

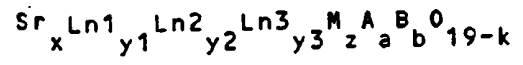
12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 13.03.90.
 30 Priorité :
 43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 20.09.91 Bulletin 91/38.
 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*
 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

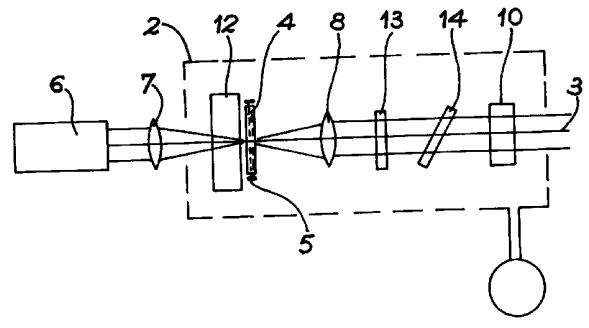
71 Demandeur(s) : QUARTZ ET SILICE — FR.
 72 Inventeur(s) : Ablanche Sylvie, Benitez Jean-Marie, Collongues Robert, Thery Jeanine et Vivien Daniel.
 73 Titulaire(s) :
 74 Mandataire : Société de Protection des Inventions.

54 Oxydes mixtes de strontium et de lanthanide et laser utilisant des monocristaux de ces oxydes.

57 Ces oxydes à structure cristalline du type magnéto-plombite présentent la formule suivante:



dans laquelle Ln1 représente au moins un élément trivalent choisi parmi le lanthane, le gadolinium et l'yttrium; Ln2 représente au moins un élément trivalent choisi parmi le néodyme, le praséodyme, l'erbium, l'holmium et le thulium; Ln3 représente un élément choisi parmi l'euporium bivalent ou le cérium trivalent avec conservation de la neutralité électrique grâce à des lacunes d'oxygène; M représente au moins un métal bivalent choisi parmi le magnésium, le manganèse et le zinc; A représente au moins un métal trivalent choisi parmi l'aluminium et le gallium; B représente un métal de transition trivalent choisi parmi le chrome et le titane; x, y1, y2, y3, z, a, b et k représentent des nombres tels que 0 < x < 1, 0 ≤ y1 < 1, 0 < y2 < 1, 0 ≤ y3 < 1, 0 < z < 1, 10,5 < a < 12, 0 ≤ b ≤ 0,5 et 0 ≤ k ≤ 1 à condition que 0 < x + y1 + y2 + y3 ≤ 1 et que 11 < z + a + b ≤ 12. Ils présentent à l'état de monocristaux (4) des propriétés lasers permettant de les utiliser dans des lasers de puissance pompés par une diode laser (6).



FR 2 659 639 - A1



OXYDES MIXTES DE STRONTIUM ET DE LANTHANIDE ET LASER
UTILISANT DES MONOCRISTAUX DE CES OXYDES.

5

DESCRIPTION

La présente invention a pour objet des oxydes mixtes de strontium et de lanthanide monophasés ayant la structure cristalline de la magnétoplombite, obtenus en particulier sous forme de monocristaux.

10

Elle trouve une application dans le domaine des microlasers pour l'optique intégrée, les télécommunications par fibres optiques, la médecine (microchirurgie, traitement de la peau) et pour l'étude des semi-conducteurs ainsi que dans le domaine des lasers de puissance émettant dans l'infrarouge (1000 à 3000nm) ou le visible permettant notamment d'effectuer des traitements de matériaux (soudures, perçages, marquages, traitements de surface), des réactions photochimiques, la fusion thermonucléaire contrôlée ou la polarisation des atomes d'un gaz tel que l'hélium.

15

20

Ces lasers émettent à une ou plusieurs longueurs d'onde discrètes avec un certain degré d'accordabilité.

25

De façon plus précise, les oxydes mixtes de l'invention sont des aluminates ou des gallates.

30

Comme aluminates mixtes de lanthanide, de structure magnétoplombite, on connaît des aluminates de lanthane-néodyme-magnésium, appelés LNA de formule chimique $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ avec $0 < x \leq 1$ et en particulier $x=0,1$. Ces aluminates ont fait l'objet des brevets FR-A-2 448 134 et EP-A-0 043 776, et de la publication de D. Schearer et al., IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. QE-22, n°5, 1986, p. 713-717, "LNA : a new CW Nd laser tunable around 1,05 and 1,08 μm ".

35

Ces aluminates mixtes obtenus sous forme monocristalline présentent des propriétés optiques comparables à celles que possèdent le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au néodyme, connu sous l'abréviation YAG:Nd³⁺, et l'ultraphosphate de néodyme (NdP₅O₁₄) ; ces lasers émettent aussi dans l'infrarouge.

En particulier, le LNA présente des longueurs d'onde d'émission laser à 1054 et 1082nm, encadrant celle du YAG à 1064nm. En outre, il présente un autre domaine de longueur d'onde d'émission autour de 1320nm, domaine correspondant à la plus faible atténuation par les fibres optiques en silice, permettant ainsi la transmission par fibres optiques d'un maximum d'informations avec un minimum de perte.

Toutefois, la fabrication de ces aluminates sous forme de monocristaux, et en particulier par la méthode Czochralski la plus couramment utilisée dans l'industrie, peut conduire à des cristaux de qualité insuffisante dès qu'il s'agit d'atteindre les grandes dimensions requises par l'industrie des lasers de puissance.

De plus, la croissance de ces cristaux se fait naturellement selon la direction cristallographique a . Or, la direction cristallographique c , correspondant à l'axe optique du cristal est beaucoup plus intéressante pour les propriétés laser et conduit à des rendements plus élevés.

En outre, l'utilisation d'un cristal dont l'axe cristallographique c est confondu avec l'axe optique du laser permet une meilleure évacuation de la chaleur et donc un meilleur refroidissement du barreau

L'axe cristallographique \underline{a} est confondu avec l'axe optique ; ceci tient au fait que la conductivité thermique est anisotrope ; elle est plus élevée dans la direction \underline{a} que dans la direction \underline{c} .

5 Pour obtenir un barreau de LNA orienté selon la direction \underline{c} , on effectue alors une croissance Czochralski selon la direction \underline{a} , puis on effectue un prélèvement (ou carottage) du barreau obtenu, selon l'axe \underline{c} . Ceci complique quelque peu la fabrication de
10 l'émetteur laser.

En outre, l'utilisation d'un barreau orienté selon l'axe \underline{c} permet une montée en puissance, du fait de l'évacuation de chaleur améliorée.

Le faible rendement de l'émission laser du
15 LNA, indépendamment des problèmes de croissance de ce dernier est dû essentiellement au phénomène d'auto-extinction limitant ainsi la quantité de néodyme responsable de l'effet laser, que l'on peut introduire dans le cristal sans nuire à la fluorescence. Dans le
20 LNA, la quantité maximale d'ions néodyme que l'on peut introduire est égale à 10^{21} ions $\text{Nd}^{3+} / \text{cm}^3$, ce qui correspond à $x=0,25$, le maximum d'intensité laser étant obtenu pour x voisin de 0,1.

Dans le LNA, le néodyme peut occuper 3 sites
25 cristallins de la structure (confer l'article de D. Shearer ci-dessus), ce qui signifie que cette dernière présente des défauts, gênant en particulier la propagation de la chaleur et donc la montée en puissance du laser. En outre, la présence de plusieurs
30 sites pour le néodyme favorise l'auto-extinction.

La substitution partielle de l'aluminium dans le LNA par le gallium en vue d'améliorer le rendement de l'émission laser, par augmentation de la quantité de néodyme dans la structure, a en particulier été décrite
35 dans le document FR-A-2 599 733. Toutefois, la fabrica-

tion des monocristaux correspondants souffre de divers inconvénients (existence de bulles, défauts) dus principalement à la non congruence de la fusion.

