

Les matériaux laser

L'état solide, source de lumière laser

Georges Boulon* directeur du Groupement de recherche (GDR) 1148 (Matériaux laser)

Summary : *Solid-state, source of laser light*

The advance of solid-state laser materials, luminescent ion doped inorganic dielectric crystals or glasses, is related to a strong demand of numerous applications in various domains. Today this is due to fruitful deep basic research in solid-state chemistry, solid-state physics and optics laboratories. Trivalent rare-earth ions are giving many laser lines from ultra-violet to infrared spectral range and transition metal ions allow us to make tunable sources mainly within red and infrared. The main approach is to connect diodes laser with laser materials and nonlinear crystals for all-solid-state laser sources.

Mots clés : *Laser à solide, matériaux laser, ions terres rares, ions de transition, pompage optique.*

Key-words : *Solid-state laser, laser materials, rare-earth ions, transition metal ions, optical pumping.*

Nature des matériaux et des mécanismes physiques mis en jeu

Depuis les années 80, on assiste à une avancée remarquable des sources laser** dont le milieu amplificateur est à l'état solide et que l'on a coutume d'appeler « laser à solide ». Ce milieu est constitué d'un **oxyde** ou d'un **fluorure**, de préférence inorganique pour des raisons de tenues mécanique et thermique, **crystal ou verre**, diélectrique donc **isolant**, dont le **dopage, par des traces de cations activateurs luminescents** de même charge et de rayon ionique voisin de celui du cation qu'il substitue, lui confère des **propriétés d'absorption et d'émission de l'ultraviolet à l'infrarouge**. Ces spectres de bandes larges ou de raies étroites sont exploités pour produire la lumière laser. Les bandes ou raies d'absorption rendent possible le **pompage optique** ; les bandes ou raies d'émission produisent les transitions lasers après diverses relaxations non radiatives entre les niveaux électroniques et vibrationnels appartenant aux états excités. Ces transitions propres à l'ion actif ne doivent pas être masquées par les absorptions liées à la matrice cristalline, comme l'absorption fondamentale dans l'ultraviolet entre niveaux de la bande de valence et ceux de la bande de conduction, et l'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge des anions (oxygène ou fluor) par rapport aux cations plus lourds (figures 1, 2). Aujourd'hui, cette **fenêtre spectrale** rend observable des raies lasers dans les solides d'environ 200 nm (0,2 μm) dans l'ultraviolet à près de 5 000 nm

(5 μm) dans l'infrarouge, à la température ambiante. Ce n'est pas un hasard si les premières transitions facilement exploitées sont localisées vers le proche infrarouge autour de 1 000 nm (1 μm) : c'est une région de convergence des queues d'absorption intrinsèques au réseau où les pertes sont minimales en dehors, bien entendu, des absorptions dues aux impuretés qui n'ont pas pu être éliminées. Celles-ci sont nombreuses, et même la source de maux d'autant plus difficiles à traiter que la nature des éléments présents à l'état de trace est inconnue et qu'on les soupçonne d'influencer beaucoup la qualité des cristaux. Une autre limitation spectrale provient de l'énergie du photon assurant le pompage optique. Le visible convient assez bien pour produire des émissions d'abord Stokes, de plus basse énergie, qu'aussi anti-Stokes, d'énergie plus élevée dans le bleu et l'ultra-violet que le pompage direct ultraviolet rend difficile par le **processus de solarisation** ou la **création de centres colorés** dont l'absorption est une cause supplémentaire de pertes d'énergie.

Un modèle simple du diagramme de niveaux d'énergie d'un centre actif localisé dans la bande interdite de la matrice solide est représenté sur la figure 3. Le pompage optique des électrons occupant le niveau fondamental de l'ion est assuré par les photons du faisceau exciteur. Il est illustré, sur la figure 1, soit par une lampe au xénon à spectre large dans l'UV et le visible, génératrice de relaxations non radiatives importantes diminuant le rendement de conversion, soit par une diode laser seulement sur l'un des niveaux excités proches du niveau émetteur, réduisant considérablement les effets thermiques. L'amplification optique de la transition dite laser nécessite d'inverser les populations d'électrons entre les niveaux (3) et (2).

