

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 22.05.02.

③① Priorité : 22.05.01 US 09863013.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.12.02 Bulletin 02/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC. — US.

⑦② Inventeur(s) : KOKTA MILAN R, PERESSINI DENNIS L, COOKE JEFFREY A et GOODNIGHT KEVIN L.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREESE MAJEROWICZ SIMONNOT.

⑤④ COMMUTATEUR DE FACTEUR DE QUALITE A ABSORBEUR SATURABLE DOPE AU COBALT ET SYSTEME LASER.

⑤⑦ Un Q-switch à absorbeur saturable comprend un réseau monocristallin de formule  $Mg_{1-x}Co_xAl_yO_z$ , où x est supérieur à 0 et inférieur à 1, y est supérieur à 2 et inférieur à environ 8 et z se situe entre environ 4 et environ 13. Le réseau possède des positions tétraédrique et octaédrique et la majeure partie du cobalt et du magnésium occupe des positions tétraédriques. Dans un mode de réalisation, le rapport molaire de l'aluminium à la quantité combinée de magnésium et de cobalt dans le réseau monocristallin peut être contrôlé durant la croissance du réseau monocristallin pour former, ainsi, un Q-switch à absorbeur saturable qui affiche un spectre  $^4T_1$  pour l'ion cobalt d'au moins environ 1544  $\mu m$ . Dans un autre mode de réalisation, un système laser, tel qu'un système laser Et: Yr: verre, inclut un Q-switch à absorbeur saturable comprenant un réseau monocristallin dans lequel le rapport molaire de l'aluminium à la quantité combinée de magnésium et de cobalt dépasse 2: 1, et de préférence est de environ 6: 1, et dans lequel tous les composants de magnésium et de cobalt du monocristallin occupent essentiellement les positions tétraédriques du réseau.

FR 2 826 519 - A1



COMMUTATEUR DE FACTEUR DE QUALITÉ À ABSORBEUR SATURABLE  
DOPÉ AU COBALT ET SYSTÈME LASER

Le Q-switching est un procédé utilisé pour obtenir des impulsions laser isolées de puissance très élevée en prolongeant la période d'inversion des populations des électrons à l'état excité juste avant l'émission. L'extension de la période des inversions de populations peut, habituellement, être réalisée par voie acousto-optique ou électro-optique en utilisant des obturateurs, mécaniquement, (avec un miroir orthogonal ou un miroir rotatif) ou en utilisant des absorbeurs saturables (sous forme de « colorants » ou de cristaux dopés).

Le terme de « Q-switching » (fonctionnement déclenché d'un laser par commutation du facteur de qualité du résonateur) fait référence au fait qu'un « facteur Q » ou « facteur qualité », lequel peut être défini par la relation  $\nu/\Delta\nu_c$ , où  $\nu$  est la fréquence de résonance de la cavité et  $\Delta\nu_c$  est la largeur de raie de la cavité, varie d'une très faible valeur à une valeur très élevée durant l'émission de l'impulsion du laser. Plus particulièrement, l'inversion des populations des électrons est prolongée par blocage de l'émission provenant de la cavité du laser. Au moment où une impulsion laser doit être émise, le blocage est levé provoquant ainsi une réduction soudaine et provoquée du gain au seuil des électrons. L'inversion des populations est bien plus élevée que la valeur du gain au seuil et le gain réel dépasse largement les pertes de la cavité. Il en résulte que les états excités sont rapidement

dépeuplés occasionnant une décharge de l'énergie en une seule impulsion laser. La brusque décharge provoque une chute du gain réel en dessous de la valeur au seuil mettant ainsi fin à l'impulsion.

5 Les Q-switchs à absorbeur saturable fonctionnent de manière passive, l'absorptivité de la longueur d'onde du laser décroissant avec l'accroissement de l'irradiance jusqu'à ce que survienne la "décoloration". L'inversion des populations augmente jusqu'à ce que le Q-switch soit  
10 blanchi, la valeur au seuil est alors réduite résultant en une impulsion laser. Les Q-switchs passifs sont généralement faciles à mettre en place par rapport à d'autres mécanismes. Historiquement, des exemples de Q-switchs à absorbeur saturable sont des colorants, tels  
15 que le bis-4-diméthyl aminobenzylenickel (BDN) dissous dans du 1,2dichloroéthane pour des lasers Nd:YAG et des gaz, comme SF<sub>6</sub> pour des lasers au CO<sub>2</sub>.

Plus récemment, des Q-switchs à l'état solide comprenant des cristaux dopés aux ions Co<sup>2+</sup>  
20 tétraédriquement coordonnés ont été utilisés en tant que source laser accordable sur des longueurs d'onde situées entre environ 1,5 μm et environ 2,3 μm. Parmi les cristaux pour lasers Nd<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> à 1,34 μm et Er<sup>3+</sup>:verre à 1,54 μm, ayant été dopés avec des ions Co<sup>2+</sup> on trouve les  
25 cristaux de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MALO) et ZnSe. Les cristaux de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, également connus sous le nom de spinelles, comprennent des positions tétraédriques et octaédriques. Les ions dopants Co<sup>2+</sup> déplacent les ions Mg<sup>2+</sup> des positions tétraédriques du  
30 cristal. La quantité d'ion dopant Co<sup>2+</sup> dans les cristaux de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se situe généralement entre environ 0,0003% de la masse atomique et environ 0,05% de la masse atomique.

Cependant, la fréquence maximale d'émission des Q-switchs passifs à l'état solide dopés n'est habituellement pas affectée par la quantité de dopant. En outre, l'efficacité d'un Q-switch (et, donc, la puissance de l'impulsion laser) est sensiblement diminuée s'il ne possède pas une bande d'absorption qui correspond à la transition de l'émission laser. Par exemple, une spinelle de formule empirique  $MgAl_2O_4$  et dopée au  $Co^{2+}$  possède généralement une bande d'absorption (spectre  ${}^4T_1$ ) d'environ 1536 nanomètres (nm), alors que la transition laser des lasers Er:Yb:verre est d'environ 1540 nm. Généralement, l'efficacité des Q-switchs à spinelle dopés au cobalt dans des lasers Er:Yb:verre et autres est limitée par la différence dans les bandes d'absorption spécifiques des longueurs d'ondes de la transition d'émission laser de ces lasers.

En conséquence, il est nécessaire de réduire de manière importante ou d'éliminer les problèmes précités des Q-switchs à absorbeur saturable dopé au cobalt.

La présente invention concerne un Q-switch à absorbeur saturable dopé au cobalt, un système laser qui utilise un Q-switch à absorbeur saturable dopé au cobalt et un procédé de formation d'un Q-switch à absorbeur saturable dopé au cobalt.

Dans un mode de réalisation, le Q-switch à absorbeur saturable comprend un réseau monocristallin de formule  $Mg_{1-x}Co_xAl_yO_z$ , où x est supérieur à 0 et inférieur à 1, y est supérieur à 2 et inférieur à environ 8 et z se situe entre environ 4 et environ 13. Le réseau possède des structures tétraédrique et octaédrique et la plupart des atomes de cobalt et de magnésium occupent des positions

tétraédriques. Dans un mode de réalisation préféré, tous les atomes de cobalt et de magnésium occupent essentiellement les positions tétraédriques du réseau monocristallin.

5 Dans un système laser de l'invention, une cavité résonnante du laser possède un axe de résonance et un élément d'émission laser à l'intérieur de la cavité résonnante. Des moyens appropriés permettent de réaliser un pompage optique de l'élément d'émission laser. Un Q-  
10 switch à absorbeur saturable est situé le long de l'axe de résonance de la cavité résonnante du laser. Le Q-switch comprend un réseau monocristallin de formule  $Mg_{1-x}Co_xAl_yO_z$ , où x est supérieur à 0 et inférieur à environ 1, y est supérieur à 2 et inférieur à environ 8 et z se  
15 situe entre environ 4 et environ 13. Le réseau monocristallin possède des structures tétraédrique et octaédrique et la plupart des atomes de magnésium et de cobalt occupent des positions tétraédriques. Dans un mode de réalisation préféré, tous les atomes de cobalt et de  
20 magnésium occupent essentiellement les positions tétraédriques du réseau monocristallin. Selon une variante, le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption à l'intérieur environ des 4 nm de la transition laser de l'élément d'émission laser. Selon une  
25 autre variante, le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption à l'intérieur environ des 2 nm de la transition laser de l'élément d'émission laser. Dans un mode de réalisation, l'élément d'émission laser est un laser à Er:Yb:verre (ou toute autre source laser de  
30 fréquence de 1,5 à 1,6  $\mu\text{m}$ ). Dans un autre mode de réalisation, l'élément d'émission laser est un élément laser au  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ .

Un procédé de formation d'un réseau monocristallin d'un Q-switch à absorbeur saturable de l'invention comprend la formation d'un mélange fondu de magnésium, cobalt, aluminium et oxygène dans lequel le rapport molaire magnésium:cobalt:aluminium est de  $(1-x):x:y$ , où  $x$  est supérieur à 0 et inférieur à environ 1 et  $y$  est supérieur à 2 et inférieur à environ 8. Un germe de cristal de spinelle est immergé dans le bain fondu et mis en rotation à une vitesse comprise entre environ 4 et environ 12 révolutions par minute tandis qu'on retire le germe de cristal du bain à une vitesse entre environ 0,10 cm/h et environ 0,25 cm/h pour former ainsi un réseau monocristallin. Dans un mode de réalisation, le bain fondu est formé en combinant des poudres de  $MgO$ ,  $Co_3O_4$  et  $Al_2O_3$  puis en chauffant les poudres mélangées à température suffisante pour former un bain fondu.

