



HAL
open science

Spectroscopie et caractérisation laser de cristaux massifs et de couches minces cristallines de fluorures dopés terres rares autour de 2 μ m

Mohamed Salhi

► **To cite this version:**

Mohamed Salhi. Spectroscopie et caractérisation laser de cristaux massifs et de couches minces cristallines de fluorures dopés terres rares autour de 2 μ m. Physique [physics]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC270 . tel-01743723

HAL Id: tel-01743723

<https://theses.hal.science/tel-01743723>

Submitted on 26 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Physique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Spectroscopie et caractérisation laser de cristaux massifs et de couches minces cristallines de fluorures dopés terres rares autour de $2 \mu\text{m}$

Présentée et soutenue par
Mohamed SALHI

Thèse soutenue publiquement le (21/12/2017) devant le jury composé de		
M. Patrice CAMY	Professeur des universités, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. Jean-Louis DOUALAN	Directeur de recherche, CNRS / Université de Caen Normandie	Codirecteur de thèse
M. Bruno VIANA	Directeur de Recherche, CNRS / chimie Paritech	Rapporteur
M. Joel CHARRIER	Maître de conférences HDR, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. Ammar HIDEUR	Maître de conférences HDR, Université de Rouen Normandie	Examineur
Mme. Virginie NAZABAL	Directeur de Recherche, CNRS / université de Rennes 1	Examinatrice

Thèse dirigée par Patrice CAMY et Jean – Louis DOUALAN, laboratoire CIMAP



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe matériaux et Instrumentation Laser (MIL) du centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (CIMAP). Je remercie Monsieur le directeur Amine Cassimi de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs Bruno Viana et Joël Charrier d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je suis très honoré d'avoir pu compter Monsieur Ammar Hideur et madame Virginie Nazabal comme membre du Jury et je l'en remercie.

Ce travail de thèse a été dirigé par Patrice Camy et Jean-Louis Doualan, je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance. Pendant ces trois années de thèse, j'ai pu profiter de vos qualités scientifiques et humaines et d'une grande disponibilité de votre part. Merci à vous d'avoir corrigé mon manuscrit avec autant de soin. C'est grâce à vous les deux que cette thèse a pu voir le jour.

J'ai eu de la chance de travailler avec Rémi Soualard, je tiens à lui adresser tous mes remerciements pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique et pour l'aide précieuse qu'il a pu m'apporter.

Je souhaite remercier très chaleureusement Gurvan Brasse qui a répandu toujours présent à mes exigences lors de préparations des couches minces par LPE, pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit et ses conseils dont il m'a fait bénéficier à plusieurs reprises.

Mes remerciements vont également à Alain Braud pour sa gentillesse, son dynamisme et ses explications approfondies sur le calcul des paramètres du transfert d'énergie. Je remercie vivement Richard Moncorgé pour les discussions scientifiques et pour son soutien.

J'adresse tous mes remerciements à Abdelmjid Benayad pour sa bonne volonté et son enthousiasme à m'apporter plein d'informations concernant la cristallogénèse. J'adresse un grand merci à Vivien Ménard pour m'avoir appris comment polir les échantillons, je le remercie pour sa personnalité aimable et son humour. Je souhaite une bonne continuation à Imene et Romain.

J'ai eu aussi un grand plaisir de partager mon bureau pendant 2 ans avec Simone Normani, merci et bonne continuation cher collègue. Je souhaite remercier également Florent Starecki pour sa personnalité agréable et pour ses conseils avisés.

Je tiens à remercier également les membres de l'équipe LIOA: Hervé, Mathieu, Sylvain, Michael Kamel et le reste du laboratoire: Julie D, Emmanuelle J, Jean-Yves C, Philippe M, Delphine H. Christiane, Philippe L, Cédric, Quentin, ceux dont la gentillesse était toujours bienvenue. J'en oublie certainement encore et je m'en excuse.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille en particulier mes parents, mes frères et sœurs, Hatem, Khaled, Sirine, Naïma, mes cousins Riad et Momo et mes amis pour leur soutien moral et matériel. J'adresse toute ma gratitude du fond du cœur à ma chère Amani: Sa présence et ses encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

" Quant à vous, les photons, vous êtes ceux qui font bouger les choses. Abandonnés à eux même, les électrons resteraient paresseusement dans leurs états propres et ne feraient jamais rien. votre tâche consiste donc à interagir sans cesse avec eux et à provoquer des transitions entre états, ces changements qui façonnent le monde "

ROBERT GILMORE « Alice au pays des quanta »

Table des matières

Introduction générale 10

Chapitre 1: Synthèse de Cristaux massifs et de couches minces cristallines de fluorures dopés terres rares

Introduction..... 16

A. La Méthode Bridgman- Stockbarger pour la croissance des cristaux de CaF_2 16

B. Cristallogenèse de LiYF_4 par la méthode Czochralski 18

B.1. Principe..... 18

B.2. Four de croissance de type Czochralski 18

B.3. Les étapes de fabrications..... 19

B.3.1. Elaboration des matières premières..... 20

B.3.2. Phase de dégazage..... 20

B.3.3. Tirage..... 20

C. Mise en forme, préparation et polissage des cristaux..... 21

D. La technique d'épitaxie en phase liquide (LPE)..... 22

D.1. Principales méthodes de dépôt ou croissance de couches minces et techniques de structuration 22

D.2. Principe de l'épitaxie en phase liquide (LPE)..... 25

D.3. Aspects expérimentaux 26

D.3.1. Description du dispositif expérimental de croissance par épitaxie en phase liquide..... 26

D.3.2. Préparation des substrats..... 27

D.3.3. Choix du solvant et composition du bain..... 28

D.4. Mode opératoire 29

D.5. Préparation de l'échantillon après la trempe et observations préliminaires..... 31

D.6. Spécificités pour la réalisation des couches de YLF dopé Tm^{3+} pour une configuration « guide d'onde »..... 32

D.7. Spécificités pour la réalisation des couches de YLF dopé Tm^{3+} pour une configuration « Thin-disk » 33

D.8. Observation microscopique des couches épitaxiées..... 34

Conclusion..... 35

Chapitre 2: Spectroscopie des ions Tm^{3+} , Ho^{3+} et Yb^{3+} dans des cristaux de fluorures

Introduction	37
A. Cristaux de Fluorures	37
A.1. Choix des cristaux.....	37
A.2. Propriétés physiques des matrices Cristallines	39
B. Généralité sur les ions terres rares	41
B.1. Propriétés de luminescence	41
B.1.1 Structure électronique.....	41
B.1.2. Hamiltonien de l'ion libre.....	42
B.1.3. Action du champ cristallin	44
B.1.4. Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark :	45
B.2. Méthodes de calcul des paramètres spectroscopiques.....	46
B.2.1 Calcul de sections efficaces d'absorption.....	46
B.2.2. Calcul de sections efficaces d'émission	46
B.2.3. Analyse de Judd –Ofelt	48
B.2.3.1. Présentation du formalisme de Judd-Ofelt.....	48
B.2.3.2 Forces de transitions dipolaires électriques D.E et dipolaires magnétiques D.M.....	48
B.2.3.3 Détermination des paramètres de Judd-Ofelt Ω_t	49
B.2.3.4. Calcul des probabilités de transition	51
B.4. Les transferts d'énergie	51
B.4.1. Différents cas de figure	51
B.4.2 Modélisation des transferts d'énergie.....	54
B.5. Cas des ions Tm^{3+} et codopage avec les ions Ho^{3+} et Yb^{3+}	58
B.5.1. Propriétés spectroscopiques des Cristaux Dopés Tm^{3+}	58
B.5 .2. Co-dopage avec l'ion Ho^{3+}	61
B.5.3. Co- dopage avec l'ion Yb^{3+}	63
C. Spectroscopie : Résultats expérimentaux	64
C.1. Absorption.....	64
C.1.1. YLF : Tm^{3+}	65
C.1.2. CaF_2 : Tm^{3+}	69

C.1.3. YLF: Ho ³⁺	73
C.1.4. CaF ₂ :Ho ³⁺	77
C.2. Caractéristique en émission.....	82
C.2.1. Montage expérimental	82
C.2.2. Spectres d'émission.....	84
C.2.2.1. Cristaux YLF :Tm ³⁺ et YLF:Tm ³⁺ Ho ³⁺	84
C.2.2.2. Cristaux CaF ₂ :Tm ³⁺ et CaF ₂ :Tm ³⁺ Ho ³⁺	86
C.2.3 Section efficace d'émission stimulée	87
C.2.3.1. YLF :Tm ³⁺	87
C.2.3.2. CaF ₂ :Tm ³⁺	88
C.2.3.3. YLF :Ho ³⁺	90
C.2.3.4. CaF ₂ :Ho ³⁺	92
C.2.4. Section efficace de gain	93
C.2.4.1. Cristaux CaF ₂ et YLF dopés Tm ³⁺	93
C.2.4.2. cristaux CaF ₂ et YLF dopés Ho ³⁺	95
C.3. Etude de la saturation des niveaux ³ F ₄ et ³ H ₄ dans une matrice YLF : 5% Tm en fonction de la puissance d'excitation	96
C.4. Dynamique de fluorescence	101
C.4.1. Montage expérimental	101
C.4.2. Durées de vie de Fluorescences.....	102
C.4.3. Transfert d'énergie Tm—Tm	105
C.4.4. Transfert d'énergie Tm—Ho.....	111
C.4.5. Transfert d'énergie Yb—Tm	118
Conclusion.....	119

Chapitre 3: Laser à 2 μm « Thin disk » basé sur une couche de fluorure épitaxiée

Introduction.....	122
--------------------------	------------

A. Lasers à solides émettant autour de 2 μm: différentes configurations d'oscillateurs.. 122

A.1. Laser à base de cristaux massifs en pompage longitudinal.....	122
A.2. Les Laser Slabs	123
A.3. Les lasers à fibres dopées terres-rares	124
A.4. Laser à disque mince ou « Thin - Disk ».....	126
A.5. comparatif des différentes architectures laser.....	128

B. Couches minces de $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$: Spectroscopie.....	129
B.1. Absorption.....	129
B.2. Fluorescence.....	132
B.3. Durées de vie de fluorescence.....	134
C. Mesure laser en pompage Saphir-Titane.....	136
C.1. Montage expérimental.....	136
C.2. Résultats.....	138
D. Modélisation.....	141
E. Discussion.....	148
Conclusion.....	153

Chapitre 4 : Laser en guide d'onde $\text{YLF}:\text{Tm}$

Introduction.....	155
A. Elaboration et Caractérisation des couches $\text{YLF}:\text{Tm}$.....	157
A.1. Elaboration des guides d'ondes.....	157
A.2. Mesure des pertes optiques.....	157
A.3. Mesure de l'indice de réfraction par la méthode des M-Lines.....	158
A.4. Détermination des conditions de guidage.....	160
A.4.1. Calcul des modes de propagation.....	160
A.4.2. Cas des couches $\text{YLF}:\text{Tm}:\text{Gd}$	163
A.4.2.1. Détermination des modes guidés.....	163
A.4.4.1 Résolution graphique.....	167
A.5. Puissance optique injectée.....	169
B. Résultats Laser.....	170
B.1. Essais en régime continu.....	170
B.2. Essais en régime pulsé.....	175
C. Simulation du Gain dans un guide d'onde cristallin.....	176
C.1. Principe.....	176
C.2. Cas du guide d'onde planaire.....	180
C.3. Cas du guide linéaire :.....	185

Conclusion.....	188
Conclusion générale et perspectives.....	190
<i>Conclusion générale.....</i>	190
<i>Perspectives.....</i>	191
Annexe.....	192
1. $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$	192
1.2. $\text{YLF} : 4\% \text{Tm}^{3+}, 0.5\% \text{Ho}^{3+}$	193
Bibliographie	194

Introduction générale

En 1917, EINSTEIN publia ses fameux travaux sur l'absorption et l'émission de lumière, dans lesquels il mentionnait les différences entre émission spontanée et émission stimulée. Ces travaux fondamentaux posèrent les bases théoriques pour la réalisation des masers (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) et lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). La première discussion de la faisabilité du laser à l'état solide émettant dans l'infrarouge est apparue dans un document écrit par Schawlow et Townes en 1958 [Schawlow1958]. Les lasers solides, et les lasers MI- R (moyen Infrarouge) en particulier, ont joué un rôle important dans l'histoire des lasers. En effet, l'introduction des ions chrome dans une matrice hôte de saphir a été un point clé dans le développement des dispositifs laser depuis la première démonstration du laser rubis ($\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$) par Maiman en 1960 [Maiman 1960].

La première démonstration de l'émission stimulée avec des ions Tm^{3+} et Ho^{3+} a été démontrée dans le laboratoire de Bell en 1962. Une émission stimulée a été obtenue avec la matrice $\text{CaWO}_4 : \text{Ho}^{3+}$ à 2,06 μm . Une autre émission laser autour de 1,91 μm fut démontrée avec la matrice $\text{CaWO}_4 : \text{Tm}^{3+}$. Dans des expériences réalisées à 77 K avec un pompage par une lampe flash [Johnson 1962]. Kiss et Duncan ont également rapporté l'opération laser avec les ions Er^{3+} dans le même cristal à 1,6 μm [Kiss 1962].

Depuis les années 1970, le développement des sources lasers de puissance fonctionnant autour de 2 μm basées sur des cristaux dopés Thulium Tm^{3+} et/ou Holmium Ho^{3+} est un domaine de recherche actif du fait de ses multiples applications. L'émission autour de 1,9 μm correspond à une transition du niveau excité $^3\text{F}_4$ vers le niveau fondamental $^3\text{H}_6$ dans un ion trivalent Tm^{3+} , alors que la l'émission à 2 μm et au-delà correspond à la transition entre le niveau $^5\text{I}_7$ et le niveau fondamental $^5\text{I}_8$ de l'ion Ho^{3+} . Ces transitions laser font aujourd'hui l'objet de nombreuses applications dans domaines très variés.

Les applications se trouvent dans le domaine médical, en spectroscopie, dans la télédétection laser et la technologie LIDAR par exemple. Nous allons détailler ici quelques applications:

❖ Applications médicales :

La longueur d'onde autour de 2 μm est absorbée par les molécules de H_2O et donc par les tissus humains qui sont composés de 80 % d'eau. Dans le domaine médical, les lasers autour de 2 μm permettent de découper la cornée en ophtalmologie ou de détruire des calculs dans les vaisseaux urinaires en chirurgie. En effet, les tissus du corps humain possèdent des bandes d'absorption entre 1450 nm et 1950 nm, il est possible alors d'utiliser des lasers en chirurgie pour réaliser des micros ablations localisées sans pénétrer dans les couches inférieures des tissus. L'utilisation des sources lasers impulsives permet de réduire l'échauffement des tissus tout en gardant l'effet d'ablation ou un effet coagulant. Il a été démontré qu'un laser continu autour de la bande d'absorption de l'eau permettait une fusion et une cautérisation complète et rapide de vaisseaux sanguins [Clip 2013].

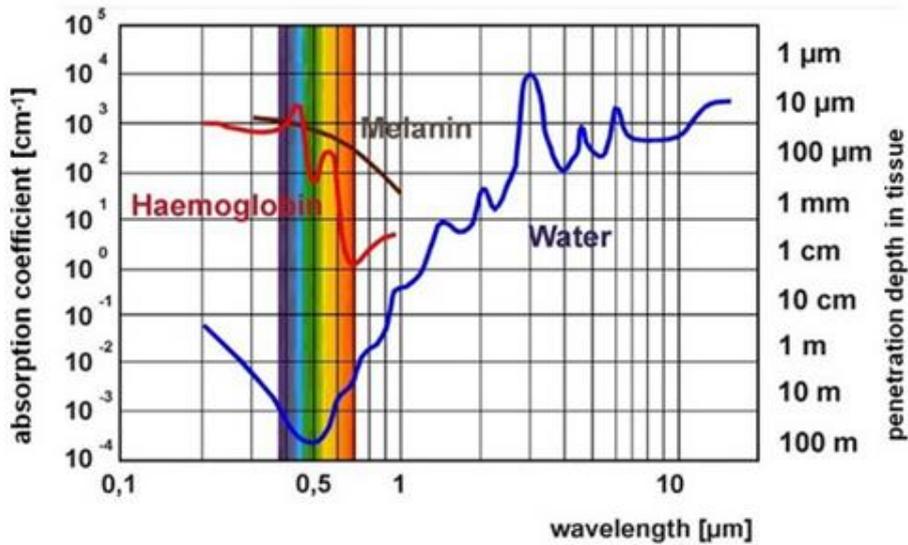


Figure 1 : Absorption et profondeur de pénétration dans l'eau et d'autres constituants de tissus biologiques pour différentes longueurs d'onde. [Scholle -2010]

La figure (1) montre une forte absorption autour de 2 μm dans les tissus humains (mélanine) avec une profondeur de pénétration réduite d'environ quelques centaines des microns. En effet, le chauffage substantiel de petites zones est atteint, cela permet une coupe très précise des tissus biologiques. En outre, le saignement pendant la coupe au laser est éliminé par la coagulation, ce qui rend les lasers autour de 2 μm idéaux pour de nombreuses interventions chirurgicales.

❖ Lidars :

La longueur d'onde autour de 2 μm correspond aussi à une fenêtre de transmission de l'atmosphère entre 2.03 et 2.32 μm . (C.f. figure 2). Cette transmission de l'atmosphère ouvre la voie à de nombreuses applications de télédétection comme le Lidar « light détection and ranging »

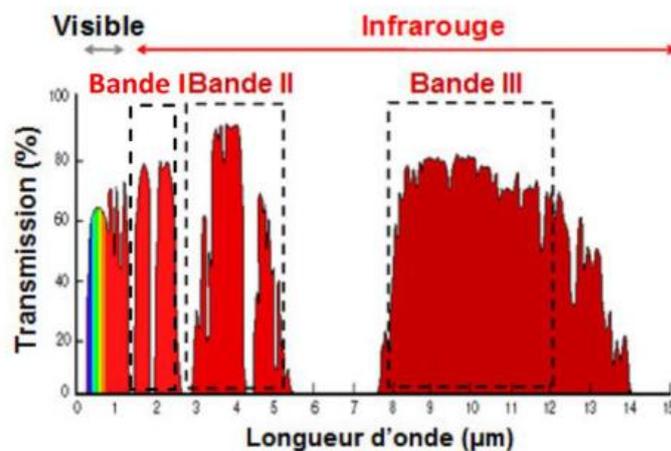


Figure 2 : Fenêtres de transparences de l'atmosphère dans l'infrarouge, bandes I, II et III. [Alhenc2012]

La télédétection par laser ou lidar est un système basé sur le même principe de fonctionnement que le Radar mais en utilisant cette fois ci un rayonnement laser au lieu des ondes radio. Le lidar analyse les propriétés d'un faisceau renvoyé vers son émetteur. La télémétrie laser qui utilise la réflexion d'un

faisceau laser par une cible pour en déterminer sa distance. Le Lidar anémométrique permet de cartographier la vitesse du vent et d'analyser les turbulences et prévenir ensuite les pilotes d'avion. Ce lidar nécessite une source laser autour de 2 μm dont le faisceau est de très bonne qualité et finesse spectrale qui se propage dans l'atmosphère. En effet, en utilisant la rétrodiffusion d'un signal laser par les aérosols, les lidars détectent la variation de fréquence de ce signal par effet doppler ce qui permet de mesurer la vitesse du vent ou de détecter les tourbillons après le passage d'un avion.

❖ Spectroscopie :

La spectroscopie autour de 2 μm s'intéresse en particulier aux gaz présents dans l'atmosphère qui possèdent des raies d'absorption dans cette bande spectrale qui correspond à une bande de transmission de l'atmosphère entre 1,4 et 2,3 μm , (la bande I cf. Figure 2). On a, par exemple, le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3) et le protoxyde d'azote (N_2O)

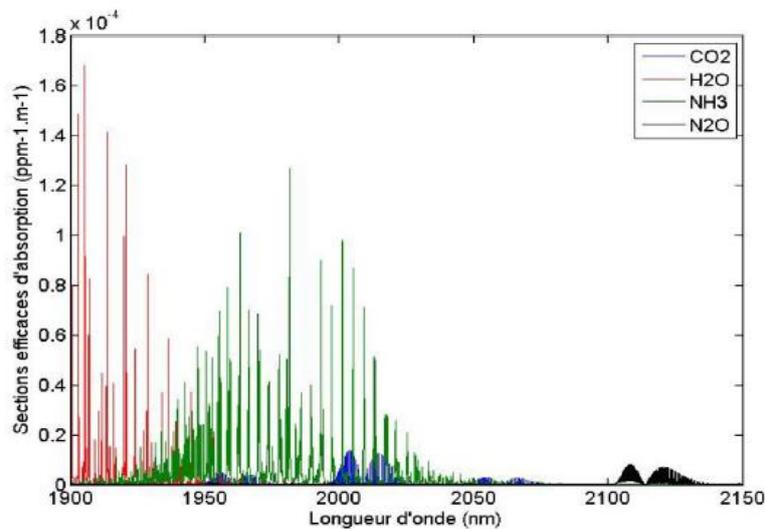


Figure 3 : Sections efficaces d'absorptions simulées du CO_2 , H_2O , NH_3 et N_2O d'après la base HITRAN [Rothman,2009]

La Figure (3) présente les spectres d'absorption de ces gaz dans la bande 1900-2150 nm d'après la base de données spectroscopiques HITRAN [Rothman2009]. L'utilisation des systèmes spectroscopiques à grande distance pour mesurer la concentration de gaz dans l'atmosphère, nécessitent ainsi des impulsions avec des énergies élevées et avec une finesse spectrale inférieure à celle des raies d'absorption des gaz, soit inférieure au gigahertz. Le large spectre d'émission des cristaux de fluorures dopés thulium et /ou holmium les rend intéressants pour cette application. Elles permettent en effet de réaliser des sources accordables en longueur d'onde entre 1845 et 2200 nm. Ces sources laser pourraient être utiles pour les courtes distances, en effectuant des mesures de concentration du gaz dans un espace confiné comme les mines ou les installations pétrolières.

❖ Traitement des matériaux :

La gamme de longueur d'onde autour de 2 μm est également très intéressante pour le traitement des plastiques. L'aspect le plus attrayant est le traitement des matériaux à base de plastique qui sont transparents dans la gamme de longueur d'onde visible. En effet la majorité des matières plastiques présente une bande d'absorption autour de 2 μm . L'énergie absorbée permet de procéder à des soudages entre deux échantillons en plastique ou bien de faire du découpage. Les systèmes laser pour de telles applications doivent délivrer des puissances de sortie élevées avec une bonne qualité de faisceau. Les applications possibles dans ce domaine comprennent également le traitement et la fabrication de puces Bio- fluidiques transparentes (soudage ou génération de micro-canaux) pour des expériences biologiques [Scholle2010].

Ces nombreux besoins applicatifs nécessitent bien souvent une montée en puissance des sources laser ainsi que le développement de sources spectralement larges pour la génération d'impulsions ultra courtes. Pour répondre aux besoins de ces applications, il est donc nécessaire de développer de nouvelles sources laser autour de 2 μm , encore plus puissantes, plus énergétiques et plus compactes. C'est dans ce contexte que se situe notre étude.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « Fast MIR » soutenu par le LABEX normand EMC3. L'objectif de ce projet est l'étude des cristaux de fluorures dopés Tm^{3+} et ou Ho^{3+} pour une émission laser ultra courte autour de 2 μm en utilisant les configurations disque mince et guide d'onde.

Le but de cette thèse est donc d'étudier les propriétés spectroscopiques des cristaux de fluorures CaF_2 et LiYF_4 dopés Tm^{3+} et ou Ho^{3+} et leurs propriétés lasers en configuration disque mince « thin-disk » et en configuration guide d'onde.

Le **chapitre 1** de cette thèse est consacré à la synthèse des matrices CaF_2 et LiYF_4 . Nous y présentons la technique de Bridgman-Stockbarger utilisée pour synthétiser les cristaux massifs de CaF_2 dopés Tm^{3+} et/ou Ho^{3+} ainsi que la technique de Czochralski pour l'élaboration des cristaux de LiYF_4 dopés Tm^{3+} et co-dopés Ho^{3+} . Nous abordons ensuite la technique d'épitaxie en phase liquide (LPE) utilisée dans le but de d'obtenir des couches minces monocristallines de $\text{LiYF}_4 : \text{Tm}^{3+}$.

Le **chapitre 2** est dédié à l'étude spectroscopique des cristaux de fluorures dopées thulium et ou holmium. Nous présentons les propriétés spectroscopiques générales des ions Tm^{3+} et Ho^{3+} incorporés dans les matrices CaF_2 et LiYF_4 . Des mesures d'absorption et de fluorescence associées au calcul de Judd-Ofelt permettent de déterminer les temps de vie de fluorescences ainsi que les sections efficaces d'absorption et d'émission. Enfin nous décrivons une étude détaillée sur les principaux transferts d'énergie entre les ions Tm^{3+} , Tm/Ho et Yb/Tm pour différents taux de dopages. Des essais lasers en régime continu y sont également présentés.

Le **chapitre 3** présente une brève étude spectroscopique des couches minces de $\text{LiYF}_4 : 20\% \text{Tm}$. Nous y démontrons le fonctionnement laser en configuration « disque mince » en régime continu autour de 1.9 μm . Les résultats expérimentaux sont comparés à des résultats de simulations. Nous en tirons des informations sur les limitations en rendement laser dans les couches minces fortement dopées Tm^{3+} . Enfin, nous présentons un exemple d'utilisation du modèle, avec une étude sur l'architecture de pompe optimale des oscillateurs en disque mince

Le **chapitre 4** s'intéresse à la conception d'une source laser opérant à 1.9 μm à base de guides d'onde de $\text{LiYF}_4 : \text{Tm}$ en géométrie planaire et linéaire. Un travail de modélisation et de simulation y son

décrits pour déterminer le nombre de modes guidés. Enfin, nous décrirons un modèle permettant de calculer le gain optique dans les différentes géométries de guides d'onde envisagées.

Chapitre 1

***Synthèse de Cristaux massifs et de
couches minces cristallines de fluorures
dopés terres rares***

Introduction

Les cristaux de fluorures utilisés dans le cadre de ce travail de thèse ont été élaborés au laboratoire CIMAP sur la plateforme cristallogénèse de l'équipe « Matériaux et Instrumentation Laser ». Nous avons élaboré des cristaux de fluorures de différentes natures et sous différentes formes, afin de répondre aux besoins suscités par ce projet de recherche. Les techniques de croissance cristalline mises en œuvre sont les suivantes :

- la technique Bridgman-Stockbarger pour la croissance de monocristaux de CaF_2 dopés avec des ions Tm^{3+} et/ou Ho^{3+} ;

- la technique Czochralski pour la croissance de monocristaux de LiYF_4 (YLF) dopés Tm^{3+} et/ou Ho^{3+} , ainsi que pour la croissance de monocristaux de YLF non dopés pour leur utilisation en tant que substrats pour la croissance homoépitaxiale de couches minces de YLF dopée Tm^{3+} ;

Nous proposons donc dans ce chapitre de faire une brève présentation de ces techniques et des méthodes d'élaboration essentielles à ce travail.

A. La Méthode Bridgman- Stockbarger pour la croissance des cristaux de CaF_2

La technique de Bridgman-Stockbarger consiste à faire descendre un bain fondu dans un gradient de température en faisant passer le bain de l'état liquide vers l'état solide. Le matériau que l'on souhaite cristalliser est introduit sous forme de poudre dans un creuset fermé placé dans la zone chaude du four à une température supérieure à celle de fusion (T_f). La figure 1.1 montre le dispositif utilisé pour le tirage des cristaux. Il est composé d'une enceinte étanche en inox refroidie par l'eau, d'un système de chauffage et d'un système de tirage. Premièrement des poudres de fluorures alcalino-terreux (CaF_2), de fluorures de terres rares TmF_3 , HoF_3 et YbF_3 sont introduits dans un creuset fermé en graphite, qui est placé à l'intérieur d'un élément chauffant. Après la mise sous vide (10^{-6} mbar), les poudres sont chauffées lentement jusqu'à 460°C pour éliminer les traces d'oxygène et d'eau. Le creuset reste à cette température pendant un certain temps (généralement quelques heures), puis la translation du creuset se fait à une vitesse constante.

La solidification commence au point déterminé à partir d'une cartographie thermique faite auparavant et du point de fusion de la composition à élaborer. Le front de solidification se déplace ensuite lentement vers le haut du creuset, un germe se forme et croît, formant un monocristal.

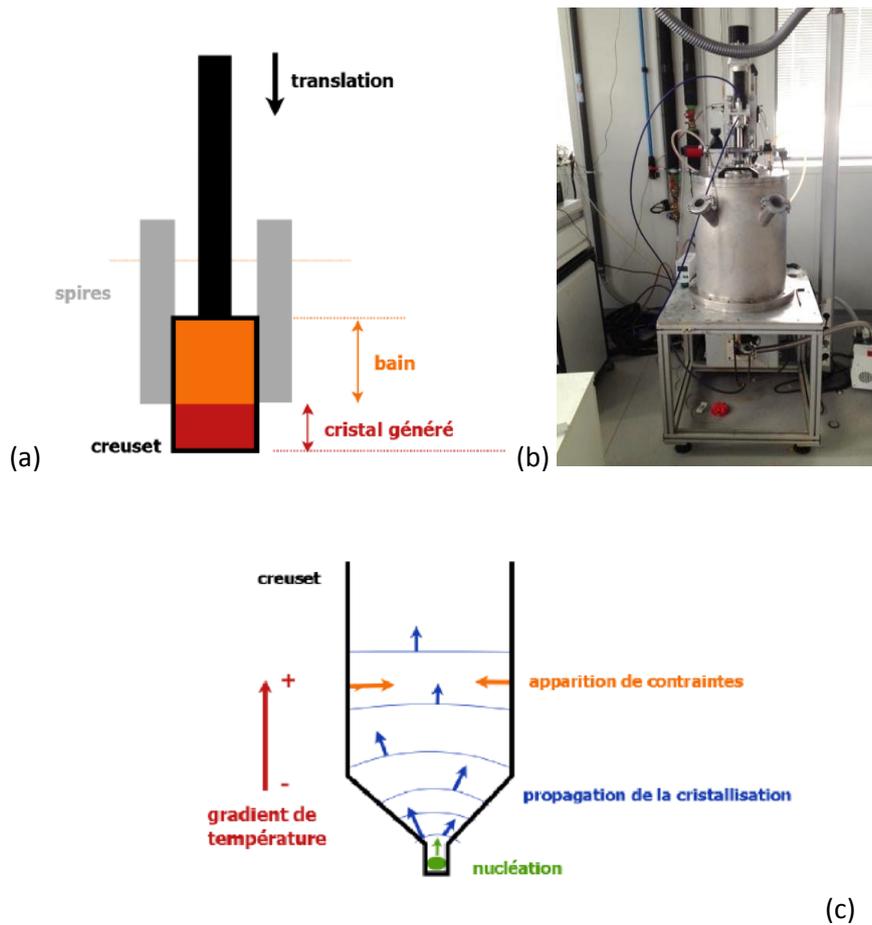


Figure 1.1 : (a) Schéma de principe de la technique de croissance Bridgman, (b) Photo d'un dispositif de croissance Bridgman en atmosphère contrôlée pour la croissance de cristaux fluorures, (c) Schéma de principe de l'évolution de la cristallisation au sein du creuset dans un dispositif Bridgman

Afin d'éviter toute fracture du cristal par choc thermique, celui-ci est refroidi doucement pendant 24 heures. La figure 1.2 donne une illustration d'un creuset chargé dans un gradient thermique.

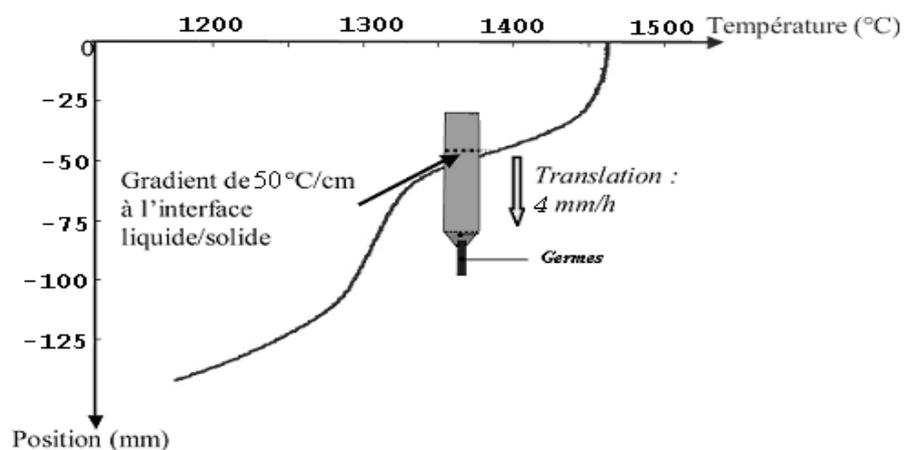


Figure 1.2 : Exemple de profil thermique adopté pour le tirage Bridgman des monocristaux

Une caractéristique fondamentale de ce procédé est que la forme du cristal est définie par le creuset. Le contact permanent peut engendrer des sites de nucléation hétérogènes, ainsi que des contraintes sur le cristal lors du refroidissement en raison de la différence de coefficients de dilatation thermique entre le cristal et le creuset. Les problèmes d'adhérence aux parois peuvent apparaître lors de l'extraction. L'avantage principal de cette technique est la répétabilité de la forme du cristal et la plus grande homogénéité de température conférée par ce système à creuset fermé. Cette méthode est bien adaptée pour la croissance de matériaux à fusion congruente, dans le cas contraire une partie du mélange ne peut pas se cristalliser, ce qui peut engendrer des fractures et dislocations dans le cristal lors du refroidissement. Cependant, on ne peut pas s'assurer de la qualité du cristal formé pendant le tirage ce qui est une limitation non négligeable.

Cette méthode de croissance nous permet d'obtenir des cristaux de CaF_2 dopés avec des ions de terres rares présentant une très bonne qualité optique et des dimensions centimétriques. Une photo de quelques boules de cristaux de CaF_2 dopés Terres rares est présentée sur la figure 1.3.

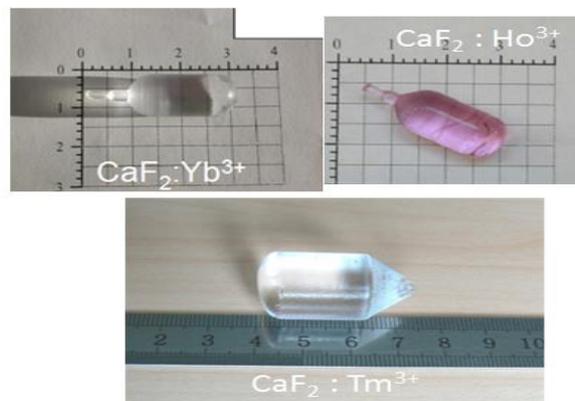


Figure 1.3 : cristaux de CaF_2 dopés ions terres rares.

B. Cristallogénèse de LiYF_4 par la méthode Czochralski

B.1. Principe

La technique Czochralski permet d'élaborer des monocristaux à partir d'un creuset ouvert contenant la matière en fusion. Le tirage est effectué à partir d'un germe permettant d'imposer une orientation cristallographique au cristal qui est en cours de croissance. La différence principale avec la technique de Bridgman-Stockbarger est que la croissance du cristal ne se fait pas par le déplacement du creuset dans un gradient de température mais par le tirage vertical du cristal fixé à l'extrémité de la canne de translation qui est en train de se former à la surface du bain en contact avec le germe. Les dimensions du cristal ainsi formé ne dépendent pas du creuset mais sont définies en fonction de la température du bain d'une part, ainsi que par la vitesse de translation et de rotation de la canne d'autre part.

B.2. Four de croissance de type Czochralski

Le dispositif de croissance utilisé dans le cadre de ce travail est représenté sur la figure (1.4). Le four est composé de deux parties, refroidies séparément. Une partie basse contient un résistor ainsi que les raccords des groupes de pompage, la vanne d'entrée des gaz et des passages pour les thermocouples. La partie haute est formée d'un sas présentant des hublots pour l'observation, ainsi

qu'un passage à vide pour la canne de tirage. L'élément de chauffage de ce four est un résistor en graphite régulé par un contrôleur de température externe.

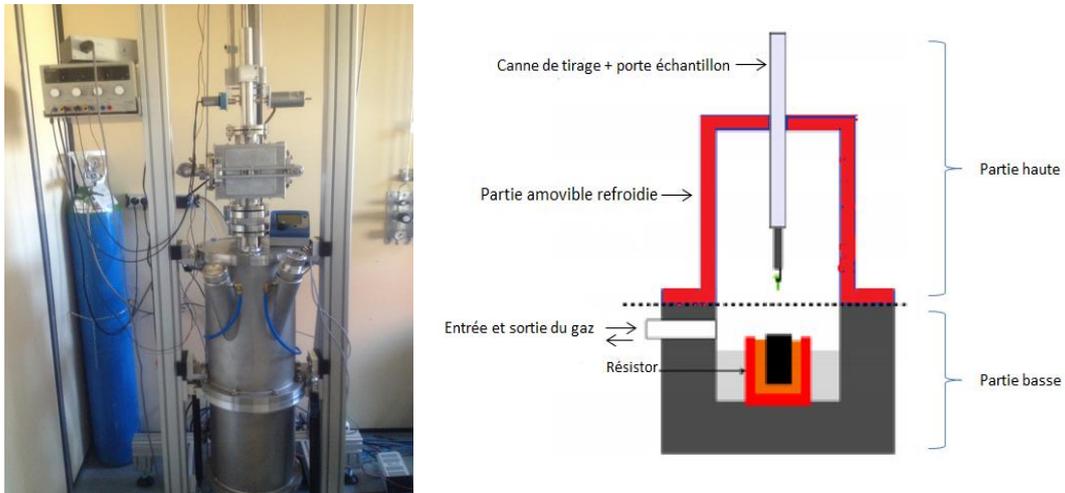


Figure 1.4 : four de tirage Czochralski

Dans les fours de tirage Czochralski plus évolués, des dispositifs de contrôle automatique du diamètre via des systèmes de pesée du cristal existent, ce qui permet de réguler automatiquement la température pour s'adapter à un profil de diamètres consigné. Notre système n'est pas équipé d'un tel dispositif de contrôle, il est donc très important d'avoir un suivi précis de l'évolution de la synthèse, cela se fait en jouant sur la consigne de température pour contrôler le diamètre du cristal et anticiper son évolution. La synthèse des fluorures est très sensible à l'oxygène, et travailler avec des éléments en carbone présente le meilleur compromis entre la pollution occasionnée et le prix des différents éléments. Autour du résistor, les écrans et les éléments de positionnement du creuset sont en graphite, et le creuset est en carbone vitreux, ce qui minimise l'adhérence aux parois du mélange et l'apparition de poussières de carbone à la surface du bain. Le four est relié à un groupe de pompage turbo moléculaire pour la mise sous vide secondaire ($2 \cdot 10^{-6}$ mbar à froid), et deux moteurs à courant continu pilotent la translation et la rotation de la canne de tirage. Le dispositif de croissance présente de plus un sas pouvant être isolé de l'enceinte de croissance par une vanne, afin de pouvoir réaliser des purifications du bain en fusion et l'échange d'échantillons, sans risquer de polluer irrémédiablement le bain et l'atmosphère de croissance avec l'humidité et l'oxygène ambiant, en permettant le maintien de l'ensemble en température sans avoir à figer le bain et repasser par les cycles de pompage. La préparation chimique des précurseurs fluorures à partir de précurseurs oxydes est présentée ci-après.

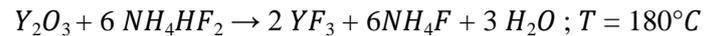
B.3. Les étapes de fabrication

La présence d'oxygène ou de groupement OH^- dans les précurseurs fluorures comme YF_3 ou TmF_3 va entraîner une hydrolyse partielle et former des oxyfluorures qui dégradent énormément les propriétés optiques des cristaux en formant des centres diffusants, on doit donc veiller rigoureusement à la pureté des matières premières utilisées. Les fluorures entrant dans la composition des différents cristaux de YLF ainsi synthétisés sont le fluorure de lithium (LiF), le fluorure d'yttrium (YF_3), ainsi que les différents fluorures de terres rares utilisés comme dopants : YbF_3 , TmF_3 , HoF_3 , GdF_3 . Le LiF est le seul fluorure acheté en l'état. Pour tous ces éléments, le degré de pureté choisie est de 4N (99,99%). Le LiF est faiblement hygroscopique et son prix raisonnable, le YF_3 et les autres fluorures

de terres rares rentrant ainsi dans les compositions des cristaux élaborés sont préparés à partir de la fluoration de précurseurs oxydes, tels que Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , pour des raisons de pureté et de coût.

B.3.1. Elaboration des matières premières

La fluoration des précurseurs oxydes cités ci-avant est donc réalisée par voie liquide, utilisant un sel fondu d'ammoniaque fluoré : L'hydrogénodifluorure d'ammonium (NH_4HF_2), qui présente une température de fusion voisine de $124^\circ C$ et une température d'ébullition proche de $239,6^\circ C$. A l'état liquide et en très large excès, l'insertion d'oxyde d'yttrium provoque la réaction de fluoration suivante :



L'eau s'évapore à cette température, ce qui déplace l'équilibre vers le sens direct (gauche vers la droite), et assure une réaction totale. Une fois cette fluoration effectuée, le NH_4HF_2 et le NH_4HF restants sont à leur tour évaporés, puis condensés dans un four de fluoration, à $650^\circ C$ pendant 4 heures sous atmosphère d'argon. Le produit de fluoration est ensuite stocké en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Toutes ces opérations se sont déroulées dans un même creuset en carbone vitreux, ce qui peut introduire de légères traces de carbone dans le produit de fluoration. Une fois ces fluorures synthétisés, ils sont ensuite introduits dans le four pour la phase de dégazage, dernière étape avant la mise en fusion du bain. Si des traces d'oxygène ou d'hydroxydes sont encore présentes à ce moment, le bain est alors irrémédiablement pollué, d'où l'importance de la phase de dégazage et du vide dans l'enceinte avant la mise sous atmosphère argon.

B.3.2. Phase de dégazage

Le mélange du fluorure de lithium avec les fluorures d'yttrium ou de terres rares est effectué juste avant l'insertion dans l'enceinte de tirage. Le dégazage des poudres dure ensuite 3 jours, en augmentant progressivement la température jusqu'à $450^\circ C$ sous vide secondaire. Une fois le dégazage fait, l'enceinte est remplie d'argon très pur et le mélange est ensuite porté à la fusion et maintenu une trentaine de degrés au-dessus de son point de fusion pendant une quinzaine d'heures, afin d'homogénéiser le bain par l'intermédiaire des courants de convection. La température est à nouveau abaissée lentement vers celle à laquelle va débiter le tirage.

B.3.3. Tirage

Au cours d'un tirage Czochralski, la cristallisation de l'échantillon est basée sur le gradient thermique à l'interface entre le germe et la surface du mélange porté juste au-dessus de sa température de fusion. Lorsqu'il y a contact entre le germe et le bain, un ménisque se forme par capillarité, et avec un bain à la bonne température, le gradient permet à la partie supérieure du ménisque de cristalliser en prolongeant la structure cristalline du germe. Cette étape d'amorçage de la croissance ne dépend que de la température de la surface du bain et du puits thermique créé par l'ensemble canne de tirage / germe. Il s'agit alors de bien ajuster la température : un bain trop froid va « prendre en masse » et rapidement créer une plaque circulaire de matière solide agrégée. Avec la viscosité du bain, le moment de force introduit par la rotation de cette plaque peut casser la tête du germe. Si la température du bain est en revanche trop élevée, le bain fait fondre le germe en quelques minutes. L'ajustement de la température se fait à l'aide d'un pyromètre, en visant juste sous le germe lorsque celui-ci est tangent à la surface du bain.

Une fois l'accroche réalisée, le premier millimètre du cristal épitaxié a généralement un diamètre légèrement supérieur à celui du germe. Vient ensuite la phase d'expansion du cristal, qui consiste à l'élargir progressivement. Cette opération vise à atteindre le diamètre souhaité tout en continuant à former un monocristal, car une expansion trop rapide provoquerait la formation de macles. Ces macles ne sont pas visibles lors du tirage, elles sont mises en évidence à l'aide d'un polariscope après fabrication. L'expansion doit être suffisamment lente pour que l'intégralité de la tranche générée conserve l'orientation de la tranche précédente sans former de macles. Le carbone des creusets utilisés pendant les différentes étapes de préparation et de mise à fusion peut éventuellement générer des poussières flottant à la surface du bain. Utiliser des creusets en platine permettrait d'éliminer ces traces de carbone, mais l'écart de prix par rapport au carbone vitreux ne se justifie pas au regard de l'amélioration apportée. Une fois que l'expansion du cristal est terminée, il s'agit de maintenir le diamètre et de générer la partie cylindrique du cristal. Au cours du tirage, le volume du bain diminue, mais le creuset reçoit toujours la même quantité de chaleur puisque le piquage du thermocouple se trouve dans le graphite et non dans le bain. Sa température augmente donc, ce qui conduit à un rétrécissement naturel du cristal. C'est donc empiriquement que la rampe de température qui va faire croître un cristal cylindrique est définie. Pour finaliser le cristal, il ne reste plus qu'à le sortir du bain et le refroidir. Le décrochage peut être soit mécanique, soit naturel. Le décrochage mécanique consiste à monter rapidement le cristal de quelques millimètres, pour que la matière n'ait pas le temps de cristalliser. Une méthode plus douce consiste à élever la température du bain, afin de réduire puis d'annuler le diamètre du cristal. On peut aussi attendre que le bain soit entièrement consommé, mais la partie basse du cristal est celle où se sont accumulées les impuretés repoussées auparavant et cette partie est souvent inutilisable. Une fois le cristal terminé, le temps de refroidissement est fonction de la masse du cristal, cela va de 24 à 48 heures. A titre d'exemple, le temps total de fabrication d'un cristal de LiYF_4 incluant la préparation des matières premières, le dégazage, le tirage et le refroidissement, s'élève à environ deux semaines.

C. Mise en forme, préparation et polissage des cristaux

Cette opération s'effectue en deux étapes, une première étape de découpage/mise en forme et une seconde étape de polissage. Ces deux parties s'effectuent toutes les deux dans notre laboratoire, le cristal brut de YLF est d'abord grossièrement débité à l'aide d'une scie à disque, puis mis en forme aux bonnes dimensions à l'aide d'une scie à fil en inox en utilisant un fluide abrasif : soit sous la forme de cristaux parallélépipédiques, éventuellement taillés à Brewster dans le cas des cristaux massifs, soit sous la forme de lamelles de quelques millimètres d'épaisseur dans le cas des substrats de YLF utilisés en LPE.

Les cristaux ainsi mis en forme sont ensuite polis à l'aide d'une polisseuse Logitech PM5.



Figure : 1.5 : polisseuse Logitech PM5

Le rodage s'effectue dans un premier temps, d'une manière grossière avec une solution d'alumine de 15 à 20 μm de granulométrie ensuite avec une solution d'alumine de 3 μm . Après chaque étape, les cristaux sont polis avec une solution d'alumine calcinée désagglomérée de 1 μm . La figure 1.6 présente une observation de l'état de surface en microscope optique d'un cristal $\text{LiYF}_4 : \text{Tm}$ après le polissage

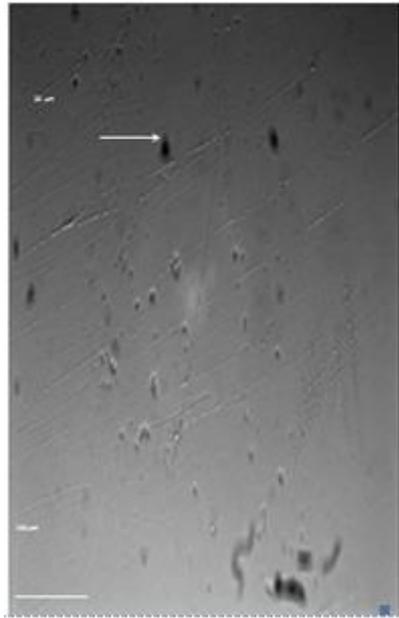


Figure 1.6 : Observation de l'état de surface d'une face polie en microscopie optique

On s'aperçoit que le cristal présente quelques défauts de surface (rayures et cratères visibles en champ clair). Le polissage peut être à l'origine de ces rayures et cratères qui sont des défauts mineurs.

D. La technique d'épitaxie en phase liquide (LPE)

D.1. Principales méthodes de dépôt ou croissance de couches minces et techniques de structuration

Les films minces ont pris, au-cours de ces dernières années, une importance toujours plus grande dans le domaine de l'optique intégrée et de ses nombreuses applications. A cet effet, diverses méthodes d'élaboration ont été développées, présentant chacune des avantages et des inconvénients, en fonction de l'application visée et de la nature du matériau considéré. Nous dressons ci-après un très bref état de l'art des principales techniques de croissance et de dépôt mises en œuvre pour l'élaboration de couches minces cristallines en vue d'applications laser d'une part et des méthodes de structuration communément utilisées pour l'élaboration du guide d'onde laser d'autre part.

Concernant les méthodes de **dépôt / croissance** :

- **L'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition)**, c'est une technique basée sur la vaporisation d'une cible contenant les éléments à déposer par un faisceau laser focalisé. La plume de plasma ainsi formée est dirigée vers le substrat pour réaliser l'épitaxie. Cette méthode a conduit, par exemple, à la réalisation de couches de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ de 0,69 μm d'épaisseur [Lecoeur 2002]. Sur un substrat de YAG, le dépôt d'une couche de Nd : GGG par cette technique a permis la réalisation de laser en guide à bas seuil [Grivas 2004]. La

réalisation de couches de Ti : Sa sur substrat de YAG par PLD a également été étudiée [Vainos 1998]. Si l'ablation laser permet d'obtenir des couches de grande qualité cristalline, cette technique est néanmoins caractérisée par une forte directivité du dépôt et donc à des échantillons de petites dimensions (1 à 2 cm²) et de faible épaisseur (<1µm).

- **Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)**, le matériau à déposer est introduit dans une enceinte sous forme solide et irradié par un faisceau d'ions ou d'électrons. Les atomes éjectés de la surface se déposent sur le substrat. En revanche, cette méthode ne peut pas être appliquée aux systèmes vitreux composés d'éléments présentant des pressions de vapeur très différentes.
- **l'épitéxie par jet moléculaire (MBE)**, quant à elle, est une technique très répandue dans le domaine des semi-conducteurs. Dans ce cas, les matériaux à déposer sont contenus dans des creusets dont la température va déterminer le flux des molécules éjectées. A titre d'exemple, des couches de Er³⁺ : CaF₂ [Bausa 1996] ont pu être fabriquées par MBE, et des lasers en guide d'onde à faible seuil ont été démontrés sur des couches cristallines de Nd³⁺ : LaF₃ [Bhutta 2001]. Cette méthode est limitée par la faible vitesse de croissance (de l'ordre du micron par heure) à cause de la faible densité des éléments en phase gazeuse.
- **L'épitéxie en Phase liquide(LPE)** est une technique de croissance en flux qui permet de faire croître rapidement des couches minces épitéxiées sur un substrat monocristallin. Les couches sont de très bonnes qualités optiques et présentant des épaisseurs de plusieurs dizaines de microns [STARECKI2013]. Cette technique a été utilisée pour la réalisation des couche minces monocristallines constituant les guides d'onde de CaF₂ :Tm [Renard 2005] YLF:Yb³⁺ [Bolaños 2013].

Concernant les **techniques de structuration** de guides d'onde:

- **L'échange protonique** permet de créer des guides dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres. Des lasers en guides à faibles seuils ont pu être obtenus à base de niobate de lithium (LiNbO₃) [He 1992] De plus, par cette méthode, une couche de gaine de même composition que le substrat peut être formée par « Reverse Proton Exchange », ce qui permet d'obtenir des guides d'onde enterrés [Cantelar 2008].
- **L'échange ionique** est une autre technique très répandue, mais plutôt utilisée dans le cas de matériaux amorphes; cette dernière a permis par exemple dans le cadre de l'ANR Fluolase, la réalisation de guides canaux de Pr³⁺: ZBLAN (verre fluoré), par la diffusion d'ions chlore en lieu et place des ions fluor pour générer le contraste d'indice [Olivier 2011]
- **L'implantation ionique**, qui est une technique où les ions dopants en phase gazeuse sont accélérées et projetés vers le substrat, pénétrant plus ou moins dans la cible selon l'accélération des ions. Cette méthode a permis d'inscrire des guides d'onde dans du LiNbO₃ ou du YAG par exemple [Townsend 1990]. Pour plus de détails concernant ces techniques de fabrication et de structuration de guide d'onde d'oxydes, on se reportera aux références suivantes [Grivas 2008] [Mackenzie 2007].
- **Diffusion thermique**, [Brown 1997] c'est la méthode la plus simple, il consiste à modifier localement l'indice optique à travers une diffusion thermique de l'ion dopant dans la matrice. Un film métallique uniforme est déposé sur la surface du cristal qui est ensuite chauffé à très haute température sous une atmosphère inerte. Les ions métalliques diffusent alors dans le substrat. Cette très haute température induit aussi la diffusion d'impuretés et la création des défauts.

- **L'inscription par laser femtoseconde** [Davies 1996] est aussi une méthode de structuration permettant une modification de l'indice de réfraction localement, et définissant une zone de guidage ou un réseau d'indices. Outre les guides d'onde cristallins, cette technique est aujourd'hui employée pour produire des composants d'optique intégrée passifs comme des interféromètres, des séparatrices, ou des réseaux de Bragg [Marshall 2008]. Pour la réalisation de guides d'onde laser émettant dans le visible, des guides d'onde ont été récemment inscrits par cette technique dans des cristaux massifs de $\text{Pr}^{3+} : \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ [Calmano 2011] et de $\text{Pr}^{3+} : \text{YLF}$ [Muller 2012].
- **La gravure par laser femtoseconde** [Thomson 2006] ou par « **dicing** » sont encore deux autres méthodes de microstructuration des couches, très pertinentes pour l'élaboration de guides d'onde laser.
- **La gravure Ionique réactive (RIE) c'**est une technique de gravure sèche des semi-conducteurs. Il s'agit d'une technique similaire, dans la mise en œuvre, à une gravure au plasma de type pulvérisation cathodique (sputtering). En effet, dans cette technique, le plasma réagit, non seulement physiquement, mais aussi chimiquement avec la surface d'un matériau, ce qui en retire une partie ou certaines des substances qui y ont été déposées. Le plasma est généré sous basse pression (10^{-2} à 10^{-1} torr) par un ou plusieurs champs électriques ou bien magnétique. Les ions de haute énergie du plasma réagissent avec la surface de l'échantillon. Cette technique est couramment utilisée dans le domaine microélectronique (fabrication du transistor, Lithographie...)[Fukasawa2011]

Enfin, on peut aussi noter la possibilité de réalisation de guides d'onde cristallins via un collage optique ou bonding. Cette technique permet un assemblage de matériaux différents sur de larges gammes d'épaisseur, avec un niveau de pertes aux interfaces suffisamment bas pour permettre un effet laser efficace, comme l'illustre l'assemblage d'un cristal de Nd : GGG et d'un cristal de YAG collés par Thermal Bonding [Brown 1997]. Cette technologie est aujourd'hui passée au stade commercial et constitue l'activité principale d'entreprises, telles que « ONYX Optics Inc ». Cette technique permet entre autres de réaliser des structures à double clad, qui consiste à enfermer la couche active dans une première gaine cristalline, puis dans une deuxième gaine d'indice plus faible. Un grand nombre de modes de pompe peuvent ainsi être guidés dans la première gaine, en raison du fort contraste d'indice entre la première et la deuxième gaine, tandis que la couche ne supporte qu'un nombre limité de modes laser dû au faible contraste d'indice entre la couche active et la première gaine [Ng2012]. Cette géométrie est compatible avec un pompage par diode, pour lequel la qualité de faisceau est moindre et les pertes à l'injection dans un guide d'une dizaine de microns et de faible ouverture numérique seraient élevées.

Dans la cadre de cette thèse, la technique d'épitaxie en phase liquide s'est révélée particulièrement bien adaptée pour l'élaboration des guides d'ondes laser de $\text{YLF} : \text{Tm}^{3+} / \text{YLF}$ et pour l'élaboration de thin-disks laser de même nature. En effet, l'un des atouts majeurs de la LPE est d'une part la possibilité de faire croître rapidement des couches épitaxiées de plusieurs dizaines de microns (dans le cas des guides d'onde), jusqu'à plusieurs centaines de microns d'épaisseur (dans le cas des thin-disks), avec des vitesses de croissance de l'ordre de quelques millimètre par minute ; d'autre part, cette technique permet aussi la croissance d'une couche sur une large surface : typiquement 1 cm de large sur 1-2 cm de long, dans le cas des échantillons étudiés dans ce travail.

En comparaison avec la technique MBE, la complexité et le coût de fonctionnement de la méthode LPE est bien moindre. En termes de qualité d'interface et de stœchiométrie, la LPE permet de

plus l'obtention de couches de grande qualité sur de grandes dimensions, compatibles avec des applications dans des dispositifs photoniques.

Les premiers travaux concernant l'épétaxie en phase liquide datent des années 1960. Cette technique fut développée grâce au besoin d'obtenir des films minces de l'ordre de 1 à 5µm d'épaisseur pour la fabrication de films semi-conducteurs, de GaAs, d'InP, ou encore de GaAlAs au début des années 70 [Blum 1971], pour la réalisation de diodes laser.

Au début des années 70, la LPE a été largement utilisée pour la réalisation de couches actives de matériaux diélectriques, principalement du YAG dopé [Vdz 1973] avant que les matrices de GGG et d'YSO ne soient étudiées [Shimokozono 1996]. D'autres cristaux comme le $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ ont aussi été réalisés sous forme de couches minces [Lutz 1979] [Nakano 1979], ainsi que des variantes du YAG comme le LuAG, dopés avec différentes terres rares [Pelenc 1995]. L'épétaxie en phase liquide de fluorures a été étudiée dans les années 90 avec quelques travaux du CEA-LETI (Grenoble) et de l'Université de Berne, où des couches de LiYF_4 dopées néodyme et erbium ont été réalisées [Hulliger 1998]. Au laboratoire, les premières réalisations de couches de CaF_2 dopée thulium et de $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ datent du milieu des années 2000 [Renard 2006] [Revellez 2009]. Plus récemment, cette technique a permis d'obtenir des fonctionnements laser efficaces dans le proche et moyen infrarouge, avec la réalisation de couches minces de cristaux d'oxydes comme $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [Thibault 2007], le $\text{Tm}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [Bolanos 2011] ou de fluorures tels que $\text{YLF}:\text{Tm}^{3+}$ [Starecki 2013]. Le tableau 1.1 regroupe quelques exemples des couches monocristallines et leurs techniques de réalisations.

Couche	Substrat	Technique	Δn	Références
Tm :KREW	KREW	LPE	5×10^{-3}	[Sil 2007]
Tm :YAG	YAG	LPE	1.2×10^{-3}	[Ram 1997]
Nd :YLF	YLF	LPE	3×10^{-3}	[Roger 1997]
Nd :GGG	YAG	PLD		[Vainos 1998]
Er :Ti :LiNbO3	Er :Ti :LiNbO3	Ion-diffusion	0.5×10^{-3}	[Backer 1992]
Yb :YAG	YAG	Therm-bonding	3×10^{-3}	[brown 1997]
Pr :YLF	YLF	FLW	-	[Muller 2012].
Nd :LaF3	CaF2	MBE	-	[Bhutta 2001]
Pr :Zblan	ZBLAN	IE	8×10^{-3}	[olivier 2011]
Tm :YLF	YLF	LPE	2.98×10^{-3}	[starecki 2013].
Tm :KYW	KYW	LPE	-	[Bolanos 2011]

Tableau 1.1 : Récapitulatif des principales réalisations de lasers en couches minces monocristallines

D.2. Principe de l'épétaxie en phase liquide (LPE)

L'épétaxie en phase liquide est une méthode de croissance en flux, qui consiste à faire croître une couche cristalline sur un substrat cristallin. On parle d'homoépétaxie lorsque la matrice cristalline de la couche et du substrat sont de même nature, la couche épétaxiée présente néanmoins quelques différences du point de vue de la composition chimique par rapport à celle du matériau constituant le substrat, afin de conférer à cette dernière des propriétés physico-chimiques et surtout optiques différentes de celles du substrat, tout en conservant des propriétés thermo-mécaniques très proches. Nous nous plaçons dans ce cas de figure pour ce travail où des couches monocristallines de $\text{YLF}:\text{Tm}^{3+}/\text{YLF}$ ont été élaborées. Par ailleurs, on peut également préciser que l'on parle d'hétéroépétaxie, lorsque la nature cristalline de la couche épétaxiée et du substrat sont différentes, telle que dans le cas de couches de 3C-SiC épétaxiées sur des wafers de silicium par exemple [ZIEL2010]. Le point essentiel du phénomène d'épétaxie réside dans le fait qu'il doit y avoir un bon accord de maille, entre le réseau cristallin du substrat et le réseau cristallin du matériau à épétaxier, afin de permettre au réseau du matériau épétaxié de prolonger de manière plus ou moins continue le réseau cristallin du substrat. Cependant, le fait qu'il existe une légère variation entre la composition chimique

du substrat et de la couche, engendre le plus souvent un léger désaccord de maille entre les deux matrices, qui fait que la couche peut être plus ou moins contrainte. Dans le cas où ce désaccord de maille est trop important, l'épitaxie n'est alors plus possible. Par ailleurs, le principe d'une méthode en flux, telle que la LPE, réside sur l'utilisation d'un solvant qui permet de dissoudre le matériau à épitaxier, aussi appelé soluté, afin de rendre possible la cristallisation de ce dernier à une température inférieure à la température de croissance du composé pur. Le choix du solvant est alors une étape essentielle dans la démarche mise en œuvre pour la LPE.

