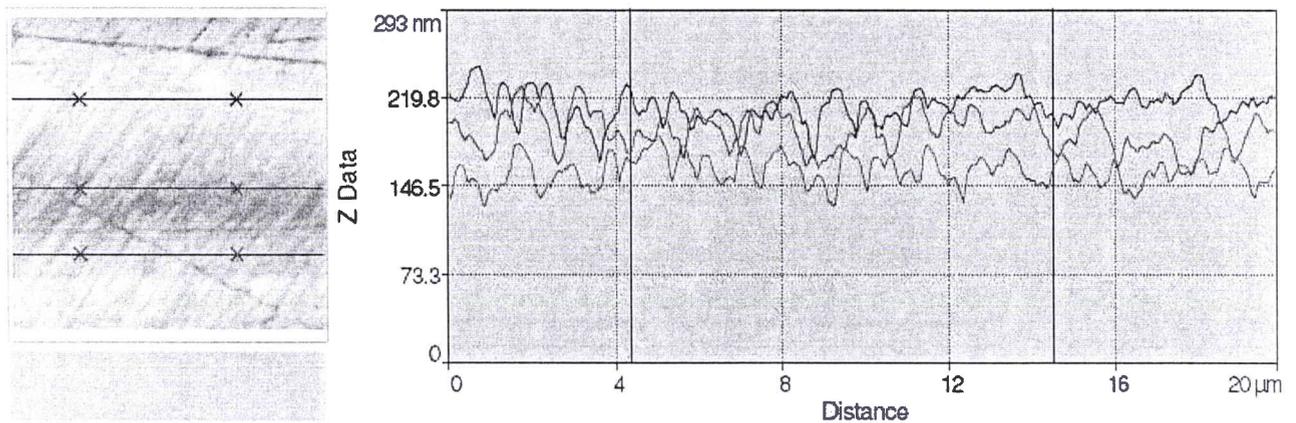


Fig. 3.10 : Profil de la surface du cristal de la figure 3.9 suivant 3 lignes parallèles. Elles décrivent des profils de rugosité très semblables.

A partir de la matrice carrée correspondant à l'image de la surface de l'échantillon, il est possible de caractériser la rugosité des couches minces en calculant la rugosité moyenne ou RMS (Root Mean Square) grâce au programme SPMLab.

Ce calcul de rugosité nous permettra d'évaluer la planéité moyenne de la surface de l'échantillon Cz et de la comparer à celle des échantillons TSSG [Atuchin2003].

Les rugosités moyennes mesurées sur une surface de  $400\mu^2\text{m}$  sont  $R_a=23,21\text{nm}$  et  $RMS=R_q=28,34\text{nm}$  où  $R_a$  et  $RMS$  expriment respectivement la moyenne arithmétique ( $R_a$ ) et la moyenne selon la méthode des moindres carrés ( $RMS$ ) des écarts d'altitude d'un point à l'autre sur l'image.

Ces calculs indiquent que la rugosité moyenne sur les meilleurs cristaux BBO TSSG (21 nm) est très proche de celle des surfaces des cristaux BBO-Cz polis au LMOPS. Ce résultat valide donc notre méthode de polissage et permet de conclure qu'en ce qui concerne la rugosité, le type de croissance n'entre pas en ligne de compte. De plus, ce cliché montre que les surfaces examinées contiennent des aspérités qui sont à attribuer d'après Atuchin [Atuchin2003] à la formation d'une couche amorphe d'une épaisseur estimée à 300 nm pour les cristaux BBO-TSSG.

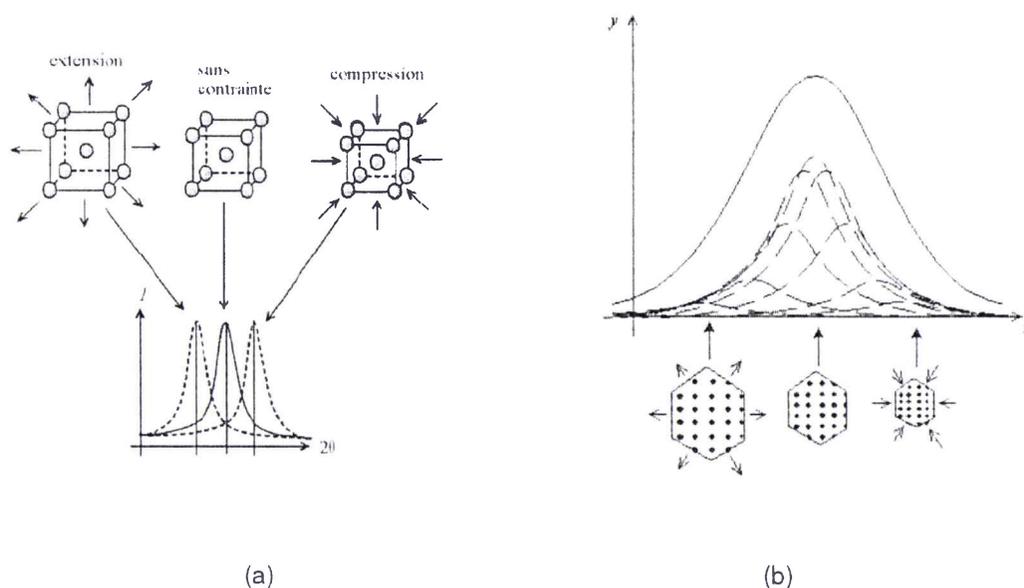
## 3.5 Étude des contraintes surfaciques par spectroscopie RX.

### 3.5.1 But

Les contraintes surfaciques et microscopiques directement liées à la croissance sont évaluées ici par des mesures de spectroscopies RX effectuées sur plusieurs points du cristal. Ceci nous permettra de statuer sur l'homogénéité relative de la surface des cristaux Cz par rapport à celle des cristaux TSSG et sur les tensions existant entre les différents points de celles-ci.

### 3.5.2 Principe et procédure

Les contraintes surfaciques générées par des forces internes à la matière induisent des déformations élastiques de la maille cristalline susceptibles de faire varier les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  (ou  $d$ ) dans la maille cristalline, et de fait de décaler la position des raies observables en spectroscopie RX. En mesurant le décalage des raies on peut donc déduire l'état de contrainte de l'échantillon comme l'indique les schémas de la figure 3.11.



**Fig. 3.11 :** Schémas des microcontraintes et du décalage des raies dans le spectre RX dans un cristal, dues aux microcontraintes dans celui-ci. La figure (a) montre les différentes positions des raies selon l'état des contraintes dans le cristal où  $I$  est l'intensité de diffraction et  $\theta$  l'angle de diffraction. La figure (b) montre la superposition des raies en spectroscopie RX selon qu'il y a compression ou extension. [DEUNS]

Chaque grain ou point de la surface d'un cristal est soumis à une contrainte différente, une juxtaposition de raies voisines est possible et caractérise ce que l'on appelle les "microcontraintes".

Des mesures d'intensité de rayonnements X sont effectuées en plusieurs points du cristal pour donner une idée de l'homogénéité des contraintes à sa surface. En chaque point de la surface qui sera pointé nous pouvons déterminer par une mesure  $\theta$ - $2\theta$  la continuité des plans définis par les mêmes indices de Miller. Les formules liant la diffraction des rayons X à l'angle d'attaque et aux indices de Miller de ces plans sont à la base de cette procédure. En fait, à chaque angle d'attaque correspond un triplet d'indices de Miller ; le spectre de  $I(\theta)$  donne une indication de l'unicité du plan réticulaire à la surface de l'échantillon.

La comparaison des largeurs à mi hauteur permettra de donner une idée de l'état de tension des surfaces de manière topographique. L'angle d'attaque est choisi dans une table qui regroupe les raies d'intensité des plans réticulaires de BBO. Les calculs qui seront effectués permettront de donner l'écart relatif à la normalité des points par rapport au point de référence du point de vue des microcontraintes.

Pour déterminer la répartition de ces microcontraintes, des spectres RX peuvent être effectués en plusieurs points alignés de la surface du cristal. Parmi les points testés, celui dont la position du pic d'intensité RX sera la plus proche de celle déterminée par l'angle d'attaque  $\theta$  sera le point référence. En ce point, la contrainte surfacique notée CS sera nulle et la largeur à mi-hauteur de son pic notée  $H_{gRef}$ . L'écart à la normalité pour un autre point que celui de référence et dont la raie a pour largeur à mi hauteur  $H_g$ , sera fonction de  $\theta$  et de  $\Delta H_g = H_{gRef} - H_g$ . Cet écart correspond à la contrainte surfacique CS définie par :

$$CS = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta H_g}{5 \times \tan \theta} \quad (3.1)$$

Où  $\Delta H_g$  est l'écart entre deux largeurs à mi hauteur et  $d$  la distance interréticulaire correspondant à l'angle d'attaque  $\theta$ .

### 3.5.3 Mesures et interprétation

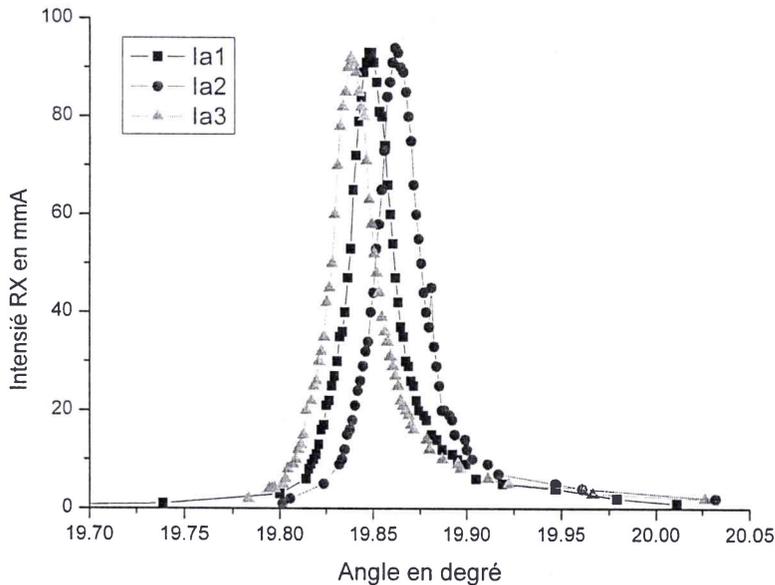
Un balayage horizontal a été effectué en plusieurs points alignés sur les échantillons suivants :

- 1 échantillon  $\alpha$ -BBO (RISSPO) taillé suivant l'axe Z et scanné en 3 points.
- 2 échantillons  $\beta$ -BBO-TSSG (1 & 2) (RISSPO) l'un taillé suivant l'axe Z et l'autre suivant l'axe X et tous deux scannés en 3 points.
- 2 échantillons  $\beta$ -BBO-Cz (1 & 2) LMOPS taillé suivant l'axe Z et scannés en 4 points.

Ces mesures effectuées au RISSPO avec un spectromètre Cecas, sont prises toutes les 5 secondes d'arc et les points sont espacés au maximum de 1 mm les uns des autres.

La figure 3.12 décrit les spectres de diffraction X en 3 points alignés de la surface d'un cristal  $\alpha$ -BBO orientée perpendiculairement à l'axe optique.

La courbe  $I_{a2}$  (Cf. figure 3.12) a une raie à  $19,86^\circ$  soit l'angle de diffraction le plus proche de celui de l'angle d'attaque de  $20,75^\circ$ . Nous retenons donc le point correspondant à la courbe  $I_{a2}$  comme référence. Sa largeur à mi hauteur sera notée  $H_{ga2} \equiv H_{gRef}$  et prise



**Fig. 3.12 :** Spectres de diffraction RX effectué en trois points alignés d'une face orientée perpendiculairement à l'axe optique dans un cristal  $\alpha$ -BBO.

pour valeur de référence. Son écart à la normalité CS aura pour valeur zéro. Les deux autres points examinés vont alors avoir des écarts à la normalité fonctions des différences entre les largeurs à mi hauteur relatives valant  $\Delta H_g = (H_{ga1} - H_{ga2})$  et  $\Delta H_g = (H_{ga3} - H_{ga2})$ .

Dans le cas précis décrit par la figure 3.12 nous remarquons en plus que les écarts entre les largeurs à mi-hauteur des différents pics d'intensité sont très faibles. Ceci implique des points d'un même plan réticulaires peuvent être inclinés les uns par rapport aux autres. De plus, la répartition n'est pas uniforme ; le décalage des raies indique que cet échantillon présente des inhomogénéités de contraintes à sa surface. Le rapport des écarts à la normalité (CS) entre les points correspondants aux intensités  $I_{a1}$  et  $I_{a3}$  étant de 4, nous pouvons conclure que par rapport à son point de référence, ce cristal est 4 fois moins dilaté d'un côté qu'il n'est contracté de l'autre.

Les spectres de la figure 3.12 étant représentatifs des spectres observés selon les différents cristaux et les différentes orientations nous avons procédé de la même manière sur les autres cristaux pour déterminer les états de microcontraintes et les écarts à l'homogénéité. Les informations concernant cette analyse sont regroupées dans le tableau 3.1 dans lequel le point ayant l'écart à la contrainte nul représente toujours le point de référence.

Echantillons	Orientation	Positions $I_i$	Largeur à à mi hauteur	Plan réticulaire	Ecart à la contrainte CS	Max des des rapports CS
$\alpha$ -BBO	OZ	$I_{a1}$	0,0132	(00.18)	0,08	4
		$I_{a2}$	0,0109		0	
		$I_{a3}$	0,0196		0,29	
$\beta$ -BBO TSSG1	OZ	$I_1$	0,0392	(00.6)	0	8
		$I_2$	0,0288		0,32	
		$I_3$	0,0279		0,04	
$\beta$ -BBO TSSG2	OX	$I_{x1}$	0,0216	(22.6)	-0,44	2
		$I_{x2}$	0,0176		-0,26	
		$I_{x3}$	0,0118		0	
$\beta$ -BBO Cz1	OZ	$I_{C1}$	0,0982	(00.6)	-0,086	7
		$I_{C2}$	0,0397		-0,089	
		$I_{C3}$	0,0539		0	
		$I_{C4}$	0,0477		-0,633	
$\beta$ -BBO Cz2	OZ	$I_{S1}$	0,017	(00.6)	0,44	2
		$I_{S2}$	0,054		-0,92	
		$I_{S3}$	0,056		-0,99	
		$I_{S4}$	0,029		0	

**Tab. 3.1 :** Tableau des contraintes surfaciques pour les cristaux  $\alpha$ -BBO,  $\beta$ -BBO-Cz et  $\beta$ -BBO-TSSG. L'écart à l'homogénéité est repéré par les écarts  $H_g$  relativement à un point où est effectué le spectre pour chaque cristal. Le rapport des  $H_g$  permet de connaître la différence de contrainte relative entre les points d'un même cristal. Le point ayant l'écart à la contrainte nulle représente toujours le point de référence à la surface de chaque cristal.

### 3.6 Bilan

Les échantillons testés montrent que les surfaces comprennent des points appartenant à des plans réticulaires de différentes inclinaisons. Bien que ces plans soient d'orientations peu éloignées les unes des autres, les contraintes résiduelles elles, sont bien présentes et sont de deux types. Des compressions et des dilatations existent à la surface de ces cristaux. Ces indications confirment la présence des contraintes fortes comme l'indiquaient déjà les résultats des attaques chimiques.

## 4

# Études des contraintes internes par microscopie optique et spectroscopie Raman

Puisque les dislocations sont générées par des déplacements d'atomes dans le réseau et que ces déplacements peuvent initier à leur tour des contraintes locales, il est intéressant d'étudier l'impact de la présence des dislocations sur les déformations internes du réseau. Ainsi, après avoir évalué les micro-contraintes résiduelles à la surface des échantillons, nous nous intéressons dans cette section à l'analyse de l'influence de la différence de densité de dislocation sur les contraintes internes dans les monocristaux de BBO-Cz et de BBO-TSSG. Des examens au microscope optique réalisés sur des cristaux après attaque chimique et des analyses en spectroscopie Raman permettront de révéler et de situer ces contraintes.

### 4.1 Microscopie optique

Le microscope optique de la figure 4.1 permet d'avoir une image nette du cristal observé avec un grossissement oculaire de  $\times 100$ . Une camera CCD est couplée au dispositif avec lequel nous pouvons caractériser notamment les mâcles présentes dans les cristaux.

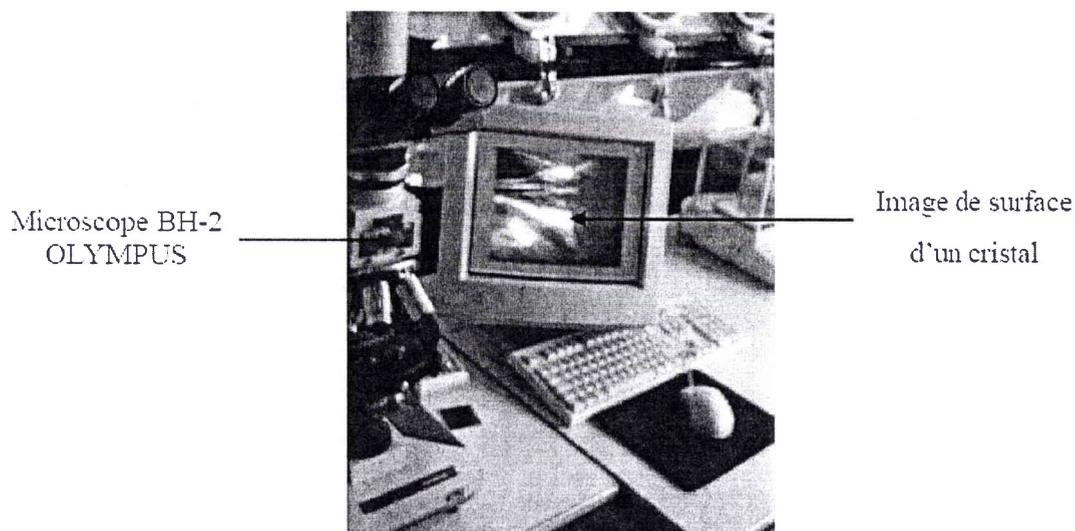


Fig. 4.1 : *Microscope Olympus BH-2.*

Les mâcles sont des zones d'orientation différentes reliées entre elles par une relation de symétrie. 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 car elles se caractérisent alors par des différences d'extinction comme l'indique la figure 4.2. Ici, les mâcles nous intéressent en tant qu'illustration des contraintes internes au cristal.

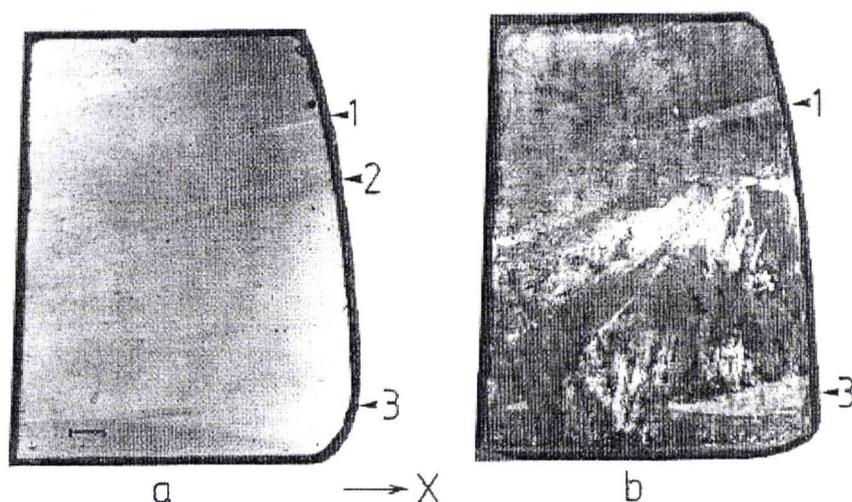
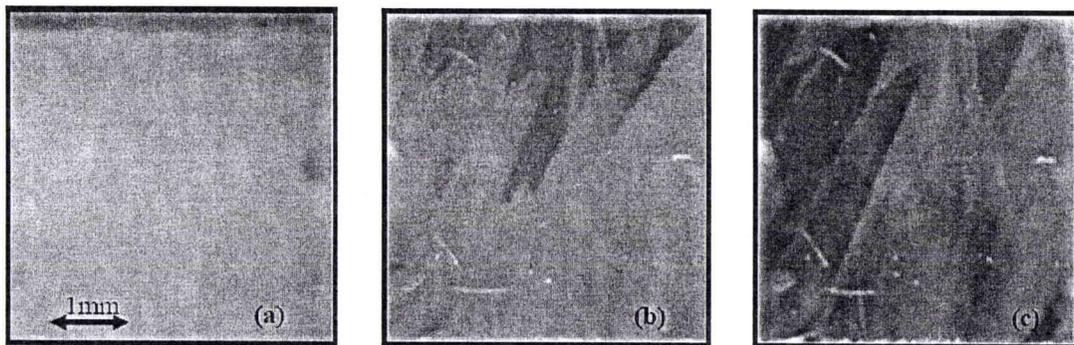


Fig. 4.2 : *Images de mâcles observées par microscopie optique sur des cristaux BBO-TSSG . Les mâcles sont repérés par les chiffres 1, 2 et 3 [Polgár93]. Le cliché a représente une image entre polariseur et analyseur croisée du volume du cristal. Le cliché b représente une image de la surface du cristal. La lettre X représente la direction de l'axe X.*

L'échantillon de la figure 4.3a) a l'air homogène dans certaines configurations Polariseur et Analyseur non croisés. Par contre, lorsque les polariseur et analyseur sont croisés, les mâcles sont visibles comme le montre la figure 4.3c). Les extinctions sont différentes et dépendent de l'orientation de chaque zone. Le même échantillon autrement incliné (Cf. figure 4.3b) ) montre toujours des zones d'extinction différentes mais les teintes changent avec la rotation du polariseur vis-à-vis de l'analyseur et sont moins contrastées. Les figures 4.3b) et c) illustrent les défauts que peuvent contenir des cristaux de mauvaise qualité optique.



**Fig. 4.3 :** Images au microscope optique entre polariseur et analyseur d'un cristal BBO-Cz ayant des contraintes internes. Les défauts ne sont pas automatiquement visibles (a), la position de l'analyseur permet de les contraster (b). Lorsque polariseur et analyseur sont croisés le contraste est meilleur (c). L'orientation relative du polariseur et de l'analyseur permet de révéler différemment les contraintes. Les clichés (b) et (c) ne montrent pas les mêmes zones de contraintes.

Ces clichés confirment que les contraintes internes existent dans les cristaux  $\beta$ -BBO-Cz. En conclusion nous dirons que l'observation des défauts de type contraintes ou mâcles est délicate en particulier lorsque les cristaux sont observés dans la direction de l'axe optique car à ce moment, même le croisement du polariseur et de l'analyseur ne permet pas toujours d'obtenir un fort contraste.

## 4.2 Utilisation de la spectroscopie Raman pour l'observation des contraintes internes

La spectroscopie micro Raman est une méthode d'analyse non destructive de la structure des matériaux utilisée pour décrire les modes de vibration d'un composé. Elle est basée sur l'interprétation de la lumière que diffuse un matériau lorsqu'il est illuminé par un faisceau incident monochromatique.

En effet, lorsqu'un photon arrive sur un matériau il excite la matière qui va alors diffuser la lumière de manière symétrique. Les vibrations moléculaires encore appelées phonons qui apparaissent alors sont observables en spectroscopie Raman dans la mesure où elles provoquent des variations de la polarisabilité électronique du cristal que l'on peut capter. Selon la nature de la fréquence  $\nu_d$  diffusée par rapport à la fréquence  $\nu_i$  incidente, ces vibrations font référence aux trois types de diffusion suivantes :

1. La diffusion Rayleigh

C'est le cas d'une diffusion élastique sans transfert d'énergie entre le faisceau incident et le cristal.

2. L'effet Brillouin

Un transfert d'énergie entre le cristal et le faisceau incident pour des fréquences de vibration  $\nu$  comprises entre 0,05 et 2  $\text{cm}^{-1}$ .

3. L'effet Raman

Un transfert d'énergie entre le cristal et le faisceau incident pour des fréquences de vibration  $\nu$  comprises entre 2 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le processus Raman, la diffusion peut se faire de deux manières différentes :

- Soit l'interaction permet au cristal d'augmenter son énergie dans le cas où  $\nu_i < \nu_d$ .  
Ce qui permet la création de phonons
- Soit l'interaction permet au cristal de diminuer son énergie dans le cas où  $\nu_i > \nu_d$ .  
C'est le cadre la diffusion anti-Stokes qui permet l'annihilation de phonons.

La configuration utilisée pour notre étude est celle du Raman rétrodiffusé où les lumières incidente et réfléchi sont colinéaires.

Les modes vibratoires sont liés aux conditions expérimentales via les matrices M des tenseurs Raman du cristal. Dans le cas du groupe ponctuel 3m auquel appartient BBO, ces matrices notées  $A_1(Z)$ ,  $E(X)$  et  $E(Y)$  sont les suivantes :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (4.1) \quad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2) \quad E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

La sélection d'un élément du tenseur par la configuration expérimentale active les modes de M dont la polarisation est alors orientée suivant une direction ici notée p.

- le mode est dit optique longitudinal et noté LO lorsque p est parallèle à la direction de propagation des phonons.
- le mode est dit transverse optique et noté TO lorsque p est perpendiculaire à la direction de propagation des phonons.

Par exemple, la configuration expérimentale  $Y(XX)\bar{Y}$  active les éléments XX qui sont soit **a** soit **c** dans les matrices  $A_1(Z)$  et  $E(Y)$ . Les directions de propagation du faisceau incident et de diffusion étant les mêmes (Y et Y); les modes excités  $A_1(Z)$  sont TO et les modes excités  $E(Y)$  sont LO.

Les vibrations de BBO ont été assignées et les fréquences de leurs modes sont compilées dans le tableau suivant :

	Notation	Fréquence des modes des vibrations Raman
Modes externes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_1$	58-72-85-98-122-171-198
	E	58-72-87-95-101-113-122-143-147-160-180-189-202-245
Modes internes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_1$	599-619
		637-770-780-788 1515-1522-1527-1539-1545-1554-1559
	E	371 (E')-382-394 471-490 664-695 969-1214-1228-1405

**Tab. 4.1 :** *Fréquences des modes de vibrations Raman de  $\beta$ -BBO.*[Ney2001]

### 4.3 Appareillage

Le spectromètre Raman utilisé est le LABRAM 1B de la société Jobin Yvon muni d'un monochromateur monté avec deux réseaux de 1800 et 600 traits. Les lasers utilisables sur ce dispositif sont un laser He-Ne ( $\lambda=632,815$  nm) d'une puissance maximale de 9 mW et un laser Argon (514,5 nm) d'une puissance maximale de 20 mW transmis par fibre optique. La résolution spectrale est d'environ  $1\text{ cm}^{-1}$  avec un réseau 1800 traits/mm. Les échantillons sont examinés sur une table de translation (x,y,z) et l'analyse se fait grâce à un détecteur CCD,  $1024\times 256$  pixel couplé à LabSpec version 3.01C, logiciel de pilotage, d'acquisition et de traitement de données.

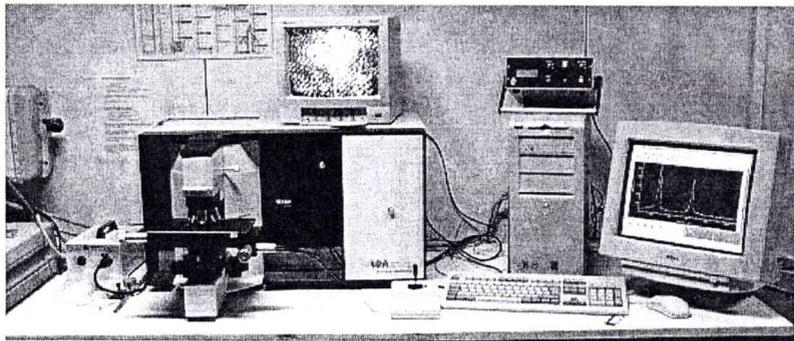


Fig. 4.4 : Image du dispositif LabRam Jobin Yvon de mesure par spectroscopie micro-Raman.

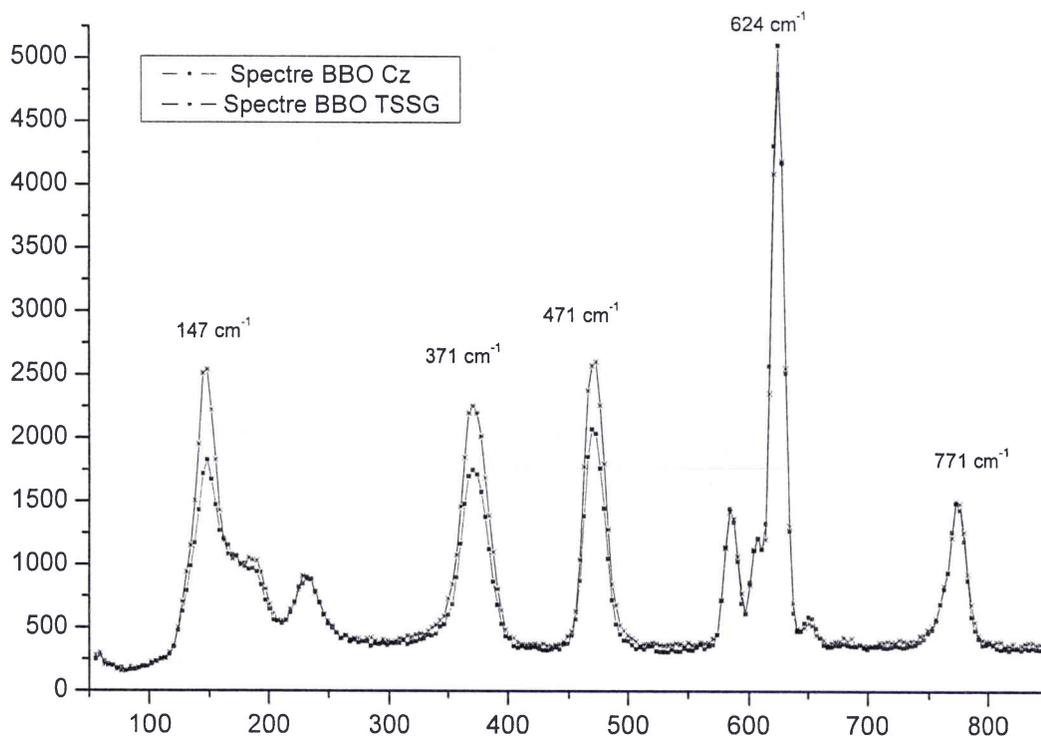
### 4.4 Résultats et interprétation

Dans le but de comparer les cristaux Cz et TSSG, nous avons effectué les spectres Raman (Cf. figure 4.5) sur deux cristaux TSSG et Cz orientés perpendiculairement à l'axe optique. Des spectres Raman effectués sur ces cristaux à partir de la configuration Z(XY)Z en se "déplaçant" avec un pas de  $2^\circ$  ont permis de balayer toutes les configurations entre les configurations Z(XY)Z et Z(YX)Z séparées angulairement de  $30^\circ$ . Le recouvrement des spectres à  $0$  et à  $30^\circ$  est conforme au fait que les axes X et Y dans BBO sont diélectriquement identiques.

Ces deux spectres révèlent que pour trois raies particulières, les intensités ne sont pas du tout les mêmes entre le cristal TSSG et Cz. En effet, pour les raies à  $147$ ,  $371$  et  $471\text{ cm}^{-1}$ , les intensités pour le cristal TSSG sont systématiquement plus élevées alors que pour les autres pics, le recouvrement est total.

En ce qui concerne les intensités normalisées, le constat est le même : les comportements sont identiques et les mêmes trois raies se distinguent.

Nous choisissons pour la suite de faire les calculs sur les largeurs à mi hauteur en fonction du spectre de la configuration Z(XY)Z. Les courbes de la figure 4.6 page 93 traitent des largeurs à mi hauteur des différentes raies repérées dans les spectres Raman des cristaux Cz



**Fig. 4.5 :** Spectres Raman de BBO-Cz et BBO-TSSG dans les configurations  $Z(XY)Z$ . Les deux spectres sont totalement superposables en intensité hormis pour 3 raies ( $147$ ;  $371$  et  $471 \text{ cm}^{-1}$ ) où les intensités relevées pour les spectres des cristaux BBO-Cz sont significativement inférieures à celles relevées dans les spectres des cristaux BBO-TSSG.

et TSSG selon le degré de décalage de la configuration choisie par rapport à la configuration de référence  $Z(XY)Z$ .

Ces graphes indiquent que les largeurs à mi hauteur des différentes raies sont similaires entre les deux types de cristaux. La comparaison entre les deux types de cristaux est possible d'autant que les écarts pour deux des trois raies ( $147$  et  $371 \text{ cm}^{-1}$ ) concernées ne sont pas dans les barres d'erreurs.

Notons que cette remarque vaut aussi pour la raie à  $245 \text{ cm}^{-1}$  qui n'avait pas été retenue dans l'exploitation des spectres des intensités Raman (Cf. figure 4.5). En effet, les intensités des pics Raman pour cette raie ne diffèrent pas entre les cristaux BBO-Cz et BBO-TSSG.

Le premier résultat de cette étude spectroscopique indique que les phases en présence dans les deux types de cristaux sont identiques comme le mentionnait déjà la figure 1.2 page 59.

Puisque les trois raies du mode ET(C) retenues participent à la flexion interne de la liaison B-O-B dans BBO [Ney2001], réagissent différemment d'une croissance à l'autre ; nous pouvons en déduire que la contrainte interne n'est pas la même dans ces deux échantillons selon leur croissance.