La présente invention possède plusieurs avantages. Par exemple, le Q-switch à absorbeur saturable de l'invention comprend un rapport de l'aluminium au magnésium supérieur à celui de la spinelle ( $MgAl_2O_4$ ) une quantité égale de dopant au cobalt. Malgré le rapport de l'aluminium au magnésium relativement élevé, la majeure partie ou principalement tout le magnésium et le dopant au cobalt occupent seulement les positions tétraédriques du cristal. La modification de la quantité relative de l'aluminium par rapport au magnésium dans le Q-switch à absorbeur saturable de l'invention permet d'adapter le spectre  ${}^4T_1$  du dopant au cobalt pour concorder au plus près d'un pic de 1544 nanomètres, qui est la longueur d'onde laser des lasers à erbium:ytterbium:verre (Er:yb:verre). Dans un autre mode de réalisation, la modification de la quantité relative de l'aluminium par

rapport au magnésium permet également l'émission d'une bande d'environ 1340 nanomètres, qui est approximativement la longueur d'onde laser des lasers Nd<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub>. Les deux bandes d'émission peuvent accroître de façon significative l'efficacité des Q-switches à absorbeur saturable utilisés avec de tels lasers. Aussi, les Q-switchs à absorbeur saturable de l'invention sont généralement relativement stables à des températures réduites, telles que 8 Kelvin (K) environ.

10

La Figure 1 est une représentation schématique d'un mode de réalisation du système laser de l'invention utilisant un Q-switch de l'invention dopé au cobalt.

La Figure 2 montre l'absorption de lumière dans une spinelle 1:3 en tant que fonction de la longueur d'onde à 8 Kelvin (K).

La Figure 3 montre l'absorption de lumière dans une spinelle 1:3 en tant que fonction de la longueur d'onde à 300 Kelvin(K).

La Figure 4 montre l'intensité de fluorescence d'une spinelle 1:3 en tant que fonction de la longueur d'onde à 8 Kelvin (K).

La Figure 5 montre l'intensité de fluorescence d'une spinelle 1:3 en tant que fonction de la longueur d'onde à 300 Kelvin (K).

La Figure 6 est une superposition des Figures 4 et 5 pour comparaison.

Les caractéristiques et autres détails de l'invention sont désormais décrits plus particulièrement en faisant référence aux figures s'y rattachant et soulignés dans les revendications. Il est à noter que les

modes de réalisation particuliers de l'invention sont montrés à titre d'illustration et non en tant que limitations de l'invention. Les principales caractéristiques de la présente invention peuvent être  
5 utilisées sous divers modes de réalisation sans s'écarter du champ d'application de l'invention.

Dans un mode de réalisation, l'invention est un système laser qui utilise un Q-switch à absorbeur saturable possédant un réseau monocristallin, dans lequel  
10 le réseau monocristallin est de formule  $Mg_{1-x}Co_xAl_yO_z$  et dans lequel  $x$  est supérieur à 0 et inférieur à 1 environ,  $y$  est supérieur à 2 et inférieur à 8 environ et  $z$  se situe entre environ 4 et environ 13. Le réseau monocristallin du Q-switch à absorbeur saturable du  
15 système laser de l'invention possède des structures tétraédrique et octaédrique et la plupart des atomes de cobalt et de magnésium occupent des positions tétraédriques. De préférence, tous les atomes de cobalt et de magnésium occupent essentiellement des positions  
20 tétraédriques.

Un exemple du système laser de l'invention est illustré sur la Figure 1. Comme il y est représenté, le système laser 10 comprend une cavité de résonance 12. La cavité de résonance 12 est définie par un miroir plat 14  
25 et un miroir découpleur 16. Le miroir plat 14 et le miroir découpleur 16 sont orientés le long d'un axe de résonance 18 moyennant quoi, un faisceau lumineux à l'intérieur de la cavité résonnante 12 peut agir en mode de cavité. L'élément d'émission laser 20 est situé le  
30 long de l'axe de résonance 18 dans la cavité résonnante 12. Généralement, l'élément d'émission laser 20 est une barre cylindrique orientée parallèlement à l'axe de

résonance 18. Des exemples d'éléments d'émission laser convenables comprennent des éléments laser tels que Er:Yb:verre (erbium:ytterbium:verre), Er:verre (erbium dopé dans un hôte de verre de phosphate) et Nd<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> (erbium dopé dans un hôte d'oxyde d'yttrium-aluminium).

Un moyen convenable pour le pompage optique de l'élément d'émission laser, la pompe optique 22, est proche de l'élément d'émission laser. La lentille de focalisation 24 se trouve entre l'élément d'émission laser 20 et le miroir découpleur 16.

Le Q-switch 26 est situé entre la lentille de focalisation 24 et le miroir découpleur 16. Les Q-switchs à absorbeur saturable de l'invention comprennent un réseau monocristallin de matière similaire à de la spinelle dopée au cobalt dans laquelle le rapport molaire de l'aluminium à la somme des composants magnésium et cobalt du réseau monocristallin dépasse 2:1. Plus particulièrement, le Q-switch à absorbeur saturable de l'invention comprend un réseau monocristallin de formule Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub> où x est supérieur à 0 et inférieur à 1, y est supérieur à 2 et inférieur à 8 et z se situe entre environ 4 et environ 13. Une "spinelle 1:1" fait référence à un mode de réalisation dans lequel y est environ égal à 2. Une "spinelle 1:2" fait référence à un mode de réalisation dans lequel y est environ égal à 4. Une "spinelle 1:3" fait référence à un mode de réalisation dans lequel y est environ égal à 6. La majeure partie du magnésium et du cobalt du Q-switch à absorbeur saturable occupe des positions tétraédriques du réseau monocristallin. Dans un mode de réalisation préféré, essentiellement tout le cobalt et le magnésium occupe des positions tétraédriques.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le réseau monocristallin a une valeur de  $y$  environ égale à 2 et une valeur de  $z$  environ égale à 4. Dans un autre mode de réalisation,  $y$  est environ égal à 4 et  $z$  à environ 7.

5 Dans un autre mode de réalisation encore,  $y$  est environ égal à 6 et  $z$  à environ 10. Généralement, le Q-switch à absorbeur saturable possède un spectre  ${}^4T_1$  compris entre environ 1537 nm et environ 1544 nm. Dans un mode de réalisation préféré, dans lequel l'élément d'émission  
10 laser du système laser de l'invention est un élément au Er:Yb:verre, la valeur de  $y$  est suffisante pour que le réseau monocristallin du Q-switch à absorbeur saturable ait un spectre  ${}^4T_1$  de l'ion cobalt ( $Co^{2+}$ ), afin d'émettre une lumière d'au moins environ 1,54  $\mu m$  (1540 nm) de  
15 longueur d'onde. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption d'environ 1544 nm. Dans un autre mode de réalisation préféré, le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande  
20 d'absorption d'environ 1539 nm.

Dans un autre mode de réalisation préféré, dans lequel l'élément d'émission laser est un élément d'émission laser au  $Nd^{3+}:YAlO_3$ , la valeur de  $y$  est  
25 bande d'absorption comprise entre environ 1337 nm et environ 1365 nm, telle qu'une bande d'absorption de 1337 nm, 1360 nm, 1365 nm ou, de manière préférée entre toutes, d'environ 1340 nm.

Dans un mode de réalisation, l'absorption d'état  
30 excité pour l'ion cobalt dans le Q-switch à absorbeur saturable de l'invention est à peu près la même que celle d'un Q-switch à absorbeur saturable dans lequel un

rapport molaire de l'aluminium à la quantité conjuguée de magnésium et de cobalt est d'environ 2. Généralement, la taille de la maille du réseau monocristallin est inférieure à environ 8,085 Å. Dans un mode de réalisation  
5 préféré, la dimension de la maille oscille entre environ 7,970 Å et environ 8,083 Å. Dans un autre mode de réalisation encore, le Q-switch à absorbeur saturable de l'invention possède un temps de déclin ( $\tau_{31}$ ) supérieur à environ  $30 \times 10^{-6}$  secondes.

10 Généralement, la quantité d'ion cobalt dans le Q-switch à absorbeur saturable est supérieure à environ 0,02 % atomique. De préférence, la quantité d'ion cobalt présente se situe entre environ 0,02 et environ 0,043 % de la masse (atomique) du réseau monocristallin.

15 L'invention concerne également un procédé de formation d'un réseau monocristallin d'un Q-switch à absorbeur saturable, comprenant les étapes de:

a) formation d'une masse fondue contenant du magnésium, du cobalt, de l'aluminium et de l'oxygène,  
20 dans laquelle le rapport molaire magnésium:cobalt:aluminium est de  $(1-x):x:y$ , où  $x$  est supérieur à 0 et inférieur à environ 1 et  $y$  est supérieur à 2 et inférieur à environ 8;

b) immersion d'un cristal de germe de spinelle  
25 dans la masse fondue; et

c) rotation du cristal germe à une vitesse dans la gamme allant de environ 2 à environ 12 révolutions par minute tout en retirant le cristal germe du bain à une vitesse dans la gamme d'environ 0,10 cm/h à environ 0,25  
30 cm/h pour former, ainsi, ledit réseau monocristallin.