L'absorption éventuelle entre états excités et la bande de conduction synonymes de pertes d'électrons à travers le réseau a été mentionnée. On peut ainsi expliquer pourquoi

* Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, Université Claude Bernard Lyon I, UMR 5620 CNRS, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.44.82.71/83.21. Fax : 04.72.43.11.30. E-mail : boulon@pcml.univ-lyon1.fr

** Laser : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

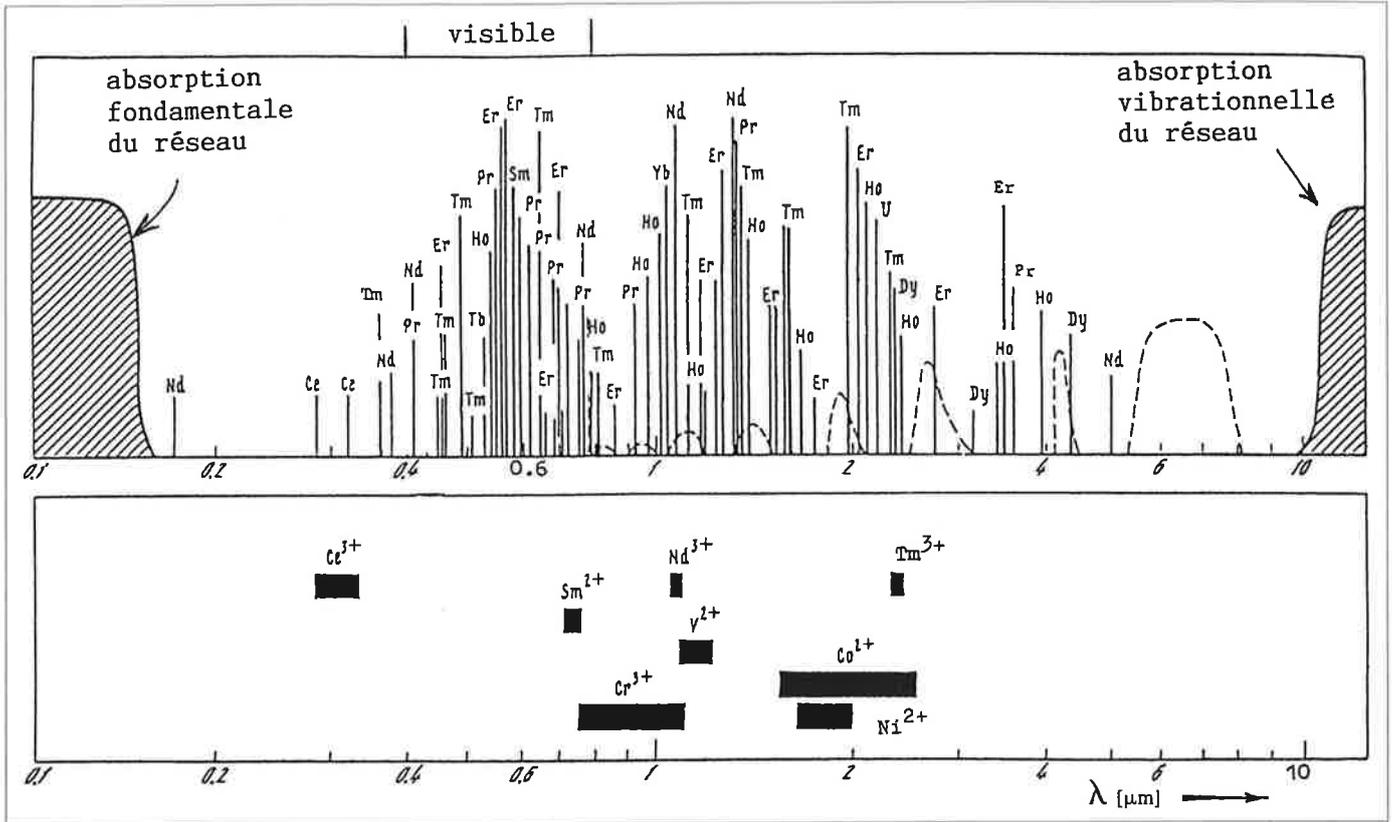


Figure 1 - Domaine de transparence des cristaux de fluorures et principales émissions des ions terres rares trivalents, des ions de transition et de l'uranium trivalent. Les bandes en pointillés représentent l'absorption des molécules d'eau et de CO_2 de l'atmosphère.