Le bain de croissance, dans lequel est trempé le substrat, est mis en fusion à une certaine température et le bain est ensuite porté dans un état de sursaturation. Un tel état correspond à un état métastable du système pour une température donnée, dans lequel la concentration du soluté à cristalliser est supérieure à ce que peut dissoudre normalement le solvant. On peut l'illustrer comme une sorte d'équilibre dynamique entre les microcristallites de soluté qui apparaissent par nucléation spontanée et leur dissolution immédiate, du fait qu'elles n'atteignent pas une taille critique sur le plan thermodynamique. Dans un tel état, la phase à cristalliser ne peut pas exister et se développer, il est nécessaire d'introduire un germe/substrat, afin d'initier la cristallisation du soluté. Dans le cas de la LPE, c'est le substrat introduit dans le bain sursaturé qui joue ce rôle et qui permet d'initier la croissance du soluté sur la surface de ce dernier.

D.3. Aspects expérimentaux

D.3.1. Description du dispositif expérimental de croissance par épitaxie en phase liquide

Le bâti d'épitaxie en phase liquide, représenté sur la photo de la figure 1.7, présente la particularité de pouvoir travailler en atmosphère contrôlée. En effet, le fluorure que l'on souhaite épitaxier nécessite une atmosphère exempte d'oxygène et d'humidité, afin d'éviter toute pollution du bain en fusion et la formation de phases oxyfluorures, qui seraient néfastes à la bonne qualité optique des couches et aux propriétés recherchées. A cet effet, le bâti est constitué de deux parties séparées par une électrovanne :

- la partie haute qui est constituée d'un sas de chargement, équipé d'un passage à vide permettant la rotation et la translation de la canne de tirage, tout en conservant l'étanchéité de l'enceinte;

- la partie basse, au sein de laquelle est disposé le creuset avec le bain en fusion ; de plus, ce tube est positionné dans la zone de chauffe d'un four tubulaire résistif disposé verticalement, de manière à présenter le creuset dans la zone du four où le gradient thermique est le plus homogène. L'avantage du sas est de permettre d'échanger les échantillons positionnés à l'extrémité de la canne de tirage ou d'installer/désinstaller l'agitateur, tout en préservant le bain en fusion et son atmosphère, sans avoir à refroidir le bain et à remettre à l'air l'enceinte.

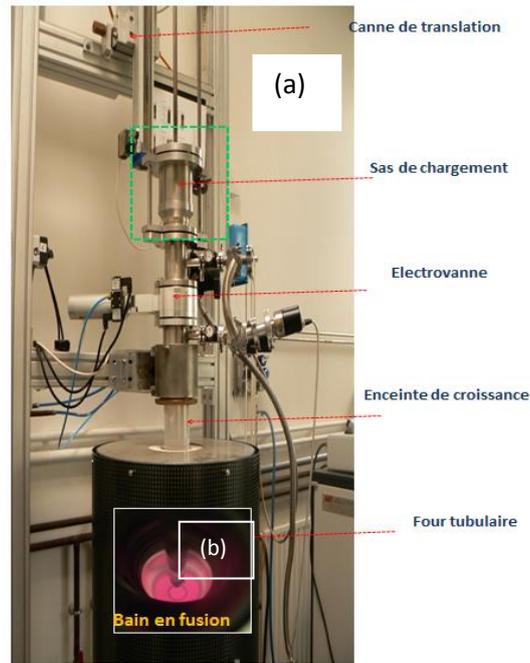


Figure 1.7 : (a)Photo du dispositif d'épitaxie en phase liquide utilisé pour la croissance des couches YLF:Tm³⁺ ;
 (b) Photo de l'intérieur du four lorsque le bain est en fusion ;

Un creuset en carbone vitreux est utilisé lors de la procédure d'épitaxie en phase liquide. Ce dernier est disposé dans un support en graphite permettant de le maintenir centré par rapport à l'axe de rotation de la canne, ainsi que de mieux le confiner thermiquement, afin de limiter le gradient thermique au sein du bain en fusion.

D.3.2. Préparation des substrats

Les substrats de YLF purs sont obtenus à partir de cristaux massifs élaborés par la méthode Czochralski. Les cristaux massifs ainsi obtenus (figure 1.8(a)), sont orientés et découpés en galettes (figure 1.8 (b)), de manière à ce que l'axe *c* soit perpendiculaire aux faces des galettes.

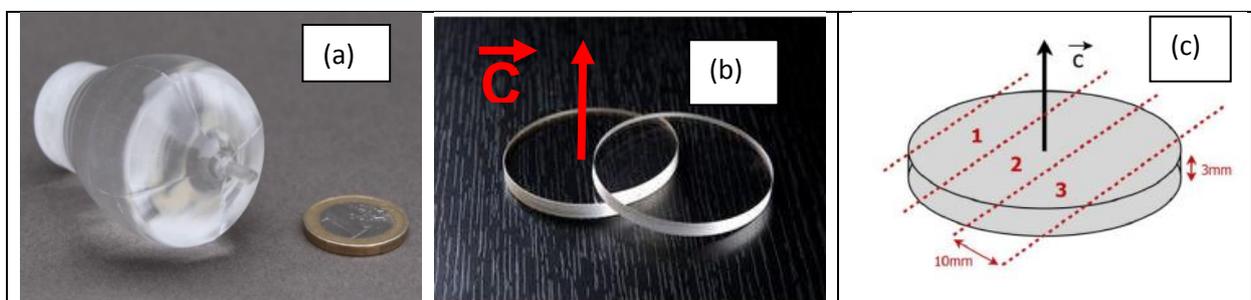


Fig 1.8: (a) Cristal massif de YLF pur obtenu par la méthode Czochralski ; (b) Galettes de YLF pur orientées selon l'axe *c* ; (c)Illustration de la manière dont sont découpées les plaquettes de YLF utilisées comme substrats.

Ces disques sont ensuite polis, jusqu'à atteindre une rugosité de surface de l'ordre de quelques nanomètres RMS, ainsi qu'une planéité de l'ordre de $\lambda/6$ et un parallélisme de l'ordre de $5'$. à partir des disques de YLF pur ainsi mis en forme des plaquettes sont découpées (figure 1.8(c)) elles font environ 10 mm de largeur, 20-30 mm de longueur et 3 mm d'épaisseur. Les substrats ainsi préparés sont ensuite nettoyés à l'acétone dans un bac à ultrasons, avant d'être installés sur le porte substrat.

D.3.3. Choix du solvant et composition du bain

La composition des bains LPE mis en jeu ont été définis en s'appuyant sur les travaux de recherche antérieurs menés au sein de l'équipe MIL du CIMAP [Starecki 2013] [Starecki JOCG 2014].

On se place alors dans le cas d'un bain composé de 27% de YF_3 et de 73% de LiF. Le dopage en ions terre-rare (TR) se fait en substitution des ions yttrium dans le réseau cristallin. Ainsi, le taux de dopage en ions TR est défini en fonction de l'approche envisagée (thin-disk ou guide d'onde): un fort taux de dopage de l'ordre de 15-20 mol. % est nécessaire dans le cas des thin-disks, du fait de la faible épaisseur du milieu à gain, tandis que des taux de dopage plus modérés de l'ordre de quelques % sont nécessaires dans le cas des couches épitaxiées utilisées en tant que guide d'onde, du fait de la longueur plus importante du milieu à gain, de l'ordre de la dizaine de millimètre. Nous préciserons les taux de dopage en ions Tm^{3+} des échantillons réalisés pour ce travail de thèse dans le chapitre 3 dédié à l'approche « thin-disk » et dans le chapitre 4 dans le cas de l'approche « guide d'onde ».

Le choix du solvant est une étape essentielle pour une méthode de croissance en flux comme la LPE. Plusieurs critères peuvent être énoncés pour le choix d'un solvant:

- Il doit dissoudre significativement le soluté ;
- Il doit être le moins volatil possible à la température de travail, afin que le rapport soluté/solvant n'évolue pas ou peu dans le temps ;
- Il doit permettre de cristalliser le soluté à une température plus basse, que celle du mélange stoechiométrique du composé en question ;

Le LiF apparaît comme le meilleur solvant pour l'épitaxie en phase liquide du $LiYF_4$: en effet, ce composé joue le double rôle de solvant et de composant à part entière permettant la cristallisation du $LiYF_4$, dans le système binaire YF_3 -LiF, représenté sur le diagramme de phase en figure 1.9. La connaissance de la composition chimique du bain, nous permet d'estimer la température de saturation ($T^{\circ}sat$), température pour laquelle il n'y a ni dépôt ni attaque du substrat lors de son immersion. Théoriquement, ce point de saturation se situe sur la courbe de liquidus, comme illustré sur la figure 1.10 mais dans la réalité, il s'agit d'une zone située sous le liquidus et présentant une amplitude de température très faible ($<1^{\circ}C$, dans le cas de la croissance de YLF par LPE), que l'on appelle « zone de sursaturation ».

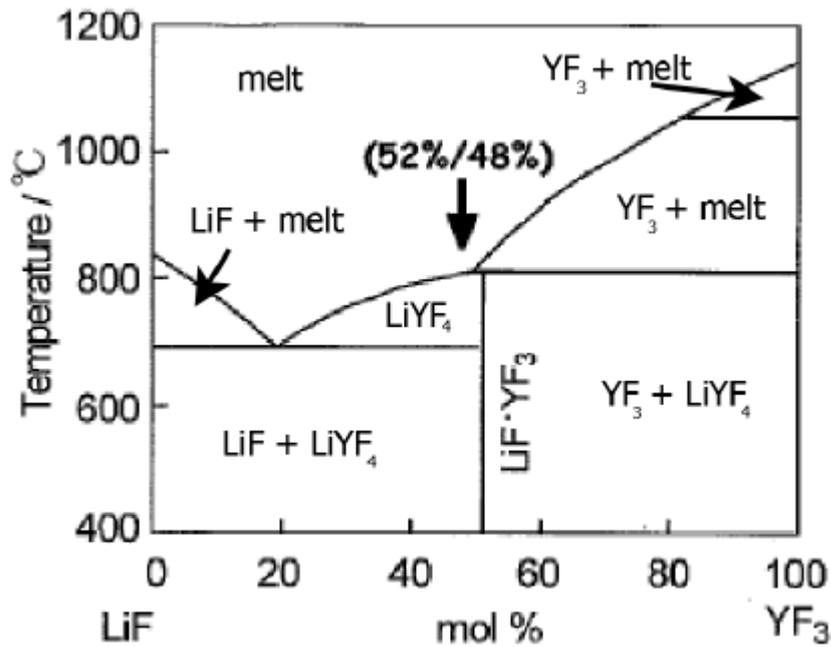


Figure 1.9 : Diagramme de phase binaire du système LiF-YF₃ [Starecki 2013]

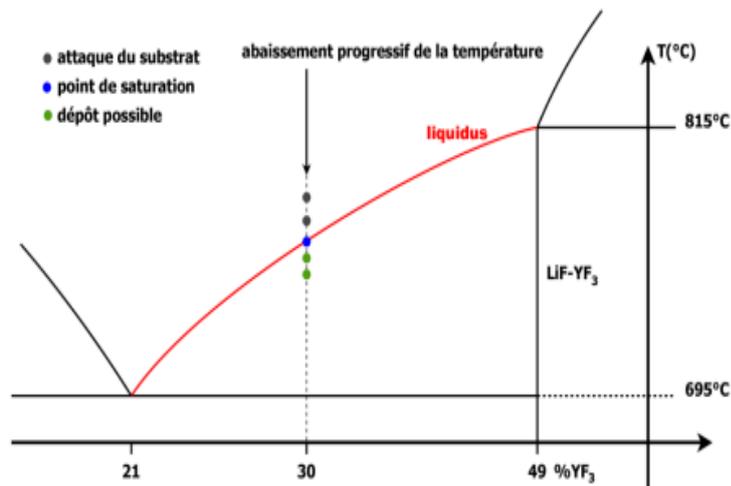


Figure 1.10 : Domaine de formation du YLF [Starecki 2013]

D.4. Mode opératoire

La charge de matière constituant le bain est préparée suivant le protocole de fluoration décrit au chapitre 1.(B.3.1) : pour rappel, on part d'un mélange de YF₃ et LiF dans les proportions 27%-73%, où l'ion dopant provient du TmF₃ ou du GdF₃ et se substitue à la hauteur du ratio souhaité à la quantité de matière de YF₃. Le TmF₃, le GdF₃ et le YF₃ proviennent respectivement des précurseurs oxydes Tm₂O₃, Gd₂O₃ et Y₂O₃, qui ont subi une étape de fluoration. La charge ainsi préparée, de 160 g, est disposée dans un creuset en carbone vitreux et ensuite introduit dans l'enceinte du four.

Il est ensuite nécessaire de passer par une étape de dégazage de la charge à l'aide d'un pompage et d'une rampe de température qui permet d'évaporer l'humidité de l'enceinte de croissance. Elle est de cette manière portée à 300°C, avec une rampe de 0.1°C/min. Afin d'éviter toute trace d'oxygène, qui serait néfaste à la pureté des couches épitaxiées de YLF, un bon vide secondaire doit être atteint dans l'enceinte avant la mise en fusion du bain ($P \sim 10^{-5}$ mbar).

i) Fusion

Une fois l'étape de dégazage effectuée et le vide suffisamment poussé, on peut couper le pompage de l'enceinte et la remplir avec de l'argon en très légère surpression pour éviter une pollution éventuelle avec de l'air ambiant entrant par des microfuites. Dans un premier temps, il est nécessaire de chauffer le mélange à une température bien supérieure à la température de fusion du YLF, afin de bien fondre l'ensemble de composants du mélange et d'assurer une homogénéisation du bain grâce aux courants de convection. Ainsi il est d'abord porté à 780°C à la vitesse de 0.5°C/min, pendant plusieurs heures.

ii) Agitation

Une fois le bain en fusion à 780°C, il est nécessaire de le soumettre à une agitation mécanique vigoureuse (~100 tr/min), afin de bien homogénéiser le mélange. L'agitateur est constitué d'une pale d'agitation qui ne réagit pas chimiquement avec les espèces en présence, il supporte une utilisation à la température d'épitaxie ($T \sim 730^\circ\text{C}$) et est fixé à l'extrémité de la canne de translation. Par la suite, il sera nécessaire d'agiter le bain avant chaque trempe pour maintenir une bonne homogénéité de ce dernier : en effet, avec le temps sa composition chimique évolue, du fait de divers phénomènes physico-chimiques d'une part, tels que l'évaporation progressive du solvant ou la ségrégation des différentes espèces et les trempes successives de substrats d'autre part, qui modifient localement la composition du bain. Ces différents processus engendrent des inhomogénéités qu'il est nécessaire de corriger au fur et à mesure des sessions d'expériences. Pour précision, il est à noter que les sessions d'épitaxie en phase liquide se déroulent sur des périodes longues de plusieurs semaines, pendant lesquelles le bain est maintenu en fusion à haute température, ce qui explique pourquoi les phénomènes mentionnés ci-avant ne sont pas à négliger.

iii) Trempe

Pour l'étape de trempe, l'agitateur est remplacé par le porte-substrat au bout duquel est fixé le substrat de YLF. Il est fixé verticalement à l'aide d'un fil de platine comme illustré par la photo de la figure 1.11. L'état de surface du substrat est d'une très grande importance pour assurer une très bonne qualité optique des couches épitaxiées. A cet effet, ils doivent être au préalable nettoyés à l'acétone dans un bain à ultrasons, afin d'éliminer les poussières et impuretés présentes sur les surfaces.

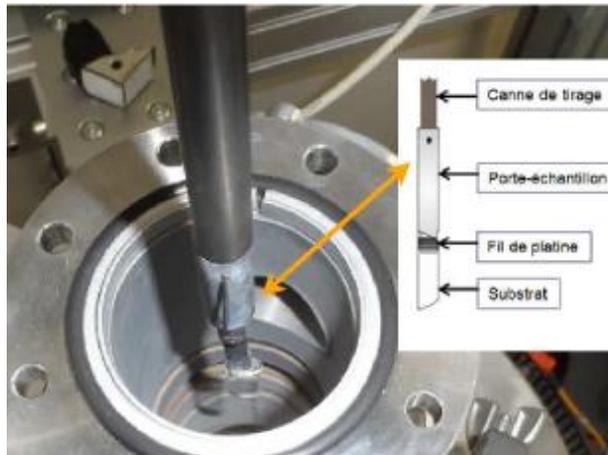


Figure 1.11 : Photo du substrat fixé sur son support à l'extrémité de la canne de translation

Une fois le substrat installé à l'extrémité de la canne de translation et dans le sas du bâti, il faut pomper ce dernier jusqu'à obtenir un très bon vide de l'ordre de 10^{-5} mbar, afin de limiter l'introduction d'oxygène et d'humidité dans l'enceinte de croissance. Une fois pompé, le sas est ensuite rempli avec de l'argon Alfacaz 1, avant d'être ouvert sur l'enceinte de croissance. Le substrat est alors descendu dans le four, à une vitesse de translation très lente, afin de limiter les chocs thermiques. On effectue ensuite une thermalisation du substrat au-dessus du bain pendant quelques minutes. Il est important qu'il soit à la température du bain pour limiter le refroidissement de ce dernier lors de l'introduction du substrat.

- étape 1: Le substrat est plongé dans le bain et est mis en rotation. La trempe s'effectue à température constante, la température de croissance épitaxiale est dépendante de la composition chimique du bain, le temps de trempe dépend de l'épaisseur souhaitée sachant que la vitesse de croissance est de l'ordre de $1 \mu\text{m}/\text{min}$;
- étape 2: Le substrat est sorti du bain et maintenu immobile au-dessus de ce dernier pendant quelques minutes, afin de limiter les chocs thermiques; de plus, l'échantillon subit aussi une étape d'essorage par rotation à grande vitesse de manière à ce que le solvant résiduel non cristallisé puisse être évacué de la surface de la couche;
- étape 3: Une lente remontée du substrat s'effectue jusqu'au sas pour l'extraction de l'échantillon de l'enceinte, il est important d'éviter les variations brusques de température car le YLF est très sensible aux chocs thermiques ;

D.5. Préparation de l'échantillon après la trempe et observations préliminaires

Une fois l'échantillon sorti du dispositif de croissance LPE, il est nécessaire d'effectuer quelques observations préliminaires en microscopie optique polarisée, afin de vérifier la présence ou non d'une couche épitaxiée, de vérifier sa qualité optique, ainsi que de déterminer son épaisseur lorsque cette dernière existe. A cet effet, il est indispensable de polir les tranches du substrat, pour réaliser une observation transverse car une couche résiduelle polycristalline de solvant se trouve sur le

dessus de la couche épitaxiée, telle que l'illustre la photo de la figure 1.12(a). Pour une telle observation, il n'est pas nécessaire de polir les échantillons à une qualité « laser » (rugosité de l'ordre du nm), un polissage avec une rugosité de l'ordre du μm est suffisante. La figure 1.12(b) montre un cliché fait avec un microscope selon une coupe transverse, on distingue clairement la couche épitaxiée, plus sombre et le substrat de YLF plus clair. Ce contraste s'explique par la différence d'indice de réfraction entre la couche et le substrat, lié au dopage de cette dernière.

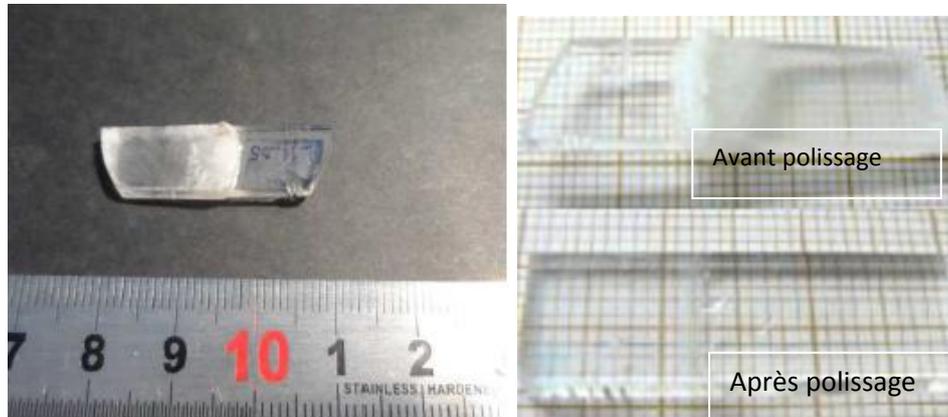


Figure 1.12(a) : Couche monocristalline homo-épitaxiée $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ sur substrat monocristallin de LiYF_4 , avant et après polissage

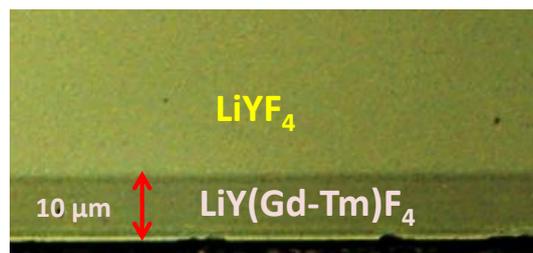


Figure 1.12(b) : Observation transverse en microscopie optique polarisée d'une couche épitaxiée de $\text{YLF}:\text{Tm}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ sur un substrat de YLF

D.6. Spécificités pour la réalisation des couches de YLF dopé Tm^{3+} pour une configuration « guide d'onde »

La réalisation de guides d'ondes laser, à partir des couches minces monocristallines de YLF dopé Tm homoépitaxiées sur des wafers de YLF non dopé, requiert un certain cahier des charges. En effet, afin de pouvoir guider la lumière et le faisceau laser, la couche doit présenter un indice de réfraction plus important que celui du substrat. Cette différence d'indice de réfraction, de l'ordre de 10^{-3} , est engendrée par les ions dopants incorporés dans la couche, en l'occurrence les ions Tm^{3+} . De plus, afin d'assurer un Δn suffisamment important, on rajoute des ions Gd^{3+} qui permettent de relever cette différence d'indice de réfraction et facilité le guidage de la lumière. Un autre point à prendre en compte, dans la réalisation de guides d'onde laser concerne l'épaisseur de la couche guidante. En effet, pour les applications laser visées, on souhaite limiter le caractère multimode du guide d'onde laser et tendre vers un comportement monomode. Afin de respecter cette contrainte et de limiter l'ouverture numérique du guide, il faut ainsi trouver un équilibre avec le meilleur compromis épaisseur de la

couche et Δn entre la couche et le substrat. Typiquement dans le cas qui nous intéresse, l'épaisseur de la couche est ramenée à une valeur comprise entre une dizaine et une vingtaine de microns. Afin de permettre de bonnes performances laser, ce type d'échantillon doit présenter une très grande qualité optique, de manière à limiter les pertes optiques occasionnées lors la propagation le long du guide. L'état de surface des substrats doit présenter une rugosité de l'ordre du nanomètre, les couches épitaxiées quant à elles doivent être exemptes de fissures, d'inclusions et autres défauts diffusants, leur état de surface doit également présenter une très faible rugosité. Les tranches de l'échantillon, autrement dit les faces d'entrée et de sortie du guide, doivent aussi être polies faces parallèles et présenter une rugosité de l'ordre de quelques nanomètres. Le tableau (1.2) regroupe quelques couches minces en configuration guidée.

Couche	Epaisseur (μm)	Qualité optique
YLF :10%Tm,5%Gd	79	--
YLF :9% Tm,5%Gd	12	+
YLF :7%Tm,5%Gd	30	+++
YLF :10%Tm,5%Gd	43	--

Tableau 1.2 : guides d'onde YLF :Tm,Gd

D.7. Spécificités pour la réalisation des couches de YLF dopé Tm^{3+} pour une configuration « Thin-disk »

L'autre approche envisagée pour la réalisation des dispositifs laser étudiés dans ce travail de thèse est l'utilisation des couches minces monocristallines élaborées par LPE en configuration « thin-disk ». L'élaboration de ces couches dans ce cas de figure ne requiert pas les mêmes contraintes et spécificités que les couches destinées aux guides d'ondes. Elles doivent avoir des épaisseurs supérieures et être fortement dopées en ions Tm^{3+} . En effet, il faut traverser la couche active perpendiculairement à sa surface et éventuellement effectuer plusieurs passages afin d'augmenter le gain. Dans cette configuration, il n'est pas nécessaire de rajouter un ion tel que du Gd^{3+} pour relever l'indice de réfraction du milieu. Néanmoins la forte épaisseur des couches élaborées, nécessaire pour avoir un gain suffisant, de l'ordre de plusieurs dizaines de microns à plusieurs centaines de microns, rend la croissance plus complexe et il est plus difficile de maintenir une très bonne qualité optique, essentielle pour une application laser. En effet, le risque de créer des défauts, tels que des fissures, des dislocations et autres inclusions diffusantes augmente avec l'épaisseur des couches réalisées. Le polissage et la mise en forme de ces échantillons est ensuite très délicate car il est question d'amincir une couche à quelques dizaines/centaines de microns, en maintenant d'une part le parallélisme et la planéité des faces d'entrée / sortie du laser et d'autre part de faire en sorte que l'épaisseur de la couche soit homogène en épaisseur sur une surface de quelques cm^2 . Le tableau (1.3) regroupe les couches minces réalisées pour une configuration disque mince ainsi que leurs épaisseurs

Couche mince	Epaisseur (μm)	Orientation
YLF :20% Tm^{3+}	84	$E \perp C$ (pol σ)
YLF :20% Tm^{3+}	100	//
YLF :20% Tm^{3+}	210	//
YLF :20% Tm^{3+}	240	//

Tableau 1.3 : couches minces YLF :20 % Tm^{3+}

D.8. Observation microscopique des couches épitaxiées

La qualité optique des couches épitaxiées a été déterminée en observant les différentes faces polies au microscope optique polarisé pour déterminer l'épaisseur des échantillons et la qualité de l'interface couche/substrat. La figure (1.13.a) montre une observation transversale d'une couche de 240 μm d'épaisseur, on remarque un fort contraste d'indice de réfraction entre la couche et le substrat qui s'explique par le fort taux de dopage en ion Tm^{3+} dans la couche homoépitaxiée monocristalline. En outre la figure (1.13.b) montre une observation en champ clair d'une couche de 240 μm d'épaisseur ayant quelques rayures qui ne sont pas très importantes pour les tests lasers en configuration disque mince. La caractérisation de l'état de surface de cette couche avec le microscope interférentiel à contraste de phase montre une surface polie avec une rugosité dans la gamme nanométrique comme l'indique le profil transversal dans la figure (1.13.c)

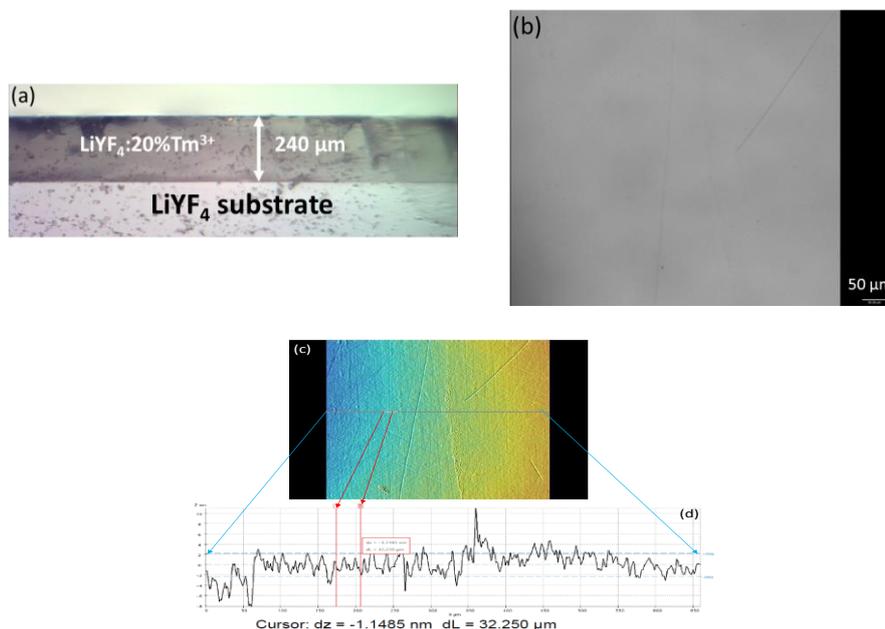


Figure 1.13 : (a) Couche mince YLF :20 % Tm de 240 μm d'épaisseur; (b) Vue en champ clair de la surface d'épilas polie testée,(c) Topographie 3D en microscopie interférométrique

D'après ces observations, les couches minces épitaxiées montrent de très bonnes qualités optiques, ce qui est favorable pour les applications lasers en architecture disque mince. Les premières

expériences laser avec les couches YLF:20%Tm ont été réalisés dans une cavité plan-concave (Chap3). Avant de discuter les résultats obtenus, une étude spectroscopique des couches dopées Tm sera présentée.

Conclusion

Nous avons élaboré des monocristaux de fluorure de très bonne qualité. La synthèse des matrices fluorées (CaF_2 et LiYF_4) dopées avec des ions terres-rares est bien maîtrisée. Il est nécessaire alors d'évaluer le potentiel de chaque matrice vis-à-vis de l'objectif que nous nous sommes fixé. Cela passe notamment par l'analyse des propriétés spectroscopiques des ions Tm^{3+} , Ho^{3+} et Yb^{3+} dans ces différents matériaux, ce qui fait l'objet du chapitre suivant. Des couches minces de LiYF_4 avec des dopages variés ont été déposées sur des substrats de LiYF_4 pur. Comme ions optiquement actifs, les ions thulium (Tm^{3+}) ont été utilisés à différentes concentrations et les codopages par les ions optiquement passifs comme le gadolinium (Gd^{3+}) ont permis d'augmenter le contraste d'indice de la couche guidante. Nous avons élaboré également des couches minces fortement dopées (20%Tm) de différentes épaisseurs en vue d'application laser en disques minces.

Chapitre 2

Spectroscopie des ions Tm^{3+} , Ho^{3+} et Yb^{3+} dans des cristaux de fluorures

Introduction

Les ions terres rares Tm^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+} sont largement impliqués dans la génération de rayonnement laser dans le moyen infra-rouge avec des longueurs d'ondes d'émissions notamment entre 1.5, et 3 μm . Les transitions considérées ont des bandes dont la largeur dépend de l'interaction de l'ion actif avec le champ cristallin de la matrice. Typiquement, suivant la matrice hôte, chaque transition est accordable sur quelques dizaines de nm autour d'une valeur centrale. Les travaux pionniers sur les ions Tm^{3+} et Ho^{3+} remontent à 1962, quand Johnson et al ont rapporté le fonctionnement du laser Tm^{3+} et Ho^{3+} dans un tungstate, $CaWO_4$, autour de 2 μm [Johnson 1962] et Kiss and Duncan ont rapporté l'émission laser de l'ion Er^{3+} dans le même cristal à 1,6 μm [Kiss 1962].

Des émissions laser autour de 1.45, 2 voire 2.3 μm ont été obtenues avec des cristaux dopés avec l'ion thulium trivalent. L'émission laser la plus largement étudiée résulte de la transition du niveau 3F_4 vers le niveau fondamental 3H_6 . Selon la matrice d'accueil, cette émission avec des longueurs d'ondes comprise entre 1.85 μm et 2 μm [Braud 2001][Cornachia 2005], [Payne 1992],[Soulard 2017][Camy 2004]. Le pompage optique de l'ion Tm^{3+} peut s'effectuer avec des diodes lasers émettant autour de 790 nm ce qui permet d'exciter le niveau 3H_4 qui donne soit des émissions lasers autour de 1.45 μm et 2.3 μm soit une émission autour de 2 μm du niveau 3F_4 peuplé après relaxation croisée.

La transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l'ion Ho^{3+} est, quant à elle, souvent utilisée pour la génération des émissions laser autour de 2.1 μm , intéressantes d'un point de vue applicatif. L'ion Ho^{3+} possède une bande d'absorption autour de 1.9 – 2 μm et il n'y a pas à ce jour de diodes laser efficaces qui soient disponibles dans les gammes de longueurs d'onde qui permettent le pompage direct des ions Ho^{3+} . Par conséquent, les premiers lasers à base des cristaux dopés holmium ont été réalisés dans des systèmes co-dopés thulium. Le co-dopage avec l'ion thulium est utilisé, car on peut exploiter le processus de relaxation croisée des ions thulium pour l'excitation du niveau laser supérieur dans l'holmium. Il existe deux processus de transfert d'énergie qui conduisent à la population du niveau laser supérieur 5I_7 des ions holmium. Le premier transfert est la relaxation croisée entre les ions Tm^{3+} et le second est le transfert d'énergie du niveau 3F_4 vers le niveau 5I_7 de l'ion Ho^{3+} pour avoir une émission laser autour de 2 μm . L'autre solution, la plus courante, adoptée pour le pompage de l'ion Ho^{3+} consiste à utiliser des lasers à base d'ion Tm^{3+} .

Les diodes à 980 nm étant plus répandues avec des puissances et des brillances plus élevées que celle émettant à 790 nm, une solution envisagée pour consiste à réaliser un codopage Yb : Tm. Le pompage optique est réalisé sur le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb qui, par transfert d'énergie, peuple le niveau laser 3F_4 du Tm pour une émission à 1.9 μm .

Dans ce qui suit, nous allons présenter la spectroscopie de ces ions dans des cristaux de fluorures en vue d'une émission laser autour de 2 μm .

A. Cristaux de Fluorures

A.1. Choix des cristaux

Nous avons déjà évoqué les cristaux de fluorures dans le premier chapitre qui traitait de leur synthèse, et nous rappelons ici rapidement les raisons pour lesquelles les cristaux de fluorures dopés aux ions terres rares sont de bons candidats pour les émissions lasers dans le moyen et le proche infra-rouge.

La nature du matériau dans lequel les ions terres rares sont insérés, joue un rôle important sur les propriétés des émissions lasers. Le champ cristallin modifie la position des niveaux d'énergie et les probabilités de transition. Les modes de vibration de la matrice influencent également les probabilités de transitions. La position des ions dans la matrice modifie les possibilités de transferts d'énergie entre les ions terres rares ce qui influence les efficacités des transitions. C'est le cas par exemple des matériaux où les ions forment des agrégats ce qui favorise fortement les probabilités de ces transferts. Les propriétés thermomécaniques jouent également un rôle important sur les potentiels des cristaux considérés [Cornacchi 2009].

Les électrons 4f des ions terres rares trivalents sont partiellement masqués par l'effet d'écran des électrons 5s et 5p. Le champ cristallin électrostatique agit comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion terre rare isolé. Cela induit un éclatement des divers multiplets par effet Stark, la position des sous niveaux dépend de la symétrie et de l'intensité du champ cristallin du site occupé par l'ion terre rare. Cet éclatement a une grande importance pour les lasers quasi trois niveaux, car elle détermine la fraction de population du niveau laser terminal ce qui peut modifier notablement le seuil laser [Auzel 1966]. Les transitions dipolaires électriques à l'intérieur de la configuration sont a priori interdites, mais le champ cristallin induit un couplage avec les autres configurations ce qui lève partiellement cette interdiction. Il en découle des probabilités de transitions liées à l'intensité du champ cristallin de la matrice, ce qui se traduit par des sections efficaces et des durées de vie radiatives dépendant de la matrice hôte. Par ailleurs il existe un couplage important entre les électrons de l'ion actif et les modes de vibration de la matrice. Il se fait essentiellement avec les phonons de plus grande énergie du matériau. Il affecte principalement les probabilités de transition entre les niveaux d'énergie de l'ion actif ce qui se traduit par des désexcitations non radiatives plus ou moins importantes. Plus l'énergie des phonons de la matrice est élevée, plus les probabilités de désexcitation non radiatives augmentent ce qui réduit la durée de vie de fluorescence du niveau émetteur et donc son taux de peuplement et par la suite l'efficacité laser. Il est bien connu que les matrices fluorures ont de plus faibles énergie de phonons que les matrices à base d'oxydes [Sorokina 2003] ce qui fait qu'elles offrent un nombre plus important de transitions offrant un potentiel laser, en particulier dans le domaine infra-rouge.

Les propriétés thermomécaniques des matrices hôtes tel que la conductivité thermique, les variations d'indice dues aux effets thermique ou les coefficients de dilation affectent les performances de l'émission laser du milieu actif, en particulier pour les lasers de forte puissance et les lasers à impulsions brèves.

Il est donc clair que la recherche sur les nouvelles matrices hôtes est essentielle pour optimiser les performances laser nécessaires à une application donnée. Les exigences sur les caractéristiques optiques et thermo mécaniques des matériaux actifs pour les lasers ont beaucoup changé avec le temps. En particulier, l'apparition des diodes lasers comme sources de pompage en remplaçant des lampes flash a levé les exigences sur les dimensions des milieux actifs et a introduit la nécessité de raies d'absorption dans le proche infrarouge où il existe de nombreuses diodes laser de puissance. Cela a permis d'explorer l'effet laser et surtout l'accordabilité en longueur d'onde dans l'infra-rouge à température ambiante et a ouvert la voie au développement de lasers à l'état solide de forte puissance moyenne.

Différentes classes de matériaux isolants ont été testés après la première démonstration de l'effet laser à rubis: oxydes, fluorures, chlorures, bromures, etc... Chacun d'entre eux possède des caractéristiques spécifiques qui les rendent plus ou moins aptes à couvrir un domaine de longueur d'onde spécifique. Les matériaux les plus utilisés sont les cristaux d'oxydes et en particulier le

$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)[Payne 1992], et les cristaux de fluorures, et parmi eux, on distingue le $LiYF_4$ (YLF), le CaF_2 qui sont les plus couramment utilisés dans le domaine laser. Malgré les grandes différences dans les propriétés physiques de ces deux classes de matériaux, chacun a ses avantages et ses inconvénients. Les fluorures présentent généralement des régions de transparence beaucoup plus larges que les oxydes, dans la région UV où ils atteignent une longueur d'onde aussi courte voire inférieure à 200 nm, comparé à 300 ou 400 nm pour la plupart des oxydes. Certains fluorures transmettent l'infrarouge jusqu'à de très grandes longueurs d'onde pouvant atteindre 10 μm . Les propriétés thermomécaniques sont néanmoins généralement plus favorables pour les cristaux d'oxyde. L'indice de réfraction des oxydes est assez élevée, autour de 1,8 alors que pour les fluorures, il se situe autour de 1,5. La conductivité thermique, excellente dans certains oxydes tels que les sesquioxides, ou le YAG, est aussi très bonne dans des fluorures comme le CaF_2 même si la présence de terre rare dans la matrice la fait chuter. Les oxydes sont généralement plus durs sur un plan mécanique ce qui rend le polissage plus facile que pour les fluorures qui sont plus mous. Par contre les températures de fusion sont beaucoup plus élevées pour les oxydes que pour les fluorures, ce qui rend les conditions de synthèse plus difficiles. Comme on l'a vu dans le premier chapitre, le point critique de la synthèse des fluorures concerne la pureté, la qualité des cristaux étant très sensible à la présence de traces d'oxyde qui rendent le milieu diffusant. Il est donc primordial d'effectuer la synthèse sous une atmosphère contrôlée. La différence la plus intéressante dans le cadre fixé par ce travail entre les deux classes de cristaux se situe au niveau de leur énergie de phonons qui diffère sensiblement. Elle est d'environ 800 cm^{-1} pour les grenats et de 400 cm^{-1} pour les fluorures (voir tableau 2.1). Pour cette raison, les relaxations multiphonons sont beaucoup plus faibles dans les fluorures, en particulier pour des transitions de faible énergie, par rapport aux oxydes. Pour cela, les matrices fluorées sont généralement préférées pour les émissions laser infrarouge.

Matrice hôte	<i>Oxydes</i>	<i>Fluorures</i>	<i>sélénures</i>	<i>chlorures</i>	<i>Iodures</i>	<i>bromures</i>
Fréquence maximale de phonon (cm^{-1})	600-1200	350-650	250	200-300	160	140

Table 2.1 : Fréquences maximales de phonons pour différentes matrices hôtes [Sorokina 2003]

Compte tenu de leurs propriétés bien adaptées aux émissions MIR et de la bonne maîtrise de la cristallogenèse des fluorures au CIMAP, nous avons choisi les cristaux YLF et CaF_2 dans la suite de ce travail.

A.2. Propriétés physiques des matrices cristallines

Notre étude porte sur deux matrices fluorées qui sont YLF et CaF_2 , ces deux cristaux présentent de bonnes propriétés thermomécaniques par rapport aux matériaux utilisés dans les sources lasers solides. En outre, le CaF_2 présente une conductivité thermique similaire au YAG, ce critère est très important pour la réalisation des lasers de forte puissance.

On a regroupé dans le tableau 2.2, les propriétés physiques de quelques cristaux de fluorures souvent utilisés dans les sources lasers.

Matrice CaF_2 :

La matrice cristalline CaF_2 (Fluorure de calcium) possède de nombreuses propriétés structurales, optiques et thermomécaniques remarquables. Nous possédons ainsi plusieurs

informations sur cette matrice qui a été de nombreuses fois étudiées. Sorokin en 1960 a réussi à obtenir pour la première fois une émission laser de l'uranium U^{3+} dans le CaF_2 [Sorokin 1960]. La matrice CaF_2 possède une structure cubique à faces centrées. Le groupe de symétrie de cette structure est O^h_5 avec un paramètre de maille $a = 5.46 \text{ \AA}$ [Krivandina 1992]. Une maille élémentaire contenant 4 ions Ca^{2+} et 8 ions de fluorures F^- , donc chaque maille comporte deux motifs CaF_2 . On peut considérer ainsi que les ions F^- forment un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté $a/2$, et le centre du cube est occupé une fois sur deux par un cation Ca^{2+} . Chaque ion métallique est soumis à un champ cristallin de symétrie cubique O^h_5 . Un cube sur deux du réseau des ions de fluorures est occupé par un cation métallique, il subsiste un site inoccupé ayant une symétrie cubique susceptible d'accueillir un ion. Au cours du dopage par un ion trivalent du type terre rare, ces ions se place en substitution de l'ion Ca^{2+} , la compensation de charge est essentiellement assurée par la présence d'un ion fluor dans un des sites cubique voisin. Lorsque le dopage devient supérieure à 0.1% en ion terre rare il se forme des structures complexes (dimères, trimères..)[Renard 2005] qui induisent un élargissement des bandes d'absorptions et d'émissions comparables à celles des verres. Ces bandes larges sont favorables pour un pompage par diode laser et peuvent être au profit de réalisation des sources lasers largement accordables. La matrice CaF_2 a une énergie de phonons maximale qui est de l'ordre de 496 cm^{-1} ce qui favorise les transitions infrarouges.

Matrice LiYF₄:

$LiYF_4$ (YLF) « yttrium lithium fluoride », est un matériau laser qui fait l'objet de nombreux travaux, une littérature abondante montre des études spectroscopiques sur cette structure cristalline [Kaminskii 1996], [Douysset 1998]. L'YLF est un cristal biréfringent uniaxe possédant une géométrie tétragonale avec une symétrie C^{4h}_6 . Chaque maille élémentaire de YLF contient quatre motifs formulaires avec des paramètres de maille $a = 5.61 \text{ \AA}$ et $b = 10.85 \text{ \AA}$. Le site local occupé par un ion Y^{3+} est associé à un groupe de symétrie S_4 . YLF possède ainsi un axe de symétrie d'ordre 4 qui est parallèle à l'axe optique C. La polarisation de faisceau laser émergeant dans le cristal est déterminée à partir de l'orientation du champ électrique par rapport à l'axe C avec $E // C$ (polarisation π) et $E \perp C$ (polarisation σ).

Matrice	CaF₂	YLF	KY₃F₁₀	LiLuF₄
Structure	cubique	tétragonale	Cubique	tétragonale
Groupe de symétrie	O^h_5 (1)	C^{4h}_6	O^h_5	C^{4h}_6
Paramètre de maille (Å)	$a = 5.46$ (2)	$a = 5.61$ $c = 10.85$ (1)	$a = 11.53$ (7)	$a = 5.16$ (6) $c = 10.85$
Volume de la maille	162.9	288.9	1532.8	276.1
Indice de réfraction @ $\lambda = 1.6 \mu\text{m}$	1.42 (3)	$n_e = 1.47$ (4) $n_o = 1.445$	1.4767 (7)	$n_e = 1.47$ (6) $n_o = 1.445$
Conductivité thermique ($W m^{-1} K^{-1}$)	9.7 (4)	6 (8)	0.03 (7)	0.06 (6)
Coeff de dilatation thermique ($10^{-6} K^{-1}$)	16.2 (3)	14 (5)	-	-
Energie de phonon (cm^{-1})	496 (1)	460 (1)	420 (7)	450 (6)
dn/dt ($10^{-6} K^{-1}$)	-10.6 (7)	-4.3 (8) -2	-	-

[1][Kaminskii 1996] [2][Krivandina 1992] (3)[soc.crystal] (4)[woods 1991], [5][Krupke 1986] [6][Kaminskii 1993](7) [Morisson 1982](8)[Walsh2004]

Tableau 2.2. : Propriétés physiques des matrices cristallines

B. Généralité sur les ions terres rares

B.1. Propriétés de luminescence

B.1.1 Structure électronique

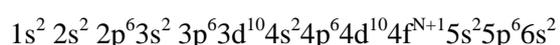
Les lanthanides forment une série de quinze éléments ayant des propriétés physico-chimiques très proches que l'on désigne éléments de terres rares (C.f figure 2.1). L'obtention de ces éléments à l'état pur est assez complexe car ils sont combinés entre eux. Leurs propriétés chimiques étant très proches, il est alors difficile de les séparer les uns des autres et il peut donc rester des traces d'autres terres rares dans les composés purifiés. Les électrons de la couche 4f partiellement remplie donnent des propriétés optiques intéressantes aux ions terres rares pour des applications dans le domaine de l'optique. Compte tenu de la structure électronique des terres rares, la forme trivalente est la valence la plus couramment rencontrée. Les ions terres rares trivalents possèdent des couches 4f partiellement remplies qui sont entourées d'une couche $5s^2 5p^6$ saturée formant un écran électrostatique.

H																	He
Li	Be	Ions terres rares										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 2.1 : Famille des Ions terres rares

On distingue la configuration électronique de la famille des lanthanides :



Les éléments de terres rares qui perdent trois électrons deviennent des ions trivalents, possédant la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6$, pour N allant de 0 (Lanthane La^{3+}) vers 14 (Lutécium Lu^{3+}).

Les sous couches saturées 5s et 5p formant un écran électrostatique entre les électrons du niveau 4f et l'environnement, l'intensité du champ cristallin des ions ligands est affaiblie. Les spectres d'absorption et d'émission sont formés de raies relativement étroites et les niveaux d'énergie d'un ion terre rare dans une matrice cristalline sont assez proches de ceux de l'ion libre. L'ensemble des niveaux d'énergie des ions de terres rares sont reportés dans le diagramme d'énergie de la figure 2.2 [Dieke 1968].

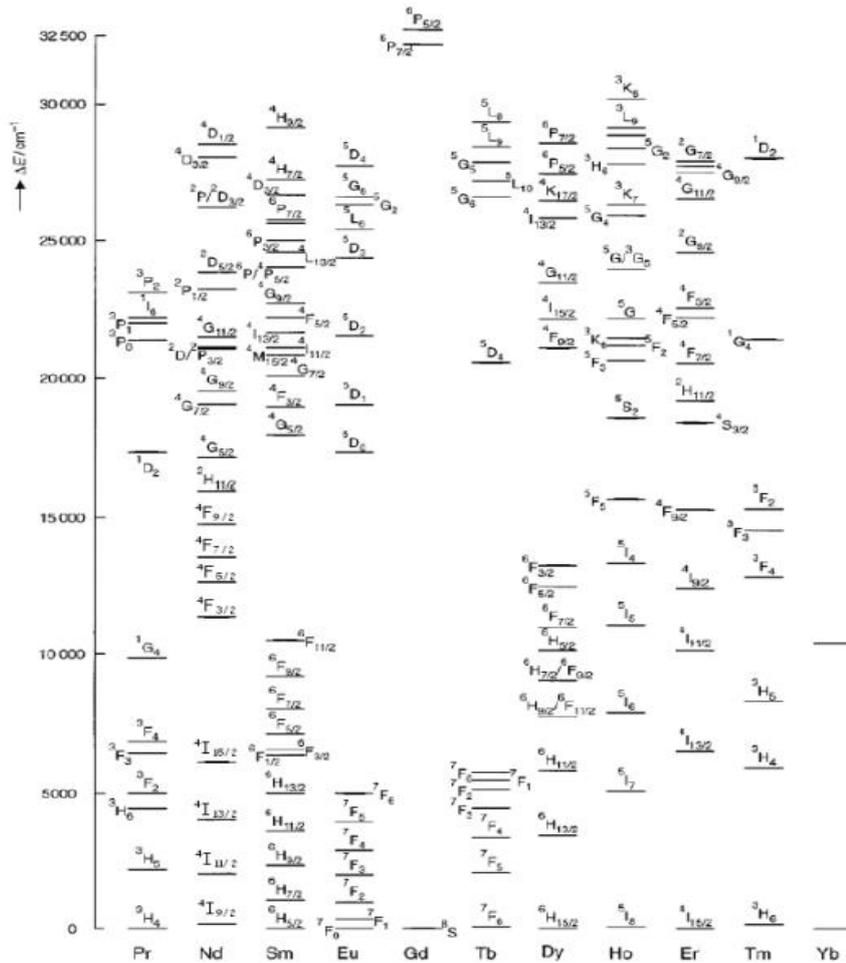


Figure 2.2 : schéma des niveaux d'énergie des ions de terres rares dans LaCl_3

La première configuration excitée correspond à un saut de l'électron de la couche $4f^2$ à la couche $4f.5d$ avec un recouvrement des électrons $4f$ par les électrons de valences des ions ligands qui est également important car les électrons de la couche $4f$ ne sont pas directement écrantés par les couches saturées externes $5s$ et $5p$, par contre ils sont soumis au champ cristallin des ions ligands, pour cela les niveaux d'énergie dépendent de l'effet de ce champ cristallin et varient en fonction de la nature de la matrice hôte (distance inter atomique, électronégativité des ions ligands, symétrie de site cristallographiques occupés par l'ion terre rare et la valence). L'analyse des spectres d'absorption et d'émission de ces ions permet d'identifier la position des niveaux d'énergie et l'intensité des transitions entre les niveaux.

B.1.2. Hamiltonien de l'ion libre

La première approche consiste à déterminer l'hamiltonien de l'ion libre et à calculer les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants aux niveaux d'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_{ion.libre} \psi = E \psi \quad (2.1)$$

Ψ étant la fonction d'onde associée à un état donné de l'ion terre rare trivalent d'énergie E , $H_{ion.libre}$ est l'opérateur hamiltonien de l'ion libre.

Il s'écrit :

$$H_{ion.libre} = H_{champ.central} + H_{spin.orbite} + H_{correctif} \quad (2.2)$$

$H_{champ.central}$ est le terme décrivant l'énergie cinétique des électrons 4f et l'énergie potentielle $U(r_i)$ de chaque $i^{\text{ème}}$ électron dans le cadre de l'approximation du champ central.

$$H_{champ.central} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m} + U(r_i) \right) \quad (2.3)$$

Cette approximation nommée l'approximation du champ central moyen, suppose que chaque électron est soumis à un potentiel central moyen qui est la résultante entre l'action du noyau et du nuage électronique environnant. L'hamiltonien $H_{correctif}$ s'écrit de la manière suivante :

$$H_{correctif} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2.4)$$

Avec $\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$, l'opérateur d'attraction coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau.

$\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$, l'opérateur qui rend compte de la répulsion entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons, r_{ij} est la distance entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons, r_i est la distance entre le $i^{\text{ème}}$ et le noyau.

L'Hamiltonien H_{so} désigne l'interaction spin-orbite et s'écrit de la manière suivante :

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{S}_i \quad (2.5)$$

$\xi(r_i)$ est la constante de couplage spin-orbite, \vec{l}_i est le vecteur moment cinétique orbitale du $i^{\text{ème}}$ électron et S_i son moment cinétique de spin.

Pour calculer les vecteurs et les valeurs propres de l'hamiltonien de l'ion libre, on considère que H_{so} et $H_{correctif}$ sont indépendants du temps. Dans le cas des terres rares trivalentes, ces deux termes sont de même importance, on est dans le cas du couplage intermédiaire [Henderson 1989]. On ne peut donc pas se placer dans l'approximation de Russell-Sanders pour lequel J , L et S sont de « bons »

nombre quantiques. On a un mélange entre des états de même valeur de J mais avec des L et S différents. Mais il est possible de les décomposer sur la base des états propres de Russell-Sanders.

$$|4f^n \alpha [L, S] J\rangle = \sum_{\alpha' L' S'} C(\alpha' L' S') |4f^n \alpha' L' S'\rangle \quad (2.6)$$

Pour déterminer les coefficients $C(\alpha', L', S')$, on diagonalise l'hamiltonien ($H_{\text{correctif}} + H_{\text{so}}$), puis on fait un ajustement avec les énergies calculées et celles déterminées expérimentalement. On garde la notation de Russel Sanders $^{2S+1}L_J$ pour désigner les niveaux d'énergie en utilisant les nombres quantiques qui correspondent au coefficient $C(\alpha', L', S')$ le plus grand dans la combinaison linéaire.

B.1.3. Action du champ cristallin

Lorsque l'ion terre rare est inséré dans une matrice cristalline, il est entouré par les ions ligands qui exercent une force électrostatique. Les couches 5s et 5p qui sont énergétiquement au-dessus de la couche 4f font écran limitant ainsi l'effet du champ cristallin. Dans ce cas on traite l'hamiltonien du champ cristallin comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion libre. L'hamiltonien total d'un ion terre rare dans une matrice hôte s'écrit :

$$H = H_{\text{ion.libre}} + H_{\text{champ.cristallin}} \quad (2.7)$$

Ce champ déplace les niveaux d'énergie et lève totalement ou partiellement leur dégénérescence par effet Stark. Suivant la symétrie du site où est placé la terre rare, l'action du champ cristallin peut varier. La figure (2.3) montre la levée de dégénérescence suite à l'effet des hamiltoniens de champ central, électrostatique, spin orbite et du champ cristallin.

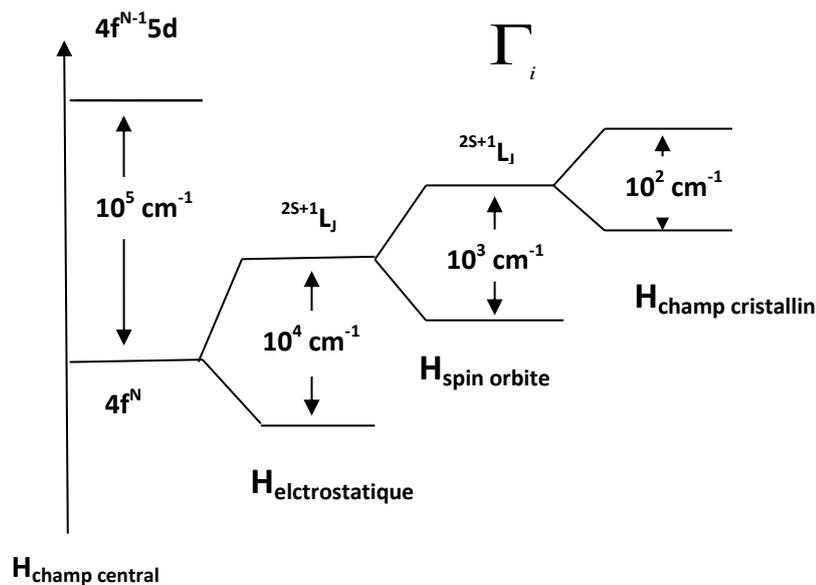


Figure 2.3 : éclatement des niveaux d'énergie sous l'effet des différentes interactions

B.1.4. Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark :

La symétrie sphérique de l'ion libre va être brisée par l'action du champ cristallin, ce dernier va scinder chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ en plusieurs sous niveaux Stark. Cette levée de dégénérescence va dépendre de la symétrie du site cristallographique occupé par l'ion dopant. La position de chaque sous niveau Stark dépend d'une part de la nature des ions optiquement actifs et d'autre part de l'environnement du réseau cristallin. Les ions ayant un nombre pair d'électrons (Ho^{3+} , Tm^{3+} ...) et ceux qui possèdent un nombre impair d'électrons (Yb^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} ...) n'auront pas la même levée de dégénérescence. Pour un nombre pair d'électrons, le nombre quantique total J est entier donc le nombre total de sous niveaux Stark est $(2J+1)$. En revanche, pour un nombre impair J vaut un demi-entier dû à la présence du spin apparié. Le nombre total des sous niveaux Stark est $(2J+1)/2$. La dégénérescence restante ne pourra être levée que sous l'effet d'un champ magnétique. Le tableau (2.3) nous montre que la levée de dégénérescence augmente lorsque la symétrie du site cristallin occupé par l'ion est basse. La levée de cette dégénérescence est ainsi totalement levée pour les sites ayant les plus basses symétries qui sont occupés par des ions possédant un nombre pair d'électrons.

Le tableau (2.3) rassemble le nombre de sous niveaux Stark pour les 7 systèmes cristallographiques classés par ordre de symétrie décroissante :

Symétrie local	Groupe de symétrie	$2J+1=1$	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétragones	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombique	D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinique	C_{2h}, C_s, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinique	C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		$J=1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$

Figure 2.3 : Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnés [Kaminskill 1996]

La détermination des positions des sous niveau Stark en énergie peut se faire expérimentalement en analysant les spectres de fluorescences et d'absorptions à basse température. La répartition des populations dans les sous niveaux Stark dépendent de la température suivant la loi de Maxwell Boltzmann. L'identification des sous niveaux Stark se fait en se basant sur la théorie des

groupes. Cette théorie permet à partir de la symétrie du site de l'ion terre rare de déterminer le nombre des sous niveaux Stark pour un nombre quantique J donné.

B.2. Méthodes de calcul des paramètres spectroscopiques

B.2.1 Calcul de sections efficaces d'absorption

Pour calculer la section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\lambda)$, la densité optique D.O est mesurée avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050. À faible signal, l'absorption suit la loi de Beer-Lambert, $I(l) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)l}$ avec l l'épaisseur de l'échantillon et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'atténuation linéaire. Ce coefficient dépend de la section efficace d'absorption et du nombre d'ions dopants N par cm^3 , on a $\alpha(\lambda) = N\sigma_{abs}(\lambda)$. Le spectre d'absorption enregistré est donné en densité optique DO qui est définie par $I/I_0 = 10^{-DO}$. La calibration du spectre d'absorption en section efficace d'absorption s'effectue ensuite à travers la relation suivante :

$$\sigma_{abs}(cm^2) = \frac{\ln(10) \times D.O}{N \times l} \quad (2.8)$$

L'incertitude sur les valeurs de section efficace dépend donc de la précision des mesures de l'épaisseur mais surtout de celle de la concentration en ion actif.

B.2.2. Calcul de sections efficaces d'émission

B.2.2.1. Méthode de réciprocité :

La méthode de réciprocité permet de calculer la section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}(\lambda)$ à partir du spectre d'absorption depuis le niveau fondamental. Cette méthode proposée par Mc.Cumber [Mc.Cumber 1964] est basée sur la relation existant entre les probabilités de transition d'absorption et d'émission stimulée. La section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}(\lambda)$ entre un état l (low) et un état u (up) d'énergie plus élevée s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \cdot \frac{Z_l}{Z_u} \cdot \exp\left[\frac{hc}{k_B T} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right], \quad (2.9)$$

où T est la température de l'échantillon, k_B est la constante de Boltzmann, λ_{ZL} est la longueur d'onde dite « zéro line » entre les premiers sous niveaux Stark des états l et u et Z_l et Z_u sont les fonctions de partition des niveaux l et u respectivement. Le rapport Z_l/Z_u est donné par l'expression suivante :

$$\frac{Z_l}{Z_u} = \frac{\sum_i g_i \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B T}\right)}{\sum_j g_j \exp\left(\frac{-\Delta E_j}{k_B T}\right)} \quad (2.10)$$

g_i et g_j sont les dégénérescences des niveaux « i » et « j » respectivement et ΔE_i et ΔE_j leurs écarts en énergie. Cette méthode nécessite la connaissance précise de la position des sous-niveaux Stark pour calculer Z_l , Z_u et λ_{ZL} . La zéro line correspond à la différence d'énergie entre le niveau Stark le plus bas des multiplets fondamental et excité. $E_{ZL} = hc/\lambda_{ZL}$ correspond à l'énergie de la zéro line

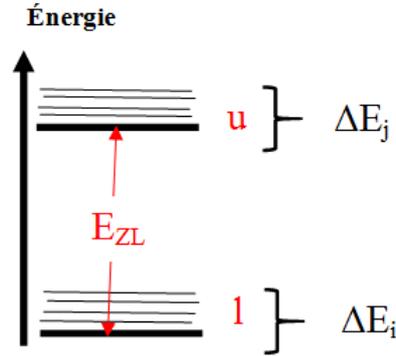


Figure 2. 4 : énergie de la zéro line

Cette énergie a été déterminée à partir des spectres d'absorption et d'émission de l'échantillon, enregistrés à basse température. Du fait du caractère multisites de la matrice CaF₂, il est difficile d'attribuer la position exacte des différents sous niveaux Stark pour l'état fondamental et excité et par conséquent de donner une valeur exacte du rapport Z_i/Z_u .

B.2.2.2. Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

Pour calculer la section efficace d'émission d'une transition donnée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg qui est fondée sur la relation entre les coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'émission stimulée [Koechner 1992], il est nécessaire de connaître le spectre de fluorescence $I(\lambda)$ de la transition concernée, l'indice de réfraction $n(\lambda)$ de la matrice hôte, la durée de vie radiative du niveau émetteur τ_{rad} et le rapport de branchement β . La section efficace d'émission stimulée s'exprime alors à partir de la relation suivante :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \cdot \frac{\beta}{\tau_{rad}} \cdot g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \cdot \frac{\lambda^5 \cdot I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (2.11)$$

Où $n(\lambda)$ est l'évolution de l'indice de réfraction du matériau en fonction de la longueur d'onde qui est déterminé par la loi de Cauchy. Le rapport β/τ_{rad} est calculé grâce à la théorie de Judd-Ofelt et $I(\lambda)$ est l'intensité de fluorescence de la transition concernée entre λ_1 et λ_2 .

