

## Potentialités de cristaux dopés $\text{Pr}^{3+}$ pour la réalisation de sources laser à solide UV accordables

S. Nicolas, Y. Guyot<sup>1</sup>, M.F. Joubert<sup>1</sup> et E. Descroix

Laboratoire du Traitement du Signal et Instrumentation, UMR 842 du CNRS, Université Jean Monnet, 23 rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne, France

<sup>1</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UMR 5620 du CNRS, Université de Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

**Résumé :** Les états  $4f5d$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  introduit comme dopant dans des cristaux peuvent être peuplés efficacement par un pompage à deux étapes via les niveaux relais métastables  $^3\text{P}_1$ ,  $^1\text{I}_6$  ou  $^1\text{D}_2$ . Grâce à l'utilisation de photons excitateurs moins énergétiques que dans le cas d'un pompage optique direct des états  $4f5d$ , les risques de solarisation sont réduits, notamment dans les fluorures, ce qui devrait être plus favorable à l'obtention d'une émission laser UV.

### 1. INTRODUCTION

La réalisation de sources laser dans le domaine spectral ultraviolet (UV) est d'un grand intérêt pour de nombreuses applications (biologie, médecine, détection de polluants atmosphériques, etc.). Dans ce but, les lasers de type tout solide sont de plus en plus demandés car ils sont compacts, non toxiques et peuvent présenter des rendements très importants. Une des possibilités d'obtention de sources laser à solide UV est d'utiliser les émissions interconfigurationnelles de certains ions de terre rare incorporés dans des matériaux diélectriques.

Les ions trivalents de terre rare ( $\text{TR}^{3+}$ ) possèdent une configuration électronique fondamentale notée  $4f^n$  et une première configuration excitée notée  $4f^{n-1}5d$ . Les états de cette configuration excitée  $4f^{n-1}5d$  sont situés à des énergies relativement élevées ( $> 4$  eV). Sachant que l'état fondamental des ions  $\text{TR}^{3+}$  à l'état de dopant dans un cristal est généralement localisé dans la partie inférieure de la bande interdite, la désexcitation radiative des états  $4f^{n-1}5d$  ne peut avoir lieu que dans des matériaux diélectriques à grande bande interdite. Ces émissions radiatives  $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$  sont alors intenses (car permises à l'ordre dipolaire électrique par changement de parité entre les deux configurations) et présentent un élargissement spectral très important dû au fort couplage électron-phonon (car les orbitales  $5d$  des ions  $\text{TR}^{3+}$  interagissent fortement avec les vibrations des ions environnants du réseau cristallin). C'est pourquoi, ces émissions peuvent offrir la possibilité de générer des rayonnements laser accordables en longueur d'onde dans le domaine ultraviolet.

Jusqu'à présent, après un pompage optique direct des états de la configuration  $4f^{n-1}5d$ , ce type de radiation a été obtenu dans des fluorures monocristallins dopés par l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  [1, 2] ou dopés par l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  [3]; par contre, aucun gain laser n'a été généré dans des cristaux dopés par l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  [4]. Cette absence de gain est attribuée à un effet parasite d'absorption dans l'état excité des photons de pompe (transition électronique depuis les orbitales  $5d$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  vers la bande de conduction de la matrice hôte) [4].

Pourtant l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est intéressant à étudier plus en détail car la désexcitation radiative de la configuration  $4f5d$  vers la configuration  $4f^2$  conduit à des bandes d'émission larges dans le domaine 220 à 450 nm, selon la matrice hôte (la figure 1 présente le schéma des niveaux d'énergie de  $\text{Pr}^{3+}$  dans le cristal de  $\text{YAlO}_3$ ). De plus, les niveaux émetteurs peuvent être excités soit directement, soit par un procédé d'excitation à deux étapes par l'intermédiaire des niveaux relais métastables  $^3\text{P}_1$ ,  $^1\text{I}_6$  ou  $^1\text{D}_2$ , localisés respectivement dans les domaines spectraux du bleu ou de l'orange. Par rapport à une excitation directe, ces mécanismes dits de « up-conversion » permettent de pomper les états  $4f5d$  en utilisant des photons de faible énergie. Ceci présente deux avantages : d'une part, de travailler dans un domaine spectral où les sources d'excitation sont nombreuses, d'autre part, de limiter la diminution du gain laser résultant des effets de solarisation créés par l'absorption de photons ultraviolets de grande énergie.