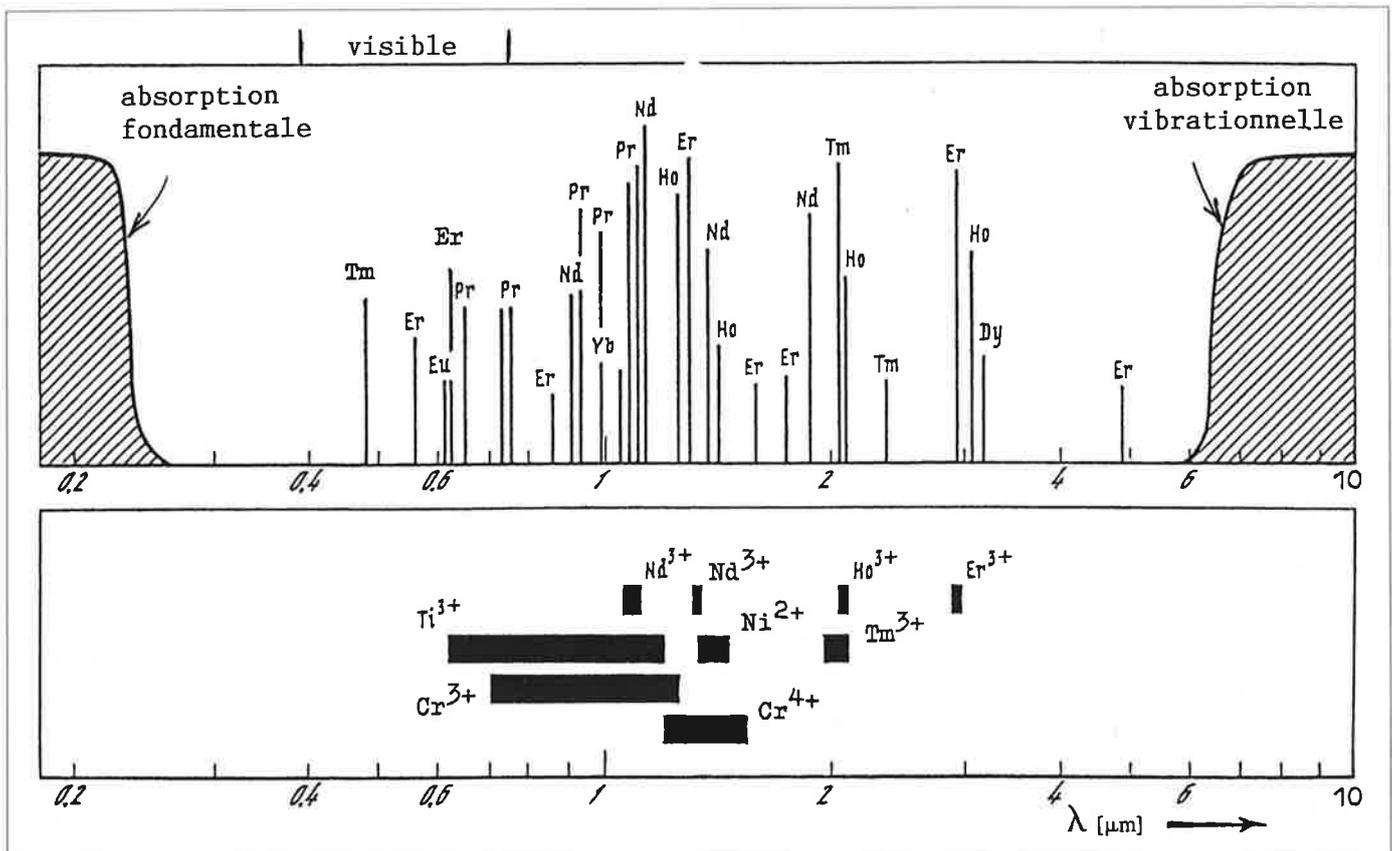


Figure 2 - Domaine de transparence des cristaux d'oxydes et principales émissions des ions terres rares trivalents et des ions de transition.