Comme autre oxyde d'aluminium connu, on peut
 5 citer l'aluminate de strontium dopé au néodyme de
 formule $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Nd}^{3+}$. Cet oxyde a fait l'objet d'une
 publication de Kh. S. Bagdasarov et al. "Stimulated
 emission of Nd^{3+} ions in an $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ crystal at the
 transitions ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ and ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ " Sov.
 10 Phys. Dokl ; vol. 19 ; N°6, de décembre 1974, pp. 350.

Les ions néodyme dans cet oxyde de strontium
 peuvent occuper plusieurs sites, limitant ainsi la
 puissance d'émission laser. De plus, les cristaux
 obtenus présentent des qualités insuffisantes pour leur
 15 utilisation dans l'industrie des lasers et en
 particulier des lasers de puissance. En outre, la
 quantité de néodyme que l'on peut introduire dans cet
 oxyde de strontium est très faible, ce qui contribue
 encore à la limitation de la puissance laser.

On connaît aussi, par le document
 20 US-A-4 441 049, des gallates mixtes de lanthane-
 magnésium contenant du strontium, dopés au manganèse
 présentant des propriétés luminescentes, mais pas
 d'effet laser. Ces gallates sont utilisés en
 25 particulier pour l'éclairage fluorescent. En outre, ils
 se présentent uniquement sous forme de poudre.

Des aluminates de gadolinium-magnésium-
 strontium, dopés au cérium, obtenus sous forme
 pulvérulente et présentant aussi des propriétés
 30 luminescentes mais pas d'effet laser sont divulgués par
 le document FR-A-2 442 264.

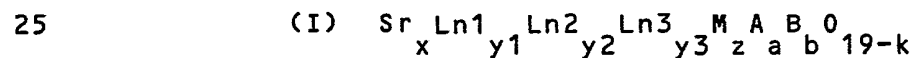
L'invention a pour objet de nouveaux oxydes
 mixtes de strontium et de lanthanide utilisables comme
 émetteurs lasers permettant notamment de remédier aux
 35 différents inconvénients donnés ci-dessus.

En particulier, ces nouveaux oxydes peuvent être réalisés sous forme de monocristaux de grandes dimensions, exempts de bulles et de défauts, par la méthode Czochralski, présentant une émission laser dont le rendement est supérieur à celui des aluminates mixtes de néodyme cités précédemment. Ainsi, ces oxydes peuvent être utilisés dans l'industrie des lasers de puissance.

Par ailleurs, ces oxydes de strontium croissent naturellement selon la direction cristallographique c , ce qui leur confère des propriétés thermiques améliorées, facilitant leur montée en puissance.

De plus, ces oxydes admettent une plus grande quantité d'ions activateurs, contrairement au LNA ou à l'oxyde de strontium dopé au néodyme, mentionnés ci-dessus, sans nuire à l'effet laser, allant encore dans le sens de l'augmentation de la puissance lumineuse émise.

De façon plus précise, l'invention a pour objet des oxydes mixtes de strontium et de néodyme, monophasés ayant une structure du type magnétoplombite, présentant la formule (I) :



dans laquelle Ln1 représente au moins un élément trivalent choisi parmi le lanthane, le gadolinium et l'yttrium ; Ln2 représente au moins un élément trivalent choisi parmi le néodyme, le praséodyme, l'erbium, l'holmium et le thulium ; Ln3 représente au moins un élément choisi parmi l'euporium bivalent et le cérium trivalent avec conservation de la neutralité électrique grâce à des lacunes d'oxygène ; M représente au moins un métal bivalent choisi parmi le magnésium, le

manganèse et le zinc ; A représente au moins un métal trivalent choisi parmi l'aluminium et le gallium ; B représente au moins un métal de transition trivalent choisi parmi le chrome et le titane ; x, y₁, y₂, y₃, z, a, b et k représentent des nombres tels que 0 < x < 1, 0 ≤ y₁ < 1, 0 < y₂ < 1, 0 ≤ y₃ < 1, 0 < z < 1, 10,5 < a < 12, 0 ≤ b ≤ 0,5 et 0 ≤ k ≤ 1 à condition que 0 < x + y₁ + y₂ + y₃ ≤ 1 et que 11 < z + a + b ≤ 12.

Comme indiqué précédemment, k permet d'assurer la conservation de la neutralité électrique.

Lorsque Ln₃ représente l'euprium divalent, la conservation de la neutralité électrique est assurée par la relation : $2x + 3(y_1 + y_2) + 2y_3 + 2z + 3(a + b) = 2(19 - k)$.

Dans tous les autres cas, la conservation électrique est assurée par la relation suivante :

$$2x + 3(y_1 + y_2 + y_3) + 2z + 3(a + b) = 2(19 - k).$$

Les composés de l'invention peuvent être fabriqués sous forme de monocristaux.

De préférence, $x + y_1 + y_2 + y_3$ satisfait à l'équation $0,5 \leq x + y_1 + y_2 + y_3 \leq 1$.

Ces oxydes mixtes présentent des propriétés mécaniques voisines de celles de l'alumine. En outre, leur structure cristalline est beaucoup plus proche de celle de la magnétoplombite, améliorant ainsi leur propriétés thermiques par rapport aux aluminates mixtes de lanthanide connus précités. Plus la quantité de strontium est élevée dans les composés de l'invention, plus on se rapproche de la structure de la magnéplombite.

Ces oxydes ont une structure hexagonale qui se compose de blocs spinelles séparés par des plans miroirs contenant le strontium et les lanthanides.

Dans les oxydes de l'invention, Ln₁ est un

ion lanthanide jouant le rôle de diluant ; Ln2 est l'ion lanthanide responsable de l'effet laser, appelé activateur laser, et Ln3 est l'ion lanthanide servant de sensibilisateur laser. De même, l'ion B sert de

5 sensibilisateur laser.

Contrairement aux aluminates mixtes de lanthanide connus, cités précédemment, l'ion activateur laser peut être introduit à des taux très importants dans la structure, augmentant ainsi la puissance

10 d'émission laser.

Les oxydes de l'invention peuvent être utilisés comme émetteurs lasers dans une grande gamme de longueurs d'onde, ces dernières dépendant de la nature de l'ion activateur. Aussi, l'invention a encore

15 pour objet un laser comportant comme émetteur laser un oxyde tel que décrit précédemment.

Lorsque dans la formule (I), Ln2 représente le néodyme, les oxydes mixtes correspondants, réalisés sous forme de monocristaux, peuvent être utilisés comme

20 émetteurs lasers, en particulier dans des lasers de puissance, émettant à 1049,8nm, 1061,8nm avec une plage d'accordabilité relativement étroite, de l'ordre de 2nm. En outre, ces oxydes au néodyme présentent un type d'émission beaucoup plus large autour de 1074nm qui

25 s'étend de 1066nm à 1078nm, soit sur 12 nanomètres, ce qui est considérable pour un laser solide au néodyme.

Les longueurs d'onde d'émission d'un oxyde mixte au néodyme de l'invention sont différentes de celles du LNA ainsi que de celles décrites dans

30 l'article de Bagdasarov cité précédemment. De plus, les oxydes de néodyme de l'invention sont accordables en longueur d'onde.

Lorsque dans la formule (I), Ln2 représente l'holmium, les oxydes mixtes correspondants, sous forme monocristalline, peuvent être utilisés comme émetteurs

35

lasers en particulier dans les lasers de puissance accordables, émettant dans l'infrarouge et plus spécialement à des longueurs d'onde allant de 1500 à 3000nm.

5 L'accordabilité permet en particulier dans le domaine des télécommunications, de véhiculer un plus grand nombre d'informations simultanément.

Les longueurs d'onde au voisinage de 3000nm ont l'avantage d'être absorbées par l'eau. En outre, au
10 voisinage de 1500nm, l'oeil n'est plus sensible à l'émission laser et il s'ensuit une sécurité pour ce dernier.

Avec le thulium ou l'erbium pour Ln2 dans la formule (I), on peut obtenir des lasers de puissance ou
15 des microlasers émettant encore dans l'infrarouge, avec une certaine accordabilité.