Dans le cadre de cet article, nous proposons un aperçu des potentialités et des facteurs limitants à l'obtention d'une émission laser UV accordable avec des cristaux dopés par l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  après un pompage séquentiel des niveaux émetteurs de la configuration  $4f5d$ . Le choix du matériau hôte pour les ions  $\text{Pr}^{3+}$  est primordial et fait l'objet du paragraphe suivant. La troisième partie traite de l'évaluation des sections

efficaces d'absorption dans les états excités  $^1D_2$  ou  $^3P_1, ^1I_6$ . Enfin, les effets de solarisation observés sur les différents matériaux étudiés sont discutés dans la dernière partie.

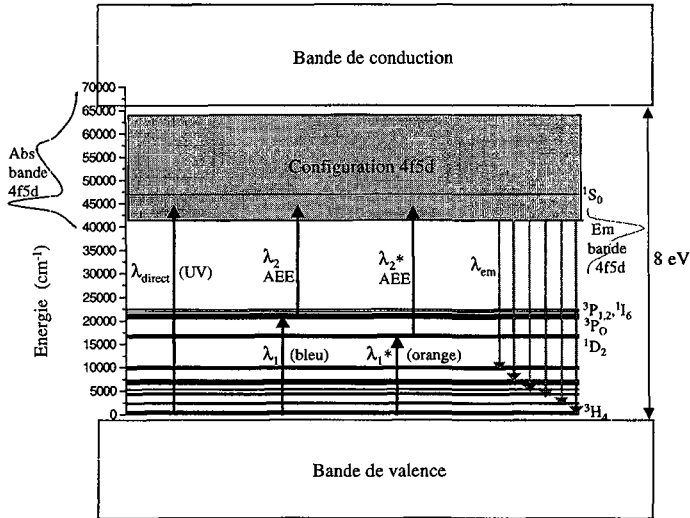


Figure 1 : Exemple sur  $YAlO_3:Pr^{3+}$  de schéma des niveaux d'énergie.

## 2. CHOIX DES MATERIAUX HOTES

Des matrices de nature différente peuvent être utilisées comme matériaux hôtes pour les ions  $TR^{3+}$ : des oxydes, des fluorures, des chlorures, des bromures, etc.

Les chlorures et les bromures sont généralement très hygroscopiques et nécessitent donc des conditions de croissance, de stockage et d'étude contraignantes.

Nous travaillons donc essentiellement avec des monocristaux de type fluorure ou oxyde. Ils possèdent des bandes interdites larges (10 à 11 eV pour les fluorures [5] et autour de 8 eV pour  $YAlO_3$  [6] ou  $LuAlO_3$  [7]); d'autre part, lorsqu'ils sont dopés par l'ion  $Pr^{3+}$ , ils donnent lieu à des émissions large bande dans le domaine spectral proche UV (220-280 nm dans  $Pr:LiYF_4$ , 220-340 nm dans  $Pr:KY_3F_{10}$ , 233-333 nm dans  $Pr:YAlO_3$ , etc.).

Cependant, certains fluorures ou oxydes dopés  $Pr^{3+}$  sont à éviter car ils présentent des propriétés néfastes à l'obtention de l'émission laser voulue:

- Dans  $Pr:LaF_3$  [8],  $Pr:YF_3$  [9] et  $Pr:LaMgB_5O_{10}$  [10] par exemple, le terme  $^1S_0$  de la configuration fondamentale  $4f^2$  se trouve juste au-dessous des états les plus bas de la configuration  $4f5d$ . Ces derniers ne se désexcitent donc pas par voie radiative mais par relaxation non radiative vers  $^1S_0$ . Il n'y a donc pas d'émission UV large bande  $4f5d \rightarrow 4f^2$  dans ces matériaux.