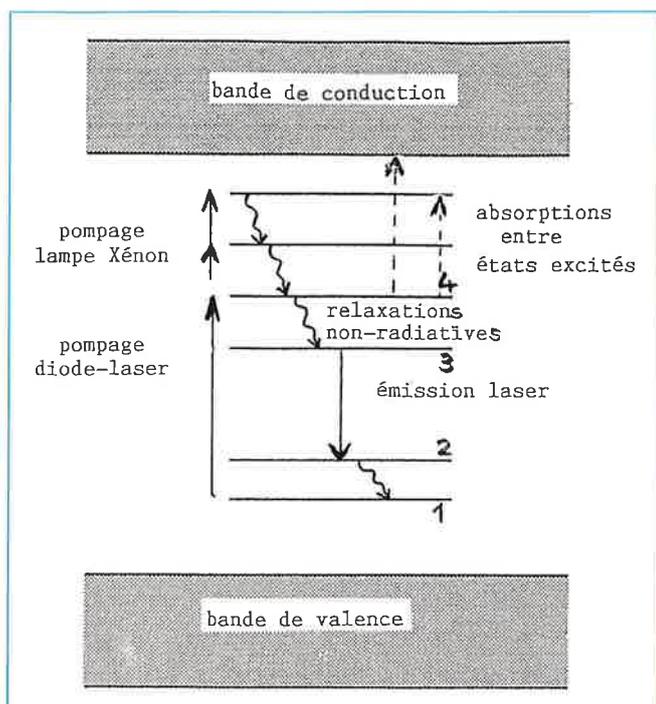


Figure 3 - Modèle du diagramme des niveaux d'énergie d'un ion dopant dans la bande interdite de la matrice isolante.

les meilleurs cristaux lasers ont des largeurs de bande interdite élevées comme Al_2O_3 (dopé Cr^{3+} ou Ti^{3+}), YAlO_3 (dopé terres rares), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (dopé terres rares), LiYF_4 (dopé terres rares) réduisant la possibilité d'atteindre cette bande de conduction. Sont donc mis en jeu les fondements de la spectroscopie optique des ions luminescents et de la dynamique entre les niveaux, selon les valeurs de leurs durées de vie moyennes essentiellement les configurations $4f^n$, parfois $4f^{n-1} - 5d$, des lanthanides ou terres rares trivalentes du cérium ($n = 1$, $Z = 58$) à l'ytterbium ($n = 13$, $Z = 70$) et la configuration $3d^n$ des ions de transition du titane trivalent ($n = 1$, $Z = 22$) au cuivre monovalent ($n = 10$, $Z = 29$), avec principalement $3d^1$ (Ti^{3+}), $3d^2$ (Cr^{4+}), $3d^3$ (Cr^{3+} , V^{2+}), $3d^4$ (Cr^{2+}), $3d^7$ (Co^{2+}) et $3d^8$ (Ni^{2+}) pour les propriétés lasers.

La progression lente mais inéluctable des lasers à solide

La compétition entre milieux amplificateurs dans leurs états gazeux, liquide ou encore solide a commencé dans les années 50. Malgré la mise en évidence du premier laser dans le rouge à 694,3 nm, contre toute attente en juin 1960, avec un cristal de rubis (oxyde d'aluminium dont on substitue une petite fraction de cations Al^{3+} par le chrome Cr^{3+}) par T. Maiman aux laboratoires californiens Hughes, ce sont surtout les lasers à gaz (hélium-néon, argon, krypton, CO_2) qui ont eu la primeur du développement après le premier laser hélium-néon, démontré par Javan à la Bell Telephone, en décembre 1960. Celui-ci émet dans le proche infrarouge (1 150 nm ou 1,15 μm) et dans le rouge 632,8 nm, qui nous est aujourd'hui plus familier pour l'enseignement de l'optique, la télémétrie ou la lecture des codes-barres dans les supermarchés. La construction d'un laser à gaz semblait plus aisée que celle d'un laser à solide, qui nécessite la

