

De nouveaux verres pour la conversion de fréquence

Nous cherchons à fabriquer des convertisseurs de fréquence en utilisant des verres comme matrice de base. Nous avons travaillé sur $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (LNS) et montrons qu'un effet thermique (ou poling) permet de générer une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 permanente dans le volume. Nos mesures montrent que cette susceptibilité est cinq fois plus grande que dans le quartz. D'autres types de verres ferro-électriques à base de lanthane, de bore et de germanate, sont aussi d'excellents candidats.

H. Vigouroux • B. Le Garrec CEA - Cesta

E. Fargin • S. Gomez Institut de chimie et de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB - UPR9048), Pessac

V. Rodriguez • F. Adamietz • M. Dussauze Institut des sciences moléculaires, UMR 5255 CNRS – Université de Bordeaux 1, Talence

S. Lotarev • V. Sigaev Mendeleev University of Chemical Technology, Moscou

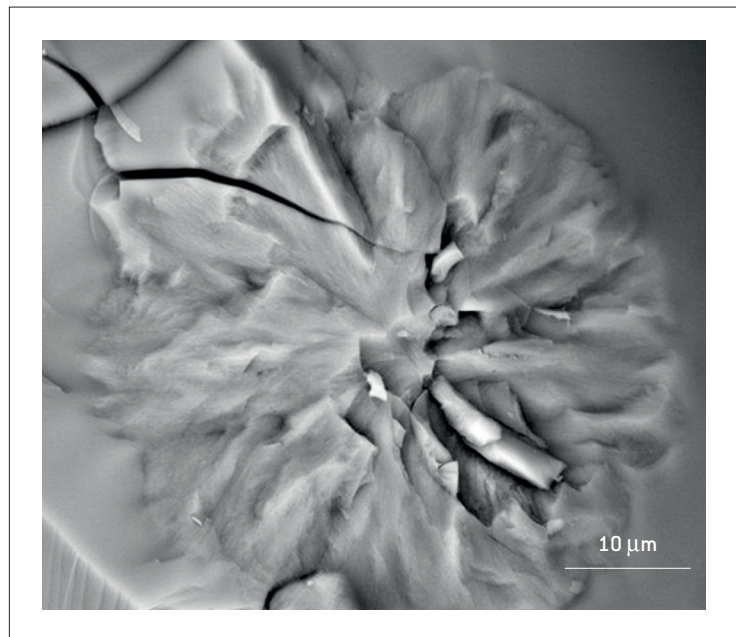
E. Kamitsos • G. Mountrichas Theoretical and Physical Chemistry Institute, Athènes

Les lasers de puissance ont besoin de convertisseurs de fréquence car la longueur d'onde laser est en général voisine de $1 \mu\text{m}$ dans les verres et les cristaux dopés au néodyme ou à l'yttrium. Pour les applications à haute intensité, nous travaillons en général dans le vert ($0,5 \mu\text{m}$) en ce qui concerne les lasers pour pomper les cristaux de saphir dopés au titane et aussi dans le proche UV ($0,35 \mu\text{m}$) pour les applications à forte densité d'énergie comme la physique des plasmas et la fusion inertielle. La réalisation des cristaux est en général très délicate car les cristaux vont croître lentement et difficilement à partir d'une solution où la température est supérieure à la température de fusion du matériau considéré. Les dimensions classiques des cristaux les plus couramment utilisés, comme le BBO, le LBO et le KTP, sont de 3 à 5 mm de section et de 5 à 10 mm de longueur même si des efforts importants ont permis de fabriquer et de tester des cristaux de LBO de 65 mm de section. Le KDP est le seul cristal connu qui peut pousser en très grandes dimensions jusqu'à 50 cm de section, à partir d'un germe dans une solution liquide dans des conditions normales de température et de pression.

Nous cherchons donc à fabriquer des convertisseurs de fréquence plus simplement et idéalement comme le serait la fabrication d'un verre. Tous les verres présentent un effet non linéaire d'ordre 3 mais ce n'est pas suffisant car, pour créer un effet non linéaire d'ordre 2, il faut briser la symétrie existante : la conversion de fréquence est un processus à trois ondes qui ne peut exister que dans les cristaux non centro-symétriques. Il faut donc, dans un premier temps, choisir les matériaux constituant le verre et, dans un deuxième temps, provoquer

l'orientation de cette structure. La composition vitreuse $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (LNS) a été choisie car le niobate de lithium (LiNbO_3) est un cristal ferro-électrique à forte permittivité diélectrique : un très fort signal d'optique non linéaire est attendu par la précipitation de microcristaux ferroélectriques de LiNbO_3 si la condition de transparence optique est obtenue [1]. Notre méthode d'orientation repose,

Figure 1. Image MEB en transmission montrant des cristallites de niobate de lithium dans le verre LNS.