Bien que ces spectres montrent aussi que les structures sont les mêmes entre les échantillons Cz et les cristaux TSSG ; il faut cependant noter les différences systématiques des intensités des raies des fréquences liées aux flexions internes de la liaison B-O-B entre les échantillons issus des croissances Cz et TSSG, tendant à montrer que les échantillons Cz sont moins contractés le long de ces liaisons très nombreuses et très importantes dans les propriétés de BBO.

Du fait que ces liaisons soient très nombreuses et très importantes dans la détermination des propriétés ONL de BBO, cette différence pourrait être une explication d'éventuelles variations des performances ONL entre les cristaux issus des croissances Cz et TSSG.

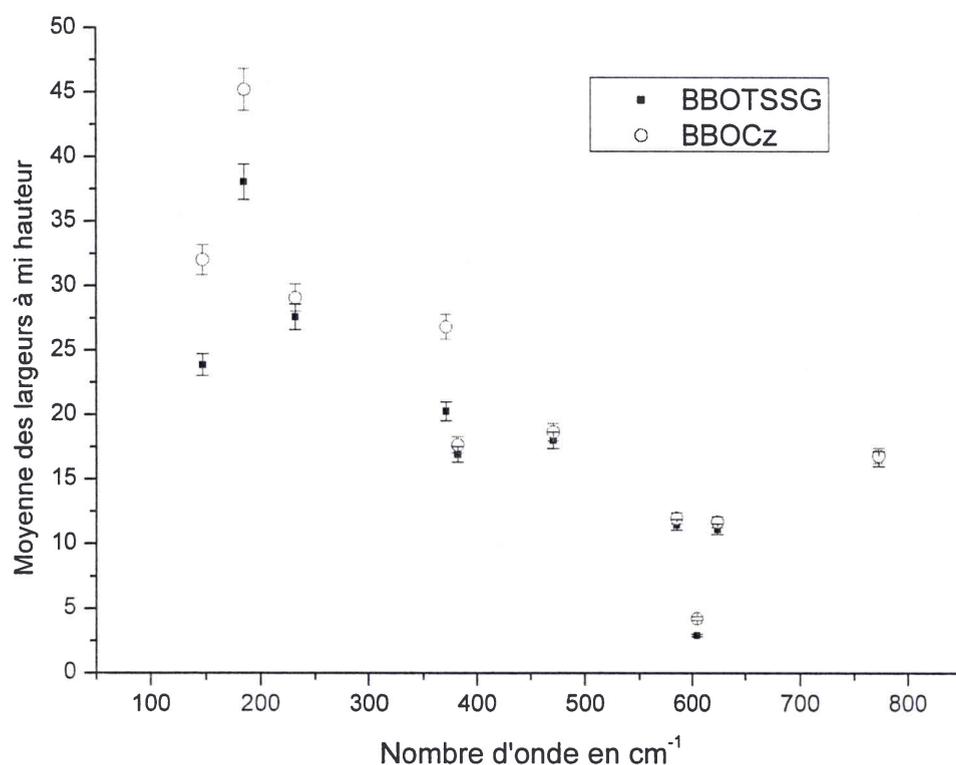


Fig. 4.6 : Moyenne des largeurs à mi hauteur des raies Raman de BBO-Cz et BBO-TSSG dans la configuration  $Z(XY)Z$  pour 10 raies. Les comportements sont identiques d'un cristal à l'autre. Ce graphique confirme bien les écarts en intensités repérés pour les raies à 147 et 371  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres de la figure 4.5. Les barres d'erreurs proviennent de la dispersion des largeurs à mi-hauteur observées pour les 15 spectres effectués.

## 5

# Conclusion

Au terme de ce chapitre, il faut noter que l'étude réalisée ici ne prend en compte que quelques échantillons TSSG ou Cz. Et si seule une étude statistique des défauts peut conclure à une distinction entre les cristaux provenant des deux méthodes de croissance, nous pouvons néanmoins conclure que :

- Les échantillons présentent en effet des similitudes au niveau de leur contraintes surfaciques. Leurs surfaces ne sont en effet pas également homogènes d'un point de vue des tensions et des microcontraintes.
- La rugosité des surfaces des échantillons Cz, confirme la bonne qualité de la technique de polissage utilisée au LMOPS. Cependant, il est à noter qu'à l'interface de ces cristaux avec l'air peut exister du fait du polissage une couche amorphe de  $\text{Ba}_2\text{BO}_4$  [Atuchin2003]. Ces caractéristiques tendent donc à affirmer que les deux types de croissances mènent à des cristaux en ces points semblables.
- L'analyse des densités de dislocations permet de distinguer les échantillons testés selon le type de croissance. En effet, les échantillons Cz testés sont moins disloqués que les échantillons TSSG et ce, jusqu'à 25 fois moins selon l'échantillon observé. Ces résultats sont à relier directement à la nature même des bains convectifs des deux types de croissance et surtout à la vitesse de tirage. Il apparaît que de forts gradients thermiques radiaux et une vitesse de croissance plus grande ne nuisent pas à la qualité cristalline en terme de dislocation mais qu'au contraire ces conditions contraignent le cristal à pousser selon la direction de tirage verticale ce qui limite les risques de formation de dislocations.
- Les contraintes exercées au niveau des nombreuses liaisons B-O-B dans les cristaux Cz diffèrent de celles dans les cristaux TSSG pour les échantillons que nous avons étudié. Ceci est alors une étude qui mérite d'être étendue à d'autres échantillons. En

## 5. CONCLUSION

---

effet, ce point peut se révéler important lors de l'analyse des résultats de génération de seconds harmoniques du fait que les tenseurs Raman sont liés aux coefficients électrooptiques intervenant dans la conversion de fréquence.

Finalement, nous pouvons considérer que d'un point de vue macroscopique, les cristaux TSSG et Cz sont similaires, la distinction entre eux pouvant être faite par spectroscopie Raman ou bien par une étude de la densité de dislocation.

Nous allons maintenant étudier comment ces variations de structures influent sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires du  $\beta$ -BBO.

## IV

# Absorption linéaire

# Introduction

Le terme "totalement transparent" pour un matériau cristallin se traduit quantitativement par le fait qu'il présente à une longueur d'onde donnée un coefficient d'absorption linéaire inférieur à  $10^{-4}/\text{cm}$ . Sur la base de ce critère, les matériaux peuvent être classés en deux catégories : les matériaux fortement absorbants et les matériaux transparents. Parmi les éléments susceptibles d'influencer ce classement pour les cristaux, il y a les défauts et les impuretés provenant : de leur croissance, de leur mise en forme ou de leur utilisation.

Les défauts et les impuretés sont visibles en spectroscopie d'absorption. A travers le coefficient d'absorption nous pouvons donc observer la présence et l'impact des défauts et impuretés sur l'absorption totale du cristal. Ce coefficient puisqu'il intègre notamment l'épaisseur du cristal nous permettra aussi de faire des comparaisons absolues entre les différents cristaux et leurs différentes croissances.

Pour une meilleure lisibilité de ce document, les considérations sur les aspects théoriques de l'absorption linéaire concernant notamment son principe, le calcul de la transmittance et la théorie permettant de la lier au coefficient d'absorption linéaire seront exposés en annexe.

Le but des mesures qui vont être présentées dans la suite de ce document sera donc de parvenir au calcul des coefficients d'absorption dans les monocristaux de BBO selon les différentes longueurs d'onde de son spectre de transmission (de 190 nm à 3300 nm [Eimerl 87]) et, munis de cette information, la corrélérer avec les données des impuretés présentes afin de savoir dans quelle mesure le gain en pureté observé dans les cristaux BBO-Cz se manifeste au niveau de l'absorption. Ce chapitre fera aussi l'objet d'une étude sur la variation en fonction de la direction de propagation du coefficient d'absorption linéaire dans BBO.

# 1

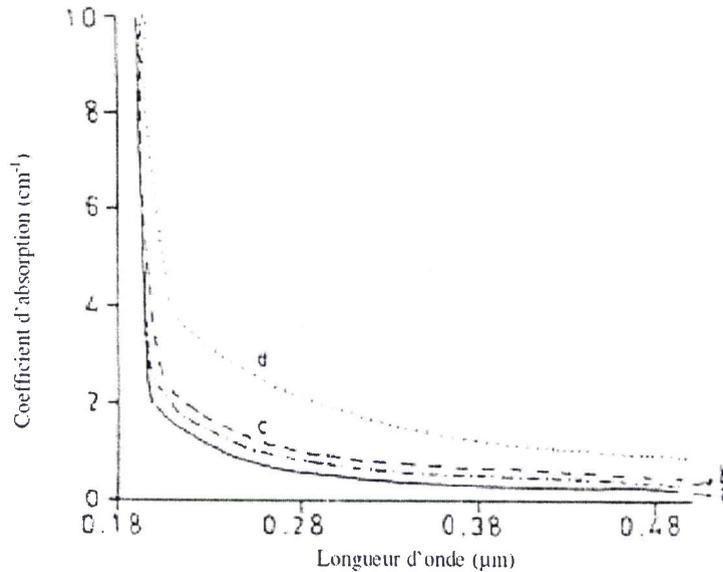
## Les coefficients d'absorption linéaire de BBO-TSSG dans la littérature

La littérature sur les mesures des coefficients d'absorption linéaire dans BBO [Sabharwall97;Kouta99;Bhar2000;Tan2000;Bhar2004] nous indique que la composition chimique des cristaux et la direction de propagation du faisceau lumineux sont deux éléments déterminants pour mieux comprendre les variations de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie du photon incident. Dans le but de comparer nos résultats à ceux existants dans la littérature, nous présentons les études effectuées par Bhar et al. [Bhar2004] et Bhatt et al. [Bhatt] portant respectivement sur les liens entre absorption et composition chimique dans les cristaux puis entre absorption et direction de propagation du faisceau incident.

### 1.1 Lien entre absorption, taux d'impuretés dans les cristaux et diffusion

$\lambda$ [nm]		198,6	266	280	380
	$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]				
$\beta$ -BBO (a)		1,92	0,79	0,58	0,31
$\alpha$ -BBO (b)		2,75	1,01	0,75	0,50
$\beta$ -BBO (c)		3,21	1,1	1,05	0,65
$\beta$ -BBO (d)		5,91	2,36	2,07	1,20

**Tab. 1.1** : Coefficients d'absorption linéaire dans les monocristaux  $\beta$ -BBO et  $\alpha$ -BBO. [Bhar2004]. Les cristaux a, b, c et d sont ceux de la figure 1.1.



**Fig. 1.1 :** Coefficients d'absorption linéaires en fonction de la longueur d'onde dans 3 monocristaux de  $\beta$ -BBO TSSG (courbes (a,c et d)) et un cristal  $\alpha$ -BBO (courbe b) dont les proportions en impuretés sont variables comme l'indique le tableau 1.2.[Bhar2004].

La figure 1.1 page 99 donne les coefficients d'absorption linéaire de 4 monocristaux de BBO en fonction de la longueur d'onde dans le domaine 180-480 nm. Les cristaux (a,c,d) de cette figure sont des cristaux  $\beta$ -BBO issus de la croissance TSSG alors que le cristal (b) de la même figure est un cristal  $\alpha$ -BBO. Le tableau 1.1 page 98 regroupe les valeurs des absorptions linaires à certaines longueurs d'onde pour les cristaux de cette même étude. Nous remarquons que l'absorption à une longueur d'onde donnée, varie selon les cristaux. A 380 nm par exemple, le coefficient d'absorption est multiplié par 4 entre le cristal (a) et le cristal (d). Pour expliquer ces variations, nous faisons les deux hypothèses liées l'une à l'autre :

1. Hypothèse 1 : Lien absorption/impuretés
2. Hypothèse 2 : Lien absorption/diffusion

### 1.1.1 Hypothèse 1 : Lien absorption/impuretés

En partant de l'hypothèse que les échantillons utilisés sont tous de planéité et de rugosité équivalente, la principale source de cette disparité semble être la composition chimiques des cristaux. En effet, le tableau 1.2 page 100 révèle que la nature et les concentrations des impuretés diffèrent d'un cristal à l'autre.

Les travaux de Sabharwal et al. [Sabharwal97] sur les transmissions optiques, indiquent que la présence d'impuretés dans un cristal peut augmenter le coefficient d'absorption linéaire de celui-ci. Dans cette étude, ils faisaient état du rôle non négligeable du Na dans l'augmentation du coefficient d'absorption pour les longueurs d'onde inférieures à 200 nm.

Impuretés	$\beta$ -BBO (a)	$\alpha$ -BBO (b)	$\beta$ -BBO (c)	$\beta$ -BBO (d)
Na	0,1	0,002	0,02	0,2
Ca	0,05	7,2	3,74	5,35
Al	0,013	21,12	24,0	45,64
Fe	0,20	0,074	néant	néant
Si	6,42	4,20	3,02	2,45
Zn	néant	21,12	30,0	13,05
Ga	néant	11,25	8,07	6,43
Se	néant	2,6	1,75	4,04

**Tab. 1.2 :** *Quantité en ppm massique d'impuretés dans 3 monocristaux de  $\beta$ -BBO TSSG (a, c et d) et un cristal  $\alpha$ -BBO (b) [Bhar2004].*

En prenant comme point de départ cette étude, nous pouvons interpréter les données du tableau 1.2 et celles de la figure 1.1 qui indiquent que le cristal (b) présente une absorption inférieure à celles des cristaux (c) et (d) en remarquant que ce cristal (b), issu de la croissance Cz possède le moins de Na. Cette donnée confirme le rôle déterminant de Na dans l'absorption et, dans le cas de la croissance TSSG utilisant  $\text{Na}_2\text{O}$  comme solvant, ceci est un élément non négligeable.

Cependant, d'un point de vue général, le rôle prépondérant de la présence de Na dans l'augmentation du coefficient d'absorption ne permet pas d'expliquer pourquoi l'absorption du cristal (a) est inférieure à celle du cristal (b).

En effet, si nous considérons les cristaux (a) et (c), nous remarquons que le cristal (a) possédant 5 fois plus de Na que le cristal (c) présente néanmoins une absorption plus faible entre 180 et 480 nm.

Une deuxième lecture du tableau 1.2 permet de se rendre compte que les quantités de Al et de Se différencient les cristaux (a) et (c) et permettent alors d'expliquer le classement :

$$\alpha(a) < \alpha(c) < \alpha(d) \quad (1.1)$$

Cette étude sur les cristaux TSSG révèle donc que la teneur en Na, source d'impureté principale et inévitable dans le cas d'une croissance TSSG, ne suffit pas à expliquer les variations du coefficient d'absorption  $\alpha$  ; les autres impuretés entrent aussi en ligne de compte.

### 1.1.2 Hypothèse 2 : Lien absorption/diffusion

Typiquement, les phénomènes de diffusion sont de trois types, distincts entre eux par le rapport  $d_{cible}/\lambda$  où  $d_{cible}$  est la taille des centres diffusants et  $\lambda$  la longueur d'onde incidente et par les facteurs dont dépend la puissance perdue par diffusion  $P_{diffusée}$ . La figure 1.2 distingue comme suit ses trois types de diffusion :

- Pour  $d_{cible} \ll \lambda$ , c'est de la diffusion de Rayleigh ;  $P_{diffusée}$  varie en  $1/\lambda^4$  et est proportionnelle à la densité des centres diffusants.
- Pour  $d_{cible} \approx \lambda$ , c'est de la diffusion de Mie ;  $P_{diffusée}$  est proportionnelle à la densité des centres diffusants.
- Pour  $d_{cible} \gg \lambda$ , c'est de la diffusion due à des phénomènes de diffraction ou de réfraction.

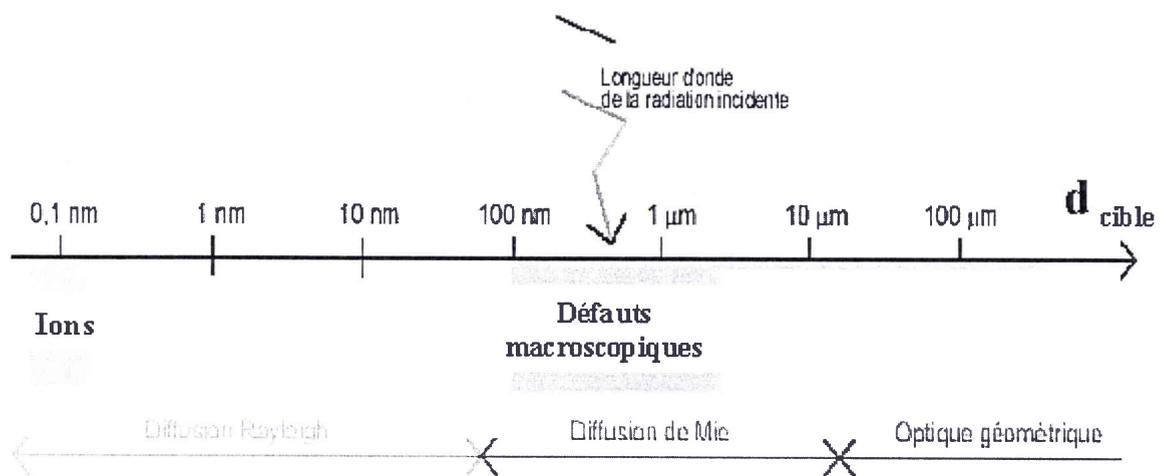


Fig. 1.2 : Schéma des phénomènes de diffusion en fonction de la longueur d'onde incidente et de la taille du centre diffusant cible.

#### a) Pour $\lambda < 280$ nm

Si nous considérons les rayons des différentes impuretés retrouvées dans les cristaux analysés (Cf. tableau 1.3), nous remarquons que ceux-ci sont de l'ordre de  $1\text{\AA}$ . Or dans le domaine des longueurs d'onde retenues dans l'étude de Bhar, ces tailles correspondent à celles induisant de la diffusion de Rayleigh. Ce phénomène évoluant en  $1/\lambda^4$ , nous pouvons expliquer les formes très incurvées des courbes d'absorption linéaire pour des longueurs d'onde en deçà de 280 nm. Le cristal (d), cristal contenant le plus de Na, d'Al et de Zn présente en effet la courbe d'absorption la plus accentuée, témoignant du fait que la puissance diffusée dans le cadre de la diffusion de Rayleigh évolue aussi proportionnellement à la quantité de centres diffusants.

Impureté	Na	Ca	Al	Fe	Si	Zn	Ga	Se
Rayon ionique en nm	0,09	0,099	0,054	0,075	0,026	0,074	0,062	0,05

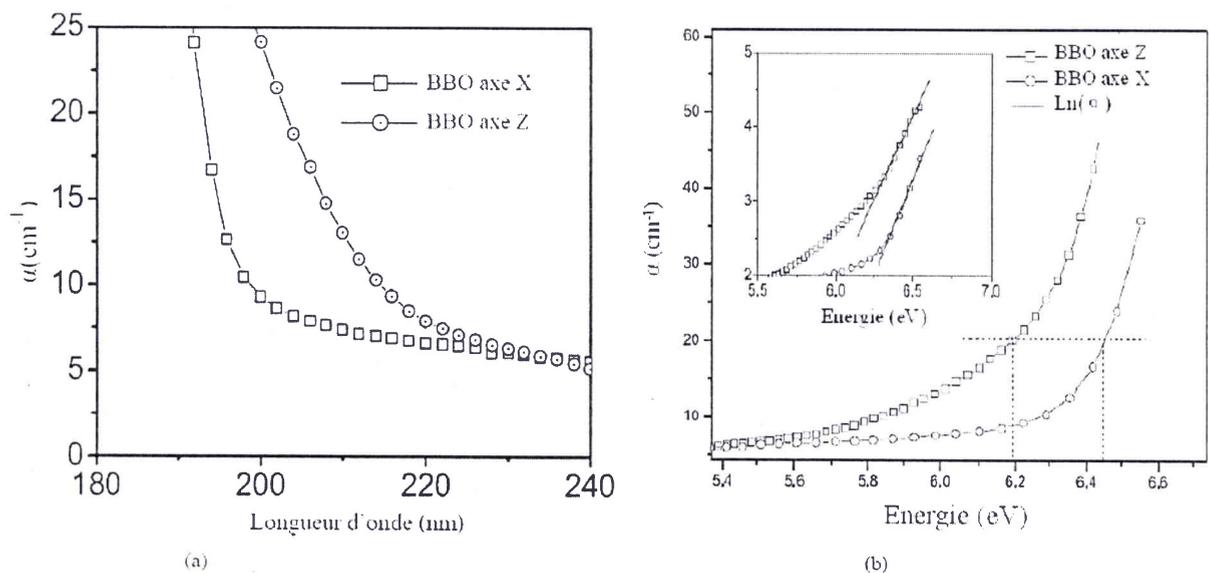
**Tab. 1.3 :** Rayons ioniques en nm des impuretés dans les cristaux BBO TSSG d'après [Tan2000]

### b) Pour $\lambda > 280$ nm

Nous sommes dans le cas typique de la diffusion de Mie dont la puissance diffusée  $P_{diffusée}$  dépendant de la répartition des tailles des centres diffusants explique le décalage global observé sur les plateaux. Une plus grande quantité de ces défauts macroscopiques d'un cristal à l'autre induit un décalage du plateau vers les plus grandes valeur de  $\alpha$ . En supposant que les cristaux ayant les plus grandes concentrations d'impuretés sont aussi ceux dans lesquels il y a le plus de défauts macroscopiques et que de plus, la distribution des tailles de ces défauts est homogène, nous sommes en mesure d'expliquer la présence des paliers et leur décalage dans les spectres d'absorption des 4 cristaux étudiés par Bhar par un phénomène de diffusion de Mie. La puissance diffusée dans ce cas étant proportionnelle au nombre de centres diffusants; le classement des absorptions présenté par l'inéquation 1.1 est cohérent.

## 1.2 Lien entre absorption et direction de propagation incidente

L'étude menée par Bhatt et al. ([Bhatt]) indique qu'il existe une anisotropie dans les coefficients d'absorption linéaire de BBO selon les axes X et Z. Cette anisotropie fait que les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont plus grands suivant la direction de l'axe optique que suivant la direction de l'axe X dans le domaine 180-240 nm. Les valeurs des énergies correspondantes aux longueurs d'onde des bords d'absorption sont décalées : 6,2 et 6,45 eV (Cf. figures 1.3b) respectivement dans les directions Z et X ce qui correspond à des longueurs d'onde égales respectivement à 199 nm et à 192 nm. Ces valeurs sont calculées pour un coefficient d'absorption égal à  $20 \text{ cm}^{-1}$  comme l'indiquent les graphes a) et b) de la figure 1.3. Bhatt et al. attribuent ce décalage aux orientations différentes selon les directions X et Z de l'anneau  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  dans la structure de BBO .



**Fig. 1.3 :** Coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans des monocristaux de  $\beta$ -BBO-TSSG orientés suivant l'axe X et l'axe Z. [Bhatt]. Les absorptions varient en fonction de la longueur d'onde en nm (figure a) et en fonction de l'énergie du photon incident (figure b). Les calculs sur les  $\alpha$  supposent que le trajet de la lumière dans le cristal est sans réflexions multiples.

## 2

# Résultats LMOPS

## 2.1 Dispositif : caractéristiques du spectromètre

L'appareil utilisé est le Lambda 900 de la société Perkin Elmer. C'est un spectromètre à double faisceaux et à réseau équipé d'un monochromateur piloté par ordinateur via le logiciel UVWinLab. Il fonctionne avec deux lampes qui permettent de parcourir les domaines spectraux de 175 nm à 3300 nm. Le faisceau lumineux utilisé est issu d'une lampe deutérium dans le domaine 175-320 nm pour couvrir le domaine UV et d'une lampe halogène à partir de 320 nm pour couvrir le visible et le proche infra rouge. Ce faisceau est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur, on compare alors l'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon à celle du faisceau référence. Dans le domaine UV/Visible, la détection de la lumière est faite par un photomultiplicateur et dans le domaine infrarouge par une cellule PbS. Le changement de détecteur se fait à 860,8 nm. Le tableau 2.1 résume les caractéristiques de cet appareil.

## 2.2 Spectres de test

Avant de lancer la série de mesures pour calculer les coefficients d'absorption, nous avons effectués des tests préliminaires pour nous permettre de distinguer les éventuelles aberrations dues à la mesure.

Le tableau 2.2 présente les conditions et les cristaux utilisés pour l'ensemble des mesures d'absorption de cette section. Pour mener une étude comparative de l'impact éventuel de l'absorption dans la conversion de fréquence, en plus de la direction classique d'étude qu'est l'axe optique, nous avons aussi sélectionné des cristaux taillés suivants les angles d'accord de phase. Elles ont été effectuées sur des cristaux BBO issus des croissances TSSG et Cz.

Caractéristiques du spectromètre Lambda900	
Lampes	Lampe halogène (IR et visible) et deutérium (UV)
Gamme de longueur d'onde accessibles	175 nm à 3300 nm
Changement de lampes	@ 319,2 nm
Précision en longueur d'onde	0,15 nm
Résolution en longueur d'onde	0,05 nm à 5 nm
Pas de mesure possible	De 0,01 à 1 nm le pas choisi ici est de 1 nm
Vitesse de mesure	De 0,9 à 960 nm par minute
Détecteurs	Photomultiplicateur Hamamatsu R928 et cellule PbS
Changement de détecteurs	@ 860,8 nm

Tab. 2.1 : Caractéristiques du spectromètre Lambda900 de la marque PerkinElmer utilisé pour les spectres de transmission dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz.

Échantillons	Type	Épaisseur (mm) dans la direction de propagation	Orientation $\phi=0^\circ$
Cz	035 n°2 Cz	2,44	$\theta=0^\circ$
Cz4	041 n°3 Cz	3,81	$\theta=47,37^\circ$
Cz5	040 n°2 Cz	5,1	$\theta=22,8^\circ$
RISSPO4	TSSG	4,48	$\theta=22,8^\circ$
RISSPO5	TSSG	5	$\theta=47,37^\circ$
Castech	3246-1 TSSG	3	$\theta=22,8^\circ$
Castech-47	TSSG	3	$\theta=47,37^\circ$
Eskma	TSSG	3	$\theta=22,8^\circ$
Eskma47	TSSG	7	$\theta=47,37^\circ$

Tab. 2.2 : Conditions de mesure et caractéristiques des monocristaux de BBO-Cz et BBO-TSSG utilisés lors des mesures de transmission avec le spectromètre Lambda900. Les cristaux Cz4 et Cz5 proviennent du LMOPS, les cristaux Castech et Eskma proviennent du commerce et les cristaux RISSPO4 et RISSPO5 proviennent de Budapest.

Ces mesures ont été effectuées en lumière non polarisée issue des lampes du spectromètre sur une gamme de longueurs d'onde allant de 185 nm à 3300 nm. Le pas d'enregistrement est de 1 nm et la limite de résolution du même ordre dans l'infra rouge. Pour tenir compte d'une éventuelle inhomogénéité du cristal, nous avons effectué pour chaque cristal deux spectres dans deux positions du cristal à  $90^\circ$  l'une de l'autre et ce sans modifier la direction du faisceau incident.

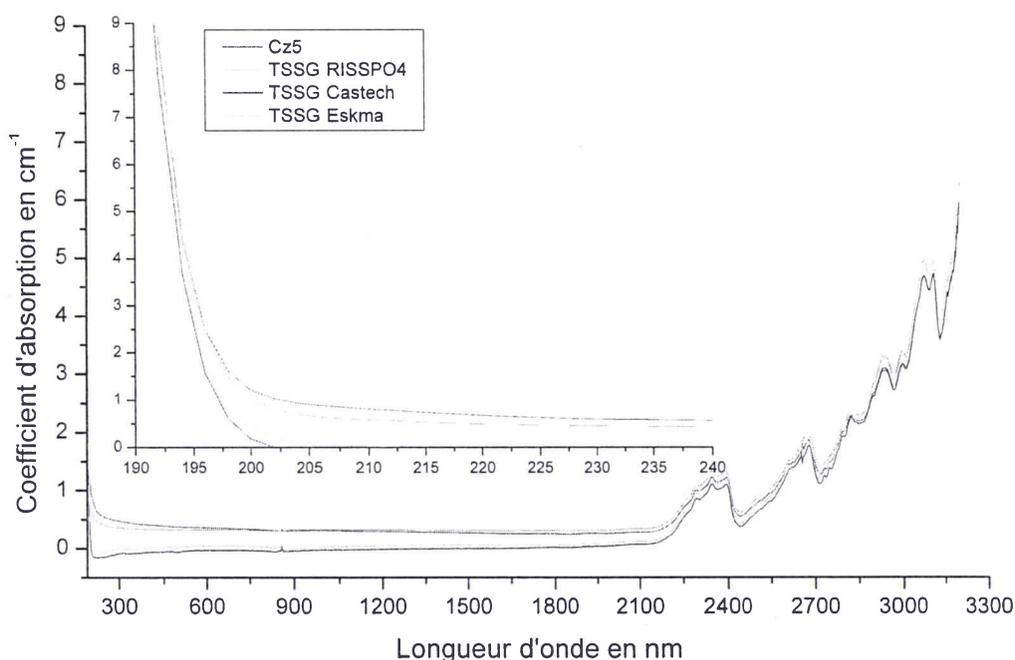
## 2.3 Mesures et calcul de l'absorption linéaire

### 2.3.1 Modèle direct

Le modèle de transmission directe ne tient pas compte des réflexions multiples et le calcul du coefficient d'absorption se fait directement d'après la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{L} \text{Ln} \left( \frac{D}{(1-R)^2} \right)$$

Néanmoins, nous conservons ce résultat pour le comparer à ceux de Bhatt et al. ([Bhatt] page 111) qui ne tiennent pas compte de ces réflexions. Nous la testons sur les cristaux Cz et TSSG taillés suivant un angle d'accord de phase  $\theta=22,8^\circ$ . Ces spectres sont représentés sur la figure 2.1. Cette formule qui ne prend pas en compte les réflexions multiples engendre des coefficients négatifs pour les cristaux TSSG (Castech et Eskma) des longueurs d'onde dans l'UV (200-300 nm). Comme ceci est physiquement incorrect, il faut appliquer un modèle mieux adapté à cette gamme de longueurs d'onde et à nos cristaux. Nous optons alors pour un modèle plus complet dans les paragraphes suivants qui tiendra compte notamment du trajet effectif des rayons dans le cristal.



**Fig. 2.1 :** Coefficients d'absorption des monocristaux BBO-TSSG (RISSPO<sub>4</sub>, Castech et Eskma) et BBO-Cz (Cz5) en fonction de la longueur d'onde dans la direction  $\theta=22,8^\circ$ . Les coefficients sont calculés en considérant que le trajet de la lumière est direct. En médaillon, les mêmes courbes dans la zone UV.

### 2.3.2 Modèle global

En considérant que le faisceau monochromatique sortant d'un cristal transparent à faces parallèles est le résultat des multiples réflexions internes ; la formule permettant le calcul de l'absorption est la suivante (Cf. annexe) :

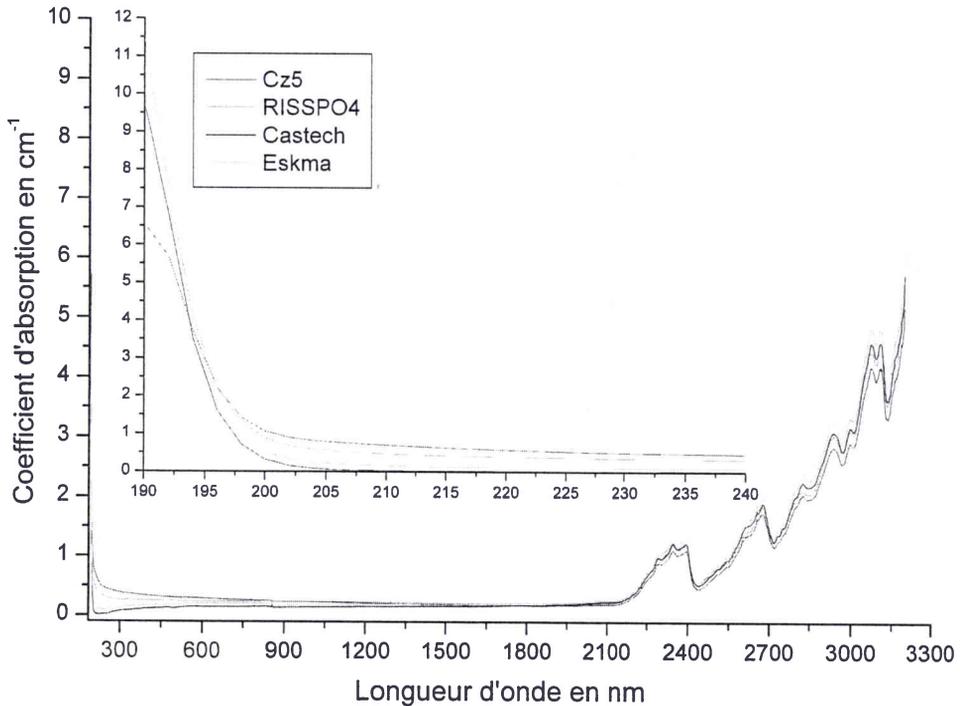
$$\alpha = -\frac{1}{L} \operatorname{Ln} \left( -B + \sqrt{B^2 + \frac{1}{R^2}} \right) \quad (2.1)$$

où

$$B = \frac{(1 - R)^2}{2DR^2} \quad (2.2)$$

R est ici le coefficient de réflexion en intensité. Cette formule est explicitée en détail dans l'annexe.