L'analyse de Judd-Ofelt présente des incertitudes non négligeables qui se répercutent sur le calcul de la section efficace d'émission stimulée. Pour les transitions en émission vers le fondamental il faut corriger le spectre de fluorescence car il y a un recouvrement entre l'absorption et l'émission et le spectre en section efficace peut être déformé du côté courte longueur d'onde. Pour les cristaux anisotropes tels que le YLF et pour une polarisation donnée, la relation 2.11 s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma_{em}^{\pi,\sigma}(\lambda) = \frac{3\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \cdot \frac{\lambda^5 \cdot I^{\pi,\sigma}(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 2\lambda_{\sigma} \cdot I^{\sigma}(\lambda) \cdot d\lambda + \lambda_{\pi} \cdot I^{\pi}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (2.12)$$

La section efficace d'émission stimulée moyenne est donnée par :

$$\sigma_{em}^{moy}(\lambda) = \frac{2\sigma_{em}^{\sigma} + \sigma_{em}^{\pi}}{3} \quad (2.13)$$

B.2.3. Analyse de Judd –Ofelt

B.2.3.1. Présentation du formalisme de Judd-Ofelt

Le formalisme a été élaboré par Judd [Judd 1962] et Ofelt [Ofelt 1962], il permet d'évaluer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions terres rares dans les matrices solides. Il donne accès à des paramètres spectroscopiques (durée de vie radiative, rapport de branchement) dont la connaissance est capitale pour les différentes applications lasers. À partir des spectres d'absorptions enregistrés à température ambiante depuis le niveau fondamental, on va déterminer les trois paramètres, dits « paramètres de Judd-Ofelt » : Ω_t ($t= 2,4$ et 6). Ces trois paramètres rendent compte de l'action du champ cristallin sur l'ion, ils permettent ainsi de calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergies de l'ion. Connaissant les probabilités, on évalue les durées de vie radiatives et les rapports de branchements.

Dans un ion terre rare trivalent les transitions optiques dipolaire électrique (DE) ne devraient pas être permises au sein de la configuration $4f^N$ car l'opérateur DE est impair, et on ne doit avoir des transitions qu'entre configurations de parités opposées telles que $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 6s$ ou $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$. Lorsque l'ion terre rare est placé dans un milieu cristallin, la composante impaire du champ cristallin induit un mélange de la configuration $4f^N$ avec des configurations de parités opposées telle que $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$. On obtient alors des transitions dipolaires électriques dites aussi « transitions forcées ». En ce qui concerne les transitions dipolaires magnétiques elles sont autorisées à l'intérieur de la configuration suivant certaines règles de sélection. Les forces de transition dipolaires forcées et dipolaire magnétique sont du même ordre de grandeur, elles doivent être toutes les deux prises en compte.

B.2.3.2 Forces de transitions dipolaires électriques D.E et dipolaires magnétiques D.M

Si l'on considère un ion terre rare, la probabilité radiative entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$ d'états respectifs $|4f^N \alpha [L, S] J\rangle$ et $|4f^N \alpha' [L', S'] J'\rangle$ peut se décomposer en un terme dipolaire magnétique et un terme dipolaire électrique.

La force de transition dipolaire magnétique ($S_{JJ'}^{DM}$) entre deux multiplets s'écrit de la manière suivante :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{4\pi.m.c}\right)^2 \left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle^2 \quad (2.14)$$

où $\left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle$ sont les éléments de la matrice réduite de l'opérateur $L+2S$ en couplage spin-orbite (L-S). Ces éléments dépendent de l'ion terre rare et de la transition considérée, mais ne dépendent pas de la matrice hôte, si l'on accepte que la décomposition des états propres est indépendante de la matrice. En effet, comme les valeurs de ($S_{JJ'}^{DM}$) ne dépendent pratiquement pas de la matrice d'accueil, (dans notre cas YLF, CaF₂), on peut les calculer à partir des fonctions d'onde de l'ion libre ou utiliser tout simplement les valeurs obtenues avec une matrice différente (LaF₃) [Carnall 1968].

La force de transition dipolaire diélectrique entre deux multiplets s'exprime :

$$S_{JJ'}^{DE} = \left(\frac{1}{2}\right) \left| \left\langle 4f^N \alpha [L, S]_J \left\| \vec{D}_{DE} \right\| 4f^N \alpha' [L', S']_{J'} \right\rangle \right|^2 \quad (2.15)$$

\vec{D}_{DE} représente l'opérateur dipolaire électrique. Pour évaluer cette expression, il faut tenir compte de l'interaction entre la configuration $4f^N$ et la configuration $4f^{N-1} 5d$ et appliquer par la suite la théorie des perturbations au premier ordre [Weybourne 1965]. Pour obtenir une expression simplifiée, Judd et Ofelt ont proposé les approximations suivantes :

- Les configurations excitées sont entièrement dégénérées.
- Il y a une équipartition des populations entre les sous niveaux Stark des multiplets selon la statistique du Maxwell-Boltzmann.
- Les différences d'énergie entre les niveaux $4f^N$ et les configurations excitées de parité opposée $4f^{N-1} 5d$ sont égales et elles restent constantes pour tous les multiplets des configurations $4f^N$. Ceci permet de considérer un écart en énergie constant entre les différents multiplets de la configuration $4f^N$ et la configuration excitée $4f^{N-1} 5d$

L'expression de la force dipolaire électrique de l'équation 2.15 devient :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{calculée} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle 4f^N \alpha [L, S]_J \left\| U^{(t)} \right\| 4f^N \alpha' [L', S']_{J'} \right\rangle \right|^2 \quad (2.16)$$

$\left\langle 4f^N \alpha [L, S]_J \left\| U^{(t)} \right\| 4f^N \alpha' [L', S']_{J'} \right\rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible de rang t . Les éléments de matrice ne dépendent pas de la nature du cristal, mais seulement de l'ion et de la transition considérée. Carnall [carnall 1968] a calculé ces éléments pour la plupart des ions de terres rares. En se limitant aux trois valeurs $t=2,4$ et 6 , les paramètres Ω_t dits paramètres de Judd-Ofelt, décrivent l'action du champ cristallin sur l'ion dopant. Cette analyse a pour but la détermination expérimentale des paramètres (Ω_2, Ω_4 et Ω_6) en se basant sur les spectres d'absorption enregistrés à température ambiante. Ces paramètres décrivant l'intensité et la symétrie du champ cristallin créés par les ligands (ions plus proches voisins), ainsi que l'intégrale de recouvrement radial qui sont des caractéristiques du couple formé par l'ion terre rare dopant et la matrice cristalline dopée.

B.2.3.3 Détermination des paramètres de Judd-Ofelt Ω_t

Afin de déterminer les valeurs des Ω_t , on doit déterminer expérimentalement et calculer ensuite une valeur dite valeur « mesurée » de la force de transition dipolaire électrique $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$.

On choisit l'ensemble de transition $[LS]J \rightarrow [L'S']J'$ du système ion –matrice considéré. En général, il s'agit des transitions d'absorption à la température ambiante depuis le niveau fondamental J vers une série de niveaux excités J' . Pour chacun de ces niveaux excités, on commence par le calcul de la force de transition radiative $(S_{JJ'})^{mes}$ entre les multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$ en utilisant la formule suivante :

$$(S_{JJ'})^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2 + 2)^2}\right) \left(\frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 e^2}\right) \left(\frac{1}{\lambda}\right) (2J + 1) \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda\right) \quad (2.17)$$

h : constante de Planck, c : vitesse de la lumière , n : indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde moyenne, J : nombre quantique de moment cinétique total, $(2J+1)$, sa dégénérescence et $\sigma_{JJ'}$ est la section efficace d'absorption de la transition considérée. La théorie de Judd-Ofelt a été développée pour des matériaux anisotropes. Le YLF qui est un matériau biréfringent ($a = b \neq c$), présente deux états de polarisation possibles, qui sont déterminées selon l'orientation du champ électrique par rapport à l'axe cristallographique c du YLF. On peut déterminer l'indice moyen du milieu avec la relation suivante :

$$n = \frac{n^\pi + 2n^\sigma}{3} \quad (2.18)$$

De la même manière on détermine la section efficace d'absorption moyenne :

$$\sigma_{jj'}^{moy} = \frac{\sigma^\pi + 2\sigma^\sigma}{3} \quad (2.19)$$

L'intégrale de la section efficace d'absorption sera calculée sur le domaine de longueur d'onde de la transition $J \rightarrow J'$ étudiée à partir du spectre d'absorption enregistrée à température ambiante. La longueur d'onde moyenne de la transition $\bar{\lambda}_{JJ'}$, sera calculée de la manière suivante :

$$\bar{\lambda}_{jj'} = \frac{\lambda_2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot \sigma_{jj'} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{jj'} d\lambda} \quad (2.20)$$

Pour obtenir la force de transition dipolaire électrique mesurée ($S_{JJ'}^{DE}$)^{mes} il faut soustraire à la force dipolaire mesurée de la transition ($S_{JJ'}^{DM}$)^{mes} donnée par l'équation (2.17) la force dipolaire magnétique calculé précédemment ($S_{JJ'}^{DM}$)^{mes}, on obtient alors l'expression suivante :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2 + 2)^2}\right) \left(\frac{3h.c.\epsilon_0}{2\pi^2 e^2}\right) \left(\frac{1}{\lambda}\right) (2J + 1) \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - n(S_{JJ'}^{DM})^{mes}\right) \quad (2.21)$$

Les paramètres de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) sont obtenus, de manière semi-empirique, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés, en égalant les forces de transition dipolaire électrique calculée ($S_{JJ'}^{DE}$)^{calculée} et celle mesurée ($S_{JJ'}^{DE}$)^{mes} pour chaque transition. Les paramètres Ω_t possèdent la même unité que les forces des transitions ;elles sont de l'ordre de 10^{-20} cm². La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en fonction d'écart type (RMS : « RootMean Square »)

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q \left[(S_{JJ'}^{DE})_{calculée} - (S_{JJ'}^{DE})_{mes} \right]^2}{q - p}} \quad (2.22)$$

p : le nombre de paramètres et q est le nombre de transitions d'absorption considérées.

B.2.3.4. Calcul des probabilités de transition

À partir des paramètres de Judd-ofelt Ω_t calculés, il est possible de déterminer un ensemble de grandeurs caractéristiques de l'ion terre rare dans la matrice étudiée. On peut calculer :

- ❖ la probabilité d'émission spontanée $(A_{JJ'}^{tot})(J \rightarrow J')$, elle s'exprime en s^{-1} et est donnée par la somme des probabilités des transitions dipolaires électriques $(A_{JJ'}^{DE})$ et dipolaires magnétiques $(A_{JJ'}^{DM})$:

$$(A_{JJ'}^{tot}) = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3 \epsilon_0} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} (S_{JJ'}^{DE})_{calculée} - n^3 (S_{JJ'}^{DM}) \right) \quad (2.23)$$

La durée de vie radiative τ_{rad} d'un niveau émetteur s'exprime en s est donnée par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{tot}} \quad (2.24)$$

- ❖ Le rapport de branchement $\beta_{JJ'}$ (sans dimension) qui caractérise le pourcentage de désexcitation radiative d'un niveau $^{2S+1}L_J$ vers un niveau inférieur $^{2S'+1}L_{J'}$ est donnée par :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{tot}} \quad (2.25)$$

A l'issue de cette analyse on peut estimer les sections efficaces d'absorption intégrées dans les états excités. L'ensemble des données permet de bien caractériser le système matrice hôte-ion dopant.

B.4. Les transferts d'énergie

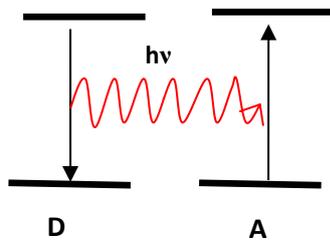
Le fort dopage en ions terres rares dans les matrices solides induit l'apparition de transfert d'énergie entre les ions qui modifie le taux de peuplement des niveaux et au final les propriétés lasers du matériau. Ces transferts se produisent entre les niveaux d'énergie d'ions identiques ou différents. Le transfert d'énergie se produit entre un ion donneur D qui va céder son énergie à un autre ion appelé accepteur A.

B.4.1. Différents cas de figure

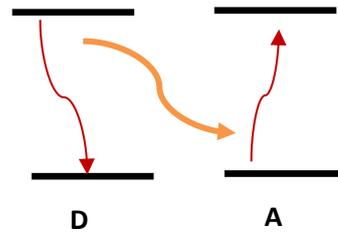
Généralement, on distingue deux cas suivant que l'ion A est dans son état fondamental ou dans un état excité :

i) L'ion A se trouve dans son état fondamental

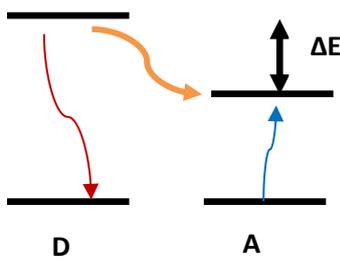
Dans le cas où l'ion accepteur est dans son état fondamental il est possible de distinguer quatre types de transferts qui sont présentés dans la figure (2.5).



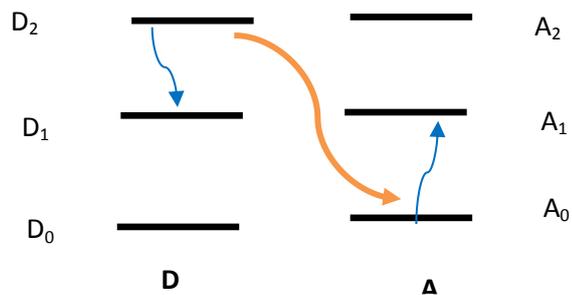
1) Transfert radiatif résonnant



2) Transfert non radiatif résonnant



3) Transfert assisté par phonons



4) Relaxation croisée « self quenching »

Figure 2.5 : Différents types de transferts d'énergie

Le cas (1) :

Il s'agit d'un transfert d'énergie radiatif où l'ion D se désexcite en émettant un photon d'énergie ($h\nu$) qui est absorbé par l'ion A. Ce type de transfert sera efficace s'il y a un bon recouvrement entre la bande d'absorption de l'ion accepteur et la bande d'émission de l'ion donneur. Lorsque le donneur et l'accepteur sont identiques cela correspond à une même transition en émission pour le donneur et en absorption pour l'accepteur. Le spectre de fluorescence sera déformé et modifié principalement dans la partie courte longueur d'onde du spectre, la durée de vie de l'état excité subira une augmentation.

Pour les trois autres cas, le transfert d'énergie est non radiatif. Il existe trois interactions qui entrent en jeu pour ce type de transfert ; l'interaction magnétique, l'interaction électrostatique et l'interaction d'échange. Généralement, l'interaction magnétique est négligée, elle est très faible devant l'interaction électrostatique dans le cas des terres rares. En outre l'interaction d'échange est favorisée si les deux ions sont très proches ce qui implique un recouvrement des nuages électroniques. Certaines structures cristallines induisent la formation des complexes de terre rares, la distance entre certains ions actifs devient de l'ordre de grandeur de la distance interatomique ce qui favorise l'interaction d'échange. De

façon générale la distance entre les ions actifs est d'au moins plusieurs distances interatomiques, on considère alors que le transfert non radiatif résulte des interactions électrostatiques entre ces ions.

Le cas (2):

On a un transfert d'énergie non radiatif, il se produit sans échange de photons, il y a un échange d'énergie entre le donneur et l'accepteur. Lorsque A et D sont identiques l'énergie d'excitation va migrer entre les ions. Elle prend fin de plusieurs manières, soit par émission d'un photon par l'accepteur, soit par un autre processus de transfert comme ceux décrits dans les cas(3) et (4), soit par transfert vers un défaut de la matrice ou une impureté qui perdra son énergie de façon non radiative.

Le cas (3) :

Le transfert est assisté par les phonons. Si les niveaux d'énergie des ions D et A ne sont pas résonnants l'écart en énergie est échangé avec le réseau sous forme de phonons. La probabilité de transfert entre D et A diminue en fonction de l'importance de l'énergie à échanger avec le réseau.

Le cas (4) :

Ce transfert met en jeu trois niveaux d'énergie D_0 , D_1 et D_2 de l'ion donneur et trois niveaux A_0 , A_1 et A_2 de l'ion accepteur qui correspondent respectivement au niveau fondamental et aux niveaux excités. L'ion D passe du niveau D_2 vers le niveau D_1 et cède une partie de son énergie à l'ion A qui passe du niveau A_0 vers le niveau A_1 . Il s'agit du transfert d'énergie par relaxation croisée. Quand les ions A et D sont identiques, pour un photon absorbé dans le niveau D_2 on aura deux ions dans le niveau excité intermédiaire A_1 . On parle d'auto-extinction ou « self-quenching » lorsque le niveau A_1 est non radiatif, l'énergie absorbée est perdue par création de phonons dans le réseau, c'est le cas du Nd^{3+} [V.Lepai 2001]. Si l'émission à partir du niveau A_1 est radiative, pour un photon absorbé on se retrouve avec deux photons émis c'est le cas du Tm^{3+} [Walsh 1995][Jackson 2004][Braud 1999].

ii) L'ion A se trouve dans un état excité

Un autre type de transfert d'énergie peut se produire entre D et A, on parle dans ce cas de l'addition de photons par transfert d'énergie (ATPE) ou « up-conversion ». Ce processus se produit lorsque deux ions excités, qui peuvent être de même nature, transfèrent leurs énergies sur l'un des deux ions qui acquiert la somme de l'énergie des deux ions excités. Il en résulte que cet ion est excité à un niveau plus élevé que les deux premiers.

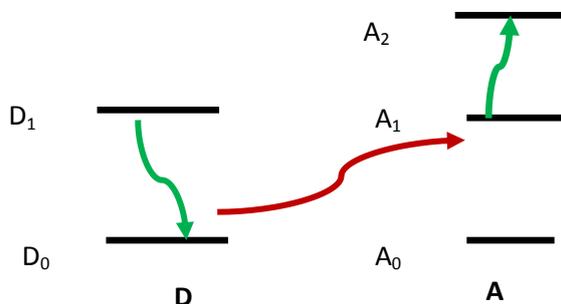


Figure 2.6: ATPE (addition de photons par transfert d'énergie)

L'ion D en se désexcitant de D_1 vers D_0 porte l'ion A de l'état excité A_1 vers A_2 qui peut émettre un photon d'une longueur d'onde plus courte que celle de la pompe.

Il existe aussi des mécanismes de type coopératif entre les ions donneurs. En particulier la fluorescence coopérative met en jeu deux donneurs dans l'état excité D_1 qui en combinant leurs énergie excitent un niveau virtuel. Ce dernier émet un photon dont l'énergie est la somme des énergies des deux donneurs (cas de l'ion Yb^{3+}).

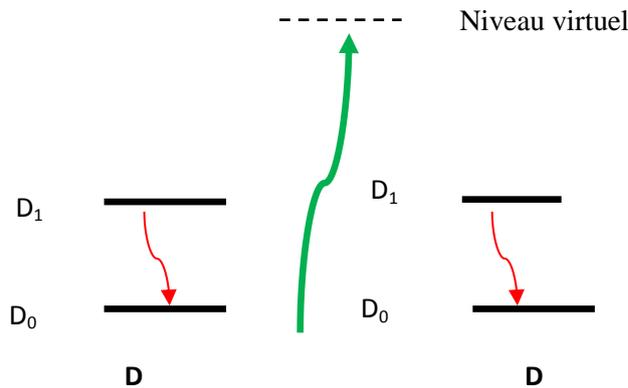


Figure 2.7: fluorescence coopérative

En général, dans un système avec un ou plusieurs ions terres rares trivalentes il existe plusieurs possibilités de transfert d'énergie entre les ions. Ils peuvent se combiner pour fortement influencer les taux de peuplement des niveaux

B.4.2 Modélisation des transferts d'énergie

Il existe trois processus de désexcitation des niveaux d'énergie : les transitions radiatives, les relaxations multi-phonon et les transferts d'énergie. En effet la durée de vie de fluorescence mesurée expérimentale τ_{mes} s'écrit en fonction des probabilités des trois processus de désexcitation sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr} + W_{te} \quad (2.26)$$

La durée de vie radiative τ_{rad} est déterminée à l'aide du formalisme de Judd-Ofelt. Si le déclin de fluorescence est purement radiatif il prend une forme d'exponentielle décroissante $I_0 \cdot \exp(-t/\tau_{mes})$ où τ_{mes} est égal à τ_{rad} et I_0 est l'intensité du déclin de fluorescence à $t=0$. Lorsque le niveau émetteur responsable de la fluorescence n'est pas suffisamment éloigné en énergie du niveau immédiatement inférieur, un processus de désexcitation nonradiative apparaît avec une probabilité W_{nr} . Celle-ci varie en fonction de la température et de l'écart en énergie ΔE entre le niveau émetteur et le niveau immédiatement inférieur [Riseberg, 1968]. Lorsqu'on a une température donnée, par exemple à température ambiante, la relation entre W_{nr} et ΔE est dite "loi du gap" et est définie comme suit :

$$W_{nr}(\Delta E) = D \cdot \exp(-\varepsilon \cdot \Delta E) = D \cdot \exp(-\varepsilon \cdot p \cdot \eta \varpi) \quad (2.27)$$

Pour déterminer les valeurs des coefficients D et ε , il suffit de mesurer les durées de vie de plusieurs niveaux dont l'écart est différent et de connaître l'énergie maximum des phonons de la matrice $\hbar\omega$. En général, lorsque le nombre de phonons p mis en jeu dans le mécanisme est inférieur à 4, la désexcitation multi-phonon devient significative et la loi du gap est applicable. Dans le cas de YLF et CaF_2 , les énergies maximales de phonons sont de 460 et 496 cm^{-1} respectivement [Kaminskii 1996].

Le terme W_{te} représente le processus de désexcitation par transferts d'énergie entre les ions. Le transfert d'énergie se produit entre un ion donneur D et un ion accepteur A séparés par une distance R (c.f. figure (2.8))

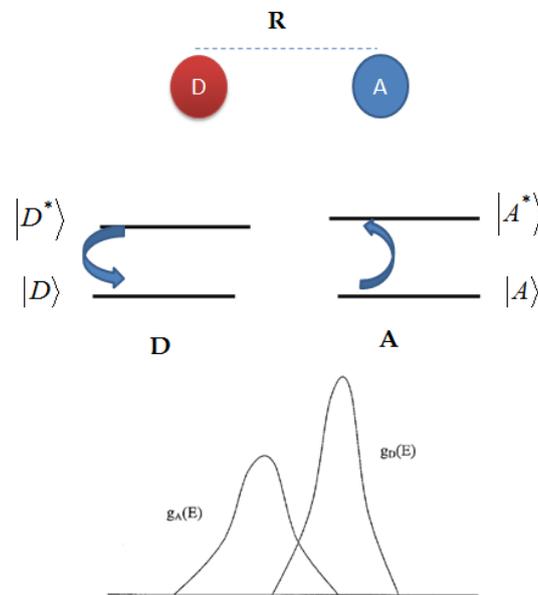


Figure 2.8 : schéma illustrant le transfert d'énergie entre un ion donneur D et un ion accepteur A

Les interactions multipolaires électrostatiques se caractérisent par une probabilité de transfert définie par :

$$W_{DA} = \frac{4\pi}{h} \cdot \left| \langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle \right|^2 \cdot \int g_D(E) \cdot g_A(E) \cdot dE \quad (2.28)$$

Cette probabilité décrit le passage d'un état $|D^*, A\rangle$ associé à un ion donneur excité D en interaction avec un ion accepteur dans son état fondamental A vers un état final $|D, A^*\rangle$. H_{DA} représente l'hamiltonien d'interaction électrostatique entre les nuages électroniques du donneur D et ceux de l'accepteur A . $g_D(E)$ et $g_A(E)$ sont les fonctions de forme normalisées d'émission $D^* \rightarrow D$ et d'absorption $A \rightarrow A^*$ respectivement. L'intégrale de recouvrement entre les sections efficaces d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur reflète la nécessité de conserver l'énergie lors du

processus du transfert. Dans le cas d'une interaction de type dipôle-dipôle, la probabilité du transfert W_{DA} s'écrit comme suit [Forster 1948]:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad (2.29)$$

C_{DA} est le micro paramètre du transfert exprimé en $(\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$ et R est la distance entre l'ion donneur et l'ion accepteur mis en jeu. L'expression du micro paramètre est donnée en fonction des données spectroscopiques du couple matrice hôte/ion dopant par l'équation suivante :

$$C_{DA} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{ém}(\lambda) \cdot \sigma_A^{abs}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2.30)$$

Avec n l'indice de réfraction, $\sigma_A^{abs}(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de l'ion A, $\sigma_D^{ém}(\lambda)$ est la section efficace d'émission de l'ion D.

La probabilité qu'un ion donneur soit excité à un temps t est moyennée sur l'ensemble de ces ions mais aussi sur la distance R entre ions donneurs et accepteurs. Deux cas doivent être alors considérés : soit les transferts donneur-accepteur ont lieu directement, soit ils résultent d'une migration d'énergie d'excitation au sein des ions donneurs. La première situation a été étudiée par Inokuti et Hirayama, l'expression de l'intensité de fluorescence dans le cas d'une interaction dipolaire s'écrit alors:

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi^{\frac{3}{2}}}{3} \cdot N_A \cdot (C_{DA} \cdot t)^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.31)$$

Avec τ_0 la durée de vie radiative intrinsèque qui tient compte des relaxations multi-phonons

$\left(\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr}\right)$ et N_A représente la concentration en ions accepteurs.

Dans le cas d'une migration entre donneurs, on peut définir aussi un micro-paramètre C_{DD} dont l'expression est de la même forme que celle du C_{DA} (équation 2.30) :

$$C_{DD} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{ém}(\lambda) \cdot \sigma_D^{abs}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2.32)$$

Elle tient compte cette fois du recouvrement entre les spectres d'émission et d'absorption du donneur. Il faut tenir compte de ce mécanisme de migration entre donneurs pour rendre compte des transferts d'énergie entre les ions terre rares. Deux approches sont alors possibles suivant les valeurs de C_{DA} et de C_{DD} . Pour les matériaux dopés par les terres rares trivalents le C_{DA} est la plupart du temps inférieur au C_{DD} et on se place alors dans le cas du « hopping model » [Burshtein 1972] [Braud1999].

En tenant compte à la fois du transfert direct et du transfert après migration, l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence s'écrit :

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma \cdot t^{\frac{1}{2}} - k_H \cdot t\right) \quad (2.33)$$

Avec γ le taux de transfert d'énergie directe donneur-accepteur :

$$\gamma = \frac{4\pi^{\frac{3}{2}}}{3} \cdot N_A \cdot (C_{DA})^{1/2} \quad (2.34)$$

k_H est le taux de transfert assisté par la migration d'énergie entre les ions donneurs

$$k_H = \pi \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \cdot C_{DA}^{1/2} C_{DD}^{1/2} \cdot N_A \cdot N_D \quad (2.35)$$

Le déclin de fluorescence n'est pas exponentiel, ce qui traduit souvent le fait que les probabilités de transferts d'énergie évoluent au cours du temps. Il est alors difficile de trouver les expressions des probabilités de transfert macroscopique qui doivent être injectées dans les équations de population.

Pour déterminer le paramètre du transfert d'énergie entre les ions Tm^{3+} , on peut ajuster le déclin de fluorescence à partir du niveau 3H_4 avec l'équation (2.33) et extraire les deux paramètres de transfert d'énergie, γ et k_H . Le taux de transfert entre deux ions Tm^{3+} est donnée par l'expression suivante:

$$W_{te} = \frac{1}{\tau_{fluo}} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.36)$$

Il est ainsi possible de déterminer l'efficacité du transfert en calculant le rendement défini par l'égalité suivante

$$\eta_{TE} = 1 - \frac{\tau_{fluo}}{\tau_0} \quad (2.37)$$

Avec τ_0 est la durée de vie du niveau 3H_4 sans transfert d'énergie, il comprend la part radiative et la part nonradiative due au couplage avec les phonons, τ_{fluo} est la durée de vie de fluorescence obtenue par intégration de déclin de fluorescence du niveau 3H_4 donnée par cette expression :

$$\tau_{fluo} = \frac{1}{I_0} \int I(t) \cdot dt \quad (2.38)$$

$I(t)$ et $I(0)$ sont les intensités du déclin de fluorescence du niveau 3H_4 à l'instant t et à $t=0$ respectivement.

Nous avons vu les deux voies possibles du transfert d'énergie dans les échantillons dopés Tm , en effet la migration d'énergie peut prendre fin soit par le processus de relaxation croisée ou bien être absorbée par un défaut ou une impureté. On peut estimer alors le rendement du transfert d'énergie au profit d'une relaxation croisée pure η_{CR} [Payne 1992]:

(2.39)

$$\eta_{CR} = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \frac{1}{\tau_0}}$$

Nous utiliserons ces paramètres lorsque nous ferons la modélisation du laser en tenant compte des transferts d'énergie dans le chapitre 3.

B.5. Cas des ions Tm^{3+} et codopage avec les ions Ho^{3+} et Yb^{3+}

B.5.1. Propriétés spectroscopiques des Cristaux Dopés Tm^{3+}

L'émission de Tm^{3+} a été étudiée dans des différents cristaux [Payne 1992] [Jensen 1975]. En effet, pour les ions de terres rares trivalentes avec un nombre pair d'électrons, la dégénérescence de chaque sous niveau dépend de la symétrie du site dans lequel se place l'ion. Il faut utiliser la théorie des groupes pour connaître le nombre et la dégénérescence de chaque sous niveau Stark. L'ion Tm^{3+} est décrit par 13 multiplets (figure 2.9). L'état fondamental est noté 3H_6 et le premier niveau excité situé à environ 5600 cm^{-1} est désigné par 3F_4 [Payne 1992]. Le deuxième niveau situé vers 12600 cm^{-1} est désigné par 3H_4 [Payne 1992]. Dans le cas du YLF, l'ion Tm^{3+} se place dans le site de l' Y^{3+} de symétrie S_4 . L'état fondamental 3H_6 est décrit par 10 sous-niveaux dont 3 sous-niveaux possédant une double dégénérescence ($3\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 3\Gamma_{3,4}$), tandis que le premier état excité 3F_4 a 7 sous-niveaux dont 2 ayant une double dégénérescence ($3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_{3,4}$). Dans la matrice CaF_2 , le dopant se substitue au Ca^{2+} , la différence de charge entre l'ion trivalent et l'ion divalent induit la présence de plusieurs sites possibles pour l'ion terre rare qui vont dépendre du taux de dopage. À très faible concentration ($<0.1\%$), on a des sites avec des symétries C_{3v} , C_{4v} et O_h [Renard 2005]. Pour des concentrations plus fortes, les ions forment des agrégats de composition assez complexe contenant plusieurs ions. Du fait de la présence de plusieurs sites il est difficile de déterminer de façon précise la position des sous-niveaux Stark. Cela se traduit par l'observation de bandes d'absorption et d'émission larges et peu structurées.

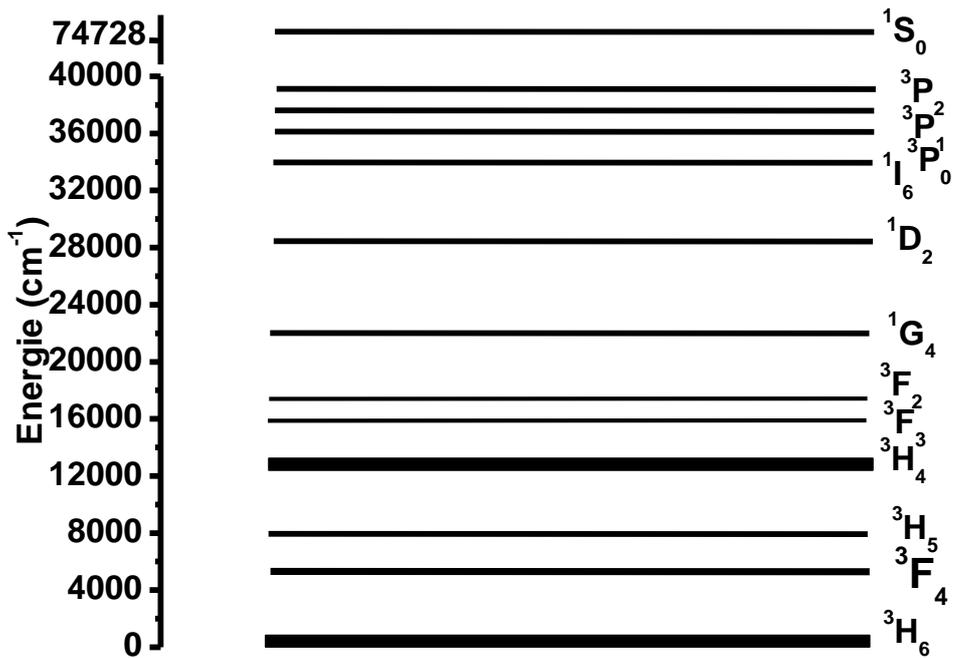


Figure 2.9 : Diagramme d'énergie de l'ion Tm^{3+}

Les ions Tm^{3+} offrent plusieurs transitions laser possible dans l'IR. La plus courante est la transition entre le premier niveau excité 3F_4 et l'état fondamental 3H_6 qui conduit à une émission vers $1.9\mu m$. On a alors un système de type quasi trois niveaux. À partir du niveau 3H_4 il y a deux transitions laser qui ont été observées, l'une vers le 3F_4 autour de $1.45\mu m$ du type quasi trois niveaux, l'autre vers le 3H_5 autour de $2.3\mu m$ du type quatre niveaux. Pour ces deux transitions, il apparaît un goulot d'étranglement dû au stockage d'énergie dans le niveau 3F_4 . Des études ont aussi été menées sur les transitions à partir de niveau supérieur tel que 1D_2 et surtout 1G_4 pour des émissions dans le visible. Ceci a été intensivement étudié dans le cadre de l'avalanche de photons [Garnier 1996] en exploitant l'efficacité des différents processus d'absorption dans l'état excité pour YLF : Tm^{3+} . Pour améliorer l'efficacité des émissions visibles, des études ont été également menées avec un co-dopage Yb^{3+} [Simpson 2008].

L'analyse spectroscopique de YLF : Tm^{3+} en vue des émissions visible et moyenne infra-rouge peut être trouvée dans nombreuses références [Payne 1992], [Walsh 1998] et [Kueny 1993]. Les valeurs de la durée de vie de YLF : $1\%Tm^{3+}$ du niveau 3F_4 sont dispersées autour d'une valeur moyenne de 13.8 ms, tandis que pour le sous niveau 3H_4 , elle est de l'ordre de 1.2 ms [Braud 2001]. Ayant la même structure que YLF, le cristal $LiLuF_4$ a été également étudié [Cornacchia 2008]. Une durée de vie de 13.2 ms est rapportée pour le sous niveau 3F_4 d'un échantillon dopé de 0,3%, et 1.87 ms pour le niveau 3H_4 . A basse température, ces valeurs augmentent respectivement à 17 et 3,08 ms. Pour cela, un modèle qui décrit précisément les dépendances de température de ces deux durées de vie de la température est toujours manquant. Parmi les autres matrices de fluorures contenant un ion trivalent pouvant être remplacé par une terre rare trivalente, on trouve le KY_3F_{10} avec une structure cubique, ses propriétés spectroscopiques ont été étudiées par A. Braud [Braud 1999]. $KY_3F_{10} : 1\%Tm^{3+}$ possède des durées de vie radiatives de 1.9 ms et 15.4 ms des niveaux 3H_4 et 3F_4 respectivement. Le KYF_4 [Sani 2006] dopé à 10% est également intéressant par son caractère multisites qui donne une émission autour de $2\mu m$ ayant une largeur environ 255 nm, mais c'est il s'agit d'un cristal dont la croissance est beaucoup plus délicate.

Une autre famille de fluorures est représentée par les cristaux cubiques XF_2 avec $X = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$. Ces matériaux sont caractérisés par une faible énergie de phonon et des grands coefficients de transfert d'énergie entre les ions terres rares [Xie 1990]. À l'heure actuelle, le matériau le plus étudié est $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+}$, les ions Tm^{3+} se regroupent dans ce cristal pour former des agrégats [Renard 2005], ce qui conduit à de larges spectres d'émission. De plus la faible distance entre les ions au sein des agrégats est favorable aux transferts d'énergie entre eux ce qui est mis en évidence dans $\text{CaF}_2 : 2\% \text{Tm}^{3+}$ [Camy 2004] avec des durées de vie de 17.8 ms pour le niveau $^3\text{F}_4$ et 0.65 μs pour le niveau $^3\text{H}_4$.

Si on compare les valeurs des durées de vie du niveau $^3\text{F}_4$ des fluorures par rapport aux autres matrices, on trouve une durée de vie très supérieure pour les cristaux fluorés, ce qui est intéressant pour obtenir une émission autour de 1.9 μm avec une capacité de stockage de l'énergie. Nous avons regroupé les durées de vie des niveaux $^3\text{H}_4$ et $^3\text{F}_4$ de l'ion Tm^{3+} dans différentes matrices cristallines dans le tableau (2.4).

Cristal	$\tau(^3\text{F}_4)$ (ms)	$\tau(^3\text{H}_4)$ (ms)	Références
LiYF₄:1%Tm	13.8	1.2	[Braud 2001]
KY₃F₁₀:1%Tm	15.4	1.9	[Braud 1999]
LiLuF₄:0.3%Tm	13.2	1.97	[Cornacchia 2008]
BaY₂F₈8%Tm	17	2.3	[cornachia 2005]
CaF₂:2%Tm	17.8	0.65 μs	[Camy 2004]
KYF₄:10%Tm	19.6	1.7	[Sani 2006]
ZBLAN :3%Tm	7.93	45 μs	[Doualan 2003]
KYW :15%Tm	1.47	-	[Bagaev 2000]
YVO₄:5%Tm	2.1	21 μs	[Ohta 1993]
LaF₃:2%Tm	11	2	[Huang 1989]

Tableau 2.4 : comparaison des durées de vie des niveaux $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4$ et de leurs sections efficaces d'émission dans différentes matrices cristallines

Lorsque le dopage est élevé (plusieurs pourcent) l'absorption d'un photon autour de 800 nm est suivie de la relaxation croisée $^3\text{H}_6 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ et de l'émission par transition $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ autour de 2 μm . (fig 2.10). On a donc deux ions Tm^{3+} dans l'état excité $^3\text{F}_4$ pour un photon absorbé qui permet d'obtenir 2 photons émis autour de 1.9 μm . Ce phénomène se fait au détriment des transitions ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) autour de 1.45 μm et ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$) autour de 2.3 μm . Le fort dopage peut aussi entraîner des processus de pertes par transfert vers des niveaux supérieurs et réduire l'efficacité de l'émission autour de 1.9 μm . Une manière de surmonter ce problème est d'utiliser une plus faible concentration de Tm avec une source de pompage à 1.68 μm pour pomper directement le niveau $^3\text{F}_4$ de l'ion Tm^{3+} . On améliore ainsi également le défaut quantique, c'est-à-dire l'écart entre la longueur d'onde de pompe et la longueur d'onde laser, ce qui réduit les effets thermiques. En revanche, on a dans ce cas un seul photon émis par photon absorbé.

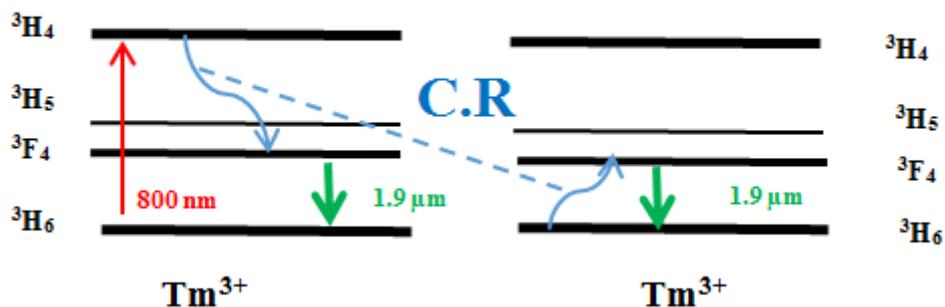


Figure 2.10 : Mécanisme de relaxation croisée.

La relaxation croisée est dépendante de deux paramètres. Le premier est le recouvrement spectral entre la bande d'absorption (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$) et la bande d'émission (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) et le deuxième paramètre est la distance entre les ions. Dans le cas des cristaux où les ions sont répartis de façon aléatoire, comme le YLF, la distance entre les ions dépend de la concentration. Pour les cristaux dans lequel des agrégats apparaissent, comme le CaF_2 , ce processus apparaît à très faible concentration.

B.5.2. Co-dopage avec l'ion Ho^{3+}

L'ion trivalent Ho^{3+} a son premier état excité 5I_7 situé autour de 5200 cm^{-1} , il offre une très longue durée de vie et une émission légèrement au-delà de $2\text{ }\mu\text{m}$. Il s'agit d'un des premiers ions utilisés dans les sources lasers émettant au-delà de $2\text{ }\mu\text{m}$. Le niveau fondamental 5I_8 et le niveau excité 5I_7 offrent un éclatement Stark assez important. Le niveau 5I_7 se compose de 14 sous-niveaux de 5228 cm^{-1} à 5455 cm^{-1} et le niveau 5I_8 de 11 sous-niveaux de 0 cm^{-1} à 535 cm^{-1} . Ces deux niveaux d'énergie sont thermiquement peuplés ce qui se traduit par un système laser quasi trois niveaux avec un fort peuplement thermique [Kaminskii, 1996]. La figure (2.11) montre le diagramme d'énergie de l'ion Ho^{3+} .

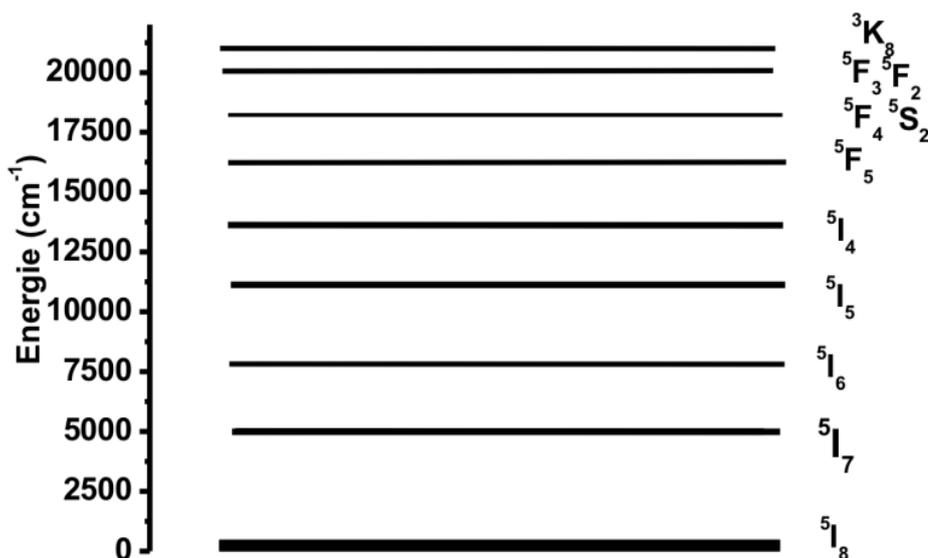


Figure 2.11: Diagramme d'énergie de l'ion Ho^{3+}

Nous regroupons dans le tableau (2.5) des résultats obtenus pour la durée de vie du niveau émetteur (5I_7) pour une série de cristaux de fluorure.

Cristal	$\tau_f(^5I_7)$ (ms)	Références
LiYF ₄	16.1	[Payne 1992 b]
LiLuF ₄	14.8 @20 K	[Walsh 2004]
BaY ₂ F ₈	17.9	[Payne 1992 b]
KYF ₄	21	[Galzerano 2004]
LiGdF ₄	14.3 @20K	Walsh 2004]
CaF ₂	13.8	[Sulc 2014]

Tableau 2.5 : Durée de vie de fluorescence et sections efficaces d'émissions du premier niveau excité de l'ion Ho³⁺ dans des cristaux de fluorure dopés Tm et co-dopés Ho

L'inconvénient principal de cet ion est qu'il ne présente pas de bandes d'absorption intenses dans une région de longueur d'onde où il existe des diodes lasers puissantes. Il peut être pompé directement sur le niveau le niveau 5I_7 par une source émettant autour de 1.9 μm . Les sources utilisées sont principalement des lasers Tm³⁺ à base de cristaux massifs ou sous forme de fibre. L'ion Ho³⁺ peut être utilisé aussi avec un ion sensibilisateur comme l'ion Tm³⁺. L'excitation du niveau 3H_4 autour de 800 nm dans l'ion Tm³⁺ va engendrer le peuplement du niveau 3F_4 par relaxation croisée, et à partir de ce niveau, un processus de transfert d'énergie vers le niveau 5I_7 de l'ion Ho³⁺ peut avoir lieu et engendrer une émission laser autour de 2 μm . Le diagramme de niveaux d'énergie du système Tm-Ho avec les processus de transfert d'énergie possibles entre les différents niveaux d'énergie est rapporté en figure 2.12.

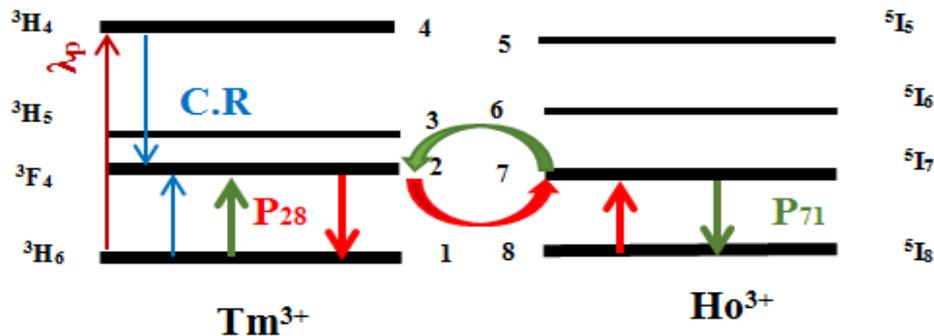


Figure 2.12: Transfert d'énergie entre l'ion Tm³⁺ et l'ion Ho³⁺

Comme on peut le voir sur cette figure, les nombreux niveaux d'énergie des deux ions donnent lieu à un grand nombre de processus de transfert d'énergie possibles, qui doivent être pris en compte lors de l'étude des systèmes codopés Tm-Ho. Il existe néanmoins une voie principale pour l'énergie dans ce système. En effet les ions Tm³⁺ possèdent une bande d'absorption dans la région 780 nm, où des diodes lasers à fortes puissance existent pour l'excitation, ce qui correspond à la transition $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. Si le taux de dopage est suffisamment élevé, un mécanisme de relaxation croisée très efficace remplit le premier niveau excité 3F_4 (processus C.R. dans Fig.2.10). Ce mécanisme est généralement indiqué comme suit $(^3H_6, ^3H_4) \rightarrow (^3F_4, ^3F_4)$. Ce niveau d'énergie (3F_4) est proche du

niveau supérieur 5I_7 de l'ion Ho^{3+} , et il y a donc une forte interaction entre les premiers niveaux excités des deux ions. Une certaine fraction d'énergie d'excitation est donc transférée au niveau émetteur supérieur 5I_7 à partir du niveau 3F_4 (processus P_{28}) indiquée comme suit ($^3F_4, ^5I_8 \rightarrow (^5I_7, ^3H_6)$) et l'efficacité de ce processus dépend du coefficient de transfert d'énergie entre les deux niveaux concernés. Plus les niveaux sont proches et plus l'interaction est efficace, et n'a pas besoin d'être assistée par des phonons. L'interaction est si forte que ces niveaux sont souvent considérés comme multiplet unique en équilibre thermique. Cela signifie que le processus inverse du transfert d'énergie de Ho vers Tm ($^5I_7, ^3H_6 \rightarrow (^5I_8, ^3F_4)$) (processus P_{71}) est également actif, ce qui est préjudiciable à la population du niveau laser supérieur. L'efficacité relative de ces deux derniers processus est un paramètre important pour l'efficacité d'un laser à 2 μm qui peut être mesurée par une analyse spectroscopique détaillée.

B.5.3 Co- dopage avec l'ion Yb^{3+}

Généralement les diodes lasers émettant autour de 800 nm pour le pompage des cristaux dopés Tm, génèrent des faisceaux laser de faible brillance par comparaison aux diodes émettant à 980nm. Une autre voie de pompage peut être réalisée avec une matrice dopée Tm^{3+} et co-dopée Yb^{3+} , en utilisant des transferts d'énergie entre ions Yb^{3+} et Tm^{3+} . Les matériaux co-dopés Tm -Yb peuvent d'ailleurs être utilisés pour obtenir à la fois des émissions lasers visibles et infra – rouge à partir d'un pompage sur l'ion Yb^{3+} . Cela signifie également que les ions Tm^{3+} peuvent être efficacement excités après le pompage des ions Yb^{3+} autour de 980 nm, avec des diodes laser à forte puissance ayant des faisceaux lasers de bonne. L'ion Yb^{3+} , utilisé comme sensibilisateur, possède l'avantage notable de n'avoir que deux niveaux n'énergie: le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ et un niveau excité $^2F_{5/2}$

Une fois que l'ion est excité ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) à 980 nm, il ne peut se désexciter que vers l'état fondamental ou transférer une partie de son énergie à l'ion Tm^{3+} . On distingue 3 processus du transfert possible (Cf.figure2.13) :

- **TE 1** : $Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3H_6) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^3H_5)$
 $\rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^3F_4)$
- **TE 2** : $Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3F_4) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^3F_{2,3})$
 $\rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^3H_4)$
- **TE 3** : $Yb^{3+}(^2F_{5/2}) + Tm^{3+}(^3H_4) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}) + Tm^{3+}(^1G_4)$

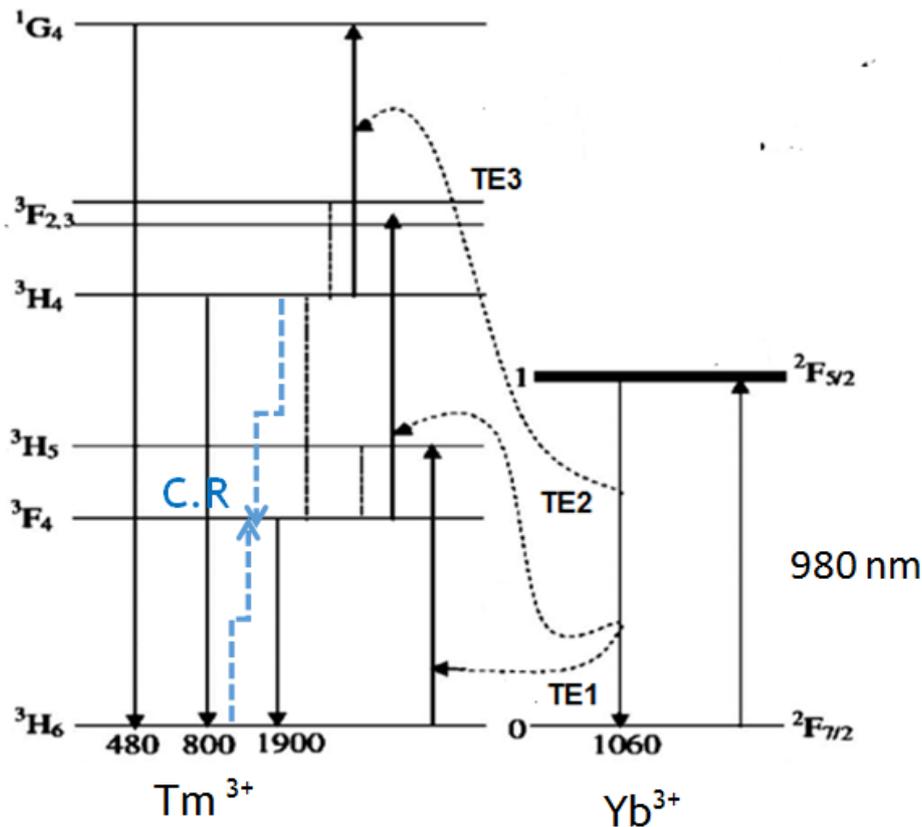


Figure 2.13: Transfert d'énergie entre l'ion Yb^{3+} et l'ion Tm^{3+}

Dans notre étude, on s'intéresse au transfert TE1 qui va nous permettre d'obtenir une émission laser avec le système $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ autour de $1.9 \mu\text{m}$. Après excitation du niveau $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$, celui-ci transfère son énergie à l'ion Tm^{3+} voisin via des interactions multipolaires. Il est immédiatement suivi d'une relaxation rapide multi-phonon du niveau $^3\text{H}_5$ jusqu'au niveau $^3\text{F}_4$. La transition $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ permet ensuite d'obtenir l'émission laser autour de $1.9 \mu\text{m}$. Ce transfert d'énergie a une probabilité relativement élevée car les spectres d'émission de l'ion Yb^{3+} et le spectre d'absorption de l'ion Tm^{3+} présentent un bon recouvrement spectral. Pour étudier les paramètres de transfert d'énergie, on compare les micros paramètres du transfert et on trouve $C_{\text{Yb-Yb}} \gg C_{\text{Yb-Tm}}$ ($36,3 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \gg 0,50 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$) dans une matrice YLF [Braud 1999] et ($99,50 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \gg 6,78 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$) dans une fibre de silice [Pal 2010].

L'étude laser d'un fluorure (CaF_2) co-dopé $\text{Tm}:\text{Yb}$ est présentée en annexe avec la première démonstration d'un effet laser sur ce système grâce, notamment, à un transfert d'énergie extrêmement efficace entre le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ de l'ytterbium et le niveau $^3\text{H}_5$ du Thulium.

C. Spectroscopie : Résultats expérimentaux

C.1. Absorption

Les spectres d'absorptions ont été réalisés à température ambiante à l'aide du spectromètre Perkin Elmer 1050. Les spectres obtenus en densité optique sont calibrés ensuite en section efficace d'absorption. Nous allons présenter dans ce paragraphe les propriétés spectroscopiques d'absorption des cristaux YLF et CaF_2 dopés Tm^{3+} ou Ho^{3+} .

C.1.1. YLF :Tm³⁺

Le cristal YLF est un matériau uniaxe. Nous avons donc enregistré deux spectres d'absorption, un premier pour une polarisation π (E//c) et un deuxième pour une polarisation σ (E \perp C). Ils ont été réalisés sur un échantillon YLF :3 %Tm³⁺ de 0.7 cm d'épaisseur (figure 2.14). La précision sur le calcul des paramètres de J.O. augmente avec le nombre de transitions prises en compte. Comme certaines sont très proches et difficiles à séparer, elles ont été regroupées. Nous avons ainsi mesuré neuf bandes d'absorption à partir du niveau fondamental ³H₆ vers les niveaux excités ³F₄, ³H₅, ³H₄, ³F_{2,3}, ¹G₄, ¹D₂, ³P₀₊₁I₆, ³P₁ et ³P₂.

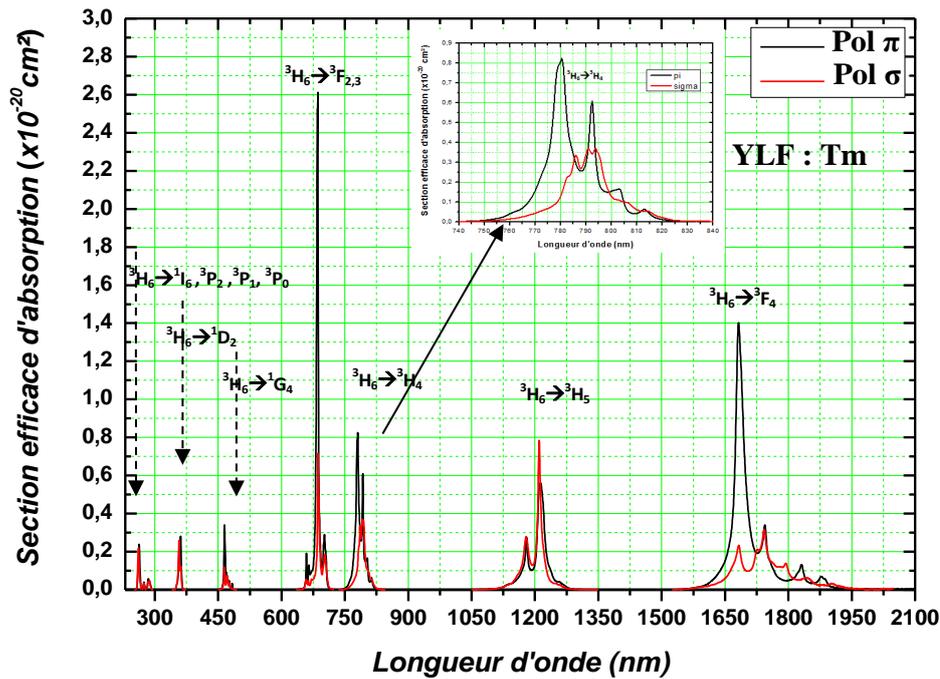


Figure 2.14 : section efficace d'absorption d'un cristal de YLF :Tm³⁺ à 300 k entre 250 et 2100 nm (polarisation π et polarisation σ)

Transition ³ H ₆ vers	λ (nm)	Section efficace d'absorption intégrée moyenne ($\times 10^{-20}$ cm ² .nm)	
		$\int \sigma_{abs}^{mesurée} d\lambda$	$\int \sigma_{abs}^{calculée} d\lambda$
\rightarrow^3F_4	1727	41	41.460
\rightarrow^3H_5	1200.85	19.9	19.93
\rightarrow^3H_4	788.66	10	10.31
$\rightarrow^3F_{3,2}$	686.81	11.30	10.986

\rightarrow^1G_4	470	3.5	1.038
\rightarrow^1D_2	358.44	1.577	1.879
$\rightarrow^3P_0+^1I_6$	292.87	0.32	0.5153
\rightarrow^3P_1	276	0.13	0.3802
\rightarrow^3P_2	262.87	1.02	1.0167

Tableau 2.6 : Sections efficaces d'absorptions moyennes intégrées calculées et mesurées pour chaque transition de l'ion Tm^{3+} dans YLF

Ces différents spectres ont été enregistrés à température ambiante. Le tableau 2.6 récapitule les sections efficaces d'absorption moyennes intégrées mesurées et déduites du calcul de J.O.. Pour chaque transition, on associe la longueur d'onde moyenne correspondante. Pour les transitions intenses, il y a un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées.

La transition qui nous intéresse dans cette étude est celle autour de 780 nm ($^3H_6 \rightarrow ^3H_4$) qui correspond à la longueur d'onde de la pompe. Pour une polarisation (π) le pic d'absorption le plus intense est centrée à 780 nm avec une section efficace d'absorption $\sigma_{abs} = 0.815 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ dont la largeur à mi-hauteur FWHM est égale à 38 nm. En revanche, pour la polarisation (σ), la transition la plus intense est centrée à 793 nm avec une section efficace d'absorption $\sigma_{abs} = 0.364 \times 10^{-20}$ et une largeur à mi-hauteur FWHM = 40 nm. On remarque que pour la polarisation (π), la section efficace d'absorption de Tm^{3+} dans la matrice YLF est trois fois plus intense que celle mesurée en polarisation (σ). Pour le pompage optique, il existe des diodes lasers de puissance autour de 792 nm et pour cette valeur la section efficace d'absorption n'est plus que de $0.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ en polarisation (π), valeur proche de celle en polarisation (σ). En général, l'émission des diodes laser fibrées utilisés pour le pompage optique n'est pas polarisée, les deux polarisations seront donc pompées de façon comparable ce qui facilitera la géométrie de pompage. Les valeurs expérimentales sont très proches de celles calculées par l'analyse de J.O sur l'ensemble des transitions. Les niveaux 3F_2 et 3F_3 sont très proches et difficiles à séparer et ils sont donc regroupés. En utilisant l'analyse de Judd-Ofelt, nous avons calculé les paramètres Ω_i . Le tableau 2.7 rassemble les valeurs (Ω_2 , Ω_4 et Ω_6) trouvés dans notre étude pour l'ion Tm^{3+} dans un cristal YLF ainsi que d'autres résultats calculés avec la même matrice et le même ion dopant dans d'autres études.

$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	RMS ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Références
2.3105	1.3831	1.1176	0.0154	Ce travail
1.96	1.17	1.38	0.087	[Braud 1999]
2.79	0.45	0.98	-	[Razumova 1996]
1.67	1.93	1.10	0.03	[Walsh 1998]

Tableau 2.7: Comparaison entre les paramètres de Judd-Ofelt trouvés dans la littérature et obtenus dans cette étude pour YLF : Tm^{3+}

Les valeurs des paramètres J.O ainsi obtenus présentent un écart quadratique moyen très faible (RMS = $0.0154 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)

qui est meilleur que ce qui est rapporté dans la littérature.

D'après le tableau 2.7, La différence entre les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt déterminées ici et celles calculées par A.Braud et B.Walsh [Braud 1999] [Walsh 1998] est due principalement à l'estimation de la force de transition dipolaire électrique S^{DE} . Dans l'ensemble des résultats, Ω_2 est le paramètre le plus intense.

En utilisant les paramètres de Judd-Ofelt, nous avons calculé les paramètres spectroscopiques : probabilités de transitions radiatives, rapport de branchement et temps de vie radiatif.

Le tableau 2.8 récapitule l'ensemble des probabilités des transitions dipolaires électriques A^{DE} et dipolaire magnétiques A^{DM} ainsi que les durées de vie radiatives τ_{rad} et les rapports de branchement β des différents niveaux d'énergie du Tm^{3+} dans l'YLF.