Lorsque Ln2 représente le praséodyme, les oxydes mixtes correspondants, sous forme monocristalline, peuvent être utilisés comme émetteurs
20 lasers émettant dans le visible et principalement dans le jaune et le rouge, avec encore une certaine accordabilité.

Les lasers utilisant les oxydes monocristallins de l'invention peuvent être aussi bien
25 des lasers pulsés que des lasers émettant en continu. Lorsque ces lasers sont des lasers de puissance, le faisceau lumineux émis présente une puissance émise allant de plusieurs watts à quelques centaines de watts.

30 Pour réaliser le peuplement de l'état excité E1 où s'effectue l'inversion de population, on excite les ions activateurs jusqu'à un niveau d'énergie E2 supérieur à l'état excité E1 ; le peuplement de l'état E2 est obtenu par absorption de lumière, appelé pompage
35 optique. Le niveau d'énergie E2 étant très instable,

Les ions luminescents se désexcitent spontanément jusqu'à l'état d'énergie E1. Le passage de l'état E1 au fondamental E0 correspond à l'émission laser.

5 Etant donné que les pics d'absorption des lanthanides et en particulier du néodyme et du praséodyme sont très étroits, la substitution partielle de l'aluminium ou du gallium par du chrome ou du titane favorise l'absorption de lumière, ces ions présentant dans le visible des bandes d'absorption larges.

10 De même, la substitution partielle du strontium par le cérium trivalent ou l'euprium divalent favorise aussi le pompage optique, ces éléments présentant des bandes d'absorption aussi larges que celles du chrome ou du titane.

15 Après avoir porté à l'état excité, par absorption de lumière, l'une ou l'autre des bandes spectrales des ions sensibilisateurs, ces derniers transfèrent leur énergie aux ions activateurs assurant ainsi le peuplement du niveau d'énergie E1. Cette transmission d'énergie est possible car la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité des ions chrome, titane, cérium ou euprium est voisine de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état surexcité E2 des ions néodyme ou praséodyme, 20 mais aussi des ions erbium, thulium et holmium.

25 Les sensibilisateurs et les activateurs lasers sont choisis en fonction de la longueur d'onde utilisée pour le pompage optique et de la longueur d'onde d'émission souhaitée. Dans le cas du néodyme ou du praséodyme, un codopage cérium-chrome peut être 30 envisagé favorablement.

Etant donné que la durée de vie de l'état excité E1 décroît lorsque la quantité en ions luminescents croît et qu'inversement l'intensité de fluorescence 35 augmente lorsque la quantité d'ions luminescents croît,

les monocristaux pour lesquels γ_2 est faible sont plus particulièrement adaptés à la réalisation de lasers de puissance fonctionnant en continu alors que les monocristaux pour lequel γ_2 est plus important sont
5 mieux adaptés à la fabrication de lasers de puissance fonctionnant en impulsions.

En particulier, pour un laser à émission continue, la quantité optimum d'ions activateurs dans un cristal donné est égale à celle qui donne le maximum
10 d'intensité lumineuse, alors que pour un laser impulsionnel, la quantité d'ions activateurs peut être supérieure à cette quantité optimum.

Lors de l'utilisation d'un sensibilisateur, le temps de transfert de l'énergie du sensibilisateur aux ions activateurs doit être compatible avec celui de
15 l'émission de l'activateur. En mode pulsé, un temps de transfert trop long peut être gênant, alors qu'en régime continu ce temps de transfert n'a pas d'importance étant donné que le pompage est assuré en
20 continu.

Aussi, le chrome ayant un temps de transfert assez long est utilisé de préférence comme sensibilisateur pour un laser fonctionnant en continu ; en revanche, le cérium ou l'euporium peuvent être
25 utilisés dans un laser fonctionnant en régime pulsé.

La présence d'un métal bivalent tel que le magnésium, le manganèse ou le zinc favorise considérablement la cristallogénèse des oxydes de strontium et permet en particulier, pour une même
30 quantité d'ions activateurs, l'obtention de cristaux de plus belle qualité que celle obtenue avec des oxydes de strontium sans métal divalent ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Nd}$ en particulier). La croissance de ces cristaux est congruente. De plus, ce métal bivalent permet
35 l'introduction d'un plus grand taux d'activateur que

celui du même cristal exempt de ce métal divalent.

En général, la quantité de métal divalent est voisine, voire même égale à la quantité de lanthanide.

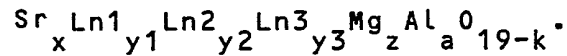
La présence du strontium dans les oxydes de l'invention assure, pour la méthode Czochralski, une croissance cristalline selon l'axe cristallographique c même en l'absence de germe monocristallin. Ceci permet de monter en puissance et d'effectuer un refroidissement du barreau émetteur latéralement, selon la direction cristallographique a , nécessaire pour éviter que le barreau se transforme en lentille thermique, focalisant la lumière et empêchant ainsi l'effet laser.

De plus, pour une concentration importante de strontium, on obtient un seul site cristallin pour l'ion activateur, contrairement aux oxydes mixtes connus, limitant ainsi les problèmes d'autoextinction et permettant donc d'augmenter la puissance du laser à concentration égale d'ions activateurs.

Le strontium et le gallium des oxydes de l'invention permettent, par rapport au LNA, d'abaisser la force du champ cristallin au site de l'activateur et en particulier du néodyme, d'augmenter la distance activateur-oxygène et donc de réduire le phénomène d'auto-extinction. Ils permettent aussi d'augmenter la quantité d'ions activateur dans le cristal, par rapport au LNA.

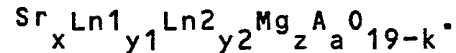
La composition des oxydes de l'invention varie de l'aluminate pur au gallate pur, toutes les compositions alumino-gallate intermédiaires pouvant être envisagées.

Les oxydes mixtes de l'invention présentent en particulier la formule (I) dans laquelle M représente le magnésium et A représente l'aluminium. Les oxydes correspondants présentent alors la formule :



L'utilisation simultanée du strontium et d'un
 5 lanthanide jouant le rôle de diluant permet de modifier
 la composition du cristal et d'ajuster la longueur
 d'onde d'émission du cristal laser. Ainsi, il est
 possible d'adapter la longueur d'onde d'émission en
 fonction de l'application envisagée.

10 En particulier, les oxydes de l'invention
 présentent la formule :

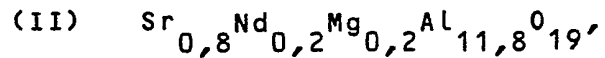


15 En faisant varier y_2/y_1 d'une part et
 $(y_1+y_2)/x$ d'autre part, on peut optimiser simultanément
 plusieurs propriétés du matériau telles que par exemple
 l'intensité de l'émission laser et sa longueur d'onde.
 Une telle latitude dans l'optimisation du matériau
 20 n'existe pas pour le LNA et l'aluminate de Bagdasarov
 et al.

D'autres caractéristiques et avantages de
 l'invention ressortiront mieux de la description qui va
 suivre, donnée à titre purement illustratif et non
 25 limitatif, en référence aux dessins annexés, dans
 lesquels :

- la figure 1 est un diagramme donnant la
 puissance (P') en watts émise par un laser conforme à
 l'invention en fonction de la puissance (P) de pompage
 30 laser, exprimée en watts,

- la figure 2 représente une courbe
 d'accordabilité donnant la puissance (P) émise,
 exprimée en watts en fonction de la longueur d'onde
 exprimée en nm pour un émetteur laser d'un oxyde de
 35 formule initiale (II) :



5 - La figure 3 représente schématiquement le spectre de fluorescence à 300K de l'oxyde de l'invention de formule (II),

- la figure 4 représente schématiquement un laser de puissance fonctionnant en continu utilisant un monocristal d'un oxyde conforme à l'invention,

10 - la figure 5 représente schématiquement un laser pulsé de puissance utilisant un monocristal d'un oxyde conforme à l'invention, et

- la figure 6 donne une portion du spectre d'absorption du monocristal de formule (II) initiale en fonction de la longueur d'onde exprimée en nanomètres.