Les courbes des coefficients d'absorption des figures 2.2, 2.3 et 2.4 ont été réalisées en utilisant l'expression précédente de  $\alpha$ . Les spectres distinguent les mesures faites selon les directions de propagation  $\theta=22,8^\circ$  ;  $47,37^\circ$  et  $0^\circ$ .



**Fig. 2.2 :** Coefficients d'absorption des monocristaux BBO-TSSG (RISSPO<sub>4</sub>, Castech et Eskma) et BBO-Cz (Cz5) en fonction de la longueur d'onde dans la direction  $\theta=22,8^\circ$ . Les coefficients sont calculés en considérant que la lumière subit des réflexions multiples sur les parois internes du cristal.

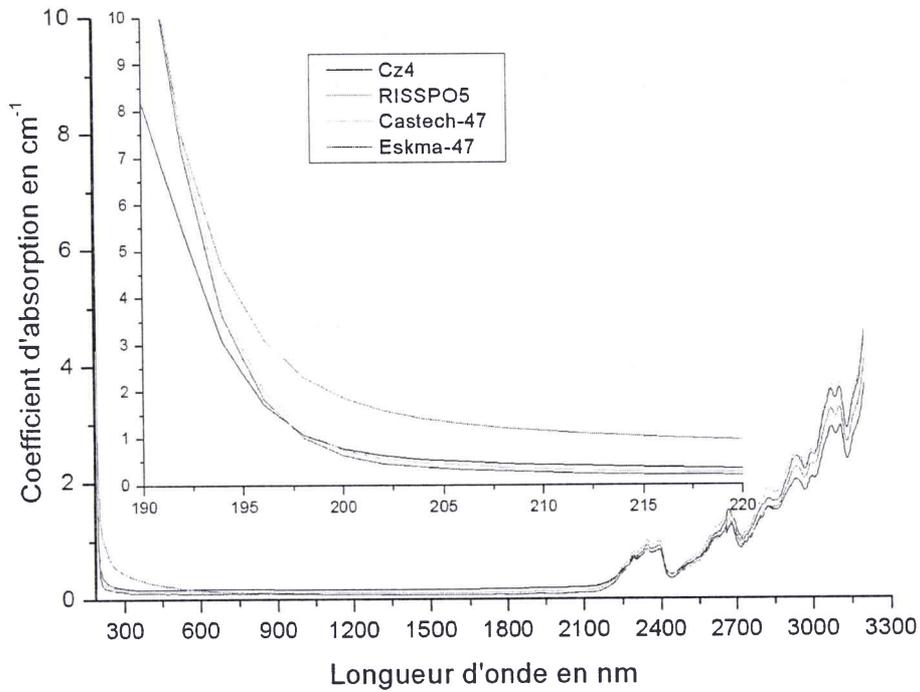


Fig. 2.3 : Coefficients d'absorption des monocristaux BBO-TSSG (RISSPO<sub>4</sub>, Castech-47 et Eskma-47) et BBO-Cz (Cz4) en fonction de la longueur d'onde dans la direction  $\theta=47,37^\circ$ . Les coefficients sont calculés en considérant que la lumière subit des réflexions multiples sur les parois internes du cristal.

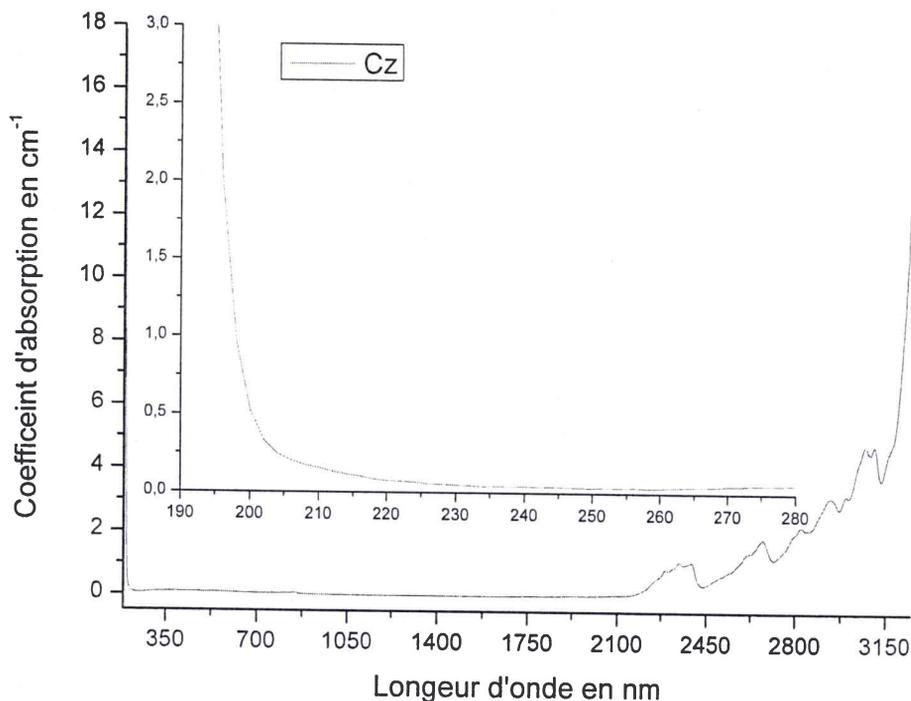


Fig. 2.4 : Coefficients d'absorption dans un monocristal de BBO-Cz en fonction de la longueur d'onde dans la direction de l'axe optique en considérant que la lumière subit des réflexions multiples sur les parois internes du cristal.

## 2.4 Exploitation des valeurs des coefficients d'absorption linéaire : mesures LMOPS

### 2.4.1 Comparaison des modèles

Le modèle de la transmission directe aboutit pour quelques longueurs au delà de la zone 180-240 nm décrite par Bhatt et al. [Bhatt] à des coefficients d'absorption négatifs. Il semble que les irrégularités sur les faces des cristaux ne soient pas éliminées par la seule prise en compte des coefficients de transmission et de réflexion en intensité. Le modèle décrivant le faisceau lumineux à la sortie du cristal comme étant le résultat des réflexions multiples sur les faces internes du cristal permet d'obtenir des coefficients d'absorption positifs sur tout le spectre de transparence de BBO.

### 2.4.2 Bords d'absorption

Le coefficient d'absorption tenant compte à la fois de la géométrie du cristal et du mode de propagation de la lumière, nous avons là un outils permettant de confirmer les décalages

de la fréquence de coupure vers les longueurs d'onde de l'UV observés pour les cristaux Cz par rapport aux cristaux TSSG [Kouta99 ; Moussambi2004].

Les résultats présentés ci-après confirment qu'il existe bien un décalage de la transmission vers les longueurs d'onde de l'UV profond pour les cristaux BBO-Cz [Kouta99 ; Moussambi2004].

En effet, le bord d'absorption des cristaux TSSG est très vertical alors que celui des cristaux Cz est moins pentu. Ce sont là des valeurs en accord avec la littérature [Kouta99]. De fait, la qualité des cristaux Cz en terme d'absorption dans l'UV est équivalente à celle des cristaux TSSG. Dans la zone 190 nm 240nm, le constat est le même que les coefficients d'absorption des cristaux Cz (Cz4 et Cz5 sur les figures 2.3 et 2.2) sont plus faibles que ceux des cristaux TSSG (Castech).

### 2.4.3 Lien entre absorption, taux d'impuretés dans les cristaux et diffusion

Les spectres précédents permettent de dresser le tableau 2.5 page 114 qui résume pour certaines longueurs d'onde les valeurs des coefficients d'absorption selon les différentes directions de propagation. Le modèle utilisé est celui du faisceau de lumière se propageant en effectuant des réflexions multiples sur les faces internes du cristal.

Le tableau 2.3 (qui reprend la première ligne du tableau 2.1 page 65) indique que l'échantillon TSSG contient une plus grande concentration en impuretés Al, Si, V, Cr, Fe et Na que l'échantillon Cz. L'explication sur les valeurs atypiques de ces rapports d'impuretés pour les éléments Ca et Cu a été donnée dans la section 2.2.3 page 65.

Impuretés présentes	Al	Si	Ca	V	Cr	Fe	Cu	Na
Taux TSSG/Cz moyen	1,04	20	0,7	1	1,59	1,45	0,71	1,28

**Tab. 2.3 :** *Rapports des taux d'impuretés observés dans un échantillon BBO-TSSG par rapport à un échantillon BBO-Cz. Les analyses sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X.*

#### a) Pour $\lambda < 205$ nm

Comme dans le cas de l'étude Bhar [Bhar2004], les données sur les concentrations en impuretés permettent d'éclairer sur la forme des courbes d'absorption dans la partie UV du spectre. En effet, nous pouvons interpréter le décrochement systématique des valeurs des coefficients  $\alpha$  des échantillons Cz5 et Cz4 dans les figures 2.2 et 2.3 comme étant l'effet combiné de :

- la moins grande densité d'impuretés de ces échantillons
- la conséquence de ce gain de pureté sur la puissance diffusée  $P_{diffusée}$  par diffusion Rayleigh

Ce phénomène a également été observé par Kouta [Kouta99] pour des longueurs d'onde comprises entre 195 nm et 240 nm.

#### b) Pour $\lambda > 205$ nm

Pour les mêmes raisons que dans l'étude faite par Bhar [Bhar2004], nous pouvons affirmer que les défauts macroscopiques jouent un rôle dans l'absorption de BBO par un effet de diffusion de Mie qui explique l'existence du décalage des paliers dans les spectres d'absorption. En effet, les mesures effectuées sur les densités de dislocations et les images MEB prises des surfaces des échantillons Cz confirment l'existence de défauts macroscopiques de tailles correspondantes à des longueurs d'onde supérieures à 205 nm.

Dans le domaine visible infra rouge, ces absorptions sont équivalents si l'on tient compte des phénomènes de diffusion de Mie qui expliquent les décalages verticaux alors observés. Dans la mesure où cette diffusion dépend des défauts macroscopiques tant en volume qu'en surface, les densités de dislocations plus faibles dans les échantillons Cz et la qualité du polissage meilleure dans les échantillons TSSG commerciaux, permet d'expliquer pourquoi les absorptions des différents échantillons ne sont pas toujours classées dans le même ordre d'une courbe à l'autre.

#### c) Comparatif TSSG/Cz

La figure 2.5 permet de comparer les valeurs des coefficients d'absorption dans les cristaux BBO des croissances Cz et TSSG suivant la direction  $\theta=22,8^\circ$  en utilisant la formule plus globale de  $\alpha$  qui tient compte des réflexions multiples. Nous remarquons que les mesures effectuées au LMOPS aboutissent à des coefficients d'absorption plus faibles sur tout le spectre. Ce phénomène doit avoir un lien avec les états des surfaces des échantillons utilisés qui dans le cas de Bhar induisent une plus grande puissance diffusée par diffusion de Mie.

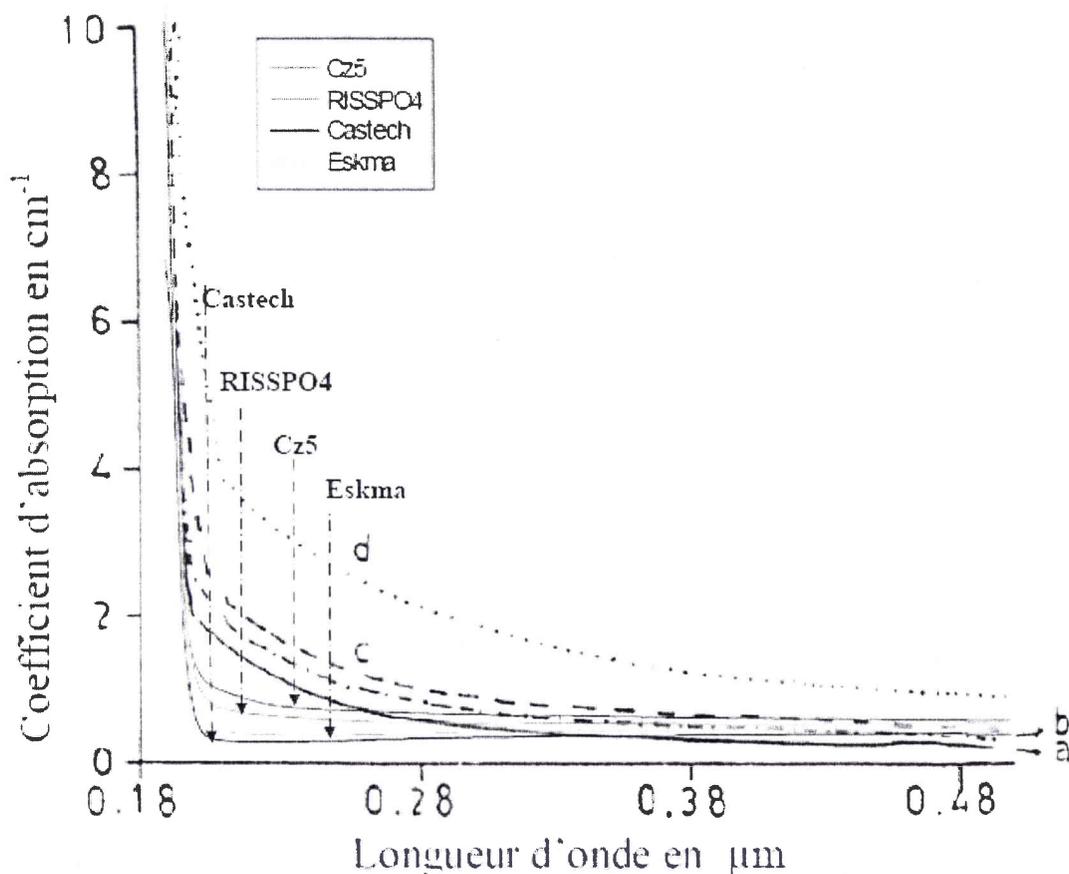


Fig. 2.5 : Coefficients d'absorption dans les monocristaux  $\beta$ -BBO-TSSG (a,c,d, Castech, Eksma et RISSPO4),  $\beta$ -BBO-Cz (Cz5) et  $\alpha$ -BBO (b) en fonction de la longueur d'onde dans la direction de propagation  $\theta=22,8^\circ$ . Les calculs des coefficients sont effectués en considérant que le faisceau lumineux suit un trajet dans le cristal prenant en compte les réflexions multiples sur les faces internes de celui-ci. Les cristaux (a,b,c,d) proviennent de l'étude de Bhar et al. [Bhra2004].

#### 2.4.4 Lien entre absorption et direction de propagation

Bien que proches, les valeurs des coefficients d'absorption des cristaux aussi bien TSSG que Cz varient suivant la direction de propagation. La plupart des minima d'absorption d'après le tableau 2.4 sont atteints dans la direction de l'axe optique sauf à  $\lambda=194, 266$  et  $2550$  nm où la direction qui présente les plus faibles absorptions tous cristaux confondus est celle où  $\theta=47,37^\circ$ .

Ceci semble indiquer que dans la direction de l'axe optique, les impuretés sont moins "visibles". En plus de cette information, les tableaux 2.4 page 113 et 2.5 page 114 confirment que les cristaux Cz sont de qualité comparable à celle des cristaux TSSG ; ils présentent le plus souvent les minima des absorptions à une longueur d'onde donnée.

$\lambda$ (nm)	194	266	514	532	632	1064	2550
$\alpha_{min1}$	3,07	0,02	0,078	0,08	0,06	0,0025	0,64
Orientation	$\theta=47,37^\circ$	$\theta=22,8^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=47,37^\circ$
Cristal	Cz4	Castech	Cz	Cz	Cz	Cz	Cz4
$\alpha_{min2}$	3,62	0,048	0,096	0,09	0,096	0,09	0,68
Orientation	$\theta=47,37^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=47,37^\circ$	$\theta=47,37^\circ$	$\theta=47,37^\circ$	$\theta=47,37^\circ$	$\theta=47,37^\circ$
Cristal	Eksma-47	Cz	Eksma-47	Eksma-47	Eksma-47	Eksma-47	RISSPO5 RISSPO5

**Tab. 2.4 :** *Tableau comparatif des valeurs des minima des absorptions linéaires en fonction des directions de propagation et de la nature de la croissance pour quelques longueurs d'onde dans les monocristaux de  $\beta$ -BBO.  $\alpha_{min1}$  et  $\alpha_{min2}$  représentent respectivement les valeurs des minimum absolu et local.*

Cette anisotropie avérée pourrait être une autre explication à la grande différence entre la valeur de  $\alpha=3,06 \text{ cm}^{-1}$  à 194 nm pour le cristal Cz5 et celle de  $\alpha=1,39 \text{ cm}^{-1}$  que présente Kouta [Kouta 99] à la même longueur d'onde. En effet les mesures et calculs effectués par Kouta correspondent à :

–  $\theta=70,7^\circ$  et  $\phi=30^\circ$  avec des poudres de départ 4N pour  $\text{BaCO}_3$  et 5N pour  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  
 Pour des longueurs d'onde dans l'UV dans la direction  $\theta=47,37^\circ$  les deux cristaux ayant les coefficients d'absorption les plus faibles sont en effet les cristaux Cz4 et Castech. Le premier étant issu de la croissance Cz et l'autre de la croissance TSSG (cristal du commerce). Le cristal commercial a cependant un coefficient d'absorption plus élevé que celui du cristal Cz.

Alpha en $\text{cm}^{-1}$																						
Longueur d'onde	194 nm			266 nm			514 nm			532 nm			632 nm			1064 nm			2550 nm			
Orientation $\theta$ en $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	22,8 $^\circ$	47,37 $^\circ$	0 $^\circ$	
Cz5	4,39			0,52			0,38			0,37			0,36			0,31				0,96		
Cz4		3,07			0,22			0,16			0,16			0,17			0,16				0,68	
Cz			4,41			0,048			0,078			0,08			0,06			0,0025				0,84
RISSPO4	4,80			0,39			0,33			0,32			0,33			0,33				1,04		
RISSPO5		4,68			0,54			0,19			0,18			0,15			0,09				0,64	
Castech	3,79			0,02			0,09			0,10			0,11			0,12				0,95		
Castech-47		3,85			0,19			0,12			0,12			0,12			0,12				0,75	
Eksma	4,29			0,12			0,17			0,17			0,18			0,17				1,02		
Eksma-47		3,62			0,15			0,096			0,09			0,096			0,09				0,69	

**Tab. 2.5 :** Valeurs des coefficients d'absorption dans des monocristaux de BBO-TSSG et de BBO-Cz pour certaines longueurs d'onde quand la lumière se propage suivant les angles  $\theta=22,8^\circ$ ;  $47,37^\circ$  et  $0^\circ$ .

# 3

## Conclusions

De ce qui précède nous retiendrons le fait essentiel que les disparités entre les différents cristaux dues à leur méthode de croissance se retrouvent dans les coefficients d'absorption linéaire. Les cristaux BBO-Cz du fait de leurs moins grandes concentrations d'impuretés présentent des absorptions de même ordre que celles des meilleurs cristaux BBO-TSSG. Cette affirmation reste vraie dans le domaine de l'UV.

Nous remarquons qu'en terme de coefficient d'absorption, les cristaux Cz présentent des coefficients plus petits que ceux des cristaux TSSG dans les domaines des longueurs d'onde inférieures à 195 nm puis celles supérieures à 1500 nm. Ceci nous amène dans un premier temps à considérer que les taux d'impuretés légèrement inférieurs dans les cristaux Cz permettent dans les domaines en deçà de 195 nm et au delà de 1500 nm des performances améliorées de ces cristaux en terme d'absorption linéaire.

V

## Absorption non linéaire : Z-scan

# 1

## Généralités et théories non linéaires

### 1.1 Introduction

Dans les applications courantes de  $\beta$ -BBO, les lasers intenses produisent des effets non linéaires quadratiques générant la conversion de fréquences. Cependant, lorsque le faisceau laser est trop intense [Li97] des phénomènes indésirables d'ordre 3 apparaissent qui affectent le faisceau, sa propagation et les performances de la génération du second harmonique. Il est de plus connu que certains effets non linéaires d'ordre 3 comme l'autofocalisation peuvent initier un dommage optique irréversible [Li97; Tan2000] et ce même dans des cristaux libres de tout défaut. De fait, les non linéarités d'ordre 3 dans BBO doivent être connues et évaluées pour pouvoir construire des dispositifs adaptés. Ce faisant, un intérêt grandissant a été porté à ces problèmes de non linéarités d'ordre 3 [DeSlavo93; Henari95; DeSalvo97; Li97a] et à leur détermination via différentes méthodes telles que l'interférométrie non linéaire [Moran75; Weber78], le mélange à quatre ondes [Friberg87; Canto-Said91; Malouin96] ou la méthode Z-scan qui fait l'objet de ce chapitre.

Ce chapitre aura pour objet le calcul du coefficient d'absorption non linéaire et de l'indice de réfraction non linéaire dans les cristaux de  $\beta$ -BBO à la longueur d'onde de 1064 nm. Nous y décrirons la technique Z-Scan qui nous permet d'accéder à ces deux paramètres. Cette technique permet en effet, à l'aide d'un seul faisceau de déterminer et le signe et la valeur absolue de l'indice de réfraction non linéaire de  $\beta$ -BBO. Elle permet aussi d'évaluer l'absorption à deux photons à travers le calcul précis du coefficient d'absorption non linéaire.

Ainsi, nous pourrions mesurer les caractéristiques de  $\beta$ -BBO qui permettent d'analyser les pertes non linéaires lors de la conversion de fréquences de 1064 nm vers 532 nm, ces deux paramètres étant liés au phénomène d'autofocalisation dans le cristal. Et au delà comparer les cristaux BBO-TTSG et BBO-Cz.

## 1.2 Théorie des effets non linéaires d'ordre 3

### 1.2.1 Effet Kerr

L'application d'un champ électrique continu dans un liquide transparent crée une variation d'indice proportionnelle au carré du champ électrique  $E$  incident que Kerr a mis en évidence en 1875. Cet effet non linéaire n'est visible dans le domaine optique qu'à partir de l'avènement des lasers en 1961 et des impulsions intenses qu'ils génèrent alors.

En effet, la polarisation alors induite dans un milieu traversé par une onde de pulsation  $\omega$  est de la forme :

$$\vec{P}_{\text{induit}} = \epsilon_0 \cdot \sum_n \chi^{(n)} \cdot \vec{E}^n = \epsilon_0 \cdot \left( \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} * \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} * \vec{E} * \vec{E} + \dots \right) \quad (1.1)$$

Le premier terme de l'équation 1.1 est le terme traduisant les effets optiques linéaires. Le deux autres traduisent les effets optiques non linéaires respectivement d'ordre 2 et 3. La polarisation d'ordre 3

$$P^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\omega)$$

est à l'origine de plusieurs phénomènes dont la génération de l'harmonique troisième, de l'effet Raman stimulé et de la dépendance en intensité de l'indice de réfraction. C'est ce dernier phénomène que nous allons étudier ici sous le nom d'effet Kerr.

Dans le cas d'une intensité incidente suffisante, le déplacement électrique  $D$  s'exprime en fonction de la permittivité relative  $\epsilon_r$ , carré de l'indice de réfraction, de la façon suivante :

$$D(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot E(\omega) = \epsilon_0 \left( 1 + \chi^{(1)}(\omega) + \chi^{(3)}(\omega) \|E(\omega)\|^2 \right) E(\omega) \quad (1.2)$$

De fait, la polarisation induite induit bien à son tour une variation de l'indice de réfraction défini dans ce qui suit.

### 1.2.2 Indice de réfraction

En écrivant l'indice  $n$  de réfraction tel que :  $n = \sqrt{\epsilon_r}$  on montre que :

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega) + \chi^{(3)}(\omega) |E(\omega)|^2} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \sqrt{1 + \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{1 + \chi^{(1)}(\omega)} |E(\omega)|^2} \quad (1.3)$$

Il est utile de rappeler que la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 est une quantité complexe s'exprimant ainsi :

$$\chi^{(3)}(\omega) = \text{Re}(\chi^{(3)}(\omega)) + i * \text{Im}(\chi^{(3)}(\omega)) \quad (1.4)$$

Le terme  $\sqrt{1 + \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{1 + \chi^{(1)}(\omega)} |E(\omega)|^2}$  de l'équation 1.3 correspondant à la perturbation non linéaire est relativement faible et permet de faire un développement limité à l'ordre 1 de  $n$  pour obtenir l'équation suivante :

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \left( 1 + \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{2(1 + \chi^{(1)}(\omega))} |E(\omega)|^2 \right) \quad (1.5)$$

Il est à noter que l'écriture de  $n$  implique de ne considérer que la partie réelle de la susceptibilité d'ordre 3. Par définition, l'indice de réfraction linéaire vaut :

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}$$

l'équation finale donnant l'indice de réfraction induit par la polarisation due à l'effet Kerr est :

$$n = n_0 + \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{2n_0} |E(\omega)|^2 \quad (1.6)$$

Où  $|E(\omega)|$  est directement proportionnel à la densité de puissance  $I(\omega)$  (exprimé en  $W/m^2$ ) d'après la relation ;

$$|E(\omega)|^2 = \frac{2}{n_0 c \varepsilon_0} I(\omega)$$

Nous obtenons alors :

$$n = n_0 + \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{n_0^2 c \varepsilon_0} I(\omega) \quad (1.7)$$

Et de fait,

$$n = n_0 + n_2 I(\omega) \quad (1.8)$$

Dans l'indice  $n$  obtenue,  $n_2$  est l'indice de réfraction non-linéaire du milieu perturbé. L'équation 1.8 montre que l'action de l'onde sur le milieu peut être décrite par une variation d'indice photoinduite proportionnelle à l'intensité lumineuse et dépendant de la partie réelle de la susceptibilité d'ordre 3. Il suffit pour cela de remarquer que :

$$\Delta n = n - n_0 = n_2 I(\omega)$$

Cet effet est appelé effet Kerr optique et les milieux pour lesquels l'indice suit la loi de l'équation 1.8 sont des milieux Kerr. Le fait que cet effet soit d'origine purement électronique, le rend très intéressant pour les applications "télécoms" ou plus largement pour un traitement tout-optique ultra rapide de l'information.

### 1.2.3 Absorption non linéaire

En plus d'un indice de réfraction non linéaire, un matériau Kerr peut présenter une absorption non linéaire. En considérant à la fois la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité d'ordre 3,  $\text{Im}(\chi^{(3)}(\omega))$ . En effet, les parties réelle et imaginaire de  $\chi^{(3)}$  sont respectivement reliées au coefficient d'absorption non linéaire :  $\beta$  et à l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$  par les relations suivantes :

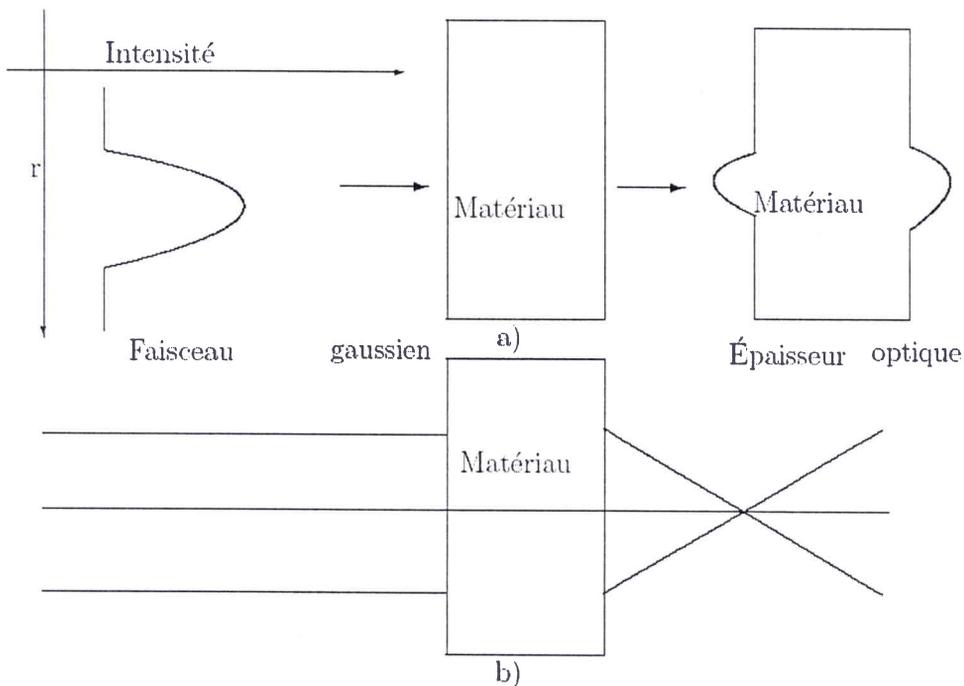
$$\text{Re}(\chi^{(3)}(\omega)) = 2n_0^2 \varepsilon_0 c n_2 \quad (1.9)$$

et

$$\text{Im}(\chi^{(3)}(\omega)) = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (1.10)$$

Un phénomène d'absorption non linéaires créera après perturbation par un faisceau de forte intensité  $I(\omega)$  dans le milieu Kerr, un coefficient d'absorption total  $\alpha(\omega)$  tel que :

$$\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) + \beta \cdot I(\omega) \quad (1.11)$$



**Fig. 1.1 :** Illustration de l'effet Kerr dans un matériau d'indice  $n_2 > 0$  traversé par un faisceau gaussien intense. a) Illustration de la variation de l'épaisseur optique du matériau Kerr [Tremblay]. b) Illustration de l'autofocalisation du faisceau au travers du matériau Kerr. La variation de l'indice modifie l'épaisseur optique du matériau, ici pour  $n_2 > 0$ , le matériau agit comme une lentille convergente et permet la focalisation du faisceau. [Couton]

Les phénomènes observables lors des effets Kerr sont principalement des phénomènes d'auto-focalisation et d'auto-défocalisation ainsi que des effets thermiques et d'endommagement optiques des matériaux. Les effets de focalisation et de défocalisation permettent de considérer le matériau comme une lentille mince convergente ou divergente selon que l'indice de réfraction non linéaire est positif ou négatif.

## 2

# La méthode Z-Scan

## 2.1 Généralités

### 2.1.1 Buts et historique du Z-scan

Au début des années 90 Sheik-Bahae et ses collaborateurs [Sheik-Bahae89] introduisent la technique Z-Scan pour déterminer le signe et la valeur de l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$ . L'année suivante [Sheik-Bahae90], la technique évoluera pour permettre de mesurer le coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$ .

### 2.1.2 Avantages et inconvénients du Z-Scan

Bien que très répandues et efficaces pour déterminer les paramètres non linéaires d'ordre 3, le principal inconvénient des méthodes comme l'interférométrie non linéaire [Moran75, Weber78] et le mélange à quatre ondes dégénérées [Friberg87; Canto-Said91; Malouin91] demeure la complexité des montages expérimentaux exigée.

Les avantages de la méthode de Z-scan ne se limitent pas à la simplicité de son montage. En effet :

- la méthode Z-Scan permet de déterminer simultanément le signe et la grandeur de  $n_2$ .
- le dispositif expérimental du Z-Scan est aussi très sensible.

La technique dite de Z-scan a bénéficié des recherches successives menées par de nombreuses équipes et les modifications apportées depuis sont regroupées sous les techniques suivantes :

- Le Z-scan à deux couleurs [Ma91; Sheik-Bahae92]
- Le "time-resolved" Z-scan [Wang94; Castillo94; Caplan96; Tseng96] et le Z-scan utilisant une caméra CCD.

## 2.2 Principe du Z-scan et dispositif

### 2.2.1 Principe de fonctionnement

Le principe de la méthode Z-Scan est basé sur la conversion d'une variation de phase dans le champ E traversant le matériau Kerr en une variation d'énergie. La méthode s'appuie sur le fait que le matériau Kerr peut transformer spatialement un faisceau gaussien qui a provoqué en son sein une variation d'indice de réfraction. C'est cette interaction (déformation spatiale)-(variation d'indice induite) qui est mesurée dans la méthode Z-Scan. Selon le signe de la variation d'indice une divergence ou une convergence du faisceau dans le matériau est observée.

Le déphasage  $\Delta\Phi$  induit dans le front d'onde du faisceau à travers le matériau Kerr est donné par la relation :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta = \frac{2\pi}{\lambda}L \cdot \Delta n \quad (2.1)$$

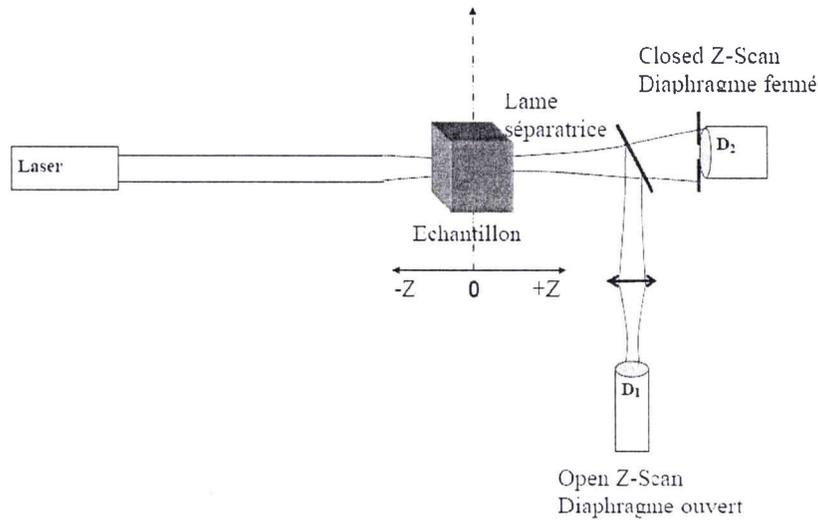
La détection de la variation de l'intensité transmise du champ du faisceau émergent en champ lointain après une ouverture de diamètre connu par un détecteur permet de remonter à la variation de sa phase et de fait à la variation de l'indice de réfraction.