Transition	Longueur d'onde (nm)	$A^{DE}(s^{-1})$	$A^{DM}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1700.1	99.7509	0	10.157	1
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1179.7	141.0716	49.8305	5.2017	0.993
$\rightarrow {}^3F_4$	3900.2	1.3266	0.0143		0.0069
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	780.03	599.6905	0	1.4835	0.889
$\rightarrow {}^3F_4$	1440.1	52.9545	0.3894		0.079
$\rightarrow {}^3H_5$	2280	12.8952	8.1593		0.0312
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$	679.99	1256.3	0	0.681	0.855
$\rightarrow {}^3F_4$	1140	39.7776	39.6341		0.054
$\rightarrow {}^3H_5$	1610	131.0988	0		0.089
$\rightarrow {}^3H_4$	5491.5	1.6181	3.618×10^{-4}		0.0011
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$	650.11	423.8738	0	1.208	0.512
$\rightarrow {}^3F_4$	1060	262.3629	0		0.319
$\rightarrow {}^3H_5$	1460.1	135.232	0		0.163
$\rightarrow {}^3H_4$	4040.4	6.2563	0		0.0075
$\rightarrow {}^3F_3$	14859	0.0276	0.0649		1.11×10^{-5}
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	473.42	507.4703	0	0.7355	0.37
$\rightarrow {}^3F_4$	648	179.863	89.3105		0.19
$\rightarrow {}^3H_5$	773.99	414.801	3.4144		0.3076
$\rightarrow {}^3H_4$	1168.1	120.9951	0.4438		0.089
$\rightarrow {}^3F_3$	1477.1	30.4811	5.21		0.026
$\rightarrow {}^3F_2$	1648	7.5678	0		0.0055
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	357	4891.1	0	0.0745	0.364
$\rightarrow {}^3F_4$	450.05	6682	0		0.497
$\rightarrow {}^3H_5$	508	65.487	0		0.0048
$\rightarrow {}^3H_4$	666	767.9889	0		0.057
$\rightarrow {}^3F_3$	738.99	462.2841	5.7093		0.0348
$\rightarrow {}^3F_2$	779	470.7942	2.5472		0.035
$\rightarrow {}^1G_4$	1479.1	81.7699	0		0.00609

Tableau 2.8 : Probabilités des transitions, durées de vie radiatives et rapport du branchement pour les différents niveaux d'énergie du Tm^{3+} dans YLF

La durée de vie radiative du niveau 3F_4 , $\tau_{rad}({}^3F_4) = 10.15$ ms et le rapport de branchement $\beta_{3F_4 \rightarrow 3H_6} = 1$. Ce paramètre spectroscopique est favorable pour le stockage d'énergie afin d'avoir une émission autour de $1.9 \mu m$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$). En revanche pour ce qui concerne le niveau d'énergie 3H_4 , la

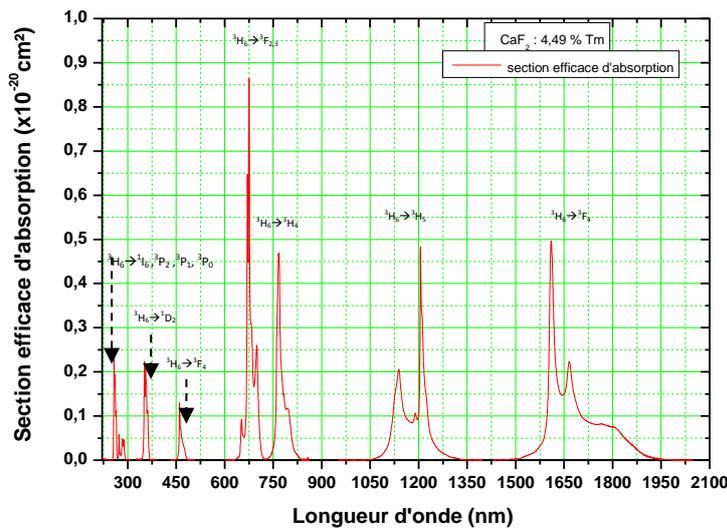
durée de vie radiative $\tau_{\text{rad}}(^3\text{H}_4) = 1.48 \text{ ms}$ est 7 fois plus courte que celle du niveau $^3\text{F}_4$ avec un rapport de branchement faible $\beta_{3\text{H}_4 \rightarrow 3\text{F}_4} = 0.079$. Concernant la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ autour de $2.3 \mu\text{m}$, le rapport de branchement $\beta_{3\text{H}_4 \rightarrow 3\text{H}_5} = 0.031$ est relativement faible. Ces conditions paraissent moins favorables pour des émissions laser à $1.45 \mu\text{m}$ et à $2.3 \mu\text{m}$. Le niveau terminal de la transition à $1.45 \mu\text{m}$ est le niveau $^3\text{F}_4$ qui a une durée de vie longue. Cette transition de type quasi-3 niveaux, comporte donc un goulot d'étranglement qui en limite a priori le potentiel laser. Pour la transition à $2.3 \mu\text{m}$, le niveau terminal est le $^3\text{H}_5$ qui se désexcite non radiativement vers le niveau $^3\text{F}_4$, cette transition est du type 4 niveaux mais un goulot d'étranglement existe aussi du fait de la durée de vie longue du niveau $^3\text{F}_4$. Ces émissions laser ont été observées dans l'YLF : Tm^{3+} [Canbaz 2017] [Soulard 2017] et YLF: $\text{Yb}^{3+} : \text{Tm}^{3+}$. [Matos 2008]. Dans le tableau (2.9), nous avons comparé les rapports de branchement calculés dans ce travail avec d'autres valeurs mesurées et calculés dans d'autres études. On constate un très bon accord entre toutes ces mesures.

Transition	[Walsh1998]		[Braud 1999]		Ce Travail	
	$\beta_{\text{Judd-Ofelt}}$	$\tau_{\text{rad}}(\text{ms})$	$\beta_{\text{Judd-Ofelt}}$	$\tau_{\text{rad}}(\text{ms})$	$\beta_{\text{Judd-Ofelt}}$	$\tau_{\text{rad}}(\text{ms})$
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$	0.078	-	0.102	-	0.079	-
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1	9.375	1	9.967	1	10.15
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	0.892	1.48	0.875	1.44	0.889	1.483
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_5$	0.023	5.614	0.029	5.076	0.031	5.20

Tableau 2.9 : comparaison entre les durées de vie et les rapports de branchement des transitions $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ et $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$ de l'ion Tm^{3+} dans YLF différents niveaux d'énergie du Tm^{3+}

C.1.2. $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+}$

Le spectre d'absorption a été réalisé sur un échantillon $\text{CaF}_2 : 4.49\% \text{Tm}^{3+}$ de 2.2 mm d'épaisseur. La figure (2.15) présente les sections efficaces d'absorption pour les neuf bandes observées.



2.15: Section efficace d'absorption de $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ à 300 K entre 250 et 2100 nm

Nous avons rassemblé dans le tableau (2.10) les sections efficaces d'absorption intégrées mesurées et calculées sur l'ensemble des transitions.

<i>Transition</i> 3H_6 vers	λ (nm)	Section efficace intégrée ($\times 10^{-20}$ cm ² .nm)	
		$\int \sigma_{abs}^{mesurée} d\lambda$	$\int \sigma_{abs}^{calculée} d\lambda$
$\rightarrow {}^3F_4$	1686.5	35.31	36.0509
$\rightarrow {}^3H_5$	1180	19.85	21.3007
$\rightarrow {}^3H_4$	776	10.645	9.4023
$\rightarrow {}^3F_{3,2}$	680	14	13.9347
$\rightarrow {}^1G_4$	466	1.19	0.8205
$\rightarrow {}^1D_2$	356	2.33	2.2027
$\rightarrow {}^3P_0+{}^1I_6$	286	0.397	0.5884
$\rightarrow {}^3P_1$	273	0.184	0.4908
$\rightarrow {}^3P_2$	260.22	1.465	1.1714

Tableau 2.10 : Différentes transitions de l'ion Tm^{3+} dans le CaF_2 , sections efficaces d'absorption intégrées calculées et mesurées

La transition ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ utilisable pour le pompage optique est centrée à 766 nm et présente une section efficace d'absorption $\sigma_{abs} = 0.467 \times 10^{-20}$ cm² avec une largeur à mi-hauteur FWHM = 29 nm. Comme le montre la figure (2.15), l'ion Tm^{3+} dans le CaF_2 présente des raies larges comparables à ce qui est observé dans les matrices vitreuses comme le ZBLAN [Doualan 2003]. Elle est néanmoins mal centrée pour le pompage par diodes lasers, qui émettent plutôt autour de 792 nm où l'absorption n'est plus que de 0.1167×10^{-20} cm². Cette section efficace reste faible comparée à celle du YLF : Tm^{3+} et à celle du YAG : Tm^{3+} qui possède l'une des sections efficaces d'absorption la plus élevée dans cette région de longueur d'onde ($\sigma_{abs} = 0.75 \times 10^{-20}$ cm²) [Heine 1995]. Nous pouvons évaluer les paramètres de Judd-ofelt (Ω_2 , Ω_4 et Ω_6) après avoir calculé les sections efficaces intégrées d'absorption. Les paramètres Ω_t ainsi obtenus sont rapportés dans le tableau 2.11. Les sections efficaces intégrées d'absorption sont calculées à l'aide de l'analyse J.O. Elle sont en très bon accord avec les valeurs mesurées, les plus grands écarts ont lieu pour les transitions ayant les longueurs d'ondes les plus courtes.

	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	RMS ($\times 10^{-20}$ cm ²)
Ce travail	1.21	1.63	1.51	0.21
[Renard 2005]	1.56	1.43	1.79	-

Tableau 2.11 : Paramètres de Judd-Ofelt de l'ion Tm^{3+} dans le CaF_2

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans la même matrice [Renard 2005] donne des paramètres Ω_i légèrement différents. Dans notre étude, Ω_4 est le plus élevé alors que dans l'autre étude il s'agit du paramètre Ω_6 . L'écart type vaut $RMS = 0.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, nettement moins bon que celui calculé pour le YLF. Cette moins bonne précision de valeurs calculées dans le CaF_2 peut s'expliquer par la forme des bandes d'absorption qui sont larges et peu intenses. Dans ce cas il est difficile de retrancher un fond de façon très précise, et ce dernier induit une incertitude la surface intégrée de la bande. Le tableau (2.12) regroupe les valeurs de Ω_i obtenus pour d'autres matrices dopées Tm^{3+} .

Matrice	Ω_2	Ω_4	Ω_6	référence
YAG	0.7	1.2	0.45	[caird 1975]
YAP	0.67	2.3	0.74	[weber 1973]
YLF	2.31	1.38	1.11	Ce travail
LLF	1.5	0.93	0.87	[Cornacchia 2008]
Zblan	2.31	1.28	1.17	[Doualan 2003]
CaF2	1.21	1.63	1.51	Ce travail

Tableau 2.12 : Paramètres de Judd-Ofelt calculés dans différentes matrices dopées Tm^{3+}

On constate que les valeurs de Ω_i dans la matrice CaF_2 sont plus grandes que celles des verres d'oxyde (YAG, YAP) et approchent de celles des verres fluorés (ZBLAN). Cela peut être expliqué par la covalence plus élevée des liaisons chimiques entre les ions terres rares et du ligand dans les cristaux de fluorures par rapport à celle qui s'établit dans les ions d'oxyde qui est relativement faible. Généralement, l'intensité des paramètres J.O peuvent refléter la rigidité des matrices cristallines. En effet, Jorgensen et Reisfeld [Jorgensen 1993] ont montré que la valeur de Ω_2 est étroitement liée à la symétrie du ligand et au degré de covalence du matériau hôte. Le paramètre Ω_6 est lui aussi lié à la rigidité de la matrice hôte. Dans la matrice CaF_2 , les valeurs Ω_2 et Ω_6 sont relativement élevées. Généralement, les paramètres Ω_i calculés dans la matrice YLF sont proches de ceux obtenus dans la matrice CaF_2 , à l'exception de la valeur de Ω_2 qui est légèrement supérieur dans la matrice YLF, cela indique que le cristal YLF possède un degré de covalence plus élevé que le CaF_2 .

Les probabilités de transition, les rapports de branchement ainsi que les durées de vie radiatives des différents niveaux ont été déterminés en utilisant les paramètres Ω_i . Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau (2.13).

Transition	Longueur d'onde (nm)	$A^{DE}(s^{-1})$	$A^{DM}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1799.9	81.09	0	12.33	1
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1199.9	136.5926	42.0216	5.56	0.9934
$\rightarrow {}^3F_4$	4060.1	1.1697	0.0142		0.0065
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	768	517.1411	0	1.7105	0.884
$\rightarrow {}^3F_4$	1410	47.4074	0.3545		0.08
$\rightarrow {}^3H_5$	2155.2	12.718	6.9973		0.033
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$	683	1393.3		0.6418	0.89
$\rightarrow {}^3F_4$	1153	47.6827	36.2581		0.0538
$\rightarrow {}^3H_5$	1627.1	79.1014			0.05
$\rightarrow {}^3H_4$	5589.7	1.6775	$3.3457 \cdot 10^{-4}$		0.001
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$	659.02	485.6321	0	1.2616	0.612
$\rightarrow {}^3F_4$	1067	151.1985	0		0.19
$\rightarrow {}^3H_5$	1460.1	151.7882	0		0.191
$\rightarrow {}^3H_4$	4017.7	4.023	0		0.005
$\rightarrow {}^3F_3$	14245	0.0036	0.006		$1.34 \cdot 10^{-5}$
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	457	364.6857	0	0.8992	0.3279
$\rightarrow {}^3F_4$	606.02	137.0624	74.3168		0.019
$\rightarrow {}^3H_5$	738.01	385.2482	2.71		0.034
$\rightarrow {}^3H_4$	1123	98.4065	0.3693		0.088
$\rightarrow {}^3F_3$	1477.1	35.8849	4.8113		0.034
$\rightarrow {}^3F_2$	1648	8.6487	0		0.0077
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	357	5200.4	0	0.0978	0.508
$\rightarrow {}^3F_4$	452	3543.3	0		0.347
$\rightarrow {}^3H_5$	509.01	74.6544	0		0.0072
$\rightarrow {}^3H_4$	666	647.0766	0		0.063
$\rightarrow {}^3F_3$	749.01	270.3877	5.0612		0.0269
$\rightarrow {}^3F_2$	776.16	434.6544	2.327		0.042
$\rightarrow {}^1G_4$	1636.1	50.2097	0		0.0049

Tableau 2.13 : Probabilités de transition, durée de vie radiative et rapport de branchement pour le Tm^{3+} dans un cristal CaF_2

La durée de vie du niveau 3F_4 est de $\tau_{\text{rad}}({}^3F_4) = 12.33$ ms avec un rapport de branchement $\beta_{3F_4 \rightarrow 3H_6} = 1$. Cette durée de vie est très supérieure à celle du niveau 3H_4 $\tau_{\text{rad}}({}^3H_4) = 1.71$ ms dont le rapport de branchement est $\beta_{3H_4 \rightarrow 3F_6} = 0.08$. D'après les probabilités de transitions calculées, une telle transition autour de $1.9 \mu\text{m}$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) est favorisée par rapport à celle autour de $1.45 \mu\text{m}$ (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$). Par ailleurs, une émission autour de $2.3 \mu\text{m}$ peut se produire associée à la transitions ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ avec un rapport de branchement $\beta_{3H_4 \rightarrow 3H_5} = 0.033$. Cette longueur d'onde est intéressante puisque il existe plusieurs domaines d'application comme la détection des gaz tel que le CO_2 (voir l'introduction générale). Dans les deux cas d'étude, les cristaux de fluorures CaF_2 et YLF dopés Tm^{3+} présentent un temps de vie radiatif long du niveau 3F_4 par comparaison avec d'autres matrices hôtes telle que les oxydes : 1.9 ms (YVO_4) [Lisiecki, 2006], 5 ms (YALO) [Barnes, 2006] et 0.79 ms (YAG) [caird 1975].

Les diodes lasers commerciales disponibles autour de 800 nm ont été principalement développées pour le pompage du Nd: YAG à 808 nm. Pour le pompage des ions Tm^{3+} , le domaine de ces diodes a été étendu jusqu'à 792 nm. Dans cette bande, elles sont plus coûteuses et possèdent une brillance et des puissances de sortie inférieures à celles qui fonctionnent autour de 808 nm. Le pompage des cristaux de fluorures dopés Tm tel que YLF ne peuvent s'effectuer au pic d'absorption le plus intense, il se fait sur un pic secondaire à 792 nm. En raison de l'absorption plus faible, des cristaux de longueurs plus grandes ou des dispositifs permettant plusieurs passages de faisceau pompe requis pour réaliser une absorption suffisante de la puissance de pompe.

C.1.3. YLF: Ho^{3+}

Le spectre d'absorption a été réalisé sur un cristal YLF : 1% Ho^{3+} d'épaisseur 0.35 cm. La matrice étant uniaxe, une série de spectres a été enregistrée en lumière polarisée à l'aide du spectromètre Perkin Elmer. Le spectre d'absorption a été calibré en section efficace d'absorption pour 13 bandes d'absorption à partir du niveau fondamental 5I_8 (cf. Figure 2.16 et 2.17)

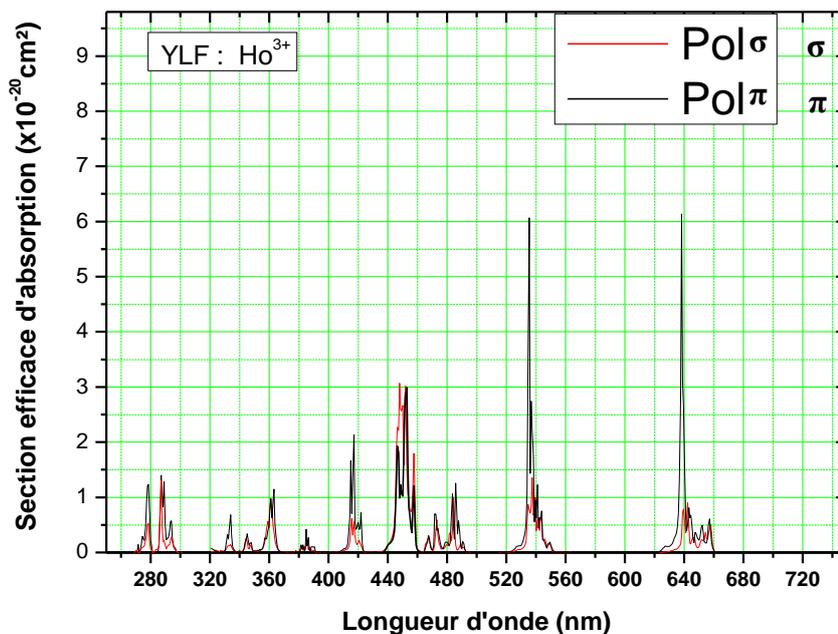


Figure 2.16 : Spectre d'absorption d'YLF: Ho^{3+} entre 250 et 700 nm

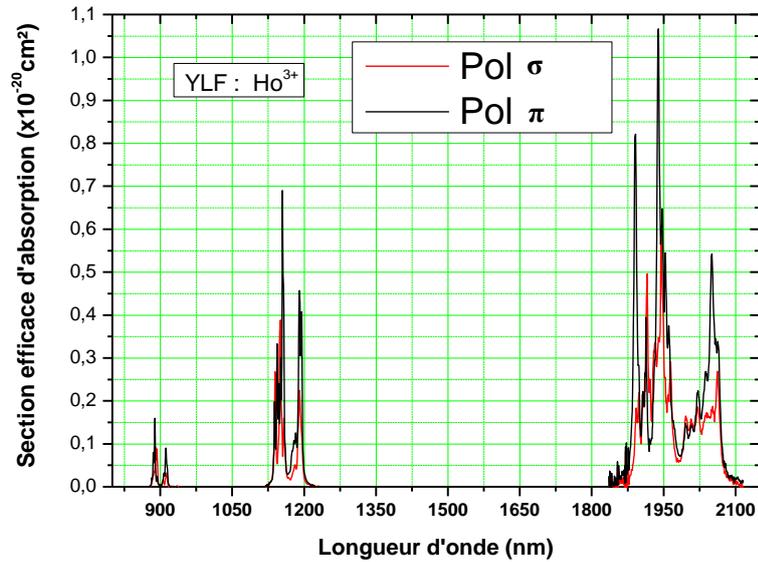


Figure 2.17 : Spectres d'absorption d'YLF: Ho³⁺ entre 800 et 2200 nm

La transition vers le niveau 5I_4 autour de 750 nm n'est pas visible sur le spectre, du fait de sa trop faible valeur de section efficace d'absorption. En revanche, la transition ayant la section efficace la plus intense est $^5I_8 \rightarrow ^5F_1 + ^5G_6$ centrée autour de 640 nm avec $\sigma_{\text{abs}} = 6.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ en polarisation (π). La transition intéressante pour une émission laser autour de 2 μm est $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, quia une section efficace d'absorption maximale de $\sigma_{\text{abs}} = 0.60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ en polarisation (σ) à 1945 nm et $\sigma_{\text{abs}} = 1,05 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ en polarisation (π) à 1938 nm, légèrement supérieure à celle observée dans le YAG qui est égale $0.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 1,91 μm [Schollem 2010].

Afin de quantifier l'écart entre les sections efficaces moyennes intégrées mesurées, nous avons calculé les sections efficaces moyennes intégrées sur l'ensemble des bandes en utilisant le formalisme de Judd-Ofelt. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.14.

<i>Transition</i> 5I_8 vers	Longueur d'onde moyenne (nm)	Section efficace moyenne intégrée ($\times 10^{-20}$ cm ² .nm)	
		$\int \sigma_{abs}^{mesurée} d\lambda$	$\int \sigma_{abs}^{calculée} d\lambda$
\rightarrow^5I_7	1971	52	56.248
\rightarrow^5I_6	1166	8.54	10.757
\rightarrow^5I_5	895	0.986	1.184
\rightarrow^5I_4	786	0.09	0.075
\rightarrow^5F_5	643.7	12.38	8.937
$\rightarrow^5F_4+^5S_2$	538	2.9	1.524
$\rightarrow^5F_2+^5F_3+^3K_8$	479.7	6.4	4.69
$\rightarrow^5F_1+^5G_6$	450	8	8.437
\rightarrow^5G_5	417.25	4.5	5.601
$\rightarrow^3K_7+^5G_4$	385	0.8	0.572
$\rightarrow^3D_2+^3H_6+^5G_3$	360	3.7	2.084
$\rightarrow^3L_9+^5G_3$	347	0.97	0.557
$\rightarrow^3F_4+^3K_6$	325	1.04	0.698

Tableau 2.14 : Sections efficaces d'absorption moyennes intégrées calculées et mesurées pour chaque transition de l'ion Ho³⁺ dans YLF

Comme le montre le tableau 2.15, pour la transition $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, l'écart entre les sections efficaces calculées et mesurées est de l'ordre de 5%. Avec une section efficace intégrée mesurée égale à 52×10^{-20} cm².nm, cette transition joue un rôle très important dans le calcul des paramètres de Judd-Ofelt. Pour les autres transitions, les valeurs calculées et mesurées sont en bon accord. On remarque aussi que la transition $^5I_4 \rightarrow ^5I_8$ est de très faible intensité. En effet, cette transition n'est la plupart du temps pas prise en compte dans la littérature dans le calcul des paramètres de Judd-Ofelt.

Sur la base des spectres d'absorption, les paramètres de Judd-Ofelt qui ont été obtenus sont de $\Omega_2 = \dots \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 2.171 \times 10^{-20}$ et $\Omega_6 = 1.682 \times 10^{-20}$. (en cm²). Les paramètres de Judd-Ofelt déterminés dans cette étude sont en accord raisonnable avec des études antérieures ($\Omega_2 = 0.96 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 2.05 \times 10^{-20}$ cm² et $\Omega_6 = 1.43 \times 10^{-20}$ cm², RMS = 0.19×10^{-20} cm²) [Walsh 1998].

Malgré un écart type RMS élevé égal à 0.3×10^{-20} cm², les paramètres Ω_j calculés sont quasiment identiques à ceux calculés par Walsh [Walsh 1998].

Transition	Longueur d'onde (nm)	$A^{DE}(s^{-1})$	$A^{DM}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$	1943	53.728	18.94	13.83	1
${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$	1167	11.411	8.843		0.143
$\rightarrow {}^5I_8$	2922.3	121.252	0	7.089	0.856
${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$	3906.3	3.989	1.502		0.072
$\rightarrow {}^5I_7$	1650.2	60.566	0		0.603
$\rightarrow {}^5I_8$	899.04	9.298	0	8.991	0.3933
${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_5$	4840.3	3.37	1.796		0.0693
$\rightarrow {}^5I_6$	2158	25.908	0		0.347
$\rightarrow {}^5I_7$	1227	36.531	0		0.49
$\rightarrow {}^5I_8$	750.02	6.889	0	13.475	0.092
${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_4$	4454.3	0.027	0		1.62×10^{-5}
$\rightarrow {}^5I_5$	2319.1	4.893	0		0.00298
$\rightarrow {}^5I_6$	1328	65.541	0		0.04
$\rightarrow {}^5I_7$	964.79	297.336	0		0.181
$\rightarrow {}^5I_8$	648	1273	0	0.612	0.775
${}^5S_2 \rightarrow {}^5F_5$	3415.3	0.293	0		0.00016
$\rightarrow {}^5I_4$	1934.2	29.031	0		0.016
$\rightarrow {}^5I_5$	1382	28.508	0		0.0158
$\rightarrow {}^5I_6$	1020.1	114.96	0		0.063
$\rightarrow {}^5I_7$	750.02	659.663	0		0.3656
$\rightarrow {}^5I_8$	543.01	971.821	0	0.559	0.5386
${}^5F_4 \rightarrow {}^5S_2$	6756.8	0.0076	0		2.5×10^{-6}
$\rightarrow {}^5F_5$	3296	1.71	2.555		0.0014
$\rightarrow {}^5I_4$	1877.2	16.256	0		0.005
$\rightarrow {}^5I_5$	1299.8	96.104	0		0.0316
$\rightarrow {}^5I_6$	1004	186.049	0		0.0611
$\rightarrow {}^5I_7$	742	265.864	0		0.0874
$\rightarrow {}^5I_8$	539	2472	0	0.331	0.813

Tableau 2.15 : Probabilités de transition, rapports de branchement et durées de vie des niveaux d'énergie de l'ion Ho^{3+} dans l'YLF

Le tableau 2.15 présente l'ensemble des probabilités de transition et des durées de vie déduites à partir des paramètres Ω_j mentionnés précédemment. La validité de ses résultats sera discutée en les comparant avec les durées de vie déterminées expérimentalement.

La durée de vie calculée du niveau 5I_7 est égale à 13.83 ms. Cette valeur est en accord avec la durée de vie mesurée (13.92 ms) [Walsh 1998]. La durée de vie mesurée semble légèrement surestimée cette différence est due d'une part à des phénomènes de réabsorption et d'autre part au transfert d'énergie.

Walsh et al [Walsh 1998] ont mesuré expérimentalement les rapports de branchement relatifs aux niveaux 5I_5 , 5F_5 et 5S_2 . Le tableau 2.16 présente les résultats à la fois expérimentaux et calculés à l'aide de formalisme J.O ainsi que les rapports de branchement de notre étude.

Transition	[Walsh1998]		Ce Travail
	$\beta_{\text{mesuré}}$	$\beta_{\text{Judd-Ofelt}}$	$\beta_{\text{Judd-Ofelt}}$
$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$	0.3822	0.3944	0.3933
$^5I_5 \rightarrow ^5I_7$	0.61	0.53	0.60
$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	0.84	0.77	0.775
$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$	0.15	0.18	0.181
$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$	0.69	0.67	0.53
$^5S_2 \rightarrow ^5I_7$	0.25	0.22	0.36

Tableau 2.16 : Rapports de branchement calculés et mesurés

On observe un bon accord entre les résultats expérimentaux, calculés comparés à nos résultats à l'exception de la transition $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$. Un tel écart peut s'expliquer par le fait d'avoir considéré les niveaux 5S_2 et 5F_4 comme un seul et même niveau lors de l'ajustement des paramètres Ω_j .

C.1.4. $CaF_2 : Ho^{3+}$

Le spectre d'absorption a été réalisé sur un cristal $CaF_2 : 1\% Ho^{3+}$ d'épaisseur 0.144 cm. La matrice étant isotrope, une seule série de spectres enregistrés en lumière non polarisée à l'aide du spectromètre Perkin Elmer. Le spectre d'absorption a été calibré ensuite en section efficace d'absorption pour 13 bandes à partir du niveau fondamental 5I_8 .

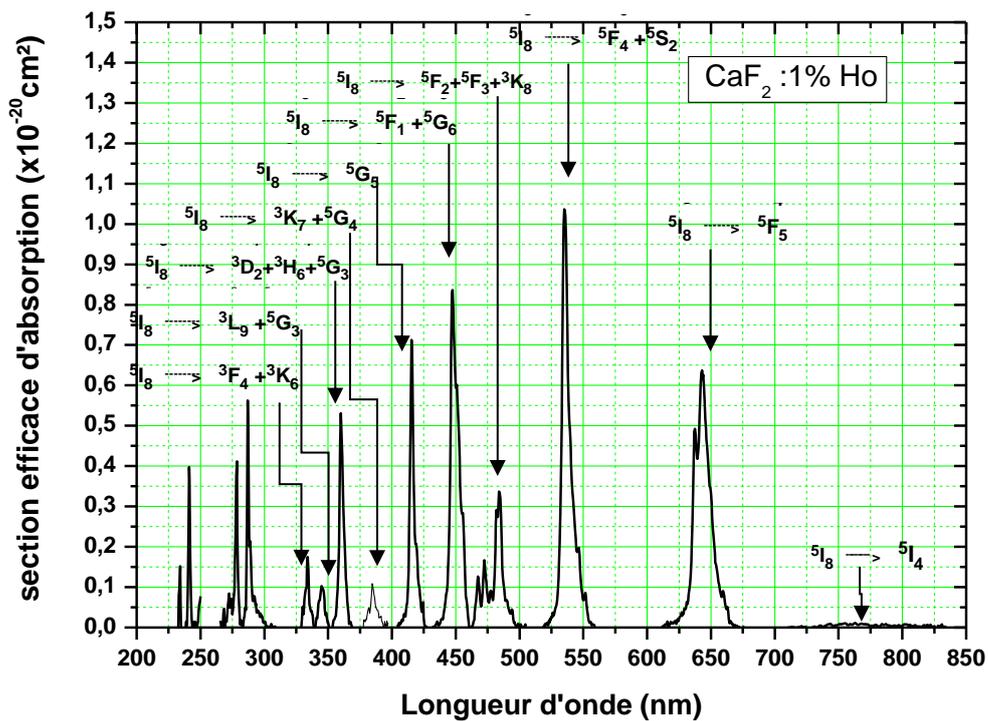


Figure 2.18 : Section efficace d'absorption de $\text{CaF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ entre 300 et 800 nm

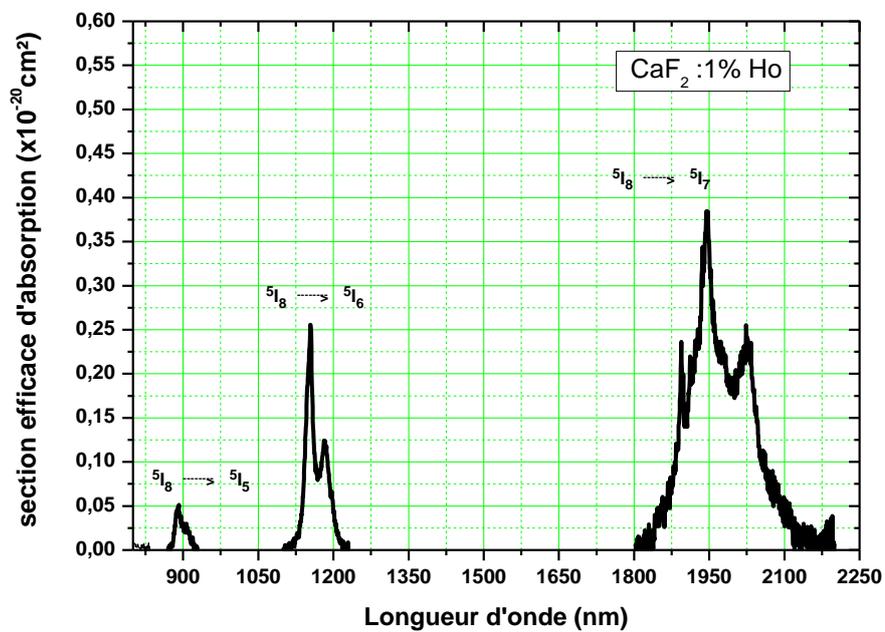


Figure 2.19 : Spectre d'absorption de $\text{CaF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ entre 800 et 2400 nm

Nous avons reporté les sections efficaces d'absorption dans le tableau (2.17)

<i>Transition</i> 5I_8 vers	Longueur d'onde moyenne (nm)	Section efficace intégrée ($\times 10^{-20}$ cm ² .nm)	
		$\int \sigma_{abs}^{mesurée} d\lambda$	$\int \sigma_{abs}^{calculée} d\lambda$
\rightarrow^5I_7	1974	43.85	49.7156
\rightarrow^5I_6	1166.4	8.15	9.179
\rightarrow^5I_5	899.28	1.12	1.0048
\rightarrow^5I_4	786	0.52	0.0649
\rightarrow^5F_5	644	9.62	7.0728
$\rightarrow^5F_4+^5S_2$	538.25	8.86	1.3143
$\rightarrow^5F_2+^5F_3+^3K_8$	481	3.64	4.0434
$\rightarrow^5F_1+^5G_6$	450.16	6.8	6.8725
\rightarrow^5G_5	417.21	3.28	4.0151
$\rightarrow^3K_7+^5G_4$	386	0.694	0.4634
$\rightarrow^3D_2+^3H_6+^5G_3$	362	2.26	1.6928
$\rightarrow^3L_9+^5G_3$	345	0.55	0.4773
$\rightarrow^3F_4+^3K_6$	334.43	0.65	0.519

Tableau 2.17. Sections efficaces d'absorption intégrées mesurées et calculées pour chaque transition de l'ion Ho^{3+} dans le CaF_2

Le spectre d'absorption de $CaF_2 : Ho^{3+}$ présente plusieurs pics d'absorption dans le visible. Afin de comprendre le transfert d'énergie dans les systèmes dopés Tm et co-dopés Ho, nous cherchons à caractériser la transition autour de 1900 nm ($^5I_8 \rightarrow ^5I_7$). La section efficace d'absorption la plus intense située à 1947 nm est de 0.38×10^{-20} cm². Cette bande d'absorption est assez large (FWHM = 248 nm), en outre cette transition est grandement impliquée dans l'analyse de Judd-ofelt puisque elle présente la section efficace intégrée la plus importante (~ 44 cm².nm). Cette section efficace d'absorption reste faible devant celle mesurée dans le YAG [Schollem 2010] et l'YLF.

Les forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques ont été déterminées à l'aide de l'analyse de J.O à partir des sections efficaces intégrées. Les contributions magnétiques sont approximativement les mêmes que celles déjà calculées pour les matrices dopées Tm, celles-ci ne dépendent que de l'ion étudié et sont globalement très faibles par rapport aux contributions diélectriques. Nous avons calculés ensuite les paramètres de Judd-Ofelt. Les résultats obtenus sont donc $\Omega_2 = 0.369 \times 10^{-20}$, $\Omega_4 = 1.59 \times 10^{-20}$ et $\Omega_6 = 1.49 \times 10^{-20}$ cm². Il s'agit des valeurs obtenues lors de

la résolution des treize équations d'absorption décrivant les treize premières bandes dont certaines contiennent plusieurs transitions. L'erreur commise est relativement faible, puisqu'elle est de l'ordre de $0.36 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ce qui est tout à fait satisfaisant pour effectuer le calcul des temps de vie radiatifs. La comparaison avec d'autres matériaux figure dans le tableau 2.18.

Cristal	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	RMS ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Références
CaF ₂ :Ho	0.369	1.59	1.49	0.36	Ce travail
YLF:Ho	0.89	2.17	1.68	0.3	Ce travail
YLF:Ho	0.96	2.05	1.43	0.19	[Walsh1998]
KYF ₄ :Ho	0.48	2.91	0.73	0.29	[Sani 2006]
LuLiF ₄ :Ho	1.238	2.214	2.111	0.108	[Walsh2005]
YAG:Ho	1.2	5.29	1.48	-	[Kaminskii1996]

Tableau 2.18 : Comparaison des Paramètres de Judd-Ofelt de l'ion Ho³⁺ dans différentes matrices.

Comme on pouvait s'y attendre, les paramètres de Judd-Ofelt sont très semblables dans les cristaux de fluorures YLF, LuLiF₄ et CaF₂. Dans ces cristaux, le paramètre Ω_4 est le plus intense. Les paramètres J.O les plus intenses sont calculés dans le cristal YAG.

Les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement ainsi que les durées de vie radiatives ont finalement été calculées. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.19.

À l'examen du tableau 2.19, on constate que la durée de vie radiative du niveau ⁵I₇ est très longue (16.85 ms), alors que sa durée de vie radiative mesurée est environ 17.2 ms (c.f paragraphe C.4.4). La différence entre les deux valeurs est due au phénomène de réabsorption. La transition ⁵I₇ → ⁵I₈ possède par ailleurs une composante dipolaire magnétique très importante ($A_{dm} = 17.23 \text{ s}^{-1}$). La matrice CaF₂:Ho³⁺ possède des propriétés spectroscopique favorables en vue d'une émission autour de 2 μm. De plus, la faible énergie des phonons (460 cm⁻¹) limitera les relaxations non radiatives depuis le niveau ⁵I₇ vers le niveau fondamental.

Transition	Longueur d'onde (nm)	$A^{DE}(s^{-1})$	$A^{DM}(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$	β
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$	1943	42.0988	17.2384	16.8528	1
${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$	1167	9.1935	8.2976		0.14
$\rightarrow {}^5I_8$	2922.3	99.3685	0	8.5573	0.85
${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$	3906.3	3.1471	1.4067		0.0533
$\rightarrow {}^5I_7$	1650.2	50.104	0		0.5867
$\rightarrow {}^5I_8$	899.04	6.9597	0	11.71	0.3598
${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_5$	4840.3	2.7123	1.6811		0.0717
$\rightarrow {}^5I_6$	2158	21.2404	0		0.346
$\rightarrow {}^5I_7$	1227	29.8861	0		0.488
$\rightarrow {}^5I_8$	750.02	5.7057	0	16.333	0.0933
${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_4$	4454.3	0.0184	0		$1.47 \cdot 10^{-5}$
$\rightarrow {}^5I_5$	2319.1	3.9353	0		0.00315
$\rightarrow {}^5I_6$	1328	52.1542	0		0.0417
$\rightarrow {}^5I_7$	964.79	226.2571	0		0.181
$\rightarrow {}^5I_8$	648	967.0807	0	0.8004	0.774
${}^5S_2 \rightarrow {}^5F_5$	3415.3	0.2096	0		0.0001
$\rightarrow {}^5I_4$	1934.2	23.5889	0		0.0158
$\rightarrow {}^5I_5$	1382	23.4068	2.3956		0.0157
$\rightarrow {}^5I_6$	1020.1	92.8688	0		0.0622
$\rightarrow {}^5I_7$	750.02	546.3268	0		0.3664
$\rightarrow {}^5I_8$	543.01	804.4752	0	0.6707	0.539
${}^5F_4 \rightarrow {}^5S_2$	1480	0.00611	0		$2.60 \cdot 10^{-6}$
$\rightarrow {}^5F_5$	3296	1.3531	0		0.000558
$\rightarrow {}^5I_4$	1877.2	13.2133	0		0.005674
$\rightarrow {}^5I_5$	1299.8	76.0334	0		0.0324
$\rightarrow {}^5I_6$	1004	137.0193	0		0.0572
$\rightarrow {}^5I_7$	742	187.3936	0		0.07736
$\rightarrow {}^5I_8$	539	1942.2	0	0.4238	0.8266

Tableau 2.19 : Probabilités de transition, rapports de branchement et durées de vie des niveaux d'énergie de l'ion Ho^{3+} dans le CaF_2

C.2. Caractéristique en émission

C.2.1. Montage expérimental

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine 1200-2300 nm afin de permettre l'étude des transitions ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ autour de $1.45\mu\text{m}$ et ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ autour de $1.9\mu\text{m}$ du Tm^{3+} et ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ autour de $2\mu\text{m}$ de l' Ho^{3+} . L'excitation des échantillons se fait sur le niveau ${}^3\text{H}_4$ à l'aide d'un laser Saphir Titane continu pompé par un laser Verdi. Ce laser d'excitation délivre une puissance de 2 W, et est accordable entre 690 nm et 980 nm. Pour les cristaux de YLF, on utilise un rotateur de polarisation pour avoir une configuration π (champ électrique incident parallèle à l'axe cristallographique « c »). Le faisceau de pompe est focalisé sur l'échantillon par une lentille de focale 100mm. La lumière émise par l'échantillon est focalisée par une lentille de focale 25 mm sur une fibre de silice de diamètre de cœur égale à $600\mu\text{m}$. La fibre est connectée à un analyseur de spectre optique (OSA) YOKOGAWA (AQ6375) qui permet l'acquisition du signal sur une bande large entre 1200 et 2400 nm. Cet appareil présente une bonne résolution pour la région autour de $1.9\mu\text{m}$ (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$). On utilise un deuxième analyseur de spectre optique de Type ANDO AQ-6315E sensible entre 350 et 1750 nm pour assurer une meilleure résolution pour la région autour de $1.45\mu\text{m}$ (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$).

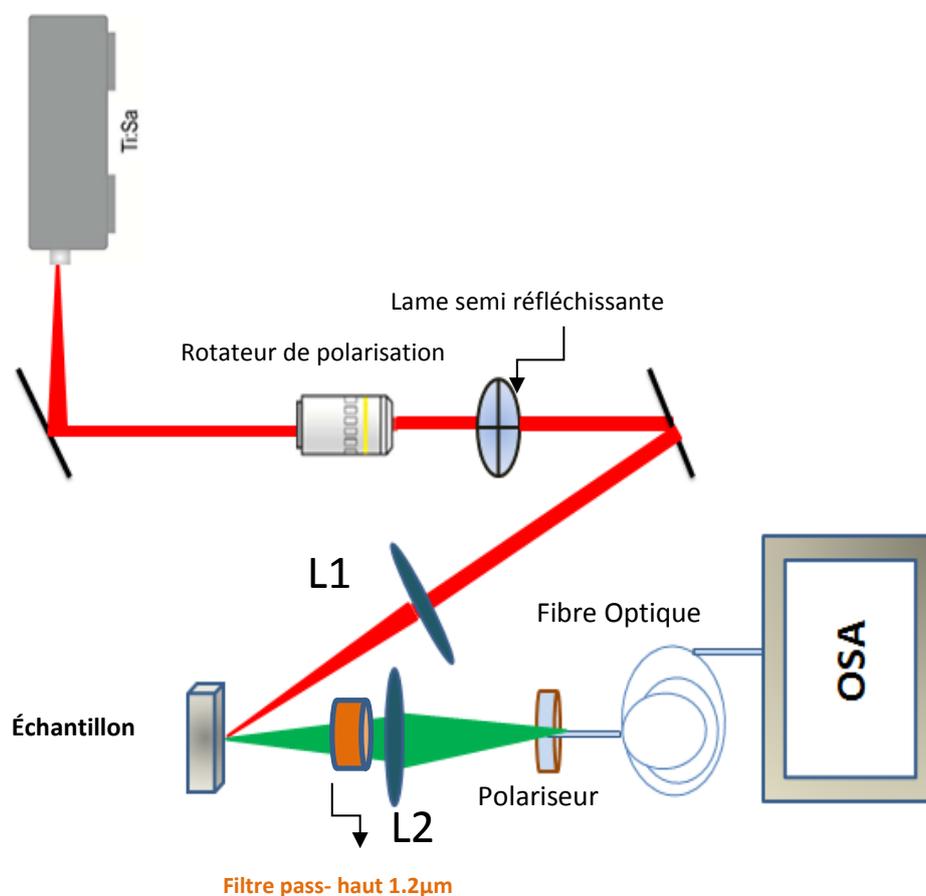


Figure 2.20: Montage expérimental pour l'acquisition du spectre d'émission

On fait varier la puissance de pompage à l'aide d'un montage constitué d'une lame $\lambda/2$ et d'un polariseur. Cela évite la dégradation du faisceau de pompe qui se produit lorsque l'on fait varier

directement la puissance du laser Sa-Ti. L'échantillon est placé sur un support que l'on peut tourner pour ajuster l'axe optique du cristal (axe « c ») avec le faisceau incident. La lumière émise qui est collectée traverse ensuite un filtre passe haut pour bloquer la lumière résiduelle de la pompe puis un polariseur qui permet de choisir la polarisation de mesure souhaitée.

L'intensité mesurée par ce dispositif doit ensuite être corrigée de la réponse spectrale du montage. La fonction de transfert du montage est déterminée en enregistrant le spectre d'une lampe à filament de tungstène portée à 2800K. Il est comparé au spectre théorique du corps noir corrigé de l'émissivité du tungstène. Cette fonction de transfert rend compte de la combinaison de la réponse spectrale des différents éléments. En fonction des orientations respectives du polariseur et du cristal, la réponse du montage ou la fonction de transfert de montage $T_{\pi,\sigma}(\lambda)$ est définie comme suit :

$$T_{\pi,\sigma}(\lambda) = \frac{I_{\pi,\sigma mes}(\lambda)}{L_{CN}(\lambda)} \quad (2.40)$$

Avec $I_{\pi,\sigma mes}(\lambda)$: intensité mesurée de la lampe

$L_{CN}(\lambda)$: Intensité théorique émise par un corps noir donnée par :

$$L_{CN}(\lambda) = \frac{8\pi.h.c}{\lambda^5} \frac{\varepsilon(\lambda,T)}{e^{\frac{h.c}{k_B.T\lambda}} - 1} \quad (2.41)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck et T la température. Dans notre cas $T = 2800$ K. $\varepsilon(\lambda,T)$ est l'émissivité de la lampe.

Cette fonction de transfert sera appliquée ensuite sur les intensités de fluorescence mesurées pour déterminer l'intensité de fluorescence réelle :

$$I_{\pi,\sigma réel.}(\lambda) = \frac{I_{\pi,\sigma mes}(\lambda)}{T_{\pi,\sigma}(\lambda)} \quad (2.42)$$

La figure (2.21) donne les fonctions de transfert calculées pour les deux polarisations. On remarque que les deux spectres ont la même forme mais qu'il y a un écart en intensité dû à l'alignement entre les deux polariseurs.

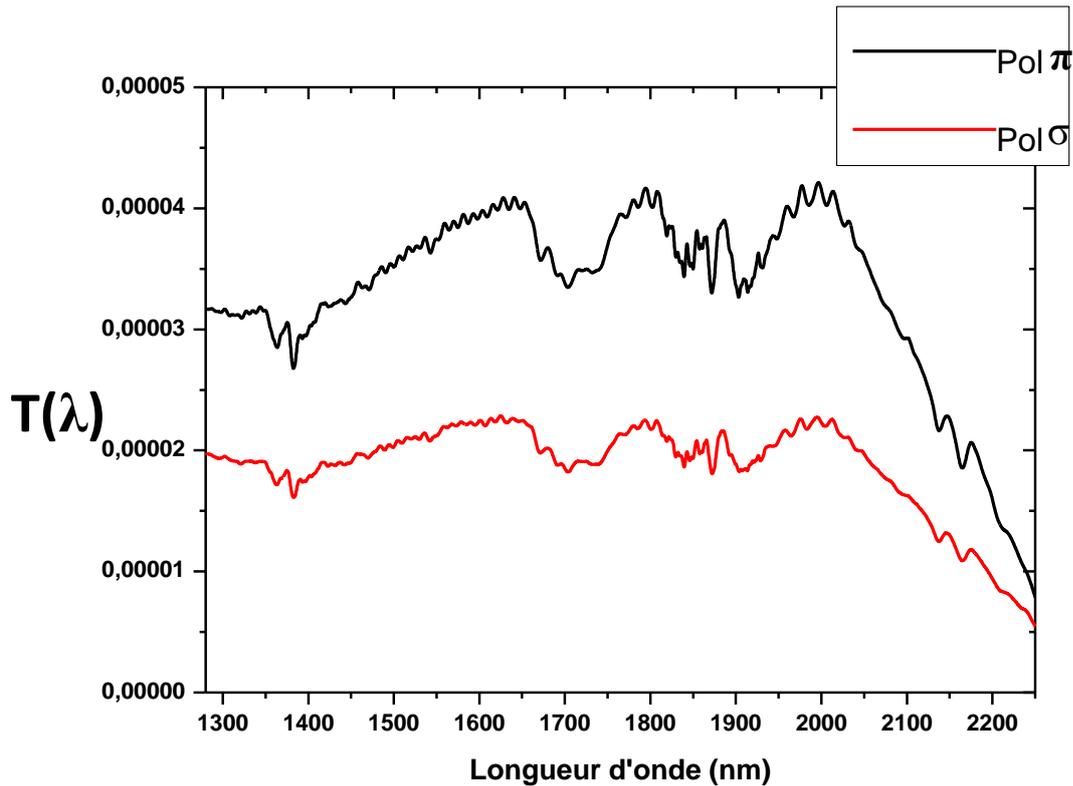


Figure 2.21 : Fonctions de transfert en polarisation σ et π de la chaîne de mesure avec l'analyseur de spectre optique

C.2.2. Spectres d'émission

C.2.2.1. Cristaux YLF : Tm^{3+} et YLF : $Tm^{3+}Ho^{3+}$

Concernant les cristaux YLF: Tm^{3+} et YLF: $Tm^{3+}Ho^{3+}$, l'excitation se fait dans la polarisation π sur le niveau 3H_4 de l'ion Thulium à 780 nm. L'enregistrement des spectres de fluorescences doit donc se faire dans les deux polarisations σ et π en utilisant le polariseur placé derrière la lentille de collection (L2) (voir figure 2.20). Ces différents spectres ont été corrigés de la réponse spectrale de montage. Les spectres de fluorescences normalisés sont présentés dans les figures (2.22) et (2.23)

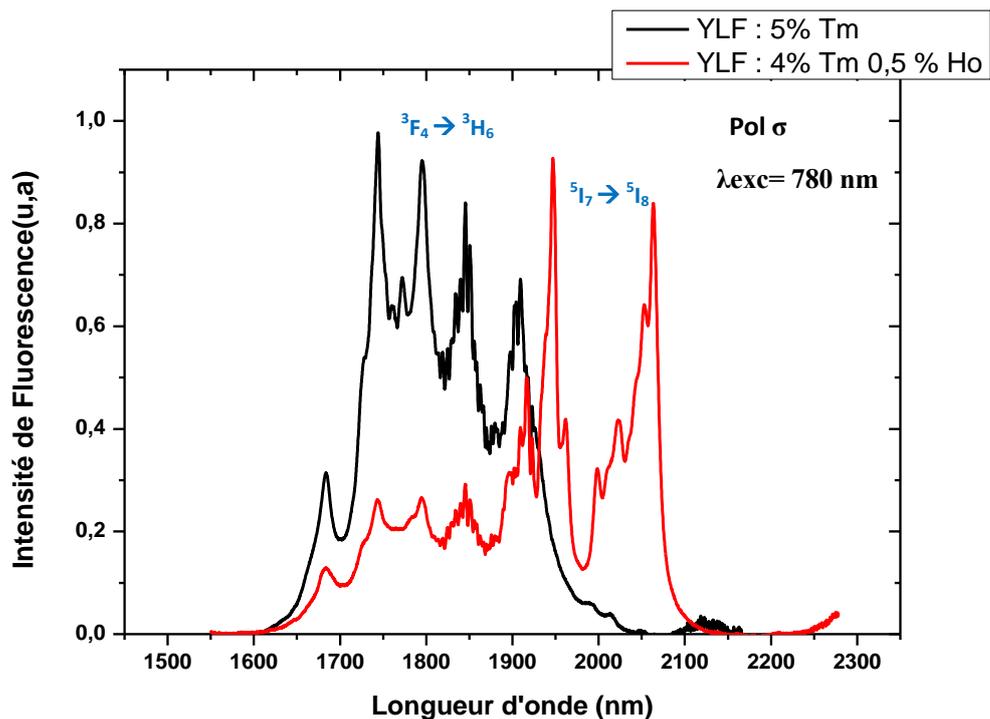


Figure 2.22 : Transitions ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ et ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ respectivement des ions Tm^{3+} et Ho^{3+} dans une matrice YLF pour une polarisation σ

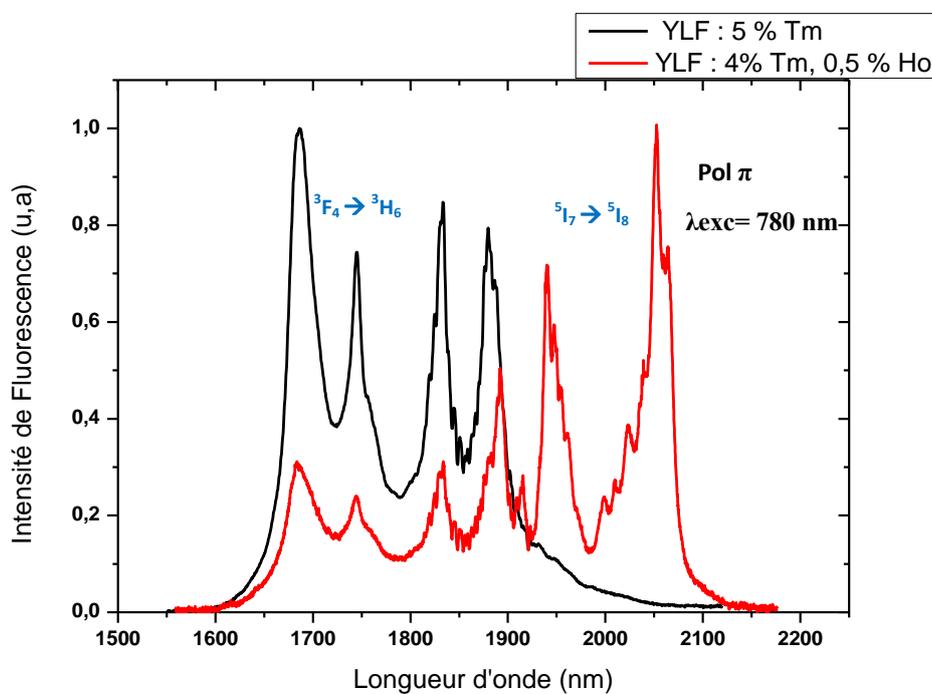


Figure 2.23 : Transitions ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ et ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ respectivement des ions Tm et Ho dans une matrice YLF pour une polarisation π

Le thulium possède un spectre d'émission très large et fortement structuré dans la matrice cristalline YLF. La transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ de l'ion Tm^{3+} possède une bande qui s'étend de 1.6 à 2,1 μm . Le pic le plus intense est centré à 1,744 μm pour la polarisation σ à 1,686 μm pour la polarisation π . Pour l'échantillon YLF :4% Tm^{3+} , 0.5% Ho^{3+} , l'excitation se fait sur le niveau 3H_4 du Tm^{3+} qui, par transfert d'énergie, peuple le niveau 5I_7 de l'ion Ho^{3+} . Cependant on remarque deux bandes d'émission : l'une autour de 1,9 μm liée à l'ion Tm^{3+} (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) et l'autre autour de 2 μm liée à l'ion Ho^{3+} (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$). Cette dernière est intense même avec une faible concentration en ions Ho^{3+} (0.5%), ce qui confirme l'efficacité du transfert d'énergie entre le niveau 3F_4 (Tm^{3+}) et le niveau 5I_7 (Ho^{3+}) dans la matrice YLF.

C.2.2.2. Cristaux $CaF_2 : Tm^{3+}$ et $CaF_2 : Tm^{3+} Ho^{3+}$

En excitant le niveau 3H_4 du Tm^{3+} à 760 nm, nous avons enregistré des spectres de fluorescences pour les trois échantillons CaF_2 1.34% Tm^{3+} , CaF_2 :4.49% Tm^{3+} et CaF_2 : 2% Tm^{3+} , 0.5% Ho^{3+} . La figure 2.24 représente l'évolution de fluorescence en fonction du taux de dopage après la correction de la réponse du montage.

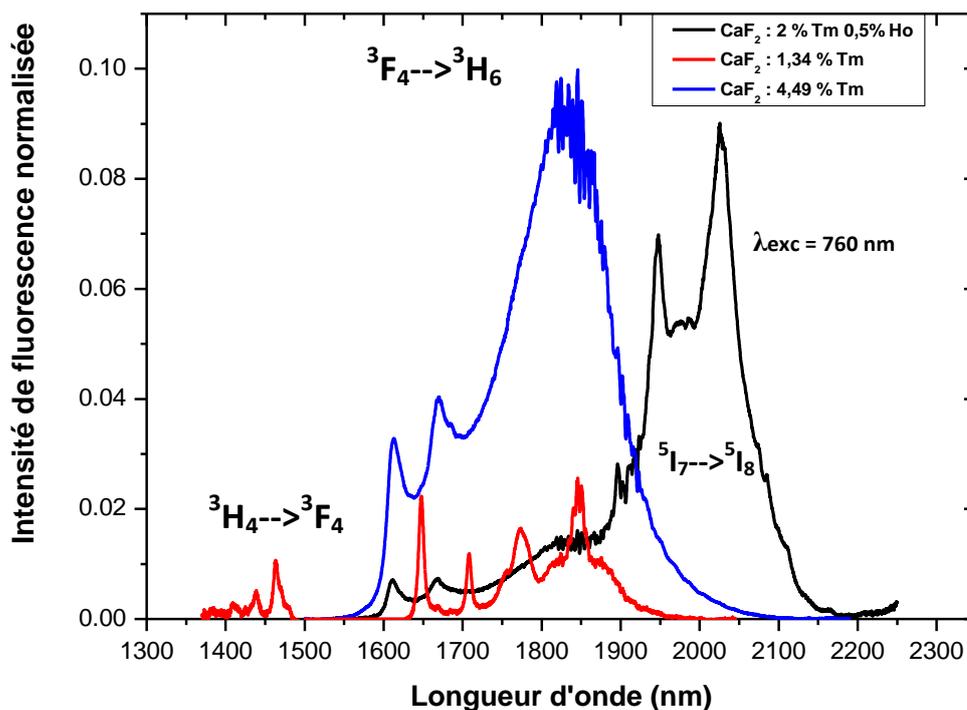


Figure 2.24 : spectres d'émission des cristaux CaF_2 dopés Tm^{3+} et Ho^{3+}

Avec une concentration relativement basse (1.34% Tm^{3+}), on observe les émissions autour de 1.45 μm (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) et autour de 1.8 μm (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) [Renard 2005] [Strickland 1997]. Lorsque l'on augmente le taux de dopage en ions Tm^{3+} , la bande d'émission autour de 1.8 μm change de forme et celle à 1.45 μm disparaît. Cela s'explique par la formation d'agrégats d'ions Tm^{3+} [Renard 2005]. Le principal transfert est la relaxation croisée entre les niveaux 3H_4 et 3H_6 qui aboutit au peuplement du niveau 3F_4 . Ce transfert très efficace annihile l'émission radiative du niveau 3H_4 . Comme nous le montre la figure (2.24), avec une concentration de 2% et 4.49% Tm^{3+} la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ n'est plus

visible alors que la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ est prédominante, ce qui confirme l'efficacité de relaxation croisée avec une concentration au-delà de 2% Tm^{3+} .

Concernant l'échantillon $CaF_2 : 2\%Tm^{3+} 0.5\% Ho^{3+}$, un transfert d'énergie se produit entre l'ion Tm^{3+} et l'ion Ho^{3+} . Le niveau excité 3F_4 de l'ion Tm^{3+} cède son énergie au niveau 5I_7 de l'ion Ho^{3+} qui se désexcite à son tour vers le niveau 5I_8 en émettant un photon autour de 2 μm . Ce phénomène conduit à une réduction notable de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ du Tm^{3+} au profit de la transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ de l' Ho^{3+} . L'ion Tm^{3+} joue donc bien ici le rôle d'un sensibilisateur pour l'ion Ho^{3+} .