15 On décrit ci-après la fabrication d'un monocristal d'un oxyde mixte conforme à l'invention, utilisant la technique du four à concentration de rayonnement, connue aussi sous le nom de technique de la zone flottante.

20 A cet effet, les poudres du commerce, de haute pureté, des oxydes de Ln1, Ln2, Ln3, M, A, B ainsi que du carbonate de strontium sont pesées dans les proportions désirées, mélangées plusieurs heures à l'aide d'un agitateur mécanique puis mises sous forme de pastilles que l'on chauffe à 1100°C pendant 15 heures pour éliminer les carbonates et effectuer une pré réaction.

30 Les pastilles sont ensuite broyées puis remélangées et des barreaux parallélépipédiques de 5cm de long pour 1cm de côté sont formés par compression. Ceux-ci sont alors frittés 50 heures à 1560°C jusqu'à formation d'une solution solide, puis taillés en forme de cylindres pour être utilisés dans le four à concentration de rayonnement.

35

Les compositions ont été testées pour des vitesses de translation des barreaux comprises entre 0,4 et 3,5cm/h.

5 La technique dite du second passage a également été pratiquée : un barreau fritté est fondu une première fois au four à concentration de rayonnement de manière rapide (1,5 à 3,5cm/h) pour faire fondre la poudre et se rapprocher de la densité théorique. Le barreau obtenu est alors fondu une
10 seconde fois lentement à une vitesse de 0,4 à 1cm/h.

Cette méthode de croissance a l'avantage d'être propre (le cristal ne peut être pollué puisque la zone fondue n'est pas en contact avec un creuset), et d'être rapide puisque quelques heures, selon la
15 vitesse de translation utilisée, suffisent pour obtenir un cristal.

Des monocristaux d'oxydes conformes à l'invention ont aussi été obtenus par la technique de croissance Czochralski. A cet effet, des poudres du
20 commerce, de haute pureté, des oxydes Ln1, Ln2, Ln3, M, A, B et du carbonate de strontium pesées dans les proportions désirées sont mélangées plusieurs heures à l'aide d'un agitateur mécanique puis comprimées sous forme de cylindres. Un frittage de 15 heures à 1100°C
25 puis 50 heures à 1560°C est effectué.

Le mélange fritté est placé dans un creuset d'iridium et amené à la température de fusion. Le tirage s'effectue sous atmosphère d'azote à partir d'une tige d'iridium ou d'un germe ayant l'orientation
30 voulue.

La vitesse de tirage varie de 0,5 à 1mm par heure. La vitesse de rotation varie autour de 30 tours par minute.

35 Les oxydes et carbonates de départ utilisés se présentent sous la forme d'une poudre ayant une

granulométrie allant de 1 à 10 micromètres et une pureté supérieure à 99,99% afin d'obtenir un rendement aussi élevé que possible pour l'émission laser. Bien entendu, il est possible d'utiliser d'autres produits de départ comme par exemple des nitrates, comme décrit dans le document FR-A-2 599 733, ou même des chlorures.

Lorsque les monocristaux élaborés contiennent du titane, il est possible d'effectuer un recuit final au four à 1100°C sous atmosphère réductrice de façon à ce que le titane contenu dans la structure soit à l'état d'oxydation (III), cet élément existant dans le commerce à l'état d'oxydation IV sous forme de TiO_2 .

Bien entendu, tout autre méthode de cristallogénèse utilisant un bain fondu telle que la méthode de Bridgmann, de Kyropoulos, de l'auto-creuset ou de Verneuil peut être utilisée.

De nombreuses compositions de rapports Sr/Ln2 différents, avec Ln2 représentant le néodyme ou le praséodyme, ont été élaborées sous forme monocristalline dans un four à concentration de rayonnement et leurs propriétés optiques telles que l'absorption et la fluorescence ont été étudiées.

Le tableau I annexé donne des exemples de monocristaux d'aluminates de strontium-lanthanide-magnésium obtenus au four à concentration de rayonnement. La partie gauche de ce tableau donne la composition en mole % initiale à partir de laquelle ont été fabriqués les barreaux frittés, la partie centrale du tableau donne la formule du cristal obtenu par fusion de zone et la partie droite du tableau donne les paramètres cristallins de ce cristal.

Les compositions des cristaux obtenus ont été déterminées à la microsonde électronique, à l'exception des compositions précédées d'un astérisque qui n'ont pas encore pu être déterminées précisément, et les

paramètres cristallins ont été déterminés par diffraction des rayons X.

De cette étude, il ressort que la composition correspondant à Sr/Nd=4 est tout à fait intéressante. Aussi, cette composition a fait l'objet d'un tirage Czochralski.

Dans le tableau II, la partie gauche donne la composition en mole % du bain fondu à partir duquel est obtenu le monocristal, la partie centrale donne la formule du monocristal obtenu à partir de ce bain fondu et la partie droite donne les paramètres cristallins du monocristal.

Bien que ce tirage Czochralski ait été réalisé à partir d'une tige d'iridium et non d'un germe monocristallin, la perfection cristalline de l'échantillon obtenu est tout à fait convenable dans un large domaine.

L'examen du barreau cristallin obtenu au moyen d'un laser hélium-néon montre l'existence de zones exemptes de centres diffusants.

Un échantillon parfaitement monocristallin a été isolé du cristal - selon Czochralski -, par clivage, de manière à obtenir deux faces rigoureusement parallèles. Il se présente sous forme d'une lame cylindrique de 20mm de diamètre et de 7mm d'épaisseur.

L'axe du cylindre est l'axe c de la structure hexagonale et correspond à la direction connue pour être optimale dans le cas du LNA en ce qui concerne l'effet laser. L'échantillon placé dans une cavité laser telle que représentée sur la figure 4, est pompé longitudinalement par la raie verte d'un laser à argon ionisé. A la longueur d'onde utilisée, 514,5nm, l'échantillon absorbe 60% du rayonnement de pompe.

L'effet laser correspondant à la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ du néodyme est obtenu facilement et se

produit spontanément pour une longueur d'onde de 1049,8nm.

La figure 1 donne deux courbes A et B de rendement de la puissance laser (P') émise par le cristal en fonction de la puissance du laser de pompe (P) pour deux valeurs de transmission du miroir de sortie de la cavité laser, respectivement 10% et 1%. Si l'on tient compte de la fraction 60% du rayonnement de pompe effectivement absorbée par l'échantillon, on en déduit que le rendement de l'émission laser est de l'ordre de 21% pour un taux de transmission du miroir de 10%, ce qui est relativement élevé.

Par insertion d'un filtre de Lyot (13, figure 4), il est possible de balayer en longueur d'onde l'émission laser. La courbe obtenue est représentée sur la figure 2 ; elle donne la puissance laser (P) en fonction de la longueur d'onde.

Sur cette courbe, on obtient trois maxima d'émission, notés a, b et c, pour respectivement 1049,8nm, 1061,8nm et 1074nm. La plage d'accordabilité autour des deux premières longueurs d'onde est relativement étroite, de l'ordre de 2 nanomètres. En revanche, elle est beaucoup plus large autour du troisième maximum (émission c) puisqu'elle s'étend de 1066nm à 1078nm soit sur 12 nanomètres, ce qui est considérable pour un laser solide au néodyme.

Ces résultats sont en accord avec le spectre de fluorescence de la figure 3, aux intensités If près.

Le spectre de fluorescence de la figure 3 a été établi à 300K ; il a été obtenu en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 577nm correspondant à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ en absorption du cristal.

Bien que cela n'apparaisse pas sur les courbes de fluorescence et d'accordabilité laser, le

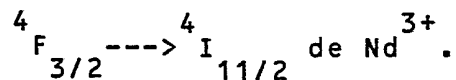
composé n°16 ainsi que les composés 1 à 13 activés au néodyme présentent des longueurs d'onde d'émission au voisinage de 1,32 micromètre qui peuvent aussi donner l'effet laser.