croissance d'un cristal de haute qualité optique. Une telle solution historique obligeait les constructeurs à tirer profit d'une population active d'atomes, dilués dans un milieu gazeux environ dix mille fois plus faible que celle du solide, compact par essence. En plus de cela, les capillaires les rendaient fragiles et l'alimentation électrique de pompage entraînait un coût élevé pour les sources de puissances supérieures au watt. Si bien que, progressivement, après les résultats disons décevants du rubis parce que fonctionnant selon un centre à 3 niveaux, le niveau terminal de l'émission laser étant confondu avec le niveau fondamental qu'il faut sans cesse dépeupler de plus de la moitié de sa population pour atteindre l'inversion de population, condition de base du laser, c'est l'apparition en 1964 du cristal de grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) dopé par l'ion néodyme Nd^{3+} qui allait s'imposer et promouvoir l'état solide par rapport aux gaz. Dans cette matrice, l'introduction d'environ 1 atome Nd^{3+} pour 100 cations Y^{3+} s'avère être le modèle d'un centre à 4 niveaux d'énergie, idéal pour une inversion de population naturelle, la transition $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ à 1 064 nm (1,064 μm) aboutissant à un niveau complètement dépeuplé à la température ambiante situé au-dessus du fondamental (figure 3).

Peu à peu, la qualité optique des cristaux qui poussent selon la technique de Czochralski s'est améliorée et a permis l'envol du marché des lasers à solide YAG:Nd³⁺, au début des années 80, surtout pour les applications industrielles de découpe, perçage, traitement de surface mais aussi des alliés de poids, les cristaux non linéaires de KDP (KH_2PO_4) générateurs du second harmonique à 532 nm dans le vert juste adapté au pompage optique des colorants à émission accordable dans le visible. L'impact de ces systèmes sur les mesures en physique atomique fut considérable. On ne pouvait évidemment pas se contenter des lasers à fréquences fixes, tant les besoins de fréquences variables sont immenses dans les domaines scientifiques, médicaux, industriels et de l'environnement. Citons l'excitation des multitudes de niveaux d'énergie des atomes, ions, molécules de l'ultraviolet à l'infrarouge, dans une foule de composés optiques, ou l'application à la communication avec la transmission par fibres optiques optimisée à 1,55 μm ou à travers l'atmosphère vers 2 μm . Citons aussi les lasers à sécurité oculaire à 1,54 μm , riches d'applications en télémétrie, ou encore les applications médicales liées surtout aux spectres d'absorption surtout de l'eau. Malheureusement, les colorants sont photodégradables et ils ne sont plus opérationnels au-delà du rouge. De plus, ils sont toxiques et difficiles à utiliser par la circulation continue exigée pour limiter les dommages inévitables des molécules organiques. Il fallait donc trouver d'autres milieux accordables en fréquence. La solution est venue de l'état solide principalement par le saphir dopé titane.

L'approche pour des lasers « tout solide »

On le voit, que ce soit pour les gaz ou pour les liquides, ces sources lasers présentent, malgré leur intérêt pour diverses applications, des inconvénients qu'on essaie, en fait, d'outrepasser par l'exploitation de solides luminescents capables de produire des amplifications. C'est ainsi qu'on assiste, depuis quelques années, à la recherche de sources

« **tout solide** » avec le pompage de matériaux lasers, cristaux ou verres, par des diodes laser ajoutées à l'utilisation d'absorbants saturables cristallins pour le déclenchement des modes. L'apport récent des **matériaux non linéaires** pour doubler, additionner, soustraire les fréquences, le tout, sous une forme compacte facilement manipulable, doit également être mentionné.

Depuis le début des années 90, l'optimisation est liée à l'**adaptation des diodes AlGaAs**, au pompage des ions Nd^{3+} (808 nm), des ions Yb^{3+} (900 à 980 nm) et des ions Er^{3+} (1 450 nm), et celle des diodes AlGaInP au pompage de l'ion Cr^{3+} (670 nm). L'apparition du **pompage par diode laser** est un enrichissement tout à fait remarquable dans la mesure où il permet l'excitation de niveaux excités proches du niveau émetteur, augmentant radicalement les rendements de conversion par l'élimination de la presque totalité des relaxations non radiatives ou phononiques à l'origine de l'échauffement des matrices (figure 1).