C.2.3. Section efficace d'émission stimulée

C.2.3.1. YLF : Tm^{3+}

Le calcul de la section efficace d'émission stimulée de la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ autour de 1.9 μm est effectué par les méthodes de Fuchtbauer-Ladenburg (FL) et de réciprocité avec leur formule respective (B.2.2). Pour la méthode F-L, on prend le spectre de fluorescence enregistré à température ambiante et la valeur $\beta/\tau_{rad} = 1/10.15$ calculé par JO. Pour la méthode de réciprocité on utilise le spectre avec la longueur d'onde zéro-line $\lambda_{zl} = 1786$ nm et le rapport $Zl/Zu = 1.512$ [Braud 1999]

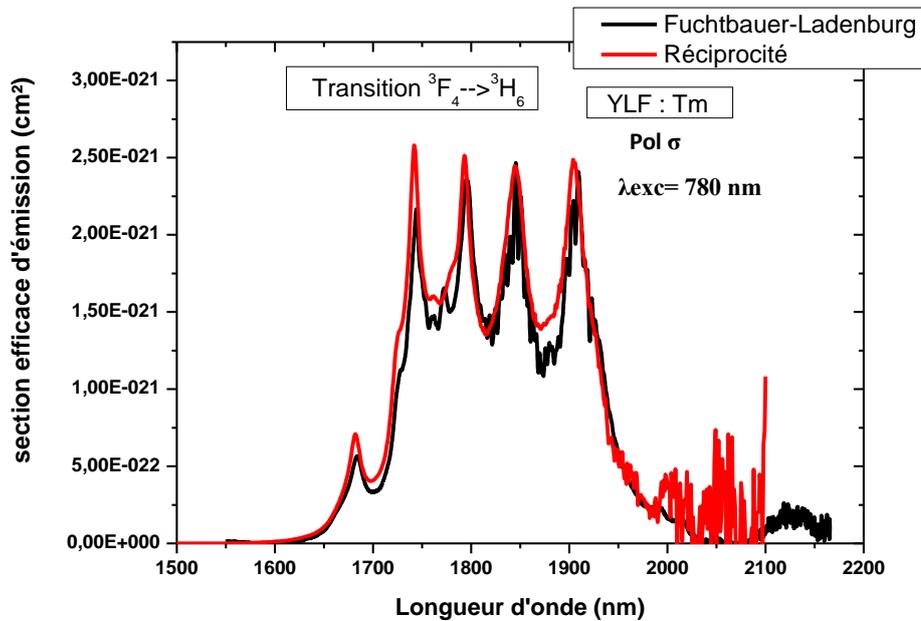


Figure 2.25: section efficace d'émission stimulée de l'ion Tm^{3+} dans la matrice YLF pour une polarisation σ

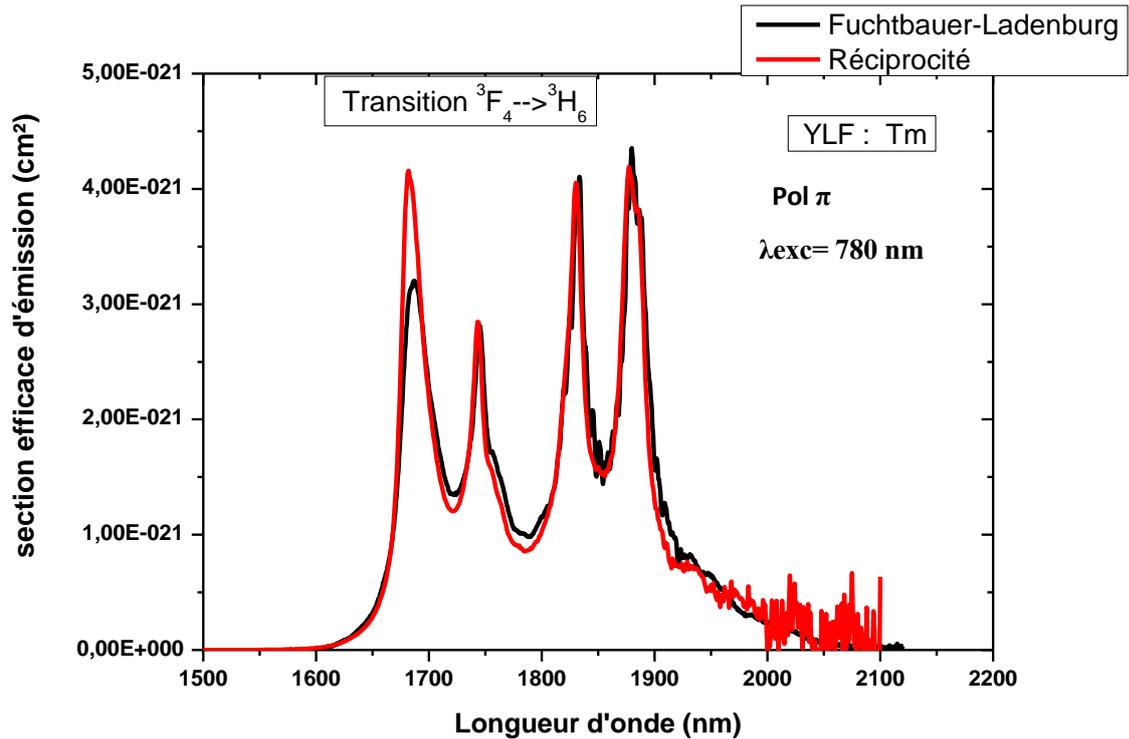


Figure 2.26 : section efficace d'émission stimulée de l'ion Tm^{3+} dans la matrice YLF pour une polarisation π

On a une bonne correspondance entre les deux spectres issus des 2 méthodes de calcul des sections efficaces d'émission. On observe un effet de réabsorption aux courtes longueurs d'onde sur les spectres issus des mesures de fluorescence. Pour la polarisation σ la section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}^{\sigma} = 0.242 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à $1.845 \mu\text{m}$. à cette valeur est la moitié de celle mesurée avec la polarisation π ($\sigma_{em}^{\pi} = 0.431 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) à $1.88 \mu\text{m}$. Dans le cas des cristaux de YLF:Tm il sera donc préférable de choisir une polarisation (π).

C.2.3.2. $CaF_2:Tm^{3+}$

La section efficace d'émission a été calculée pour la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ de l'échantillon $CaF_2:4.49\% Tm^{3+}$ en utilisant les deux méthodes décrites dans le paragraphe (B.2.2). La figure (2.27) montre la superposition des sections efficaces d'émission calculées par les deux méthodes

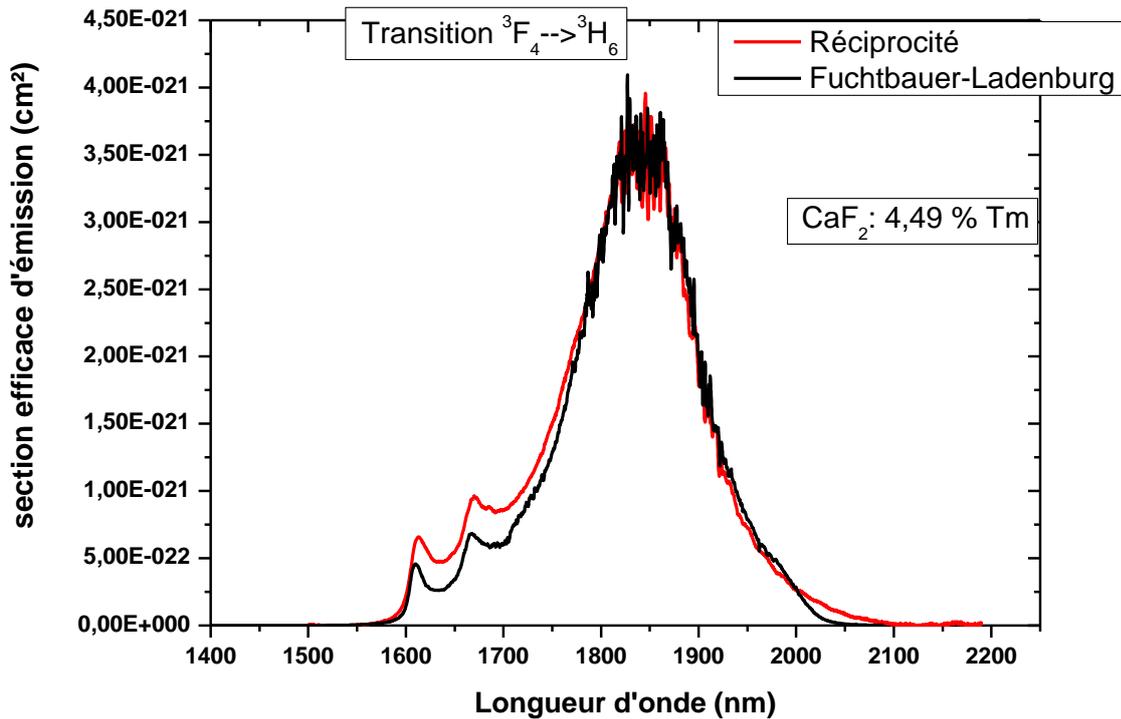


Figure 2.27 : Section efficace d'émission stimulée de l'ion Tm dans le CaF₂ pour la transition ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$

Les deux méthodes donnent deux spectres identiques. On remarque que le spectre obtenu avec la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (spectre noir) est très bruité autour de 1.8 μ m, cela s'explique par l'absorption de l'eau lors de l'acquisition du spectre de fluorescence. Dans le domaine des courtes longueurs d'ondes du spectre, un effet de réabsorption déforme légèrement le spectre. Si le faisceau de pompe excite un grand volume de cristal l'émission des ions situés en profondeur a une probabilité d'être réabsorbée dans le matériau avant d'atteindre la surface. On peut donc expliquer la différence d'intensité entre les deux spectres autour de 1.7 μ m. Les deux méthodes donnent une section efficace d'émission stimulée égale à $\sigma_{em}=0.381 \times 10^{-20}$ cm² à 1,843 μ m. Si on compare ce résultat à d'autres travaux [Renard 2005], on trouve un très bon accord. D'une manière générale, nos résultats sont inférieurs aux valeurs estimés dans les tungstates tel que le KGdW qui possède une section efficace d'émission stimulée très élevée $\sigma_{em} = 3 \times 10^{-20}$ [Petrov 2004]. En revanche, elle est supérieure à la section efficace d'émission stimulée dans le YAG qui vaut $\sigma_{em} = 0.22 \times 10^{-20}$ à 1.87 μ m [Payne 1992c]. Le tableau (2.20) récapitule les valeurs obtenues des sections efficaces d'émissions stimulées comparées à celles d'autres matrices dopées Tm³⁺.

Echantillon	Longueur d'onde d'émission (μm)	σ_{em} ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Références
CaF₂ : 4.49 % Tm	1842	0.38	Ce travail
ZBLAN : 3 % Tm	1825	0.34	[Doualan 2003]
LiYF₄ : 5 % Tm	1880 (Pol. π) 1845 (Pol. σ)	0.431 0.242	Ce travail
KY₃F₁₀ : 1 % Tm	1844	0.45	[Braud 2001]
YAG : 1 % Tm	1870	0.22	[Payne 1992c]
YVO₄ : 5 % Tm	1800	2.7 (Pol. π) 1.6 (Pol. σ)	[Ohta 1993]
KGdW : 3 % Tm	1838	3.0(Pol. π)	[Petrov 2004]
BaY₂F₈ 8 %Tm	1865	0.25(Pol. π)	[cornachia 2005]
KYF₄ :10%Tm	1846	0.183	[Sani 2006]
LuAG :2 % Tm	2023	0.166	[Scholle 2004]

Tableau 2.20 : comparaison des sections efficaces d'émissions stimulées dans différentes matrices dopées Tm³⁺

C.2.3.3. YLF :Ho³⁺

Nous avons calculé la section efficace d'émission stimulée pour la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l'ion Ho³⁺ dans YLF. En l'absence de source d'excitation directe du niveau 5I_7 de l'ion Ho³⁺ dans la matrice CaF₂, le spectre de fluorescence de la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ est déterminé en soustrayant les spectres enregistrés de YLF: 5 % Tm³⁺ de ceux de YLF : 4%Tm³⁺ :0.5% Ho³⁺, . Le spectre de fluorescence YLF:Ho³⁺ obtenu est calibré ensuite en section efficace d'émission stimulée et comparé à celui calculé avec la méthode de réciprocité

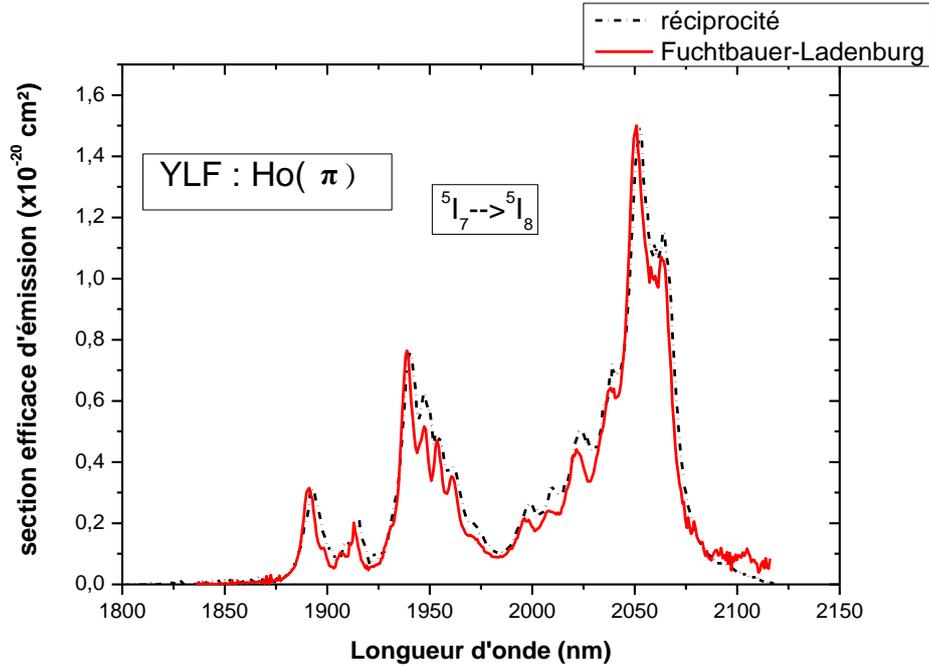


Figure 2.28 : section efficace d'émission moyenne de l'ion Ho dans la matrice YLF (transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) pour une polarisation π

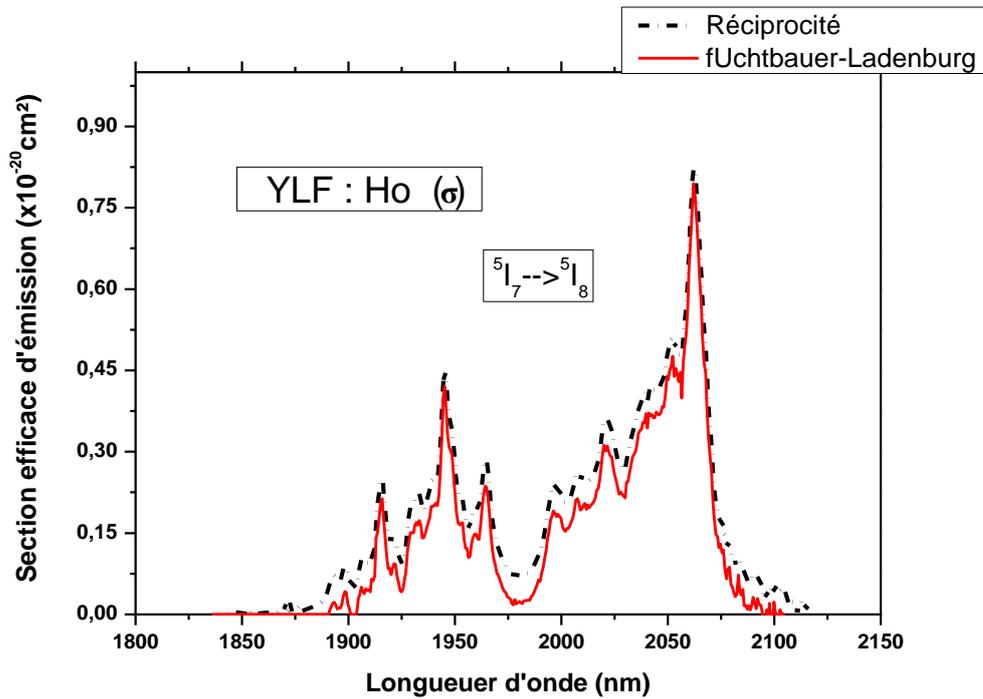


Figure 2.29 : section efficace d'émission stimulée moyenne de l'ion Ho^{3+} dans la matrice YLF (transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) pour une polarisation σ

Les sections efficaces d'émission présentent des maxima pour les polarisations π et σ respectivement de $1.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à $2.05 \text{ }\mu\text{m}$ et $0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à $2.063 \text{ }\mu\text{m}$. La largeur à mi-hauteur de la bande d'émission est de 100 nm environ pour les deux polarisations autour de $2 \text{ }\mu\text{m}$. On

privilégiera la polarisation π puisqu'elle présente une section efficace double par rapport à celle mesurée en polarisation (σ).

C.2.3.4. $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$

Avec la même méthode que celle utilisée pour la matrice YLF, nous avons utilisé les spectres de fluorescences des échantillon $\text{CaF}_2 : 2\% \text{ Tm}^{3+}, 0.5\% \text{ Ho}^{3+}$ et $\text{CaF}_2 : 4.49\% \text{ Tm}^{3+}$ pour établir les spectres de fluorescence de $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$. Nous avons calculé par la suite les sections efficaces d'émission stimulées (C.f. figures 2.30) .

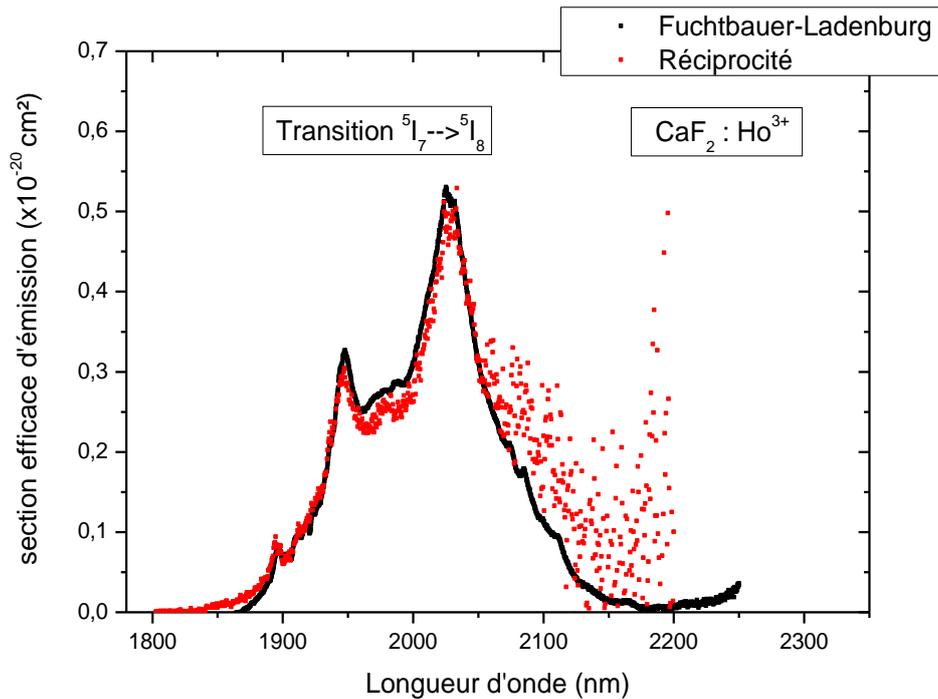


Figure 2.30 : Section efficace d'émission de l'ion Ho^{3+} dans le CaF_2 pour la transition ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$

Cristal	Longueur d'onde d'émission (μm)	$\sigma_{\text{emis}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	Références
LiYF_4	2.050 2.063	1.52 pol(π) 0.8 pol(σ)	Ce travail
CaF_2	2.025	0.53	Ce travail
LiYF_4	2.051 2.063	1.55 (pol π) 0.88 pol(σ)	[Walsh 2004]]
LiLuF_4	2.053	1.577(pol π)	[Walsh 2004]
KYF_4	2.073	0.38 pol(π)	[Galzerano 2004]
LiGdF_4	2.049	1.41 pol(π)	[Walsh 2004]
YAG	2.09	0.9	[Fan 1988]

Tableau 2.21 : comparaison des sections efficaces d'émissions stimulées des différentes matrices dopées Ho^{3+}

La section efficace d'émission stimulée présente un maximum de $0.53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ situé à 2025 nm. La raie d'émission à une largeur à mi-hauteur de 200 nm et le spectre est large et non structuré.

Le tableau 2.21 regroupe les valeurs des sections efficaces d'émissions stimulées dans différentes matrices.

Ayant une section efficace plus élevée, la matrice YLF semble beaucoup plus intéressante que la matrice CaF₂. Par contre la matrice CaF₂ offre des bandes moins structurées ce qui est très favorable pour l'accordabilité sur un large bande et pour la génération d'impulsions brèves. Le tableau 2.21 regroupe les valeurs des sections efficaces d'émissions stimulées dans différentes matrices. Dans un cristal YAG :Ho³⁺, la section efficace d'émission stimulée à 2.09 μm est environ 0.9x10⁻²⁰ cm² [Fan 1988], elle est plus faible que celle observée dans YLF par contre elle a plus grande longueur d'onde.

C.2.4. Section efficace de gain

Le calcul des sections efficace de gain permet de visualiser les longueurs d'onde qui peuvent donner des émissions laser sur la transition ³F₄ → ³H₆ pour les matrices dopés Tm et la transition ⁵I₇ → ⁵I₈ pour celles dopées Ho.

Connaissant les sections efficaces d'émission et d'absorption sur une même gamme de longueur d'onde, il est possible de calculer la section efficace de gain $\sigma_g(\lambda)$ qui est défini par l'expression suivante :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \cdot \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (2.43)$$

Où $\beta = N_e/N_{Tot}$ représente le taux d'inversion de population, N_e le nombre d'ions dans l'état excité et N_{Tot} le nombre d'ions total. L'effet laser peut être attendu à la longueur d'onde λ si $\sigma_g(\lambda) > 0$. Ce calcul permet d'estimer les longueurs d'onde laser les plus probables ainsi que le taux d'inversion de population minimal β_{min} pour établir un effet laser à une longueur d'onde bien déterminée.

C.2.4.1. Cristaux CaF₂ et YLF dopés Tm³⁺

Nous avons calculé les sections efficaces de gain pour différents rapports de population dans des cristaux de YLF et CaF₂ dopés Tm³⁺.

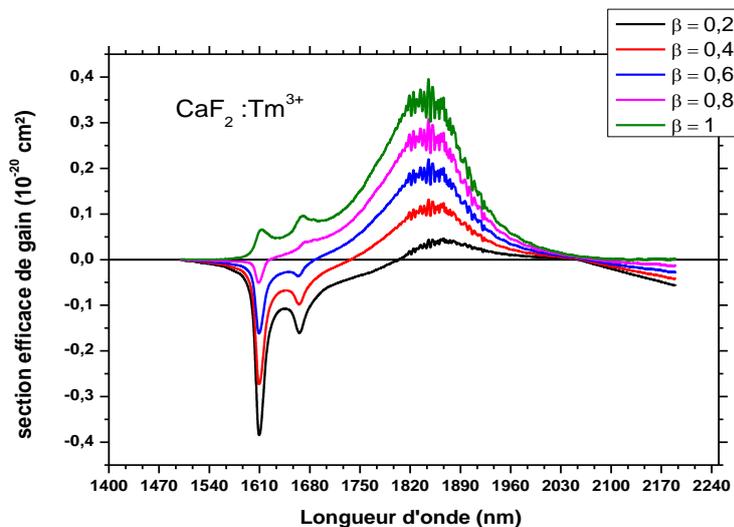


Figure 2.31 : section efficace de gain de l'ion Tm³⁺ dans la matrice CaF₂

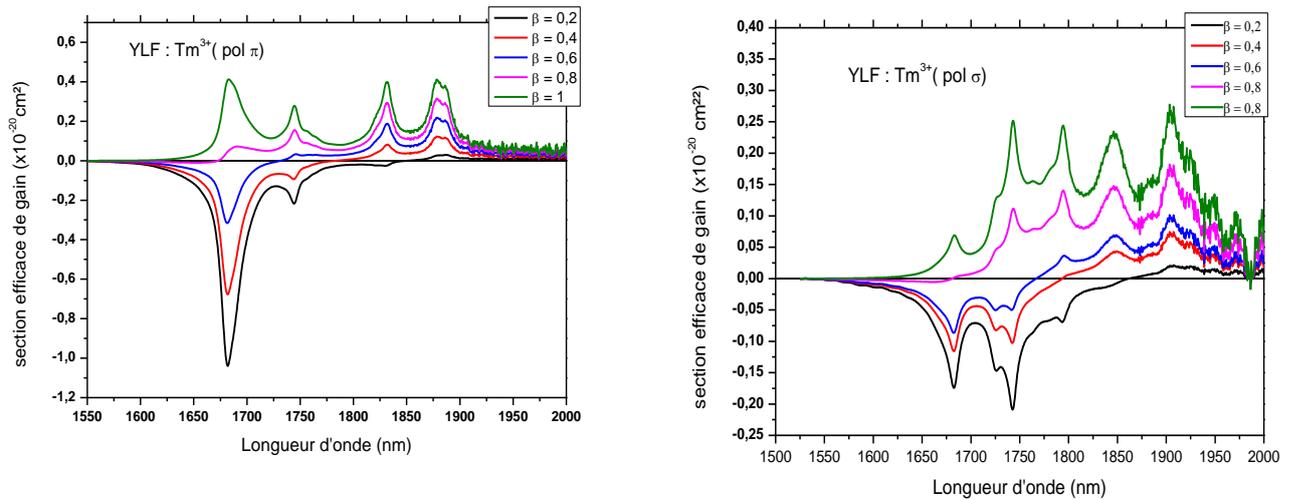


Figure 2.32 : section efficace de gain de l'ion Tm^{3+} dans la matrice YLF

Les figures (2.31) et (2.32 (a),(b)) permettent d'évaluer les sections efficaces de gain autour de $1.9 \mu m$ dans les cristaux $CaF_2 : Tm^{3+}$ et $YLF : Tm^{3+}$ pour différentes valeurs de taux d'inversion de population β . Concernant la matrice $CaF_2 : Tm^{3+}$, Le taux d'inversion de population nécessaire pour avoir un effet laser autour de $1.9 \mu m$ est au alentours de 0.2 ce qui correspond à une section efficace du gain $\sigma_g = 0.046 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour une longueur d'onde d'émission $\lambda = 1.866 \mu m$. Dans ces conditions, le spectre du gain présente une bande large et non structurée qui se situe entre 1.815 et $1.960 \mu m$, soit une largeur de 145 nm . Pour le cristal de $YLF : Tm^{3+}$, l'effet laser peut s'établir avec une inversion de l'ordre de $\beta = 0.2$ à la longueur d'onde $\lambda = 1909 \text{ nm}$ pour la polarisation (σ) ($\sigma_g = 0.025 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) et à $\lambda = 1.88 \mu m$ pour la polarisation (π) ($\sigma_g = 0.016 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Pour cette valeur de β , la plage d'accordabilité se situe entre $1.85 \mu m$ et $1.95 \mu m$ (Pol (π)) et entre $1.87 \mu m$ et $1.98 \mu m$, soit 100 nm de large. En outre, lorsqu'on augmente le taux de pompage et également l'inversion de population, le gain est plus important en polarisation (π) où la section efficace d'émission stimulée est beaucoup plus élevée. A courtes longueurs d'ondes ($1.6-1.7 \mu m$), on a des sections efficaces de gain très faibles ($< 0.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Pour un oscillateur laser, une forte réabsorption peut survenir à ces courtes longueurs d'onde. Si l'on souhaite réaliser des sources lasers dans la région ($1.6-1.7 \mu m$), il existe néanmoins deux possibilités : la première est d'utiliser des densités de puissance de pompe très élevées afin de vider l'état fondamental. La seconde consiste à co-doper la matrice avec des ions sensibilisateurs qui absorbent le rayonnement de pompe et le transfèrent efficacement au niveau 3F_4 de l'ion Tm^{3+} . Un tel codopage permet de limiter la réabsorption et favoriser l'inversion de population à courtes longueurs d'ondes. On a regroupé les différentes longueurs d'ondes d'émission laser observées dans des cristaux dopés Tm^{3+} .

cristal	λ_{pompe} (nm)	$\lambda_{émis}$ (nm)	Rendement laser(%)	Références
YAG	805	2013	52	[Honea 1997]
YLF	792 (σ)	1910	49	[schellhorn 2008]
YLF	780 (π)	1877	76	[Bolanos 2012]
LiLuF	779 (π)	1820-2060	43	[Coluccelli 2007]
CaF ₂	767	1835-1970	41	[Camy 2004]
KY ₃ F ₁₀	778	1850	42	[Braud 2001]

Tableau 2.22 : longueurs d'onde d'émission laser dans différents cristaux dopés Tm³⁺

C.2.4.2. cristaux CaF₂ et YLF dopés Ho³⁺

De la même manière nous avons calculé la section efficace de gain autour de 2 μ m dans les cristaux CaF₂ et YLF dopés Ho³⁺

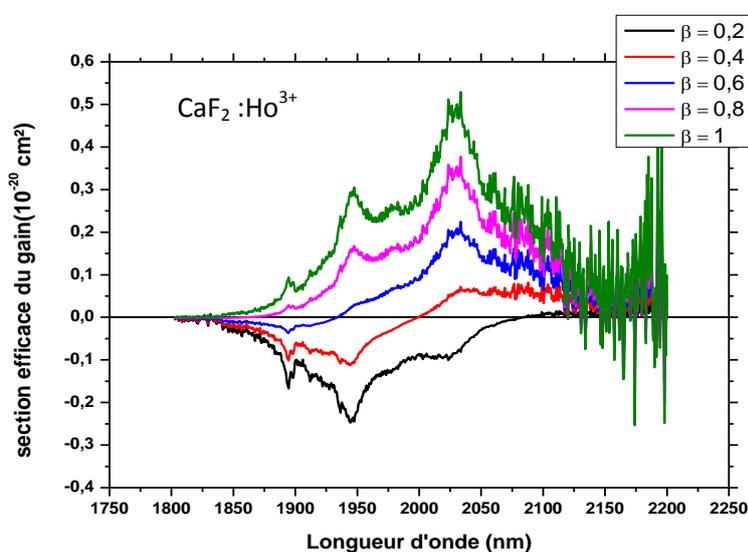


Figure 2.33 : section efficace du gain de l'ion Ho³⁺ dans la matrice CaF₂

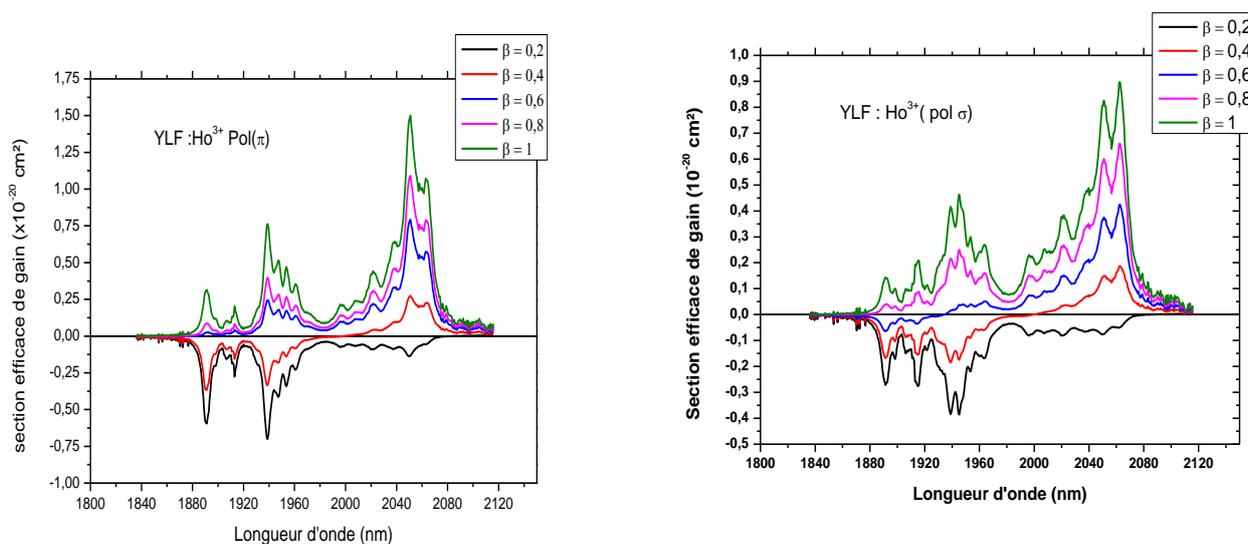


Figure 2.34 : section efficace du gain de l'ion Ho³⁺ dans la matrice YLF

Sur l'ensemble des spectres, on remarque que l'émission laser vers 2,05 μm devient réellement intéressante pour $\beta \geq 0.4$. On peut noter la possibilité d'observer une émission laser à 2.02 μm dans la matrice CaF_2 avec une section du gain $\sigma_g=0.05 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ avec une plage d'accordabilité étendue entre 2 et 2.15 μm . Pour la matrice YLF, quant à elle, pour qu'un gain positif s'établisse, il faut avoir également un taux d'inversion de population au alentour de 0.4. On peut également noter que la section efficace de gain en polarisation(π)($\sigma_g=0.27 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) centre à 2.05 μm est légèrement élevée par rapport à celle en polarisation(σ) ($\sigma_g=0.18 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) centrée à 2.062 μm . La plage d'accordabilité en polarisation est alors de 100 nm. Cependant, d'après les spectres de gain obtenus, l'établissement d'une telle inversion de population requiert l'utilisation d'un flux de pompage très élevé. La aussi, la solution consiste à ajouter un sensibilisateur présentant des sections efficaces d'absorption élevées et susceptible de transférer efficacement son énergie vers l'ion Ho^{3+} . L'ion Tm^{3+} peut naturellement jouer ce rôle desensibilisateur. Les émissions lasers observées dans des cristaux dopés Ho^{3+} sont rapportées dans le tableau 2.23.

cristal	λ_{pompe} (nm)	$\lambda_{\text{émis}}$ (nm)	Rendement laser(%)	Références
YAG	1950	2090	21	[schellhorn 2003]
YLF	1940	2050	42	[Dergachev 2005]

Tableau 2.23 : longueurs d'onde d'émission laser autour de 2 μm dans différents cristaux dopés Ho^{3+}

En comparaison avec le YAG et YLF, la matrice CaF_2 possédant un spectre de gain très large et moins structuré, celle-ci semble la plus intéressante pour réaliser un système laser avec des impulsions ultra courtes autour de 2 μm .

C.3. Etude de la saturation des niveaux 3F_4 et 3H_4 dans une matrice YLF : 5% Tm en fonction de la puissance d'excitation

Dans ce paragraphe le comportement de la fluorescence à 1.45 μm et à 1.9 μm en fonction de la puissance d'excitation est étudié. Les spectres de fluorescences ont été enregistrés pour les niveaux 3H_4 et 3F_4 en utilisant le montage décrit dans la figure (2.20). L'enregistrement des spectres se fait avec un OSA entre 1,35 et 1,75 μm . L'excitation se fait à 780 nm sur un échantillon YLF :5% Tm^{3+} pour une polarisation π . Le rayon de faisceau de pompe est $w_0 = 25 \mu\text{m}$. La figure 2. 36 présente les spectres de fluorescence pour différentes puissances incidentes.

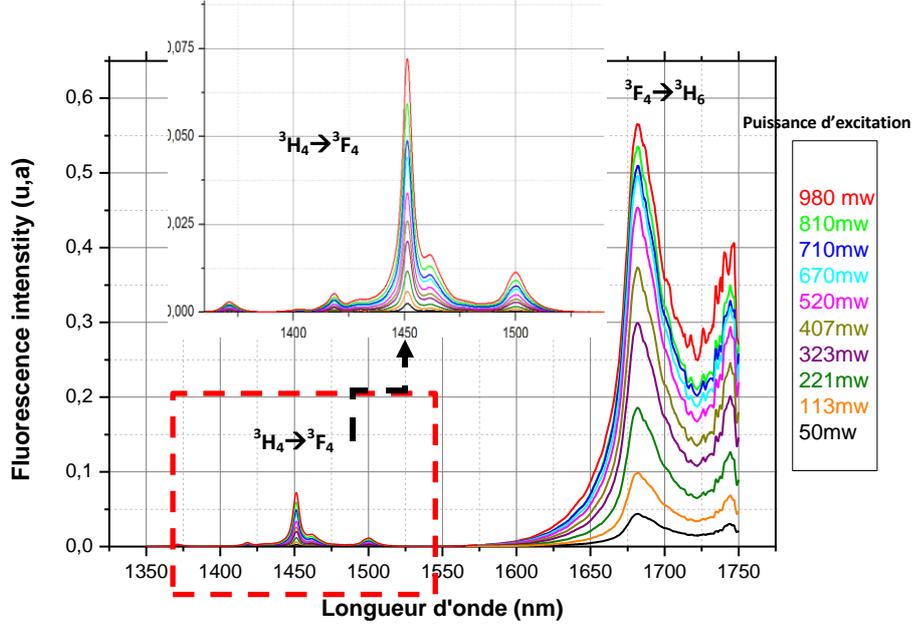


Figure 2.35 : Spectres de fluorescence de l'YLF :Tm³⁺ en fonction de la puissance d'excitation

On constate que la fluorescence autour de 1.45 μm est très faible par rapport à celle autour de 1.68 μm . Pour mieux comprendre l'évolution de la fluorescence des deux transitions ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ nous avons tracé les intensités maximales $I(1,45\mu\text{m})$ et $I(1,682\mu\text{m})$ (figures 2.36 (1,2)) en fonction de la puissance d'excitation incidente. Nous avons calculé les populations des niveaux excités ${}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{H}_4$ à partir des spectres de fluorescence intégrés en utilisant l'équation suivante:

$$N_i = \frac{k \cdot \tau_{\text{rad}}}{\beta \cdot h \cdot c} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_i(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda \quad (2.44)$$

où $I_i(\lambda)$ est l'intensité de fluorescence, l'intégration se fait pour chacune des transitions, pour la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, le calcul de l'intégrale se fait à partir du spectre complet enregistré à l'aide de L'osa (Yokogawa) qui présente une meilleure résolution dans la bande 1.6- 2 μm (voir figure 2.23). β est le rapport de branchement, τ_{rad} est la durée de vie radiative déterminée par l'analyse de JO, et k est un facteur de proportionnalité qui dépend de la géométrie du montage, qui est le même pour toutes les transitions. S'il est excité à 780 nm (polarisation π), le spectre d'émission de l'ion Tm³⁺ inséré dans la matrice YLF regroupe les polarisations (π) et (σ). Pour cela, l'intensité de fluorescence $I_i(\lambda)$ s'écrit comme suit :

$$I_i(\lambda) = \frac{2I_i^\sigma(\lambda)}{3} + \frac{I_i^\pi(\lambda)}{3} \quad (2.45)$$

où $I_i^\sigma(\lambda)$ et $I_i^\pi(\lambda)$ sont les intensités de fluorescences en polarisation (σ) et (π) qui ont été enregistrées selon une direction de polariseur et une puissance d'excitation données. Les populations calculées des deux niveaux ${}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{H}_4$ sont rapportées dans les figures 2.36 (3) et 2.36 (4), elles sont exprimées en unité arbitraire.

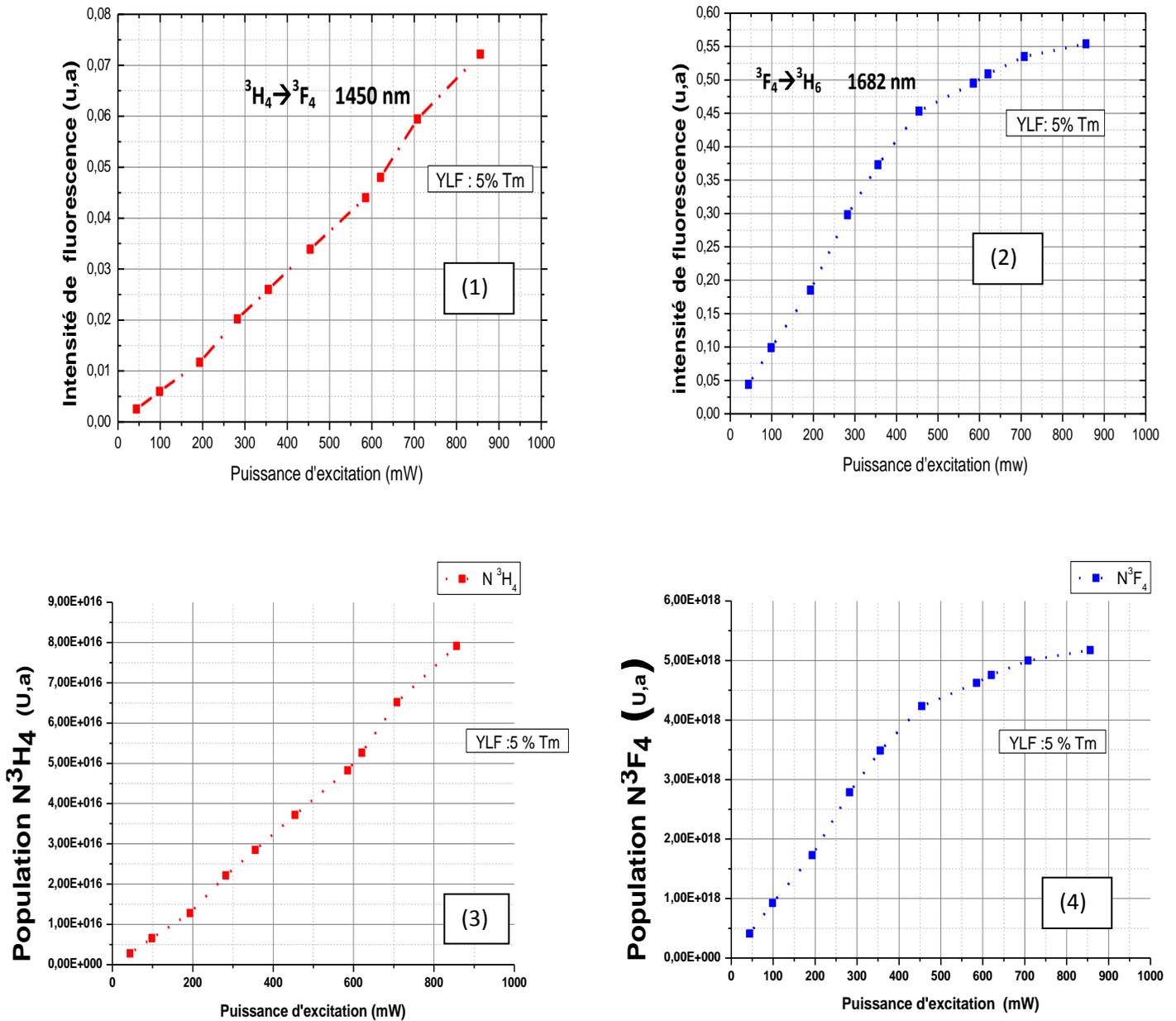


Figure 2.36 : évolution des fluorescences à 1.45 μ m (1) et à 1.68 μ m (2) et des populations des niveaux 3H_4 (3) et 3F_4 (4) en fonction de la puissance incidente

On constate que la fluorescence à 1.45 μ m évolue linéairement en fonction de la puissance d'excitation. Dans ce régime de pompage, le processus de relaxation croisé est le mécanisme dominant. Cela est confirmé par l'évolution de la fluorescence autour 1.682 μ m, qui présente ainsi un comportement linéaire avec la puissance d'excitation. En effet, avec de faibles densités de puissance,

le niveau 3F_4 est peuplé majoritairement grâce au processus de relaxation croisée depuis le niveau 3H_4 . En revanche, au-delà d'une puissance de 0.5 W, la fluorescence à 1.45 μm garde la même dépendance linéaire, alors que l'intensité de fluorescence à 1.682 μm n'évolue plus de façon linéaire. Il y a un effet de saturation de la population du niveau 3F_4 . En effet, dans ce cas, le nombre élevé d'ions dans l'état excité 3F_4 entraîne une baisse de régime du processus de relaxation croisée au dépend d'un processus d'up-conversion (${}^3F_4, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$) qui dépeuple le niveau 3F_4 au profit du niveau 3H_4 . Ce dernier mécanisme est concurrent de la relaxation croisée et devient important lorsque les densités de puissance augmentent.

La variation des populations, est présentée par les figures (2.36 (3) et (4)). La figure 2.38(4) présente la saturation du niveau 3F_4 à partir d'une puissance incidente de 0.5 W alors que la population du niveau 3H_4 suit une dépendance linéaire en fonction de la puissance.

Les populations des niveaux 3F_4 et 3H_4 qui ont été calculées sont exprimées en unité arbitraire, en effet Les échantillons émettent un signal de fluorescence dans toutes les directions, et seulement une partie du signal est collectée par la fibre puis sera détecté. Pour déterminer alors la vraie population, il faudrait quantifier le coefficient k de l'équation (2.44). Pour résoudre ce problème, nous avons développé un modèle qui tient compte des propriétés spectroscopiques de la matrice dopée ainsi que les coefficients du transfert d'énergie mis en jeu. Le modèle est basé sur la résolution des équations de population des niveaux 3H_4 et 3F_4 en fonction de taux de pompage. Ce modèle ne dépend que des données intrinsèques de la matrice $\text{YLF}:\text{Tm}^{3+}$ (rapport de branchement, durée de vie) en tenant compte la relaxation croisée et de l' « up-conversion ». Nous avons négligé les processus de relaxation multiphonon ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ et ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ car l'énergie du gap nécessite plus de 10 phonons à combler pour avoir ce type de transition dans le cas des matrices fluorées. En l'absence de régime laser, les population des niveaux 3F_4 , 3H_4 et 3H_6 sont régies par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dN_{3H_4}}{dt} &= N_{3H_6} \sigma_p \phi_p - \frac{N_{3H_4}}{\tau_{3H_4}} - \alpha_{cr} N_{3H_6} N_{3H_4} + \alpha_{upc} (N_{3H_4})^2 \\ \frac{dN_{3F_4}}{dt} &= -\frac{N_{3F_4}}{\tau_{3F_4}} + \frac{\beta_{3H_4 \rightarrow 3F_4}}{\tau_{3H_4}} N_{3H_4} + 2\alpha_{cr} N_{3H_6} N_{3H_4} - 2\alpha_{upc} (N_{3H_4})^2 \\ N_{Tm} &= N_{3H_4} + N_{3F_4} + N_{3H_6} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Où Φ_p est le flux de la pompe, σ_p est la section efficace d'absorption de la pompe, α_{cr} et α_{upc} sont respectivement les taux de transfert d'énergie par le processus de relaxation croisée et d'up-conversion. τ_{3H_4} et τ_{3F_4} sont les durées de vie intrinsèques mesurées à très faible taux de dopages des niveaux 3H_4 et 3F_4 . $\beta_{3H_4 \rightarrow 3F_4}$ est le rapport de branchement.

En régime stationnaire et en absence d'émission laser, les équations 2.69 s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned} N_{3H_6} \sigma_p \phi_p - \frac{N_{3H_4}}{\tau_{3H_4}} - \alpha_{cr} N_{3H_6} N_{3H_4} + \alpha_{upc} (N_{3H_4})^2 &= 0 \\ -\frac{N_{3F_4}}{\tau_{3F_4}} + \frac{\beta_{3H_4 \rightarrow 3F_4}}{\tau_{3H_4}} N_{3H_4} + 2\alpha_{cr} N_{3H_6} N_{3H_4} - 2\alpha_{upc} (N_{3H_4})^2 &= 0 \\ N_{Tm} &= N_{3H_4} + N_{3F_4} + N_{3H_6} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Dans la résolution des équations de populations, nous avons tenu compte du profil gaussien du faisceau pompe et de l'atténuation de la pompe suivant la direction de propagation. Dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation, l'intensité du faisceau gaussien en fonction de la coordonnée radiale est donnée par l'expression suivante :

$$I_p(r) = I_p(z=0) \cdot \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_p^2}\right) \quad (2.48)$$

Suivant la direction de propagation l'échantillon est découpé en tranche de longueur Δz . Le calcul se fait tranche après tranche, l'évolution de l'intensité de pompe suivant z s'écrit:

$$I_p(r, z + \Delta z) = I_p(z) \cdot \exp(-\sigma_p \cdot N_{3H_6} \cdot -\alpha_d) \Delta z \cdot \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_p^2}\right) \quad (2.49)$$

α_d représente les pertes dans l'échantillon. En découpant l'échantillon en tranche très fine $\Delta z \rightarrow 0$ il est possible d'utiliser le développement limité de l'exponentielle au premier ordre:

$$I_p(r, z + \Delta z) = I_p(z) \cdot (1 - \sigma_p \cdot N_{3H_6} \cdot -\alpha_d) \Delta z \cdot \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_p^2}\right) \quad (2.50)$$

Les conditions initiales sont : $N_{3H_6}(l=0) = N_{Tm}$, et $N_{3H_4}(l=0) = N_{3F_4}(l=0) = 0$. Les données expérimentales ont été ajustées aux courbes théoriques en multipliant les valeurs expérimentales par le coefficient k . Le spot de pompe a un rayon de $W_p = 25 \mu m$ et les valeurs des taux de transferts $\alpha_{cr} = 7.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot s^{-1}$ et $\alpha_{uc} = 1.10 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot s^{-1}$ sont celles calculées par M. Falconieri [Falconieri 1997]. Les pourcentages des populations 3F_4 et 3H_4 sont présentées respectivement dans les figures (2.37) et (2.38) pour un nombre total d'ion $Tm^{3+} N_{tot} = 6.895 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$.

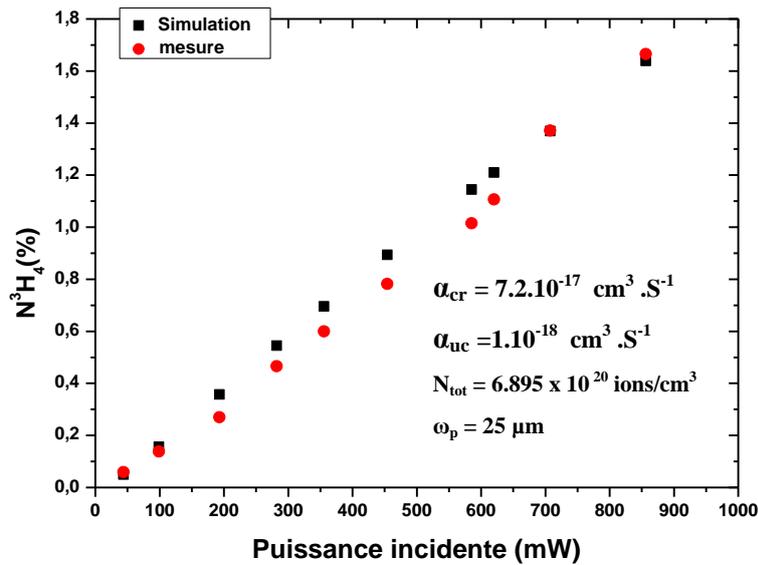


Figure 2.37: comparaison entre modèle et expérience de l'évolution de la population 3H_4 en fonction de la puissance incidente

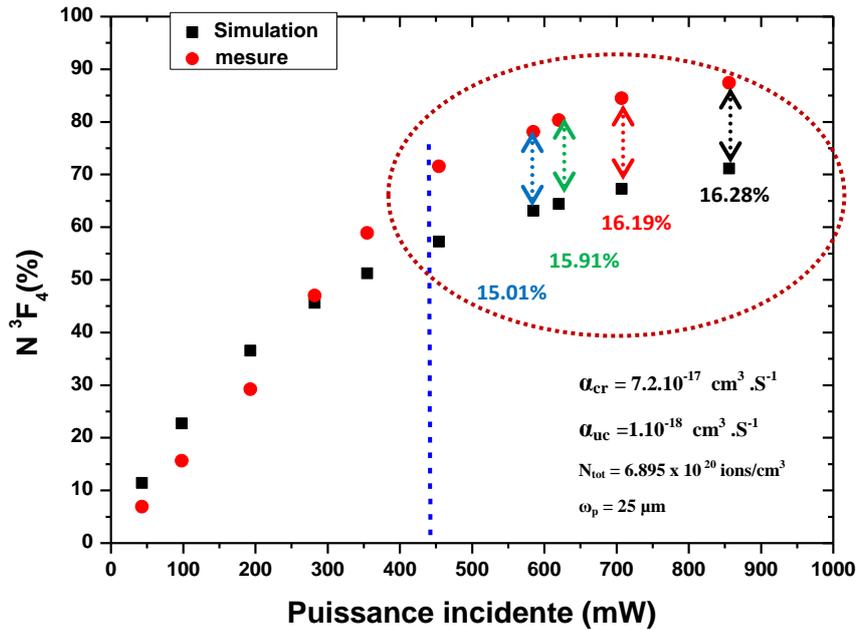


Figure 2.38 : comparaison entre modèle et expérience de l'évolution de la population 3F_4 en fonction de la puissance incidente

Pour ce qui concerne le niveau 3H_4 , la courbe expérimentale est en bon accord avec celle de la simulation. En effet, celles-ci varient toutes deux linéairement en fonction de la puissance pompe incidente. La saturation du niveau 3F_4 en fonction de la puissance est représentée sur la figure (2.37). Le régime étant linéaire à faible puissance, là où on a un bon accord entre les points mesurés et calculés. Ensuite, il devient asymptotique du fait de la saturation du peuplement de ce niveau et on observe un écart entre les deux courbes qui augmente en fonction de la puissance d'excitation. Cet écart peut s'expliquer par les incertitudes sur les valeurs de α_{cr} et α_{uc} .

Dans le régime de saturation, le pourcentage de la population dans le niveau 3F_4 est de l'ordre de 90% alors que pour le niveau 3H_4 , il est de 1.7%. Des processus de transferts peuvent survenir et influencer la dynamique de fluorescence. À très fort taux de pompage optique, une émission bleue venant du niveau 1G_4 est couramment observée. Par ailleurs les coefficients de relaxation croisés et d'up-conversion sont considérés en première approximation comme indépendants de la population des niveaux excités, en régime de saturation, leurs valeurs peuvent être légèrement différentes, il y a donc en réalité une dépendance avec la puissance de pompe.

C.4. Dynamique de fluorescence

C.4.1. Montage expérimental

La mesure des déclinés de fluorescence permet de déterminer la durée de vie de fluorescence τ_{flu0} d'un niveau excité bien déterminé. Les déclinés correspondent à la décroissance de l'intensité lumineuse au cours du temps et sont décrits en première approximation par une exponentielle décroissante définie par la relation suivante :

$$I(t) = I(0).exp(-t / \tau_{fluo}) \quad (2.51)$$

Dans de nombreux cas, les déclin de fluorescence mesurés ne sont pas de simples exponentielles en raison de la présence des transferts d'énergie qui affectent directement la durée de vie du niveau considéré. Dans ce cas, le calcul de la durée de vie de fluorescence se fait par le calcul à l'aide de l'équation (2.38), en intégrant le déclin à partir du temps $t=0$.

Les déclin de fluorescence ont été enregistrés suite à une excitation de l'échantillon par un faisceau laser issu d'un oscillateur paramétrique optique (OPO), accordable entre 400 et 2400 nm qui est pompé par un laser Nd :YAG fonctionnant en régime déclenché. L'excitation se fait avec des impulsions courtes de 5 à 6 ns à une cadence de 10 Hz. Le rayon du faisceau de pompe est de l'ordre de 500 μm . Le signal de fluorescence est focalisé ensuite par une lentille en CaF_2 sur la fente d'un monochromateur après un filtrage du signal d'excitation. Le signal est détecté ensuite par un photomultiplicateur pour le domaine visible et par un InGaAs pour le moyen infrarouge. Les déclin sont finalement enregistrés avec un oscilloscope (Tetronix TDS 3032).

C.4.2. Durées de vie de Fluorescences

Pour enregistrer les déclin des niveaux $^3\text{H}_4$ et $^3\text{F}_4$, nous avons excité les niveaux $^3\text{F}_3$ et $^3\text{H}_5$ qui vont se désexciter non radiativement vers les niveaux $^3\text{H}_4$ et $^3\text{F}_4$ respectivement. En excitant le niveau placé juste au-dessus du niveau à étudier on peut isoler le signal d'excitation du signal de fluorescence.

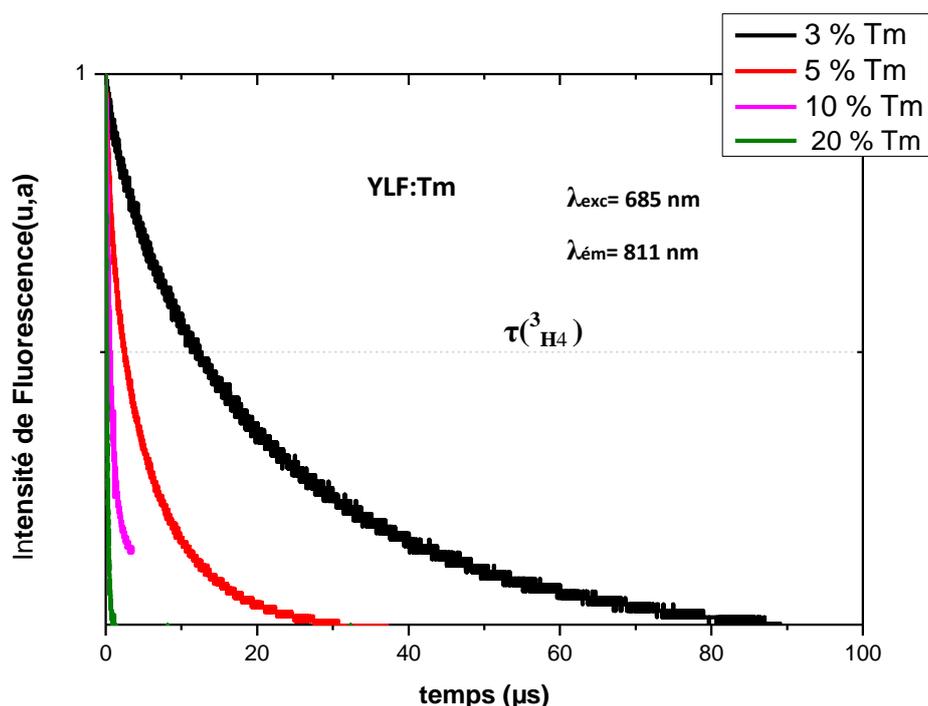


Figure 2.39 Durées de vie de fluorescence mesurées du niveau $^3\text{H}_4$ dans YLF

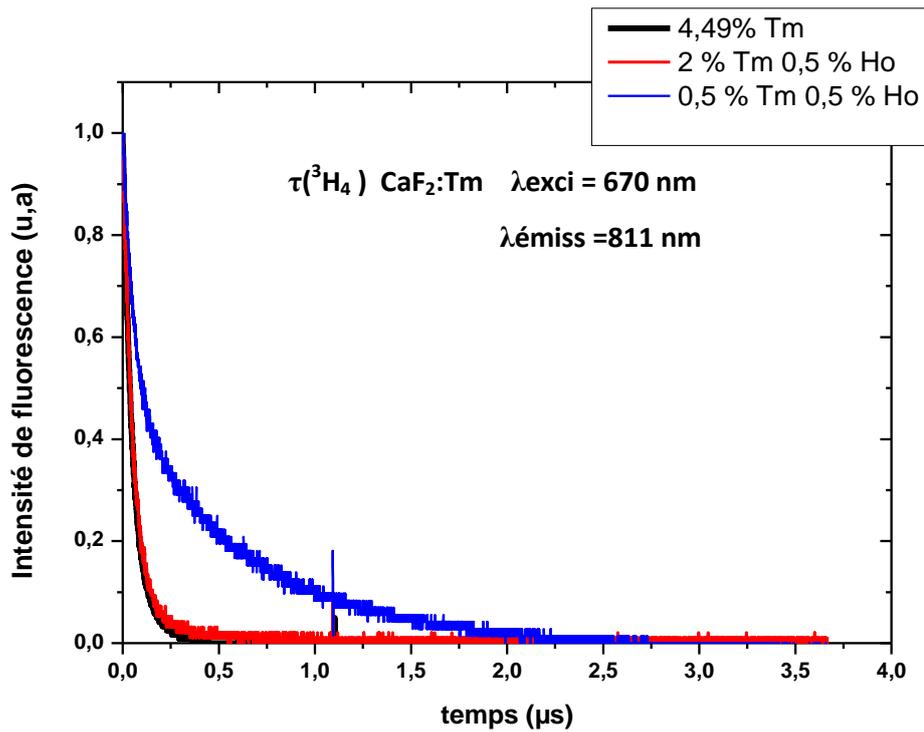


Figure 2.40 : Durées de vie de fluorescence mesurées du niveau 3H_4 dans le CaF₂

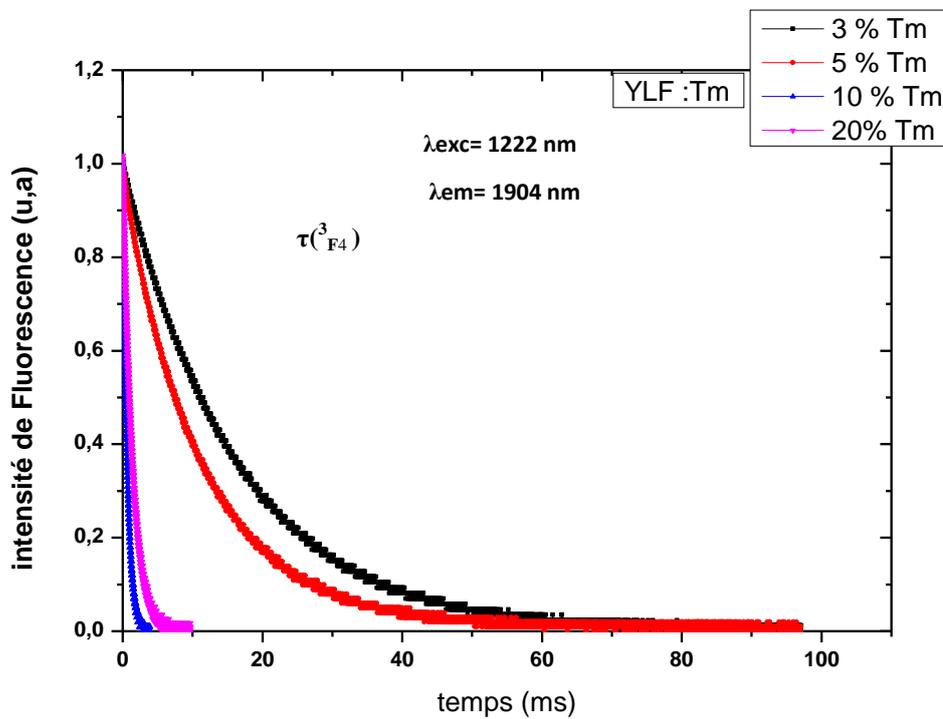


Figure 2.41 Durée de vie de fluorescences mesurées du niveau 3F_4 dans YLF

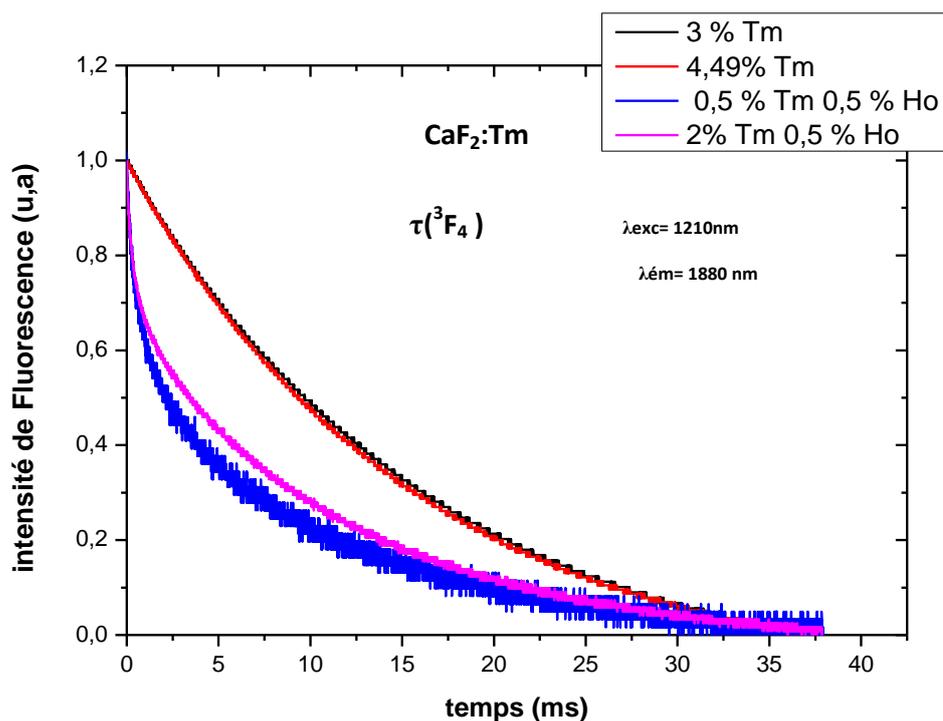


Figure 2.42 Durées de vie de fluorescences mesurées du niveau 3F_4 dans le CaF_2

Nous avons rassemblé dans le tableau (2.24) les valeurs des durées de vie des niveaux 3H_4 et 3F_4 dans les cristaux YLF et CaF_2 dopés Tm^{3+}

Échantillon	τ^{3F_4} (ms)	τ^{3H_4} (μs)
YLF : 3% Tm	16.85	213
YLF : 5% Tm	11.28	55
YLF : 10% Tm	6.23	7
YLF: 20 % Tm	1.36	2
CaF_2 : 3% Tm	16.39	0.61
CaF_2 :4.49% Tm	16.21	0.54
CaF_2 : 2%Tm, 0.5% Ho	12.89	0.73
CaF_2 : 0.5 % Tm , 0.5% Ho	11.62	3.21

Tableau 2.24 : Durées de vie de fluorescences mesurées des niveaux 3F_4 et 3H_4 dans les cristaux de CaF_2 et YLF

Les échantillons YLF dopés 20 % Tm^{3+} sont des couches minces épitaxiées (voir chapitre 1). En ce qui concerne la matrice CaF_2 :3% Tm^{3+} , on constate tout d'abord que la valeur mesurée du niveau 3H_4 (61 μs) est bien en accord avec les mesures déjà rapportées dans la littérature [Renard

2005]. Contrairement à ce qui est attendu, dans la matrice YLF, la durée de vie du niveau 3F_4 décroît rapidement en fonction de la concentration. Il est très vraisemblable que cette décroissance soit due à la migration d'énergie, phénomène qui a tendance à raccourcir la durée de vie de ce niveau. Pour ce qui concerne les cristaux CaF_2 monodopés et codopés, on observe un écart significatif avec la durée de vie du niveau 3F_4 (12.89 ms) pour le cristal codopé et (17 ms) [camy 2004] pour le monodopé. Cela est probablement une conséquence du transfert d'énergie conduisant à dépeupler le niveau émetteur au profit du niveau 5I_7 de l'ion Ho^{3+} .