S'agissant du coefficient d'absorption non linéaire noté  $\beta$ , il est accessible si, en champ proche, l'on mesure la variation de l'intensité transmise en ouverture totale. En effet, l'ouverture de diamètre connu permet de faire la part dans la variation de l'intensité transmise entre l'effet Kerr qui donne la variation de l'indice de réfraction et l'absorption non linéaire lorsque celle-ci existe. Sans diaphragme, et en champ proche, toute l'intensité est récupérée et permet d'accéder au coefficient d'absorption non linéaire.

L'intensité de ce champ variant avec la distance Z à laquelle se trouve l'échantillon par rapport au "waist" du faisceau émergent ; les techniques Z-Scan (Open et Closed) consistent à déplacer l'échantillon selon l'axe des Z (axe de propagation du faisceau incident) en mesurant l'intensité transmise à l'aide d'un détecteur à travers ou non une ouverture de diamètre connu respectivement, en champ proche ou lointain.

### 2.2.2 Montage classique de Z-Scan

Le schéma de la figure 2.1 montre les détecteurs  $D_1$  ayant une ouverture complète, et  $D_2$ , ayant seulement une petite ouverture circulaire. Sur ce schéma, le détecteur  $D_1$  permet de mettre en place la technique dite de "l'Open Z-Scan" qui donne accès au coefficient d'absorption non linéaire et le détecteur  $D_2$  permet de mettre en place la technique du "Closed Z-Scan" qui donne accès à  $n_2$ . Le fait de réunir sur un même banc les deux techniques nous permettra de mesurer simultanément l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$  et le coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$  en ayant la même source laser ce qui limite les erreurs dues aux fluctuations de cette source.



**Fig. 2.1 :** Schéma du montage. L'ouverture du détecteur  $D_1$  est complète, celle devant le détecteur  $D_2$  est partielle. Ces deux bras permettent respectivement le calcul  $\beta$  et  $n_2$ .

## 2.3 Modèles théoriques

### 2.3.1 En l'absence d'absorption non linéaire

Dans ce qui suit, nous allons décrire les comportements des intensités des faisceaux émergents sur les détecteurs  $D_1$  et  $D_2$  (du montage de la figure 2.1) ayant traversé un cristal ne présentant pas d'absorption non linéaire. Ce cristal sera considéré comme un échantillon d'indice non linéaire  $n_2 > 0$ , se déplaçant le long de l'axe  $Z$  à partir d'une position de départ notée  $-Z$  vers une position notée  $+Z$ .

#### a) Distance d'autofocalisation

La focalisation due à l'effet Kerr impose des conditions à l'épaisseur de l'échantillon. En effet, si celle-ci est trop importante  $n_2$  étant positif, la variation de phase peut provoquer une convergence du faisceau dans le milieu et aboutir à un phénomène d'autofocalisation irréversible.

Il existe en effet une distance critique appelée distance d'autofocalisation ou longueur de Fresnel et notée  $L_F$  dépendant de la puissance du faisceau et de ses caractéristiques spatiales. En deçà de  $L_F$ , l'autofocalisation du faisceau sera partielle et ses caractéristiques spatiales peu modifiées.

Pour que le diamètre du faisceau demeure le même à l'intérieur d'un échantillon d'épaisseur  $L$ , durant la mesure, il faut s'assurer que le matériau respecte la condition :  $L < L_F$ .

Pour un faisceau de nombre d'onde  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  et de longueur d'onde  $\lambda$  lorsque le "waist" vaut  $W_0$  et où la longueur de Rayleigh est  $Z_0 = \frac{1}{2}k_0 W_0^2$ ; la condition d'une autofocalisation maîtrisée est :

$$L < L_F = \frac{W_0^2}{\lambda} n_0 \quad (2.2)$$

Cette condition est associée à son corrolaire sur la puissance définie par :

$$P < P_{Cr} = \frac{\lambda^2}{8n_0^2 n_2} \quad (2.3)$$

### b) Lentille induite et signal transmis en Closed Z-Scan

Comme l'illustre la figure 1.1 page 120, le milieu non linéaire est assimilable à une lentille mince convergente si  $n_2 > 0$ . Le diamètre de cette lentille est sensiblement égal à celui du faisceau puisque nous avons :

$$n = n_0 + n_2 \cdot I$$

Cette lentille induite agit sur le faisceau de manière différenciée suivant l'endroit où se trouve le cristal par rapport au "beam waist". Nous pouvons prévoir donc la forme de l'intensité lumineuse transmise au niveau du détecteur  $D_2$  placé après l'ouverture en fonction de la position relative  $Z$  du cristal par rapport au beam waist.

L'étude qui suit (Cf. figure 2.2) permet de décrire qualitativement l'allure de l'intensité transmise après le cristal lorsque celui-ci se déplace suivant l'axe de propagation de  $-Z$  vers  $+Z$ . Ici, le cristal a une non linéarité positive.

#### - Position 1 : $Z < 0$ .

En partant de la position  $-Z$ , le diamètre du faisceau laser est relativement grand. L'intensité appliquée sur l'échantillon est insuffisante pour produire un phénomène non linéaire. Mais, plus l'échantillon se rapproche du beam waist, plus cette intensité augmente et permet aux effets non linéaires de s'installer. La lentille induite accentue alors la convergence du faisceau et produit sa défocalisation. Pour  $n_2 > 0$  le faisceau diverge davantage après l'ouverture circulaire. Le diamètre du faisceau après le beam waist est donc plus grand et l'intensité observée par le détecteur  $D_2$  diminue par rapport à une intensité mesurée dans un matériau sans effet Kerr.

On appelle vallée de Z-scan le minimum d'intensité détecté par  $D_2$  lors de la course de l'échantillon.

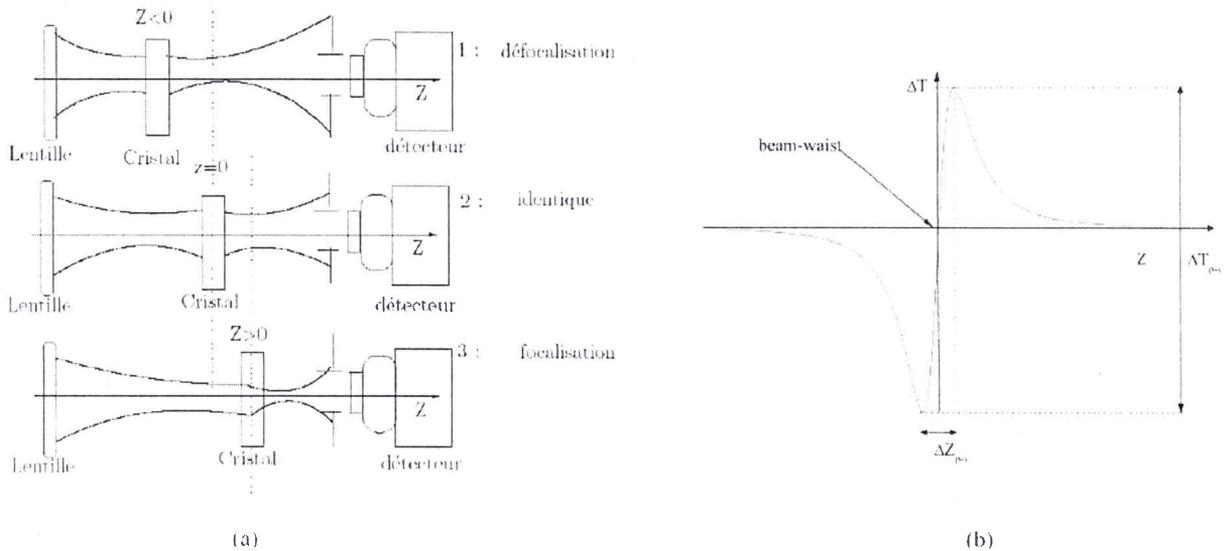
#### - Position 2 : $Z=0$

En ce point, l'échantillon se comporte comme une lentille mince de grande taille ; le faisceau passant par son centre n'étant pas perturbé ; aucune focalisation n'est observée malgré un déphasage maximal dans le plan du beam waist.

#### - Position 3 : $Z > 0$

La lentille induite diminue la divergence naturelle du faisceau ce qui se traduit par une focalisation. Le faisceau focalise de plus en plus au niveau de l'ouverture. Son diamètre en

cet endroit sera plus petit et l'intensité transmise à travers l'ouverture augmente. On appelle pic ou crête de Z-scan le maximum d'intensité détecté par  $D_2$  lors de la course de l'échantillon.



**Fig. 2.2 :** Allure du faisceau gaussien et effet de la lentille induite selon la position de l'échantillon par rapport au foyer (a) . Courbe théorique de la transmittance en l'absence d'absorption non linéaire pour un matériau à  $n_2 > 0$  (b)[Couton]. L'inscription OC désigne l'ouverture circulaire.

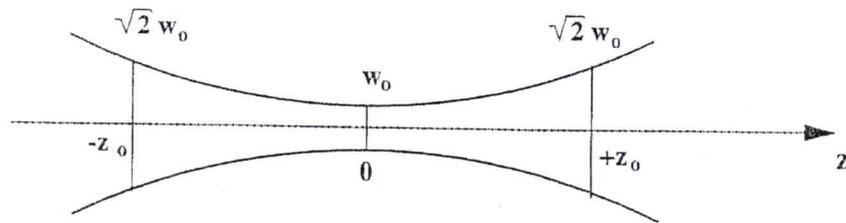
La courbe obtenue (Cf; figure 2.2 b)) est complètement symétrique vis-à-vis du foyer. Les quantités  $\Delta T_{p-v}$  et  $\Delta Z_{p-v}$  respectivement écarts en intensité et en position des extrema de l'intensité transmise seront très utiles pour évaluer l'indice de réfraction et la longueur de Rayleigh.

### c) Signe de l'indice non linéaire

Le signe de l'indice non linéaire  $n_2$  se lit très rapidement sur la courbe de Z-Scan. En effet, lorsque la succession vallée-pic est visible,  $n_2$  est positif. Le contraire se produit lorsque  $n_2$  est négatif. Ces observations sont valables lorsque l'axe optique est balayé suivant les  $Z$  croissants comme l'indique la figure 2.2 b).

### d) Paramètre confocal

Le paramètre confocal  $Z_0$  ou bien longueur de Rayleigh caractérise la diffraction et la convergence plus ou moins forte du faisceau gaussien comme le montre la figure 2.3 page 126. Puisque pour  $z \in [z_0; z_0]$ , l'intensité du faisceau est considérée constante et maximale, ce paramètre est déterminant pour choisir l'excursion et le pas du balayage et de fait le nombre de points de mesure. Sa détermination peut se faire soit numériquement, par ajustement de la courbe de transmittance, soit graphiquement.

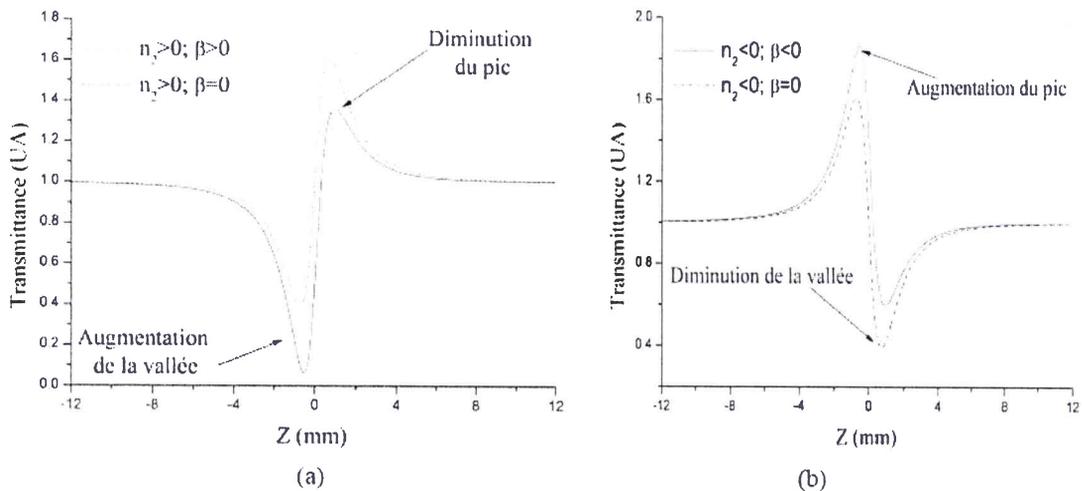


**Fig. 2.3 :** Paramètre confocal. Caractérisation du faisceau gaussien par le paramètre confocal. Entre  $-z_0$  et  $+z_0$ ; l'intensité peut être considérée constante. [Couton]

### 2.3.2 En présence d'absorption non linéaire

#### a) Signal transmis en Closed Z-Scan

Contrairement à la courbe du "Closed Z-Scan" observée en l'absence d'absorption non linéaire et totalement symétrique par rapport au foyer ( $Z=0$ ) ( cf figure 2.2 b ) ); celle observée en présence d'absorption non linéaire est asymétrique.



**Fig. 2.4 :** a) Courbes de Z-Scan asymétriques en raison de non linéarités d'absorption dans le cas  $n_2 > 0$ . La courbe en pointillés est la courbe sans effet d'absorption non linéaire. La crête diminue et la vallée augmente du fait de l'absorption non linéaire ( courbe pleine). b) Courbe théorique de Closed Z-Scan pour  $n_2 < 0$  La courbe en pointillés représente le cas d'une propagation sans absorption non linéaire. Cette fois, la crête augmente et la vallée diminue. [Tremblay]

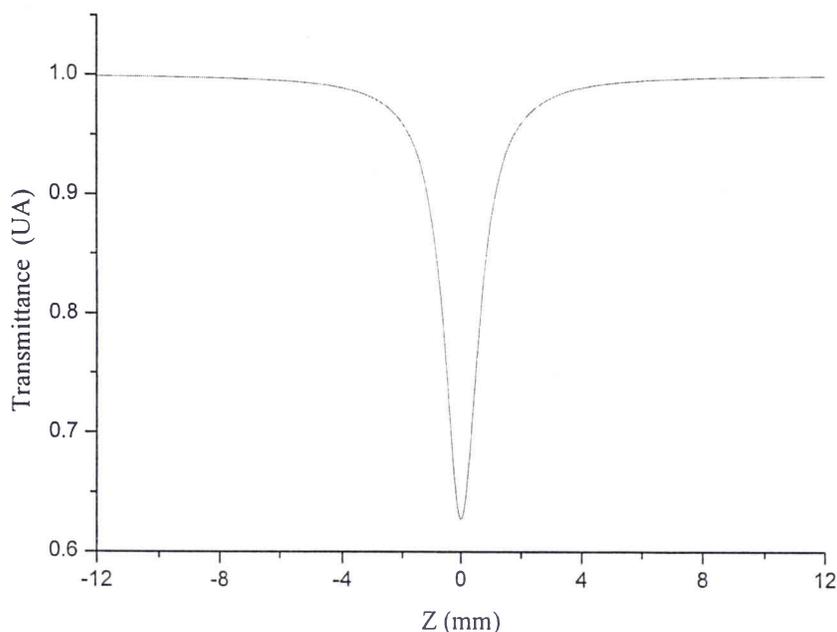
Cette asymétrie est due à une absorption non linéaire positive qui a pour effet d'augmenter la vallée et de diminuer la crête comme le montre la figure 2.4a).

Cette figure représente le cas d'un cristal ayant une absorption non linéaire positive. Cependant dans le cas d'un matériau ayant une saturation de l'absorption (coefficient d'absorption non linéaire négatif) et un indice de réfraction non linéaire  $n_2 < 0$ ; la courbe

expérimentale serait tout autre. L'asymétrie serait celle de la figure 2.4b) . Dans ce cas, la saturation de l'absorption non linéaire a pour effet d'augmenter la crête et de diminuer la vallée.

### b) Signal transmis en Open Z-Scan

De la même façon que nous avons suivi la variation de l'intensité transmise à travers le détecteur  $D_2$ , nous suivons ici celle sur le détecteur  $D_1$  placé en champ proche et sans diaphragme. Comme  $D_1$  n'est sensible qu'à l'absorption non linéaire la courbe de transmission qu'il donnera permettra d'accéder à  $\beta$ . L'exemple pris est toujours celui d'un échantillon effectuant une course d'une position notée  $-Z$  vers une position notée  $+Z$  suivant l'axe de propagation de la lumière incidente. Le cristal garde les mêmes caractéristiques à savoir qu'il est mince et de  $n_2$  positif. L'allure générale de l'intensité transmise est décrite par la figure 2.5 b).



**Fig. 2.5 :** Courbe théorique de transmittance en Open Z-scan en l'absence d'absorption non linéaire. [Tremblay]]

Selon les différentes positions envisagées pour l'échantillon sur l'axe  $Z$ , les explications sont les suivantes :

– *Position 1 :  $Z < 0$*

A la position  $-Z$ , l'intensité est insuffisante pour produire un effet non linéaire puisque le diamètre du faisceau arrivant sur  $D_1$  est relativement grand. Plus l'échantillon se rapproche du beam waist, plus l'intensité incidente augmente et permet aux effets non linéaires de s'installer ; l'intensité augmente et l'échantillon commence à absorber davantage la lumière

non linéairement. L'intensité transmise elle, diminue alors.

– *Position 2 :  $Z=0$*

En ce point qui est le beam waist, le maximum d'absorption non linéaire est atteint ; il correspond à la position où l'intensité incidente est maximale et où les pertes non linéaires le sont aussi. De fait, en  $Z=0$  la puissance détectée par  $D_1$  est minimale.

– *Position 3 :  $Z>0$*

Lorsque l'échantillon dépasse le foyer vers la position  $+Z$ . l'intensité incidente diminue et l'absorption non linéaire diminue avec elle. A partir d'une certaine distance, le détecteur  $D_1$ , n'observe plus de changement. Il est à noter que dans le cas d'un absorbant saturable, l'allure générale de la courbe de transmittance décrite sur figure 2.5 serait celle d'un pic d'intensité transmise puisque l'intensité détectée au foyer correspondrait alors au maximum de puissance. En effet, plus l'intensité incidente augmente, plus l'échantillon laisse passer de la lumière. Le coefficient d'absorption non linéaire est à considérer comme étant négatif dans ce cas.

### c) Transmittance normalisée pour le Closed Z-Scan

Pour interpréter correctement les allures des courbes et effectuer les calculs permettant d'aboutir aux valeurs de  $n_2$  et de  $\beta$ , les transmittances normalisées mesurées par les détecteurs  $D_1$  et  $D_2$  ont été mises en équations d'après les lois décrivant la propagation d'un faisceau gaussien à travers un matériau non linéaire d'ordre 3 présentant une absorption non linéaire et un indice de réfraction non linéaire non nuls lorsque l'on fait l'approximation des régimes quasi-stationnaires.

Dans l'hypothèse où le faisceau incident est gaussien et qu'il se propage dans un mode  $TEM_{00}$ , dans la direction de l'axe  $+Z$  ; le déphasage au foyer est donné par :

$$\Delta\Phi_0(t) = \Delta n(t) k_0 L_{eff} \quad (2.4)$$

où

$$\Delta n(t) = n_2 I_0(t)$$

$I_0$  est l'intensité au foyer,  $k_0$  le nombre d'onde. Le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha_0$ , paramétrise la modification de l'épaisseur effective  $L_{eff}$ , de l'échantillon selon la relation :

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (2.5)$$

Pour certains matériaux où l'on peut négliger l'absorption linéaire  $L_{eff}=L$ . Le champ électrique à la sortie de l'échantillon à  $Z=L$  contient une phase non linéaire. La transmission à travers l'ouverture correspond à la transmittance normalisée qui répond à l'équation générale suivante :

$$T(z, S) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{+\infty} P_i(t) dt} \quad (2.6)$$

Où :

$$P_i(t) = \frac{\pi\omega_0 I_0(t)}{2} \quad (2.7)$$

L'intensité transmise à travers la fente est :

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2(1 + x^2)} \quad (2.8)$$

C'est cette équation qui nous permettra d'ajuster les transmittances normalisées mesurées par le détecteur  $D_2$ . Elle est très pratique, car elle décrit bien le comportement des courbes symétriques montrées dans la figure 2.4 page 126.

#### d) Signal transmis en Open Z-Scan

Toujours dans les mêmes conditions, nous allons décrire la propagation d'un faisceau gaussien de mode  $TEM_{00}$  au travers d'un matériau ONL d'ordre 3 détecté en champ proche sans diaphragme.

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{-\beta I_0 L_{eff}}{(m+1)^{\frac{3}{2}} (1+x^2)} \right]^m \quad (2.9)$$

La transmittance normalisée vaut dans le cas d'un faisceau continu avec la notation  $x = Z/Z_0$  :

$$T(z, S = 1) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2(1+x^2)} \quad (2.10)$$

Où,

$$\Delta\Phi_0 = \beta L_{eff} I_0$$

C'est cette expression normalisée que nous utiliserons pour ajuster les courbes des expérience "d'Open Z-Scan" et pour calculer  $\beta$ .

### 2.3.3 Calcul du coefficient d'absorption non linéaire

Le calcul du coefficient d'absorption non linéaire se déduit de la courbe de transmittance réalisée en open Z-scan sensible uniquement à l'absorption non linéaire.

En effet, la courbe de transmittance peut être ajustée par la fonction suivante :

$$T_{OpenZscan} \left( X = \frac{z}{z_0} \right) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2(1+x^2)} \quad (2.11)$$

Où  $I_0$  est la densité d'intensité de puissance qui vaut :

$$I_0 = \frac{E}{\tau \cdot \pi \cdot W_0^2} \quad (2.12)$$

$E$  et  $W_0^2$  sont respectivement l'énergie d'une impulsion et le rayon du faisceau sur le détecteur. La connaissance de  $\beta$  donc passe par la détermination de la longueur de Rayleigh et par celle du waist  $W_0$ . En effet,  $W_0^2$  vaut :

$$W_0^2 = \frac{\lambda Z_0}{\pi}$$

$Z_0$  est évaluée graphiquement grâce à l'approximation suivante [Sheik-Bahae90] :

$$\Delta Z_{p-v} = 1,7 \cdot Z_0$$

D'où, le coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$  est déterminé d'après  $\Delta\Phi = \beta I_0 L_{eff}$  qui sera paramètre d'ajustement.

### 2.3.4 Calcul de l'indice non linéaire de réfraction

L'indice de réfraction non linéaire s'écrit :

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi \cdot \lambda}{2\pi \cdot L \cdot I_0} \quad (2.13)$$

La relation empirique [Sheik-Bahae90] qui lie la courbe de transmittance au déphasage est la suivante :

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 (1 - S)^{1/4} |\Delta\Phi|$$

Où :

$$S = 1 - e^{-2 \frac{r_a^2}{W_a^2}}$$

représente le facteur de transmittance qui définit la proportion d'énergie d'un faisceau de rayon  $W_a$  transmise à travers une ouverture de rayon  $r_a$ .

L'expression recherchée de  $n_2$  est donc :

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \cdot \lambda}{2\pi \cdot L \cdot I_0 \cdot 0,406 (1 - S)^{1/4}} \quad (2.14)$$

Dans notre cas l'ouverture étant très petite, l'expression se résume à :

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \cdot \lambda}{2\pi \cdot L_{eff} \cdot I_0 \cdot 0,406} \quad (2.15)$$

# 3

## Résultats expérimentaux

Les mesures qui seront présentées ici ont été effectuées au laboratoire POMA (Propriétés Optiques des Matériaux et Applications) d'Angers en collaboration avec le Pr. V. Skarka et le Dr M. Sylla sur des échantillons de différentes tailles de monocristaux de BBO orientés suivants l'axe optique ou suivant la direction de l'accord de phase valable pour la conversion de fréquence 1064 nm vers 532 nm.

### 3.1 Dispositif expérimental

#### 3.1.1 Schéma du montage

Le montage de la figure 3.1 est constitué de trois bras :

- Le bras 1

Il sert à former et à amener le faisceau incident sur l'échantillon. Il comprend le laser Nd :YAG émettant à 1064 nm et dont les impulsions sont déclenchés. La mise en forme du faisceau est assurée par un filtre interférentiel. Le polariseur nous permet de moduler l'intensité incidente. Il permet de faire varier suivant l'angle choisi la densité de puissance dans le cristal de 40 à 160 GW/cm<sup>2</sup>.

Le détecteur I permet de récupérer l'intensité incidente ; cette mesure simultanée aux autres servira pour la normalisation des transmittances en mode OPEN et CLOSED Z-Scan.

- Le bras 2 sert à la mesure de la transmittance dans les conditions d'OPEN Z-Scan.
- Le bras 3 permet la mesure, avec le détecteur II de la transmittance en CLOSED Z-Scan.

L'ouverture circulaire que nécessite cette opération est largement remplacée ici par l'ouverture du détecteur.

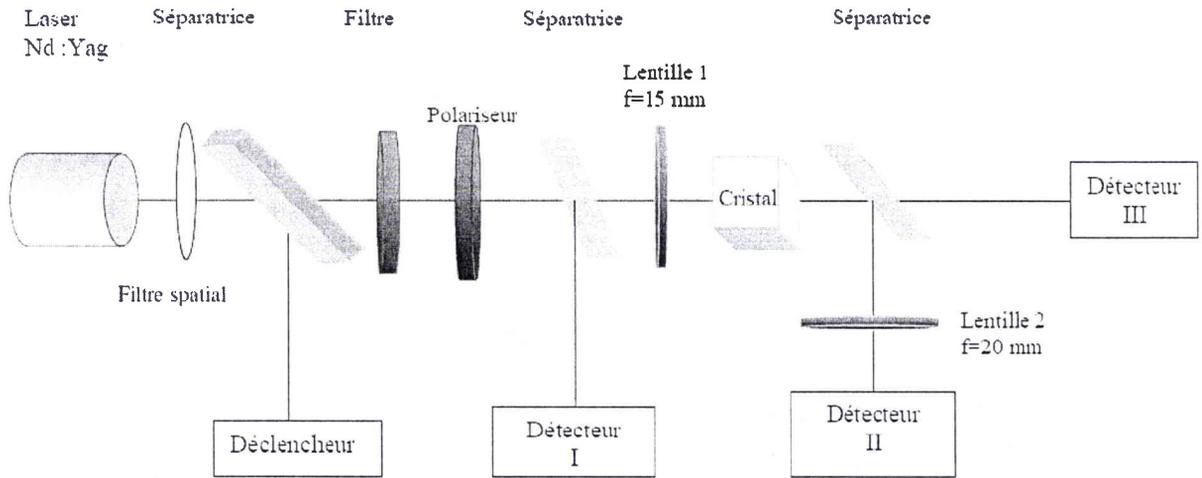


Fig. 3.1 : Schéma du montage utilisé pour les mesures Z-Scan dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz.

### 3.1.2 Caractéristiques du laser

Les mesures qui suivent ont été réalisées avec un laser NdYAG émettant à 1064 nm en mode pulsé avec une fréquence de répétition de 10Hz, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 3.1.

Caractéristiques générales	
Longueur d'onde	1064 nm
Énergie d'impulsion , 10Hz	$<1\mu\text{J}$
Durée d'impulsion	12 ps
Mode spatial	$\text{TEM}_{00}$

Tab. 3.1 : Caractéristiques du laser utilisé dans les mesures Z-Scan.

## 3.2 Mesures Z-Scan dans $\beta$ -BBO

### 3.2.1 Cristaux utilisés

Les caractéristiques des cristaux utilisés sont regroupées dans le tableau suivant :

Types de croissance	Échantillon	Épaisseur de l'échantillon en mm	Orientation
Czochralski	Cz-BBO	2	Axe optique
	Cz-BBO	3	GSH type I $\theta=22,85^\circ \phi=0^\circ$
TSSG	BBO-TSSG	6,8	Axe optique
	BBO-TSSG	7,02	GSH type I $\theta=22,85^\circ \phi=0^\circ$

Tab. 3.2 : Caractéristiques des échantillons BBO utilisés pour les mesures Z-Scan.

### 3.2.2 Courbes de transmission normalisées

Les figures 3.2 et 3.3 donnent les courbes de transmittances normalisées des mesures effectuées en OPEN et CLOSED Z-Scan sur un cristal de BBO-Cz taillée selon l'axe optique. Les deux courbes présentées sont représentatives des courbes obtenues pour tous les autres cristaux et selon toutes les autres densités de puissances utilisées. La bonne qualité des ajustements réalisés à l'aide du programme Origin7.0.5 avec le minimum de paramètres flottants permet d'assurer la fiabilité des résultats des calculs de  $\beta$  et de  $n_2$ .

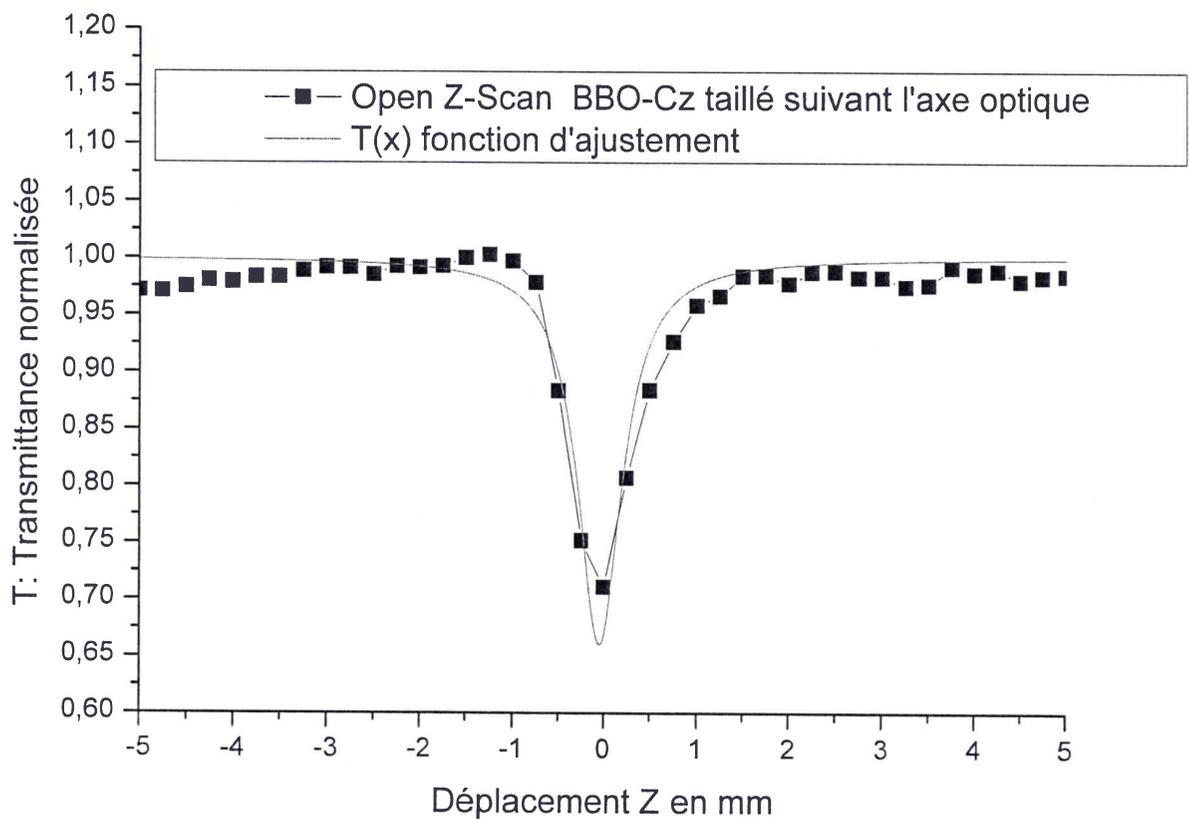


Fig. 3.2 : Courbe de la transmittance normalisée en open Z-Scan dans un cristal BBO Cz taillé selon l'axe optique. La courbe d'ajustement permet le calcul du coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$ .