Les principales avancées des cristaux laser

Le succès des matériaux laser est la conséquence d'une **maîtrise accrue des techniques de croissance cristalline** conduisant à des boules de meilleure qualité optique, dans lesquelles on découpe les barreaux (diamètre de l'ordre de quelques mm, longueur de 1 à 15 cm) comme ceux photographiés sur la figure 4 et les plaques de quelques cm^2 où les ions sont distribués de façon homogène, ce qui conditionne la qualité des profils de faisceaux. Il faut tout de même être patient, puisqu'une boule de 15 cm de longueur nécessite plusieurs semaines de croissance, à raison de 0,5 mm/h. On trouve ainsi, aujourd'hui, sur le marché des lasers de puissance YAG : Nd^{3+} quasi continus produisant 500 W avec un barreau de 15 cm de longueur et jusqu'à 2 400 W avec plusieurs barreaux. Si bien que la compétition avec les lasers à gaz CO_2 est devenue une réalité alors qu'elle n'était qu'un rêve au milieu des années 80. Il suffit de visiter les grandes industries de l'automobile pour s'en rendre compte.

De plus, on peut aussi choisir, avec plus de précision, l'**état d'oxydation des ions** : Cr^{2+} pour l'émission entre 2 200 et 3 000 nm dans ZnSe ; Cr^{3+} pour la bande large entre

780 et 990 nm dans LiSrAlF_6 ainsi que dans de nombreux grenats, Cr^{4+} pour l'autre bande entre 1 130 et 1 367 nm dans la forsterite Mg_2SiO_4 . Il est significatif de rappeler que, dans les années 88-89, l'émission de Cr^{4+} a été découverte fortuitement à partir de l'introduction de Cr^{3+} dans la forsterite. Il est vrai que les différents états d'oxydation subsistent en équilibre dans les réseaux cristallins et que par exemple, pour le fameux saphir dopé titane Ti^{3+} accordable entre 660 et 1 180 nm, une limitation de l'émission du côté du rouge provient de l'absorption des paires $\text{Ti}^{4+} - \text{Ti}^{3+}$ toujours présentes dans les boules malgré une attention particulièrement soutenue lors de la croissance, au vu des nombreuses applications qu'on peut en tirer.

Les résultats acquis par la dynamique des états excités et les mécanismes de relaxations radiatives et non radiatives d'ions terres rares et d'ions de transitions ont permis également de mieux comprendre les transferts d'énergie, par exemple, $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ pour les matériaux à sécurité oculaire vers 1,54 μm pompés par diodes laser sur les niveaux de Yb^{3+} , ou encore $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$, pour ceux pompés par lampes flashes émettant vers 2 μm pour les applications médicales ou sous pompage solaire de $\text{Cr}^{3+} - \text{Tm}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ pour les applications spatiales mettant à profit les bandes larges d'absorption de Cr^{3+} dans le visible.

Si l'on consulte les articles généraux et les ouvrages de ce domaine [1, 2, 3], on se rend compte qu'il existe cependant des centaines de matériaux susceptibles d'émettre l'émission stimulée et qu'en définitive la liste de ceux qui ont atteint une **maturité commerciale est courte** [4] :

- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), YLiF_4 (YLF), YVO_4 dopés principalement par le néodyme Nd^{3+} mais aussi par les autres terres rares erbium, thulium, holmium, ytterbium, en substitution de Y^{3+} ,
- verres de phosphates dopés $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ (rubis), $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ (saphir), LiSrAlF_6 (LiSAF) dopé Cr^{3+} ou Ce^{3+} sur le site octaédrique et, à un degré moindre :
- Y_2SiO_5 (YSO), $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW), YAlO_3 (YAP)
- $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LMA), BaY_2F_8 dopés néodyme,
- fluoro-apatites $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ (SVAP) dopés Yb^{3+} ,
- forsterite Mg_2SiO_4 dopé Cr^{4+} sur le site tétraédrique.

Une telle restriction est le résultat d'une **sélection très sévère**, fonction des qualités à la fois optiques, mécaniques, thermiques. Ces cristaux sont produits principalement aux États-Unis. Certains sont aussi synthétisés en Chine, au Japon, en Tchécoslovaquie et en France par la société Crismatec surtout pour YAG: Nd^{3+} comme ceux de la figure 4.