Les déclins de fluorescences du niveau 3F_4 dans les échantillons CaF_2 et YLF simplement dopés (3% Tm^{3+}) sont équivalents avec une durée de vie de l'ordre de 16 ms. Celle-ci est très élevée par rapport à celles mesurées dans d'autres cristaux comme le YAG : 1% Tm^{3+} (10.5 ms) [Payne 1992c], le KYW :3% Tm (1.25ms) [Demidovich 2002] ainsi que le YVO₄: 5 % Tm^{3+} (2.1 ms) [Ohta 1993]. Ce est intéressant car ce niveau va constituer un réservoir d'énergie en vue d'une émission laser autour de 1.9 et 2 μm .

Une différence importante est néanmoins constatée entre la durée de vie du niveau 3H_4 dans le YLF : Tm^{3+} et celle mesurée dans le CaF_2 : Tm^{3+} . Dans le CaF_2 , la durée de vie chute dès les très basses concentrations puis reste faible (inférieure à 1 μs). Dans les cristaux de YLF, cette durée de vie est élevée même à basse concentration puis diminue progressivement avec la concentration. Cette différence reflète la présence des agrégats dès les basses concentrations dans les cristaux de CaF_2 . L'évolution de la dynamique de fluorescence du niveau 3H_4 dans les deux matrices en fonction du taux de dopage nous renseigne sur la part d'énergie transférée entre les ions Tm^{3+} .

C.4.3. Transfert d'énergie $Tm-Tm$

Les figures (2.43) et (2.44) présentent l'évolution de la durée de vie de fluorescence du niveau 3H_4 dans les matrices CaF_2 et YLF, ainsi que le taux de transfert d'énergie exprimé en s^{-1} déterminé à partir de l'équation (2.36). τ_0 est la durée de vie intrinsèque du niveau 3H_4 mesurée à très faible concentration, c'est-à-dire la durée de vie d'un ion dans un site isolé et sans transfert d'énergie. Dans le cas du YLF : Tm^{3+} cette valeur est de 2.2 ms [Walsh 1998]. Pour le CaF_2 : Tm^{3+} , la relaxation croisée apparaît à très faible concentration du fait de la présence des agrégats. L'écart entre le niveau 3H_4 et le niveau inférieur 3H_5 étant important, on peut admettre que la durée de vie radiative calculée par JO correspond à la durée de vie intrinsèque ($\tau_0=1.71ms$).

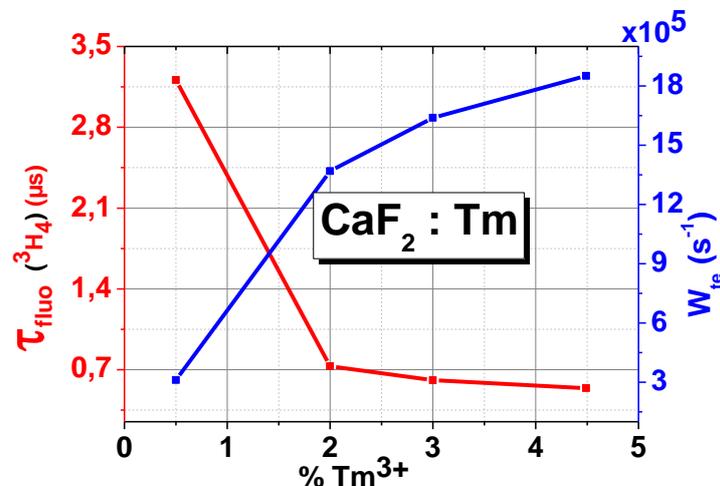


Figure 2.43 : Variation des durées de vie de fluorescences mesurées du niveau 3H_4 et taux de transfert d'énergie en fonction de taux de dopage en ions Tm^{3+} dans le CaF_2

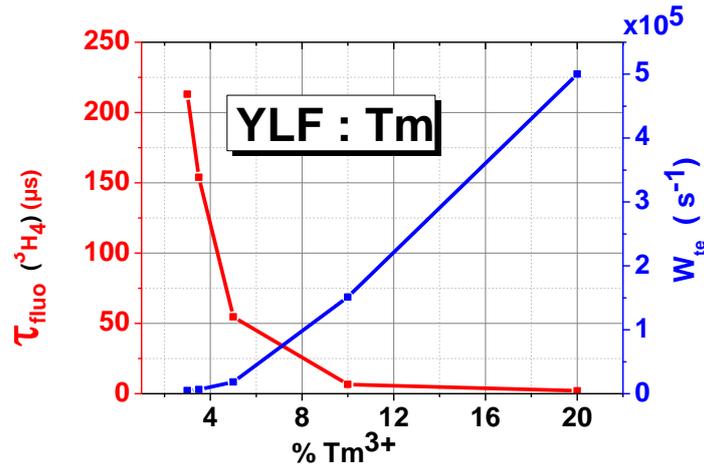


Figure 2.44 Variation des durées de vie de fluorescences mesurées du niveau $^3\text{H}_4$ et taux de transfert d'énergie en fonction de taux de dopage en ions Tm^{3+} dans YLF

A fort taux de dopage, on observe un très fort couplage entre les ions qui conduit à une faible durée de vie de niveau $^3\text{H}_4$ dans les deux matrices. Comme le montrent les deux figures, le taux de transfert d'énergie est beaucoup plus important dans la matrice CaF_2 que dans YLF. Pour l'échantillon CaF_2 dopé Tm^{3+} et à basse concentration ($[\text{Tm}^{3+}] < 1\%$), le taux de transfert d'énergie W_{te} est de l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ alors que pour l'échantillon YLF : $3\% \text{Tm}^{3+}$, ce taux de transfert est très faible ($W_{\text{te}} \sim 4500 \text{ s}^{-1}$). Cette différence s'explique la encore par la présence des clusters dans la matrice CaF_2 et ce, même à faible dopage ce qui rend la probabilité de transfert maximale. Nous avons calculé ensuite le rendement de transfert à partir de l'équation (2.37).

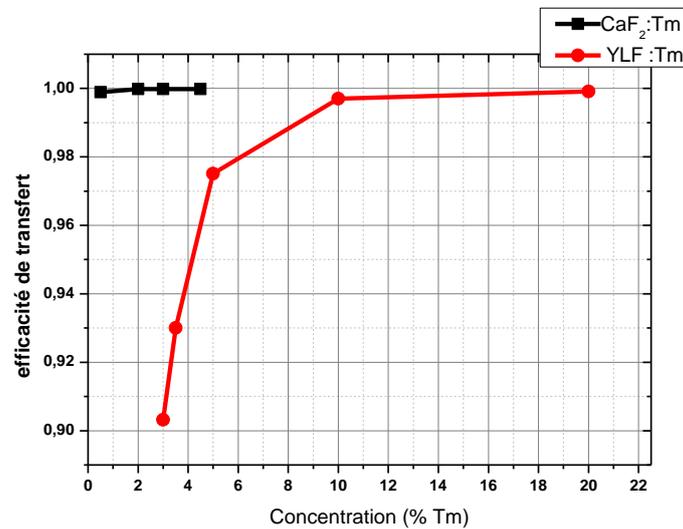


Figure 2.45 : Rendement de transfert d'énergie à partir du niveau $^3\text{H}_4$ de l'ion Tm^{3+}

La figure 2.45 confirme le rôle joué par la matrice cristalline dans le processus de transfert d'énergie. Ainsi, même à faible concentration en ions dopants, on a un rendement de transfert plus élevé dans l'échantillon $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ ($\eta = 0.9996$) que dans $\text{YLF} : \text{Tm}^{3+}$ ($\eta = 0.9013$).

On distingue deux types de transfert d'énergie qui interviennent dans ces mesures. Le premier est le transfert direct entre un ion donneur (Tm^{3+} dans l'état excité $^3\text{H}_4$) et un ion accepteur (Tm^{3+} dans

l'état fondamental 3H_6), il s'agit de la relaxation croisée. Le second est la migration d'énergie entre les ions donneurs ($^3H_4+^3H_6 \rightarrow ^3H_6+^3H_4$), qui se termine par la relaxation croisée entre Tm^{3+} . Afin de quantifier les paramètres de transfert d'énergie, nous avons utilisé le modèle de Burshtein (l'équation (2.33)) en l'ajustant avec les déclin de fluorescences du niveau 3H_4 qui ont été mesurées dans plusieurs échantillons YLF et CaF_2 avec différents taux de dopage en ion Tm^{3+}

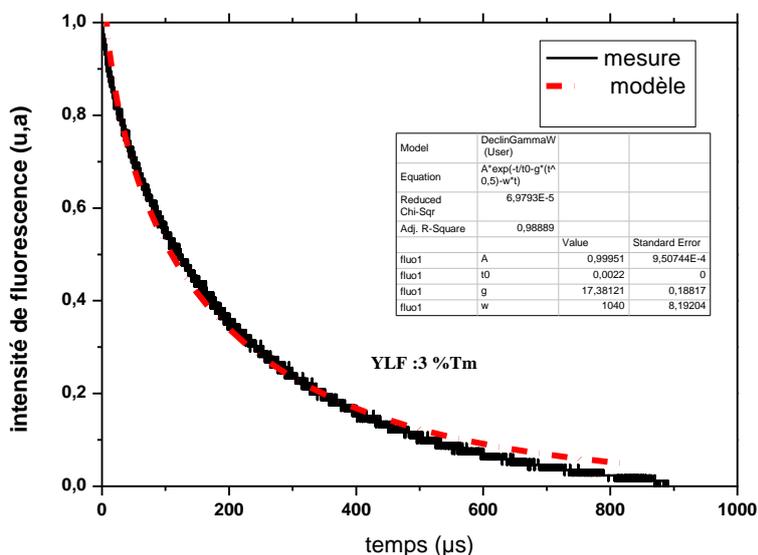


Figure 2.46 : Paramètres de transferts dans YLF : 3% Tm^{3+}

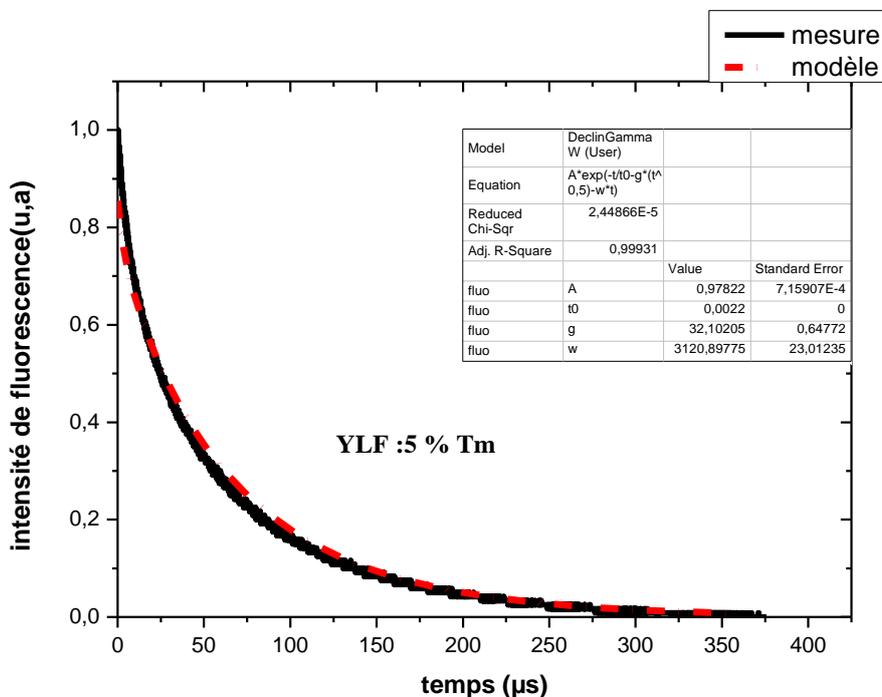


Figure 2.47 : Paramètres de transferts dans YLF : 5% Tm^{3+}

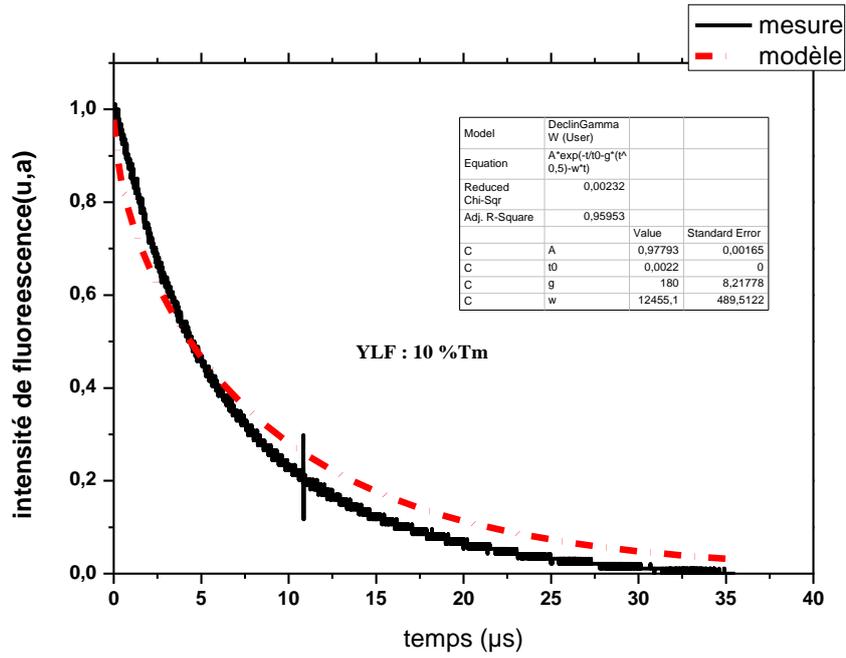


Figure 2.48 : Paramètres de transferts dans YLF : 10% Tm³⁺

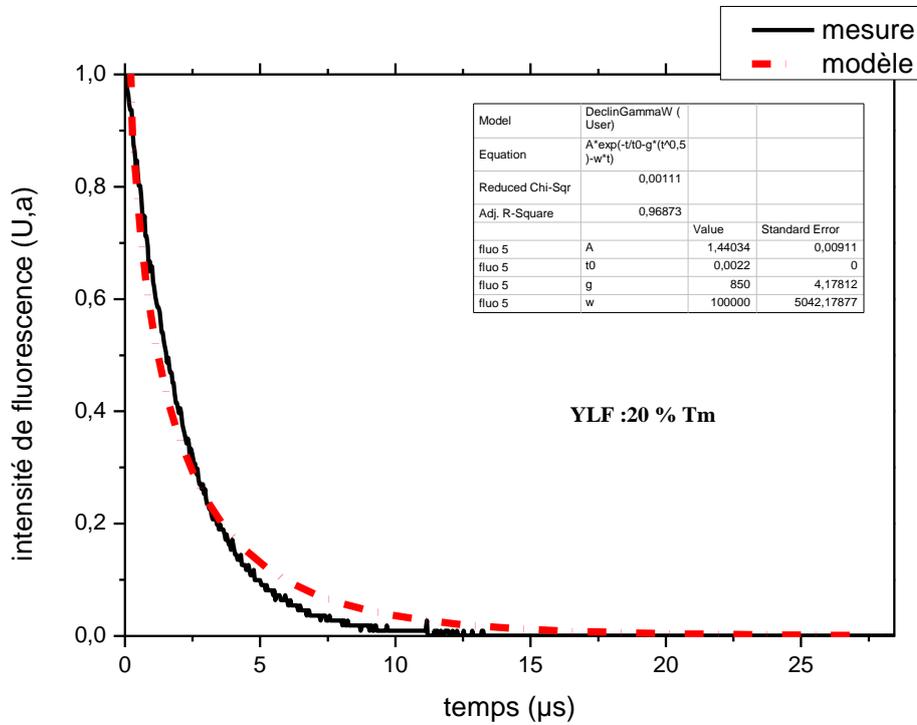


Figure 2.49 : Paramètres de transferts dans YLF : 20% Tm³⁺

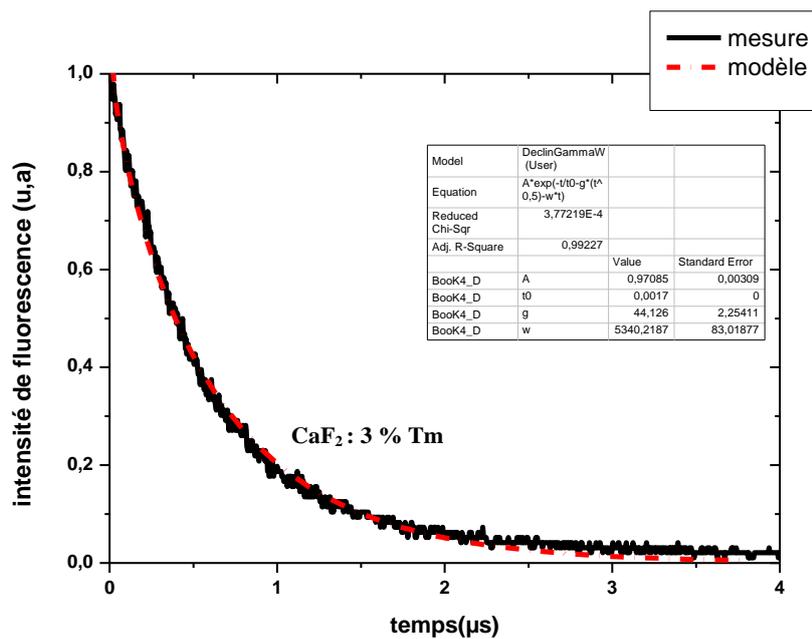


Figure 2.50 : Paramètres de transferts dans CaF₂ : 3%Tm³⁺

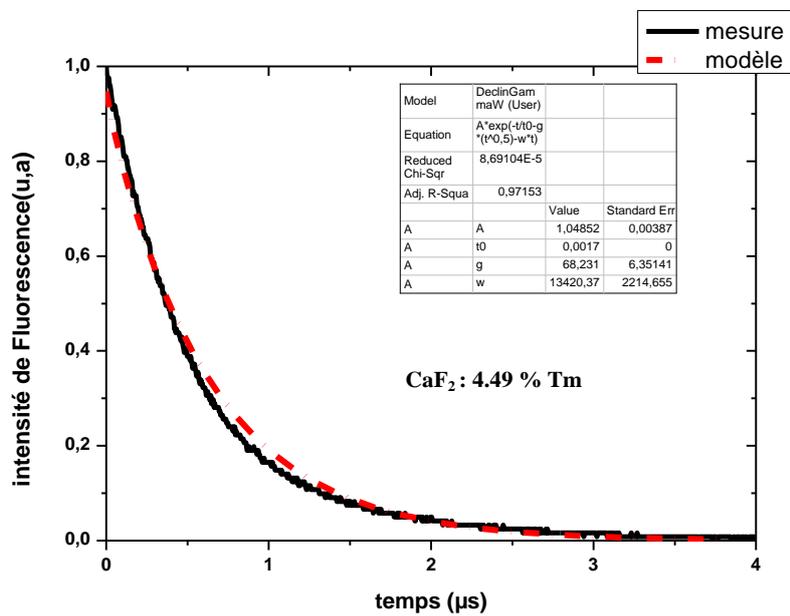


Figure 2.51 : Paramètres de transferts dans CaF₂ : 4.49%Tm³⁺

Les valeurs des paramètres du transfert γ et K_H sont résumés dans le tableau 2.24

Échantillon	$\gamma(s^{-1/2})$	$K_H(s^{-1})$
YLF : 3% Tm	17	1040
YLF : 5% Tm	32	3120
YLF : 10% Tm	180	12 455
YLF: 20 % Tm	850	1×10^5
CaF₂ :3% Tm	44	5340
CaF₂ :4.49% Tm	68	13420

Tableau 2.24 : Paramètres de transferts γ et K_H

À partir des déclin de fluorescence, il est possible, en ajustant la courbe aux temps courts, de déterminer le paramètre γ qui correspond au transfert d'énergie direct D-A et la composante aux temps longs ($t \gg \tau$) permet de déterminer le paramètre de migration d'énergie K_H . On constate tout d'abord que dans les deux cristaux le taux de relation croisée γ est très faible devant celui de migration d'énergie K_H . D'autre part, la migration d'énergie augmente d'une manière significative en fonction de la concentration. Dans une même matrice YLF :3%Tm³⁺, Walsh [walsh 1995] a trouvé des valeurs de $\gamma = 18.8 s^{-1/2}$ et $K_H = 1100 s^{-1}$, ces résultats sont en très bon accord avec ce que nous avons obtenu. En outre, concernant les cristaux YLF, lorsque le taux de dopage est élevé (10 et 20 % Tm³⁺), on observe un léger écart entre le déclin de fluorescence mesuré issue du niveau ³H₄ et le modèle. L'explication d'un tel écart réside dans la présence d'autre types de transferts avec ces taux de dopages comme l'« up-conversion ». Ce processus permet d'une part de dépeupler le niveau ³H₄ au profit du niveau au-dessus ¹G₄ {³H₄+³H₄} → {³F₄+¹G₄} et, d'autre part, de le repeupler via le mécanisme {(³F₄+³F₄) → (³H₆+³H₄)}. Ce processus va compliquer l'analyse de la dynamique de fluorescence du niveau ³H₄ dans les cristaux fortement dopés.

D'autre part, pour une augmentation de concentration en ions dopants, le taux de relaxation croisée augmente également. Cependant, nous pouvons constater que pour le même taux de dopage (3%), le paramètre de relaxation croisée γ est plus élevée dans la matrice CaF₂ :Tm³⁺.

Dans le tableau 2.25 et à partir des expressions de γ et K_H qui sont définis dans le paragraphe B.6.1, nous avons calculé les micros-paramètres de transfert C_{DA} et C_{DD} qui décrivent respectivement la relaxation croisée et la migration d'énergie. Cependant, pour avoir la meilleure précision sur ces valeurs calculées, on a choisi des cristaux les moins dopés pour les quels le taux de transfert par le processus d'up conversion est négligeable.

Échantillon	$C_{DA}(x10^{-40}) cm^6 S^{-1}$	$C_{DD}(x10^{-40}) cm^6 S^{-1}$	C_{DA}/C_{DD}
YLF : 3% Tm	0.31	30	0.010
YLF : 5% Tm	0.39	28	0.014
CaF ₂ : 3% Tm	0.65	38	0.017
CaF ₂ : 4.49% Tm	0.69	45	0.015

Tableau 2.25 : micro Paramètres de transferts C_{DA} et C_{DD} dans les matrices YLF et CaF₂

On remarque qu'il y a une dispersion sur les valeurs des micro-paramètres. En revanche, leur rapport C_{DA}/C_{DD} montre très peu de variation en fonction de taux de dopage. Selon ce rapport, on peut déduire que la concentration en ions Tm^{3+} peut influencer l'efficacité de la relaxation croisée.

Le tableau(2.26) rassemble les résultats obtenus sur différents matériaux dopés Tm^{3+}

Échantillon	$C_{DA} (x10^{-40}) cm^6 S^{-1}$	$C_{DD}(x10^{-40}) cm^6 S^{-1}$	Référence
YLF : 3% Tm	0.31	30	Ce travail
YLF : 3% Tm	0.37	27	[Walsh 1995]
YLF :1 % Tm	0.24	14	[Braud 1999]
CaF ₂ : 3% Tm	0.65	38	Ce travail
Zblan : 3.85 % Tm	0.78	32	[da Vila,2004]

Tableau 2.26 : micro paramètres de transferts C_{DA} et C_{DD} dans différentes matrices dopées Tm^{3+}

La matrice ZBLAN présente le micro paramètre de relaxation croisée C_{DA} le plus élevé et on a $C_{DA}(CaF_2 :Tm^{3+})/ C_{DA}(YLF :Tm^{3+}) \sim 2$.

C.4.4. Transfert d'énergie Tm—Ho

Nous allons étudier dans ce paragraphe les paramètres de transfert d'énergie des ions Tm^{3+} vers Ho^{3+} ainsi que le transfert inverse (Ho^{3+} vers Tm^{3+}).

Pour déterminer les taux de transfert d'énergie entre les deux ions Tm^{3+} et Ho^{3+} , walsh et al[Walsh 2000] ont utilisé un ajustement sur les déclin de fluorescences du niveau $^3F_4(2)$ et du niveau $^5I_7(7)$ avec les équations suivantes :

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{-n_2}{\tau_2} - \alpha.n_2 + \beta.n_7 \quad (2.52)$$

$$\frac{dn_7}{dt} = \frac{-n_7}{\tau_7} + \alpha.n_7 - \beta.n_7 \quad (2.53)$$

avec n_2 et n_7 les populations des niveaux 3F_4 du Tm^{3+} et 5I_7 du Ho^{3+} , τ_2 et τ_7 sont leurs durées de vie radiative. $\alpha = P_{28}C_{Ho} N_s$ et $\beta = P_{71}C_{Tm} N_s$ sont respectivement les taux de transferts d'énergie $Tm \rightarrow Ho$ et $Ho \rightarrow Tm$ qui sont exprimés en s^{-1} , P_{28} et P_{71} sont les paramètres du transfert $Tm \rightarrow Ho$ et du transfert inverse $Ho \rightarrow Tm$ et qui sont exprimés en $(cm^3 s^{-1})$.

C_{Tm} et C_{Ho} sont les concentrations en ion Tm^{3+} et Ho^{3+} et N_s est la densité des sites en ion Y^{3+} et Ca^{2+} qui sont respectivement égales à 1.397×10^{20} et 2.45×10^{20} ions/ cm^3 dans les matrices YLF et CaF₂.

À faible excitation, les niveaux d'énergie des ions Tm et Ho atteignent un équilibre thermique. En effet, la désexcitation des niveaux 3F_4 et 5I_7 se fait au même rythme, on parle alors de processus de

partage d'énergie (Tm \leftrightarrow Ho) [Walsh 2000]. Pour résoudre les équations (2.52) et (2.53), on distingue deux types de solutions suivant le niveau excité :

***en cas d'excitation de l'ion Tm³⁺**

$$\frac{n_2(t)}{n_2(0)} = \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \exp(-(\alpha + \beta)t) \quad (2.53.a)$$

$$\frac{n_7(t)}{n_7(0)} = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) - \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \exp(-(\alpha + \beta)t) \quad (2.53.b)$$

***en cas d'excitation de l'ion Ho³⁺**

$$\frac{n_7(t)}{n_7(0)} = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right) \exp(-(\alpha + \beta)t) \quad (2.54.a)$$

$$\frac{n_2(t)}{n_7(0)} = \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) - \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right) \exp(-(\alpha + \beta)t) \quad (2.57.b)$$

Avec $n_2(0)$ et $n_7(0)$ qui décrivent l'intensité de fluorescence à $t=0$, τ est la durée de vie radiative à la fois du niveau 3F_4 et du niveau 5I_7 .

La quantification de la distribution d'énergie est déterminée par une constante d'équilibre dépendant de la température ($\theta(T)$) qui est donné par le rapport des coefficients de transfert du Tm vers Ho $C_{Tm,HO}$ et celui du Ho vers le Tm $C_{Ho,Tm}$ [Walsh 1997].

$$\theta(t) = \frac{P_{71}}{P_{28}} = \frac{Z_2 Z_8}{Z_7 Z_1} \exp\left(\frac{hc}{K_B T} (E_{ZL}^{HO} - E_{ZL}^{Tm})\right) \quad (2.58)$$

Z_1, Z_2, Z_7 et Z_8 sont les fonctions des partitions des niveaux $^3H_6, ^3F_4, ^5I_7$ et 5I_8 respectivement. E_{ZL}^{HO} et E_{ZL}^{Tm} sont les énergies zéro- ligne de l'ion Ho et de l'ion Tm.

On a rassemblé dans le tableau 2.27 les durées de vie mesurées et calculées par l'analyse de Judd-Ofelt du niveau 5I_7 (Ho³⁺) dans les cristaux CaF₂ et YLF. Nous constatons un bon accord entre la mesure et le calcul.

Échantillon	$\tau_{mes} ^5I_7$ (ms)	$\tau_{Judd-Ofelt} ^5I_7$ (ms)
CaF ₂ : 0.5% Tm 0.5 %Ho	14.57	
CaF ₂ :2%Tm 0.5%Ho	13.63	
CaF ₂ :0.5 % Ho	17.2	16.85
YLF : 1 % Ho	16.32	13.8

Tableau 2.27 : durées de vie radiatives mesurées et calculées du niveau 5I_7 de l'ion Ho³⁺ dans le CaF₂

Les durées de vie mesurées dans les cristaux CaF₂ et YLF sont plus longues que celle mesurées dans un cristal YAG [Lamrini 2010] qui est de l'ordre de 8.5 ms. Le co-dopage avec l'ion Tm entraîne

une chute de la durée de vie, ce qui peut s'expliquer par le transfert inverse « Back transfert » de l'ion Ho(5I_7) vers l'ion Tm (3H_6). La durée de vie du niveau 5I_7 augmente avec la concentration du sensibilisateur Tm $^{3+}$. Dans un premier temps le niveau 3F_4 (Tm) est peuplé alors que le niveau 5I_7 (Ho) ne l'est pas. Lorsque le transfert d'énergie se produit, on constate que les déclin de fluorescences du niveau 5I_7 présentent un temps de montée, traduisant le peuplement de ce niveau à partir du niveau 3F_4 . Dans un second temps, dans les longues durées, un état d'équilibre s'établit où les déclin des deux niveaux sont équivalents.

Les déclin enregistrés sont donc ajustés à l'aide des exponentielles doubles décrites par les équations (2.53.a) et (2.53.b)

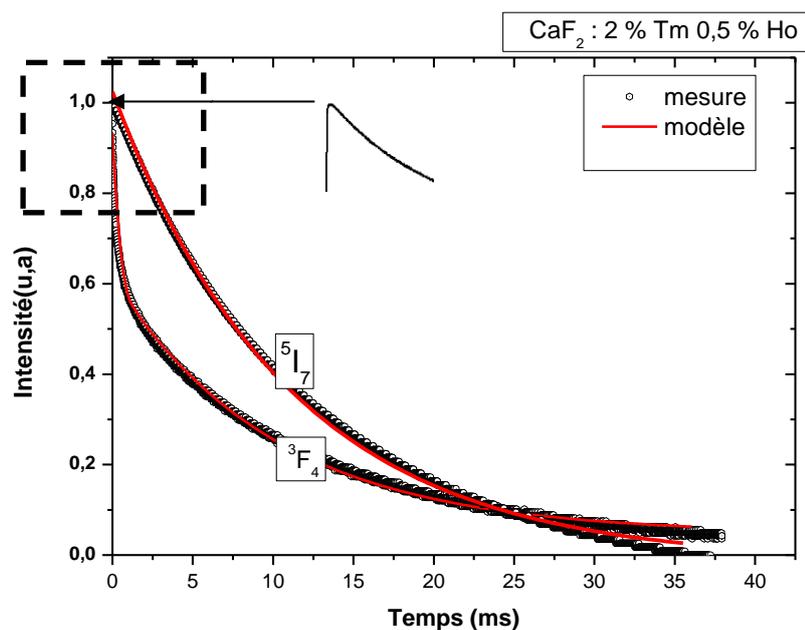


Figure 2.52 : Détermination des paramètres de transfert α et β pour l'échantillon CaF₂: 2% Tm $^{3+}$ 0.5% Ho $^{3+}$

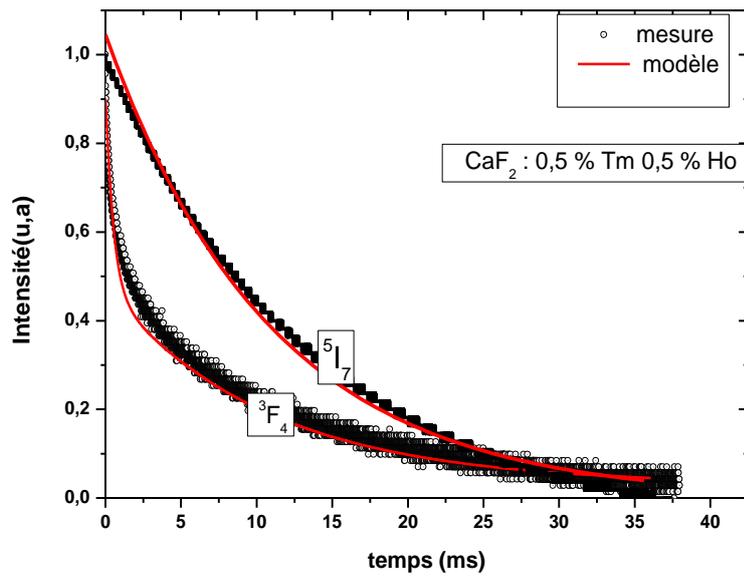


Figure 2.53 : Détermination des paramètres de transfert α et β pour l'échantillon $\text{CaF}_2: 0.5\% \text{Tm}^{3+} 0.5\% \text{Ho}^{3+}$

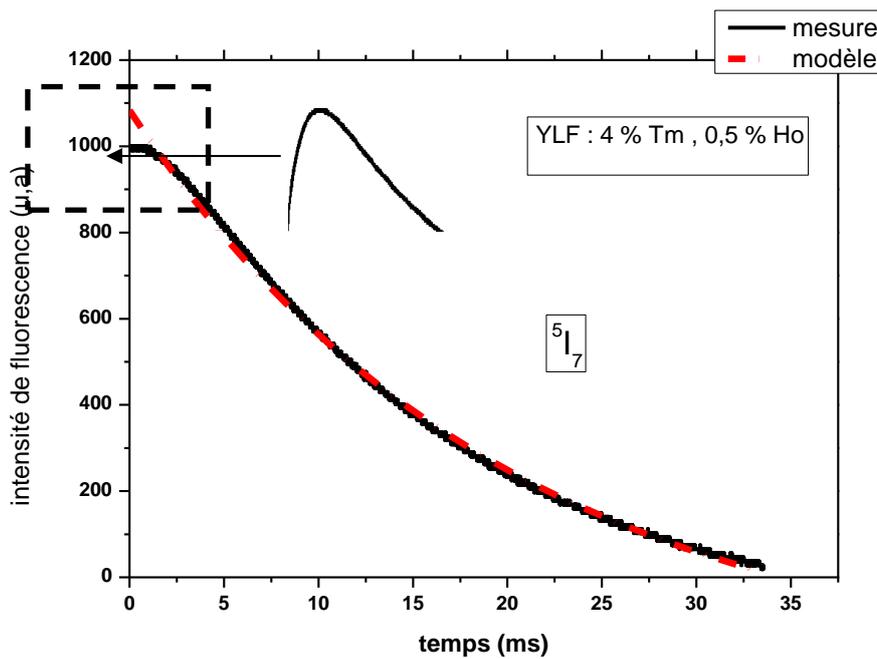


Figure 2.54 : Détermination des paramètres de transfert α et β pour l'échantillon $\text{YLF}: 4\% \text{Tm}^{3+} 0.5\% \text{Ho}^{3+}$

L'information la plus importante qui se dégage des enregistrements des déclin de fluorescences est la détermination des paramètres de transfert directe α (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) et celui du transfert inverse β (${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) ainsi que la durée de vie d'équilibre thermique. Le tableau 2.28 rassemble les résultats obtenus avec d'autres résultats rapportés dans la littérature.

Échantillon	α (μs^{-1})	β (μs^{-1})	τ (ms)	Références
CaF₂ :0.5 % Tm 0.5 % Ho	0.001066	0.001052	11.12	Ce travail
CaF₂ :2 % Tm 0.5 Ho	0.001700	0.002100	13.74	
YLF : 4% Tm 0.5% Ho	0.00391	0.00427	14.55	
YLF : 4% Tm 1% Ho	0.0049	0.0052	16.23	[Walsh1995]
YLF : 4% Tm 1.5% Ho	0.01222	0.007187	18.674	
YLF : 5% Tm 0.5% Ho	0.0058	0.0071	10.49	
YLF : 6% Tm 1% Ho	0.009152	0.011415	13.10	
LuAG :5% Tm 5% Ho	0.0029	0.0059	9.89	
YAG: 6% Tm 1% Ho	0.0051	0.01114	11.75	

Tableau 2.28 : paramètres de transfert α et de transfert inverse β dans des cristaux dopés Tm co-dopés Ho

À partir des expressions de α et β , nous avons calculé ensuite les paramètres P_{28} et P_{71} . En effet, Walsh et al [Walsh 1999] ont démontré que les deux paramètres de transferts P_{28} et P_{71} dépendent principalement de la température et que le transfert ${}^3F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (P_{28}) diminue alors que le transfert inverse ${}^5I_7 \rightarrow {}^3H_6$ (P_{71}) augmente lorsque on augmente également la température. Lorsque la température est élevée, les niveaux supérieurs dans l'ion Ho^{3+} seront de plus en plus peuplés selon la statistique de Maxwell-Boltzmann et qui vont se désexciter ensuite vers le niveau 5I_7 , pour cela le transfert inverse P_{71} devient important. Le tableau 2.29 résume nos résultats mesurés à température ambiante comparés avec d'autres matériaux.

Échantillon	P_{28} ($\times 10^{-22} \text{ cm}^3 \mu\text{s}^{-1}$)	P_{71} ($\times 10^{-22} \text{ cm}^3 \mu\text{s}^{-1}$)	P_{71} / P_{28}	Références
CaF₂ :0.5 % Tm 0.5 % Ho	0.08702	0.08589	0.98	Ce travail
CaF₂ :2 % Tm 0.5 %Ho	0.1387	0.0428	0.308	
YLF : 4% Tm 0.5% Ho	0.5601	0.07641	0.136	
YLF : 4% Tm 1% Ho	0.6649	0.0949	0.1427	
YLF : 4% Tm 1.5% Ho	0.5998	0.1300	0.22	

YLF : 5% Tm 0.5% Ho	0.8497	0.1209	0.1422	[Walsh 1995]
YLF : 6% Tm 1% Ho	0.6631	0.1378	0.2078	
LuAG :5% Tm 5% Ho	0.4083	0.0836	0.2047	
YAG: 6% Tm 1% Ho	0.3713	0.1346	0.3625	

Tableau 2.29 : paramètres de transfert P_{28} et de transfert inverse P_{71} dans des cristaux dopés Tm co-dopés Ho mesurés à température ambiante.

La constante d'équilibre P_{71} / P_{28} indique essentiellement comment les ions Tm^{3+} et Ho^{3+} partagent l'énergie d'excitation. Le transfert d'énergie $Tm^{3+} \leftrightarrow Ho^{3+}$ s'établit dans les courtes durées (premiers 50 à 100 μs) de déclin de fluorescence. Après l'excitation, les ions Tm^{3+} et Ho^{3+} ont une certaine énergie en tant que système combiné qui est en accord avec les statistiques de Boltzmann pour maintenir la répartition d'énergie entre eux. Bien que la quantité totale d'énergie dans les niveaux excités, $Tm (^3F_4)$ et $Ho (^5I_7)$, diminue, la répartition de cette énergie entre les deux ions atteint finalement un équilibre et les ions Tm et Ho se relaxent à la même vitesse. Pour évaluer la valeur du transfert efficace en vue d'une émission à $2\mu m$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$), il est donc intéressant de comparer le rapport P_{71} / P_{28} . Le rapport mesuré montre que le transfert d'énergie de l'ion Tm vers l'ion Ho, aux concentrations considérées, est plus efficace dans YLF par rapport au YAG, LuAG et CaF_2 . Le faible transfert $Tm \rightarrow Ho$ dans la matrice CaF_2 peut s'expliquer par la présence d'autres types de transfert tel que la relaxation croisée et la migration d'énergie entre les agrégats des ions Tm^{3+} d'une manière très importante comme nous l'avons vue dans le paragraphe (C.5.3).

Les mesures que nous avons effectuées sont basées sur le comportement temporel qui est décrit par le déclin de fluorescence. Nous avons calculé ainsi les micro paramètres de transfert $C_{Tm \rightarrow Ho}$ et $C_{Ho \rightarrow Tm}$ en utilisant la théorie de Forster Dexter donnée par l'équation (2.39). Nous avons alors calculé les intégrales de recouvrement entre les sections efficaces d'émissions et d'absorptions des deux ions dans les matrices CaF_2 et YLF. Pour la matrice YLF, nous avons choisi les sections efficaces moyennes d'absorption et d'émission et utilisé la méthode de réciprocité donnée par l'équation (2.9) (C.f figures 2.55)

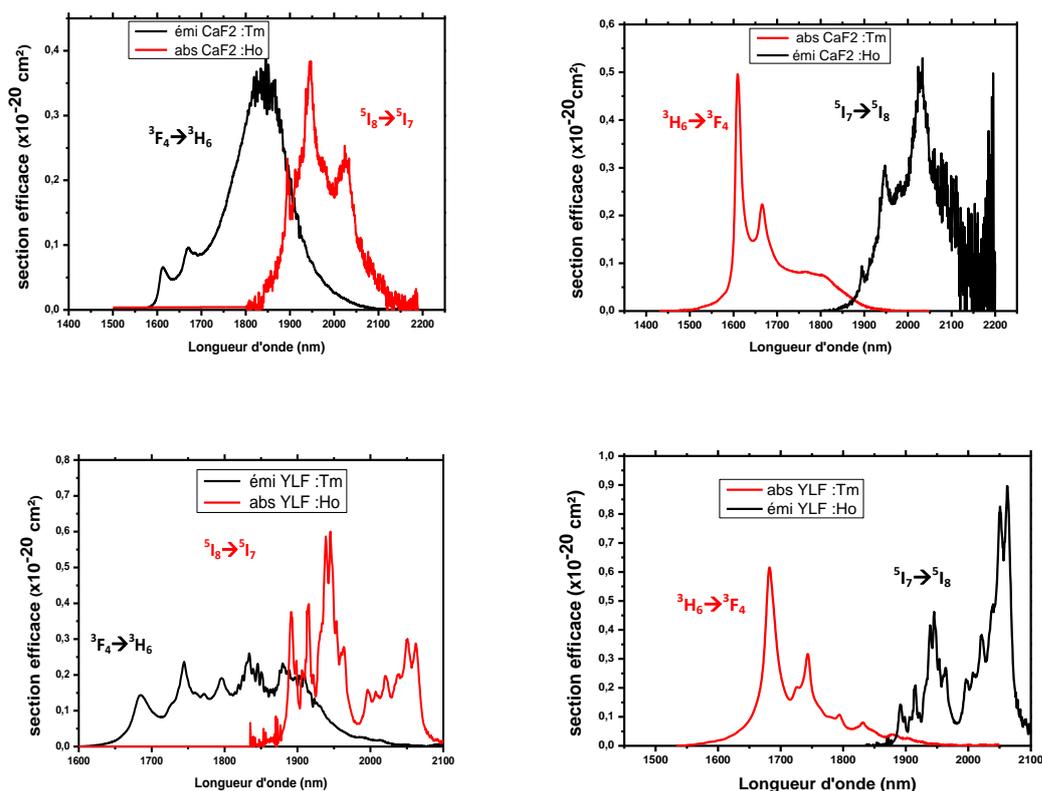


Figure 2.55 intégrales de recouvrement entre l'ion Tm^{3+} et l'ion Ho^{3+} autour de $2\mu m$

Les résultats, comparés avec d'autres matériaux, sont résumés dans le tableau 2.30.

Échantillon	$C_{Tm \rightarrow Ho} (x10^{-40} \text{ cm}^6/s)$	$C_{Ho \rightarrow Tm} (x10^{-40} \text{ cm}^6/s)$	$C_{Ho \rightarrow Tm} / C_{Tm \rightarrow Ho}$	References
CaF ₂	14.02	1.17	0.0835	Ce travail
YLF	16.97	1.28	0.0754	Ce travail
KYF ₄	4.8	0.6	0.125	[Sani 2006]
YAG	10.89	1.14	0.1049	[Walsh 1997]
YLF	16.90	1.24	0.0735	[Walsh 1995]
ZBLAN	42.9	2.1	0.0489	[da Vila,2004]

Tableau 2.30 :micro paramètres du transfert à 300 K

Conformément à ce que nous l'avons obtenu dans le tableau 2.29, on a trouvé la même tendance pour la constante d'équilibre $\theta(T) = C_{Ho \rightarrow Tm} / C_{Tm \rightarrow Ho}$. Le verre fluoré Zblan est la matrice hôte qui possède le coefficient de transfert de l'ion Tm vers l'ion Ho le plus élevé avec la plus faible constante $\theta(T)$. La matrice YLF semble la plus intéressante par rapport aux autres cristaux en terme d'efficacité de transfert $Tm \rightarrow Ho$.

En comparant le rapport des micro paramètres de transfert (tableau 2.30) avec le rapport des constante de transfert P_{28} et P_{71} (tableau 2.29), on remarque qu'il y a un facteur deux entre les deux

rappports.en effet pour YLF :Tm :Ho on a $C_{Ho \rightarrow Tm} / C_{Tm \rightarrow Ho} = 0.0754$ alors que $P_{71} / P_{28} = 0.14$, alors qu'on s'attend à ce que les deux rapports soient égaux. La différence entre ces deux rapports réside dans le fait que le rapport calculé avec les micros paramètres de transfert ne tient compte que du transfert d'énergie résonnant via le recouvrement spectral, alors que le rapport des constantes P_{71} / P_{28} représente tous les types de transferts à la fois résonnants et non- résonnants.

C.4.5. Transfert d'énergie Yb—Tm

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le transfert entre l'ion Yb^{3+} et l'ion Tm^{3+} dans une matrice CaF_2 est à priori est processus intéressant pour le pompage de ce matériau à 980 nm. En excitant les échantillons dopés Tm^{3+} et codopés Yb^{3+} à 980 nm, nous avons mesuré les durées de vie de fluorescence du niveau métastable ${}^2F_{5/2}$ des ions Yb^{3+} , à l'exception de l'échantillon $CaF_2 :5\% Yb^{3+}$ qui est excité autour de 760nm. La durée de vie de fluorescence du niveau ${}^2F_{5/2}$ mesurée dans une matrice $CaF_2 :2\% Yb^{3+}$ est de 2.4ms, concernant le cristal $CaF_2 :5\% Tm^{3+}$, la durée de vie du niveau 3F_4 est d'environ 15 ms. On note K_1 la valeur moyenne du taux de transfert d'énergie de l'ion Yb^{3+} vers l'ion Tm^{3+} . Néanmoins, ce paramètre est indépendant du temps et il est directement proportionnel à la concentration des accepteurs Tm^{3+} . On a alors :

$$K_1 = \frac{1}{\tau_f({}^2F_{5/2})_{Yb,Tm}} - \frac{1}{\tau_f({}^2F_{5/2})_{Yb}} \quad (2.59)$$

Le tableau (2.30) regroupe toutes les durées de vie mesurées avec différents taux de dopage, ainsi que les taux de transfert K_1 et le rendement de transfert entre le niveau ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ vers le niveau ${}^3F_4(Tm^{3+})$.

	Tm(3F_4) 1.9µm	Tm(3H_4) 1.51µm	Yb (${}^2F_{5/2}$) 1.08µm	Taux de transfert d'énergie K_1 (µs ⁻¹)	Rendement de transfert, $\eta_{TE}(\%)$
CaF ₂ :2% Yb			2.4ms		
CaF ₂ :4.49% Tm	16.21ms	0.54µs			
CaF ₂ :8% Yb,0.2% Tm	16ms	261µs	196µs	0.0047	92
CaF ₂ :8% Yb,0.8% Tm	18ms	121µs	58µs	0.017	99
CaF ₂ :5% Yb,2% Tm	10ms	65µs	20µs	0.050	99.9

Tableau 2.31 : Durées de vie des niveaux 3H_4 et 3F_4 de l'ion Tm^{3+} , du niveau ${}^2F_{5/2}$ du l'ion Yb^{3+} et efficacité de transfert $Yb \rightarrow Tm$ sous une excitation à 980 nm

Pour la concentration la plus élevée en ion Tm^{3+} ($CaF_2 :5\% Yb,2\% Tm$), la durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}(Yb)$ diminue jusqu'à 20µs et le rendement de transfert atteint une valeur maximale proche de 1. Pour une telle concentration, toute l'énergie d'excitation est transférée aux ions Tm^{3+} . Ce résultat montre que le pompage des ions Yb^{3+} à 980 nm est très efficace pour exciter les ions Tm^{3+} dans leur état 3F_4 . En outre, la durée de vie du niveau 3F_4 reste pratiquement inchangée (10-16ms) par rapport à celle d'un échantillon simplement dopé ($\tau=16$ ms), ce qui indique que le transfert inverse de Tm^{3+} vers Yb^{3+} , n'affecte pas de manière significative la durée de vie du niveau 3F_4 . Concernant la durée de vie du niveau 3H_4 , celle-ci est considérablement réduite par rapport à celle calculée selon le formalisme de J.O qui est d'environ 1.7ms en raison du processus de relaxation croisée qui dépeuple ce dernier au profit du niveau 3F_4 .

La plupart des paramètres de transfert d'énergie ont été évalués selon le paramètre de transfert W_1 défini par l'expression suivante:

$$W_1 = \frac{K_1}{N_{Yb}} \quad (2.60)$$

A. Braud [Braud 1999] a calculé ce paramètre pour différentes matrices de fluorures dopées Tm^{3+} codopées Yb^{3+} ,

Echantillon	W_1 ($\times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$)	Références
CaF₂ :8%Yb,0.2%Tm	2.39	Ce travail
CaF₂ :8%Yb,0.8%Tm	7.5	
CaF₂ :5%Yb,2%Tm	40.8	
YLF :0.5%Yb,5%Tm	4.7	[Braud 1999]
YLF :0.5%Yb,7%Tm	6.2	
KY₃F₁₀ :0.5%Yb,5%Tm	12.8	
KY₃F₁₀ :1%Yb,5%Tm	13.1	
BaY₂F₈ :0.5%Yb,5%Tm	5.1	

Tableau 2.32. : Comparaison des paramètres de transfert W_1 dans différents cristaux de fluorures

Avec différents rapports de concentration $[Yb^{3+}]/[Tm^{3+}]$, il est difficile de faire une comparaison rigoureuse entre les valeurs de W_1 . Cependant, la valeur de W_1 calculée dans la matrice CaF_2 est plus grande que celles dans les autres cristaux de fluorures notamment dans l'YLF et le KY_3F_{10} . D'après les valeurs de W_1 rapportées dans le tableau, le transfert d'énergie entre l'ion Yb^{3+} et l'ion Tm^{3+} est beaucoup plus efficace dans la matrice CaF_2 .

Enfin, compte tenu des résultats de cette étude spectroscopique et pour évaluer les phénomènes du transfert d'énergie, nous avons effectué des tests lasers sur les cristaux $CaF_2 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$. Les résultats de ces essais se trouvent en annexe.

Conclusion

Cette étude spectroscopique approfondie a permis de caractériser les ions Tm^{3+} , Ho^{3+} et Yb^{3+} dans les matrices de fluorures CaF_2 et YLF. Nous avons observé des bandes d'absorption et d'émission très larges autour de 1.9 et 2 μm des ions Tm^{3+} et Ho^{3+} incorporés dans les deux matrices hôtes. L'effet du champ cristallin se traduit dans les résultats établis par l'analyse de Judd-ofelt sur les différentes configurations matrices Hôtes/ions dopant (YLF/Tm, YLF/Ho, CaF_2 /Tm et CaF_2 /Ho). À l'issue de cette analyse, nous avons déterminé les durées de vie radiatives des niveaux 3F_4 (Tm) et 5I_7 (Ho) et il s'avère que ces durées sont beaucoup plus longues que celles rapportées sur d'autres cristaux. La durée de vie du niveau émetteur 5I_7 de l'ion Ho^{3+} varie typiquement de 14 à 17 ms et celle du niveau 3F_4 de 10 à 12 ms pour l'ion Tm alors qu'elle est de 5 à 10 ms dans les oxydes. Ce paramètre affecte la capacité d'un cristal laser à pouvoir stocker l'énergie, qui est essentielle pour les lasers fonctionnant en régime déclenché ou en blocage des modes. Cela permet aussi d'avoir une meilleure inversion de population. Les spectres de fluorescences nous ont montré d'une part la prédominance de l'émission du niveau 3F_4 vers le niveau 3H_6 autour de 1.9 μm par rapport à celle du niveau 3H_4 vers le niveau 3F_4 à 1.45 μm dans l'ion Tm^{3+} , et d'autre part, l'efficacité de transfert d'énergie depuis le niveau 3F_4 vers le niveau 5I_7 qui émet autour de 2 μm . Ce résultat a confirmé le choix de l'ion Tm^{3+} comme sensibilisateur de l'ion Ho^{3+} en absence de sources de pompage autour de 1.9 μm .

En mesurant les durées de vie de fluorescences du niveau émetteur 3F_4 pour différentes concentrations en ion Tm^{3+} et en se basant sur une étude détaillée des transferts d'énergie entre ces ions, il est apparu que la matrice $CaF_2:Tm$ est plus favorable par rapport à $YLF:Tm$ en vue d'une application laser autour de $1.9 \mu m$ grâce à une meilleur efficacité du processus de la relaxation croisée.

Les différentes approches utilisées pour quantifier les taux de transfert et transfert inverse entre le niveau $^3F_4(Tm)$ et celui $^5I_7(Ho)$ ont montrées, après une brève comparaison avec d'autre cristaux y compris le CaF_2 , que la matrice YLF est la plus appropriée pour assurer un transfert efficace en vue d'une émission à $2 \mu m$.

Enfin, la matrice CaF_2 dopée Tm et codopée Yb qui peut être excitée à 980 nm semble une solution intéressante pour peupler le niveau $^3F_4(Tm^{3+})$ par l'intermédiaire du niveau $^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ avec des rendements de transfert très élevés (99.9%) pour des concentrations en dopants optimisées

Chapitre 3

Laser à 2 μm « Thin disk » basé sur une couche de fluorure épitaxiée

Introduction

Les sources lasers à solides de forte puissance pompées par diode, n'ont cessé d'évoluer au rythme des nouvelles découvertes et des nouveaux besoins. La montée en puissance de ces sources a conduit au développement de plusieurs types d'architectures laser, telles que les cavités à base de cristaux massifs, de slabs, de disques minces (thin-disks), de fibres optiques ou encore sous la forme de guides d'ondes (nous détaillerons l'architecture guide d'onde dans le 3^{ème} chapitre). Chaque architecture présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients, dont nous allons comparer les performances selon les critères suivants :

- Le Gain : C'est le paramètre le plus important, il dépend d'une part de la section efficace (d'absorption / d'émission) de la transition mise en jeu ainsi que de la différence de population entre les niveaux initial et terminal de la transition ; d'autre part il est aussi dépendant de la longueur du milieu à gain. Le peuplement des niveaux d'énergie est obtenu par pompage optique, qui se fait le plus souvent à l'aide de diodes lasers dont la qualité de faisceau est assez médiocre et qui doivent être mis en forme pour chaque type d'architecture, afin d'exciter efficacement le milieu à gain considéré.
- Les effets thermiques : les phénomènes thermiques sont des facteurs majeurs qui limitent le rendement et la montée en puissance des oscillateurs lasers. La chaleur générée par les milieux à gain peut induire plusieurs effets néfastes, tels qu'une lentille thermique, une fracturation du matériau ou une modification des propriétés spectroscopiques. Le refroidissement se fait par transfert thermique grâce au contact d'une surface avec un milieu très dissipateur de chaleur tel que le cuivre. Le rapport entre le volume du milieu à gain et la surface d'échange joue donc un rôle très important pour la dissipation de la chaleur générée au sein du milieu actif.
- La complexité de la cavité laser : on peut souligner une simplicité remarquable pour le design des lasers à base de cristaux massifs, alors que les architectures laser basées sur une configuration « thin-disks » mettant en jeu plusieurs passages de la pompe sont beaucoup plus complexes.

Nous allons à présent faire un bref état de l'art des performances laser obtenues autour de 2 μm en fonctionnement continu pour différentes configurations.

A. Lasers à solides émettant autour de 2 μm : différentes configurations d'oscillateurs

A.1. Laser à base de cristaux massifs en pompage longitudinal

Les cristaux massifs dopés Tm^{3+} ou Ho^{3+} qui sont couramment utilisés dans une configuration de pompage longitudinale (figure 2.1) par diodes lasers possèdent de bonnes propriétés thermo-mécaniques leurs permettant de supporter de fortes puissances de pompage. Le pompage longitudinal est la configuration classique la plus simple pour mettre en place un système laser et avoir un bon recouvrement entre le mode du faisceau pompe et celui du signal émis. Par contre, la divergence du faisceau de pompe délivré par les diodes lasers oblige à limiter la longueur du milieu à gain et

implique l'utilisation de cristaux fortement dopés. La limitation en puissance moyenne de cette configuration de pompage est due aux effets thermiques.

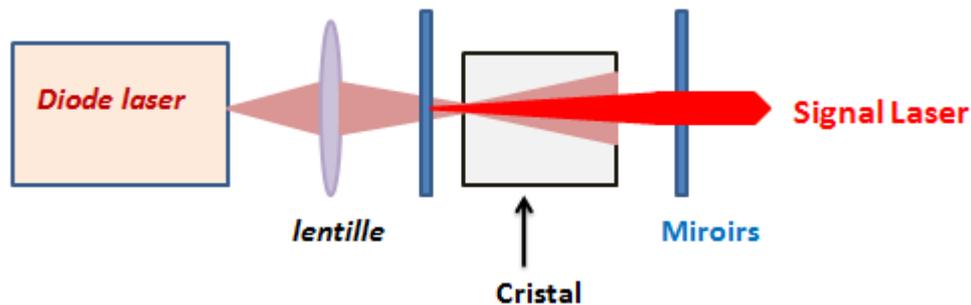


Figure 3.1. Schéma de principe de pompage longitudinal et illustration du problème de recouvrement

Le premier laser YLF:Tm³⁺ a été réalisé en 1990 par Esterowitz *et al.* [Esterowitz 1990] à l'aide d'un pompage par lampe flash. De nombreuses améliorations ont ensuite été faites d'une part sur les systèmes de pompage et d'autre part sur la géométrie des milieux amplificateurs, ainsi que sur l'architecture des cavités. Lai *et al.* [Lai 2000] ont démontré une puissance record de 120 W à 2020 nm avec du YAG:Tm³⁺ tandis que M.Schellhorn *et al.* [schellhorn 2008] ont obtenu une puissance de sortie de 30 W à 1907.5 nm pour une puissance de pompe de 70 W, en utilisant une cavité à bras repliée dont le milieu actif est un barreau de YLF:3.5%Tm³. Plus récemment, une puissance maximale de 50.3 W à 1940 nm et un rendement différentiel de 41.6% ont été obtenus à partir de deux barreaux YLF:3% Tm³⁺ pompés par une diode laser délivrant une puissance maximale de 157 W ; la longueur d'onde d'émission a été sélectionnée à l'aide d'un réseau du Bragg et un étalon inséré dans la cavité [Ding 2015].