- Dans certains cristaux tels que ceux du type fluorure ( $BaF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ , etc.), les ions  $Pr^{3+}$  se substituent aux cations bivalents. Des compensations de charge sont donc indispensables afin d'assurer la neutralité électrique. Ces matériaux possèdent un grand nombre de sites différents pour la terre rare et un grand nombre de défauts de structure, ce qui augmente fortement les risques de solarisation.

- Les transitions d'absorption assurant la première étape, c'est-à-dire à partir de l'état fondamental  $^3H_4$  vers les états intermédiaires  $^3P_1, ^1I_6$  ou  $^1D_2$ , ont lieu à l'intérieur d'une même configuration et sont interdites à l'ordre dipolaire électrique. Leurs sections efficaces  $\sigma$  sont donc relativement faibles. Par exemple, la raie d'absorption  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$  la plus efficace est à 444 nm dans  $Pr:LiLuF_4$  ( $\sigma = 9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [11], à 448 nm dans  $Pr:YAlO_3$  ( $\sigma = 10^{-19} \text{ cm}^2$ ) [12]. Pour un même matériau, les transitions d'absorption  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  présentent des sections efficaces inférieures (environ moitié) à celles des transitions d'absorption  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ . Une bonne tenue au flux est donc un paramètre important pour le cristal puisqu'il faudra porter un maximum d'électrons dans ces états intermédiaires sans créer de dommages optiques dans le cristal.

- Enfin, la présence de traces d'ions  $Ce^{3+}$  dans certains échantillons dopés  $Pr^{3+}$  constitue aussi un inconvénient majeur puisqu'une partie de la luminescence UV  $4f5d \rightarrow 4f^2$  de  $Pr^{3+}$  peut alors être perdue par transfert d'énergie (l'ion  $Pr^{3+}$  dans un état  $4f5d$  transfère son énergie à un ion  $Ce^{3+}$  non excité, celui-ci se retrouvant dans un état excité  $5d$  [11, 13]).

En résumé, nous avons intérêt à choisir pour les ions  $\text{Pr}^{3+}$  un cristal hôte à large bande interdite qui possède une bonne tenue au flux, un minimum d'impuretés et dans lequel les ions  $\text{Pr}^{3+}$  peuvent se substituer à des cations trivalents de taille équivalente. D'autre part, la spectroscopie de  $\text{Pr}^{3+}$  dans ce cristal doit être telle que le terme  $^1\text{S}_0$  se trouve au-dessus des états les plus bas de la configuration 4f5d.

### 3. SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION POUR LA DEUXIEME ETAPE D'EXCITATION

Afin d'évaluer les sections efficaces d'absorption de la deuxième étape  $^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6 \rightarrow 4\text{f}5\text{d}$  ou  $^1\text{D}_2 \rightarrow 4\text{f}5\text{d}$ , des expériences d'Absorption dans l'Etat Excité (AEE) ont été menées par différentes équipes sur des matrices dopées  $\text{Pr}^{3+}$  telles que  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [14],  $\text{YAlO}_3$  [12],  $\text{LuAlO}_3$  [15],  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  [16],  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  [16],  $\text{LiYF}_4$  [16],  $\text{LiLuF}_4$  [11], etc. . Les spectres présentés dans ces publications ont été enregistrés en utilisant des techniques similaires de type pompe-sonde. Concernant notre montage expérimental [11], le faisceau pompe provenant d'un laser à colorant ou d'un OPO pompés par un laser YAG :Nd permet de peupler les états intermédiaires  $^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$  ou  $^1\text{D}_2$  à partir desquels on sonde, grâce à une lampe Xénon continue, l'absorption vers les états 4f5d. Les faisceaux pompe et sonde se propagent parallèlement de façon à assurer leur bon recouvrement à l'intérieur du cristal. Un monochromateur sélectionne une longueur d'onde du faisceau sonde pour laquelle l'intensité de la sonde est analysée par un photomultiplicateur et traitée à l'aide d'un oscilloscope. Lorsque l'AEE se produit, une partie du faisceau sonde est absorbée par l'échantillon et l'intensité de la sonde diminue. La valeur de la section efficace d'AEE à la longueur d'onde  $\lambda$  est alors donnée par:

$$\sigma_{\text{AEE}}(\lambda) = \frac{-\ln\left(1 - \frac{\Delta I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right)}{N^* \times l} \quad (1)$$