Perspectives

Depuis la mise en évidence de l'émission stimulée dans le rouge par un rubis en 1960, les découvertes de cristaux lasers combinant à la fois des **variétés de réseaux et différents ions dopants luminescents** ont été nombreuses mais, à l'exception de YAG: Nd^{3+} , elles n'ont porté leurs fruits que depuis une dizaine d'années, l'émergence de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ étant le plus beau symbole de ce renouveau. La **capacité à maîtriser des croissances de cristaux d'excellente qualité**

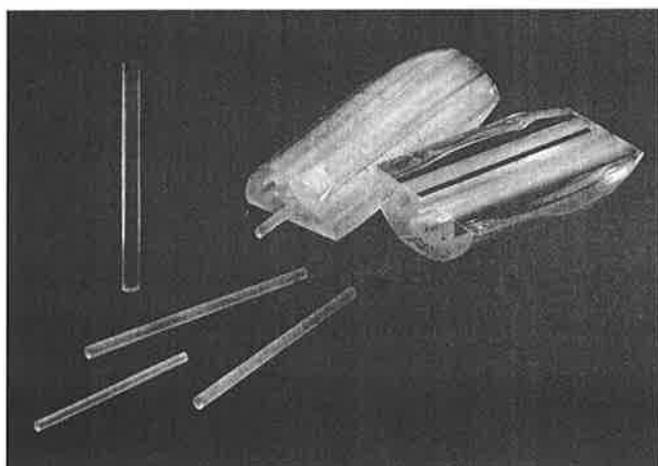


Figure 4 - Cette photographie illustre l'extraction de quelques barreaux du cristal YAG: Nd^{3+} à partir d'une boule synthétisée par la méthode de Czochralski chez Crismatec (Gières, France).

optique et la compréhension poussée des mécanismes dynamiques entre états excités ont été déterminants pour cette avancée démontrant l'impact très fort sur les applications des recherches fondamentales à la fois de chimie et de physique de l'état solide ainsi que celles de spectroscopie optique des milieux dilués depuis une trentaine d'années.

Devant la prolifération du nombre de possibilités mettant à profit d'une part, les pompages par lampes flashes, par lasers, surtout aujourd'hui par diodes laser, et d'autre part, la grande quantité de niveaux d'énergie propres à chaque centre activateur, il était impératif de définir un programme scientifique national de haute qualité incluant les acteurs fondamentalistes et les industriels du laser. Une telle approche impliquait une concertation et une mise en commun des moyens disponibles comme celle pratiquée depuis 1994 au sein du GDR 1148 « Matériaux laser » comprenant une dizaine d'équipes universitaires et cinq industriels, dont la stratégie permet de développer des sujets bien ciblés dans une perspective de recherche finalisée, tout en associant la volonté d'études fondamentales. L'expérience acquise aujourd'hui dans le GDR confirme la nécessité pour les deux parties en présence, chercheurs et industriels, de poursuivre des collaborations qui se sont avérées très fructueuses.

L'avenir des sources laser à solide dépend naturellement de l'état des recherches fondamentales sur plusieurs thèmes. C'est celui de la **génération d'émissions ultraviolette** à partir des deux possibilités suivantes : **transitions entre configurations** $4f^{n-1} 5d^1-4f^n$ des terres rares comme Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} surtout dans les fluorures ou **doublage de fréquence** des transitions visibles par des cristaux non linéaires du type $\chi^{(2)}$ ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $KTiOPO_4$, $KTiOAsO_4$), ou en cours d'étude comme $Ba_2NaNb_5O_{15}$, $KLiNb_5O_{15}$, $Ca_4Gd(BO_3)_3O$ ou $Ca_4Y(BO_3)_3O$, et même en développant des cristaux auto-doubleurs de fréquences dopés terres rares comme $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ (NYAB) assurant simultanément les deux fonctions laser et non linéaire. C'est aussi, dans le même esprit, la recherche de cristaux non linéaires du type $\chi^{(3)}$ purs ou dopés mettant à profit les phénomènes de **diffusion Raman auto-stimulée** pour décaler certaines transitions aux longueurs d'ondes souhaitées surtout dans l'infrarouge dans les domaines de sécurité oculaire à 1 540 nm en soustrayant l'émission $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ de Nd^{3+} d'un YAG à 1 320 nm avec l'énergie vibrationnelle Raman de cristaux tels que $Ba(NO_3)_2$ ou $KGd(WO_4)_2$ (KGW) (figure 5), ou encore en dopant KGW par Nd^{3+} par l'auto-décalage Raman. Des efforts doivent être poursuivis pour reconnaître les meilleurs cristaux dopés Yb^{3+} en remplacement éventuel de Nd^{3+} sous pompage par diodes laser. Nd^{3+} et Yb^{3+} sont de beaux exemples de recherches de sources tout solide pour l'émission infrarouge vers 1 μm et, après doublage de fréquence, pour celles dans le vert. Quant au bleu, il pourrait être atteint, entre autres par le doublage de l'émission presque résonnante $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} vers 950 nm. Les avantages attendus du pompage par diodes laser devraient être énormes en raison des **rendements de conversion d'énergie attendus élevés**, de l'ordre de 50 %, alors qu'avec les lampes flashes il n'est que d'envi-