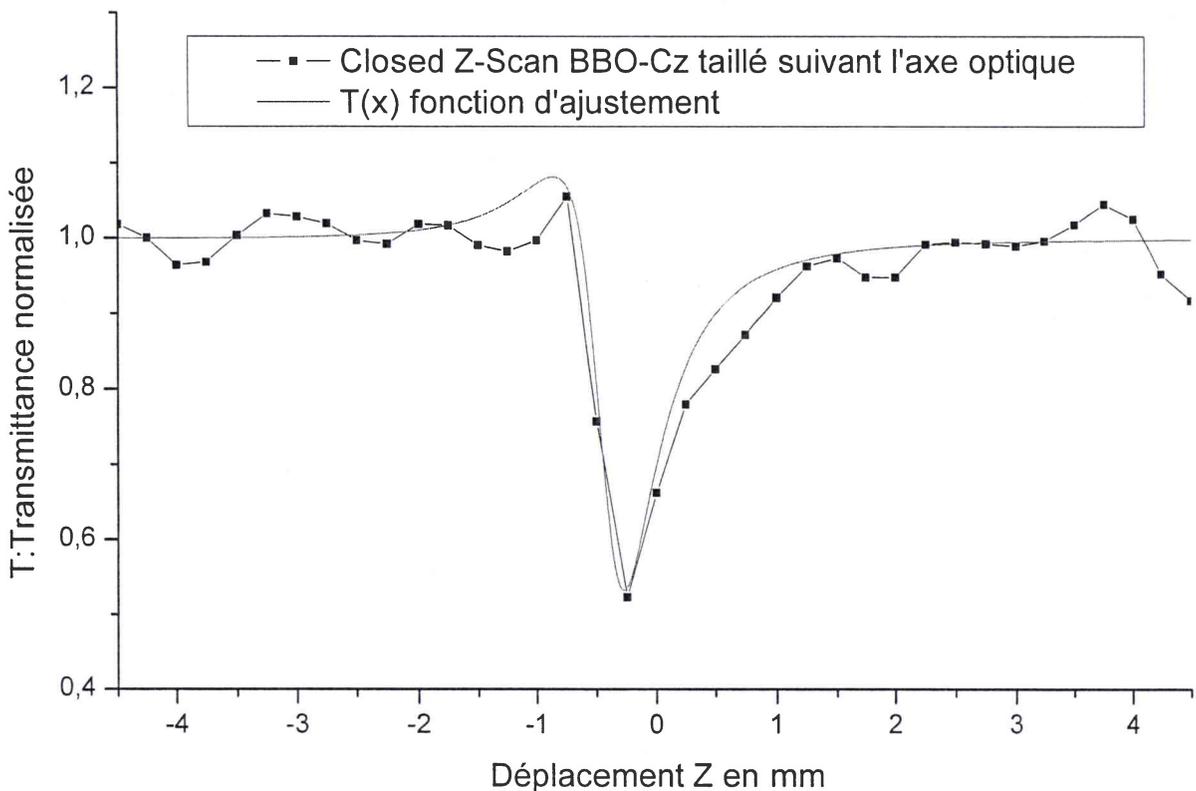


Fig. 3.3 : Courbe de transmittance en closed Z-scan dans un cristal BBO-Cz orienté suivant l'axe optique. La courbe d'ajustement permet le calcul de l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$ .

### 3.3 Coefficient d'absorption et indice de réfraction non linéaire

Le tableau 3.3 permet de voir que les cristaux BBO TSSG et Cz ont des comportements non linéaires semblables à ceux de la littérature. D'une manière générale, les cristaux BBO-Cz et BBO-TSSG utilisés ici présentent des valeurs d'indice de réfraction non linéaires dispersées mais comparables à celles de la littérature.

En ce qui concerne la valeur de  $\beta$ , ces mesures apportent une précision par rapport aux mesures de Li et al. [Li97]. Nous avons en effet une valeur de  $\beta$  très proche de zéro, mais quantifiée.

Cristal	L (mm)	$L_{eff}$ (mm)	$n_2$ ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /W)	$\beta$ ( $10^{-11}$ cm/W)
TSSG Z	6,8	6,79	8,34	1,93
			8,71	2,21
			7,94	2,09
			8,38	2,38
			9,44	2,83
			10,22	3,35
TSSG GSH	7,02	7,01	1,83	6,51
			1,72	5,41
			1,87	6,10
			2,07	6,33
			2,40	7,03
			2,78	7,73
Cz Z	2,44	2,43	2,24	7,56
			1,79	13,35
			1,99	6,997
			2,68	8,63
			2,70	7,17
Cz GSH	3	2,99	1,13	8,62
			1,06	8,04
			1,24	8,48
			1,45	9,15
			1,65	10,60
TSSG Z	5	4,99	5	$\approx 0$ ( $10^{-9}$ )cm/W Li97 <sub>i</sub> Li97

Tab. 3.3 : Tableau récapitulatif des valeurs de  $\beta$  et de  $n_2$  dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz.

## 4 Interprétations et conclusions

### 4.1 Évolution des non linéarités d'ordre 3

Du tableau 3.3 page 136 nous tirons le tableau 4.1 suivant qui indique que les valeurs des non linéarités d'ordre 3 dans BBO, dépendent et de la direction de propagation du faisceau incident et de la nature de la croissance. En effet, nous pouvons remarquer que les cristaux Cz et TSSG présentent des valeurs de  $n_2$  et de  $\beta$  équivalentes dans la direction de l'axe optique. Soulignons aussi que ces valeurs sont proches de celles de la littérature ([Li97]). Par contre, il est notable que pour une propagation dans la direction d'accord de phase pour la conversion de fréquence 1064 nm vers 532 nm, des différences existent entre les deux croissances :

- Les cristaux Cz présentent des  $\beta$  plus faibles que ceux des échantillons TSSG
- Les cristaux Cz présentent des  $n_2$  plus grands que ceux des échantillons TSSG

Il semble alors que dans cette direction, les cristaux Cz présentent une absorption non linéaire plus faible que celle des cristaux TSSG, susceptible de générer un échauffement moindre dans le cristal.

Cristal	$I_{moyen}$ [GW/cm <sup>2</sup> ]	$n_{2moyen}$ [10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> /W]	$\beta_{moyen}$ [10 <sup>-11</sup> cm/W]
CzZ	125	8,7	2,3
TSSG Z	57	8,8	2,5
Cz GSH	63	9,6	1,4
TSSG GSH	58	6,5	2,4

Tab. 4.1 : Tableau synthétique des valeurs des non linéarités dans BBO suivant la croissance et la direction de propagation.

## 4.2 Figures de mérites

Il a été établi, dans le but de vérifier qu'un matériau est utilisable dans un dispositif ONL ultra rapide, les deux critères suivants :

$$W = \frac{n_2 I}{\alpha \lambda} \quad \text{et} \quad T = \frac{\lambda \beta}{n_2}$$

Une bonne figure de mérite correspond à :  $W \gg 1$  et  $T \ll 1$ . Ceci est significatif de l'équilibre entre l'effet Kerr et l'absorption multi-photonique dans le matériau. Si le critère sur  $W$  est respecté, alors l'autofocalisation ou l'autodéfocalisation est acceptable. Si le critère  $T$  est respecté alors, l'absorption multi-photonique est acceptable. Le tableau suivant résume les résultats dans notre cas.

Cristal	$I_{0moyen}$ (GW/cm <sup>2</sup> )	$\beta_{moyen}$ (10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> /W)	$n_{2moyen}$ (10 <sup>-11</sup> cm/W)	W (×10 <sup>6</sup> )	T (×10 <sup>-4</sup> )
Cz Z	124,65	8,74	2,29	4,05	2,79
Cz GSH	62,9	9,58	1,43	2,24	1,57
TSSG Z	57,11	6,84	2,47	1,87	2,96
TSSG GSH	58,21	6,52	2,11	1,41	2,54
(Li97)	40,17	≡0	4,54	0.68	0

**Tab. 4.2 :** Figures de mérite en Z-Scan dans les cristaux BBO.

L'équilibre entre l'effet Kerr et l'absorption non linéaire est toujours respecté quelque soit la technique de croissance ou la direction de propagation du faisceau.

## VI

# Mesures par conversion de fréquences

# Introduction

La propagation d'une onde lumineuse dans un milieu transparent excite les électrons des couches externes et déforme le nuage électronique des atomes et des molécules. Ainsi, il apparaît, sous l'action du champ lumineux de cette onde un petit dipôle supplémentaire oscillant avec le champ électrique incident. Ceci induit une nouvelle source de lumière composée du rayonnement électromagnétique du dipôle supplémentaire. L'approximation de l'optique linéaire consiste à interpréter cette réponse comme un effet proportionnel à la cause. Mais cette description des phénomènes n'est vraie que dans certaines limites de fréquences et d'amplitude du champ électrique incident. En dehors de ces limites, on entre dans le cadre de l'optique non linéaire (ONL) La comparaison [Fanton97] entre la force de rappel des électrons par le noyau et la force électrique générée par le champ incident est un bon moyen de fixer une limite entre ces deux descriptions. Typiquement, le champ intramoléculaire est de l'ordre de  $10^{11}Vm^{-1}$  pour une distance entre le noyau et les électrons de  $1\text{\AA}$ . L'avènement des lasers permet d'atteindre des amplitudes de champs incidents, de l'ordre de  $10^8 Vm^{-1}$ , qui ne sont plus négligeables devant les champs intramoléculaires. En 1961 le premier effet optique non linéaire [Franken61] a été découvert suite à la génération de l'harmonique double dans un cristal de quartz d'une radiation d'un laser à rubis. La description de ces processus peut se faire suivant une approche microscopique et macroscopique qui lie les moments dipolaires locaux et la polarisation électronique globale induits dans le matériau lors du passage d'une onde. Les principes théoriques et les origines de ces effets non linéaires dont plus particulièrement ceux de la génération de second harmonique (GSH) seront présentés dans la suite de cette section. Ensuite, les dispositifs nécessaires à la comparaison entre les cristaux Cz et TSSG du point de vue de leurs efficacités de conversion seront décrits avant de présenter et de commenter les résultats obtenus.

# 1

## Théorie des processus optiques non linéaires et application à BBO

### 1.1 Origines des effets ONL

#### 1.1.1 Point de vue microscopique

D'un point de vue microscopique[Muller98] le moment dipolaire local  $\mu$  d'un diélectrique soumis à un champ local  $e$  peut s'écrire soit comme la somme d'un terme permanent  $\mu_0$  et d'un terme induit  $\mu_{induit}$  :

$$\mu = \mu_0 + \mu_{induit} \quad (1.1)$$

Le développement limité suivant les puissances de ce champ local  $e$  est :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot e + \beta \cdot e \cdot e + \gamma \cdot e \cdot e \cdot e + \dots \quad (1.2)$$

Où :

- $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent de la molécule.
- $\alpha$  est un tenseur de rang 2 décrivant les effets linéaires ; il exprime la polarisabilité linéaire.
- $\beta$  est l'hyperpolarisabilité quadratique (tenseur de rang 3) ; il exprime les effets non linéaires d'ordre 2.
- $\gamma$  est l'hyperpolarisabilité cubique (tenseur de rang 4), il exprime les effets non linéaires d'ordre trois.

Dans le cas des faibles intensités du champ incident,  $\alpha$  est prépondérant et les autres termes du développement peuvent être négligés. La réponse au champ incident est alors :

$$\mu_{induit} = \alpha \cdot e \quad (1.3)$$

Cette réponse est proportionnelle à l'excitation dans le cadre de l'optique linéaire. Par contre, pour de très fortes intensités, les autres termes du développement dans l'équation 1.1) ne peuvent plus être négligés dans le cas de l'optique non linéaire.

### 1.1.2 Point de vue macroscopique

A l'échelle macroscopique [Muller98], la polarisation  $\vec{P}$  représente la densité de moment dipolaire du milieu. Les principes qui régissent la polarisation de la matière permettent d'écrire les équations suivantes sur le moment dipolaire à l'état libre (sans contrainte de champ extérieur) :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_{induit} \quad (1.4)$$

Où  $\vec{P}_0$  est la polarisation permanente et où la polarisation induite vaut :

$$\vec{P}_{induit} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (1.5)$$

Ici,  $\chi$  représente la susceptibilité diélectrique.

En considérant les ions immobiles aux fréquences optiques, seuls les électrons contribuent à la susceptibilité.

Cependant l'équation 1.5 n'est valable que pour les champs de faibles intensités et décrit ce qui est du domaine de l'optique linéaire .

Quand l'intensité du champ est proche de l'intensité de celle de la force atomique ( $10^7 - 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$ ), comme c'est le cas pour la lumière laser , le champ électrique est suffisamment fort pour affecter la matière jusqu'à changer ses paramètres optiques. La polarisation induite contient alors dans son expression un terme linéaire (équation 1.5) auquel on ajoute les termes non linéaires tels que :

$$\vec{P}_{induit} = \epsilon_0 \cdot \sum_n \chi^{(n)} \cdot \vec{E}^n \quad (1.6)$$

$$= \epsilon_0 \cdot \left( \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} * \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} * \vec{E} * \vec{E} + \dots \right) \quad (1.7)$$

$\chi^{(1)}$  est le terme linéaire valant  $\chi$  dans l'équation 1.5.

$\chi^{(n)}$  représente les susceptibilités diélectriques d'ordre  $n$ . C'est un tenseur de rang  $n+1$  qui permet de tenir compte de l'anisotropie du milieu. Soulignons qu'en toute rigueur, les susceptibilités dépendent de toutes les fréquences mises en jeu dans le matériau.

Comme dans la plupart des cristaux ONL, la part ONL de  $\chi$  dépend de la direction de la polarisation et de celle du champ électrique,  $\chi^{(p)}$  est alors un tenseur noté  $\chi_{ijk}^{(p)}$ .

Les formulations très générales des équations 1.4 et 1.6 permettent de rendre compte de la polarisation née de l'interaction, au sein du diélectrique, d'ondes de diverses fréquences ou même de champs continus.

## 1.2 La génération d'harmonique

### 1.2.1 Considérations générales

De manière générale, l'interaction entre deux ondes de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  donne une onde de pulsation  $\omega_3$  telle que :

- $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$  : c'est de la GSF i.e. génération de somme de fréquences. ( $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les pulsations des ondes fondamentales et  $\omega_3$  celle de l'onde générée).
- $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2$  : c'est de la GDF, génération de différence de fréquences.
- La GSH est un cas particulier de la GSF où  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  et  $\omega_3 = 2\omega$ . C'est pourquoi elle peut être produite par une seule source de lumière.

### 1.2.2 La génération de second harmonique

La génération de second harmonique, décrite par la susceptibilité d'ordre deux  $\chi_{ijk}^{(2)}$  est due au transfert d'une partie de l'énergie de l'onde incidente de pulsation  $\omega$  se propageant dans le milieu en une onde de pulsation  $2\omega$  d'énergie double se propageant dans le même milieu.

Dans un milieu isotrope, le comportement des électrons ne varie pas avec la direction relative de propagation de la lumière dans le réseau cristallin. Ainsi, la transformation suivante  $\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$  laisse la polarisation inchangée et permet d'écrire :

$$P(\vec{x}) = P(-\vec{x}) \quad (1.8)$$

Ce qui se traduit d'après l'algèbre des tenseurs par la transformation suivante :

$$\chi_{ijk}^{(p)}(\vec{x}) = -\chi_{ijk}^{(p)}(-\vec{x}) \quad (1.9)$$

En considérant l'équation 1.6, la condition de symétrie dans l'équation 1.8 n'est remplie que si tous les coefficients des ordres pairs de  $\chi_{ijk}^{(p)}$  sont nuls.

Ceci implique qu'aucun matériau centrosymétrique ne peut générer d'harmonique d'ordre 2. Ainsi, les gaz, les fluides et les solides isotropes ne donnent pas lieu à des processus de second ordre.

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

Ce qui donne :

$$P_{NL}(2\omega) = d_{ijk} \cdot E \quad (1.10)$$

Le tenseur  $d_{ijk}$  d'ordre 3 comporte 27 composantes. Mais, leur nombre peut être réduit dans le cas de la GSH.

En effet, les deux champs intervenant dans le deuxième terme de l'équation (1.6) sont équivalents, ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18. 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 suivante :

$$\vec{P}_{NL}(2\omega) = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x^\omega E_x^\omega \\ E_y^\omega E_y^\omega \\ E_z^\omega E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_z^\omega E_x^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

De plus, dans le cas de matériaux transparents, les relations de Kleinman [Dmitriev91] montrent que les coefficients non linéaires (NL) sont invariants par permutation de tous les indices. Ceci réduit le nombre de coefficients indépendants à 10. Nous observons donc dans le cas le plus général les relations suivantes :

$$\begin{aligned} d_{21} &= d_{16} , d_{24} = d_{32} ; \\ d_{31} &= d_{15} , d_{13} = d_{35}, d_{14} = d_{36} = d_{25} \\ d_{12} &= d_{26} , d_{32} = d_{24}. \end{aligned}$$

## 1.3 Efficacité de conversion et accord de phase en GSH

### 1.3.1 Efficacité de conversion dans le cas d'une onde plane

Considérons un faisceau laser de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $k^\omega$  se propageant à travers un cristal NL. En chaque point une onde de pulsation  $2\omega$  est créée. L'onde harmonique créée à  $x$  ne sera pas en phase avec celle générée en  $x + \Delta x$ . Ainsi tous les harmoniques doubles générés durant le passage du laser à travers le cristal vont interférer entre eux créant ainsi une onde qui va osciller avec une intensité totale multipliée par le facteur :

$$\frac{\sin^2(\Delta k \cdot L/2)}{(\Delta k \cdot L/2)^2} \quad (1.12)$$

Où  $\Delta k = k^{2\omega} - 2 \cdot k^\omega$  et L est la longueur de cristal traversée.

$L_c$  est la longueur de cohérence, i.e. la distance entre deux maxima d'intensité.

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi}{k^{2\omega} - 2 \cdot k^\omega} \quad (1.13)$$

On montre que, dans le cas d'une onde incidente plane, la puissance  $P(2\omega)$  de l'onde générée à  $2\omega$  peut s'exprimer en fonction de la puissance  $P(\omega)$  de l'onde incidente à  $\omega$  de la façon suivante :

$$P^{2\omega} = \frac{4\omega^2}{S} \left( \frac{\varepsilon_0}{\mu_0} \right)^{3/2} \left( \frac{d_{eff}^2}{n_{2\omega} n_\omega^2} \right) \text{sin}_C \left( \frac{\Delta k * L}{2} \right) L^2 [P^\omega]^2 \quad (1.14)$$

Où :

- $d_{eff}$  est le coefficient effectif NL, combinaison linéaire de  $d_{ij}$ , dépendant de la symétrie du matériau et de la direction de propagation
- $n_\omega$  est l'indice de réfraction à la pulsation  $\omega$ .
- $n_{2\omega}$  est l'indice de réfraction à la pulsation  $2\omega$ .
- $S$  est la surface du faisceau incident.
- $\Delta k$  est la différence entre les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde harmonique.

### 1.3.2 Accord de phase

#### a) définitions générales

L'équation 1.14 montre que l'efficacité de conversion maximale est obtenue pour :

$$\sin_C \left( \frac{\Delta k L}{2} \right) = 1$$

Soit

$$\Delta k = 0$$

Cette condition pouvant être réalisée vectoriellement ou scalairement, deux accords de phase existent dans les milieux biréfringents :

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

Le schéma suivant représente ces deux accords de phase.

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

#### b) accord de phase colinéaire

La condition  $\Delta k = 0$  impose une relation entre les indices de réfraction des ondes fondamentales  $(\omega; k_1)$ ,  $(\omega; k_2)$  et leur résultante  $(2\omega; k_3)$  qui s'écrit :

$$k_3 = k_1 + k_2 \iff \frac{2\omega n_3}{C} = \frac{(\omega n_1 + \omega n_2)}{C} \iff 2n_3 = n_1 + n_2. \quad (1.15)$$

Selon les valeurs des indices de réfraction à  $\omega$  et à  $2\omega$ , il existe deux types d'accord de phase dans les milieux biréfringents.

- Dans 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. A titre d'exemple, la figure 1.2 montre comment l'accord de phase de type I peut être réalisé dans un cristal uniaxe négatif. La condition  $n(2\omega) = n_0(\omega)$  est réalisée pour la valeur  $\theta_{PM}$  de l'angle  $\theta$  entre la direction de propagation de l'onde incidente et l'axe optique.

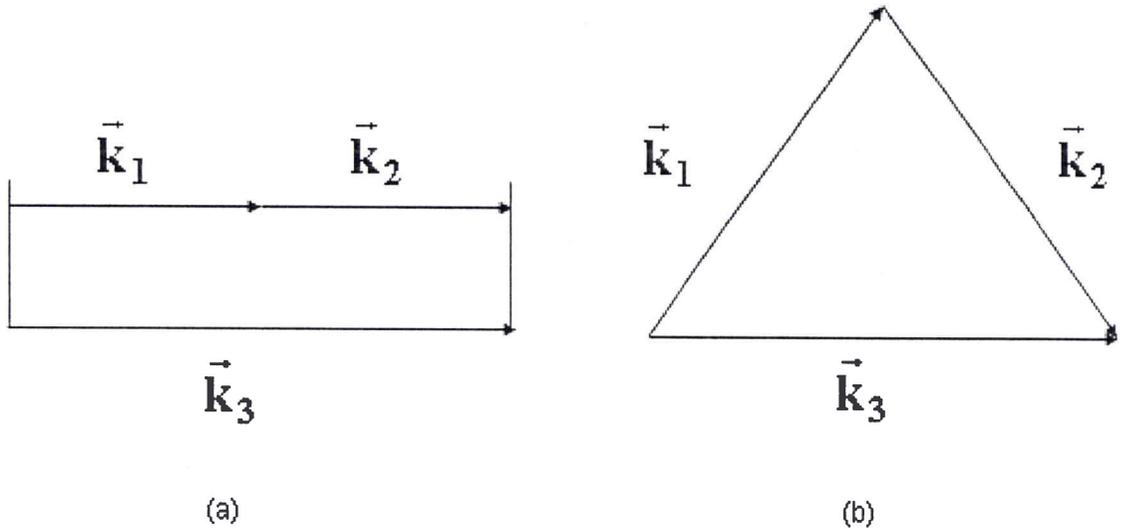


Fig. 1.1 : Accord de phase dans les matériaux biréfringents : a ) accord de phase colinéaire, b) accord de phase non colinéaire.

- Dans l'accord de phase de type II, les deux ondes fondamentales ont des polarisations différentes et la troisième onde à  $2\omega$  a une polarisation parallèle à l'une des deux ondes à  $\omega$ .

Le tableau 1.1 résume les relations obtenues pour un cristal uniaxe entre les indices selon les différents types d'accord de phase.

La connaissance précise des indices de réfraction du milieu à  $\omega$  et à  $2\omega$  permet de déterminer les différentes directions d'accord de phase. Dans notre étude nous nous intéressons surtout à l'accord de phase pour le cas d'un cristal uniaxe. Dans le cas des cristaux uniaxes, l'indice ordinaire est constant en fonction de la direction de propagation et l'indice extraordinaire vérifie la relation suivante :

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin(\theta))^2 + (n_e \cos(\theta))^2}} \quad (1.16)$$

Les valeurs des angles d'accord de phase pour les cristaux uniaxes positifs et négatifs, et pour des accords de phase de type I et II sont calculées à partir des données du tableau 1.1. Les expressions correspondantes sont résumées dans les tableaux 1.2 et 1.3 page 147.

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

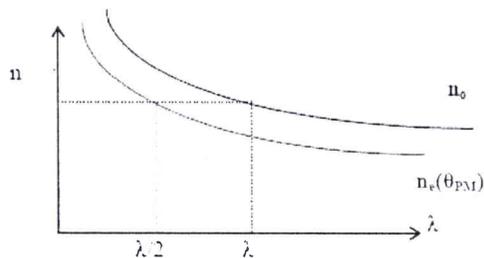


Fig. 1.2 : Accord de phase de type I dans un cristal uniaxe négatif.  $\theta_{PM}$  est l'angle d'accord de phase.

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

Tab. 1.1 : Tableau récapitulatif des types d'accord de phase.

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

Tab. 1.2 : Angles d'accord de phase pour les cristaux uniaxes négatifs dans les accords de phase de types I et II.

Milieu uniaxe Positif	
Type I	$\sin^2(\theta_{PM}) = \frac{(n_O^\omega)^{-2} - (n_O^{2\omega})^{-2}}{(n_e^\omega)^{-2} - (n_e^{2\omega})^{-2}}$
Type II	$\sin^2(\theta_{PM}) = \frac{\left\{ \frac{n_O^\omega}{2n_O^{2\omega} - n_O^\omega} \right\}^2 - 1}{\left[ \frac{n_O^\omega}{n_e^\omega} \right]^2 - 1}$

Tab. 1.3 : Angles d'accord de phase pour les cristaux uniaxes positifs dans les accords de phase de types I et II.

### 1.3.3 Phénomène de double réfraction

D'après l'équation 1.14, une autre grandeur intervenant dans le développement de  $d_{eff}$  est l'angle du double réfraction plus souvent appelé angle de walk-off (noté  $\rho$ ). Ce phénomène correspond à une différence d'orientation entre les directions de propagation du flux énergétique et de l'onde elle-même.

En effet, la biréfringence des cristaux fait que les vecteurs  $\vec{k}$  et de Poynting ne sont pas colinéaires ; il y a divergence du faisceau. L'angle entre les deux vecteurs est l'angle de walk-off. Une grande biréfringence implique un grand walk-off ce qui se traduit par une séparation spatiale entre le point d'incidence et le point de sortie des ondes et dégrade alors le couplage d'énergie entre les deux ondes ainsi que l'efficacité de conversion.

Dans le cas d'un cristal uniaxe, il n'y a qu'une seule polarisation qui subit une déviation due à l'effet walk-off, c'est celle de l'onde extraordinaire ; l'onde ordinaire ne présente pas de walk-off.

Il est donc primordial de connaître précisément l'amplitude du phénomène de walk-off pour évaluer l'aptitude d'un cristal à être utilisé comme doubleur de fréquence. L'équation 1.14 montre que la puissance de l'onde harmonique dans le cas d'une onde plane est proportionnelle au carré de la longueur du cristal traversée. Mais le phénomène de walk-off est un facteur limitant à l'augmentation de  $L$  pour l'augmentation de la puissance de l'onde harmonique.

### 1.3.4 Efficacité de conversion dans le cas d'un faisceau gaussien

La théorie de la GSH pour un faisceau gaussien a été étudiée en détail par Kleinman et Boyd [Kleinman62 ; Boyd64] qui ont développé une théorie permettant de calculer l'efficacité de conversion pour le type I dans le cas de faisceaux gaussiens. Plus tard, Zondy [Zondy91] a poursuivi l'étude pour l'accord de phase de type II.

La formule 1.14 donnant l'efficacité de conversion dans le cas d'une onde plane, ne tient pas compte de l'effet de focalisation ni de la réponse propre du matériau à ces conditions de focalisation. Zondy [Zondy91] donne une formule qui corrige le facteur sinus cardinal par la fonction  $G$  qui elle, prend en compte la répartition spatiale du faisceau lors de la traversée d'un milieu de longueur  $L$ .

Ces travaux ont établi que, dans le cas d'un faisceau gaussien focalisé à l'intérieur de cristal, l'efficacité de conversion est définie par :

$$\Gamma_{GSH} = \frac{P(2\omega)}{P(\omega)^2} \quad (1.17)$$

et peut s'écrire :

$$\Gamma_{GSH} \equiv \frac{P(2\omega)}{P(\omega)^2} = \frac{2\omega^2 L^2 (d_{eff}^2)}{\pi \epsilon C^3 n_{\omega}^2 n_{2\omega} W_0} \exp(-\alpha_{2\omega} L) G(L, \omega_0, \rho, \Delta k) \quad (1.18)$$

Où :

- $P(\omega)$  est la puissance fondamentale en entrée de cristal
- $P(2\omega)$  est la puissance harmonique en sortie de cristal
- $W_0$  est le col (waist) du faisceau fondamental
- $L$  est la longueur du cristal
- $d_{eff}$  est le coefficient non linéaire effectif
- $\alpha_{2\omega}$  est l'absorption de l'onde harmonique

La fonction  $G$  étant la suivante :

$$G(\lambda, t, f, \beta, \epsilon) \equiv t^{-2} \int_0^t \int_0^t \left[ dydy' \frac{|-\lambda(y+y') - b(y-y')\hat{z} - c(y^2 - y'^2)|}{[1 + i(y/\beta - f)][1 - i(y'/\beta - f)]} \right] \exp(-i\epsilon(y - y')) \quad (1.19)$$

Les paramètres du faisceau et du cristal définis dans la fonction  $G$  sont tels que :

- $\lambda = \alpha \frac{W_0}{\rho}$
- $\alpha = \alpha_\omega - \frac{\alpha_{2\omega}}{2}$
- $t = \frac{\rho L}{W_0}$  est la longueur normalisée du cristal par rapport à la longueur traversée par le faisceau qui est  $L$ .
- $f = \eta l$  avec  $\eta$  qui caractérise la position du waist dans le cristal. Pour les conversions de types I et II  $\eta$  vaut 0,5.
- $l = \frac{L}{Z_R}$  où,  $Z_R = \frac{k_\omega W_0^2}{2}$
- La double réfraction (walk-off) par rapport à la divergence du faisceau s'écrit :  $\beta = \frac{\rho W_0}{Z_R}$
- $\epsilon = \frac{\Delta K}{\beta}$  caractérise le désaccord de phase  $\Delta k$  normalisé par le paramètre de divergence.

L'approche que nous proposons ici, permet de faire le calcul de la fonction  $G$  sous sa forme la plus générale pouvant être utilisée dans le cas de fortes et de faibles focalisations. Il est donc possible à partir de la détermination expérimentale des puissances en cause et du calcul de la fonction  $G$  d'obtenir la valeur du coefficient effectif  $d_{eff}$  ONL et ce sans cristal de référence.

## 1.4 Grandeurs caractéristiques pour la conversion de fréquence dans BBO

### 1.4.1 Indice de réfraction

Les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire de BBO aux longueurs d'ondes fondamentales et harmoniques auxquelles nous nous intéressons sont résumées dans le tableau 1.4.

La longueur d'onde 532 nm est obtenue par génération de second harmonique d'un laser Nd-YAG émettant un rayonnement à 1064 nm. Le rayonnement Ultra-Violet à 266 nm résulte lui de la conversion par GSH de la lumière visible à 532 nm. Ce phénomène est souvent appelé génération de quatrième harmonique ( $\lambda/4$  du Nd :YAG) même s'il correspond physiquement à un phénomène de GSH.

$\lambda(\text{nm})$	$n_o$	$n_e$
1064	1,65510	1,54254
532	1,67493	1,55552
266	1,75707	1,61461

Tab. 1.4 : Indices de réfraction dans BBO à 1064, 532 et 266 nm [Eimerl 87].

### 1.4.2 Angle d'accord de phase et angle de double réfraction

Pour les deux conversions de 1064nm vers 532 nm et de 532 nm vers 266 nm, les deux types d'accord de phase sont possibles. Les valeurs des angles d'accord de phase ainsi que celles des angles de double-réfraction correspondants sont résumées dans le tableau ci-dessous :

GSH	Type I	Type II
1064nm $\Rightarrow$ 532nm	$\theta_{PM} = 22.88^\circ$ $\rho = 3.2^\circ$ $\phi = 0^\circ$	$\theta_{PM} = 32.56^\circ$ $\rho = 3.95^\circ$ $\phi = 90^\circ$
532nm $\Rightarrow$ 266nm	$\theta_{PM} = 47,37^\circ$ $\rho = 4,78^\circ$ $\phi = 0^\circ$	$\theta_{PM} = 82.31^\circ$ $\rho = 1,19^\circ$ $\phi = 90^\circ$

Tab. 1.5 : Valeurs des angles d'accord de phase ( $\theta$ ), de walk-off ( $\rho$ ) et azimuthal ( $\phi$ ) dans BBO pour les conversions 1064 nm vers 532 nm et 532 nm vers 266 nm.

Ces valeurs ont été calculées à partir du jeu d'indice reporté dans le tableau 1.4. Étant donné que les angles d'accord de phase que nous avons mesuré expérimentalement sont en parfait accord avec ces valeurs, ceci conforte notre choix sur ces valeurs d'indices par rapport à d'autres existant dans la littérature.

### 1.4.3 Développement du coefficient non linéaire $d_{eff}$

BBO appartenant au groupe ponctuel 3m, les expressions de  $d_{eff}$  pour les deux types d'accord de phase sont les suivantes :

$$d_{eff}^I = d_{31} \sin(\theta) - d_{22} \cos(\theta) \sin(3\phi) \quad (1.20)$$

et,

$$d_{eff}^{II} = d_{22} \cos^2(\theta) \cos(3\phi) \quad (1.21)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre la direction de propagation et l'axe optique z.  $\phi$  est l'angle entre la projection du vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans le plan (xy) et l'axe x.

## 1.5 Méthode de mesure des coefficients effectifs NL et valeurs pour BBO dans la conversion 1064 nm vers 532 nm

### 1.5.1 Valeurs des $d_{eff}$ dans la littérature

La méthode la plus souvent utilisée pour mesurer les coefficients NL est basée sur la comparaison entre l'intensité convertie par le cristal dont on veut déterminer les coefficients et celle convertie par un cristal de référence placé dans le même dispositif. Cette façon de procéder conduit à donner des valeurs relatives des coefficients recherchés avec des valeurs de référence qui elles mêmes divergent selon les auteurs. Le tableau 1.6 résume les valeurs des coefficients disponibles dans la littérature [Klein2003] et montre leur disparité. Ainsi, nous trouvons des valeurs de  $d_{22}$  pour BBO comprises entre 1,6 et 2,6 pm/V.

### 1.5.2 Valeurs des $d_{eff}$ mesurées au LMOPS

Pour régler le problème posé par ces disparités, il a été développé dans notre laboratoire une technique de mesure absolue des  $d_{eff}$  [Klein2003] permettant de connaître sans cristal de référence les coefficients effectifs d'un cristal donné en tenant compte des conditions de focalisation et de la réponse spécifique du matériau.

A cette fin, un banc de mesure a été spécialement élaboré. Il permet la conversion du rayonnement de longueur d'onde fondamentale vers celui de son harmonique tout en mesurant de manière simultanée les puissances de ces deux faisceaux. La prise en compte à travers la fonction G des paramètres physiques des faisceaux permet de remonter au  $d_{eff}$  via la détermination de l'efficacité de conversion maximale [Zondy91 ; Klein2003]. La prochaine section fera l'objet d'explications plus détaillées sur la méthode et les calculs y attendant.