Des puissances de sortie très élevées ont également été extraites à partir des lasers YLF:Tm, servant notamment de source de pompage à des lasers dopés Ho. En effet, pour le pompage de cristaux de YAG:Ho³⁺, Budni *et al.* [Budni 2000] élaborent un laser basé sur des cristaux de YLF:Tm³⁺ sous forme de barreaux refroidis à l'eau insérés dans une cavité à bras replié, émettant plus de 22 W à 1907 nm, sous un pompage longitudinal utilisant deux diodes lasers fibrées délivrant une puissance combinée de 60W. Un rendement de $\eta=42\%$ en fonction de la puissance incidente a ainsi pu être atteint dans cette configuration. Plus récemment, une puissance de 8 W a été extraite à partir d'un cristal YAG:Ho³⁺ pompé par un laser YLF:Tm produisant 15.2 W de pompe. à base du YAG:Ho³⁺ [Yue 2016] tandis la même matrice (YAG:Ho) a permis d'atteindre une puissance de 24W à 2124 nm à l'aide d'une source de pompe fibrée dopée Tm [Zhao 2015].

A.2. Les Laser Slabs

Les slabs sont des cristaux dont les dimensions typiques sont de l'ordre de 1x1 cm² de côté et présentant une faible épaisseur de 1 mm environ (figure 2.2). Les dimensions caractéristiques des slabs permettent d'utiliser un pompage par des barrettes de diodes délivrant de grandes puissances moyennes mais avec des faisceaux asymétriques. Pour avoir une homogénéité spatiale des faisceaux

de pompage sur tout le volume du slab et afin d'éviter toute forme de dégradation local du milieu actif, il faut passer au préalable par une étape de mise en forme des faisceaux de pompe. Les lasers slabs possèdent de bonnes propriétés thermiques grâce à l'évacuation de la chaleur sur une grande surface d'échange. Pour drainer le maximum d'énergie du milieu à gain, il faut passer plusieurs fois dans le milieu à gain ce qui complexifie le design de la cavité.

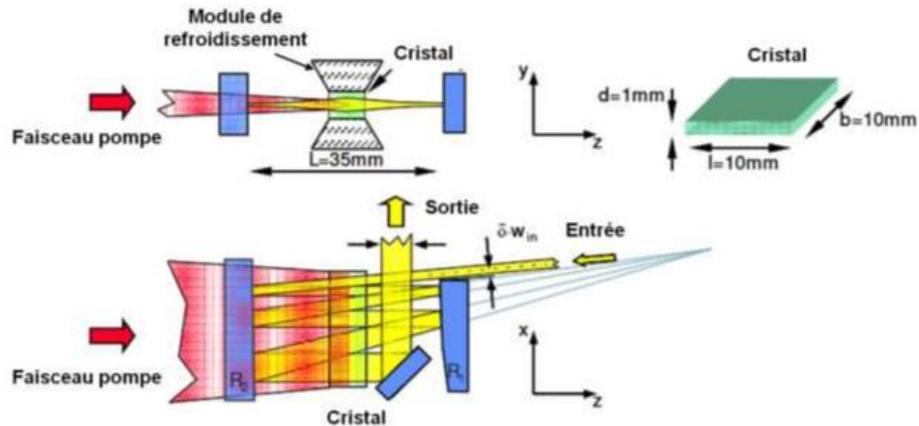


Figure 3.2. Schéma explicatif du système laser slab [Russbueldt]

Le premier laser à base de matériau dopé thulium en configuration slab a été réalisé par Dergachev *et al* [Dergachev 2002], à partir d'un slab de YLF:3.5%Tm³⁺ (22 x 6 x 2 mm³), une puissance de sortie s'élevant à 18 W à 1960 nm a ainsi été atteinte avec un seuil de 27 W et un rendement laser η_{inc} de 37 %, dans une configuration « simple-passage » et pour une puissance de pompe de 80 W. Dans ces conditions, le laser fonctionne en régime multimode. Des bonnes performances ont été obtenus avec un cristal YLF :2%Tm [So2006a] de géométrie slab dans une cavité plan-concave; un rendement laser en puissance absorbée $\eta_{abs}= 44\%$ a été atteint tandis qu'un rendement de $\eta_{abs}= 52\%$ a été obtenu dans les mêmes conditions mais avec un barreau YLF :4%Tm. En outre une fracture du cristal massif se produit avec une puissance absorbée dépassant 38 W. Cette fracture se produit sur un barreau de YLF :2%Tm en dépassant 40W de puissance absorbée. L'utilisation d'un Slab YLF :2%Tm (20x9x1.5 mm³) pompé par une barrette de 6 diodes lasers délivrant une puissance de 250 W à 792 nm, permet en revanche d'obtenir une puissance de sortie de 68 W à 1910 nm avec un rendement $\eta_{inc}= 40 \%$. En 2009, Schellhorn et al [Schellhorn 2009] ont développé un laser à slab YLF :2%Tm délivrant une puissance maximale de 148 W à 1910 nm pour une puissance de pompe de 554 W et un rendement en puissance absorbée de 41%. Enfin, récemment, Haitao et al ont obtenu une puissance de 36.4 W à partir d'un laser slab YAG :Tm³⁺ pour une puissance de 184W de pompe soit une efficacité laser de 24%, mais avec un faisceau laser de très bonne qualité ($M^2=1.23$)[Haitao 2017].

A.3. Les lasers à fibres dopées terres-rares

L'avantage principal de cette architecture est le meilleur recouvrement entre le faisceau pompe et le laser sur de grandes distance grâce au guidage par la fibre. Il est ainsi possible d'extraire

de fortes puissances moyennes. Les fibres optiques double gaine, illustrées par la figure 2.3, sont constituées : d'un cœur actif dopé avec des ions terres-rares et éventuellement Co-dopé aluminium ou germanium pour relever son indice de réfraction, d'une gaine optique généralement constituée de silice très pure, lorsqu'il s'agit de fibres optique à base de silice, et d'une gaine polymère ayant vocation à renforcer la tenue mécanique des fibres. On parle généralement de « pompage gaine » lorsque l'on pompe la fibre avec une diode laser qui présente un large faisceau de mauvaise qualité spatiale, difficile à coupler dans le cœur de la fibre et de « pompage cœur » lorsqu'il est possible d'injecter le faisceau de pompe dans le cœur actif de la fibre. Un très bon rapport surface sur volume de la géométrie fibre optique lui permet une très bonne gestion des effets thermiques; de plus le guidage optique réduit les effets de lentille thermique. L'une des principales limitations concerne les effets non linéaires qui apparaissent à forte puissance. Les lasers à fibres optiques sont par ailleurs des systèmes extrêmement compacts et robustes.

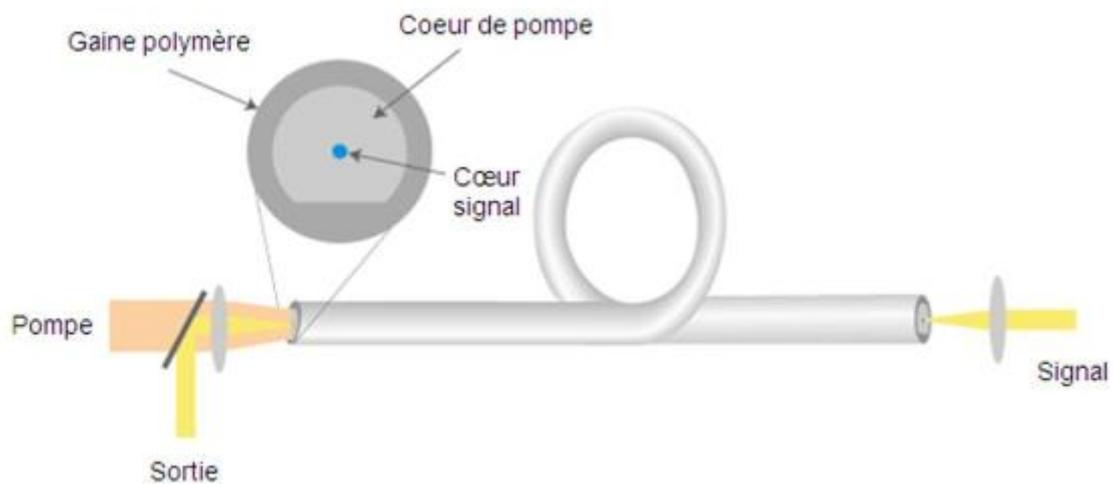


Figure 3.3. Schéma du principe du laser à fibre optique à double cœur

En 2005 Frith *et al* [Frith2005] ont développé un laser à fibre à base de silice dopée Thulium délivrant une puissance de sortie de 85 W. En 2007, une émission monomode avec une puissance de 415 W a été obtenue en fonctionnement continu par Meleshkevich *et al* [Meleshkevich 2007]. En utilisant une fibre double clad dopée Tm^{3+} pompée par une diode laser à 792 nm, une puissance de 2.4 W a été obtenue à 1936 nm [Yunjuin 2008]. Des performances remarquables ont été obtenues grâce à la conception d'un système laser à fibre dopée Tm à quatre étages d'amplification en produisant une émission monomode de très bonne qualité ($M^2=1.05$) avec une puissance de 608 W à 2040 nm et un rendement de 58% par rapport à la puissance absorbée [Goodno2011].

La montée en puissance dans les fibres à double gaine a été fulgurante durant plus d'une décennie et il est intéressant de citer les travaux menés sur un laser à fibre dopée Tm à deux étages d'amplification délivrant une puissance de 1 kW à 2050 nm [Ehrenreich 2010]. En utilisant un pompage « in-band » à 1908 nm, une efficacité laser de 90.2% a été également démontrée sur un laser à fibre dopée Tm dont la puissance extraite est de 1.43 W à 2005 nm [Daniel 2014]. En utilisant une fibre dopée Ho^{3+} , Simakov *et al* [Simakov2013] ont obtenu une puissance de 30 W à 2120 nm et le laser produit également 18 W en fonctionnement à 2171 nm.

A.4. Laser à disque mince ou « Thin - Disk »

Le concept du disque mince a été introduit en 1994 par l'équipe d'A.Giesen du laboratoire IFSW à l'université de Stuttgart et est actuellement utilisé à grande échelle dans les systèmes industriels [Giesen 1994]. Les disques minces sont des cristaux de quelques centaines de microns d'épaisseur et présentant un diamètre de l'ordre de quelques millimètres. Comme le montre la figure 2.4, l'une des faces du disque est refroidie en étant collée sur un support dissipateur de chaleur et des films AR/HR peuvent aussi être déposés sur les faces du disque, afin de permettre l'oscillation laser dans la cavité et d'en extraire le maximum d'énergie. Dans cette configuration, le transport de la chaleur se fait le long de l'axe du disque. Par conséquent les effets de la lentille thermique ainsi que les contraintes mécaniques s'en trouvent fortement réduits. Le dimensionnement en puissance peut se faire en ajustant relativement la taille du faisceau de pompe sur le disque.

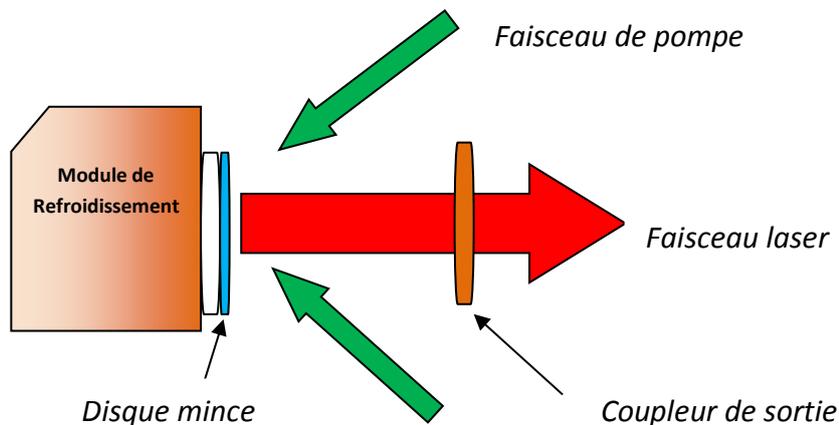


Figure 3.4 : Schéma illustrant le principe d'une cavité laser à disque mince

Avec cette géométrie, on peut extraire de fortes puissances lasers en jouant sur le nombre de passage du faisceau pompe dans le milieu actif.

La faible épaisseur du milieu actif limite néanmoins le gain par passage et l'absorption du faisceau pompe. Un système optique permettant de faire de multiples passages du faisceau de pompe a été développé de manière à avoir une absorption maximum de la puissance de pompe. Ce système utilise un jeu de prismes et un miroir parabolique pour passer de nombreuses fois à travers le disque mince. La figure 2.5 montre un système optique, développé, pour effectuer 24 passages du faisceau de pompe sur le disque mince. Bien que ces montages soient disponibles commercialement et que leur production soit bien maîtrisée, leur complexité intrinsèque implique des coûts de fabrications conséquents. Pour le signal laser, le faible gain, ne pose pas de problème pour les oscillateurs, un seul passage dans le disque mince est bien souvent suffisant pour avoir une oscillation laser à condition d'utiliser des coupleurs de sorties de faible transmission. En revanche, l'utilisation de cette technologie pour concevoir des amplificateurs nécessite de multiples passages pour un gain qui reste également faible. Les applications de cette technologie en amplificateur se concentrent autour des systèmes régénératifs et des amplificateurs de forte puissance et de faible gain. Le laser à disque mince est une architecture robuste mais aussi couteuse.

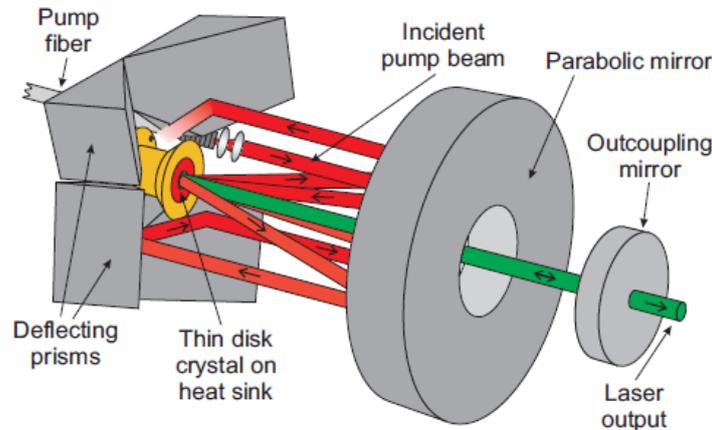


Fig 3.5 : Système de pompage multiples passages d'un laser à disque mince [source 1]

Il y a peu de résultats concernant les sources lasers basées sur la technologie thin-disk dans le domaine autour de $2\mu\text{m}$. Les premières démonstrations d'un tel dispositif ont été réalisées par l'approche « top-down », pour laquelle il s'agit d'amincir un cristal de YAG :10% Tm [Diening 1998]. Dans cette expérience le disque mince d'une épaisseur de $500\mu\text{m}$ est monté sur un élément Peltier dissipateur de chaleur et est pompé par une diode laser. La puissance de sortie générée alors est égale à 2W pour 11.5W de puissance de pompe incidente avec un rendement laser par rapport de la puissance incidente η_{inc} de 20% et une puissance seuil $P_{\text{inc}}^{\text{seuil}}$ de 1.24W . Par la suite, un deuxième résultat a été obtenu par le même groupe en utilisant la même matrice YAG avec un taux de dopage de 6% Tm^{3+} [Berner 1999] et des disques plus épais de $650\mu\text{m}$, conduisant ainsi à une puissance de sortie de 4W . Néanmoins, dans ces deux cas, les expériences ont été faites avec des températures négatives réglées par le dissipateur de chaleur, respectivement à -30°C et -17°C , pour lesquelles 8 passages du faisceau de pompe à travers le milieu actif ont été nécessaires pour maximiser l'absorption. En outre, un laser à base d'un disque mince de $\text{LiLuF}_4 : 12\% \text{Tm}^{3+}$ [Stoeppler 2012] a été également démontré, en utilisant la technique d'élaboration « top-down ». Le disque mince ayant une épaisseur de $250\mu\text{m}$ et un diamètre de 6mm . Le module du disque est construit pour 24 passages du faisceau de pompe, le disque mince a été mis dans une boîte purgée avec de l'air sec où l'humidité relative peut être réglée sur $\text{rH} = 3\%$, afin d'optimiser la puissance de sortie au regard de l'absorption d'eau à la longueur d'onde considérée. Une puissance de sortie maximale de 21W à $1,9\mu\text{m}$ et un rendement maximal par rapport à la puissance incidente de 49% ont été obtenues en régime continu. Les performances laser d'un disque mince de $\text{YAG} : 2\% \text{Ho}^{3+}$ de $400\mu\text{m}$ d'épaisseur et 5mm de diamètre, pompé par une diode laser (24 passages du faisceau pompe) a aussi été étudiée [schellhorn 2006] et une puissance de sortie de $9,4\text{W}$ en régime continu (cw) a été obtenue à $2.09\mu\text{m}$, correspondant à un rendement laser par rapport à la puissance de la pompe incidente de 40% et à un rendement optique-optique de 36% . En 2011, G. Renz *et al* [Renz 2011] utilisent cette même matrice et le même dopage en ions Ho^{3+} de 2% , à la différence qu'ils utilisent un coupleur de sortie avec une transmission plus faible ($T_{\text{oc}}=1.5\%$ au lieu de 2.1%). De cette manière, une puissance de sortie maximale de 15W , correspondant à un rendement laser par rapport à la puissance incidente de 37% , a été atteinte.

Par ailleurs, une émission laser à 1,97 μm a également été démontrée en utilisant un thin-disk en céramique de $\text{Lu}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Tm}^{3+}$ de 260 μm d'épaisseur. Une puissance de sortie de 250 mW a ainsi été obtenue en régime continu pour un simple passage de faisceau pompe [Saarinen 2013]. Un laser à base de $\text{YVO}_4:5\% \text{Tm}$ en géométrie disque mince et d'une épaisseur de 440 μm a aussi été réalisé. Le milieu actif est pompé par une diode laser délivrant une puissance maximale de 1W et une puissance de sortie de 150 mW a été obtenue par simple passage de faisceau pompe [Zayhowski 1995]. Une émission laser autour de 2.06 μm a été démontrée par Izawa *et al* [Izawa 2000], à partir d'un disque mince $\text{YLF} : 6\% \text{Tm} - 0.6\% \text{Ho}$ aminci à 700 μm d'épaisseur. Ainsi, pour un simple passage de pompe, une puissance de sortie de 70 mW a été obtenue pour 400 mW de puissance incidente.

Plus récemment, un laser « thin-disk » réalisé par une technique dite « bottom-up » a été réalisé à partir d'une couche de $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2 : 15\% \text{Tm}^{3+}$, présentant une épaisseur de 80 μm , épitaxiée sur un substrat de même nature non dopé par la technique d'épitaxie en phase liquide (LPE) décrite dans le premier chapitre de ce travail. Avec un double passage du faisceau de pompe, une puissance laser de sortie de 140 mW a été extraite correspondant à un rendement de 9.8% par rapport à la puissance absorbée [Vatnik 2010]. La même étude a été faite avec des épaisseurs de 200, 250 et 300 μm dans une configuration à 4 passages de la pompe en pompage par diode laser. L'émission laser a été obtenue à 1950 nm avec un rendement de 32% par rapport à la puissance absorbée pour l'échantillon de 300 μm d'épaisseur [Vatnik 2007]. Le tableau (3.1) fait un point non exhaustif des résultats obtenus autour de 2 μm en configuration disque mince.

Matrice	Epaisseur (μm)	Technique de fabrication	Nombre de passage de la pompe	Puissance de sortie	référence
YAG :10%Tm	500	top-down	8	2 W	[Diening 1998]
YAG :6%Tm	650	top-down	8	4W	[Berner 1999]
LiLuF₄ :12%Tm³⁺	250	top-down	24	21W	[Stoeppler 2012]
YAG:2% Ho³⁺	400	top-down	24	9.4W	[schellhorn 2006]
Lu₂O₃ : 2%Tm³⁺	260	top-down	1	250 mW	[Saarinen 2013]
YVO₄:5%Tm	440	top-down	1	150 mW	[Zayhowski 1995].
YLF : 6%Tm - 0.6% Ho	700	top-down	1	70 mW	[Izawa 2000].
KLu(WO₄)₂ :15%Tm³⁺,	80	bottom-up (LPE)	2	140 mW	[Vatnik 2010].
KY(WO₄)₂ :3%Ho³⁺	250	bottom-up (LPE)	2	1.57 W	[Mateos 2017]

Tab 3.1 : Différents résultats obtenus avec le laser en disque mince

A.5. comparatif des différentes architectures laser

Le cristal massif présente l'avantage d'une mise en place simple, en revanche il est limité en puissance à cause des effets thermiques. Les disques minces et les slabs, qui sont des dérivés des cristaux massifs permettent de mieux gérer les phénomènes thermiques et ainsi d'extraire une plus

forte puissance moyenne. Les fibres optiques permettent aussi d'extraire de forte puissance avec une très bonne gestion de la thermique. La configuration disque mince, même si elle est sensiblement plus complexe permet potentiellement d'atteindre des performances en puissances records. Nous avons regroupé les différentes architectures en comparant leurs performances dans le tableau suivant.

	Cristal massif	Fibre optique	Slab	Disque mince
Effets thermiques	xxx	√	√√	√√√
Puissance	x	√√√	√√	√√√
Gain	√	√√√	√√	Xx*
Simplicité	√√√	√√√	xx	Xx

Tab 3.2 : Comparaison entre les différentes configurations laser. * le gain en disque mince est faible pour un simple passage mais peut atteindre des valeurs élevées en multipass

Nous allons montrer dans ce chapitre le fonctionnement d'un laser en configuration « thin-disk » en régime continue (CW). A notre connaissance, il s'agit d'une première démonstration de fonctionnement laser de thin-disks épitaxiés de LiYF_4 dopé Tm^{3+} obtenu par croissance sur un substrat de YLF non dopé par la technique d'épitaxie en phase liquide (LPE). Afin d'atteindre l'absorption et le gain requis, les couches épitaxiées sont fortement dopées avec 20% molaire d'ions Tm^{3+} pour des épaisseurs entre 80 μm et 240 μm . La technique d'élaboration et de préparation des « thin-disks épitaxiés » ainsi que leur caractérisation microstructurale sont détaillées dans le premier chapitre. Dans ce qui suit, nous détaillons la spectroscopie des couches obtenues ainsi que les tests laser dans une configuration en simple passage du faisceau de pompe. Les résultats expérimentaux sont également corrélés à des simulations .

B. Couches minces de $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$: Spectroscopie

Les spectres d'absorption, de fluorescence et la durée de vie des couches minces de $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ sont présentés dans ce qui suit.

B.1. Absorption

L'acquisition des spectres d'absorption des couches mince de $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ s'est faite avec le spectromètre Perkin Elmer qui est décrit dans le chapitre précédent (B.2.1). L'absorption a été mesurée pour la polarisation σ , en raison de l'orientation choisie du substrat (figure 3.14)

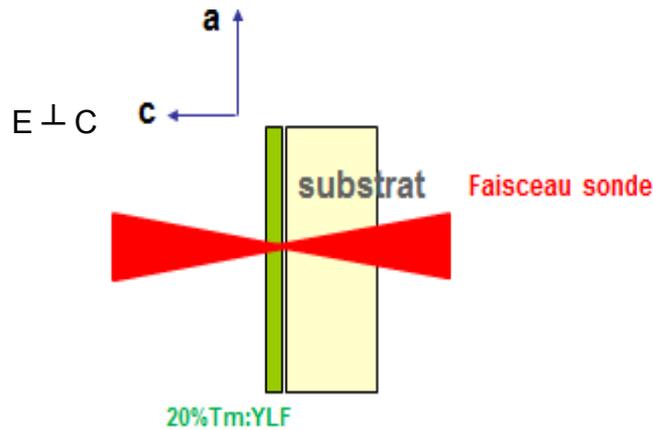


Figure 3.6 : Acquisition du spectre d'absorption

Le spectre d'absorption enregistré en densité optique (D.O) dans le domaine 750 nm à 2000 nm pour la couche YLF :20%Tm de 210 μm d'épaisseur est rapporté en figure 3.7. Le spectre d'absorption brut enregistré présente un fond qui correspond aux pertes de Fresnel et aux pertes par diffusion.

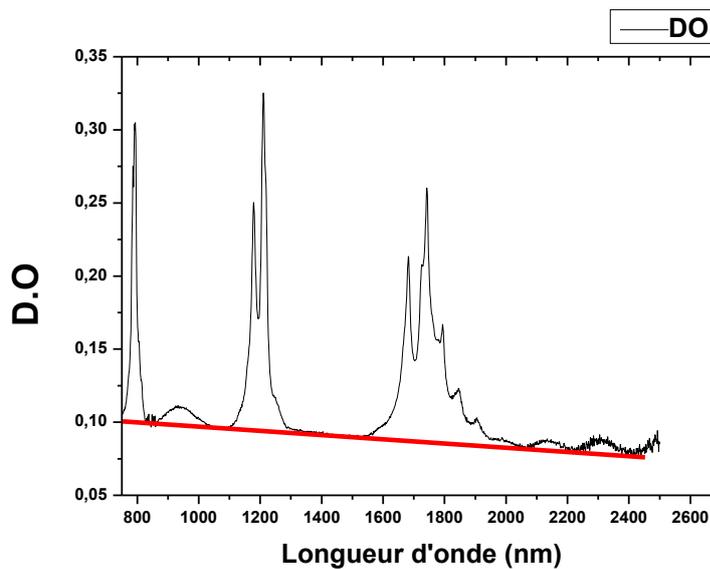


Figure 3.7 : Spectre d'absorption brut en densité optique YLF :20%Tm en pol σ

Avant de calibrer le spectre obtenu en section efficace d'absorption, nous avons donc estimé les pertes par diffusion après avoir retranché les pertes par réflexion de Fresnel (R_{Fresnel}) sur les faces d'entrée et de sortie de la couche. En incidence normale, le facteur R_{Fresnel} est le facteur de réflexion en intensité associé à un dioptre séparant l'air d'un milieu d'indice de réfraction $n(\lambda) = n_0(\lambda)$ dans le cas d'YLF qui s'écrit de la manière suivante :

$$R_{Fresnel}(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad (3.1)$$

$R_{Fresnel} = 0.036$ pour $\lambda = 1.9 \mu\text{m}$. On désigne par $F(\lambda) = -a\lambda + b$ la valeur du fond (pertes totales) en fonction de la longueur d'onde avec a et b sont deux réelles ajustables selon l'égalité suivante (en dehors des bandes d'absorption) :

$$DO(\lambda) - F(\lambda) = 0 \quad (3.2)$$

Finalement, les pertes par diffusions $Diff(\lambda)$ sont calculées de la manière suivante :

$$Diff(\lambda) = F(\lambda) - 2R_{Fresnel}(\lambda) \quad (3.3)$$

Ce qui donne un pourcentage de diffusion par rapport aux pertes totales

$$Diff(\lambda)(\%) = \frac{Diff(\lambda) * 100}{F(\lambda)} \quad (3.4)$$

La densité optique est calibrée en section efficace et on trace alors sur la même figure (figure 3.8) les pertes par diffusion. Le spectre montre bien que la bande d'absorption correspondant à la transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ présente un maximum à 793 nm qui est égale à $0.358 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ avec une largeur à mi hauteur FWHM = 45.5 nm. Cette valeur est identique à celle mesurée avec un cristal massif YLF : Tm (C.f Chapitre 2). Entre le cristal massif et la couche mince, la forme du spectre est conservée et il n'y a pas d'élargissement des bandes d'absorption. En absorption, la couche garde les mêmes propriétés spectroscopiques que le cristal massif ce qui indique une bonne cristallisation de la couche.

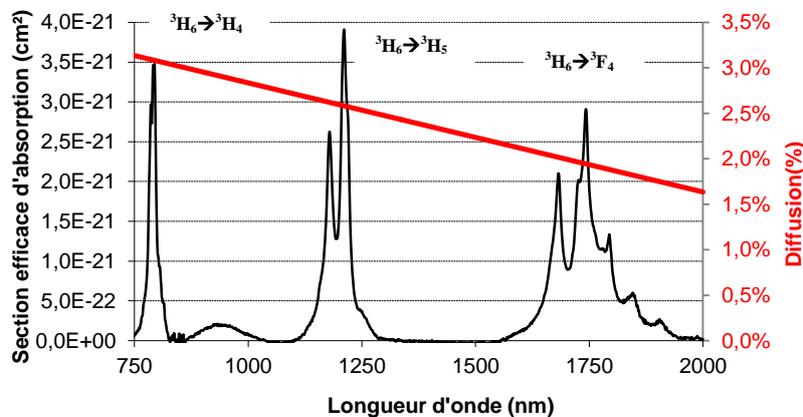


Figure 3.8 : Spectre d'absorption d'une couche mince YLF :20%Tm en pol σ

À la longueur d'onde de la pompe (autour de 800 nm), on a 3% de lumière diffusée tandis qu'à la longueur d'onde laser, on a seulement 1% de diffusion. Ces pertes, même si elles restent relativement faibles ont malgré tout un impact sur le système laser. On associe les pertes par diffusion à la présence des petits défauts dans la masse de la couche qui dépendent notamment de la qualité de l'interface entre la couche dopée et le substrat non dopé. Il faut noter également qu'il existe dans ces couches minces des régions où la qualité cristalline est moins bonne, dans des zones où subsistent des inclusions de solvant (LiF). Nous verrons plus tard, que les pertes par diffusion peuvent descendre à 0.2% à la longueur d'onde de la pompe dans certaines zones de la couche.

B.2. Fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés en polarisation σ pour la même raison que celle évoquée dans le cas du spectre d'absorption. L'échantillon est excité par un laser Sa:Ti pompé par un laser Nd:YAG doublé en fréquence et accordé à la longueur d'onde de 793nm qui correspond au maximum d'absorption de la couche mince dopée Tm en polarisation σ . L'excitation se fait à différentes puissance. Le signal de fluorescence des transitions ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ et ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ correspond aux longueurs d'ondes 1780 nm et 1450 nm respectivement. Il est focalisé par une lentille achromatique de focale $f=50$ mm, sur la fente d'entrée du monochromateur (Triax 180) et un photo-détecteur InGaAs permet de collecter la fluorescence dans les régions ($1.2\mu\text{m} - 1.8\mu\text{m}$) et ($1.2\mu\text{m} - 2.3\mu\text{m}$) (fig 2.10.a et b). La sortie du détecteur est couplée à une détection synchrone (SR510 Stanford Research Systems) qui permet d'avoir un bon rapport signal sur bruit. Un programme LabVIEW pilote le monochromateur et permet l'acquisition des spectres.

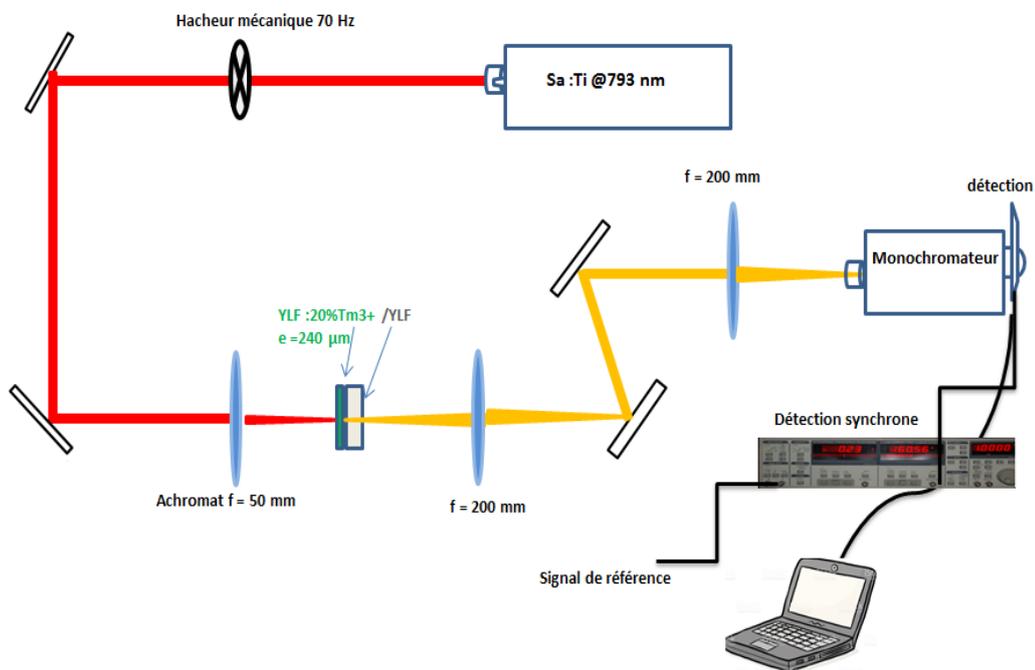


Figure 3.9 : Schéma du Montage expérimental pour l'acquisition des spectres de fluorescence

Les figures (3.10.a) et (3.10.b) présentent l'évolution de signal de fluorescence autour $1.45\mu\text{m}$ et $1.8\mu\text{m}$ en fonction de la puissance de pompe incidente à 793 nm. Les spectres ne sont pas corrigés à la réponse optique du montage expérimental.

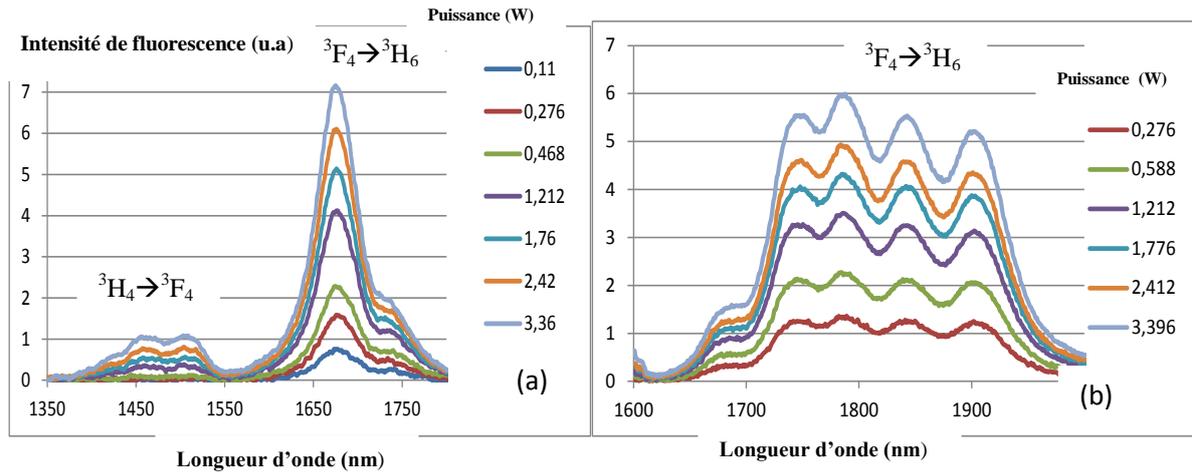


Figure 3.10 : Spectres de fluorescence au tour de 1.45 et 1.9 μm pour une matrice YLF :20%Tm

La figure 3.10 présente les spectres de fluorescence de YLF : 20%Tm entre 1350 nm et 1800 nm (figure (3.10.a) et 1600 nm à 2000 nm (figure (3.10.b) et sous excitation à 793 nm. Le spectre d'émission est obtenu avec un spot d'excitation de rayon $w_0 = 17 \mu\text{m}$. Le signal de fluorescence des couches minces est comparé à celui enregistré avec un cristal massif. Les deux bandes d'émission qui sont attribuées respectivement aux transitions ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ et ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ autour de 1470 nm et 1800 nm ne présentent pas de variation notable de forme comparées aux spectres obtenus sur les cristaux massifs. On peut noter une large bande spectrale de fluorescence autour de 1800 nm bien adaptée à la génération d'impulsions courtes. Dans les figures 3.11.a et 3.11.b, les intensités de fluorescence à 1450 nm et 1780 nm sont comparées en fonction du taux de pompage.

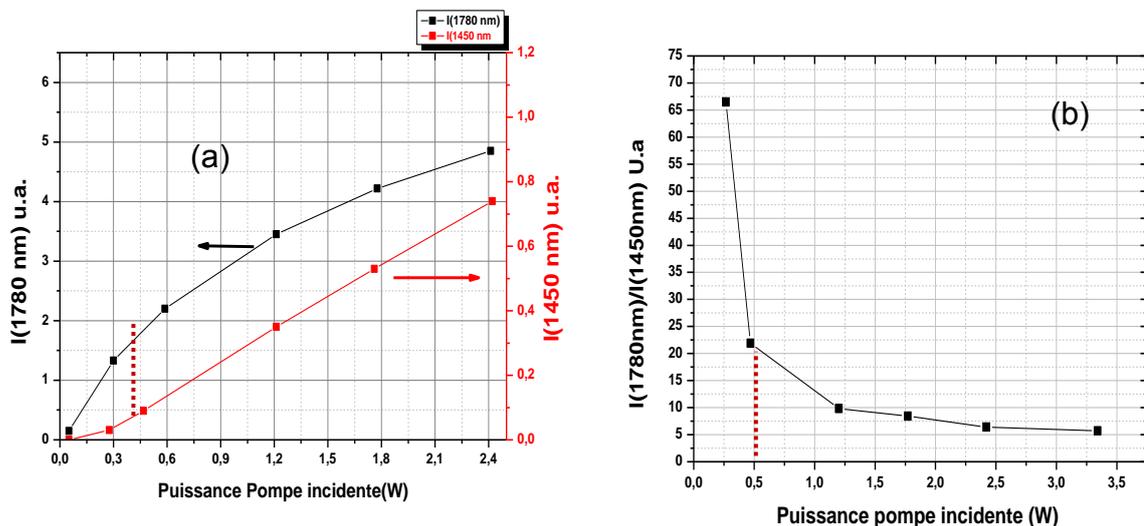


Figure 3.11 : Intensité de fluorescence (a) : transitions ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ I(450 nm) et ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1780 nm) (b) : rapport d'intensité de fluorescence $I(1780 \text{ nm})/I(1450 \text{ nm})$ en fonction de la puissance de pompe incidente pour $w_p = 17 \mu\text{m}$

L'analyse des deux graphes nous amène à distinguer deux domaines en fonction de la puissance de pompe :

* **$P_p < 0.5 \text{ w}$** : l'intensité de fluorescence à 1780 est très importante par rapport à celle à 1450 nm qui reste négligeable : $I(1780) = 65 \times I(1450)$, en effet pour les concentrations en ions considérées, la formations des clusters favorise le processus de relaxation croisée (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$), (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) qui reste largement prédominant à cette faible puissance de pompe. On trouve une dépendance quadratique de signal de fluorescence à 1450 nm et un signal de fluorescence à 1780 nm qui évolue linéairement en fonction de la puissance d'excitation.

** **$P_p > 0.5 \text{ w}$** : la figure (3.11.b) indique également que l'intensité à 1450 nm augmente et nous avons un rapport d'intensité entre la fluorescence à 1780 nm et celle à 1450 nm qui s'effondre entre 0.2W et 1 W de pompe. Cela confirme que l'émission à 1.45 μm n'est plus négligeable suite au peuplement du niveau ${}^3\text{H}_4$. En effet, à fort taux de pompage, le niveau ${}^3\text{H}_6$ commence à se vider et le niveau ${}^3\text{H}_4$ se désexcite vers le niveau ${}^3\text{F}_4$.

D'autres types de transferts d'énergie peuvent intervenir pour peupler le niveau ${}^3\text{H}_4$ à fort taux de pompage et avec une concentration élevée (20% Tm^{3+}), Le processus d' « up-conversion » par exemple est à prendre en compte même s'il est moins probable en raison du mauvais recouvrement entre la transition (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) et la transition (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$). Ce processus peut être considérée comme un mécanisme de peuplement du niveau ${}^3\text{H}_4$. D'une manière générale, avec des concentrations élevées, la probabilité de transfert d'énergie vers des impuretés augmente de manière significative.

B.3. Durées de vie de fluorescence

Le temps de vie expérimental du niveau ${}^3\text{F}_4$ est mesuré en enregistrant le déclin du signal de fluorescence à une longueur d'onde fixe. L'échantillon est excité par un oscillateur paramétrique optique (OPO) accordable entre 400 et 2400 nm, pompé par un Nd^{3+} : YAG pulsé, dont les impulsions durent entre 5 et 6 ns, avec un taux de répétition de 10Hz. Le signal de fluorescence est collecté et focalisé sur l'entrée d'un monochromateur ORIEL par une lentille. Le signal en sortie est analysé par un photomultiplicateur pour l'émission autour de 800 nm ou un détecteur InGaAs pour l'émission autour de 1900 nm, et envoyé vers un oscilloscope TDS 3032 qui enregistre le déclin de l'intensité du signal de fluorescence. Les déclins de fluorescences expérimentaux sont ajustés ensuite par la fonction suivante :

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau_{mes}}} \quad (3.5)$$

Avec $I(t)$ l'intensité de fluorescence, I_0 l'intensité à $t=0$ et τ_{mes} la durée de vie de fluorescence. La figure (3.12.) représente le déclin de fluorescence à 1.9 μm du niveau ${}^3\text{F}_4$ pour la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, suite à une excitation à 793 nm

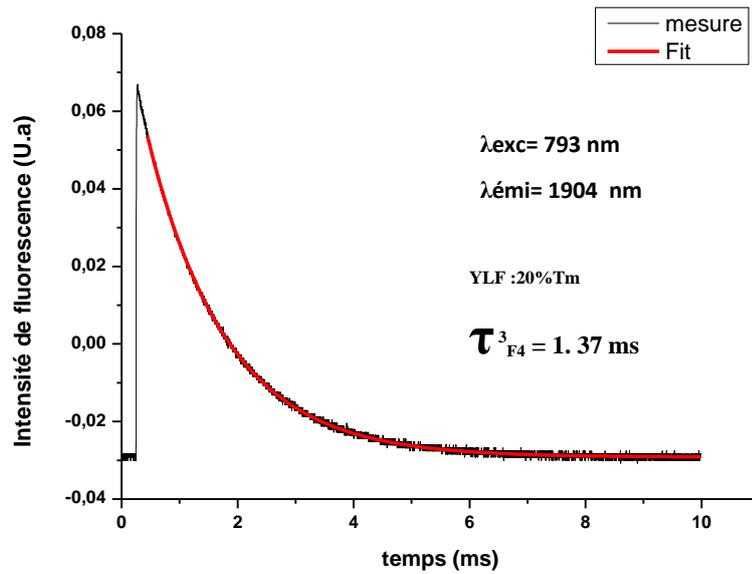


Figure 3.12 : Déclin de fluorescence mesuré à 1,9 μm (transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) après excitation dans le niveau ${}^3\text{H}_4$.

L'ajustement sur une loi exponentielle conduit à une durée de vie de fluorescence mesurée $\tau_{\text{mes}} = 1.37\text{ms}$. La valeur de durée de vie radiative obtenue par le calcul Judd-Ofelt, $\tau_{\text{R}} = 10\text{ms}$ confirme la présence des transferts d'énergie qui dépeuplent le niveau ${}^3\text{F}_4$ et qui est principalement lié au fort taux de dopage en ions Tm^{3+} (20%).

Le déclin de fluorescence a également été enregistré pour le niveau ${}^3\text{H}_4$ à l'aide de l'émission ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ($\lambda = 811\text{nm}$). Les résultats sont présentés à la figure (3.13).

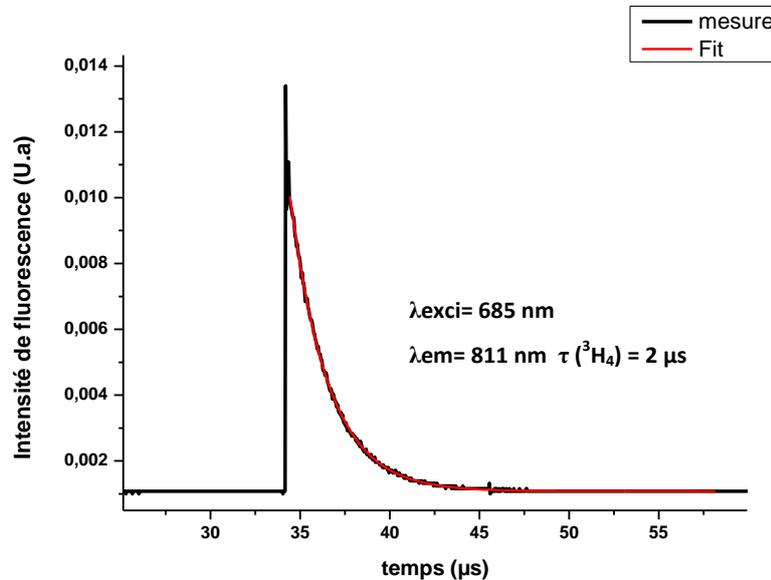


Figure 3.13 : Déclin de fluorescence mesurée à 810 nm (transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) après excitation directe du niveau ${}^3\text{H}_4$

La courbe de déclin obtenue n'est pas purement exponentielle (cf. chapitre 2). La durée de vie calculée a été estimée à 2 μs . Cette valeur est bien en dessous de la durée de vie radiative $\tau_{\text{R}} = 1.48\text{ms}$

calculée par l'analyse de Judd-Ofelt. Associée à la nature non-exponentielle du déclin, la faible durée de vie démontre la forte probabilité des transferts d'énergie entre ions Tm^{3+} suivant le mécanisme de relaxation croisée ainsi que le phénomène de migration entre les ions proches voisins qui aboutit vers des impuretés et se traduit également par une extinction de la fluorescence de ce niveau.

Dans le tableau 3.3 , on compare les durées de vie mesurés dans la couche mince YLF :20%Tm avec celles mesurées dans un cristal massif YLF :3%Tm.

Durée de vie de fluorescence		
Niveau	YLF :20%Tm	YLF :3%Tm
3F_4	1.37 ms	16.8 ms
3H_4	2 μ s	250 μ s

Tableau 3.3: comparaison entre les durées de vie dans une matrice YLF :Tm

On remarque que la durée de vie des niveaux 3H_4 et 3F_4 dans une matrice YLF dopée 20 % en ions Tm^{3+} est réduite par rapport à celle des cristaux dopée 3 %. En effet à faible dopage, les ions se trouvent dans les sites isolés où les interactions entre ions voisins sont peu probables. Dans le cas du YLF :3%Tm, on mesure $\tau_{mes} = 16.8$ ms pour le niveau 3F_4 , elle est proche de la durée de vie radiative calculée par l'analyse de Judd- ofelt $\tau_R = 10$ ms alors que pour le niveau 3H_4 on a $\tau_{mes} = 250$ μ s en contrepartie une durée de vie radiative de $\tau_R = 1.48$ ms. Le mécanisme de relaxation croisée est donc déjà très présent à cette concentration tandis que les processus de dépeuplement du niveau 3F_4 restent non négligeables.

C. Mesure laser en pompage Saphir-Titane

C.1. Montage expérimental

Les premiers tests laser effectués sur des couches de $LiYF_4 :Tm$ épitaxiées ont été effectués dans une cavité plan-concave avec un miroir de sortie ayant un rayon de courbure $Roc = 100$ mm. (Figure 2.20).

La source de pompage du laser en disque mince $LiYF_4 :20\%Tm$ est un laser Ti :Sa accordable entre 750 et 1100 nm régime continu pompé par un laser Nd :YAG doublé en fréquence, calé à 793 nm, ce qui correspond à la section efficace d'absorption maximale pour la transition $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$. Le pompage se fait en polarisation σ ; le champ électrique est perpendiculaire à l'axe cristallographique c.

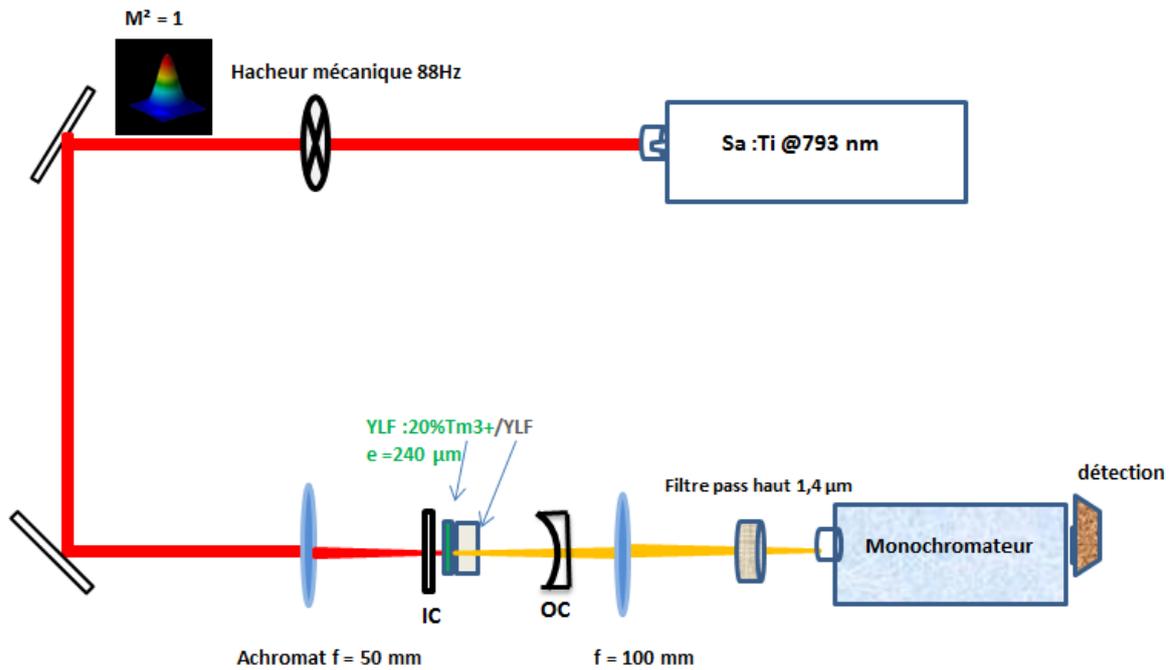


Figure 3.14: schéma du montage expérimental utilisé pour l'oscillateur en disque mince YLF :20%Tm

La couche mince YLF :20%Tm est placée près du miroir d'entrée, à une distance micrométrique. L'échantillon a été préalablement poli avec des surfaces planes et parallèles. Compte tenu du fait qu'il n'y a pas de traitement antireflet, ceci réduit considérablement les pertes dues aux réflexions de Fresnel en raison de l'effet d'étalon de Fabry-pérot lorsque la cavité est correctement alignée. Les échantillons ont été collés sur un support en cuivre avec de la laque d'argent sans autres dispositifs de refroidissement. Le support comportait un trou de 2 mm en son centre, une rotation autour de l'axe optique de la cavité laser et une translation suivant cet axe est possible pour optimiser la position de l'échantillon. Le coupleur d'entrée est un miroir plan à haute réflexion (HR) à $1.9\mu\text{m}$ et haute transmission 99% à la longueur d'onde de la pompe, à 793 nm. La transmission du coupleur de sortie T_{oc} est variable (2%, 5%, 8% et 10 %) à la longueur d'onde laser, avec une réflexion de 55% de la longueur d'onde de pompe ce qui permet de recycler partiellement le faisceau de pompe transmis par la couche. La focalisation du faisceau pompe se fait grâce à une lentille achromatique de distance focale $f=50$ mm. La géométrie du faisceau de pompe ($2\omega_0=34\mu\text{m}$ @ $1/e^2$) a été mesurée avec la méthode de la lame de rasoir, la distance de Rayleigh $Z_r=\pi\omega_0^2/\lambda = 1145 \mu\text{m}$ est plus grande que l'épaisseur de la couche ($e=240 \mu\text{m}$). Le faisceau de pompe est haché avec un rapport cyclique de 50 % afin de minimiser la charge thermique sur l'échantillon. Le laser Sa:Ti fournit une puissance maximale de sortie de 3.8 W à 793 nm. Ce faisceau de est de bonne qualité spatiale avec un M^2 proche de 1. Le faisceau laser à $1.9\mu\text{m}$ est aligné et optimisé à l'aide de cartes infra rouge. Un filtre interférentiel passe-haut ($>1.4\mu\text{m}$) permet de couper la longueur d'onde de pompe et de transmettre 50% de puissance autour de $1.9\mu\text{m}$. Le signal optique issu de la cavité est envoyé sur un monochromateur équipé d'un photo détecteur InGaAs étendu ($1.2 \mu\text{m}-2.3\mu\text{m}$) avec une résolution spectrale de 1 nm ce qui permet d'enregistrer la fluorescence émise par l'échantillon et l'émission laser. Les mesures de puissance laser se font à l'aide d'un Wattmètre (Field max2 cohérent)

C.2. Résultats

L'émission laser a été obtenue sur des échantillons de différentes épaisseurs et pour différents coupleurs de sortie avec une bonne efficacité. Les performances du laser en régime continu (CW) sont mesurées en fonction de la puissance incidente. Les valeurs de puissances de pompe et laser sont données en puissances crêtes calculées à partir de la puissance moyenne en appliquant simplement un facteur deux (le rapport cyclique du hacheur est de 50 %).

La figure (3.15) montre la variation de puissance de sortie du laser à 1.9 μm avec l'échantillon de 240 μm d'épaisseur en fonction de la transmission de coupleurs de sortie ($T_{oc}=2\%,5\%,8\%$ et 10%). L'efficacité maximale est obtenue pour le coupleur de sortie ayant la transmission la plus faible ($T_{oc}=2\%$). Avec un rendement différentiel en puissance incidente de 8.9%. Une puissance maximale de 306 mW a été obtenue à 1.9 μm pour un seuil de pompage de 145mW. Avec des coupleurs de sortie de plus grandes transmissions, le rendement diminue et le seuil laser augmente, il est de 5.5% avec le coupleur de sortie de transmission $T_{oc}=10\%$ avec un seuil de 852 mW. Ce résultat peut paraître inattendu car, en général, le rendement et le seuil augmente avec la transmission du miroir de sortie. Au seuil laser le gain compense les pertes, avec une transmission plus importante les pertes de la cavité augmentent ce qui se traduit par la nécessité d'un gain supérieur et donc d'un pompage optique plus important. Le rendement est, quant à lui, proportionnel au produit du rendement d'absorption par un terme lié aux pertes de la cavité et le terme lié aux pertes croît avec la transmission du miroir de sortie. Pour expliquer cette chute de rendement laser, il faut considérer que le rendement d'absorption diminue avec la puissance de pompe nécessaire pour atteindre le seuil. Cet effet est possible si on considère que l'on est en situation de saturation de l'absorption et que plus le seuil laser augmente plus l'absorption de la pompe est faible. Cette approche sera modélisée dans le paragraphe suivant.

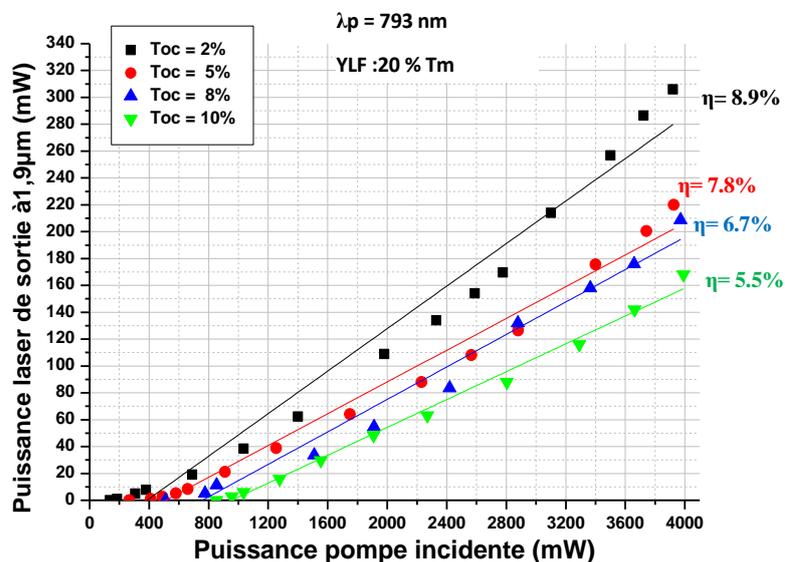


Figure 3.15 : Puissance laser de sortie à 1.9 μm en fonction de la puissance pompe incidente d'un oscillateur laser en disque mince (240 μm)

Pour optimiser les résultats obtenus, nous avons testé le rendement laser en puissance incidente pour l'échantillon de 240 μm d'épaisseur en fonction d'un deuxième paramètre qui est la taille du faisceau de pompe. Le faisceau incident ayant un profil gaussien, déplacer la lentille le long de l'axe z revient à faire varier le rayon du faisceau pompe selon l'axe de propagation.

Nous avons réalisé les tests lasers avec un rayon du faisceau pompe variant de $\omega_p=17,35$ à $80 \mu\text{m}$.

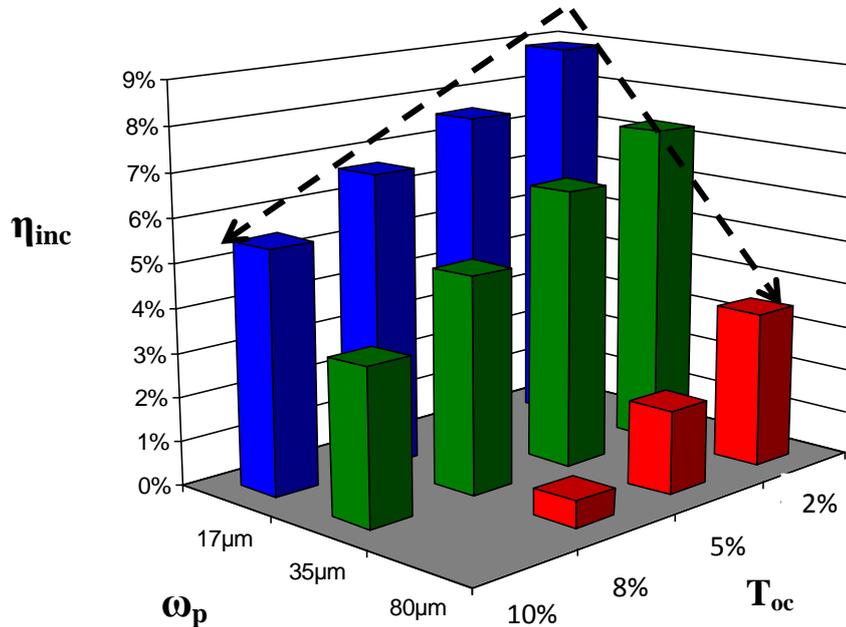


Figure 3.16 : Evolution du rendement laser en fonction du waist de la pompe ω_p et de la transmission de coupleur de sortie (T_{oc})

La figure (3.16) montre l'évolution du rendement en puissance incidente η_{inc} en fonction du rayon de faisceau de pompe ω_p et de la transmission du coupleur de sortie T_{oc} . Nous avons un maximum de rendement laser $\eta_{inc} = 8.9 \%$ pour un ω_p le plus petit possible ($\omega_p = 17 \mu\text{m}$) et pour une transmission la plus faible possible ($T_{oc} = 2\%$). En augmentant ω_p jusqu'à $80 \mu\text{m}$ et en gardant la même transmission ($T_{oc} = 2\%$), on remarque que le rendement différentiel en puissance incidente chute vers $\eta_{inc} = 3.5 \%$.

De façon générale, nous avons remarqué qu'en fixant la taille du faisceau de pompe et en augmentant la transmission du coupleur de sortie, le rendement décroît au fur et à mesure. Dans ce diagramme on a un minimum correspond η_{inc} ($\omega_p = 80 \mu\text{m}$, $T_{oc} = 8\%$) = 1% et un maximum η_{inc} ($\omega_p = 17 \mu\text{m}$, $T_{oc} = 2\%$) = 8.9% . Ces résultats confirment que $\eta_{inc}(\omega_p, T_{oc})$ est une fonction décroissante en fonction de ω_p et T_{oc} comme indiqué par les flèches sur la figure. Le rendement laser n'est donc pas ici une fonction linéaire croissante avec la transmission du coupleur de sortie. Nous verrons par la suite une explication possible qui permet d'expliquer ce comportement grâce à un modèle numérique intégrant l'ensemble des processus en jeu dans ce système laser.