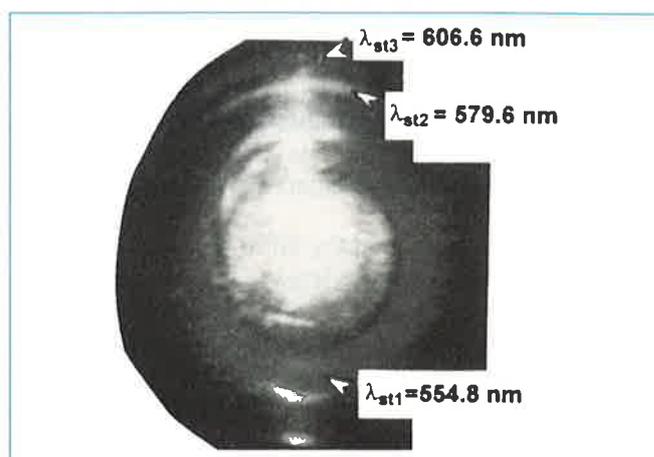


Figure 5 - Un laser YAG: Nd^{3+} doublé en fréquence par un cristal de KDP émet à $\lambda = 532$ nm. La photographie montre qu'un cristal de KGW peut décaler la fréquence incidente en trois ordres « Stokes » St1, St2 et St3 par effet Raman.

ron 1 %. Les diodes laser, à la limite du visible et de l'infrarouge, contribuent aussi aux recherches de transitions laser anti-Stokes, par des mécanismes que l'on continue d'appeler « up-conversion », avec l'avantage d'éviter le pompage coûteux et souvent nuisible dans l'ultraviolet. A cet égard, le **mécanisme d'avalanche de photons** avec les ions Tm^{3+} , par exemple, pourrait être approfondi pour être exploité. Le sentiment qui prédomine est que la liaison entre physique des cristaux lasers et phénomènes non linéaires est inévitablement pleine de promesses.

Parmi les autres priorités de programme, les solides émettant des **bandes spectrales** larges du type saphir dopé Ti^{3+} devraient être recherchés pour développer les lasers à impulsions ultracourtes subpicosecondes jusqu'à la femtoseconde. De même, l'amélioration des critères de qualité des cristaux laser et des cristaux non linéaires purs ou dopés passe par une meilleure connaissance des nombreuses **traces d'impuretés optiquement actives** présentes dans les matériaux de départ ou créées lors des recuits proches de la température de fusion qui, de toute évidence, joue un rôle, mais qui reste encore aujourd'hui à préciser.

Le domaine est très vaste à défricher par une interaction entre chimistes du solide et physiciens du solide. C'est bien une conclusion générale de ce thème dont l'avenir est étroitement lié à la convergence des efforts de spécialistes appartenant à toutes les disciplines scientifiques. ■

Références

- [1] Kaminskii A., *Crystalline lasers : physical processes and operating schemes*, CRC Press (Laser and Optical Science and Technology Series), Editor : Marvin Weber, 1996.
- [2] Gan Fuxi, *Laser materials*, World Scientific Publishing Co, London, 1995.
- [3] Boulon G., *Matériaux pour lasers à solide, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Les Éditions de Physique, éditeurs : C. Fabre, J.P. Pocholle, 1996, p.259-285.
- [4] Boulon G., *Les conquêtes des lasers à solide de l'UV à l'IR, Lettre Sciences Physiques et Mathématiques du CNRS*, 1998.