Les Q-switchs à absorbeur saturable de l'invention peuvent être formés en utilisant un germe de spinelle

( $MgAl_2O_4$ ) ayant un axe principal orienté dans le sens de l'axe  $\langle 111 \rangle$ . De préférence, le germe de spinelle est de forme cylindrique. On fait croître le cristal, par exemple, dans un générateur de radiofréquences (RF) de dix kHz à chauffage par induction. Le contrôle de la croissance du cristal peut être maintenu en utilisant un logiciel informatique adéquat, tel qu'un logiciel de contrôle automatique de diamètre (ADC), disponible dans le commerce chez FEC Crystal Growing Systems (marque déposée), par exemple, et qui permet de contrôler la forme, l'augmentation de la température, le taux de refroidissement et d'autres paramètres appropriés du cristal en cours de croissance. On amorce la croissance du cristal en chauffant une chambre de croissance dans un creuset adéquat tel qu'un creuset en iridium contenant des poudres d'oxyde de magnésium ( $MgO$ ), d'oxyde de cobalt ( $Co_3O_4$ ) et d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) complètement mélangées. La chambre de croissance est chauffée à une température convenable, telle qu'une température se situant entre  $1900^\circ C$  environ à  $2150^\circ C$  environ. De préférence, la chambre de croissance est chauffée à une température d'environ  $2150^\circ C$  pour former une masse fondue.

Le germe de spinelle est immergé dans le mélange fondu et mis en rotation tandis qu'il est retiré du milieu de croissance à une vitesse contrôlée. Dans un mode de réalisation, la vitesse d'extraction se situe entre environ 0,25 et environ 1,0 millimètres par heure à une vitesse de rotation se situant entre environ 4 et 12 révolutions par minute (RPM). De préférence, la vitesse de retrait du germe est d'environ 1 millimètre par heure et la rotation du germe est d'environ 8 RPM. La

croissance du cristal se poursuit le temps nécessaire pour former un réseau monocristallin de dimension convenable. Dans un mode de réalisation, la croissance du cristal se poursuit durant une période d'environ 150 heures. Ensuite, le cristal est refroidi à une température avoisinant les 25°C sur une durée se situant entre environ 72 heures et environ 100 heures. De préférence, le cristal est refroidi de la température de la masse fondue d'environ 2150°C à environ 25°C sur une durée d'environ 100 heures. Par la suite, le cristal peut être usiné par des procédés connus pour former le Q-switch à absorbeur saturable de l'invention.

Selon un mode de mise en œuvre particulier, la croissance du cristal se poursuit durant un laps de temps entre environ 200 heures et environ 800 heures pour former un cristal ayant un poids entre environ 200 et environ 2500 g. Selon une variante, le cristal possède un diamètre entre environ 3,18 cm et 7,62 cm. Avantageusement, le bain fondu est chauffé à une température supérieure à environ 2150°C. Selon un mode de réalisation préféré, y est égal à environ 2. Enfin, selon un autre mode de réalisation préféré, x se situe dans la gamme entre environ 0,0001 et environ 0,03.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne sont d'aucune façon limitatifs.

#### EXEMPLE 1 - Méthode générale de croissance de la spinelle

Les différentes compositions de la spinelle dopée au cobalt poussent sur un germe de spinelle ( $MgAl_2O_4$ ) 1:1 orienté dans le sens de l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Les compositions désirées sont fondues dans des creusets en iridium de

dimensions appropriées à la croissance de cristaux de 30 mm et de 50 mm de diamètre. Les dimensions des masses fondues pour de plus grands cristaux sont égales à environ 3000g. Les creusets en iridium sont chauffés par induction avec des générateurs de radiofréquences de 10 kHz. Le contrôle du diamètre est fondé sur le contrôle de l'accroissement du poids des cristaux via le contrôle du rendement du générateur conformément au signal envoyé par une cellule de charge. En moyenne, le point de fusion de la spinelle est d'environ 100 degrés plus élevé que le point de fusion du saphir. Avant et durant la croissance, les masses fondues sont maintenues dans une atmosphère ambiante strictement inerte. La volatilité du dopant à l'oxyde de Co est très basse. L'oxyde de Co réagit apparemment avec les composants de la spinelle portés au rouge et ne s'évapore pas de la masse fondue. Les cristaux des compositions 1:1 et 1:2 semblent croître avec une relative facilité avec des taux de croissance linéaires dépassant 1 à 2 mm/h. La préparation de la charge, dans le cas d'un composé 1:3, comprend un mélange très homogène des oxydes constitutifs. De plus, les résultats dépendent sensiblement de l'établissement de bonnes conditions d'équilibre durant l'amorçage du cristal et, aussi, du taux de croissance du cristal.

25

EXEMPLE 1A - Croissance d'une spinelle 1:3

Composition :

206,05 g de MgO

0,41 g de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>30 1043,54 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La composition est mélangée puis chargée dans un creuset en iridium de 7,62 mm de diamètre et de 11,43 mm de haut, d'un volume de 440 ml. Le creuset est placé dans le système de croissance comprenant un générateur RF (radiofréquence), une alimentation électrique, une chambre de croissance contenant la bobine de couplage RF, le matériau isolant en oxyde de zirconium dans une enceinte du type "cloche" contenant du gaz ambiant et un système de contrôle électronique. Le contrôle est réalisé en contrôlant le rendement du générateur RF en réponse à la masse du cristal en voie de croissance. Le logiciel "ADC" (Contrôle automatique du diamètre) fourni par F.Bruni, permet de contrôler la forme, l'accroissement de la température, les taux de refroidissement, et tous les autres paramètres appropriés du cristal en voie de croissance. Le creuset contenant le mélange d'oxyde est chauffé à 2150°C pour former une masse fondue. Un "germe" de spinelle <111> (cristal en forme de tige de faibles dimensions) est immergé (plongé) dans le mélange en fusion. En appliquant une vitesse d'extraction de 1 mm/h avec une rotation de 8 tours/mn, la croissance du cristal est amorcée. La croissance se poursuit durant 150 heures suivie d'une période de refroidissement de 100 heures.

Résultat : un cristal bleu, une structure de cristal de "spinelle", un diamètre de 0,64 cm, une longueur de 17,78 cm  $A_0=8,012A^0$

Mesure optique : D.O. (Densité optique) :  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ .

EXEMPLE 1B - Croissance d'une spinelle 1:2

Composition :

141,56 g de MgO  
0,87 g de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
1107 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5 La composition est chargée dans le même creuset que celui décrit dans l'Exemple 1 et placé dans un système de croissance identique. La durée de montée en température est de 6 heures pour atteindre 2150°C.

10 La vitesse de rotation est de 8 tours/mn, la vitesse d'extraction - 1mm/h sous une atmosphère strictement inerte. La durée de croissance de 150 heures est suivie d'une durée de refroidissement de 100 heures. Le cristal grossi est récolté à température ambiante.

15 Résultat : un cristal bleu  
Structure : "Spinnelle"  
 $A_0 = 7,97A^0$   
Densité optique : 2,4 cm<sup>-1</sup>.

20 EXEMPLE 1C - Croissance d'une spinelle 1:1

Composition :  
353,68 g de MgO  
0,70 g de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
895,62 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

25

Les matières premières sont mélangées et chargées dans un creuset en iridium. Le creuset est placé dans le système précédemment décrit. La température est augmentée sur une période de 6 heures jusqu'à atteindre 2150°C à  
30 complète fusion. Un germe de spinelle <111> est immergé (plongé) dans le mélange en fusion. Une vitesse d'extraction de 1 mm/h, la croissance du cristal est

amorcée. La croissance se poursuit durant 150 heures suivie d'une période de refroidissement de 100 heures.

Résultat : Une spinelle en un seul cristal de 0,64 cm de diamètre et de 17,78 cm de long

5 Structure : "Spinelle"

Densité optique :  $0,63 \text{ cm}^{-1}$

## EXEMPLE 2

### 10 Détails expérimentaux

Des cristaux de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_4\text{O}_7$  et  $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$  dopés avec diverses quantités de cobalt de 0,02 à 0,04 % atomiques, le cobalt a subi une croissance selon le procédé décrit dans l'exemple 1. Nous avons étiqueté les  
15 différentes spinelles selon 1:1 ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 1:2 ( $\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et 1:3 ( $\text{MgO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'analyse structurelle pour chaque cristal a donné des dimensions de maille de 8,083 Å pour 1:1, 8,012 Å pour 1:2 et 7,970 Å pour 1:3. Chaque spinelle appartient au groupe spatial  
20  $\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$ , les ions  $\text{Mg}^{2+}$  possédant une coordination tétraédrique avec une symétrie  $T_d$  totale et les ions  $\text{Al}^{3+}$  ayant une coordination octaédrique (P. R. Staszak, et al., J. Phys C: Solid State Phys., 17:4751 (1984) et H. St. C. O'Neill et A.Navrotsky, Am. Mineralogist, 68:181  
25 (1983)). La constante du réseau pour 1:1 fournie en bibliographie est de 8,085 Å (R. D. Gillen et R. E. Salomon, J Phys. Chem., 74:4252 (1970)). Les études précédentes dont les analyses du diagramme de la phase thermodynamique du  $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  et les études optiques du  
30  $\text{Co}^{2+}$ , montrent une nette préférence pour le  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites tétraédriques, lorsque le cristal possède à la fois

des sites de cations tétraédriques et octaédriques (A. Navrotsky and O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem., 29:2701 (1967); A. Navrotsky and O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem., 30:479 (1968); A. Navrotsky, et al., J. Am. Ceramic Soc., 69:418 (1986); A. Navrotsky, Am. Mineralogist, 79:589 (1994); et N. V. Kuleshov, et al., J. Luminescence, 55:265 (1993)). Nos résultats décrits ci-dessous indiquent que les sites tétraédriques sont les sites occupés de préférence par  $\text{Co}^{2+}$ .