5 Les spectres de fluorescence et d'accordabilité des aluminates de strontium-néodyme-magnésium de l'invention sont très différents de ceux du LNA et du composé de Bagdasarov.

10 Comme on l'a dit précédemment, il est possible en jouant sur la composition du cristal et en particulier sur la teneur respective en strontium et en lanthanide de déplacer la longueur d'onde d'émission laser.

15 Ce déplacement en longueur d'onde en fonction de la composition du cristal est donné dans le tableau III.

20 Ce tableau III a été établi à partir des spectres de fluorescence à 300K pour des monocristaux élaborés au four à concentration de rayonnement, la transition en émission étant la transition :



25 De ce tableau, il ressort que la longueur d'onde d'émission croît, lorsque la quantité en strontium diminue et que la quantité en néodyme croît.

30 Le décalage en longueur d'onde a aussi été observé pour l'émission à 1,32 μ m. En effet, les composés n°1 et n°4 du tableau I émettent de la lumière par fluorescence à respectivement 1,322 et 1,318 μ m.

Sur la figure 4, on a représenté schématiquement un laser de puissance continu utilisant un monocristal d'un oxyde conforme à l'invention.

35 Ce laser comprend une cavité laser 2 contenant un barreau 4 du composé 16, disposé

perpendiculairement à l'axe longitudinal 3 du laser, l'axe \underline{c} du barreau étant confondu avec l'axe 3 du laser. L'émission laser correspondante se situe dans l'infrarouge (voir figure 3). L'utilisation des
5 composés 1 à 13 permet le même type d'émission.

Une source de lumière monochromatique 6, telle qu'une diode laser ou une barrette de diodes laser, permet d'irradier le barreau d'aluminate 4, via une lentille de convergence 7, afin d'assurer le
10 pompage optique du barreau 4. Un dispositif 5 de circulation d'eau distillée autour du barreau 4 assure son refroidissement.

La cavité laser 2 se compose aussi d'une lentille convergente 8 transformant la lumière émise
15 par le barreau d'aluminate 4 en un faisceau de lumière parallèle qui est envoyé sur un miroir de sortie 10.

Après réflexion sur ce miroir 10, le faisceau lumineux traverse à nouveau la lentille convergente 8 et le milieu amplificateur ou barreau 4. Le faisceau
20 laser amplifié est alors réfléchi par un miroir d'entrée dichroïque 12 à proximité duquel est placé le barreau 4 ; ce miroir 12 est transparent à la lumière émise par la source monochromatique 6 et opaque à celle émise par le monocristal d'aluminate 4.

Le faisceau laser suffisamment amplifié dans la cavité 2 est alors envoyé vers l'extérieur de la cavité laser, via le miroir 10, qui est partiellement
25 transparent à la lumière émise par le monocristal d'aluminate 4.

Le remplacement du barreau 4 d'aluminate de strontium-néodyme-magnésium par un aluminate selon l'invention de strontium-praséodyme-magnésium tel que le composé 14 ou 15, conduit à un laser de puissance
30 continu émettant dans le visible et en particulier dans le jaune et le rouge.

Il est possible bien entendu d'utiliser un barreau 4 d'aluminate de l'invention au néodyme ou au praséodyme combiné avec du cérium, de l'euporium, du chrome ou du titane.

5 De la même façon, on peut utiliser un barreau d'un oxyde contenant de l'holmium, de l'erbium, du thulium, combinés ou non avec le cérium, l'euporium, le titane ou le chrome afin d'obtenir des lasers de puissance émettant dans une grande gamme de longueurs
10 d'onde.

En particulier, l'utilisation d'un oxyde contenant de l'holmium permet l'émission d'un faisceau laser dont la longueur d'onde varie de 1,5 à 3 micromètres suivant la transition choisie.

15 L'accordabilité en longueur d'onde peut être obtenue à l'aide d'un système de sélection en longueur d'onde 14 intercalé entre la lentille convergente 8 et le miroir de sortie 10 de la cavité laser 2, du type prisme à angle de Brewster ou filtre de Lyot formé de
20 plusieurs lames en matériau biréfringent.

En outre, un étalon solide 13 du type lame à faces parallèles peut être intercalé entre la lentille convergente 8 et le filtre de Lyot 14 pour fixer la longueur d'onde d'émission.

25 Les oxydes de l'invention peuvent aussi être utilisés sous forme monocristalline dans un laser de puissance fonctionnant en impulsions. Un tel laser est représenté sur la figure 5.

30 Ce laser pulsé comprend une cavité 15 contenant un barreau monocristallin 16 d'un oxyde selon l'invention, disposé parallèlement à l'axe longitudinal 17 du laser, l'axe ζ du cristal étant confondu avec l'axe 17. Cet oxyde est en particulier le composé 3 ou 1 à forte teneur en néodyme.

35 De part et d'autre du barreau 16, sont

disposées des lampes flash au xénon de forte intensité 18 et 20, de forme allongée, orientées aussi selon l'axe 17 du laser. Ces lampes assurent un pompage optique longitudinal du barreau d'aluminate 16. Un
5 dispositif 21 de circulation d'eau distillée autour du barreau 16 assure son refroidissement.

La cavité laser 15 se compose aussi d'une lame quart d'onde 22 transformant la lumière incidente polarisée linéairement, issue du barreau 16, en une
10 lumière polarisée circulairement. Cette lame 22 est suivie d'un miroir plan 24 et d'un miroir convexe 26 divergent.

Après réflexion sur le miroir 26, le faisceau lumineux élargi, adapté et polarisé circulairement,
15 traverse à nouveau la lame quart d'onde 22 produisant ainsi un faisceau polarisé verticalement qui balaye complètement le milieu amplificateur ou barreau 16, en en extrayant le maximum d'énergie lumineuse.

Le faisceau laser amplifié se propageant dans la direction d'un autre miroir 28 hautement réfléchissant concave extérieur à la cavité 15, est interrompu par un prisme polariseur 30 éjectant le faisceau polarisé verticalement 32 hors de la cavité laser. Une lentille convergente 34 permet l'obtention
20 d'un faisceau de lumière parallèle.

Ce laser pulsé est équipé en outre d'un interrupteur électrooptique 36, plus généralement désigné sous le vocable anglo-saxon de "Q switch", disposé entre le miroir concave 28 et le polariseur de
30 sortie 30.

Lorsque cet interrupteur est fermé, c'est-à-dire qu'une tension lui est appliquée, le laser ne peut fonctionner. En effet, pendant que l'on "pompe" optiquement le milieu amplificateur avec les lampes 18
35 et 20, le polariseur 30 est transparent aux photons

polarisés horizontalement et laisse passer la lumière vers l'interrupteur 36. Celui-ci faisant tourner la direction de polarisation de 90° empêche le polariseur 30 de transmettre cette lumière.

5 Inversement, lorsqu'on ouvre l'interrupteur électrooptique 36, celui-ci n'altère plus la polarisation horizontale issue du polarisateur, permettant ainsi à la cavité laser 15 d'amplifier la lumière émise par le barreau 16.

10 Un diaphragme 38 peut être intercalé entre l'interrupteur et le polariseur pour canaliser la lumière laser.

 Comme précédemment, le barreau 16 à base de néodyme peut être remplacé par un barreau à base de
15 praséodyme, d'holmium, d'erbium, de thulium, combinés ou non avec du cérium, de l'euporium, du chrome ou du titane ou un barreau à base de néodyme combiné avec du cérium, de l'euporium, du chrome ou du titane, répondant à la formule (I) ci-dessus, en vue d'obtenir d'autres
20 lasers de puissance pulsés. Il convient simplement d'adapter le revêtement des miroirs 26 et 28 à la longueur d'onde d'émission laser recherchée.