Le tableau 1.7 page 154 [Klein2003] regroupe les valeurs des coefficients effectifs de conversion de fréquence  $d_{eff}^I$  et  $d_{eff}^{II}$  mesurés dans notre laboratoire sur des cristaux BBO-TSSG provenant du RISSPO et taillés selon différents angles correspondant aux deux types d'accord de phase pour la conversion de 1064 nm vers 532 nm.

Les cristaux utilisés pour les conversions de type I sont taillés de deux façons différentes correspondant à des plans de propagation YZ d'une part et XZ d'autre part. Ceux utilisés pour la conversion de type II sont taillés dans un plan de propagation XZ. La constance des résultats obtenus sur des cristaux de longueurs différentes dans des conditions de focalisations variées (il a été préalablement mesuré que les lentilles de focalisation de focales de 200 mm et 300 mm correspondent respectivement à des waists de 56 et 80  $\mu\text{m}$ ) attestent de la validité de la méthode. Ces valeurs nous donnent aussi accès aux coefficients  $d_{31}$  et  $d_{22}$  via les relations 1.20 et 1.21.

Dans les plans XZ où  $\phi$  est nul, en prenant les valeurs moyennes de  $d_{eff,I}^{XZ}$  et  $d_{eff,II}^{XZ}$  (respectivement  $0,1 \pm 0,02$  et  $1,5 \pm 0,07$  pm/V) nous pouvons calculer grâce aux équations précédentes les valeurs suivantes :

$$d_{31} = 0,26 \pm 0,05 \text{ pm/V} \text{ et } d_{22} = 2,11 \pm 0,1 \text{ pm/V}.$$

Les valeurs de  $d_{31}$  et de  $d_{22}$  reportées dans l'équation 1.20 donnant  $d_{eff,I}^{YZ}$  permettent de statuer sur le signe de  $d_{31} \times d_{22}$ . En effet, si on les suppose de même signes,  $d_{eff,I}^{YZ}$  vaut 2,04 pm/V et 1,84 dans le cas contraire. La valeur expérimentale moyenne de  $d_{eff,I}^{YZ}$  valant 1,76 pm/V, cette méthode permet de conclure que  $d_{31}$  et  $d_{22}$  sont de signes opposés.

Références	Coefficients (pm/V)				Méthode de mesure
	$d_{22}$	$d_{31}$	$d_{eff}^I$	$d_{eff}^{II}$	
[Chen85]	$(4,1 \pm 0,2)d_{36KDP}$	$(0,07 \pm 0,03)d_{22}$	$(3,5 \pm 0,2)d_{36KDP}$		Franges de Maker Accord de phase
[Eimerl 87]	$1,6 \pm 0,4$	$d_{31} < 0,05d_{22}$ $d_{31} < 0,08$	$1,44 \pm 0,4$	$1,13 \pm 0,3$	D'après [Chen85] avec $d_{36KDP} = 0,39$ Valeurs déduites
[Chen88]	$2,58 \pm 0,12$	$0,18 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	D'après [Chen85] avec $d_{36KDP} = 0,63$ Valeurs déduites
[Nikogosyan91]	$1,78 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,06$	$1,59 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,07$	D'après [Chen85] avec $d_{36KDP} = 0,435$ Valeurs déduites
[Fan89 ;Eckart90]	$2,16 \pm 0,08$	négligeable	$1,94 \pm 0,07$	$1,53 \pm 0,06$	Valeur déduite
[Roberts92]	2,3	0,1			D'après [Chen85 ;Eimerl 87]
[Beckert98]	2,3	0,16 2,06	1,63		D'après [Chen85] Valeurs déduites

**Tab. 1.6 :** Tableau récapitulatif des valeurs de la littérature des coefficients de  $d_{eff}$  et de  $d_{ij}$  pour les conversions de type I et II avec BBO [Klein2003]. Les valeurs déduites sont issues directement des calculs menés d'après les publications citées.

Type d'accord de phase	Plan de propagation	Taille en mm du cristal	Focale de la lentille en mm	Fonction G à $\Delta k=0$	$d_{eff}$ en pm/V
Type I	YZ( $d_{effI}^{YZ}$ )	4,5	200	0,3442	1,75±0,05
		4,5	300	0,4636	1,77±0,07
		7	200	0,2293	1,77±0,07
		7	300	0,3219	1,78±0,06
	XZ( $d_{effI}^{XZ}$ )	4	200	0,9792	0,10±0,01
		4	300	0,5057	0,105±0,01
Type II	XZ( $d_{effII}$ )	1,2	200	0,4985	1,48±0,05
		1,2	300	0,6971	1,51±0,06
		2,4	200	0,1553	1,48±0,05
		2,4	300	0,3089	1,53±0,05
		4,5	200	0,0438	1,45±0,03
		4,5	300	0,0922	1,54±0,04

Tab. 1.7 : Valeurs des coefficients effectifs en GSH de BBO-TSSG [Klein2003] dans la conversion 1064 vers 532 nm selon la taille des cristaux, le plan de propagation du faisceau et la focalisation choisie.

## 2

# Dispositifs

### 2.1 La source laser

Le laser Nd :YAG utilisé est le T40Y70106Q de la série T de Spectra Physics. Les principales caractéristiques de ce laser pouvant fonctionner en mode continu ou impulsif, sont résumées dans les tableaux ci-dessous :

Caractéristiques générales	
Longueur d'onde	1064 nm
Énergie d'impulsion , 1Hz	1,5 mJ
Durée d'impulsion	100 ns
Puissance moyenne, 10 Hz	>6,5 W
Mode spatial	TEM <sub>00</sub>

**Tab. 2.1 :** *Caractéristiques générales du laser Nd-YAG utilisé pour la génération de second harmonique dans BBO.*

## 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 quels deux axes orthogonaux	

Tab. 2.2 : Caractéristiques optiques du faisceau du laser Nd-YAG utilisé pour la génération de second harmonique dans BBO.

## 2.2 Dispositif de conversion IR-Visible

Le banc de mesure dont le schéma est représenté sur la figure 2.1 comporte les deux bras suivants :

- un bras de référence sur lequel est prélevé une partie de la puissance incidente. La mesure se fait à l'aide de la thermopile ( $P_o(\omega)$ ).
- un bras principal où l'on place le cristal à caractériser.

Le bras principal comprend :

- une lame demi-onde permettant d'adapter la direction de polarisation du laser en fonction du type d'accord de phase et de la taille de l'échantillon.
- une lentille convergente, dont la focale peut-être modifiée facilement à l'aide d'un système de barillet tournant, permet de focaliser le faisceau dans le cristal.
- un support permettant des réglages en translation et en rotation sur lequel est placé l'échantillon. La rotation dont l'axe est perpendiculaire au plan de propagation de ce support est équipé d'une motorisation.
- une seconde lentille, traitée anti-reflet dans le vert et dans l'infrarouge, est placée après l'échantillon de façon à former un afocal avec la première lentille. Ainsi, le faisceau arrive parallèle sur les optiques qui suivent sur le banc.
- un séparateur  $\omega/2\omega$  puis un filtre interférentiel centré à 532nm, permettent de ne conserver que le faisceau vert dont la puissance est mesurée à l'aide de la photodiode ( $P_o(2\omega)$ ).

Différents réglages sont effectués de façon à obtenir un maximum de puissance dans le vert :

- le réglage en rotation permet de se placer parfaitement à l'angle d'accord de phase (incidence normale si la taille du cristal est correcte)
- le réglage de la lame demi-onde permet d'optimiser la direction de polarisation
- le réglage en translation du cristal le long de la direction de propagation permet d'optimiser la position du cristal par rapport au plan du col du faisceau.

La puissance infrarouge  $P(\omega)$  arrivant réellement sur l'échantillon et la puissance verte totale  $P(2\omega)$  générée à la sortie du cristal sont déduites des puissances mesurées  $P_0(\omega)$  et  $P_0(2\omega)$ . Les valeurs retenues pour ces puissances mesurées tiennent compte des coefficients de transmission des différents éléments optiques ainsi que des réflexions sur les faces du cristal dans le vert et dans l'infra rouge.

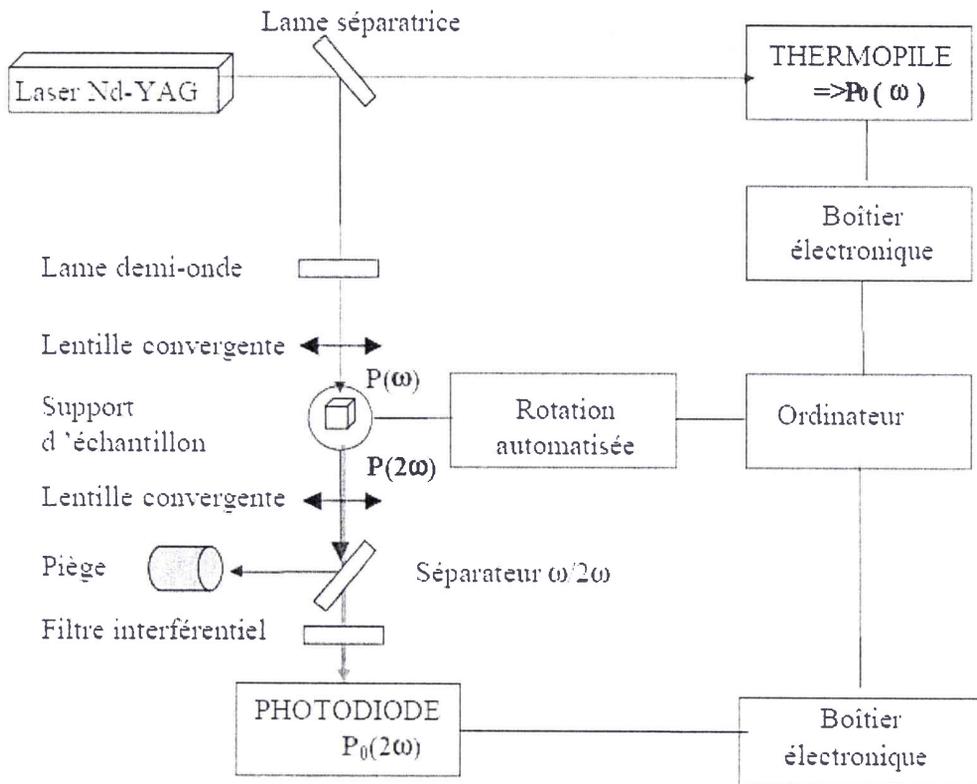


Fig. 2.1 : Montage utilisé pour la génération de second harmonique du laser Nd :YAG

La fonction  $G$  permet de tenir compte des modifications qu'implique la focalisation dans les caractéristiques du faisceau incident telle que le waist et dans celles du cristal telles que les indices de réfraction, la longueur de celui-ci dans la direction de propagation et le type d'accord de phase. Son calcul est géré par programme qui avait déjà été mis en place à l'aide du logiciel Turbo Pascal.

Ces différents calculs avaient déjà fait l'objet d'une automatisation à l'aide du logiciel LabVIEW (National Instrument) qui permet d'obtenir directement  $d_{eff}$  pendant la mesure de  $P_0(2\omega)$  et de  $P_0(\omega)$ .

La valeur théorique de la fonction  $G$  et l'équation 1.18 page 148 nous permettent de déduire grâce à la valeur expérimentale du rapport  $P(2\omega)/P(\omega)^2$  la valeur du coefficient  $d_{eff}$ .

## 2.3 Dispositif de conversion Visible-UV

La génération de l'harmonique quatrième du Nd :YAG est basée sur le principe d'un double doublage de fréquence. Le montage dérive directement du précédent. Il permet de réaliser un premier doublage à l'aide d'un cristal de BBO taillé selon l'angle d'accord de phase de type I soit  $\theta_{PM} = 22,9^\circ$  ( angle entre la direction de propagation et l'axe optique) et pour  $\phi = 0^\circ$ .

Le second doublage utilise l'onde à 532 nm générée par le premier cristal de BBO. Après le premier cristal, l'onde générée à 532 nm est séparée de l'onde à 1064 nm non convertie. Une partie de ce faisceau à 532 nm est alors prélevée pour permettre une mesure simultanée de la puissance à 532 nm et de celle obtenue à 266 nm grâce à un second doublage de fréquence. Ce dernier est effectué à l'aide d'un cristal de BBO taillé selon l'angle d'accord de phase de type I qui, pour cette conversion, est égal à  $47,4^\circ$ . L'onde à 266 nm est séparée de l'onde à 532 nm non convertie à l'aide d'un prisme puis mesurée à l'aide d'une photodiode comme l'indique le schéma de la figure 2.2.

### Banc de mesure pour la conversion 532=>266 nm

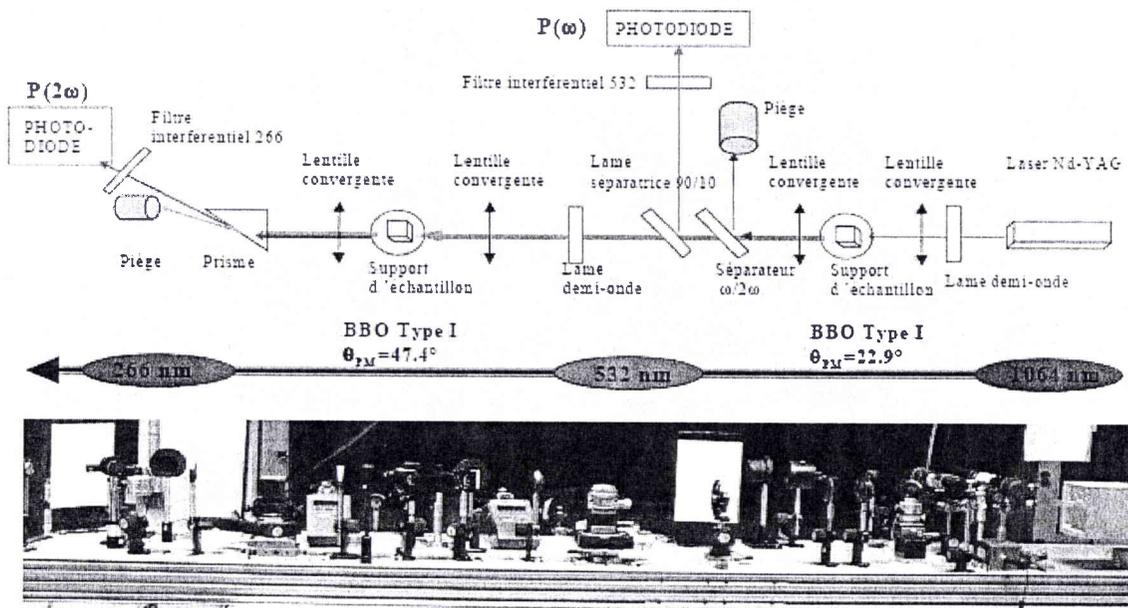


Fig. 2.2 : Montage utilisé pour la génération du quatrième harmonique du Nd :YAG

# 3

## Mesures et résultats

### 3.1 Conversion infrarouge-visible dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz

#### 3.1.1 Mesures en continu

Les mesures de  $d_{eff}$  des cristaux de BBO Cz synthétisés au laboratoire ont été effectuées sur deux cristaux taillés selon l'angle d'accord de phase de type I, dans le plan YZ. Les deux cristaux mesurent respectivement 5,1 et 4,5 mm le long de la direction de propagation. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 3.1.

Type d'accord de phase	Plan de propagation	Taille en mm du cristal	Waist de la lentille ( $\mu\text{m}$ )	$d_{eff}^I$ en pm/V
Type I	YZ( $d_{eff,I}^{YZ}$ )	5,1	92	$1,81 \pm 0,09$
		4,5	92	$1,79 \pm 0,08$

**Tab. 3.1 :** Valeurs des coefficients effectifs de conversion de fréquence de BBO Cz dans la conversion 1064nm vers 532 nm pour deux longueurs de cristal, un plan de propagation (YZ) et un waist de 92  $\mu\text{m}$ .

Cette méthode de mesure absolue du  $d_{eff}$  avec une source continue a été validée [Klein2003] pour BBO TSSG dans différentes conditions de focalisation ainsi que pour d'autres matériaux (LiNbO<sub>3</sub>, GdCOB, LBT, ClBO,...). Même si les valeurs obtenues sont, comme dans d'autres techniques, entachées d'une barre d'erreur de l'ordre de 10%, l'intérêt est de pouvoir réellement comparer les  $d_{eff}$  de différents cristaux testés sur ce banc car les mesures sont toujours faites selon le même procédé en tenant compte de la réponse spécifique du matériau aux conditions de focalisation.

Les valeurs calculées nous permettent de dire que les cristaux BBO-Cz présentent des coefficients proches de ceux des cristaux BBO-TSSG indiqués dans le tableau 1.7 page 154.

Pour le second cristal de dimensions  $(4,5 \times 3,5 \times 5,1 \text{ mm}^3)$ , nous avons effectué un balayage dans le plan du col du faisceau ( $W_0=92 \mu\text{m}$ ), transversalement à la direction de propagation avec un pas de  $500 \mu\text{m}$  afin de vérifier l'homogénéité de l'efficacité de conversion comme l'indique la figure 3.1.

Nous constatons que les valeurs des  $d_{eff}$  scannées dans ce plan sont très peu éloignées les unes des autres exceptées en quelques points très proches des bords de l'échantillon. Le cristal semble donc avoir des propriétés ONL homogènes.

Ceci nous permet d'envisager la mesure des ces propriétés en mode impulsionnel.

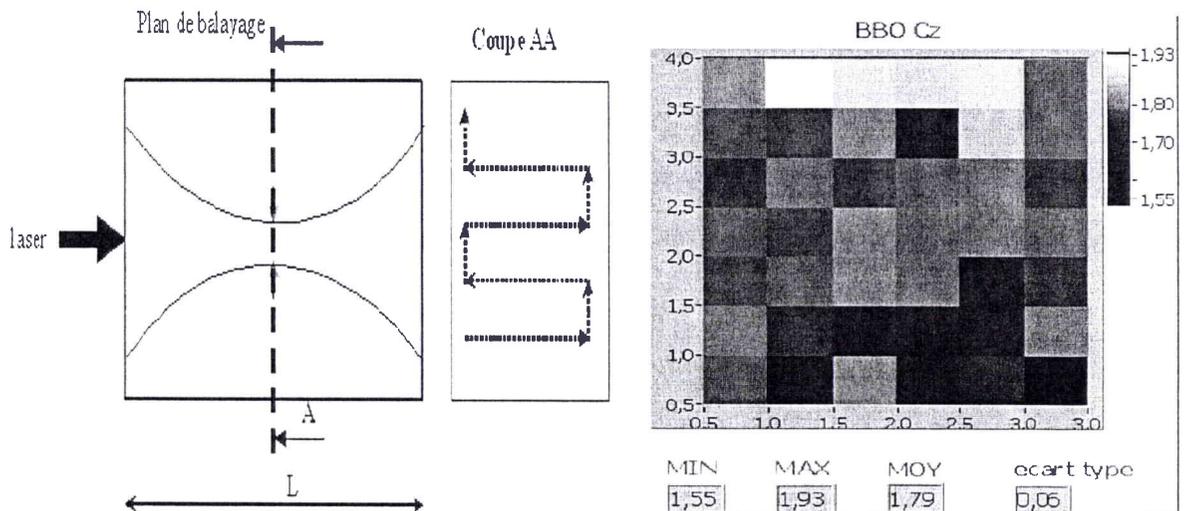


Fig. 3.1 : Valeurs des  $d_{eff}$  mesurés dans le plan transverse d'un cristal de BBO-Cz. Le balayage s'effectue avec un pas de  $500 \mu\text{m}$ .

### 3.1.2 Mesures en mode impulsif

Les mesures en mode impulsif sont effectuées sur les cristaux Cz LMOPS de longueur 5,1 mm et TSSG RISSPO de longueur 4,5 mm décrits précédemment. Un troisième cristal de longueur 3 mm provenant de la société Castech, élaboré par TSSG est également étudié.

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 mesurées à l'aide d'une photodiode rapide (détecteur SI PIN, temps de montée 1 ns, domaine spectral de 200 à 1100 nm) et d'un oscilloscope, et ce en se plaçant sur le faisceau réfléchi par une lame de verre, de façon à ne prélever qu'une faible partie du faisceau à 1064 nm ou à 532 nm. Les valeurs obtenues sont 100 et 60 ns pour les longueurs d'ondes respectives de 1064 nm et 532 nm.

En mode impulsif, les puissances lues sur la thermopile et la photodiode indiquent des puissances moyennes. Ces valeurs ne sont pas celles à considérer dans le calcul de  $d_{eff}$ . Il faudra utiliser celles des puissances crêtes des ondes fondamentales et harmoniques, calculées à partir des largeurs de pulses aux fréquences correspondantes.

Un nouveau programme sous LabVIEW tenant compte de cette modification en mode impulsif a été mis au point et permet, comme en mode continu, d'accéder à la valeur de  $d_{eff}$  via la mesure des puissances moyennes. Le graphe de la figure 3.2a) représente la puissance moyenne  $P(2\omega)$  obtenue en sortie de cristal dans le vert en fonction de la puissance moyenne  $P(\omega)$  arrivant sur le cristal dans l'infrarouge. Dans le but de rendre comparables les résultats obtenus pour les trois cristaux étudiés, les valeurs de  $P(2\omega)$  ont été recalculées pour une même longueur de 4,5mm (après correction du facteur  $L^2$  et de la fonction  $G$ ).

On peut remarquer une grande similitude entre les courbes obtenues. De plus, la figure 3.2b) montre que le rapport  $P(2\omega) / P(\omega)^2$  est bien indépendant de  $P(\omega)$  comme le prévoit la théorie. Ce rapport, quasiment identique pour les trois cristaux étudiés, conduit à des valeurs de  $d_{eff}$  très voisines. Le tableau 3.2 résume les valeurs de  $d_{eff}$  ainsi obtenues avec une lentille de focalisation dont le waist vaut 92  $\mu\text{m}$ .

Notons que ces mesures en impulsif n'ont pas d'intérêt en tant que telles car la méthode de mesure absolue du  $d_{eff}$  en continu nous avait déjà permis d'obtenir la valeur de  $d_{eff}$  pour la conversion 1064 $\rightarrow$ 532 nm. Mais l'extension de notre technique de mesure du continu à l'impulsif devient une nécessité lorsqu'on étudie la conversion 532 $\rightarrow$ 266 nm où la puissance générée dans l'UV est insuffisante pour mesurer  $d_{eff}$ . Il était donc nécessaire de valider la technique de mesure de  $d_{eff}$  en impulsif pour la conversion 1064 $\rightarrow$ 532 nm avant de l'appliquer à la conversion 532 $\rightarrow$ 266 nm.

Type d'accord de phase	Plan de propagation	Croissance	Taille (mm)	Waist ( $\mu\text{m}$ )	Fréquence (kHz)	$d_{eff}$ (pm/V)
Type I	YZ	TSSG RISSPO	4,5	92	1	$1,74 \pm 0,07$
		TSSG Castech	3	92	1	$1,70 \pm 0,07$
		Cz LMOPS	5,1	92	1	$1,78 \pm 0,08$

Tab. 3.2 : Valeurs des coefficients effectifs NL pour différents cristaux BBO pour la conversion de 1064 nm vers 532 nm.

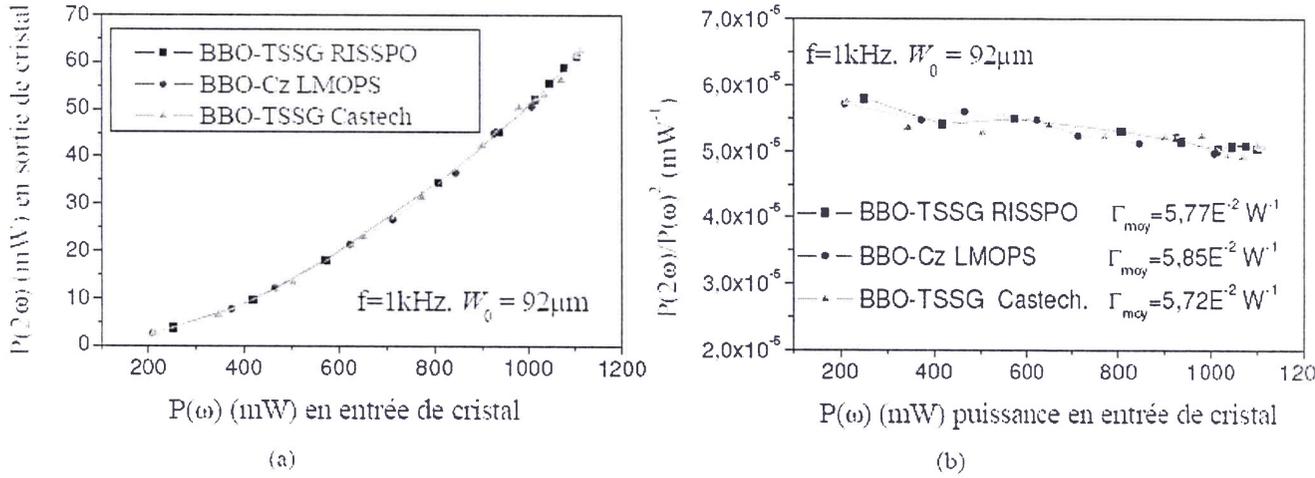


Fig. 3.2 : a) Courbes des puissances moyennes  $P(2\omega)$  générées dans le vert en fonction de la puissance incidente moyenne  $P(\omega)$  dans l'infrarouge pour la conversion de fréquence de 1064 nm vers 532 nm. b) Rapport  $P(2\omega)/P(\omega)^2$  dans la conversion de fréquence de 1064 nm vers 532 nm en fonction de la puissance incidente moyenne.

### 3.2 Conversion visible-UV dans les cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz

Les mesures de  $d_{eff}$  pour la conversion 532 $\rightarrow$ 266 nm sont effectuées en mode impulsionnel puisque la puissance générée dans l'UV en mode continu est trop faible pour être détectée par notre photodiode. On utilise une fréquence de répétition de 1 kHz. La largeur de pulse à 266 nm mesurée selon la technique décrite dans le paragraphe précédent vaut 40 ns. Le waist de la lentille utilisée pour la focalisation du faisceau vert dans le cristal est mesuré et vaut 60  $\mu\text{m}$ .

Deux cristaux TSSG provenant du RISSPO et de Castech sont à nouveau comparés à un cristal Cz synthétisé au LMOPS. Ces trois cristaux sont taillés selon l'angle d'accord de phase de type I pour la conversion 532 $\rightarrow$ 266 nm ( $47,37^\circ$ ) avec une propagation dans le plan YZ. On obtient ainsi une efficacité de conversion maximale en

incidence normale. La puissance moyenne générée dans l'UV en sortie de cristal est représentée en fonction de la puissance moyenne dans le vert en entrée de cristal.

Par soucis de comparaison, ces courbes (Cf. figure 3.3) sont à nouveau normalisées par rapport à une même longueur d'échantillon traversé qui est ici de 5 mm. Nous constatons que la puissance générée dans l'UV est plus grande pour la cristal Cz que pour les cristaux TSSG ; la courbe de la figure 3.3b) montre que le rapport  $P(2\omega)/P(\omega)^2$  a bien une valeur constante pour chaque cristal étudié. Par conséquent, les différents points de mesure correspondant à différentes valeur de la puissance incidente sont bien cohérents entre eux et les différences de puissance dans l'UV entre les cristaux étudiés ne proviennent pas d'une erreur de mesure comme un désaccord de phase, mais sont bien reproductibles et correspondent bien à un  $d_{eff}$  différent.

Le tableau 3.3 regroupe les  $d_{eff}$  obtenus pour les différents cristaux. Même si l'augmentation de  $d_{eff}$  reste dans les barres d'erreur, elle est néanmoins significative puisque reproduite pour les différentes puissances incidentes.

Notons que ces valeurs sont proches de celle calculable théoriquement à l'aide de la formule 1.20 page 151 et des valeurs de  $d_{22}=2,11$  pm/V et  $d_{31}=0,26$  pm/V précédemment obtenues. Nous obtenons avec  $\theta_{pm}=47,37^\circ$  un coefficient NL  $d_{eff}=1,24$  pm/V.

L'augmentation de  $d_{eff}$  observée pour le cristal Cz par rapport aux cristaux TSSG peut être expliquée par une amélioration de la pureté avec la technique Cz. Une telle augmentation n'a pas été constatée pour la génération de vert mais il était prévisible que le critère de pureté des cristaux ait d'avantage d'influence pour la génération d'UV [Tan2000].

Type d'accord de phase	Plan de propagation	Croissance	Taille (mm)	Waist ( $\mu\text{m}$ )	Fréquence kHz	$d_{eff}$ (pm/V)
Type I	YZ	TSSG RISSPO	5	60	1	$1,28 \pm 0,07$
		TSSG Castech	3	60	1	$1,33 \pm 0,07$
		Cz LMOPS	3,18	60	1	$1,39 \pm 0,07$

**Tab. 3.3 :** Valeurs des coefficients effectifs NL pour différents cristaux BBO pour la conversion de 532 nm vers 266 nm.

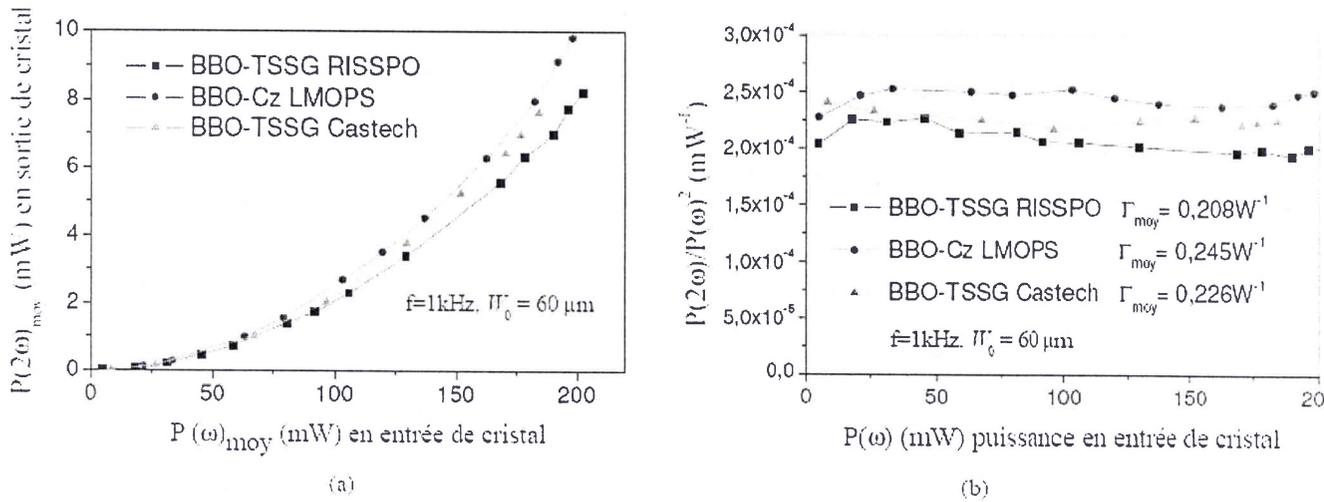


Fig. 3.3 : a) Courbes des puissances moyennes  $P(2\omega)$  g n r es dans l'UV en fonction de la puissance incidente moyenne  $P(\omega)$  dans le vert pour la conversion de fréquence de 532 nm vers 266 nm. b) Rapport  $P(2\omega)/P(\omega)^2$  dans la conversion de fréquence de 532 nm vers 266nm en fonction de la puissance incidente moyenne.

### 3.3 Mesures de tenue au flux dans les cristaux BBO-Cz

#### 3.3.1 Données de la littérature

Les donn es disponibles dans la littérature sur les seuils de dommage à 1064 nm optique dans BBO sont r sum es dans le tableau 3.4.

Nous constatons que le seuil d'endommagement optique pour BBO varie selon les auteurs, ces différences pouvant s'expliquer par le fait que les mesures ne sont pas effectu es dans des conditions expérimentales identiques.

Néanmoins, nous pouvons conclure de ces donn es qu'aucun phénomène de saturation ne peut être attendu si les densités de puissance utilis es ne sont pas au moins de l'ordre du dixième de  $\text{GW}/\text{cm}^2$  voire du  $\text{GW}/\text{cm}^2$ .

#### 3.3.2 Approche expérimentale

Nous sommes limités dans cette étude par la puissance de sortie de notre laser. Afin de nous rapprocher au maximum d'une densité de puissance de l'ordre du  $\text{GW}/\text{cm}^2$ , nous devons optimiser la puissance envoy e sur l'échantillon. Pour cela, analysons les différents paramètres que nous pouvons faire varier en mode impulsionnel :

- Le courant d'alimentation des diodes.

Nous utiliserons dans ces mesures un courant de 22 A, valeur limite permettant d'utiliser le laser dans de bonnes conditions de stabilité.

f (Hz)	$\Delta\tau$ (ns)	Seuil de dommage optique (GW/cm <sup>2</sup> )	Nombre de pulses	Référence
	10	5		Adhev
		5		Lin87
1		13,5		Nikogosyan91
14		50	1	
14		23	1800	
	0,1	10		
	0,025	40		Li97
10	10	0,64	1	Bhar2000
10	10	0,40	1	
10	10	0,10	1	
10	8	13	1	Tan2000
10	8	4	1	
	0,1	10		Casix
	10	5		Crystal Coherent

Tab. 3.4 : Seuils d'endommagement dans les cristaux BBO-TSSG à 1064 nm.