10 Les échantillons polis utilisés dans les mesures spectroscopiques, vont du disque circulaire de 4 cm de diamètre et de 0,5 cm d'épaisseur à des pièces rectangulaires pour études aux basses températures, mesurant 10 mm sur 5 pour une épaisseur de 2,15 mm. Des  
15 cristaux de densité optique optimale à 1,54  $\mu\text{m}$  ont été examinés en vue de les utiliser comme absorbeurs saturables. Des spectres d'absorption à température ambiante sont obtenus entre 3000 nm et 300 nm avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer (marque déposée) Lambda-9.  
20 Le calibrage de l'instrument sur la longueur d'onde d'intérêt indique que les lignes et les bandes spectrales sont mesurées avec une précision de 0,22 nm. Le spectre d'absorption basse température (8K) est obtenu avec un spectrophotomètre Cary (marque déposée) modèle 14R  
25 amélioré, contrôlé par un ordinateur de bureau. La largeur de bande spectrale est réglée sur 0,5 nm et l'instrument étalonné dans le programme pour une précision de 0,3 nm. Les spectres sont analysés et tracés en utilisant le logiciel informatique Sigma Plot (marque  
30 déposée). Les spectres de fluorescence à température ambiante et à 8K sont également obtenus en utilisant l'instrument avec des miroirs et des filtres appropriés

et un monochromateur Spex (marque déposée) modèle 340 E. Pour les études de fluorescence, l'excitation à 514,5 nm est obtenue par un laser à ion argon.

Pour les études à basse température, l'échantillon  
5 est monté sur le rétrogradateur d'un réfrigérateur cryogénique à hélium en cycle fermé type CTI modèle-22, capable de fonctionner entre 8K et la température ambiante. La température de l'échantillon est contrôlée avec un capteur à diode de silicium fixé à la base du  
10 porte échantillon et maintenue en utilisant un dispositif de contrôle Lake Shore (marque déposée).

La durée de vie de fluorescence de la bande d'émission la plus intense centrée entre 650 nm et 700 nm est mesurée en excitant chaque échantillon avec la  
15 seconde harmonique (532 nm) d'un laser Nd:YAG pulsé type Quanta-Ray (marque déposée) modèle GCR-12S. La longueur de l'impulsion est approximativement de 6 ns et la divergence du faisceau est inférieure à 0,5 µrad. L'énergie de sortie est de 150 mJ à 10 Hz. Le signal est  
20 détecté par un tube photomultiplicateur fixé sur la fente de sortie du monochromateur puis, envoyé vers un oscilloscope Tektronix (marque déposée) modèle 2445 A de 150MHz ayant une résolution de 10 ns.

### 25 Spectres observés

Le spectre d'absorption à température ambiante du  $\text{Co}^{2+}$  dans les trois cristaux de spinelle se trouve dans le tableau I. La concentration du  $\text{Co}^{2+}$  dans chaque  
30 échantillon est de 0,033% (pourcentage de la masse atomique ou "at") de Co pour 1:1, 0,02% at. de Co pour 1:2 et 0,0429% at. de Co pour 1:3. Les caractéristiques générales des trois spectres sont similaires et sont

constituées de deux bandes relativement intenses centrées près de 600 nm et 1350 nm et de bandes plus faibles apparaissant entre 550 nm et 470 nm et entre 2500 nm et 1900 nm (N. V. Kuleshov, et al., J.Luminescence, 55:265  
5 (1993)). Cependant, des pics et des bandes comparables montrent un décalage notable vers des longueurs d'ondes plus longues des cristaux 1:1 aux cristaux 1:3. Le décalage du spectre  $^4T_1$  du  $Co^{2+}$  de l'échantillon 1:3 vers des longueurs d'onde encore plus favorables au Q-switching à 1,54  $\mu m$  que l'absorbeur saturable  $Co^{2+}:MgAl_2O_4$   
10 (le cristal hôte 1:1) présente un intérêt particulier (J. B. Gruber, et al., Proc. of SPIE, 3928:142 (2000)). Le pic à 1544 nm est observé là où une émission stimulée a lieu dans le laser Er:Yb:verre. Sa section efficace d'absorption estimée à cette longueur d'onde est  
15 supérieure à la valeur utilisée pour le  $Co^{2+}:MgAl_2O_4$  ( $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ), elle est nettement plus grande que la section efficace de l'émission stimulée de Qx/Er à 1535 nm ( $0,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) (V. P. Mikhaïlov, et al., OSA TOPS,  
20 21(ASSL):145 (1999); M. B. Carmargo, et al., Opt. Letts, 20:339 (1995); J. B. Gruber, et al., Proc. of SPIE, 3928:142 (2000); et R. Wu, et al., OSA TOPS, 22(ASSL):421 (2000)). L'absorption d'état excité (ESA) pour le  $Co^{2+}$  près des 1540 nm dans les échantillons 1:1 est constatée  
25 par de nombreux groupes (V. P. Mikhaïlov, et al., OSA TOPS, 21(ASSL):145 (1999); M. B. Carmargo, et al., Opt. Letts, 20:339 (1995); and M. Birnbaum, et al. OSA TOPS, 19(ASSL):148 (1997)) dont, notre groupe (J. B. Gruber, et al., Proc. of SPIE, 3928:142 (2000)) qui ont mené des  
30 études de modélisations étendues sur les absorbeurs saturables. La section efficace de l'ESA pour le  $Co^{2+}$  dans le composé 1:3 est similaire à la valeur constatée

pour le  $\text{Co}^{2+}$  dans le composé 1:1 (M.B.Carmargo, et al., Opt. Letts, 20:339 (1995)).

La similarité dans les spectres à température ambiante des trois échantillons nous a conduit à examiner  
5 les détails du spectre d'absorption pour le  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  à 8K. Le tableau II présente le spectre d'absorption entre 2590 nm et 476,5 nm. Les Figures 2 et 3 montrent l'absorption de la lumière de la spinelle 1:3 en fonction de la longueur d'onde à 8 kelvin et à 300 Kelvin,  
10 respectivement. La structure de l'absorption de lumière entre 1200 nm et 1600 nm indique une possible utilisation de ce matériau pour des Q-switchs passifs pour des lasers au fonctionnement sans danger pour la vue (1,546  $\mu\text{m}$  (microns)), mais aussi pour des lasers fonctionnant dans  
15 la gamme située entre environ 1,3  $\mu\text{m}$  et environ 1,35  $\mu\text{m}$ , ce qui est utile aussi bien en médecine que dans les communications optiques commerciales. La comparaison aux deux températures indique que le matériau est également utile à température ambiante. Les spectres observés sont  
20 similaires aux spectres signalés précédemment pour les ions  $\text{CO}^{2+}$  dans des sites tétraédriques dans le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (N.V. Kuleshov, et al., J. Luminescence, 55:265 (1993)). Il existe quelques différences dans la magnitude de l'éclatement du champ cristallin du  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites  
25 tétraédriques qui sont visibles en comparant les niveaux d'énergie dans le tableau II, col. 5, avec les niveaux d'énergie du  $\text{Co}^{2+}$  dans le  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pour lesquels les données de Ferguson et al. (J.Ferguson, et al., J.Chem.Phys., 51:2904 (1969)) nous ont permis d'effectuer  
30 une modélisation étendue (J.B.Gruber, et al., Proc. of SPIE, 3928:142 (2000)). Le tableau II, col. 2, montre les labels de Tanabé-Sugano, où ( $^{2S+1}L$ ) représente l'état

principal (soit quartet, soit doublet); la longueur d'onde, le coefficient d'absorption et l'énergie de transition sont données dans les colonnes 3 à 5. Les calculs des niveaux d'énergie et de modélisation sont décrits ci-dessous.

Les spectres de fluorescence à 8K et 300K sont caractérisés par une forte bande d'émission entre 600 nm et 700 nm. Comme le montrent les figures 4, 5 et 6, les émissions de fluorescence en fonction de la longueur d'onde des spinelles 1:3 sont comparables à 8 degrés Kelvin et à 300 degrés Kelvin. Ces matériaux sont utiles en tant que matériaux actifs pour des lasers réglables dans une large gamme. Aussi, deux larges bandes de faible amplitude centrées autour de 920 nm et de 1300 nm qui sont observées généralement seulement dans des échantillons plus concentrés (N.V. Kuleshov, et al., J.Luminescence, 55:265 (1993)). L'attribution des transitions pourrait se faire à l'aide de l'analyse des niveaux fournis dans le tableau II. L'importante bande d'émission rouge centrée sur 660 nm est due à des transitions vibroniques et électroniques des niveaux excités  $^2E$ ,  $^4T_1$ , au niveau fondamental  $^4A_2$ , la bande de faible amplitude observée à 920 nm représente des types de transition similaires de l'état  $^2E$ ,  $^4T_1$  à l'état  $^4T_2$  et la bande de faible amplitude autour de 1300 nm représente des transitions vibroniques et électroniques des niveaux  $^2E$ ,  $^4T_1$  au niveau  $^4T_1$  observées dans l'absorption entre 1540 nm à 1230 nm. Une bande de faible amplitude observée à 725 nm à 8K peut représenter des transitions  $^2A_1$ - $^4T_2$  (voir figure 5).

La fluorescence à température ambiante de l'état du  $Co^{2+}$  ( $^2E^4T_1$ ) est une simple exponentielle et la durée de

vie mesurée est approximativement de 30 $\mu$ s. L'intensité de l'émission ne semble pas changer de manière appréciable avec la baisse de la température jusqu'à 8K, et nous ne nous attendions pas à ce que la valeur de la durée de vie à basse température varie de manière significative par rapport à la valeur à température ambiante. L'utilisation de cristaux de l'échantillon 1:1 contenant entre dix et vingt fois plus de Co<sup>2+</sup> que ce que nous signalons est montrée dans le tableau II pour Co<sup>2+</sup>:MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Kuleshov, et al. (N.V. Kuleshov, et al., J.Luminescence, 55:265 (1993)), ont trouvé que la durée de vie de la luminescence pour les trois bandes est la même. La décroissance de l'émission est strictement non exponentielle et dépend de la température et de la concentration de l'ion Co<sup>2+</sup>. Cependant, leurs résultats étaient prévisibles étant donné l'ampleur de l'interaction des orbitales 3d<sup>7</sup> avec le réseau des cristaux hôtes pour de telles concentrations de l'ion Co<sup>2+</sup>.