 Pour obtenir un laser accordable en longueur d'onde, par exemple en utilisant un oxyde selon
25 l'invention contenant de l'holmium ou du néodyme, un dispositif de sélection en longueur d'onde 40 tel que décrit ci-dessus doit être intercalé entre la lame 22 et le miroir 24.

 Les lasers décrits ci-dessus n'ont bien
30 entendu été donnés qu'à titre illustratif, d'autres types de lasers pouvant être équipés d'un monocristal d'un oxyde selon l'invention.

 En particulier, il est possible de remplacer la barrette de diodes laser 6 par un laser à gaz ionisé
35 (argon ou krypton) ou les lampes flash 18 et 20 par une

diode laser ou barrettes de diodes.

Ces diodes laser ont l'avantage d'être extrêmement petites diminuant de façon considérable les dimensions totales du laser à cristal. En outre, elles
5 offrent une certaine accordabilité en longueur d'onde autour de 800nm. Or, le spectre d'absorption représenté sur la figure 6, pour le composé de formule initiale (II), met en évidence une bande d'absorption large et intense entre 785 et 800nm avec des pics e, f, g à
10 787,3, 790,4 et 797,6nm. Ce spectre d'absorption a été effectué à 300°K.

L'allure générale de ce spectre d'absorption est valable pour tous les oxydes de l'invention contenant du néodyme ; seules l'intensité et les
15 longueurs d'onde d'absorption peuvent être légèrement différentes. Aussi, les oxydes au néodyme de l'invention se révèlent bien adaptés pour un pompage par diodes laser, d'autant que la longueur d'onde de ces dernières peut être accordée afin de se trouver
20 dans un pic d'absorption maximum du cristal.

Par ailleurs, l'intensité d'absorption autour de 800nm des oxydes de l'invention est deux à trois fois plus forte que celle obtenue à 514nm avec un laser à argon ionisé ou à 752nm avec un laser à krypton
25 ionisé.

En outre, les diodes laser ont un rendement excellent de l'ordre de 50% et la conversion laser est de l'ordre de 30 à 40%, ce qui correspond à un
30 rendement de l'effet laser de 20% au moins à partir du courant électrique.

En utilisant un laser à gaz ou des lampes flash, le rendement laser à partir du courant électrique n'est que de 1%.

Les monocristaux des oxydes de strontium-néodyme-magnésium de l'invention peuvent être utilisés
35

dans toutes les applications utilisant actuellement un émetteur laser du type YAG. En particulier, ces monocristaux peuvent être utilisés pour des lasers destinés à la découpe ou au marquage de matériaux ainsi que pour réaliser des soudures.

5 En plus des applications du type YAG, ces oxydes présentent des applications qui leur sont propres. Ils sont particulièrement propices au pompage par diodes laser et donc à la réalisation de
10 dispositifs miniaturisés (applications militaires, recherche scientifique, applications médicales). En outre, leurs longueurs d'onde d'émission particulières et l'accordabilité de ces dernières peuvent être mises à profit dans les télécommunications optiques ou pour
15 la polarisation de certains atomes par pompage optique.

T A B L E A U I
EXEMPLES DE MONOCRISTAUX OBTENUS AU FOUR A CONCENTRATION DE RAYONNEMENTS

EX.	Composition initiale en mole %				Cristal obtenu - Composition -	Paramètres cristallins (nm)		
	SrCO ₃	Nd ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃		a	b	c
1	7,143	3,571	7,143	82,143	Sr _{0,510} Nd _{0,490} Mg _{0,461} Al _{11,525} O ₁₉	0,5577		2,195
2	8,571	2,857	5,714	82,857	Sr _{0,586} Nd _{0,393} Mg _{0,358} Al _{11,642} O ₁₉	0,5573		2,199
3	5,714	4,286	8,571	81,429	* Sr _{0,4} Nd _{0,6} Mg _{0,6} Al _{11,4} O ₁₉	0,5575		2,193
4	11,429	1,429	2,857	84,286	Sr _{0,787} Nd _{0,188} Mg _{0,1689} Al _{11,831} O _{18,9844}	0,5568		2,199
5	12,857	0,714	1,429	85,000	Sr _{0,891} Nd _{0,101} Mg _{0,095} Al _{11,905} O ₁₉	0,5570		2,200
6	10,000	2,143	4,286	83,571	* Sr _{0,7} Nd _{0,3} Mg _{0,3} Al _{11,7} O ₁₉	0,5570		2,198
7	SrCO ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃			
8	11,429	1,071	0,357	2,857	84,286	0,5571		2,199
9	11,429	0,714	0,714	2,857	84,286	0,5570		2,200
10	11,429	0,714	1,286	2,857	84,286	0,5570		2,201
	SrCO ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃			
	11,429	0,714	0,714	2,857	84,286	0,5568		2,198

T A B L E A U I (suite)
EXEMPLES DE MONOCRISTAUX OBTENUS AU FOUR A CONCENTRATION DE RAYONNEMENTS

EX.	Composition initiale en mole %					Cristal obtenu - Composition -	Paramètres cristallins (nm)		
	SrCO ₃	Nd ₂ O ₃	CeO ₂	MgO	Al ₂ O ₃		a	c	
11	11,420	1,356	0,143	2,855	84,225	SrO,744 Nd O,219 ^{Ce} O,008 ^{Mg} O,197 ^{Al} ,11,803 ^O 18,9845	0,5571	2,200	
12	11,429	1,429	0,0857	2,857	84,200	SrO,751 Nd O,227 ^{Mg} O,186 ^{Al} ,11,810 ^{Cr} O,004 ^O 19	0,5570	2,199	
13	11,034	1,379	6,896	2,759	77,930	* SrO,8 Nd O,2 ^{Mg} O,2 ^{Al} ,11,3 ^{Ti} O,5 ^O 19	0,5571	2,202	
14	7,317	1,219	7,317	84,146		SrO,480 ^{Pr} O,360 ^{Mg} O,425 ^{Al} ,11,575 ^O 18,8075	0,5578	2,196	
15	11,538	0,481	2,885	85,096		SrO,740 ^{Pr} O,150 ^{Mg} O,197 ^{Al} ,11,803 ^O 18,8665	0,5570	2,200	

T A B L E A U II
=====

EXEMPLE D'UN MONOCRISTAL OBTENU PAR TIRAGE CZOCHRALSKI

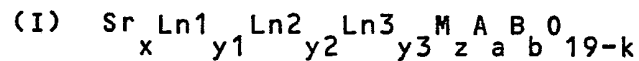
EX.	Composition initiale en mole %		Cristal obtenu - Composition -	Paramètres cristallins (nm)	
	SrCO ₃	Nd ₂ O ₃ MgO Al ₂ O ₃		a	c
16	11,429	1,429 2,857 84,286	Sr ⁰ ,741 Nd ⁰ ,229 Mg ⁰ ,205 Al ¹¹ ,794 O ¹⁸ ,981	0,5571	2,198

T A B L E A U III
DEPLACEMENT DES LONGUEURS D'ONDES D'EMISSION EN FONCTION DE LA COMPOSITION

Composition n°	émission a (nm)	émission b (nm)	émission c (nm)
1	1055	1064,2	- - 1079
2	1053,2	1063,4	1072,4 1076,3
4	1051,3	1063,2	1069,6 1074
5	1050,6	1062,4	1068,2 1073,6
16	1051,1	1062	1069 1073,6

REVENDEICATIONS

1. Oxyde mixte de strontium et de lanthanide
monophasé à structure cristalline du type magnétoplom-
5 bite, présentant la formule (I) suivante :



dans laquelle Ln1 représente au moins un élément
10 trivalent choisi parmi le lanthane, le gadolinium et
l'yttrium ; Ln2 représente au moins un élément
trivalent choisi parmi le néodyme, le praséodyme,
l'erbium, l'holmium et le thulium ; Ln3 représente au
moins un élément choisi parmi l'euporium bivalent et le
15 cérium trivalent avec conservation de la neutralité
électrique grâce à des lacunes d'oxygène ; M représente
au moins un métal bivalent choisi parmi le magnésium,
le manganèse et le zinc ; A représente au moins un
métal trivalent choisi parmi l'aluminium et le gallium
20 ; B représente au moins un métal de transition triva-
lent choisi parmi le chrome et le titane ; x, y1, y2,
y3, z, a, b et k représentent des nombres tels que
 $0 < x < 1$, $0 \leq y1 < 1$, $0 < y2 < 1$, $0 \leq y3 < 1$, $0 < z < 1$, $10,5 < a < 12$,
 $0 \leq b \leq 0,5$ et $0 \leq k \leq 1$ à condition que $0 < x + y1 + y2 + y3 \leq 1$ et
25 que $11 < z + a + b \leq 12$.