– La fréquence de répétition du laser :

Il est possible d'utiliser le laser avec différentes fréquences de répétition mais des mesures de puissances moyennes et de largeurs de pulses effectuées pour des fréquences de 500Hz, 1KHz et 2kHz montrent (Cf. tableau 3.5) que l'énergie à 1064 nm est quasiment constante pour ces trois fréquences.

f(Hz)	500	1000	2000
P( $\omega$ ) moyenne (W)	0,6	1,18	2,4
Largeur de pulse $\Delta\tau$ (ns)	100	100	100
Énergie $E = \frac{P_{moy}}{f}$ (mJ)	1,2	1,18	1,2
Puissance crête $P_c = \frac{E}{\Delta\tau}$ (KW)	12	11,8	12

Tab. 3.5 : Puissances moyennes maximales atteintes en entrée du cristal mesurées pour différentes fréquences de répétition. Les énergies et puissances crêtes correspondantes sont calculées.

Focale de la lentille (cm)	20	10	5
Waist de la lentille ( $\mu\text{m}$ )	92	43	18
Section du faisceau S ( $\text{cm}^2$ )	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$
Densité $D = \frac{P_c}{S}$ ( $\text{GW}/\text{cm}^2$ )	0,044	0,21	1,18

**Tab. 3.6 :** Densités de puissances maximales arrivant sur le cristal calculées dans l'infrarouge pour des focales de 20, 10 et 5 cm, sachant que la puissance crête est de 12 KW.

– Les conditions de focalisation :

Les différentes lentilles traitées anti-reflet dans l'infrarouge dont nous disposons ont des focales de 20, 10 et 5 cm avec des valeurs de waist respectives de 92 ; 42 et 18  $\mu\text{m}$ . Le tableau 3.6 résume les sections de faisceau correspondant à ces trois waists ainsi que les densités de puissance correspondantes sachant que la puissance crête maximale est de 12 KW.

Le tableau 3.6 montre que le maximum de densité de puissance que nous pouvons atteindre dans nos conditions expérimentales est de l'ordre de 1,1  $\text{GW}/\text{cm}^2$ .

### 3.3.3 Résultats obtenus

Les mesures sont effectuées sur un cristal BBO-Cz taillé suivant l'angle d'accord de phase de type I pour la conversion 1064 nm vers 532 nm et de longueur 5,1 mm. La puissance moyenne générée dans le vert et la puissance incidente moyenne dans l'infrarouge sont mesurées dans des conditions de plus fortes focalisations que celle utilisée pour la mesure  $d_{eff}$ . Les courbes des figures 3.4a) et 3.5a) représentent les résultats obtenus à 3 fréquences différentes et pour les focales de 10 et 5 cm respectivement.

Dans les courbes b) de ces figures, nous avons représenté les mêmes mesures, mais exploitées différemment. Nous avons en effet reporté l'énergie de l'onde à  $2\omega$  en fonction de la densité de puissance à  $\omega$ . Ainsi, il est possible d'une part de constater que les résultats obtenus sont indépendants de la fréquence utilisée et d'autre part de mieux comparer les densités de puissance mises en jeu dans ces deux exemples de focalisation.

Nous pouvons constater que même avec cette forte focalisation, aucune saturation n'est atteinte. D'autre part, le cristal a été analysé au microscope avant et après les mesures et aucune dégradation n'a pu être observée. Des densités de puissance plus grandes seraient donc nécessaires pour observer des phénomènes d'endommagement mais il faudrait pour cela disposer d'une source incidente de lumière plus énergétique.

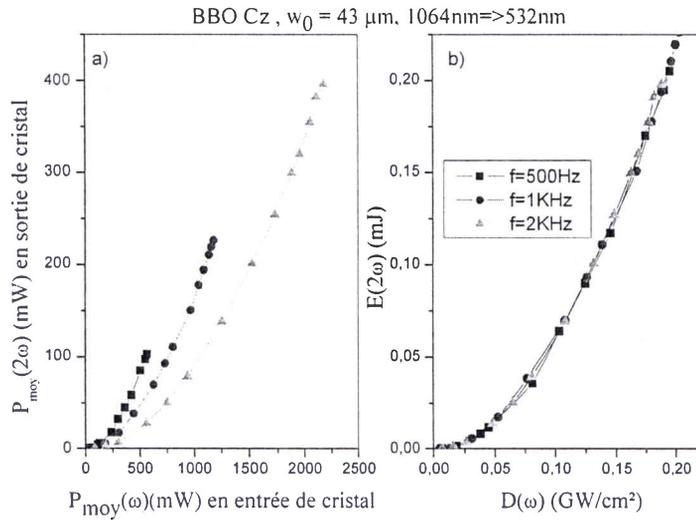


Fig. 3.4 : a) Mesures en impulsionnel sur BBO Cz taillé selon l'angle d'accord de phase de type I pour la conversion  $1064 \rightarrow 532 \text{ nm}$ , avec  $W_0 = 43 \mu\text{m}$  et pour différentes fréquences de répétition, de  $P(2\omega)$  en fonction de  $P(\omega)$ . b) Énergie  $E(2\omega)$  en fonction de la densité  $D(\omega)$  à partir des mêmes mesures.

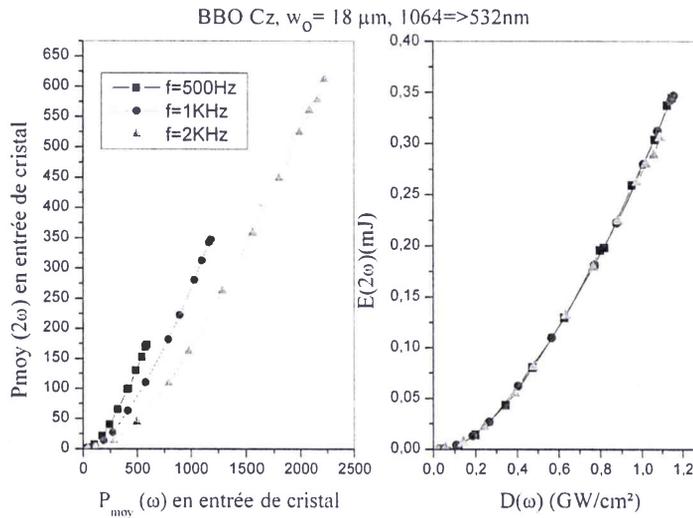


Fig. 3.5 : a) Mesures en impulsionnel sur BBO Cz taillé selon l'angle d'accord de phase de type I pour la conversion  $1064 \rightarrow 532 \text{ nm}$ , avec  $W_0 = 18 \mu\text{m}$  et pour différentes fréquences de répétition, de  $P(2\omega)$  en fonction de  $P(\omega)$ . b) Énergie  $E(2\omega)$  en fonction de la densité  $D(\omega)$  à partir des mêmes mesures.

## 4

# Conclusions

Dans un premier temps, les mesures de génération de second harmonique nous ont conforté sur la nature de nos cristaux. En effet, la recherche du maximum de conversion en fonction de l'angle d'incidence, pour la conversion  $1064 \rightarrow 532$  nm, sur des cristaux BBO-Cz fabriqués au LMOPS et taillés selon les axes cristallographiques nous a permis de mesurer des angles d'accord de phase identiques à ceux obtenus pour les cristaux TSSG que nous avons à notre disposition. Ceci nous a donc confirmé que les cristaux BBO-Cz ont bien une structure et des indices de réfraction identiques aux cristaux BBO-TSSG.

Dans un second temps, la mesure de l'efficacité de conversion pour la conversion IR-visible nous a permis d'obtenir les valeurs du coefficient optique non-linéaire  $d_{eff}$  de type I pour les cristaux BBO-Cz. Un balayage effectué dans le plan du waist a montré que ces valeurs sont similaires en différents points du cristal. Ceci montre que nos cristaux sont bien homogènes.

De plus, la comparaison des valeurs de  $d_{eff}^I$  obtenues pour BBO-Cz avec celles mesurées sur des BBO-TSSG ne permet pas de détecter de différence notable. Ces mesures ont été effectuées en absolue, avec un laser en mode continu, et selon une technique qui avait été préalablement validée.

Souhaitant effectuer le même type de comparaison pour la conversion visible-UV, il s'est avéré nécessaire de valider notre technique de mesure du  $d_{eff}$  en mode impulsionnel, la puissance générée dans l'UV en continu étant trop faible pour être mesurée avec précision. Cette validation a été faite pour la conversion  $1064 \rightarrow 532$  nm. Puis la technique de mesure de  $d_{eff}$  en mode impulsionnel a été appliquée à la conversion  $532 \rightarrow 266$  nm. Les valeurs de  $d_{eff}$  pour les cristaux BBO-Cz sont supérieures à celles obtenues pour les cristaux BBO-TSSG, et pour différentes puissances incidentes utilisées. Cette augmentation peut être attribuée au fait que les cristaux Cz contiennent moins d'impuretés que les cristaux TSSG. Le fait que ce gain de pureté influence d'avantage les coefficients effectifs de la conversion  $532 \rightarrow 266$  nm que ceux

#### 4. CONCLUSIONS

---

de la conversion  $1064 \rightarrow 532$  nm s'explique par un effet des impuretés plus important sur l'absorption dans l'UV que dans le vert [Tan2000].

Enfin, des tests de tenue au flux ont été faits sur les cristaux Cz mais aucun phénomène de saturation ou de dégradation des cristaux n'a pu être mis en évidence : les densités de puissances maximales que nous avons pu mettre en jeu sont en effet inférieures à celles mentionnées dans la littérature pour l'apparition de phénomènes d'endommagement. Des mesures complémentaires avec une source plus puissante seraient donc nécessaires à l'étude de ces phénomènes d'endommagement optique.

## VII

# Conclusions générales et perspectives

# Conclusions générales et perspectives

Les travaux menés au cours de cette thèse avaient pour but de comparer les monocristaux de BBO issus des croissances TSSG et Cz du point de vue de leur qualité cristalline et de leurs performances optiques en matière d'absorption et de génération de second harmonique.

Nous avons effectué des analyses sur la qualité cristalline de nos échantillons et les conclusions que nous pouvons en tirer concernent la composition chimique des cristaux et les défauts présents dans le volume et à la surface de ceux-ci.

Les analyses en fluorescence X effectuées sur de nombreux cristaux aussi bien Cz que TSSG et sur les poudres de synthèse nous permettent de conclure que :

- Pour les cristaux TSSG, l'essentiel des impuretés provient de la solution de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- Pour les cristaux Cz, la teneur en impuretés est essentiellement liée à la pureté des poudres de synthèse.

Les impuretés retrouvées dans les échantillons Cz testés sont les mêmes que celles présentes dans les échantillons TSSG. Cependant, la concentration de certaines d'entre elles comme Fe, Cr, Si et Al est inférieure dans les échantillons Cz. La présence de sodium en des proportions équivalentes dans les cristaux provenant des deux types de croissance indique que dans le cas du BBO, la technique Cz atteint la limite de purification. Pour optimiser le gain de pureté apporté par la technique Cz, il faut donc utiliser les poudres de départ les plus pures possibles.

Nous avons mis en évidence par des processus d'observation au microscope optique en lumière polarisée, au microscope électronique à balayage et au microscope à force atomique mais aussi par des procédés d'attaque chimique et de spectroscopie RX, la présence dans les cristaux issus des deux techniques de croissance, des défauts tels que :

- des mâcles
- des amas de matière à la surface des cristaux
- des dislocations
- des contraintes

---

La densité de dislocation a été évaluée et montre que les cristaux TSSG sont plus disloqués que les échantillons Cz étudiés. Ceci peut trouver son explication dans :

- les conditions thermiques de croissance. En effet, la dynamique de chaleur dans les cristaux TSSG et la faible vitesse de rotation du bain favorisent des cristallisations en forme de lentilles qui induisent plus de dislocations.
- les concentrations en impuretés plus élevées dans les cristaux TSSG que dans les cristaux Cz

Nous avons montré par spectroscopie Raman que les raies à 147, 371 et 471  $\text{cm}^{-1}$  ont des comportements bien distincts selon le type de croissance. Ces raies sont liées aux liaisons B-O-B nombreuses dans BBO et jouent un rôle dans les susceptibilités non linéaires du cristal. Cette simple technique non destructive doit permettre de distinguer la provenance des cristaux BBO.

Un travail conséquent sur le polissage des cristaux de BBO nous a permis d'atteindre une qualité de surface optique, de planéité et de rugosité comparable à celle des meilleurs cristaux commerciaux. Ainsi nous avons pu effectuer des mesures optiques comparatives dans les domaines linéaire et non linéaire.

Nous avons réalisé un comparatif sur 9 échantillons de diverses provenances en enregistrant les spectres d'absorption sur un même spectromètre entre 180 et 3300 nm. Ainsi nous avons pu établir :

- l'anisotropie de l'absorption linéaire de BBO.
- une corrélation entre la densité de dislocation et la valeur du coefficient d'absorption.
- une corrélation entre le taux d'impuretés et le front d'absorption.

Les mesures effectuées en open et closed Z-Scan sur des cristaux BBO-TSSG et BBO-Cz nous ont permis de calculer le coefficient d'absorption non linéaire ( $\beta$ ) et l'indice de réfraction non linéaire ( $n_2$ ) de BBO à 1064 nm pour les deux croissances. D'après les valeurs des absorptions non linéaires dans les échantillons Cz, ceux-ci présentent un échauffement moindre que celui dans les échantillons TSSG testés.

Les analyses menées pour la conversion de fréquence de 1064 nm vers 532 nm tant en mode continu qu'en mode impulsif, confirment que les coefficients effectifs des cristaux BBO-Cz et BBO-TSSG réagissent de manière semblable. Par contre, une augmentation non négligeable et reproductible du coefficient effectif non linéaire dans les cristaux Cz pour la conversion 532 nm vers 266 nm a pu être mise en évidence par rapport à celui dans les cristaux TSSG. Ce résultat est en accord avec les mesures d'absorption dans les cristaux Cz.

Les tests de tenue au flux réalisés sur les cristaux Cz indiquent qu'aucun phénomène de saturation ou de dégradation des cristaux n'est visible compte tenu des densités de puissances maximales dont nous disposons. Mais, ces densités sont inférieures à

---

celles mentionnées dans la littérature pour l'apparition de phénomènes d'endommagement et des mesures complémentaires avec une source plus puissante seraient donc nécessaires à l'étude de ces phénomènes d'endommagement optique.

Pour des applications de conversions de fréquences  $1064 \rightarrow 532$  nm ou  $532 \rightarrow 266$  nm, la méthode de croissance influe peu sur les propriétés générales. Seules des mesures extrêmes à très haut flux ou à de courtes longueurs d'onde seraient affectées par l'origine du cristal. Il faut cependant noter que la vitesse de croissance des cristaux Cz, 20 fois supérieure à celle des cristaux TSSG fait de cette méthode une technique de choix pour l'industrie.

Les perspectives qu'offre ce travail à l'étude et à l'utilisation du BBO sont les suivantes :

- l'étude des différences entre les cristaux issus des croissances Cz et TSSG pour  $\lambda < 266$  nm afin d'évaluer les facteurs d'endommagement optique reliés à l'auto-focalisation et aux impuretés dans des cas de densités de puissances plus élevées.
- le développement d'un modèle permettant d'expliquer l'absorption non linéaire dans BBO.

# Bibliographie

---

Adhav87 : R.S.Adhav, S.R.Adhav, J.M. Pelaprat ; Laser focus 1987,23,88.

Aka96 : A.Aka, A. Kahn-Harari, D.Vivien, F.Salin, J. Godard, J.M. Benitez, EUR ; J. Solid Inorg Chem 33 (1996) 727.

Aka97 : G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc and J.-L. Damelet. *Linear-and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal,  $Ca_4GdO(BO_3)_3$*  ; J. Opt. Soc. Am. B. 14, 9, pp. 2238-2247 (1997).

Atuchin2003 : V.V. Atuchin ; *Amorphization and chemical modification of  $\beta$ -BBO surface by polishing* ; Optical Mat. 23 (2003) 385-392

Becker98 : P. Becker ; *Borate materials in non-linear optics* ; Adv. Mater. Vol. 10, 13 (1998).

Bhar2000 : G. C. Bhar, A. K. Chaudhary and P. Kumbhakar ; *Study of laser induced damage threshold and effect of inclusions in some nonlinear crystals* ; Applied Surface Science, Volume 161, Issues 1-2, 1 July 2000, Pages 155-162

Bhar2004 :G.C. Bhar , A.K. Chaudhary , P. Kumbhakar ,A.M. Rudra , S.C. Sabarwal ; *A comparative study of laser-induced surface damage thresholds in BBO crystals and effect of impurities.* ; Optical Materials, Oct 2004 ,vol 27 p119

Bhatt : R.Bhatt, S. Ganesamoorthy, I.Bhaumik, A.K. Karnal and V.K. Wadhawan ; *Growth rate anisotropy and absorption studies on  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals grown by the top-seeded solution growth technique* ; Optical Materials.

par Bosenberg91 : W.R. Bosenberg, R.J.Lane, C.L.Tang ; J.Cryst. Growth 108 (1991) 3394-398

Bourzeix97 : S.Bourzeix, B. de Beauvoir, F. Nez, F. de Tomasi, L. Julien, F. Biraben ; Optics Communications 133 (1997) 239-244

Boyd64 : G.D. Boyd, R.C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, A.Savage ; Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 234.

Boyd68 : G.D. Boyd, D.A. Kleinman ; J. Appl. Phys. 39 (8) (1968) 3597.

Canto-Said91 : E. J. Canto-Said, D. J. Hagan, J. Young. et E. W. Van Stryland ; *Degenerate four-wave mixing measurements of high order nonlinearities in semiconductors* ; IEEE J. Quantum Electron., vol. 27 no. 10, pp. 2274-2280, 1991.

- 
- CEQuebec2000 : Conseil d'évaluation des technologies de la santé du Québec. *Le laser excimer en ophtalmologie*; CETS, 2000, xi- 103 p. mise à jour de l'état des connaissances (CETS 2000-2 RF). Montréal
- Chen79 : C.-Z. Chen, D.-S. Gao, and C.-T. Chen; Academic Thesis Conf; Cryst. Growth Mater. (China) B44, 107 (1979).
- Chen85 : C.Chen, B.Wu, A.Jiang, G.You; *A new type of ultraviolet SHG crystal  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*; Scientia Sinica Serie B VI XXVII N°3, MArch 1985
- Chen88 : H. Vanherzeele, C. Chen; Appl, Optics 27, (1988) 2634.
- Chen89 : C.Chen, Y.Wu, A.Jiang, G. You, R. Li, S. Lin; J. opt. Soc. Am.B.6 (1989) 616
- Chen89a : C. T. Chen, Y. Wu, R. Li; *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*; Intern. Rev. Phys. Chem., Vol. 8, 1, pp. 65-91 (1989).
- Chen93 : C.Chen; *Developpement of nonlinear optical crystals in the borate series, in Laser*; Science and Technical International Handbook, Vol 1 Harwood, New York, 1993.
- Chen95 : C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zheng, L. Yu; Nature (London) 322 (1995) 373.
- Chen99 : C. Chen, N.Ye, J. Lin, J. Jiang, W. Zeng, B. Wu; *omputer-assisted search for nonlinear optical crystals*; Adv Matter.1999.Vol 11 No13
- Cheng88 : L.K. Cheng, W. Bosenberg, C.L. Tang; J. Crystal Growth 89 (1988) 553.
- Chen2004 : C. Chen; *Recent advances in deep and vacuum-UV harmonic generation with KBBF crystal*; *Optical Materials*, Volume 26, Issue 4, September 2004, Pages 425-429
- Cheng88 : K.L.Cheng, W.Bosenberg, F.W.Wise, I.A.Walmsley, C.L.Tang; *Measurement of ultrashort optical pulse with  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*; Appl.Phys.Lett.52 (7) Feb 1988
- Cheng97 : Z. Cheng, Y. Lei, D. Tang, *Molecular dynamics study of BBO crystal growth melts*; J. Cryst Growth 183 (1998) 227-239
- Couton : G. Couton, *Méthode de TPD-Z-Scan à 2 faisceaux et 2 caméras CCD*; DEA Université de Franche-Comté 2000

---

Delbarre2005 : H. Delbarre, P. Augustin, F.Saïd, B.Campistron, B. Bénech, F. Lohou, V. Puygrenier, C. Moppert, F. Cousin, P. Fréville and E. Fréjafon ; *Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE* ; Atmospheric Research, Volume 74, Issues 1-4, March 2005, Pages 403-433

DeSalvo93 : R. DeSalvo, M. Sheik-Bahae, A.A. Said, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Optics Lett. 18, (1993) 194

DeSalvo97 : R. DeSalvo, A.A. Said, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae ; IEEE J. Quantum Electro. QE-32 (1996) 1324

DEUNS : [www.chez.com/deuns/sciences/sciences.html](http://www.chez.com/deuns/sciences/sciences.html)

Dimitriev91 : V.G. Dimitriev, G.G. Gurzadyan and D.N. Nikogosyan ; *Handbook of non-linear optical crystals* ; Springer Verlag, New York/Berlin (1991), 214 pp. ISBN 3-540-53547-0

Eckart90 : R.C. Eckart, H. Masuda, Y.X. Fan , R.L. Byer ; IEEE J. Quantum Electron. 26 (1990) 922.

Egger97 : P. Egger and J. Hulliger ; *Optical materials for short wavelength generation* ; Coordination Chemistry Reviews, Volume 183, Issue 1, 1 March 1999, Pages 101-115

Eimerl 87 : D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham, A. Zalkin ; *Optical , mechanical and thermal properties of barium borate* ; J. Applied .Phys, Vol.62 N 5,1987 , pp1968-1982.

Eimerl 90 : D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis and F. Wang ; *Progress in nonlinear optical materials for high power lasers* ; Progress in Crystal Growth and Characterization, Volume 20, Issues 1-2, 1990, Pages 59-113

Fan89 : Y.X. Fan, R.C. Eckart, R.L. Byer , C. Chen , A. D. Jiang ; IEEE J. Quantum Electron (1989) 1196.

Feigelson89 : R. S. Feigelson, R. J. Raymakers, R. K. Route ; *Solution growth of barium metaborate crystal by top seeding* ; J. Cryst. Growth, 97, pp. 352-366 (1989).

Franken61 : , P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich ; *Generation of Optical Harmonics* ; Phys. Rev. Lett. 7, 118119 (1961) Issue 415.

- 
- Frölich84 : R. Frölich ; *Crystal structure of the low temperature form of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* ; Zeit. Kristallog. 168, pp. 109-112 (1984).
- Furuya99 : H. Furuya, M. Yoshimura, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki ; J. Crystal Growth 198/199 (1999) 560.
- Ganeev2004 : R. A. Ganeev, I. A. Kulagin, A. I. Ryasnyansky, R. I. Tugushev and T. Usmanov. *Characterization of nonlinear optical parameters of KDP, LiNbO<sub>3</sub> and BBO crystals* ; Optics Communications, Volume 229, Issues 1-6, 2 January 2004, Pages 403-412
- Gatos : H.C. Gatos ; *Etching phenomena and the study of dislocations* ; Crystal growth and characterisation, Eds R. Ueda and J.B Mullin.
- Henari95 : F.Z. Henari, K. Cazzini, F.E.Akkari, W.J. Blau ; J. Oppl.Phys. 78 (1995) 1373
- Hu98 : Z.-G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y.K. Yap, Y. Mori, T. Sasaki ; Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1093.
- Hu2005 : Z-G.Hu, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki ; *Design and growth of new NLO crystals for UV light generation* ; Journal of Crystal Growth, Volume 275, Issues 1-2, 15 February 2005, Pages 232-239.
- Huang81 : Q. Huang, J. Liang ; *A study of the growth of the low temperature phase monocystal BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the related diagram* ; Acta Physica Sinica, 1981, 30 ;559.
- Hübner69 : Hubner K H ; Jahr Neues Mineral Monatsh, 1969, 335
- Huot2002 : N. Huot, C. Jonin, N. Sanner, E. Baubeau, E. Audouard and P. Laporte ; *High UV average power at 15 kHz by frequency doubling of a copper HyBrID vapor laser in β-barium borate* ; Optics Communications, Volume 211, Issues 1-6, 1 October 2002, Pages 277-282
- Ilyukhin93 : A.B Ilyukhin, B.F.Dzhuinskii ; *Crystal structures of binary LnCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Ln=Gd, Tb, and Lu) and EU<sub>2</sub>CaO(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.* ; Russian Journal of Inorganic Chemistry 38 (6), 917-920 (1993)
- Itoh90 : K. Itoh, F. Marumo, Y. Kuwan ; *β-barium borate single crystal grown by a direct Czochralski method* ; J. Cryst. Growth, 106, pp. 728-731 (1990).

---

Iwai97 : T. Iwai, M. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki; Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L276.

JLMartin : J.L Martin; *Dislocations et plasticité des cristaux*; Presses polytechnique et universitaires romandes.

Kato86 : K.Kato; IEEE J. Quant. Electron. QE-22 (1986) 1013

Kachynski2003 : A. V. Kachynski, V. A. Orlovich, A. A. Bui, V. D. Kopachevsky, A. V. Kudryakov and W. Kiefer; *All solid-state pulsed ultraviolet laser widely tunable down to 188.5 nm*; Optics Communications, Volume 218, Issues 4-6, 1 April 2003, Pages 351-357

Klar2003 : P. J. Klar; *Recent developments in metastable dilute-N III-V semiconductors*; Progress in Solid State Chemistry, Volume 31, Issue 4, 2003, Pages 301-349

Klein2003 : R. S. Klein, G. E. Kugel, A. Maillard, A. Sifi and K. Polgár; *Absolute non-linear optical coefficients measurements of BBO single crystal and determination of angular acceptance by second harmonic generation*; Optical Materials, Volume 22, Issue 2, April 2003, Pages 163-169.

Kobayashi97 : T. Kobayashi, H. Furuya, M. Yoshimura, H. Sakai, Y. Mori, T. Sasaki, S. Nakai, K. Shimamura, T. Fukuda; in Proceedings of the International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials, Singapore, 3-5 November 1997, p. 317

Kohk2005 : A.E. Kokh, V.N. Popov, T.B. Bekker, N.G. Kononova, K.A. Kokh and P.V. Mokrushnikov; *Melt-solution BBO crystal growth under change of the heat field symmetry and its rotation.*; Journal of Crystal Growth, Volume 275, Issues 1-2, 15 February 2005, Pages e669-e674

Kouta91 : H. Kouta, Y. Kuwano, K. Ito, F. Maruno;  *$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal growth by Czochralski method. II*; , J. Cryst. Growth, 114, pp. 676-682 (1991).

Kouta93 H. Kouta, S. Imoto, Y. Kuwano;  *$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal growth by Czochralski method using  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals as starting material*; J. Cryst. Growth, 128, pp. 938-944 (1993).

Kouta96 : H. Kouta and Y. Kuwano;  *$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase-matching-direction growth by the Czochralski method*; Journal of Crystal Growth, Volume 166, Issues 1-4, 1 September 1996, Pages 497-501

Kouta99 : H.Kouta, Y.Kuwano; Applied Optics, Vol 38 N°6, feb 1999

- 
- Kouta99a : H. Kouta, Y. Kuwano ; *Attaining 186 nm light generation in cooled BBO* ; Optics Letters Vol 24 n°17 1, 1999
- Kovacs91 : L. Kovács, L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, P. Siffert, C. Zaldo and S. Zaller, K. Polgár ; *Lattice site of trivalent impurities in Mg-doped lithium niobate crystals* ; Materials Science and Engineering B, Volume 9, Issue 4, 7 September 1991, Pages 505-508.
- Kôzuki91 : Y. Kôzuki, M. Itoh ; *Metastable crystal growth of the low temperature phase of barium metaborate from the melt* ; Journal of Cryst. Growth 114 (1991) 683-686
- Laudise75 : R.A. Laudise, *Crystal Characterisation* ; Crystal growth and characterisation, Eds. R. Ueda and J.B. Mulin, 1975, p255-277
- Levin49 : E.M. Levin, F. Howard, F. McMurdie and F. P. Hall ; *The system BaO-B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* ; J. Res Nat. Bur. Stand 42 131 1949
- Levin64 : E. M. Levin, Carl R. Robbins, and Howard F. McMurdie ; *Phase Diagrams for Ceramists* ; The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1964).
- Li97 : H. Li, F. Zhou, X. Zhang and W. Ji ; *Bound electronic Kerr effect and self-focusing induced damage in second-harmonic-generation crystals* ; Optics Communications, Volume 144, Issues 1-3, (1997), Pages 75-81
- Li97a : H.P. Li, F. Zhou, X.J. Zhang, W. Ji ; Appl. Phys B 64 (1997)
- Liang82 : J.K. Liang, Q. ZHuang, Acta Physica Sinica, 1982, 40, 944-1000. (En chinois)
- Liebartz83 : J. Liebertz ; *Progress in Crystal Growth and Characterization* ; Pergamon Press 6 (1983) 361-369.
- Lin87 : J.T. Lin ; C. Chen ; *Choosing a non linear crystal* ; Lasers and Optronics ; November 1987
- Lin2003 : Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, Shyong K. Chen and M-H. Lee ; *Mechanism for linear and nonlinear optical effects in KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> (KBBF) crystal.* ; Chemical Physics Letters, Volume 367, Issues 5-6, 10 January 2003, Pages 523-527
- Lu82 : S. Lu, M. He, J. Huang ; *The crystal structure of barium metaborate* ; Acta Physica Sinica 31 948, (1982), 4

- 
- Lu91 : M.Lu and Y.Liu ; *Infrared up conversion with beta barium borate crystal* ; Optics Communication Vol 84 n°3,4 july 11991 pp193-198
- Ma91 : H. Ma, A S. L. Gomes and Cid B. de Araujo ; *Measurements of non degenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method* ; Appl.Phys Lett vol. 59 no. 21. op. 2666-2668, 1991.
- Malouin96 : C. Malouin, A Villeneuve, G. Vitrant, et R A. Lessard ; *Degenerate four-wave mixing geometry in thin-film waveguides for non linear material characterization* . Opt. Lett, vol. 21 no. 1. pp. 21-23, 1996.
- Matsuoka2005 : Takashi Matsuoka ; *Progress in nitride semiconductors from GaN to InN-MOVPE growth and characteristics* . ; Superlattices and Microstructures, Volume 37, Issue 1, January 2005, Pages 19-32
- Mei93 : L.Mei, Y. Wang , C.Chen, B.Wu ; J.Appl. Phys.74 (1993) 7014
- MOran75 : M.J.Moran, C.Y. She and R.L. Carman ; *Interferometric measurements of nonlinear refractive index coefficient relative to CS<sub>2</sub> in laser-system-related materials* ; IEEE J.Quantum Electron., 11 :259-263
- Mori95 : Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai ; *New nonlinear optical crystal Cesium lithium borate* ; Appl. Phys Lett , September 25, 1995. Vol67,13, pp. 1818-1820
- Mori2002 :Y. Mori, Y. K. Yap, T. Kamimura, M. Yoshimura and T. Sasaki ; *Recent development of nonlinear optical borate crystals for UV generation* Optical Materials., Volume 19, Issue 1, February-March 2002, Pages 1-5
- Moussambi2004 : H.Moussambi ; *Croissance par la méthode Czochralski de cristaux non linéaires de borate. Premières caractérisations*.Thèse Université de Metz, (2004)
- Muller98 : J. Muller ; *Étude des polarisabilités moléculaires de chromophores à transfert de charges intramoléculaires : application aux polymères photoréfractifs* ; Thèse ULP, Strasbourg , France 1998.
- Nagashima2001 : K. Nagashima and L.Liu ; *Phase-matching properties of nonlinear crystals in deep ultraviolet* ; Optics and Laser Technology, Volume 33, Issue 8, November 2001, Pages 611-615
- Nahon99 : L. Nahon, E. Renault, M. E. Couprie, F. Mérola, P. Dumas, M. Marsi, A. Taleb-Ibrahimi, D. Nutarelli, R. Roux and M. Billardon ; *Applications of UV-storage ring free electron lasers Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* ; The case of super-ACO Nuclear Instruments and Methods in Physics Research

---

Section A, Volume 429, Issues 1-3, June 1999, Pages 489-496

Ney98 : P. NEY ; *Etude de l'origine des propriétés électrooptiques et optiques non linéaires du métaborate de barium ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) par spectroscopie Raman*.Thèse, Université de Metz, (1998).

Nikogosyan91 : D. N. Nikogosyan ; *Beta barium borate (BBO)* ; Appl. Phys. A 52, pp. 359-368 (1991).

Ogawa2000 : Toshihide Tsuru and Tomoya Ogawa ; *Defects in flux and Czochralski grown small beta,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals observed by light scattering tomography* ; Journal of Crystal Growth, Volume 216, Issues 1-4, 15 June 2000, Pages 352-358

Ono2002 : R. Ono, T. Kamimura, S. Fukumoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki and K. Yoshida ; *Effect of crystallinity on the bulk laser damage and UV absorption of CLBO crystals* ; Journal of Crystal Growth, Volumes 237-239, Part 1, April 2002, Pages 645-648

Ovanesyan89 : K. L. Ovanesyan, A. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan ; *Solidification behaviour of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> melts* ; Cryst. Rea. Technol. 24, pp. 859-863 (1989).