20

#### Les niveaux d'énergie du Co<sup>2+</sup>

Les spectres d'absorption du Co<sup>2+</sup>(3d<sup>7</sup>) dans les sites tétraédriques des cations des spinelles consistent en des transitions électroniques vibroniquement couplées (comprenant les transitions zéro phonon) du niveau fondamental, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F), aux états de quartet excités tels que <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) et <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) et des états de doublet excités comprenant <sup>2</sup>E(<sup>2</sup>G), <sup>2</sup>T<sub>1</sub>(<sup>2</sup>G), <sup>2</sup>A<sub>1</sub>(<sup>2</sup>G), <sup>2</sup>T<sub>1</sub>(<sup>2</sup>P) et <sup>2</sup>T<sub>2</sub>(<sup>2</sup>H). Les niveaux électroniques (Stark) pour la configuration 3d<sup>7</sup> sont déterminés en utilisant un Hamiltonien qui est constitué de termes atomiques et de champ cristallin (C.A. Morrison, "Crystal Fields for Transition-Metal Ions

30

in Laser Host Materials", (Springer, New York) (1992)).  
 La partie atomique ou "ion libre" se présente comme

$$\hat{H}_{FI} = \sum_{k=2,4} F^{(k)} \sum_{i>j}^n C''_{kq}(i) C_{kq}(j) + \alpha L(L+1) + \gamma G(R_5) + \zeta_d \sum_j I_j \cdot \bar{s}_j, \quad (1)$$

5

où  $F^{(k)}$  sont les paramètres de répulsion coulombiens de Slater entre les électrons d'équivalents,  $\alpha$  et  $\gamma$  sont des paramètres d'interconfiguration et  $\zeta_d$  est le paramètre de couplage spin-orbite pour les électrons 3d (C.A. Morrison, "Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids", (Springer, New York) (1988)).  
 10 Les termes du champ cristallin pour le  $Co^{2+}$  dans les sites tétraédriques sont tels que :

$$\hat{H}_{CF} = B_{20} \sum_i C_{20}(i) + B_{40} \sum_i C_{20}(i) + B_{44} \sum_i [C_{44}(i) + C_{44}(i)], \quad (2)$$

15

où le  $B_{nm}$  représente les paramètres du champ cristallin qui sont apparentés aux paramètres réseau-somme,  $A_{nm}$ , à travers la théorie des trois paramètres  
 20 avec  $B_{nm} = \rho_n A_{nm}$  (C.A. Morrison, et al., Chem. Phys., 154:437 (1991)). Le jeu initial des paramètres atomiques et de champ cristallin est listé dans le tableau III et a été obtenu de différentes sources (C.A. Morrison, "Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host  
 25 Materials", (Springer, New York) (1992)). Nous traitons  $F^{(k)}$  et les trois paramètres  $B_{nm}$  comme étant ajustables en commençant par un jeu de  $F^{(2)}$  et  $F^{(4)}$  proposé à l'origine par Morrison (C.A. Morrison, "Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials",

(Springer, New York) (1992)) et un jeu initial de  $B_{nm}$  basé sur la modélisation réseau-somme utilisant des séparations d'ions en partant de nos recherches en cristallographie aux rayons X sur les séries de spinelles.

Les éléments de matrice pour l'Hamiltonien sont calculés en utilisant les coefficients de parenté fractionnelle pour la configuration électronique de  $3d^7$ . Le Hamiltonien complet est diagonalisé sur les états de base  $S, L$ , et les niveaux calculés pour  $Co^{2+}$  dans le  $MgAl_6O_{10}$  sont donnés à titre d'exemple dans le tableau II, col. 6. Le dédoublement de l'état fondamental,  $^4A_2(^4F)$  n'est pas totalement résolu dans les spectres dépendants de la température. L'éclatement prévu fourni dans le tableau II est de  $5\text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement observé dans le  $Co^{2+}:ZnAl_2O_4$ , dans lequel  $Co^{2+}$  occupe le site tétraédrique de  $Zn^{2+}$ , est de  $12\text{ cm}^{-1}$  (J.Ferguson, et al., J.Chem.Phys., 51:2904 (1969)). Seul l'un des niveaux observés est utilisé pour établir l'énergie de l'état  $^4T_2(^4F)$ , puisque les spectres de cet ensemble sont très faibles dans les 0,0429% at. dans le spectre du Co constatés dans le tableau II. De plus longs trajets optiques et de plus grandes concentrations de  $Co^{2+}$  donnent des spectres qui parlent en faveur des niveaux 3 vers 8 prévus pour l'éclatement de cet ensemble. Les niveaux 15 à 25 montrent un important brassage des états  $^2G$  en états  $^4P$  (tableau II, col. 7). De nombreuses transitions zéro-phonon autorisées dans la symétrie  $T_d$  sont obscurcies par les bandes vibroniques rendant difficile un ajustement complet des niveaux d'énergie observés-calculés. Toutefois, la continuité dans la forme et la structure générales de la bande pour l'intégralité des séries est

très bien prévue, avec un jeu final des paramètres spectroscopiques fourni dans le tableau III.



- a) Label de Tanabé/Sukano; l'état principal est donné entre parenthèses.
- b) La longueur d'onde est donnée en nanomètres; sh signale un épaulement bien défini.
- 5 c) Le coefficient d'absorption est donné en  $\text{cm}^{-1}$ .
- d) L'énergie est donnée en nombre d'ondes.

TABLEAU II

Spectres d'absorption du  $\text{CO}^{2+}$  dans du  $\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  à 8 K<sup>a</sup>

10

NIVEAU	ETAT	$\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$			$E(\text{cm}^{-1})$ Calc. <sup>b</sup>	ETAT DES MELANGES SL <sup>c</sup>
		$\lambda(\text{nm})_{\text{abc}}$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$E(\text{cm}^{-1})$		
1	${}^4\text{A}_2$			0	-7	1.00 <sup>4</sup> F
2	( <sup>4</sup> F)				-2	1.00 <sup>4</sup> F
3	${}^4\text{T}_2$	2590	vwk	3861	3728	0.98 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P+0.01 <sup>1</sup> G
4	( <sup>4</sup> F)	2500(b)	vwk	4000	4019	0.99 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>2</sup> G
5		2400(b)	vwk	4166	4146	0.99 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P
6					4411	0.99 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P
7		2231.5 <sup>d</sup>	1.11	4481	4544	0.99 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P
8		2110	vwk	4739	4713	0.99 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P
9	${}^4\text{T}_1$	1539 <sup>d</sup>	5.33	6498	6479	0.91 <sup>4</sup> F+0.09 <sup>4</sup> P
10	( <sup>4</sup> F)	1460(sh)	4.82	6849	6854	0.86 <sup>4</sup> F+0.13 <sup>4</sup> P+0.01 <sup>2</sup> G
11		1337 <sup>d</sup>	5.24	7479	7507	0.99 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P
12					7925	0.95 <sup>4</sup> F+0.01 <sup>4</sup> P+0.01 <sup>2</sup> D(2)
13		1241 <sup>d</sup>	4.17	8058	8065	0.91 <sup>4</sup> F+0.08 <sup>4</sup> P+0.01 <sup>2</sup> D(2)
14		1230(sh)	3.82	8130	8119	0.97 <sup>4</sup> F+0.02 <sup>4</sup> P+0.01 <sup>2</sup> D(2)
15	<sup>2</sup> E	673 <sup>d</sup>	1.12	14860	14877	0.39 <sup>2</sup> G+0.20 <sup>4</sup> P+0.15 <sup>2</sup> P
16	( <sup>2</sup> G)	670(sh)	1.00	14925	14913	0.56 <sup>2</sup> G+0.17 <sup>4</sup> P+0.15 <sup>4</sup> F
17	${}^4\text{T}_1$	Bande	3.0	15267	15246	0.65 <sup>4</sup> P+0.18 <sup>2</sup> G+0.11 <sup>4</sup> F

18	( <sup>4</sup> P)	Bande		Bande non résolue	15356	0.45 <sup>2</sup> G+0.18 <sup>2</sup> P+0.15 <sup>4</sup> P
19		Bande			15357	0.66 <sup>2</sup> G+0.13 <sup>2</sup> D(2)+0.09 <sup>2</sup> H
20		Bande			15690	0.49 <sup>2</sup> G+0.20 <sup>2</sup> P+0.16 <sup>2</sup> H
21					15718	0.48 <sup>4</sup> P+0.24 <sup>2</sup> G+0.14 <sup>2</sup> P
22		621 <sup>d</sup>	15.07	16103	16167	0.90 <sup>4</sup> P+0.06 <sup>2</sup> G+0.02 <sup>4</sup> F
23		605 <sup>d</sup>	16.1	16529	16451	0.67 <sup>4</sup> P+0.22 <sup>2</sup> G+0.04 <sup>2</sup> H
24		598	17.40	16722	16696	0.82 <sup>4</sup> P+0.11 <sup>2</sup> G+0.02 <sup>2</sup> H
25		583(b)	18.1	17150	16852	0.70 <sup>4</sup> P+0.23 <sup>2</sup> G+0.04 <sup>2</sup> H
26	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	552(sh)	11.0	18116	18080	0.65 <sup>2</sup> G+0.21 <sup>4</sup> P+0.07 <sup>2</sup> D(1)
27	( <sup>2</sup> G)	546 <sup>d</sup>	9.3	18315	18286	0.85 <sup>2</sup> G+0.09 <sup>2</sup> D(2)+0.03 <sup>2</sup> D(1)
28					18389	0.87 <sup>2</sup> G+0.05 <sup>2</sup> D(2)+0.07 <sup>2</sup> H
29		Bande			18746	0.63 <sup>2</sup> G+0.24 <sup>2</sup> D(2)+0.08 <sup>2</sup> D(1)
30					19831	0.42 <sup>2</sup> G+0.37 <sup>2</sup> P+0.12 <sup>2</sup> H
31		500 <sup>d</sup>	0.7	20000	19870	0.43 <sup>2</sup> G+0.40 <sup>2</sup> P+0.09 <sup>2</sup> H
32	<sup>2</sup> T <sub>1</sub>	490(sh)	0.50	20408	20494	0.62 <sup>2</sup> P+0.23 <sup>2</sup> G+0.08 <sup>2</sup> H
33	( <sup>2</sup> P)	476.5 <sup>d</sup>	0.60	20986	20862	0.34 <sup>2</sup> H+0.25 <sup>2</sup> G+0.23 <sup>2</sup> D(2)
34	<sup>2</sup> T <sub>2</sub>				21476	0.45 <sup>2</sup> H+0.24 <sup>2</sup> D(2)+0.18 <sup>2</sup> G
35	( <sup>2</sup> H)				21906	0.41 <sup>2</sup> D(2)+0.36 <sup>2</sup> H+0.10 <sup>2</sup> D(1)