où  $I_0$  représente l'intensité de la sonde seule,  $\Delta I$  la variation de l'intensité de la sonde en présence du faisceau pompe,  $N^*$  la densité d'ions présents dans les états intermédiaires et  $l$  la longueur du cristal. Les sections efficaces d'AEE obtenues à partir des niveaux  $^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$  ou  $^1\text{D}_2$  vers les états 4f5d pour les matériaux cités précédemment sont de l'ordre de  $10^{-18} \text{ cm}^2$  (figure 2). Ces valeurs sont plus d'un ordre de grandeur supérieures à celles de la première étape; ce qui est justifié puisqu'elles correspondent à des transitions interconfigurationnelles permises à l'ordre dipolaire électrique. Dans le cas de  $\text{Pr:YAlO}_3$ ,  $\text{Pr:KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{Pr:LiYF}_4$ ,  $\text{Pr:LiLuF}_4$ , les sections efficaces d'AEE à partir des niveaux  $^1\text{D}_2$  sont un peu plus faibles que celles à partir des niveaux  $^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$  [11, 12, 16].

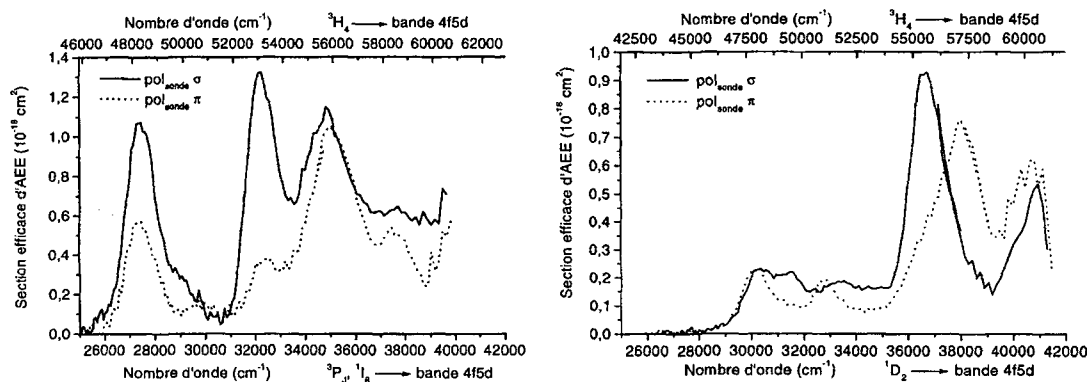


Figure 2 : Sections efficaces d'AEE dans  $\text{LiLuF}_4:\text{Pr}^{3+}$  à température ambiante.

### 4. EFFETS DE SOLARISATION

Nous avons déjà mentionné dans la section 2 que les oxydes possèdent en général une bande interdite moins large que les fluorures. Les processus d'AEE des photons de pompe depuis les états 4f5d de  $\text{Pr}^{3+}$  vers la bande de conduction (BC) de la matrice hôte risquent donc d'y être plus importants. Les électrons amenés dans la BC peuvent alors être piégés par des impuretés, des lacunes ou des défauts de la matrice. On a alors formation de centres colorés qui donnent aux échantillons une coloration brunâtre (solarisation).

Une excitation avec un faisceau de photons bleus, dont l'énergie correspond à la transition  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ , suffit à créer des centres colorés dans certains oxydes, tels que Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [14] ou Pr:LuAlO<sub>3</sub> [15]. Par contre, nos échantillons de Pr:YAIO<sub>3</sub> restent stables sous excitation à 490 nm, même pour des densités d'excitation de l'ordre de 1 J/cm<sup>2</sup>. Mais, dans ce cristal, la solarisation apparaît lorsque l'on utilise un deuxième faisceau excitateur à 355 nm correspondant à la deuxième étape de pompage  $^3P_1, ^1I_6 \rightarrow 4f5d$  [12]. La photo-stabilité de ce matériau a pu cependant être améliorée en traitant les échantillons sous atmosphère d'hydrogène et en augmentant la concentration en ions Pr<sup>3+</sup> jusqu'à 3 at.% [12].