Pankove97 : J. I. Pankove ; *Perspective on the GaN Injection Laser* ; EMRS congress proceeding, Volume 2, Article 19 A

Péter2000 : A.Péter, K.Polgár, E. Beregi ; *Revealing growth defects in non linear borate single crystals by chemical etching* ; Journal of crystal growth 209 (200) 102-109

Perlov93 : D. Perlov, M. Roth ; *Low temperature synthesis of starting materials for  $\beta$ -barium metaborate ( $\beta$ -BBO) crystal growth* ; J. Cryst. Growth, 130, pp. 686-689 (1993).

Polgár91 : K.Polgár, A.Péter, F.Schmidt ; *Growth and characterization of alpha and beta barium metaborate single crystals* ; Crystal Properties and Preparation Vol. 36-38 (1991) p209-215

Polgár93 : K.Polgár, A.Péter ; *Etching study on beta barium metaborate single crystals* ; Journal of crystal growth 134 (1993) 219-226

Read57 : W.T. Read Jr, traduit par P. Coulomd ; *Les dislocations dans les cristaux* ; Dunod,1957.

Roberts92 : D.A. Roberts ; IEE J. Quantum Electron. 28 (1992) 2057

---

Sabharwal98 : S. C. Sabharwal and Sangeeta ; *Effect of sodium doping on thermoluminescence and optical properties of barium borate ( $BaB_2O_4$ ) single crystals* ; Journal of Crystal Growth, Volume 187, Issue 2, 1 May 1998, Pages 253-258

Sasaki2000 : T.Sasaki, Y.Mori, M.Yoshimura, Y. Khin Yap and T.Kamimura ; *Recent development of non linear optical borate crystals : key materials for generation of visible and UV light* ; Materials Science and Engineering : R : Reports, Volume 30, Issues 1-2, 1 November 2000, Pages 1-54

Sasaki2001 : T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Z. Hu, Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 2001-199711 (2001)

Sasaki2003 : T.Sasaki, Y. Mori and M. Yoshimura ; *Progress in the growth of a  $CsLiB_6O_{10}$  crystal and its application to ultraviolet light generation*. Optical Materials, Volume 23, Issues 1-2, July-August 2003, Pages 343-351

Sausa98 : J. B. Simeonsson, R. C. Sausa ; *Laser photofragmentation/fragment detection techniques for chemical analysis of the gas phase*. Trends in Analytical Chemistry, Volume 17, Issues 8-9, 9 August 1998, Pages 542-550

Sears60 : Sears, G. W, J. Chem. Phys., 32 (1960) 1317

Sheik-Bahae89 : M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland ; *High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements* ; Opt. Lett. 14, 955- (1989)

Sheik-Bahae90 : M.Sheik-Bahae, A.A.Said, T.Wei, D.J. Hagan and E.W. Van Stryland ; *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam* ; IEEE journal of Quantum Elec Vol 26, n° 4 1990

Sheik-Bahae92 : M. Sheik-Bahae. J. Wang. R DeSalvo. D. J. Hagan. et E. W. Van Stryland ; *Measurement of non degenerate non linearities using a two-color Z-scan* ; Opt Lee. vol. 17 no. 4, pp. 258-260, 1992.

Takasu75 : S.Takasu ; *Characterization of the internal inhomogeneity of crystal by optical methods* ; Crystal growth and characterisation, Eds.R. Ueda and J.B.Mulin, 1975, p317-346

Tan2000 : Q.Tan ; *Laser damage from harmful impurities in meta-barium borate crystal* Journal of Crystal Growth ; Volume 209, Issue 4, 2 February 2000,pp 861-868

Tan94 : Q.Tan ; H. Mao, S. Lin, Hui Chen, S. Lu, D. Tang and T. Ogawa ; *Defects in small beta,  $\beta$ - $BaB_2O_4$  (BBO) crystals observed by laser scanning tomography* ; Jour-

---

nal of Crystal Growth, Volume 141, Issues 3-4, 2 August 1994, Pages 393-398

Tang88 : D. Y. Tang, R. K. Route, and R. S. Feigelson ; *Growth of Barium Metaborate Single Crystal Fibers by the Laser-Heated Pedestal Growth Method* ; Journal of Crystal Growth 91 :81-89. 1988.

Tremblay : M.Tremblay ; *Etude des non-linéarités des polymères par la technique de Z-Scan* ; M.Sc Université Laval

Tsuru2000 : T. Tsuru and T. Ogawa ; *Defects in flux and Czochralski grown  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals observed by light scattering tomography* ; Journal of Crystal Growth, Volume 216, Issues 1-4, 15 June 2000, Pages 352-358.

Tsvetkov2000 : E. G. Tsvetkov and V. I. Tyurikov ; *Specific features of seeding and growth of bulk polar crystals* ; Journal of Crystal Growth, Volume 217, Issues 1-2, 11 July 2000, Pages 138-144

Tsvetkov2002 : E. G. Tsvetkov, V. I. Tyurikov and G. G. Khramenko ; *The major problems of seeding and growth of barium borate crystals in terms of new data on phase relations in BaOB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O system* ; Journal of Crystal Growth, Volumes 237-239, Part 1, April 2002, Pages 658-662

Tsvetkov2005 : E. G. Tsvetkov ; *Model concept on the role of structure-forming cations in self-assembling of molten crystallization media with ionic-covalent interactions.* ; Journal of Crystal Growth, Volume 275, Issues 1-2, 15 February 2005, Pages e53-e59

Tsvetkov2005b : E.G. Tsvetkov, G. G. Khramenko and V. P. Solntsev ; *General approaches to design of a reproducible technique for the growth of large crystals of barium metaborate (BBO) for industrial applications.* ; Journal of Crystal Growth, Volume 275, Issues 1-2, 15 February 2005, Pages e2123-e2128.

Tsvetkov2005c : E. G. Tsvetkov and G. G. Khramenko ; *Natural differentiation of borate melt components and its influence on nucleation and growth of barium metaborate (BBO) crystals.* ; Journal of Crystal Growth, Volume 275, Issues 1-2, 15 February 2005, Pages e675-e680.

Tyurikov2002 : V. I. Tyurikov and E. G. Tsvetkov ; *Study of voltage changes at interface during growth of small beta,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals and possibilities for improving their quality by an external potential* ; Journal of Crystal Growth, Volumes 237-239, Part 1, April 2002, Pages 403-407.

- 
- Wang94 : J. Wang, M. Sheik-Bahae, K. A Said, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland ; *Time-resolved Zscan measurements of optical non linearities* ; J. Opt Soc. Am B, vol. 11. pp. 1009-1017, 1994.
- Wang2000 : B.G.Wang, Z.P.Lu, A.Voigt ; Cryst.Res.Technol. 35,(2000) 10 1141-1149
- Wang2005 : T.Wang, B. Ma, Y. Sheng, P. Ni, B.Cheng and D.Zhang ; *Large angle acceptance of quasi-phase-matched second harmonic generation in a homocentrally poled LiNbO<sub>3</sub>* ; Optics Communications, In Press, Corrected Proof, Available online 23 May 2005
- Werle97 : P. Werle ; *A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors Spectrochimica* ; Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 54, Issue 2, February 1998, Pages 197-236
- Wu2000a : S. Wu, G.A. Blake, S. Sun and J.Ling ; *A multicrystal harmonic generator that compensates for thermally induced phase mismatch* ; Optics Communications, Volume 173, Issues 1-6, January 2000, Pages 371-376
- Wu93 : Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C. Chen ; Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2614.
- Wu96 : K. Wu and C. Chen ; *Theoretical studies for novel non-linear optical crystals* ; Journal of Crystal Growth, Volume 166, Issues 1-4, 1 September 1996, Pages 533-536
- Wu97 : Y.Wu, P.Fu, J.Wang, Z. Xu, L.Zhang, Y.Kong, and C.Chen ; *Characterization of CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> crystal for ultraviolet generation* ; Optics Lett.Vol22,N°24 dec (1997)
- Xue97 : D. Hue, S. Zhang ; *Nonlinear optical properties of [B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>]<sup>5-</sup> and [B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> groups* ; Appl.Phys. A. 65.451-456 (1997)
- Xue99 : D. Xue and S.Zhang ; *Effect of hydrogen bonds on optical nonlinearities of inorganic crystals* ; Chemical Physics Letters, Volume 301, Issues 5-6, 5 March 1999, Pages 449-452
- Xue2000 : D. Xue, K. Betzler, H. Hesse and D. Lammers ; *Nonlinear optical properties of borate crystals* ; Solid State Communications, Volume 114, Issue 1, 7 March 2000, Pages 21-25
- Xu2004 : Z.Xu ; *Study on the effects of volatiles on BBO crystal growth* ; Journal of Crystal Growth, Volume 265, Issues 3-4, 1 May 2004, Pages 553-557

---

Yamane99 : H. Yamane, H. Kikuchi and T. Kajiyama ; *Laser-addressing rewritable optical information storage of (liquid crystalline side chain copolymer/liquid crystals/photo-responsive molecule) ternary composite systems* ; Polymer, Volume 40, Issue 17, August 1999, Pages 4777-4785

Yariv88 : Quantum Electronics, A. Yariv, (Wiley 1988)

Yoshimura99 : M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki ; Opt. Lett. 24 (1999) 193

Zhang2000 : D. Zhang, Y. Kong, J. Zhang ; *Optical parametric properties of 532 nm pumped beta-barium-borate near the infrared absorption edge* ; Optics communications, 184 (2000) 485-491.

Zondy91 : J. J. Zondy ; *Comparative Theory of Walkoff-Limited Type-II Versus Type-I Second Harmonic Generation With Gaussian Beams* ; J. Opt. Comm, Vol. 81, No.6, pp. 427-440 (1991).

**VIII**  
**Annexes**

# Annexe A

## Aspects théoriques de l'absorption linéaire

### A.1 Principe

Un faisceau arrivant sur un matériau transparent n'en ressort pas avec la même intensité car une partie de l'énergie incidente n'est pas transmise. Le matériau a en effet une absorption intrinsèque qui dépend de la longueur d'onde incidente. Si  $I_{transmis}$  est l'intensité transmise par le matériau qui reçoit une intensité incidente  $I_{incident}$  ; ces deux valeurs sont liées par la transmittance, notée  $D$  telle que :

$$D = \frac{I_{transmis}}{I_{incident}} \quad (\text{A.1})$$

Pour évaluer au mieux la capacité à transmettre d'un matériau, il faut prendre en compte les facteurs suivants :

- les coefficients de transmission et de réflexion des faces traversées,
  - le parallélisme des faces
  - la nature de l'onde incidente (cohérente ou non),
  - la structure du matériau si celui-ci a une ou plusieurs couches de nature différentes.
- Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est alors un paramètre intrinsèque au matériau qu'il est possible de calculer à partir de la mesure de sa transmittance  $D$  et de son épaisseur  $L$  de la façon suivante :

$$I_{transmis} = e^{-\alpha L} \times I_{incident} \quad (\text{A.2})$$

Ce qui équivaut à écrire :

$$D = e^{-\alpha L} \quad (\text{A.3})$$

La procédure pour obtenir  $\alpha$  consistera donc à d'abord mesurer la transmittance  $D$  des échantillons en fonction de la longueur d'onde puis, de calculer le coefficient

d'absorption linéaire d'après la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{L} \times \ln(D) \quad (\text{A.4})$$

Selon le modèle adapté à la situation, cette formule va évoluer pour tenir compte des caractéristiques des faces du cristal et de la nature de la source lumineuse utilisée pour sonder le cristal.

## A.2 Transmittance

La lumière utilisée dans un spectromètre est celle d'une lampe émettant sur une large bande de longueurs d'onde et dont les raies sont séparées grâce à un système dispersif tel qu'un réseau. Selon la géométrie du matériau, la lumière transmise peut être considérée comme étant la somme des faisceaux issus de plusieurs réflexions multiples ou tout simplement comme étant le fruit d'un trajet direct dans le cristal. Chacun de ces deux cas aboutissant à une interprétation différente du phénomène, nous examinerons d'abord le cas de figure où un seul rayon compose le faisceau transmis.

### A.2.1 Cas d'une propagation sans réflexion interne

Nous considérons ici que l'intensité transmise  $I_{transmis}$  est l'intensité d'un seul faisceau ayant traversé le cristal sans réflexion sur ses faces internes. Pour une intensité incidente  $I_0$ , arrivant sur un cristal d'épaisseur  $L$  ayant des coefficients de transmission et de réflexion en intensité valant respectivement  $T$  et  $R$  avec un coefficient d'absorption linéaire égal à  $\alpha$ ; l'intensité transmise vaut :

$$I_{transmis} = T^2 \times I_0 \times e^{(-\alpha L)} \quad (\text{A.5})$$

### A.2.2 Cas d'une propagation avec réflexions internes multiples

Dans le cas où les réflexions sont multiples sur les faces internes du cristal, et puisqu'il n'y a pas d'interférence dans le cas de la lumière non cohérente, l'intensité totale transmise est la somme des différentes intensités des multiples réflexions. Cette somme est celle d'une série géométrique qui, dans le cas où l'on considère un nombre infini d'aller-retours dans le cristal donne l'intensité suivante :

$$I_{transmis} = \frac{T^2 I_0}{1 - R^2 e^{-2\alpha L}} \quad (\text{A.6})$$

## A.3 Modèles de l'absorption linéaire et calcul du coefficient d'absorption

### A.3.1 Modèle direct

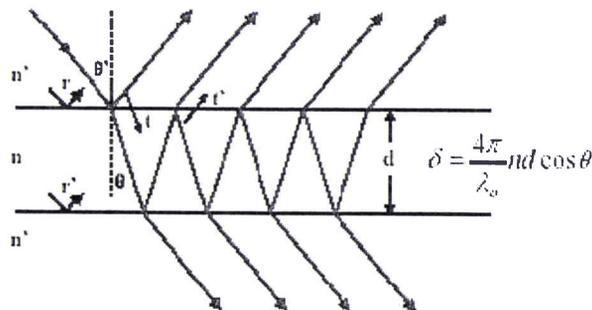
Le trajet effectué par la lumière dans le cristal équivaut à un passage. Ceci conduit à une équation donnant le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$  en fonction du facteur de réflexion en intensité tel que :

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{D}{(1-R)^2} \right) \quad (\text{A.7})$$

Et où l'intensité est toujours définie selon les équations A.1 page 188 et A.4 page 189.

### A.3.2 Modèle global

Pour le calcul de l'absorption linéaire dans les monocristaux de BBO, le modèle le plus souvent utilisé [Kovacs91] considère que le trajet de la lumière dans le cristal comprend des réflexions multiples comme l'illustre le schéma de la figure A.1 page 190 :



**Fig. A.1 :** Illustration de la marche d'un faisceau lumineux arrivant d'un milieu d'indice  $n'$  sous un angle d'incidence  $\theta$  dans un cristal transparent d'indice  $n$  et d'épaisseur  $d$ . Les coefficients de transmission et de réflexion en amplitude dans le cristal et à sa surface sont respectivement  $(r'; r)$  et  $(t'; t)$ . Le faisceau effectue des réflexions multiples décalées d'une différence de marche  $\delta$  sous l'angle  $\theta$  dans le cristal.

Où :

- $\delta$  est la différence de marche entre deux faisceaux,
- $\theta$  est l'angle d'incidence formé entre la normale au plan d'incidence et la direction du faisceau incident,
- $n$  et  $n'$  les indices moyens de réfraction du matériau et du milieu qui le contient,
- $d$  l'épaisseur de la lame,
- $\lambda_0$  la longueur d'onde du faisceau incident

- $r$  et  $r'$  les coefficients de réflexion en amplitude
- $t$  et  $t'$  les coefficients de transmission en amplitude.

Ce modèle appelé ici modèle global définit l'absorption linéaire dans un cristal aux faces parallèles et permet de comprendre que ce coefficient dépend de la géométrie du cristal (i.e de celle de ses interfaces), des coefficients de réflexions et des indices de réfractons. Pour exploiter correctement ce modèle, il faut utiliser les équations de Sellmeier qui tiennent compte de la dispersion des indices de réfraction suivant les longueurs d'onde. En se plaçant dans le cas où il y a des réflexions multiples sur les faces internes (estimées parallèles) d'un cristal, le coefficient d'absorption vérifie l'expression de l'équation A.8 dont le détail du calcul est donné en annexe :

$$\alpha = -\frac{1}{L}Ln \left( -B + \sqrt{B^2 + \frac{1}{R^2}} \right) \quad (\text{A.8})$$

Où :

$$B = \frac{(1 - R)^2}{2DR^2} \quad (\text{A.9})$$

et

$$R = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (\text{A.10})$$

$D$  étant la transmittance et  $n$  l'indice de réfraction pris pour chaque longueur d'onde selon les équations de Sellmeier. Il faut remarquer que dans toutes les formules utilisées pour décrire  $\alpha$ , un indice  $n$  est utilisé. Or, BBO étant un matériau anisotrope, cet indice doit dépendre de la direction de propagation et de polarisation du faisceau incident. En fait,  $n$  correspond à un indice global qui prend en compte l'angle  $\theta$  que fait le faisceau incident avec l'axe optique du cristal et permet de calculer une réfraction quelque soit la direction incidente de propagation. Ici, le cristal uniaxe est traversé par un faisceau incident se propageant selon l'angle d'accord de phase de type I où :

- $\theta=22,8^\circ$  pour la conversion de fréquence 1064nm vers 532 nm ou  $\theta=47,36^\circ$  pour la conversion de fréquence 532 nm vers 266 nm.
- Et  $\phi = 0^\circ$  où  $\phi$  est l'angle entre la projection de la direction de propagation dans le plan (XY) et l'axe X.

Pour calculer le coefficient  $\alpha$  il faut donc connaître :

- la transmittance  $D$  (Cf. équation A.3 page 188)
- le coefficient de réflexion de chaque face du cristal (Cf. équation A.10 page 191)
- la dispersion des indices de réfractons et la direction de coupe du cristal (Cf. équation C.1 page 197)
- l'angle d'incidence
- la dispersion des indices de réfraction donnée par les équations de Sellmeier.

### A.3.3 Dispersion des indices de réfraction

L'indice global  $n$  utilisé dans les expressions de  $R$  dépend de la direction de propagation du faisceau incident et vaut dans le cas d'un cristal uniaxe comme BBO :

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin(\theta))^2 + (n_e \cos(\theta))^2}} \quad (\text{A.11})$$

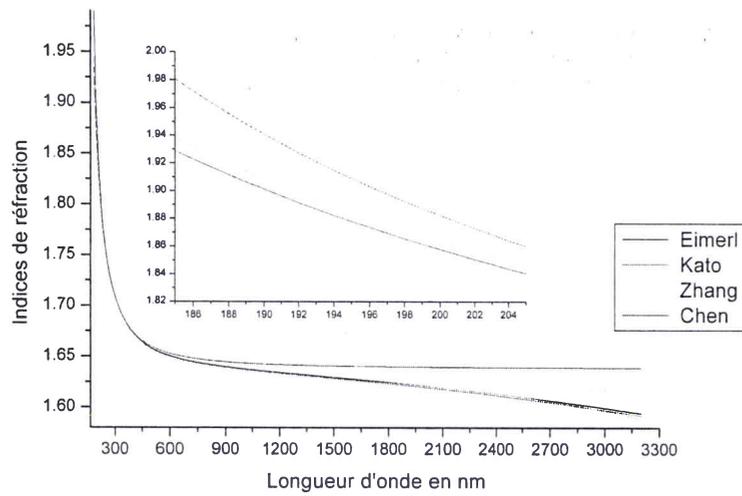
Où  $n_o$  et  $n_e$  sont respectivement les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire donnés par les équations de Sellmeier décrites en annexe. Les indices  $n_e$  et  $n_o$  s'écrivent alors [Lu91] :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 + C} + D\lambda^2 \quad (\text{A.12})$$

Ou

$$n^2 = D + \frac{E\lambda^2}{\lambda^2 - F} \quad (\text{A.13})$$

Où  $A, B, C, D, E$  et  $F$  sont des paramètres donnés en  $\mu\text{m}$  dépendant du matériau et de la gamme de longueur d'onde dans laquelle il sera utilisé. Ils sont à fixer selon les cas. Ces équations ont chacune un domaine de validité et sont souvent adaptées pour répondre à la situation de l'expérience. Ainsi, il existe plusieurs jeux d'indices de réfractons (couples  $(n_e; n_o)$ , [Kato86 ; Eimerl 87 ; Chen89a ; Zhang2000]) applicables à BBO dont les équations de dispersion sont calculées pour les longueurs d'onde allant de 185 nm à 3300 nm. Pour exemple, la figure A.2 représente les courbes de dispersion des indices de réfraction dans BBO en fonction de la longueur d'onde dans la direction de l'accord de phase 1064 nm vers 532 nm pour les 4 jeux d'équations de Sellmeier cités.



**Fig. A.2 :** Courbes de dispersion des indices de réfraction de BBO selon 4 équations de Sellmeier différentes ( Kato, Zhang ; Eimerl et Chen) en fonction de la longueur d'onde dans la direction de propagation de l' accord de phase correspondant à la conversion 1064 nm vers 532 nm.

## Annexe B

# Formule donnant l'absorption pour une onde non cohérente dans un cristal aux faces parallèles

Ce qui suit a pour but le développement théorique de la formule (citée par Kovacs [Kovacs91]) donnant l'absorption linéaire dans le cas d'une onde plane monochromatique se propageant dans un cristal transparent à face parallèles .

Soit un cristal à faces parallèles de longueur  $L$  et dont les coefficients de réflexion et de transmission en intensités sont respectivement  $R$  et  $T$ .

Une onde plane d'intensité incidente  $I_0$  se propageant selon la normale à la surface d'entrée de ce cristal va être réfléchi un nombre  $2N$  de fois sur les faces internes du cristal avant de sortir avec l'intensité  $I_t$ .

Dans le cas d'une onde non cohérente,  $I_t$  sera la somme arithmétique des différentes intensités  $I_i$  de l'onde après les  $N$  allers-retours.

$$I_t = \sum_{i=1}^N I_i \quad (\text{B.1})$$

D'après les définitions de  $R$ , de  $T$  et de l'absorption linéaire  $\alpha$  du cristal, l'intensité de chaque rayon varie à chaque passage de la façon suivante :

- Rayon n° 1 :  $I_1 = T^2 I_0 \times \exp(-\alpha \times L)$
- Rayon n° 2 :  $I_2 = R^2 T^2 I_0 \times \exp(-3\alpha \times L)$
- Rayon n° 3 :  $I_3 = R^4 T^2 I_0 \times \exp(-5\alpha \times L)$
- Rayon n°  $N$  :  $I_N = R^{2(N-1)} T^2 I_0 \times \exp(-2((N-1)\alpha + 1)L)$

La somme de ces intensités est celle d'une série géométrique telle que :

$$I_t = \sum_{i=1}^N T^2 I_0 R^{2(i-1)} \cdot e^{-\alpha L} \cdot e^{-2\alpha L(i-1)} = T^2 I_0 \cdot e^{-\alpha L} \sum_{i=1}^N (R e^{-2\alpha L})^{(i-1)} \quad (\text{B.2})$$

Dans le cas où l'on considère que le nombre  $N$  de réflexions multiples tend vers l'infini l'intensité transmise s'écrit :

$$I_t = \frac{TI_0 e^{-\alpha L}}{1 - Re^{-2\alpha L}} \quad (\text{B.3})$$

Puisque  $R^2 + T^2 = 1$  nous pouvons écrire :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha L} \frac{(1 - R^2)}{1 - Re^{-2\alpha L}}$$

La transmittance  $D = I_t / I_0$  devient :

$$D = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha L} \frac{(1 - R^2)}{1 - Re^{-2\alpha L}} = \frac{e^{-\alpha L} (1 - R^2)}{(1 - \sqrt{R} \cdot e^{-\alpha L})(1 + \sqrt{R} \cdot e^{-\alpha L})}$$

En posant :

$$X = e^{-\frac{\alpha L}{2}}$$

Nous obtenons :

$$D = \frac{1 - R^2}{\left(\frac{1}{X} - RX\right) \left(\frac{1}{X} + RX\right)}$$

Cette formulation amène à l'équation bicarrée suivante :

$$R^2 D \cdot X^4 + (1 - R^2) \cdot X^2 - D = 0$$

En posant  $Y = X^2$  nous obtenons l'équation du second degré suivante :

$$Y^2 + \frac{1 - R^2}{DR^2} \cdot Y - \frac{1}{R^2} = 0$$

dont les solutions sont :

$$Y = \frac{1}{2} \left( \frac{1 - R^2}{DR^2} \pm \sqrt{\left(\frac{1 - R^2}{DR^2}\right)^2 + \frac{4}{R^2}} \right)$$

En posant :

$$B = \frac{1 - R^2}{2DR^2}$$

Puisque  $Y$  est forcément une valeur positive, la solution retenue pour  $Y$  est donc :

$$Y = -B + \sqrt{B^2 + \frac{1}{R^2}}$$

De cette dernière équation nous tirons l'expression de  $\alpha$  qui vaut :

$$\alpha = -\frac{1}{L} \text{Ln} \left( -B + \sqrt{B^2 + \frac{1}{R^2}} \right) \quad (\text{B.4})$$

La littérature notamment Bhar et al. [Bhar2000] présente une autre expression de  $\alpha$  telle que :

$$\alpha_{Bhar} = -\frac{1}{L} \text{Ln} \left( \frac{\sqrt{B_{Bhar}^2 - R^2} - B_{Bhar}}{R^2} \right)$$

Où :

$$B_{Bhar} = \frac{1 - R^2}{2D}$$

La première remarque à faire sur cette expression est que si l'on considère l'argument dans le logarithme comme étant positif alors, nous arrivons à la contradiction mathématique suivante :

$$\sqrt{B_{Bhar}^2 - R^2} - B_{Bhar} \geq 0 \Rightarrow B_{Bhar}^2 - R^2 \geq B_{Bhar}^2 \Leftrightarrow -R^2 \geq 0$$

En utilisant le fait que  $B_{Bhar} = B/R^2$ , nous remarquons que ces deux formules sont très proches dans la mesure où :

$$\alpha_{Bhar} = -\frac{1}{L} \text{Ln} \left( \frac{\sqrt{B_{Bhar}^2 - R^2} - B_{Bhar}}{R^2} \right) = -\frac{1}{L} \text{Ln} \left( \frac{\sqrt{B^2 R^4 - R^2} - B R^2}{R^2} \right)$$

Nous obtenons finalement que :

$$\alpha_{Bhar} = -\frac{1}{L} \text{Ln} \left( -B + \sqrt{B^2 - \frac{1}{R^2}} \right)$$

Ce qui nous permet d'indiquer que dans l'article cité, une erreur de signe s'est assurément glissée. En corrigeant ce signe non seulement nous évitons que l'argument dans le logarithme soit négatif mais en plus, nous retombons sur la formule utilisée par Kovacs.

## Annexe C

# Dispersion des indices de réfraction et équations de Sellmeier

Dans le cas d'un matériau transparent d'indice  $n$ , le coefficient de réflexion en intensité  $R$  vaut :

$$R = \frac{n - 1}{n + 1}$$

Dans un cristal uniaxe, il faut considérer les indices ordinaire ( $n_o$ ) et extraordinaire ( $n_e$ ). Dans ce cas, l'indice global  $n$  utilisé dans les expressions de  $R$  dépendant de ( $n_o$ ), de ( $n_e$ ) et de l'angle  $\theta$  entre la direction de propagation du faisceau incident et celle de l'axe optique s'écrit

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{(n_o \sin(\theta))^2 + (n_e \cos(\theta))^2}} \quad (\text{C.1})$$

Les équations de Sellmeier [Lu91] permettent de calculer ces indices de réfraction ( $n$ , extraordinaire ( $n_e$ ) ou ordinaire  $n_o$ ) comme suit :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 + C} + D\lambda^2 \quad (\text{C.2})$$

Ou

$$n^2 = D + \frac{E\lambda^2}{\lambda^2 - F} \quad (\text{C.3})$$

Où  $A, B, C, D, E$  et  $F$  sont des paramètres donnés en  $\mu\text{m}$  dépendant du matériau et de la gamme de longueur d'onde dans laquelle il sera utilisé. Chaque jeu d'équations a donc un domaine de validité précis. Voici les différents jeux d'indices de réfractons ( $n_e$  et  $n_o$ ) applicables à BBO [Kato86 ; Eimerl 87 ; Chen89a ; Zhang2000] :

### a) Équations selon Eimerl

$$n_o^2 = 2.7405 + \frac{0.0184}{\lambda^2 - 0.01789} - 0.0155\lambda^2 \quad (\text{C.4})$$

Et

$$n_e^2 = 2.373 + \frac{0.0128}{\lambda^2 - 0.0156} - 0.0044\lambda^2 \quad (\text{C.5})$$

Ces équations sont valables sur le domaine [212, 8nm-1064 nm][Eimerl 87])

### b) Équations selon Kato

$$n_o^2 = 2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2 \quad (\text{C.6})$$

Et

$$n_e^2 = 2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2 \quad (\text{C.7})$$

Ces équations sont valables sur le domaine [190nm-2689,1nm] [Kato86]

### c) Équations selon Zhang

$$n_o^2 = 2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01471\lambda^2 + 0.0006081\lambda^4 + 0.00006740\lambda^6 \quad (\text{C.8})$$

Et

$$n_e^2 = 2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01627\lambda^2 + 0.0005716\lambda^4 + 0.00006305\lambda^6 \quad (\text{C.9})$$

Ces équations sont valables sur le domaine [185nm-3200nm] [Zhang2000]

### d) Équations selon Chen

$$n_o^2 = 1.9595 + \frac{0.7892\lambda^2}{\lambda^2 - 0.02163} \quad (\text{C.10})$$

Et

$$n_e^2 = 2.3753 + \frac{0.6782\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01816} \quad (\text{C.11})$$

Ces équations sont valables sur le domaine [180nm-3000nm] [Chen83]

## ANNEXE C. DISPERSION DES INDICES

Cet indice permet de décrire les courbes de dispersion suivantes suivants les différents jeux d'indices de réfractifs :

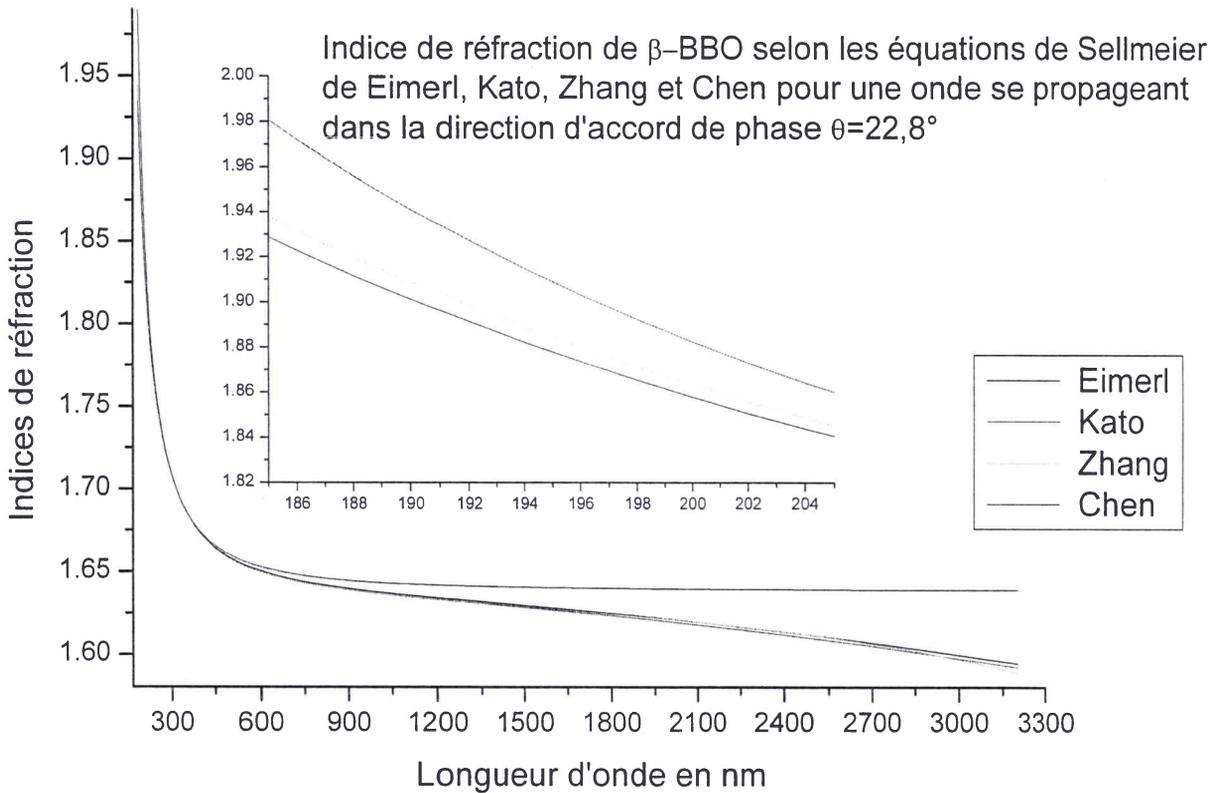


Fig. C.1 : Courbes de dispersion des indices de réfraction de BBO selon 4 équations de Sellmeier différentes ( Kato, Zhang; Eimerl et Chen) en fonction de la longueur d'onde pour un accord de phase correspondant à la conversion 1064 vers 532nm.

A première vue, toutes ces courbes se recourent. Cependant, dans la zone des longueurs d'onde UV que l'on peut voir sur la figure en agrandie la réelle différence entre ces quatre jeux d'équations est visible et permet de choisir le jeu d'indice à adapter à la situation. Suivant la zone concernée, l'équation qui sera utilisée variera. Dans notre cas, le jeu d'indices retenu sera celui de Chen.