- a) L'échantillon contient du Co à 0,0429% at.
- 5 b) Paramètres  $F^2=61542$ ,  $F^4=40168$ ,  $\alpha=108$ ,  $\zeta_d=515$ ,  $B_{20}=3949$ ,  
 $B_{40}=-9081$ ,  $B_{44}=5242$  (Co<sup>2+</sup> dans les sites tétraédriques)
- c) Mélange des états  $2s+1L$  dans la fonction d'onde du niveau d'énergie.
- d) Niveaux utilisés dans les calculs.

Tableau III

Paramètres spectroscopiques pour  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites<sup>a</sup>  $T_d$ .

5

Paramètre	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$		$\text{MgAl}_4\text{O}_7$		$\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$	
	Valeur initiale ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Valeur finale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valeur initiale ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	Valeur finale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valeur initiale ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>d</sup>	Valeur finale ( $\text{cm}^{-1}$ )
$F^{(2)}$	59367	59746	60520	61050	61045	61542
$F^{(4)}$	42210	41946	41843	41325	41705	40168
$B_{20}$	2720	2566	2641	2814	3119	3949
$B_{40}$	-8640	-8693	-8714	-8920	-9267	-9081
$B_{44}$	5163	5120	5092	5040	5171	5242
$\zeta_d$	420	420	537	537	515	515
$\alpha$	86	86	108	108	108	108

10

15

- a) Seuls les paramètres  $F^{(2)}$ ,  $F^{(4)}$  et  $B_{nm}$  varient à l'intérieur de chaque spinelle.
- 20 b) C.A. Morrison, "Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials", (Springer, New York) (1992).
- c) C.A. Morrison, non publié (1996)
- d) C.A. Morrison, non publié (1996)

Modélisation des cristaux en tant qu'absorbeurs saturables

Le  $\text{Co}^{2+}$  est modélisé en tant qu'absorbeur saturable  
5 pour effectuer un Q-switching passif d'un laser au  
Er:Yb:verre non dangereux pour les yeux (1,54  $\mu\text{m}$ ) (J. B.  
Gruber, et al., Proc. of SPIE, 3928:142 (2000)). Le  
modèle met en jeu les équations de taux basées sur un  
10 milieu à gain de niveau quasi triple et un absorbeur à  
quatre niveaux qui comprend l'absorption d'état excité  
(ESA). Le modèle est élargi pour comprendre le transfert  
d'énergie entre l'Yb et l'Er et l'absorption d'état  
excité dans le milieu à gain. Les paramètres  
15 spectroscopiques pour divers milieux à gain sont  
disponibles dans les sources publiées (J. B. Gruber, et  
al., Proc. of SPIE, 3928:142 (2000)). Pour l'absorbeur  
saturable  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$  que nous avons modélisé récemment  
nous avons utilisé des concentrations équivalentes à  
20 celles signalées dans la présente étude; nous avons  
déterminé un indice de réfraction proche de 1,54  $\mu\text{m}$  (1,  
742); un  $\sigma(\text{gs})=5,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  expérimental; un  
 $\sigma(\text{es})=1,87 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  expérimental et un temps de retard  
( $\tau_{31}$ ) de  $30 \times 10^{-6} \text{ s}$ .

Le matériau 1:3 est un meilleur absorbeur saturable  
25 que les spinelles 1:1 et 1:2 pour des concentrations en  
ion  $\text{Co}^{2+}$  comparables et une conception de la cavité du  
laser identique pour les trois échantillons de  
spinelles.

En résumé, tous les membres de la série peuvent  
30 s'avérer être des absorbeurs de haute performance  
efficaces pour le Q-switching à la longueur d'onde de  
1,54  $\mu\text{m}$ .

ÉQUIVALENTS

Alors que la présente invention à été particulièrement montrée et décrite avec des références à des modes de réalisation préférés en découlant, l'homme  
5 du métier comprendra que diverses modifications dans la forme et les détails peuvent y être apportées, sans pour autant s'écarter du champ d'application de l'invention encadrée par les revendications qui y sont annexées.

REVENDEICATIONS

1. Q-switch à absorbeur saturable comprenant un  
réseau monocristallin de formule  $Mg_{1-x}Co_xAl_yO_z$ , où x est  
5 supérieur à 0 et inférieur à environ 1, y est supérieur à  
2 et inférieur à environ 8 et z se situe entre environ 4  
et environ 13, ledit réseau ayant des positions  
tétraédrique et octaédrique et, dans lequel la majeure  
partie du cobalt et du magnésium occupe des positions  
10 tétraédriques.

2. Q-switch à absorbeur saturable selon la  
revendication 1, dans lequel tout le cobalt et tout le  
magnésium occupe essentiellement des positions  
15 tétraédriques.

3. Q-switch à absorbeur saturable selon la  
revendication 2, dans lequel la dimension de la maille se  
situe entre environ 7,970 Å et environ 8,083 Å.  
20

4. Q-switch à absorbeur saturable selon la  
revendication 3, dans lequel z est environ égal à 4.

5. Q-switch à absorbeur saturable selon la  
25 revendication 3, dans lequel y est environ égal à 4 et z  
à environ 7.

6. Q-switch à absorbeur saturable selon la  
revendication 3, dans lequel y est environ égal à 6 et z  
30 à environ 10.

7. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 3, dans lequel le cobalt est présent dans le réseau monocristallin à raison d'une quantité comprise entre environ 0,02 % du poids atomique et environ 0,043 % du poids atomique.

8. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 1, ayant une bande d'absorption se situant entre environ 1537nm et environ 1544 nm.

10

9. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 8, ayant une bande d'absorption d'environ 1537 nm.

15

10. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 8, ayant une bande d'absorption d'environ 1539 nm.

11. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 8, ayant une bande d'absorption d'environ 1544 nm.

20

12. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 1, ayant une bande d'absorption d'environ 1337 nm.

25

13. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 1, ayant une bande d'absorption d'environ 1360 nm.

30

14. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 1, ayant une bande d'absorption d'environ 1365 nm.

5 15. Q-switch à absorbeur saturable selon la revendication 1, ayant un temps de déclin,  $\tau_{31}$ , supérieur à environ  $30 \times 10^{-6}$  secondes.

16. Système laser comprenant :

10 (a) une cavité de résonance laser définie par un miroir plat et un miroir coupleur de sortie, ledit miroir plat et ledit miroir coupleur de sortie sont orientés de façon à former un axe optique résonnant;

15 (b) un élément d'émission laser à l'intérieur de la cavité de résonance;

(c) des moyens de pompage optique proches dudit élément d'émission laser; et

20 (d) un Q-switch à absorbeur saturable placé dans l'axe de résonance, ledit Q-switch à absorbeur saturable comprenant un réseau monocristallin de formule  $Mg_{1-x}Co_xAl_yO_z$ , où x est supérieur à 0 et inférieur à environ 1, y est supérieur à 2 et inférieur à environ 8 et z se situe entre environ 4 et environ 13, ledit réseau ayant des positions tétraédrique et octaédrique et, dans  
25 lequel la majeure partie du cobalt et du magnésium occupent des positions tétraédriques.

17. Système laser selon la revendication 16, dans lequel, essentiellement tout le magnésium et tout le  
30 cobalt occupe des positions tétraédriques.

18. Système laser selon la revendication 17, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption à l'intérieur environ des 4 nm de la transition laser de l'élément d'émission laser.

5

19. Système laser selon la revendication 18, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption à l'intérieur environ des 2 nm de la transition laser de l'élément d'émission laser.

10

20. Système laser selon la revendication 17, dans lequel l'élément d'émission laser est un laser à Er:Yb:verre (ou toute autre source laser de fréquence de 1,5 à 1,6  $\mu\text{m}$ )

15

21. Système laser selon la revendication 20, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption d'environ 1537 nm.

20

22. Système laser selon la revendication 20, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption d'environ 1544 nm.

25

23. Système laser selon la revendication 17, dans lequel l'élément d'émission laser est un élément d'émission laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ .

30

24. Système laser selon la revendication 23, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption d'environ 1360 nm.

25. Système laser selon la revendication 23, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption d'environ 1365 nm.

5 26. Système laser selon la revendication 23, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède une bande d'absorption d'environ 1337 nm.

10 27. Système laser selon la revendication 17, dans lequel la dimension de la maille du Q-switch à absorbeur saturable se situe entre environ 7,970 Å et environ 8,083 Å.

15 28. Système laser selon la revendication 27, dans lequel y est environ égal à 2 et z à environ 4.