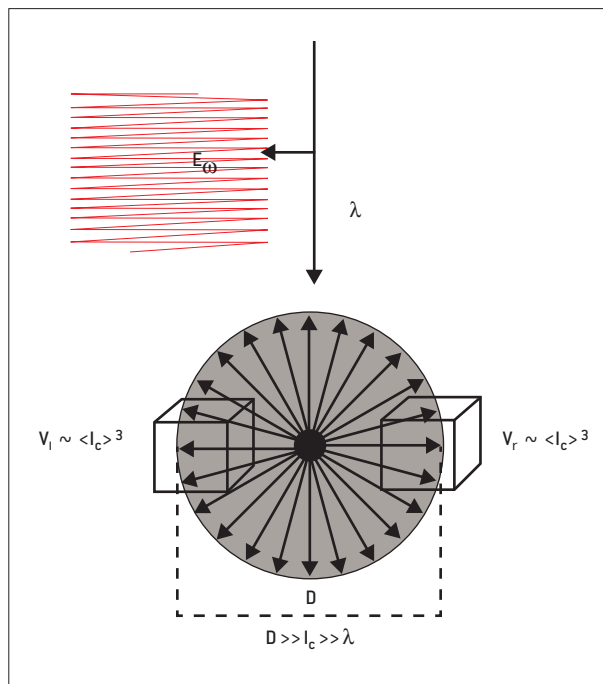


Figure 2.
Contribution cohérente de deux volumes identiques dans une cristallite.

quant à elle, sur la gestion des cycles thermiques pendant et après les étapes de nucléation et de cristallisation (poling thermique).

Des verres micro-cristallisés ont été obtenus par traitements thermiques en suivant différents cycles de nucléation et de cristallisation. Nous avons d'abord mesuré la densité des échantillons afin de connaître la fraction de verre cristallisé, puis la surface et le volume des verres traités thermiquement sont analysés par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) : des cristallites sphériques de 35 à 45 μm de diamètre incluses dans le verre sont parfaitement identifiés (figure 1). Nous mesurons aussi l'indice optique car les fortes différences d'indice entre les cristallites et le verre sont à l'origine de phénomènes de diffusion qui altèrent la transparence, l'objectif étant évidemment de synthétiser des matériaux de grande qualité optique introduisant le moins de perte possible.

Dans le but d'investir les propriétés d'optique non linéaire du matériau, le signal de génération du second harmonique est étudié en collectant les spectres de transmission de franges de Maker, avec différentes polarisations du faisceau fondamental incident et du faisceau harmonique transmis. Les signaux sont enregistrés pour des échantillons traités thermiquement avant et après avoir enlevé une couche de surface d'environ 50 μm . Ainsi, les résultats obtenus montrent que pour certains échantillons, une cristallisation très intense et orientée à la surface disparaît progressivement dans le volume, tandis que pour d'autres échantillons, le même signal d'optique non linéaire est

obtenu en surface et en volume. Ces signaux dans le volume sont très originaux car ils signifient que la taille des cristallites de LiNbO_3 est suffisante pour présenter des propriétés ferroélectriques et non linéaires permanentes. De plus, les mesures réalisées indiquent que les cristaux orientés donnent lieu à une valeur élevée de susceptibilité de second ordre, estimée cinq fois plus importante à 1 064 nm que le α -quartz que l'on a pris comme référence.

Des mesures complémentaires en microscopie Raman confirment que notre verre est constitué de cristallites de niobate de lithium dans un environnement vitreux. Puisque le volume des cristallites est bien supérieur au volume de cohérence, des volumes identiques (figure 2) interfèrent et devraient annuler le signal de second harmonique. Toutefois, comme la distance moyenne entre les cristallites est bien supérieure à la longueur de cohérence, on détecte macroscopiquement un signal incohérent et isotrope qui correspond classiquement à de l'hyperdiffusion Rayleigh.

RÉFÉRENCES

- [1] H. VIGOUROUX, E. FARGIN, A. FARGUES, B. LE GARREC, M. DUSSAUZE, V. RODRIGUEZ, F. ADAMIETZ, G. MOUNTRICHAS, J. KAMITSOS, J. S. LOTAREV, V. SIGAEV, "Crystallization and Second Harmonic Generation of Lithium Niobium Silicate Glass Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(7), p. 2080-2086 (2011).