Dans le cas des fluorures tels que Pr:LiLuF<sub>4</sub> ou Pr:LiYF<sub>4</sub>, par exemple, sous excitation à deux faisceaux des états 4f5d, l'un à 480 nm (assurant la première étape  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ ) et l'autre à 282 nm (assurant la deuxième étape  $^3P_1, ^1I_6 \rightarrow 4f5d$ ), aucune coloration brunâtre de l'échantillon apparaît même pour des densités d'excitation supérieures à 1 J/cm<sup>2</sup>. La bande interdite étant de l'ordre de 10,55 eV dans ces matériaux, les photons de la deuxième étape d'excitation ne sont pas réabsorbés à partir des états 4f5d vers la BC et ces cristaux présentent donc une photo-stabilité bien meilleure que les oxydes.

## 5. CONCLUSION

Les états 4f5d de Pr<sup>3+</sup> en milieu cristallin, donnant lieu à des émissions large bande dans le domaine ultraviolet, peuvent être pompés efficacement par Absorption dans l'Etat Excité via les niveaux relais  $^3P_1, ^1I_6$  ou  $^1D_2$ . Ce type de pompage semble plus intéressant en travaillant avec les niveaux intermédiaires  $^3P_1, ^1I_6$  car les sections efficaces d'absorption, aussi bien pour la première que pour la deuxième étape, sont généralement plus grandes; de plus, il nécessite des photons de deuxième étape moins énergétiques, ce qui limite la formation de centres colorés.

Les matrices fluorées dopées Pr<sup>3+</sup> sont plus prometteuses à l'obtention d'une émission laser UV accordable car moins sensibles aux phénomènes de solarisation que les oxydes. Le cristal de YAIO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> reste cependant compétitif dans la mesure où la concentration en ions activateurs est d'au moins quelques atomes % et à condition que toutes les mesures soient prises pendant et après sa croissance pour minimiser les centres "piège".

Nos partenaires du projet INTAS travaillent à améliorer la croissance cristalline des échantillons afin de réduire la présence d'impuretés ou de défauts éventuels de structure et afin d'augmenter leur qualité optique.

Des mesures de gain laser sont actuellement en cours sur les fluorures Pr:LiLuF<sub>4</sub> et Pr:LiYF<sub>4</sub>; puis, d'autres fluorures ainsi que Pr:YAIO<sub>3</sub> seront testés.

## Remerciements

Nous remercions C. Pedrini (LPCML, Université de Lyon 1) et P. Laporte (LTSI, Université de Saint-Etienne) pour l'intérêt qu'ils portent à nos travaux, ainsi que l'ensemble des autres équipes partenaires du contrat européen INTAS n°97-787 avec qui nous collaborons étroitement.

## Références

1. P. Rambaldi et al., *Opt. Comm.* **146** (1998) 163; voir aussi les références contenues dans celle-ci.
2. A.J.S. McGonigle et al., *Elect. Lett.* **35** (1999) 1640.
3. A. C. Cefalas et al., *Laser Chem.* **13** (1993) 143
4. J.K. Lawson et al., *Opt. Mat.* **2** (1993) 225
5. J.C. Krupa et al., *J. Alloys Compd.* **250** (1997) 287
6. T. Tomiki et al., *J. Phys. Soc. Japan* **55** (1986) 2090; *J. Lumin.* **40&41** (1988) 379
7. C. Dujardin et al., *J. Phys. :Condens. Matter* **9** (1997) 5229
8. L. R. Elias et al., *Phys. Rev. B* **8** (1973) 4989
9. W. W. Piper et al., *J. Lumin.* **8** (1974) 344
10. A. M. Srivastava et al., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 4113
11. S. Nicolas et al., *Opt. Mat.*, sous presse
12. S. Nicolas et al., *J. Phys. :Condens. Matter* **11** (1999) 7937
13. C. Pedrini et al., *Opt. Mat.* **3** (1994) 81
14. Y.M. Cheung et al., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14827
15. S. Nicolas et al., présentation au 2<sup>ème</sup> symposium international « Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Materials » (Lyon, Mai 28-31, 2000)
17. M. Laroche et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **16** (1999) 1