29. Système laser selon la revendication 23, dans lequel y est environ égal à 4 et z à environ 7.

20 30. Système laser selon la revendication 27, dans lequel y est environ égal à 6 et z à environ 10.

25 31. Système laser selon la revendication 27, dans lequel le cobalt est présent dans le réseau monocristallin à raison d'une quantité comprise entre environ 0,020 % de masse atomique et environ 0,043 % de masse atomique

30 32. Système laser selon la revendication 17, dans lequel le Q-switch à absorbeur saturable possède un temps de déclin,  $\tau_{31}$ , supérieur à environ  $30 \times 10^{-6}$  secondes.

33. Procédé de formation d'un réseau monocristallin d'un Q-switch à absorbeur saturable, comprenant les étapes de:

5 a) formation d'une masse fondue contenant du magnésium, du cobalt, de l'aluminium et de l'oxygène, dans laquelle le rapport molaire magnésium:cobalt:aluminium est de  $(1-x):x:y$ , où  $x$  est supérieur à 0 et inférieur à environ 1 et  $y$  est supérieur à 2 et inférieur à environ 8;

10 d) immersion d'un cristal de germe de spinelle dans la masse fondue; et

e) rotation du cristal germe à une vitesse dans la gamme allant de environ 2 à environ 12 révolutions par minute tout en retirant le cristal germe du bain à une  
15 vitesse dans la gamme d'environ 0,10 cm/h à environ 0,25 cm/h pour former, ainsi, ledit réseau monocristallin.

34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel la masse fondue est formée par un procédé comprenant les  
20 étapes de:

a) combinaison de poudres de  $MgO$ ,  $Co_3O_4$  et  $Al_2O_3$ ; et

b) chauffage des poudres mélangées à température suffisante pour former un bain fondu.

25

35. Procédé selon la revendication 34, dans lequel le cristal germe de spinelle est cylindrique.

36. Procédé selon la revendication 35, dans lequel  
30 le cristal germe de spinelle est aligné selon un axe  $\langle 111 \rangle$  dans le bain fondu.

37. Procédé selon la revendication 36, dans lequel la croissance du cristal se poursuit durant un laps de temps entre environ 200 heures et environ 800 heures pour former un cristal ayant un poids entre environ 200 et  
5 environ 2500 g.

38. Procédé selon la revendication 37, dans lequel le cristal possède un diamètre entre environ 3,18 cm et 7,62 cm.  
10

39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel le bain fondu est chauffé à une température supérieure à environ 2150°C.

40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le cristal est refroidi à une température dans la gamme entre 20°C et 30°C sur un laps de temps dans la gamme entre environ 48 heures et environ 120 heures.  
15

41. Procédé selon la revendication 33, dans lequel y est égal à environ 2.  
20

42. Procédé selon la revendication 33, dans lequel y est égal à environ 4.  
25

43. Procédé selon la revendication 33, dans lequel y est égal à environ 6.

44. Procédé selon la revendication 33, dans lequel y est égal à environ 8.  
30

45. Procédé selon la revendication 33, dans lequel  $x$  se situe dans la gamme entre environ 0,0001 et environ 0,03.

5        46. Procédé selon la revendication 45, dans lequel le cobalt est présent dans la masse fondue à un taux entre environ 0,020 % de la masse atomique et environ 0,043 % de la masse atomique.

10       47. Dans un Q-switch à absorbeur saturable qui comprend un réseau monocristallin de spinelle dopée au cobalt :

15       amélioration comprenant un rapport molaire de l'aluminium à une quantité molaire combinée de cobalt et de magnésium qui est supérieure à 2 et; dans laquelle la majeure partie du cobalt et du magnésium occupe les positions tétraédriques du réseau monocristallin.