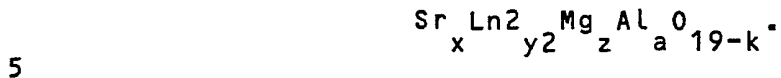
2. Oxyde mixte selon la revendication 1,
caractérisé en ce que M représente le magnésium.

3. Oxyde mixte selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que A représente l'aluminium.

30 4. Oxyde mixte selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que Ln1
représente le lanthane.

5. Oxyde mixte selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce que Ln3
35 représente le cérium.

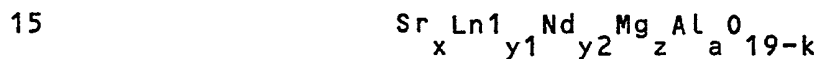
6. Oxyde mixte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente la formule :



7. Oxyde mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que Ln2 représente le néodyme.

10 8. Oxyde mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que Ln2 représente le praséodyme.

9. Oxyde mixte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente la formule ;



avec Ln1 représentant le lanthane ou le gadolinium.

10. Oxyde mixte selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que $k=0$.

20 11. Oxyde mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que $0,5 \leq x+y_1+y_2+y_3 \leq 1$.

12. Laser comportant une cavité laser (2, 15) renfermant comme émetteur de lumière un monocristal (4, 16) d'un oxyde mixte de lanthanide, des moyens d'amplification (10, 12, 26, 30) de la lumière issue du monocristal, des moyens d'extraction (10, 30) de la lumière hors de la cavité laser et des moyens de pompage optique (6, 18, 20), caractérisé en ce que cet oxyde mixte est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Laser selon la revendication 12, émettant dans l'infrarouge, caractérisé en ce que Ln2 représente un élément choisi parmi le néodyme, l'holmium et l'erbium.

35

14. Laser selon la revendication 12, émettant dans le visible, caractérisé en ce que Ln2 représente le praséodyme.

5 15. Laser selon la revendication 12, accordable en longueur d'onde dans l'infrarouge, comportant des moyens d'accordabilité (14, 40), caractérisé en ce que Ln2 représente un élément choisi parmi le néodyme et l'holmium.

10 16. Laser selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que les moyens de pompage optique (6) consistent en au moins une diode laser.