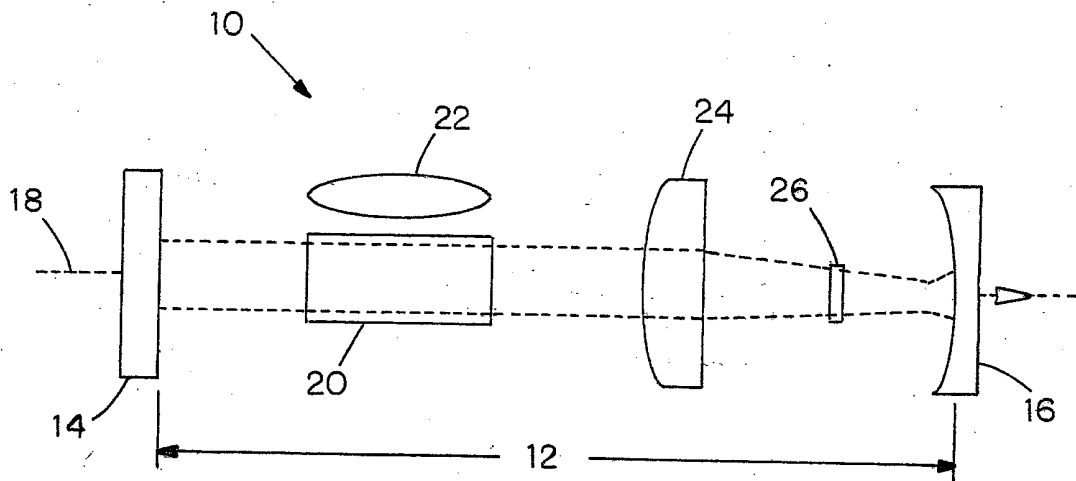


FIG. 1

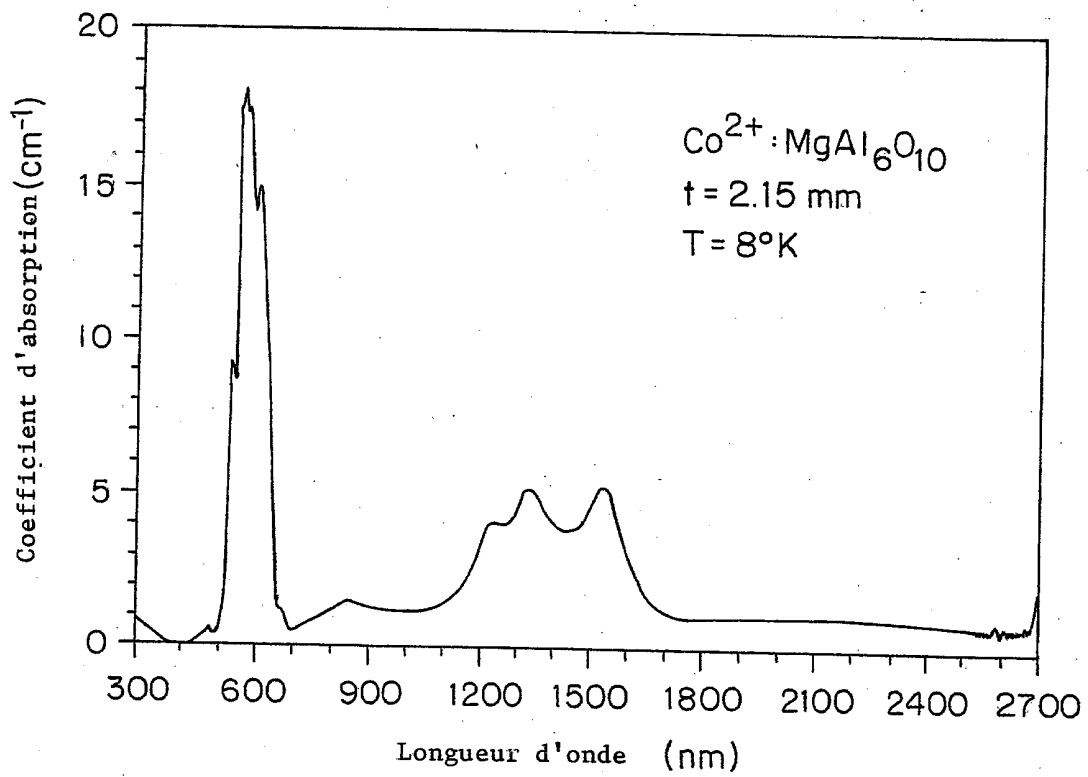


FIG. 2

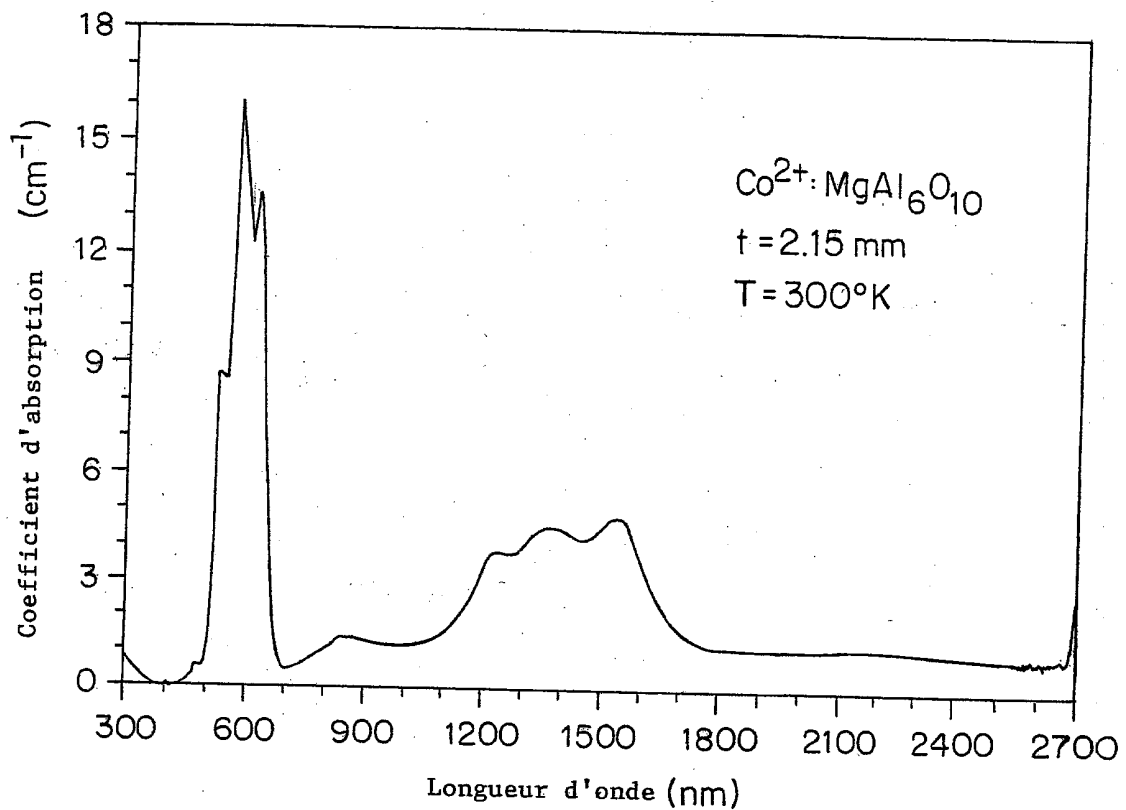


FIG. 3

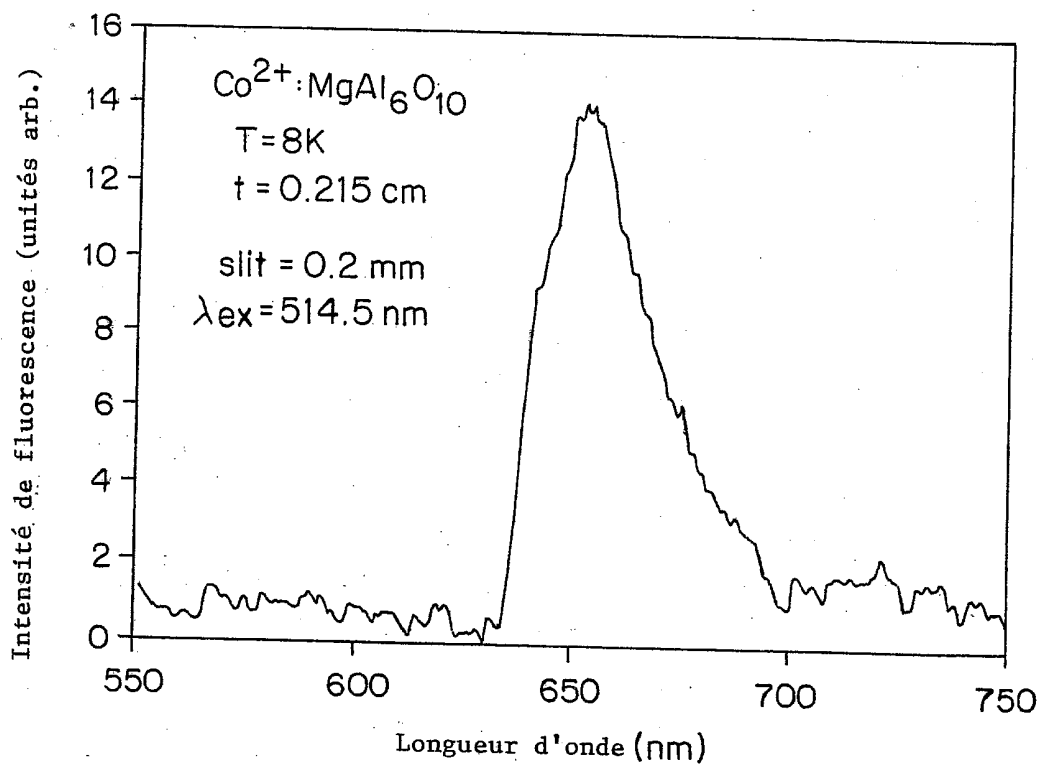


FIG 4

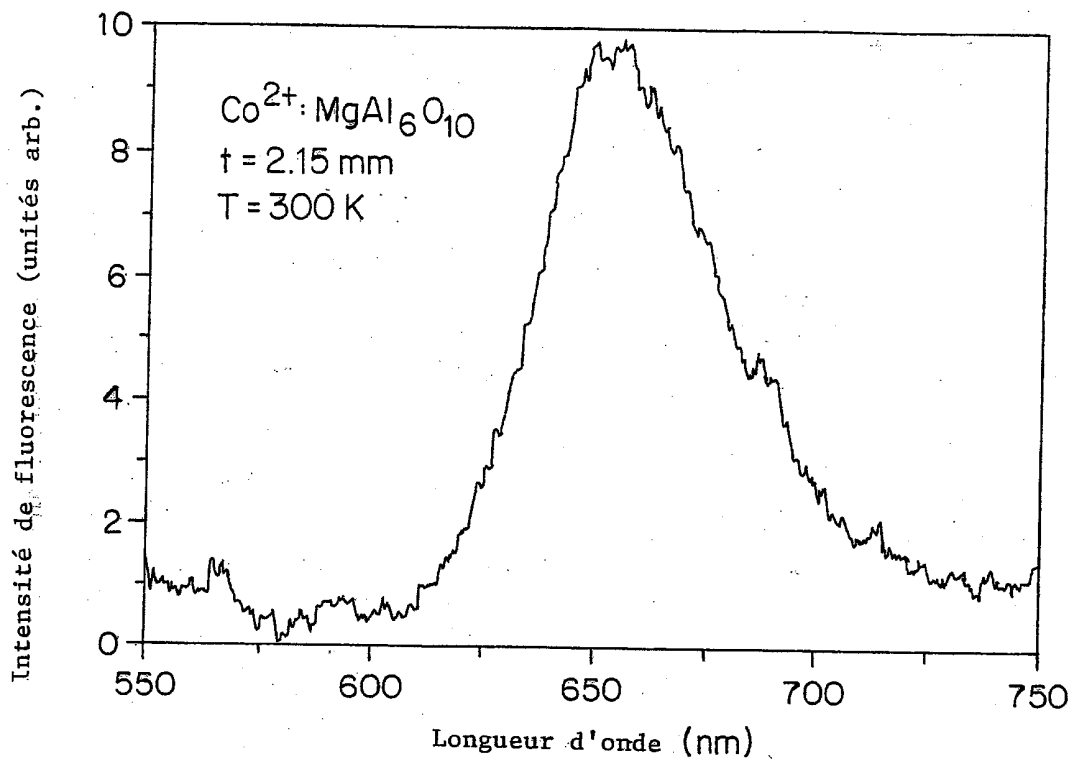


FIG. 5

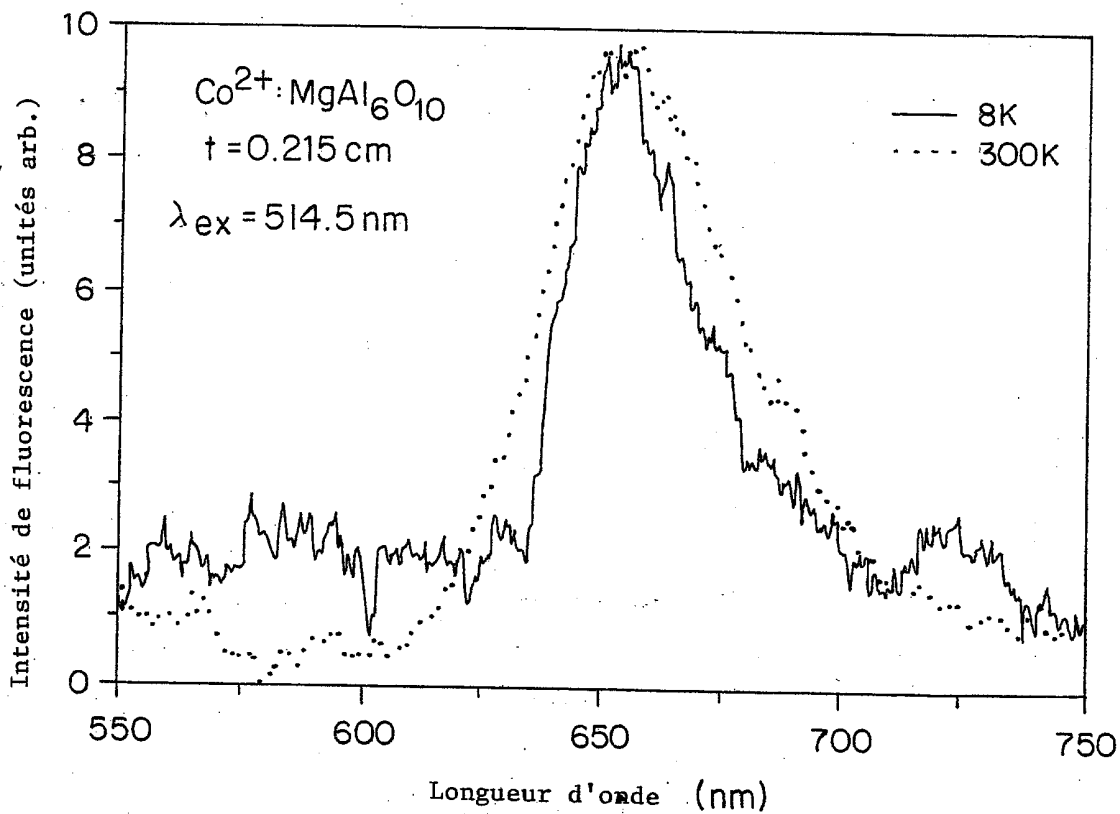


FIG. 6