1/3

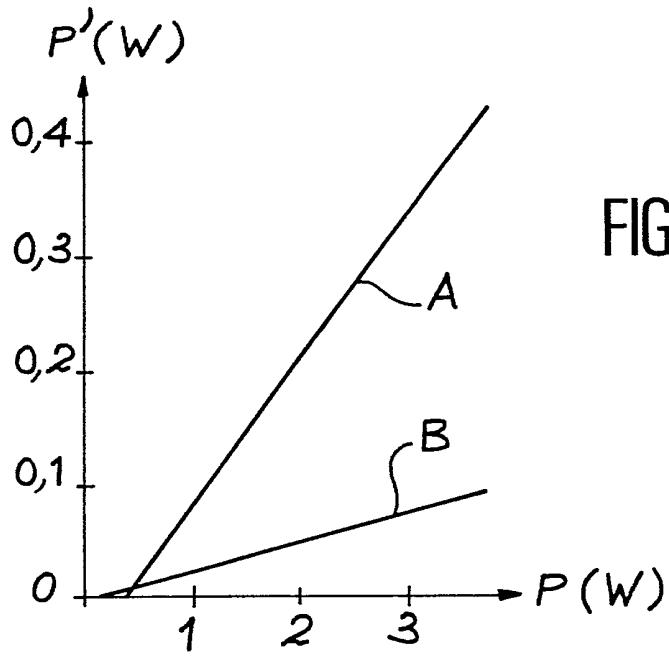


FIG. 1

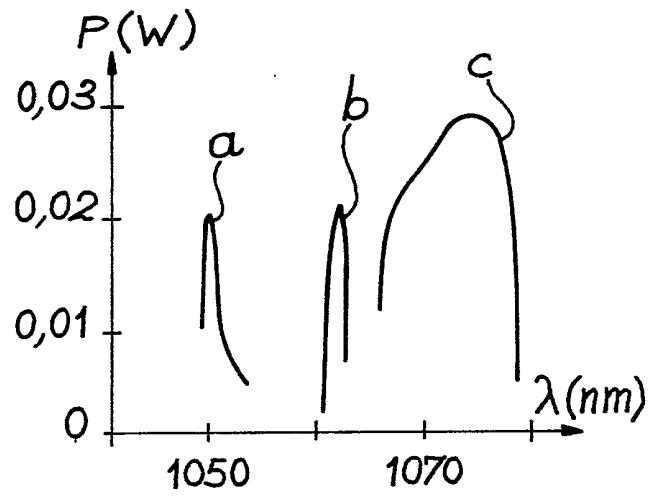


FIG. 2

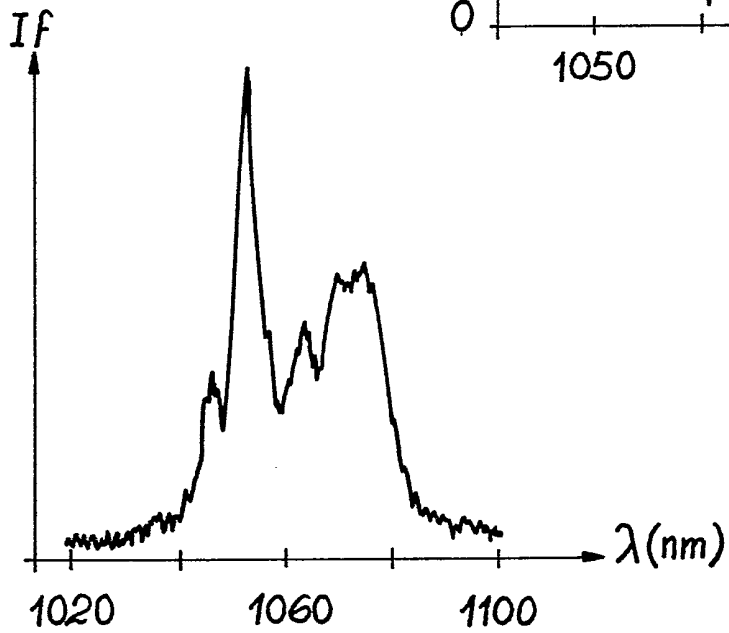
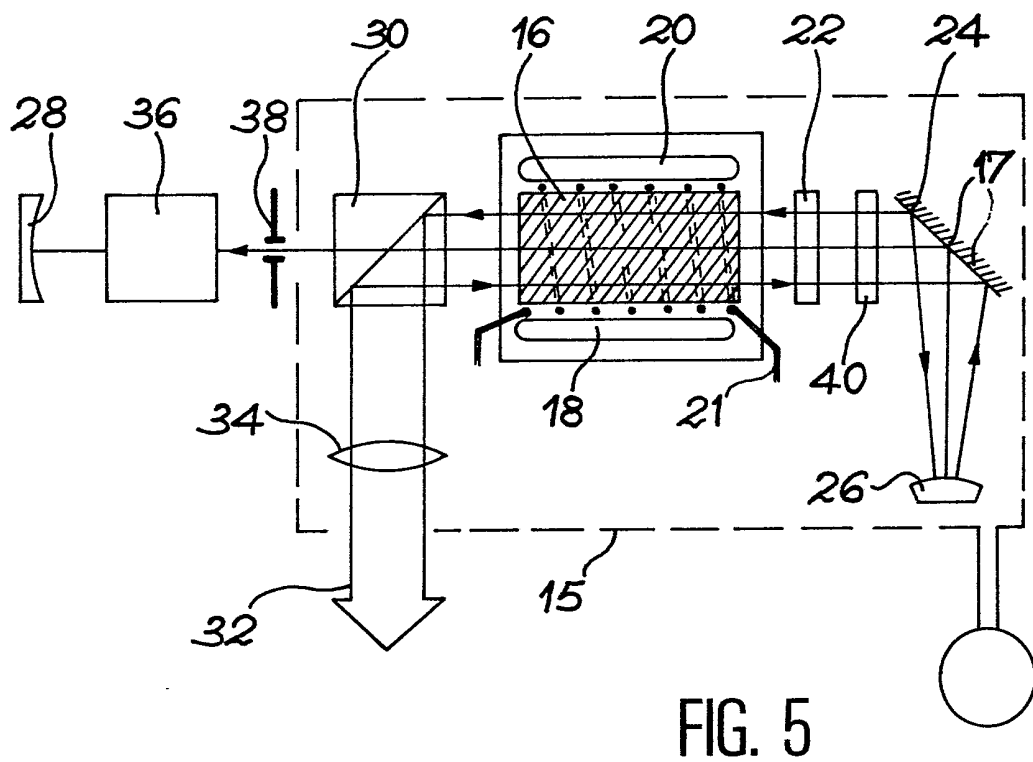
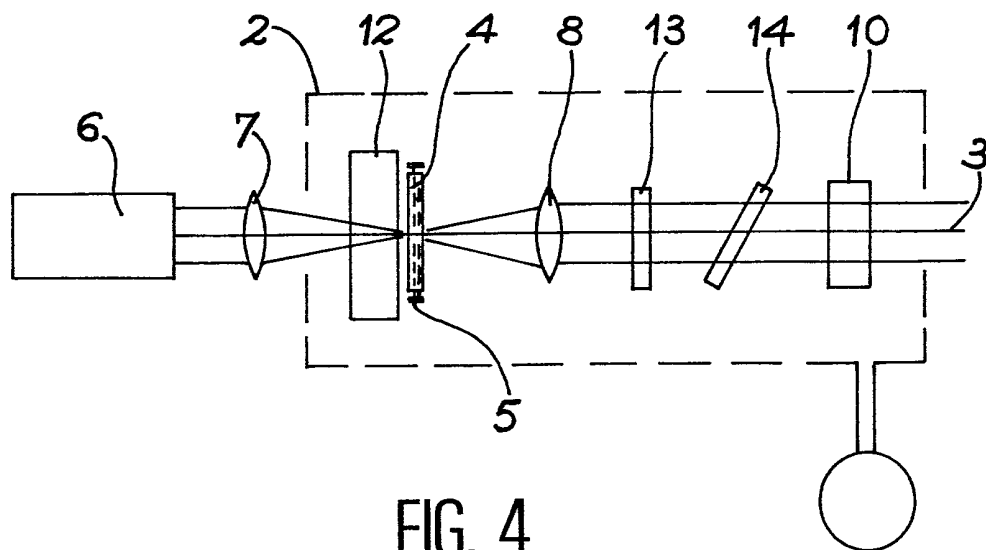


FIG. 3

2/3



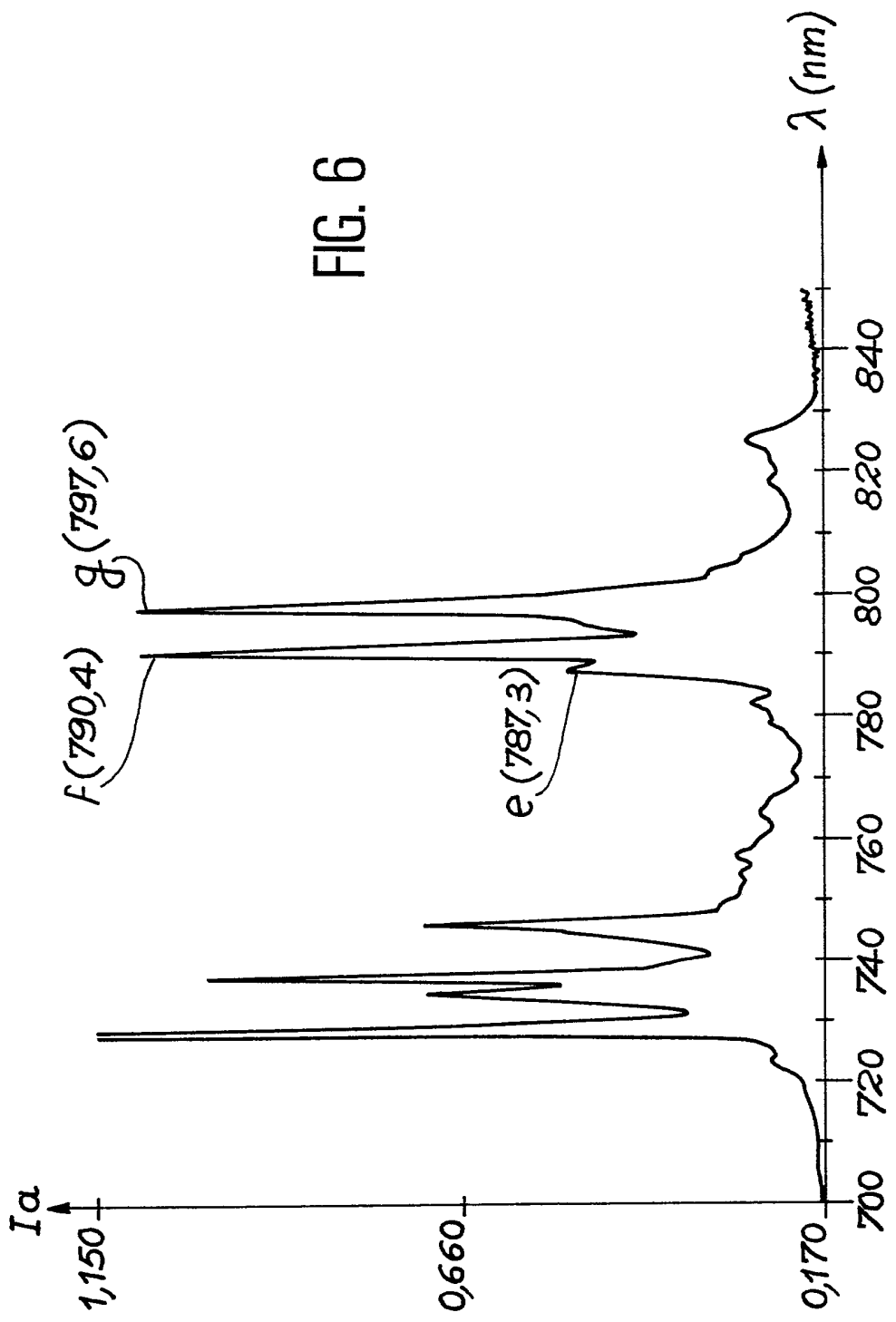


FIG. 6

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9003180
FA 443206

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 227 499 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Revendications 1-10 * ---	1-4, 11, 12
A,D	EP-A-0 043 776 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * Revendications 1,5-8,19 * ---	
A,D	EP-A-0 252 784 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) ---	
A	EP-A-0 250 305 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) ---	
A	J. CRYSTAL GROWTH, vol. 85, 1987, pages 234-239, Amsterdam, NL; C.D. BRANDLE et al.: "Czochralski growth and evaluation of LaMgAl11019 based phosphors" -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 30 B H 01 S
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12-12-1990		COOK S.D.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)