La seconde série de mesures porte sur l'étude du fonctionnement laser des différents échantillons disponibles d'épaisseur variable ($84 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, $240 \mu\text{m}$ et $240 \mu\text{m}$), en utilisant un coupleur de sortie de transmission fixe ($T_{oc} = 2\%$, qui a fourni les meilleures performances dans la

première série de mesures). Les essais lasers ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment. Les courbes de rendements en puissance incidente sont présentées en figure (3.17)

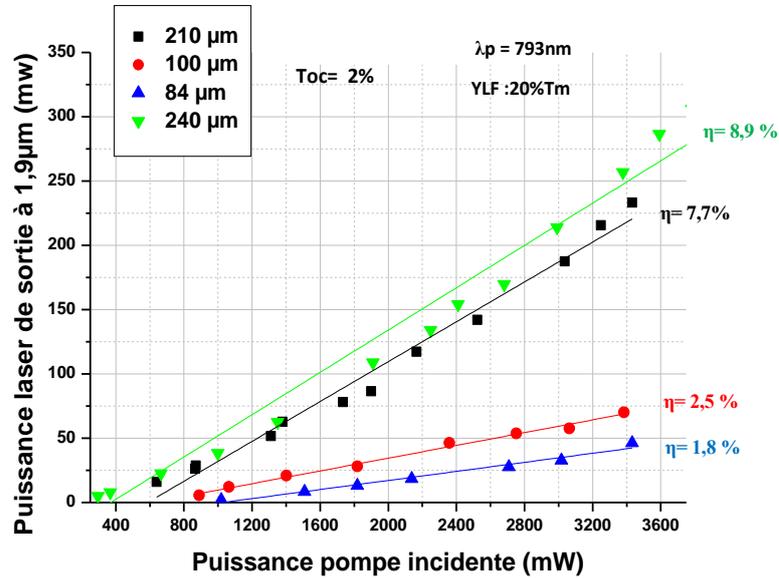


Figure 3.17 : Puissance laser de sortie en fonction de la puissance de pompe incidente pour différentes épaisseurs de disques minces ($T_{oc} = 2\%$)

On remarque que l'efficacité laser ainsi que la puissance laser extraite augmente avec l'épaisseur de la couche. η_{inc} varie de 1.8% pour la couche d'épaisseur 84 µm jusqu'à 8.9 % pour celle de 240 µm d'épaisseur. Une différence d'épaisseur de 30 µm conduit à un écart de 1.2 % en rendement différentiel par rapport à la puissance incidente. La dépendance de l'efficacité laser avec l'épaisseur s'explique bien sur par l'augmentation de la puissance de pompe absorbée lorsque l'épaisseur de la couche augmente, mais elle peut dépendre aussi de la qualité de la couche (pertes par diffusions, impuretés, interface couche-substrat...). En outre, pour les faibles épaisseurs, on se trouve dans un régime de forte saturation de l'absorption. Comme précédemment, il est aussi difficile de donner les rendements laser en fonction de la puissance absorbée à cause de l'effet de cet effet de saturation de l'absorption qui rend difficile la détermination exacte de la puissance absorbée par l'échantillon. Nous avons regroupés les résultats lasers obtenus dans le tableau suivant (tableau 3.4).

Épaisseur de couche (µm)	240	240	240	240	210	100	84
Toc (%)	2	5	8	10	2	2	2
Rendement différentiel	8.9	7,8	6,7	5,5	7,7	2,5	1,8
η_{inc} (%)							
Puissance de sortie maximale (mW)	306	220	209	170	233	140	93
Puissance de pompe incidente au seuil (mW)	145	266	310	852	640	890	1019

Tableau 2.4 : Résultats laser obtenus

Afin de la caractériser spectralement, le laser est renvoyé vers un monochromateur (Triax 180) couplé à un photo-détecteur InGaAs (1.2µm-2.3µm) et à une détection synchrone. On peut observer la longueur d'onde d'émission sur les figures 3.18.a,b. Celle-ci est centrée autour de 1907 nm, avec parfois, selon le réglage de la cavité, un basculement vers une longueur d'onde voisine, ou un comportement multimodes, avec deux longueurs d'ondes d'émission (figure 3.18 b).

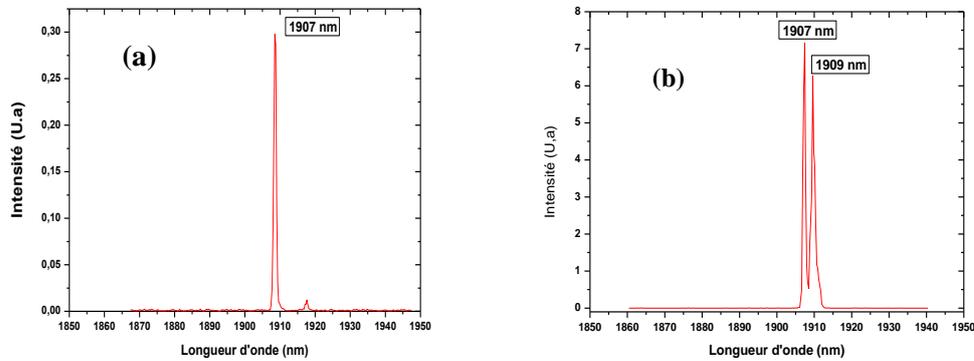


Figure 3.18 : Longueurs d'ondes d'émission laser

Pour déterminer la polarisation du faisceau laser, nous avons placé un polariseur en sortie de cavité et contrôlé l'extinction du faisceau laser en fonction de la rotation des axes du polariseur. Le laser est polarisé linéairement, sur un axe vertical par rapport à la cavité.

Pour estimer l'efficacité du laser par rapport à la puissance de pompe absorbée, nous avons calculé la puissance absorbée au seuil. En effet, la mesure seule de la transmission de la puissance de pompe par l'échantillon sous-estime l'absorption puisque le coupleur de sortie réfléchit une partie de la puissance de pompe. Nous avons donc modélisé l'absorption dans le paragraphe suivant.

Le modèle permet aussi de simuler la puissance laser extraite et prend en compte plusieurs paramètres tels que les transferts d'énergie et la saturation de l'absorption. Le détail est développé dans le paragraphe suivant.

D. Modélisation

L'oscillateur laser en géométrie disque mince YLF :20%Tm en régime continu (cw) est modélisé avec un ensemble d'équations couplant l'inversion de population avec l'évolution de l'intensité laser. Nous avons utilisé un modèle simple pour décrire l'inversion de population en considérant que pour chaque photon de pompe absorbé depuis le niveau (3H_6) on associe η_{sq} ions Tm^{3+} dans l'état excité 3F_4 et par la suite η_{sq} photons laser émis autour de 1.9µm avec $0 < \eta_{sq} \leq 2$. Le paramètre η_{sq} est le rendement quantique directement lié à la relaxation croisée (« self- quenching »). C'est un paramètre directement corrélé à l'efficacité quantique et qui est égal à 2 dans le cas idéal, lorsque la relaxation croisée est totale. Lorsqu'il existe d'autres transferts d'énergie, transfert radiatif et transfert non radiatif, la relaxation croisée diminue et η_{sq} est inférieur à 2.

Ce modèle tient compte des pertes de réabsorption des photons laser et de la saturation de l'absorption de la pompe. Nous avons utilisé un faisceau de pompe de taille petite ($w_p = 17 \mu m$) pour diminuer la puissance de pompe seuil afin d'obtenir une oscillation laser pour un coupleur de sortie de transmission $T_{oc} = 10 \%$. Les processus de transferts d'énergie suivants ont été pris en compte dans ce

modèle: la relaxation croisée et la migration d'énergie vers une impureté ou un défaut (Fig. 3.19). L'up-conversion a été négligée.

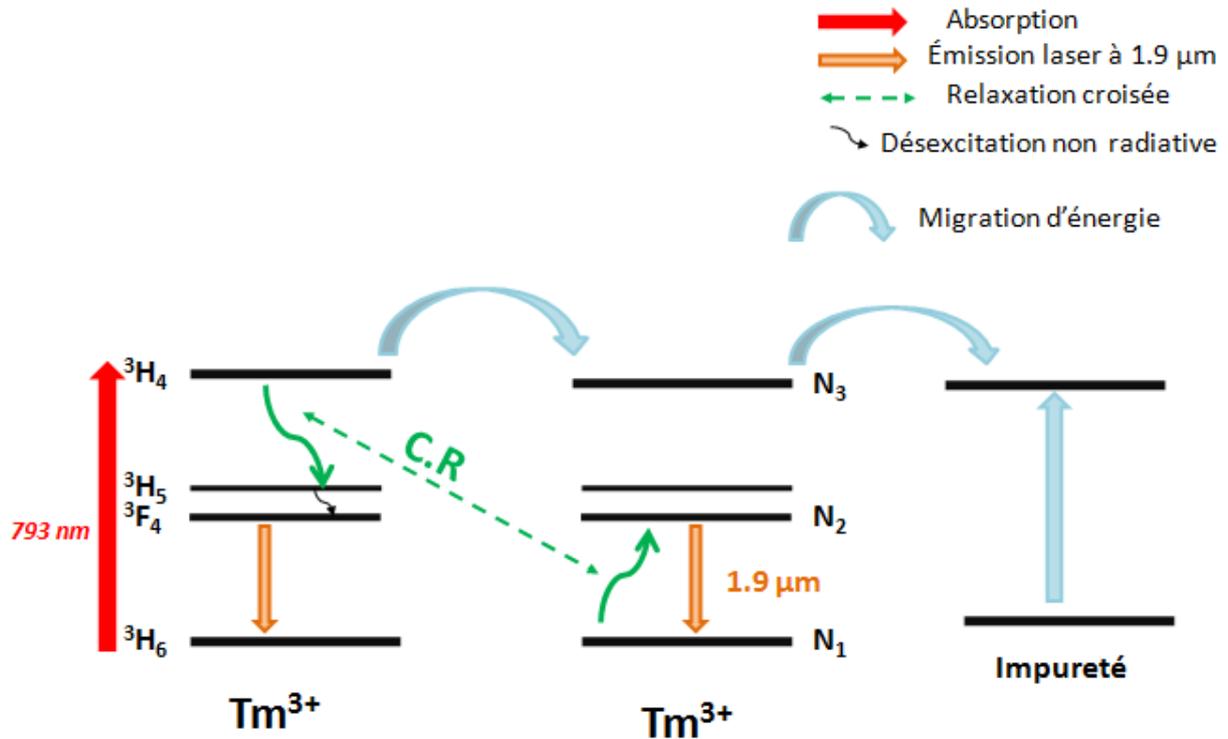


Figure 3.19 : Diagramme d'énergie de l'ion Tm^{3+} et processus de transferts

Le diagramme d'énergie de l'ion trivalent Tm^{3+} représenté sur la figure (3.19) peut s'apparenter à un système à trois niveaux car les niveaux 3H_5 et 3F_4 sont très proches.

Les populations N_1 du niveau 3H_6 , N_2 du niveau 3F_4 et N_3 du niveau 3H_4 sont régies par les équations suivantes :

$$\frac{dN_2}{dt} = 2C_0 N_1 N_3 - \frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_{em} N_2 I + \sigma_{abs} N_1 I \quad (3.6)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_p N_1 I_p - C_0 N_1 N_3 - K_d N_3 - \frac{N_3}{\tau_3} \quad (3.7)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_{tot} \quad (3.8)$$

N_{tot} est le nombre d'ions Tm^{3+} total par cm^3 . I_p et I sont respectivement les intensités du faisceau pompe et laser. Elles sont exprimées en Photons/ cm^2 . σ_p est la section efficace d'absorption de la pompe à 793 nm, σ_{abs} et σ_{em} sont les sections efficaces d'absorption et d'émission à la longueur d'onde laser, τ_2 et τ_3 sont les durées de vie radiatives des niveaux 3F_4 et 3H_4 respectivement. On désigne par C_0 le micro-paramètre de relaxation croisée exprimé en $cm^3.s^{-1}$ et K_d le paramètre de migration d'énergie vers un défaut ou une impureté dans la matrice fluorée, qui s'exprime en s^{-1} .

On considère comme négligeable la désexcitation radiative depuis le niveau $3(^3H_4)$ devant la désexcitation non radiative par les mécanismes de relaxation croisée et la migration d'énergie entre les ions Tm^{3+} donc $N_3/\tau_3 \ll K_d N_3$ et $C_0 N_1 N_3$. L'équation 3.7 s'écrit alors comme suit:

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_p N_1 I_p - C_0 N_1 N_3 - K_d N_3 \quad (3.9)$$

En régime stationnaire, les variations temporelles de toutes les variables telles que les populations des niveaux 1, 2 et 3 sont nulles les équations (3.6) (3.8) (3.9) s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = 2C_0 N_1 N_3 - \frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_{em} N_2 I + \sigma_{abs} N_1 I = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_p N_1 I_p - C_0 N_1 N_3 - K_d N_3 = 0 \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_3}{dt} = \frac{dN_{tot}}{dt} = 0 \quad (3.12)$$

D'après les équations (3.10) et (3.11) on a :

$$N_2 = \frac{N_1(\sigma_{abs} I \tau_2 + 2C_0 N_3 \tau_2)}{1 + \sigma_{em} I \tau_2} \quad (3.13)$$

$$N_3 = \frac{\sigma_p N_1 I_p}{C_0 N_1 + K_d} \quad (3.14)$$

On remplaçant N_3 dans l'équation (3.13) par sa valeur donnée par l'équation (3.14), on peut écrire :

$$N_2 = \frac{N_1^2 (C_0 \sigma_{abs} I \tau_2 + 2C_0 I_p \sigma_p \tau_2) + N_1 K_d \cdot \sigma_{abs} I \tau_2}{(1 + \sigma_{em} I \tau_2) \cdot (K_d + C_0 N_1)} \quad (3.15)$$

Les équations (3.8), (3.14) et (3.15) donne un système d'équation de second degré de la forme :

$$a.N_1^2 + bN_1 + c = 0 \quad (3.16)$$

Avec :

$$\begin{aligned}
a &= C_0 + 2\sigma_p \tau_2 I_p C_0 + (C_0 \sigma_{em} \tau_2 + C_0 \sigma_{abs} \tau_2) I \\
b &= K_d + \sigma_p I_p + I(K_d \sigma_{em} \tau_2 + \sigma_{abs} K_d \tau_2 + \sigma_p I_p \sigma_{em} \tau_2 - N_{tot} C_0 \sigma_{em} \tau_2) - N_{tot} C_0 \\
c &= -N_{tot} K_d (1 + \sigma_{em} \tau_2 I)
\end{aligned} \tag{3.17}$$

On peut déduire alors la valeur de N_1 :

$$N_1^i = -\frac{b}{2a} + \frac{\sqrt{\Delta}}{2a} \text{ et } N_1^j = -\frac{b}{2a} - \frac{\sqrt{\Delta}}{2a} \tag{3.18}$$

Avec

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

La valeur $N_1^j < 0$ est a été rejetée car elle ne correspondait pas à une réalité physique donc

$$N_1 = N_1^i$$

On injectant l'équation (3.14) dans l'équation (3.10) on trouve l'expression suivante :

$$\frac{2C_0 N_1}{C_0 N_1 + K_d} \sigma_p N_1 I_p = -\frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_{em} N_2 I + \sigma_{abs} N_1 I \tag{3.19}$$

On peut alors introduire le paramètre η_{sq} , rendement quantique qui définit le nombre de photon émis à 1.9 μ m pour un photon absorbé à 793 nm :

$$\eta_{sq} \sigma_p N_1 I_p = -\frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_{em} N_2 I + \sigma_{abs} N_1 I \tag{3.20}$$

Où η_{sq} s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_{sq} = \frac{2C_0 N_1}{C_0 N_1 + K_d} \tag{3.21}$$

L'équation (3.21) illustre la dépendance de du rendement quantique η_{sq} en fonction du micro-paramètre C_0 ainsi que du paramètre de migration vers les défauts et les impuretés K_d . En effet, dans le cas idéal, pour un photon absorbée à 793 nm, la relaxation croisée porte deux ions Tm^{3+} dans l'état excité 3F_4 et donc deux photons émis autour de 1.9 μ m ce qui équivaut à $\eta_{sq} = 2$. Cette égalité est valable seulement en l'absence de migration d'énergie ($K_d=0$). En revanche au fur et à mesure que K_d augmente le paramètre η_{sq} diminue.

En utilisant l'expression de N_1 donnée par l'équation (3.18) injectée ensuite dans l'équation (3.21), nous pouvons étudier l'évolution du paramètre η_{sq} en fonction K_d pour différentes valeurs de C_0 (figure 3.20) et différentes puissances de pompage.(figure 3.21)

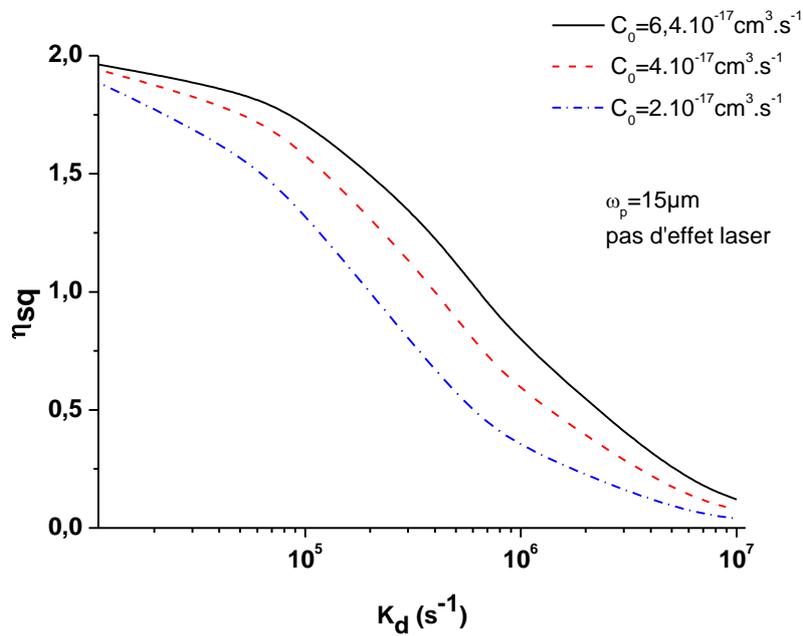


Figure 3.20 : Variation du rendement quantique en fonction de la migration d'énergie pour une puissance de pompe proche de zéro

Avec un taux de dopage assez élevé (20% en ions Tm^{3+} , la relaxation croisée $\text{Tm}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4)$; $\text{Tm}({}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4)$, est en compétition avec la migration d'énergie. Sur la figure (3.22), on remarque que pour une puissance de pompe qui tend vers zéro (c'est-à-dire, physiquement une population du niveau fondamental proche de la population totale) et des petites valeurs de $C_0 = 2.10^{-17}, 4.10^{-17}$ et $6,4.10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et $K_d = 0 \text{ s}^{-1}$, le rendement quantique chute mais reste autour de 2. En revanche, lorsque K_d augmente, la migration d'énergie vers les impuretés devient prédominante, et le rendement η_{sq} décroît rapidement jusqu'à atteindre zéro quand $K_d = 10^7 \text{ s}^{-1}$. Etant donné que le mécanisme de la relaxation croisée est une des clefs du fonctionnement laser autour de $1.9\mu\text{m}$, le phénomène de migration d'énergie qui intervient avec les taux de dopage élevé va donc avoir un impact important sur l'efficacité d'émission autour de $1.9\mu\text{m}$.

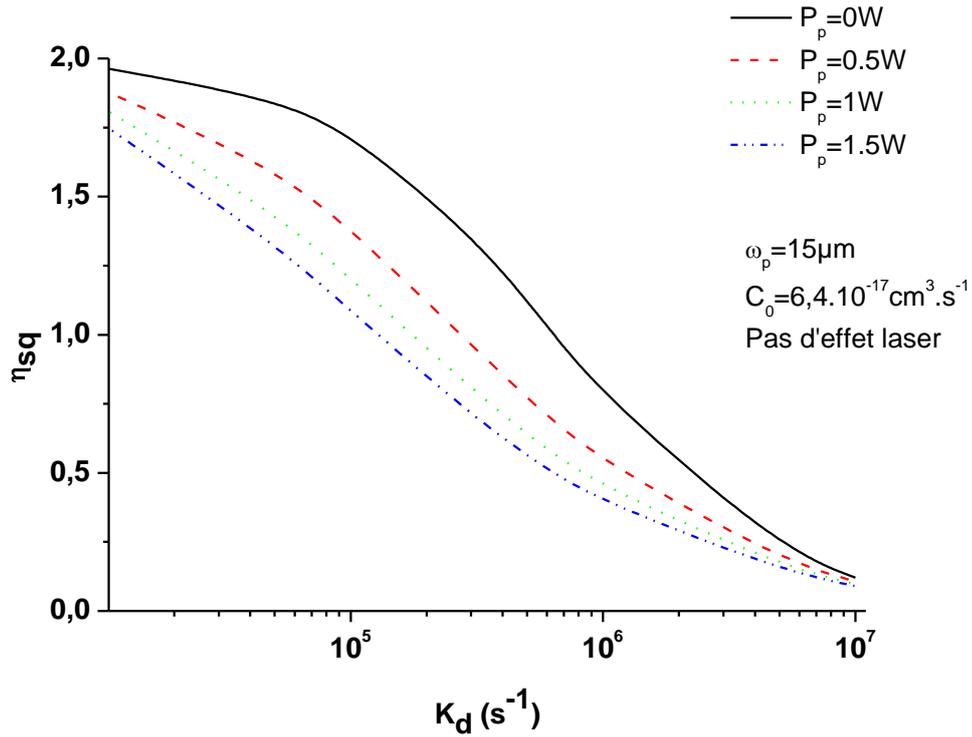


Figure 3.21 : Variation d'efficacité quantique de relaxation croisée en fonction migration d'énergie pour différentes puissance de pompage

La figure (3.21) montre que le taux du pompage a aussi naturellement un impact sur le terme η_{sq} qui décroît avec la diminution de N_1 . Pour la même valeur de K_d , le rendement décroît. Cela implique que, lorsque l'on augmente la transmission du coupleur de sortie, les pertes dans la cavité augmentent, et pour les compenser, on doit augmenter le pompage et donc la puissance seuil augmente également ce qui fait chuter η_{sq} . Ce résultat va dans le même sens que les valeurs expérimentales qui montrent que le rendement laser diminue avec la transmission du coupleur de sortie.

La durée de vie du niveau N_3 de l'ion Tm^{3+} est très petite devant la durée de vie des autres niveaux mis en jeu. On peut donc considérer que le niveau N_3 est toujours vide. On peut dire alors que $N_3 \ll N_2$ et N_1 . Avec cette hypothèse et à partir des équations (3.11) et (3.24) on a :

$$N_2 = N_{tot} - N_1 \quad (3.22)$$

$$N_2 = \frac{N_{tot}}{1 + \frac{\sigma_{em} I + \frac{1}{\tau}}{\sigma_{abs} I + \eta_{sq} \sigma_p I_p}} \quad (3.23)$$

$$N_1 = \frac{N_{tot}(\sigma_{em}I + \frac{1}{\tau})}{1 + \frac{\sigma_{em}I + \frac{1}{\tau}}{\sigma_{abs}I + \eta_{sq}\sigma_p I_p}} \quad (3.24)$$

Avec I_{psat} est l'intensité de saturation de la pompe est donnée par l'équation suivante :

$$I_{psat} = \frac{1}{\sigma_p \tau} \quad (3.25)$$

Le laser en régime continu peut se modéliser en couplant les équations des populations avec celles régissant les intensités du laser. Le disque mince est un milieu actif à faible gain, pour de faibles pertes et dans une cavité linéaire. Pour avoir une émission laser, la condition gain= pertes doit être validée. Elle s'écrit :

$$g_0 L = (\sigma_{em} N_2 - \sigma_{abs} N_1) L = \frac{T + \gamma}{2} \quad (3.26)$$

Avec T est la transmission du coupleur de sortie, L est l'épaisseur du disque mince, γ qui représente les pertes intra cavité pour un aller-retour et $g_0 L$ le gain pour un passage du faisceau pompe. La puissance laser de sortie est donnée en fonction du rendement en puissance incidente par l'équation suivante [Koechner 1992] :

$$P = \eta_{inc} (P_p - P_{pseuil}) \quad (3.27)$$

Avec P_p la puissance de pompe incidente, P_{pseuil} est la puissance pompe incidente au seuil et η_{inc} est le rendement en puissance incidente ou rendement différentiel donné par la relation suivante :

$$\eta_{inc} = \frac{h\nu_l}{h\nu_p} \frac{T}{T + \gamma} \eta_{sq} \eta_{abs} \quad (3.28)$$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ et ν_p et ν_l sont respectivement les fréquences du faisceau pompe et laser et η_{abs} est le taux de puissance absorbée au seuil pour calculer cette valeur, on se place au seuil qui est défini par l'équation (3.26) et on remplace N_2 par $N_{tot} - N_1$

$$N_1 L = \frac{\sigma_{em}}{\sigma_{em} + \sigma_{abs}} \left(N_{tot} L - \frac{1}{2} (T + \gamma) \frac{1}{\sigma_{em}} \right) \quad (3.29)$$

On multiplie par σ_p à gauche et à droite dans l'équation (3.29) ce qui donne la valeur de η_{abs}

$$\eta_{abs} = \sigma_p N_1 L = \frac{\sigma_{em}}{\sigma_{em} + \sigma_{abs}} \left(\sigma_p N_{tot} L - \frac{1}{2} (T + \gamma) \frac{\sigma_p}{\sigma_{em}} \right) \quad (3.30)$$

En utilisant les équations (3.28),(3.29) et (3.30) , nous obtenons l'expression de la puissance de sortie en fonctions de tous les paramètres.

$$P = \frac{h\nu_l}{h\nu_p} \frac{T}{T + P'} \eta_{sq} \frac{\sigma_{em}}{\sigma_{em} + \sigma_{abs}} \left(\sigma_p N_{tot} L - \frac{1}{2} (T + \gamma) \frac{\sigma_p}{\sigma_{em}} \right) (P_p - P_{pseuil}) \quad (3.31)$$

Par ailleurs, pour un système laser à trois niveaux, la puissance seuil s'écrit [Svelto 1998]

$$P_{pseuil} = \frac{\frac{\pi(\omega_p^2 + \omega_l^2)}{2(\sigma_{em} + \sigma_{abs})} \frac{h\nu_p}{\tau_2} \left(\sigma_{abs} N_{tot} L + \frac{T + \gamma}{2} \right)}{\eta_{sq} \eta_{abs}} \quad (3.32)$$

En admettant que le recouvrement du faisceau pompe et celui du laser est total $w_p = w_l$ (w_p : le rayon du faisceau de la pompe, w_l celui du mode laser dans la cavité), l'équation (3.32) s'écrit :

$$P_{pseuil} = h\nu_p \pi \omega_p^2 \frac{1}{\sigma_{em} + \sigma_{abs}} \frac{1}{\tau_2} \frac{1}{\eta_{sq} \eta_{abs}} \left(\sigma_{abs} N_{tot} L + \frac{T + \gamma}{2} \right) \quad (3.33)$$

Nous avons déterminé η_{abs} en fonctions des données spectroscopiques et géométriques du matériau laser. D'un autre côté, η_{sq} et γ sont deux paramètres ajustables qui dépendent principalement de la puissance de la pompe et des transferts d'énergie pour le premier et de la puissance de la pompe pour le deuxième.

E. Discussion

Nous avons obtenu des résultats préliminaires pour un oscillateur en disque mince YLF :20%Tm³⁺. Il s'agit de la première démonstration d'un effet laser à 1.9μm avec une couche mince épitaxiée par la technique d'épitaxie en phase liquide dans cette configuration de pompage qui s'apparente à celle d'un « thin disk » en simple passage. Nous avons obtenu une puissance de sortie de 306 mW pour une absorption inférieure à 25%. C'est, plus généralement, le seul résultat jamais obtenu pour un oscillateur en disque mince à base de fluorures avec une absorption aussi faible de la pompe.

Pour augmenter l'efficacité du laser, nous avons essayé d'autres coupleurs de sortie avec des transmissions plus élevées. Néanmoins, nous avons observé que l'efficacité en puissance de pompe incidente diminuait lorsque la transmission du coupleur de sortie augmentait. Ceci est expliqué par le

modèle décrit dans la section précédente. En effet, deux effets sont responsables de ce comportement: la saturation de l'absorption et la diminution de l'efficacité quantique de pompage avec la transmission du coupleur de sortie. Notre modèle quantifie ce dernier effet par le rapport de la relaxation croisée C_0 sur le paramètre de migration vers le défaut K_d par rapport à la population du niveau 1.

Pour illustrer l'accord du modèle avec nos données expérimentales, nous avons utilisé l'approche du Caird [Caird 1988] qui consiste à tracer l'inverse du rendement en puissance incidente η_{inc} en fonction de l'inverse de la transmission du coupleur de sortie T_{oc} en utilisant l'équation suivante :

$$(\eta_{inc})^{-1} = \left(\frac{h\nu_p}{h\nu_l} \right) \left(\frac{T_{oc}}{T_{oc} + \gamma} \right)^{-1} (\eta_{sq}\eta_{abs})^{-1} \quad (3.34)$$

Traditionnellement, l'absorption n'est pas saturée, donc l'inverse de l'efficacité laser doit être linéaire avec l'inverse de la transmission du coupleur de sortie (cf Equa 3.34). La figure (3.22) montre l'effet des différents processus considérés sur le rendement du laser. A taux de relaxation croisée donnée, on peut observer l'impact de la saturation de l'absorption et de la migration d'énergie. On obtient un très bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux dans le régime de saturation d'absorption pour un disque mince YLF :20%Tm et de 240 μm d'épaisseur. La valeur du paramètre de migration est ajustée à $K_d = 180 \text{ ms}^{-1}$, et les pertes à $\gamma = 0.5 \%$, pour un micro paramètre de relaxation croisée $C_0 = 6.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{S}^{-1}$ (extrapolé à partir des résultats expérimentaux obtenus par Razumova et al [Razumova 1995]). On remarque également que pour les faibles valeurs de K_d (28 et 84 ms^{-1}), l'ajustement est mauvais ce qui confirme que le transfert d'énergie par migration a une importance cruciale dans la chute du rendement du laser à 1.9 μm . De ces ajustements, on peut aussi déduire que le rendement quantique η_{sq} varie entre 0.7 et 1 en fonction de la transmission T_{oc} . Avec des coupleurs de sortie de forte transmission, les puissances seuils augmentent, on se retrouve dans un régime de forte saturation de l'absorption, ce qui entraîne une chute de rendement quantique et par suite la chute de rendement laser. Ainsi, avec une concentration très élevée en ions dopants (20% Tm), la migration d'énergie devient un mécanisme essentiel à prendre en compte. La migration de cette énergie entre les ions proches voisins puis vers les impuretés dégrade clairement l'émission laser autour de 1.9 μm .

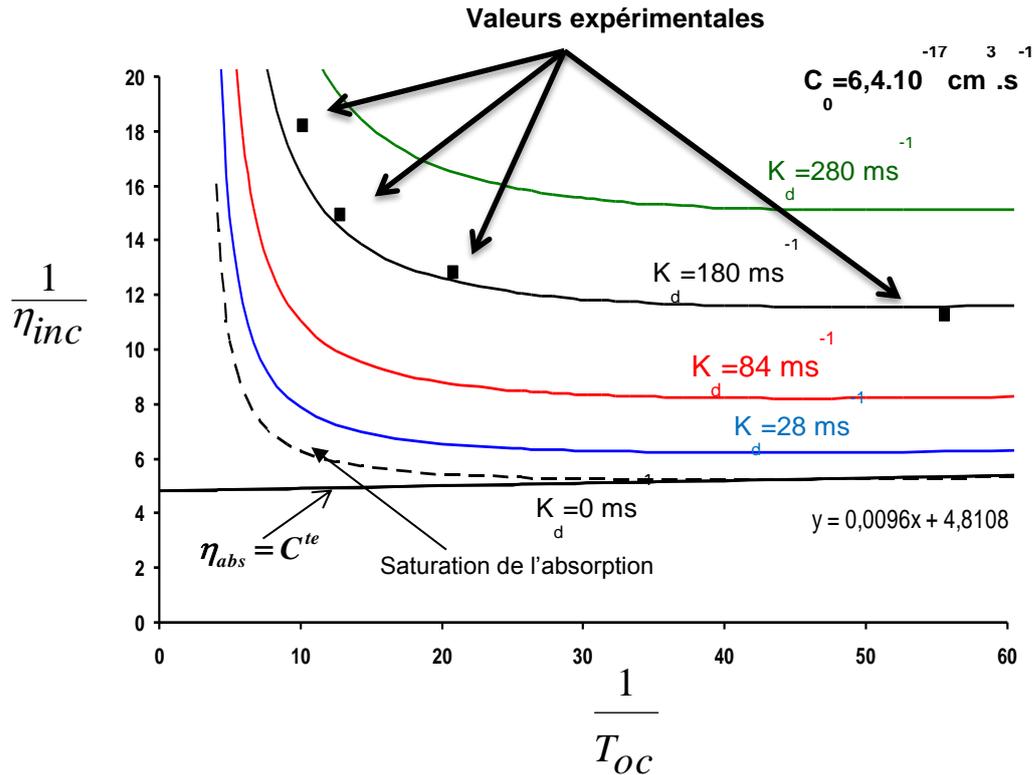


Figure 3.22 : évolution du rendement laser en fonction de transmission du coupleur de sortie pour différentes valeurs de K_d

Avec des cristaux fortement dopés comme c'est notre cas (YLF : 20%Tm) , la migration d'énergie d'un ion Tm^{3+} à un autre jusqu'à une impureté telle que OH^- est extrêmement probable. En outre, la présence d'impuretés est confirmée par les durées de vie des niveaux 3F_4 et 3H_4 qui sont nettement plus courtes dans nos échantillons par rapport à celles mesurées à un taux de dopage plus faible. Par ailleurs, nous n'avons pas pris en compte dans ce modèle un autre phénomène qui est celui d'up-conversion (processus « inverse » de la relaxation croisée) qui n'est pas négligeable si l'inversion de population augmente. Kim et al ont en effet montré que l' « up- conversion » est à l'origine d'une puissance de pompage seuil plus élevée et d'efficacités laser inférieures. [Kim 2009]

Nous avons ajusté les valeurs de η_{sq} pour s'adapter aux données expérimentales Nous avons ensuite déterminé η_{abs} , le rendement laser en puissance de pompe absorbée, l'inversion de population et η_{sq} pour les différentes couches en régime laser. Les valeurs sont résumées dans le tableau (3.5)

<i>Épaisseur de couche (μm)</i>	240	240	240	240	210	100	84
<i>Toc (%)</i>	2	5	8	10	2	2	2
<i>η_{inc} (%)</i>	8.9	7,8	6,7	5,5	7,7	2,5	1,8
<i>Puissance absorbée au seuil</i>	25,3	22,9	20,5	19,3	22,2	10,4	8,5
<i>η_{abs} (%)</i>	35.6	34	32.7	28.5	35	24	21,1
<i>Pertes (%)</i>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<i>Inversion de population</i>	17	26	35	42	18	27	30
<i>η_{sq}</i>	1	0,9	0,8	0,7	1	0,7	0.6

Tableau 3.5 : efficacité laser en puissance incidente η_{inc} , taux de puissance de pompe absorbée η_{abs} et rendement quantique η_{sq} , pour différentes épaisseurs de couche minces et plusieurs transmissions de coupleurs de sortie T_{oc}

Nous avons constaté que pour le disque mince de 240 μm , en augmentant la transmission du coupleur de sortie, le rendement laser en puissance absorbée diminue. Le terme $T_{oc}/(T_{oc} + \gamma)$ augmentant, le paramètre η_{sq} diminue par voie de conséquence. L'inversion de population prend des valeurs de 17% à 42% lorsque le coupleur de sortie est de 2% à 10%.

Pour un coupleur de sortie de 2%, lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue, l'efficacité laser en puissance absorbée diminue à mesure que l'épaisseur de l'échantillon augmente. Ainsi, comme le terme $T / (T + \gamma)$ est constant, η_{sq} diminue. L'inversion de population prend des valeurs de 17% à 30% lorsque l'épaisseur varie de 240 μm à 84 μm , η_{abs} est égal à 25,3% à 8,5%. Cette tendance conduit de façon évidente à une diminution de l'efficacité relativement à la puissance incidente.

Après avoir validé le modèle, nous avons simulé une cavité laser à disque mince en configuration multi-passage du faisceau pompe afin d'évaluer le potentiel du matériau dans cette configuration. La figure 3.27 représente le rendement optique-optique en fonction du nombre de passages de la pompe. Les paramètres de simulation qui sont utilisés sont les suivants :

- diamètre de la pompe $2W_p = 30\mu\text{m}$,
- puissance de la pompe $P_{Pinc} = 3.5\text{W}$, $\lambda_p = 793\text{ nm}$,
- épaisseur de l'échantillon de 240 μm ,
- transmission du coupleur de sortie de 2%.

La première étape de la simulation consiste à déterminer la puissance pompe absorbée dans le milieu à gain. Dans une cavité laser dont le coupleur de sortie transmet 100% de la pompe, la part de puissance absorbée η_{abs} pour un simple passage est donnée par:

$$\eta_{abs,1pass}(T_{oc}) = \frac{P_{in} - P_{out}}{P_{in}} = 1 - \exp\left[-\frac{\sigma_{em}}{\sigma_{em} + \sigma_{abs}}\left(\sigma_p N_{tot} L - \frac{\sigma_p T_{oc} + \gamma'}{\sigma_{em}}\right)\right] \quad (3.35)$$

P_{in} et P_{out} sont respectivement les puissances de pompe à l'entrée et à la sortie du disque mince. Dans nos expériences laser, on a un coupleur de sortie qui réfléchit 55 % de la pompe, (figure 3.23)

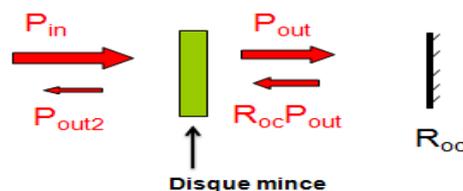


Figure 3.26 : schéma illustratif de l'absorption de la pompe

P_{out2} est la puissance de sortie après la réabsorption de la pompe, R_{oc} est la réflexion du coupleur de sortie. L'équation (3.35) s'écrit alors

$$\eta_{abs,1+R_{oc},pass}(T_{oc}) = \frac{P_{in} + R_{oc}P_{out} - P_{out} - P_{out2}}{P_{in}} = \eta_{abs,1pass} [1 + R_{oc}(1 - \eta_{abs,1pass})] \quad (3.36)$$

Enfin, on peut déduire la puissance absorbée après un n passage avec la relation suivante :

$$\eta_{abs,npass}(T_{oc}) = \eta_{abs,1pass} \left[1 + \sum_{i=1}^n (R_{oc}(1 - \eta_{abs,1pass}))^i \right] \quad (3.37)$$

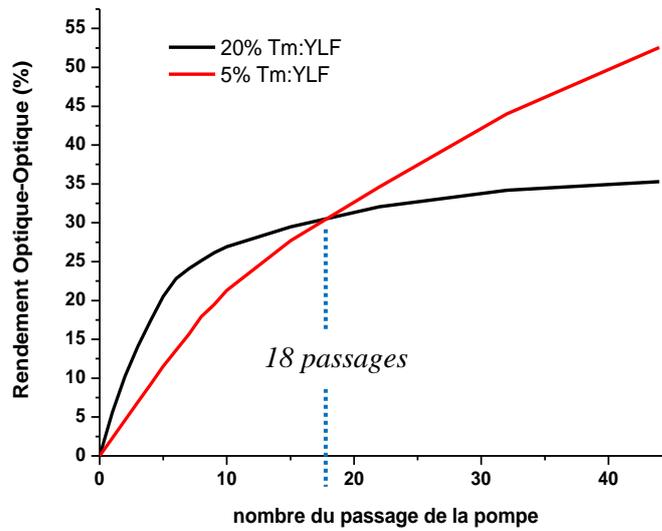


Figure 3.24 : comparaison du Rendement Optique-Optique entre un disque mince YLF :5%Tm et YLF :20%Tm en fonction du nombre de passage du faisceau pompe

En ce qui concerne l'échantillon YLF :5 %Tm, le rendement optique-optique augmente en fonction du nombre de passages. En effet, avec un taux de dopage faible et en raison de la diminution des transferts d'énergie, le rendement quantique η_{sq} augmente ce qui entraîne une augmentation du rendement laser en fonction de la puissance absorbée par passage. Dans cet échantillon, pour que la pompe soit totalement absorbée il faut utiliser une configuration avec plus de 44 passages ce qui conduit à un rendement optique- optique de plus de 50%. En outre les deux courbes se coupent en un point P(n= 18 passages, $\eta_{opt-opt} = 30\%$), en effet la puissance pompe est totalement absorbée par l'échantillon YLF :20%Tm mais seulement en 18 passages du faisceau pompe. Ce résultat confirme qu'un disque mince YLF dopé à 20% Tm³⁺ est plus intéressant que celui moins dopé. En conséquence, nous nous attendons à ce qu'un taux de dopage élevé, tel que 20%, soit prometteur pour le fonctionnement en disques minces avec un nombre raisonnable de passages de la pompe. Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre le principal inconvénient du laser en géométrie disque mince est la complexité du système lié aux grand nombre de passages requis et le procédé de fabrication de couches minces de très fort dopage ayant une bonne tenue mécanique grâce au substrat non dopé est une perspective intéressante pour ce type d'architecture..

Conclusion

Nous avons démontré pour la première fois le fonctionnement laser d'un oscillateur laser en disque mince basé sur un cristal de YLF:20%Tm synthétisé par la technique d'épithaxie en phase liquide (LPE). Nous avons obtenu une puissance maximale de 306 mW avec un simple passage de la pompe. Un cristal de fluorure comme YLF présente une bande relativement large pour la génération d'impulsion femtoseconde et de bonnes propriétés thermiques. Dans la configuration en disque mince, avec l'approche « bottom-up » que permet la technique LPE, on peut réaliser des couches de fortes concentrations en ions terre rare, de fortes épaisseurs (>200 µm) et de bonne tenue mécanique comparée aux « thin disk » classique réalisés par amincissement de cristaux massifs. Pour réduire le nombre de passages, nous avons visé un milieu actif dopé 20% Tm³⁺ qui permet également d'augmenter le taux de relaxation croisée. Nous avons montré que le rendement quantique n'était néanmoins pas égal à 2 mais était plutôt proche de 1 du fait du phénomène de migration vers des défauts très présent à ces concentrations. L'amélioration de la qualité des couches devrait permettre d'améliorer ce point et de pouvoir tester un système en configuration multi-passage.

Chapitre 4
Laser en guide d'onde YLF:Tm

Introduction

La miniaturisation des composants optiques conduit, depuis plusieurs décennies déjà, à la recherche sur de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication pour intégrer toujours plus des fonctions optiques passives ou actives. Les travaux de recherche dans le domaine des guides d'onde optiques, qui constituent une des briques de ces systèmes optiques intégrés, sont pour cette raison très actifs, notamment dans le développement de nouvelles sources lasers fiables et compacts. La configuration guidée permet d'atteindre des densités de puissances élevées par rapport aux matériaux massifs. Ceci permet, en autres, d'abaisser les seuils lasers et en particulier celui des lasers quasi trois niveaux. La géométrie planaire des guides d'onde offre également un plus haut degré d'intégration des fonctions optiques telles que des réseaux de Bragg, des amplificateurs ou des multiplexeurs en longueurs d'onde (WDM) sur un même substrat. Les guides d'onde peuvent être réalisés à partir de matériaux monocristallins ce qui permet tirer parti des propriétés de ces matériaux que sont par exemple les fortes sections efficaces, et les bonnes propriétés thermo-mécaniques. Cependant, les rendements des lasers en guides d'onde sont souvent affectés par les pertes de propagation dans le milieu à gain bien souvent liés aux méthodes de fabrication. Différentes techniques sont utilisées pour réaliser des guides d'onde en vue d'applications spécifiques. Les guides d'ondes peuvent être fabriqués par des techniques de croissance telles que ; l'épitaxie en phase vapeur (CVD) [Studebaker 1997], la méthode sol-gel, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [Bausa 1996], l'épitaxie en phase liquide (LPE) [Van der Ziel 1972] [Bolanos 2011] ou l'ablation laser (PLD) [Vainos 1998]. Il existe également plusieurs techniques de structuration de matériaux pour obtenir des guides canaux comme l'échange protonique [Backer 1992], la diffusion des ions métalliques [Olivier 2011] ou l'implantation ionique [Grivas 2008]. Ces techniques modifient localement les propriétés des cristaux. On peut également avoir recours à l'écriture directe dans les matériaux avec un laser femtoseconde [Davies 1996], ou à la structuration de surface par gravure. Ces différentes techniques sont détaillées dans le chapitre 1.

Dans ce travail, notre choix s'est donc porté sur la réalisation des guides d'ondes planaires et linéaires de YLF :Tm³⁺ élaborés par la technique d'épitaxie en phase liquide sur substrat de YLF pur. La structuration des guides linéaires est obtenue par dicing. Ces méthodes s'avèrent les mieux adaptées pour nos applications lasers.

En 1972 Van der Ziel [Van der Ziel 1972] a réalisé le premier laser en guide d'onde émettant à 2.1 μm constitué d'une couche YAG dopée Ho³⁺ élaborée par la technique d'épitaxie en phase liquide (LPE). Une émission laser à 1.06 μm a été obtenue avec un guide d'onde GGG :Yb élaboré par la technique PLD [Grivas 2008]. A la même longueur d'onde d'émission, un laser guide d'onde LaF₃ :Nd a été réalisé par la technique d'épitaxie par jet moléculaire, [Bhutta 2001]. Des guides d'onde émettant dans le visible ont été récemment inscrits dans un cristal massif YLF :Pr par un laser femtoseconde [Multan 2012] et des émissions laser dans le rouge (639 nm) et dans le proche infra rouge (1.02 μm) ont été obtenues respectivement dans des guides planaires YLF :Pr [Starecki 2013] et YLF :Yb [Bolaños 2013] qui sont élaborés par la technique LPE. Le pompage par diode laser d'un guide d'onde LiNbO₃ :Er :Ti émettant à 1.5 μm réalisé par échange ionique permet d'atteindre un seuil laser autour de quelques milliwatts et un rendement laser de 13%. [Backer 1992]

On trouve très peu de résultats laser obtenus avec des guides d'ondes dopés Tm pour une émission laser autour de 1.9 μm . En régime continu, une puissance de sortie maximale de 170 mW et un rendement différentiel $\eta = 68\%$ ont été obtenus avec une couche mince YAG :8%Tm de 23 μm d'épaisseur réalisée par la technique LPE [Rameix 1997]. Avec la même technique de croissance mais cette fois avec des couches de tungstate KY(WO₄)₂ : 1 % Tm de 35 μm d'épaisseur et de 6 mm de long, une puissance de sortie maximale de l'ordre de 26 mW à 1967 nm a été extraite avec un

rendement en puissance absorbée $\eta_{\text{abs}} = 11.5\%$ [Rivier 2007]. Ces résultats ont été améliorés avec la même couche cristalline dopée 8 % Tm mais en géométrie linéaire de dimension $14.3 \times 25 \mu\text{m}^2$, avec une puissance élevée de 1.6 W a pour un rendement $\eta_{\text{abs}} = 81\%$ [van Daltsen 2012]. Récemment, 560 mW ont été atteints à $1.87\mu\text{m}$ pour un rendement différentiel de 76% avec un guide d'onde planaire YLF :Tm réalisé par la méthode LPE [Bolanos 2012]. En le régime impulsif, Bolaños et al ont également obtenu des impulsions courtes (Q-switch) autour de $1.894 \mu\text{m}$ avec un guide KYW :1 %Tm [Bolaños 2011]. Un aperçu des derniers résultats publiés est présenté dans le tableau 4.1

Régime	matériaux	Épaisseur (μm)	Dopage	pompage	Seuil(mW)	P out max (mW)	η (%)	références
C.W	YAG	23	8%Tm	• Sa-Ti@785	45	170	68	[Rameix 1997]
-	-	-	-	• GaAlAs diode laser@ 785 nm	39	150	64	
C.W	KYW	35	1% Tm	Sa-Ti@800 nm	244	26	13	[Rivier 2007]
C.W	KYW	70	1%Tm	Sa-Ti@802nm	28	5,5	23	[Bolaños 2011]
Q,Switched	-	-	-	-	41	1,2	5	
C.W	KYW	14,3*25	8%T	Sa-Ti@794nm	25	300	70	[van Daltsen 2012]
C.W	ZBLAN	9*18	2%Tm	Sa-Ti@791 nm	620	32	6%	[Fusari 2011]
C.W	ZBLAN	30	2 %Tm	DL@790nm	21	47	50	[Rivier 2007]
C.W	KYW	14,3*25	1%Tm	Sa-Ti@794nm	28	1600	81	[van Daltsen 2014]
C.W	YLF	40	7%	Sa-Ti@780nm	220	560	76	[Bolanos 2012]

Table 4.1 : Comparaison des performances laser en guide d'onde

Dans ce qui suit, nous présentons les premiers résultats obtenus en utilisant des guides d'onde planaires et linéaires YLF : 7%Tm,5%Gd élaborés par la technique d'épitaxie en phase liquide en vue de réaliser un laser à $1,9 \mu\text{m}$ compact et efficace. Avant de discuter les résultats lasers, une caractérisation optique et optogéométrique va être présentée. A l'aide d'un modèle, nous présenterons ensuite les performances attendues des guides d'onde.

A. Elaboration et Caractérisation des couches YLF :Tm

A.1. Elaboration des guides d'ondes

La méthode d'élaboration des guides d'ondes planaire YLF :Tm est décrite en détail dans le chapitre 1. Pour réaliser un système laser compact le plus efficace possible, notre choix s'est porté sur un guide YLF : 7% Tm,5%Gd de 30 μm d'épaisseur et de 9 mm de longueur. Le guide épitaxié présente une très bonne qualité optique ainsi que des paramètres opto géométriques favorables pour le guidage de la lumière (ouverture numérique, épaisseur...). Les guides d'onde linéaires (rubans) ont été microstructurés à partir des guides planaires avec une scie de précision au laboratoire Femto.ST, leurs dimensions sont 30x30 μm^2 x9mm (voir figures 4.1 a et b).

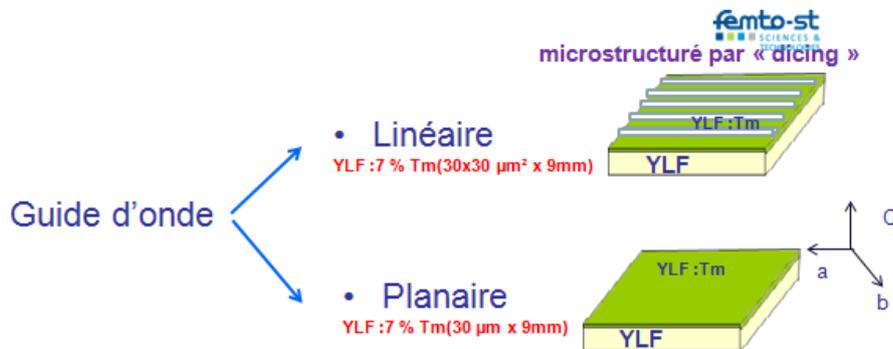


Figure 4.1(a) : Différentes configurations guidées

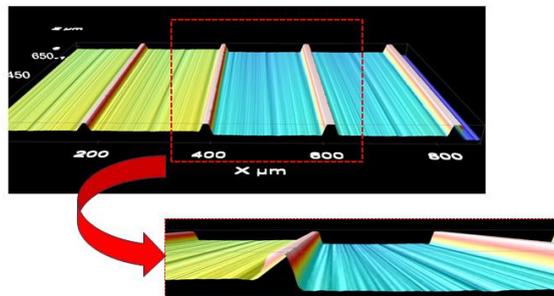


Figure 4.1 (b) : Topographie 3D de guides d'onde microstructurés de YLF:Tm³⁺/YLF en microscopie confocale

A.2. Mesure des pertes optiques

La propagation d'un faisceau lumineux dans un guide d'onde est soumise à des pertes optiques qui peuvent être de différentes natures et qui influence naturellement les performances potentielles du guide. On définit les pertes totales par un coefficient d'atténuation α exprimé en dB.cm^{-1} . On distingue différents types de pertes optiques dont les principales sont les pertes par absorption, les pertes dues à la diffusion notamment dues aux fluctuations locales d'indice de réfraction et les pertes par réflexions qui dépendent de la rugosité de la surface et de la qualité de l'interface guide/substrat. Ces pertes par réflexion sont en général les plus importantes et particulièrement pour les modes d'ordres élevés pour lesquels le nombre de réflexions aux interfaces est important. Dans le cas des guides obtenus par la technique d'épitaxie en phase liquide, on observe fréquemment des pertes liées à l'état de surface du guide (rugosités, rayures...). La mesure des pertes optiques dans un guide d'onde LiYF₄ : 7% Tm,5%

Gd de 30 μm d'épaisseur et de 9 mm de long a été effectuée en comparant la puissance injectée par rapport à la puissance de sortie du guide (Figure 4.2).

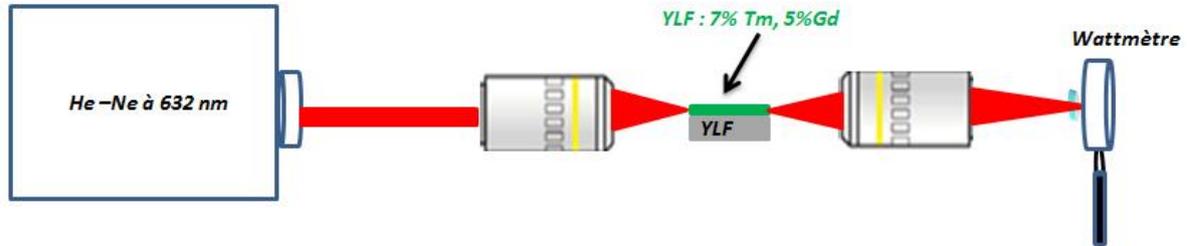


Figure 4.2 : mesure des pertes optiques

L'objectif de microscope utilisé présente un faible grossissement (x5) pour avoir une petite ouverture numérique (ON=0.14) ce qui permet une meilleure injection dans le guide. Le faisceau a un rayon de $15\mu\text{m}$ à $1/e^2$ au point focal, on considère que son recouvrement avec l'entrée du guide est optimum et qu'il y a de faibles de perte de couplage excepté les pertes de Fresnel (c.f . paragraphe A.3.4). La mesure de la puissance transmise est corrigée de ces pertes à l'entrée et à la sortie du guide (3.6% à chaque interface).

Les pertes en dB/cm sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha(\text{dB.cm}^{-1}) = -\frac{10}{L_g} \log\left(\frac{P_{out}}{P_{inc}}\right) \quad (4.1)$$

où L_g est la longueur du guide (0.9 cm). Les pertes optiques mesurées dans nos guides sont de l'ordre de 0.12 dB.cm^{-1} comparables aux pertes mesurées dans des guides réalisés par LPE dans d'autres travaux [Starecki 2012]. Ces taux d'atténuation faibles confirment la bonne qualité des couches épitaxiées.

A.3. Mesure de l'indice de réfraction par la méthode des M-Lines

Pour mesurer avec précision l'indice de réfraction, on utilise la technique M-lines, basée sur l'excitation sélective de modes de propagation, dont le principe est exposé dans la figure (4.3). La couche est mise en contact avec la base d'un prisme d'indice n_p . Un faisceau laser est focalisé sur un point de contact situé à l'interface prisme/couche ce qui permet une excitation des modes de la couche grâce à l'onde évanescente créée dans la lame d'air située entre le guide et le prisme. Ce couplage ne s'effectue que pour certaines valeurs de l'angle d'incidence θ_i , une partie de l'intensité du faisceau incident est alors couplée dans le guide. Le faisceau réfléchi dans le prisme est mesuré en faisant varier l'angle d'incidence θ_i . L'intensité détectée diminue brutalement lorsque $\theta_i = \theta_m$, où θ_m est

l'angle associé à un mode propagé dans le guide. On obtient un spectre avec m raies correspondant aux m modes propagés dans la structure guidante. Cette mesure de contraste d'indice a été réalisée à l'aide d'un appareillage Metricon 2010/M opérant à 5 longueurs d'ondes, entre 639 et 1550nm. Quelques mesures ont également été possibles à 403 et 532nm. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Virginie Nazabal de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR).

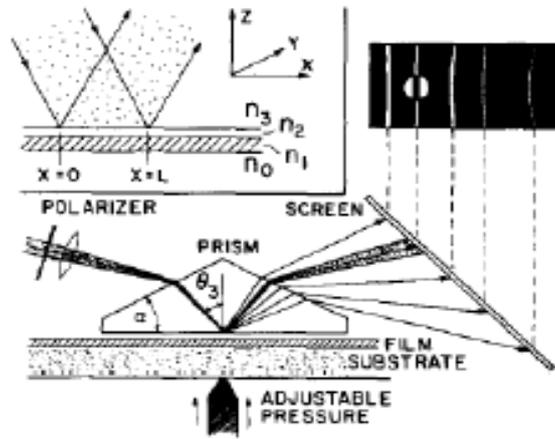


Figure 4.3 : mesure d'indice de réfraction en utilisant la méthode M-Lines

La détermination de l'indice effectif n_m se fait à partir de l'angle θ_m , de l'angle du prisme δ et son indice n_p selon la relation suivante :

$$n_m = n_p \sin(\delta + \arcsin(\frac{\sin \theta_m}{n_p})) \quad (4.2)$$

Ces mesures ont été faites sur un substrat YLF et sur un guide YLF :7%Tm,5%Gd, pour des polarisations de faisceau incident correspondant aux modes TE et aux modes TM. Les couches sont trop épaisses pour permettre l'observation des lignes sombres bien définies. L'erreur maximale commise sur cette mesure est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$. Avec six longueurs d'ondes distinctes (403, 532, 639, 800, 1310 et 1550nm), ces mesures ont permis d'établir quelques points de la courbe de dispersion (figure 4.4).

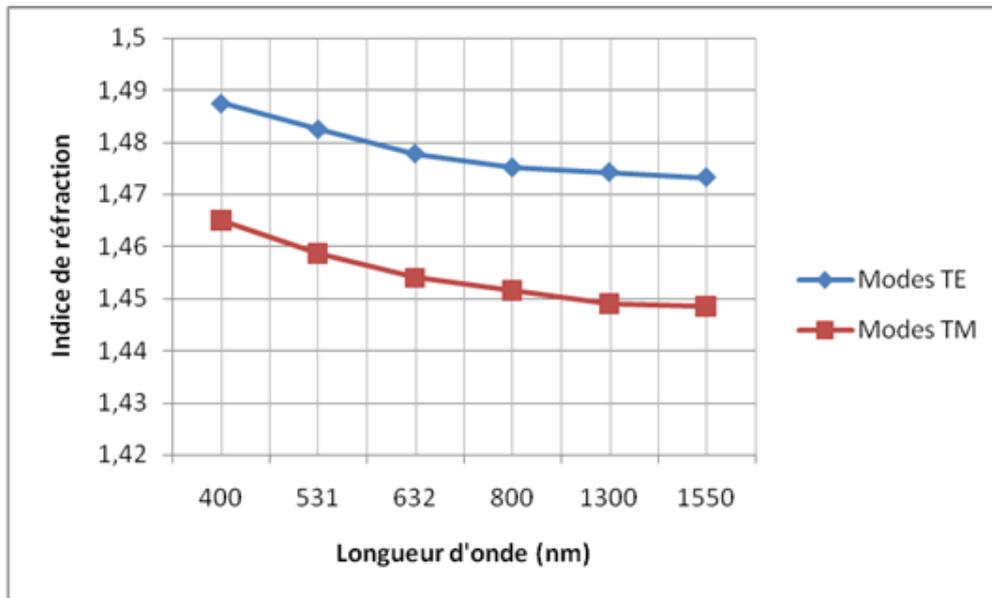


Figure 4.4 : Courbe de dispersion pour les modes TE et TM

En utilisant les paramètres d'ajustement de loi de Cauchy (équation 4.3), on peut calculer l'indice et le contraste d'indice entre la couche et le substrat pour les longueurs d'ondes proches infra rouge et visible.

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (4.3)$$

Les paramètres d'ajustement par la loi de Cauchy sont reportés dans le tableau (4.2)

Modes TE	A	B	C
Substrat YLF	1.4661	4105.77	-1.843×10^8
Couche YLF :7%Tm,5%Gd	1.4697	4565.919	-2.366×10^8

Modes TM	A	B	C
Substrat YLF	1.4432	4684.2	-3.613×10^8
Couche YLF :7%Tm,5%Gd	1.44507	3621.68	-1.35×10^8

Tableau 4.2 : Paramètres de Cauchy calculés dans un substrat YLF et une couche YLF :7%Tm,5%Gd

Autour de $1.8 \mu\text{m}$ les indices de réfractifs ajustés pour les modes TM et TE de la couche YLF :7%Tm³⁺,5%Gd³⁺ sont respectivement $n_o = 1.44788$ et $n_e = 1.47298$ ce qui conduit à un contraste d'indice entre la couche et le substrat de $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$. Celui-ci est un paramètre déterminant pour le calcul de nombre de modes guidés.

A.4. Détermination des conditions de guidage

A.4.1. Calcul des modes de propagation

Afin de déterminer les conditions de guidage dans la couche, et en particulier d'évaluer le gain, il est important de déterminer le nombre et le type des modes guidés connaissant l'épaisseur et le contraste d'indice du guide d'onde. Cette démarche permet d'ajuster l'épaisseur et/ou le taux de dopage de la couche guidante pour la rendre monomode à une longueur d'onde bien déterminée. Chaque onde électromagnétique injectée dans un guide d'onde peut être totalement décrite comme une superposition de modes, dont le nombre dépend de l'épaisseur du guide, de la longueur d'onde et du

contraste d'indice guide/substrat. L'approche théorique décrivant la propagation dans le guide d'onde prend en compte le déphasage inhérent aux réflexions successives subies par le faisceau lumineux. Si on se place dans la zone guidante composée d'un matériau d'indice n_1 , couche LiYF₄:7%Tm,5%Gd dans notre cas, celle-ci est entourée d'une ou plusieurs zones non guidantes d'indice n_2 (le substrat LiYF₄) et n_3 (l'air), avec n_2 et n_3 plus faibles que n_1 . Le rayon lumineux se propage dans la direction z du guide (Figure 4.5). En tenant compte de l'invariance selon y , la résolution des équations de Maxwell donne deux solutions :

- La première solution décrit la composante E_y du champ électrique et les composantes H_z et H_x du champ magnétique, on peut déterminer alors les solutions transverses électriques (modes TE)
- La deuxième solution regroupe les composantes H_y du champ magnétique, E_x et E_z du champ électrique, on définit les solutions transverses magnétiques (modes TM).

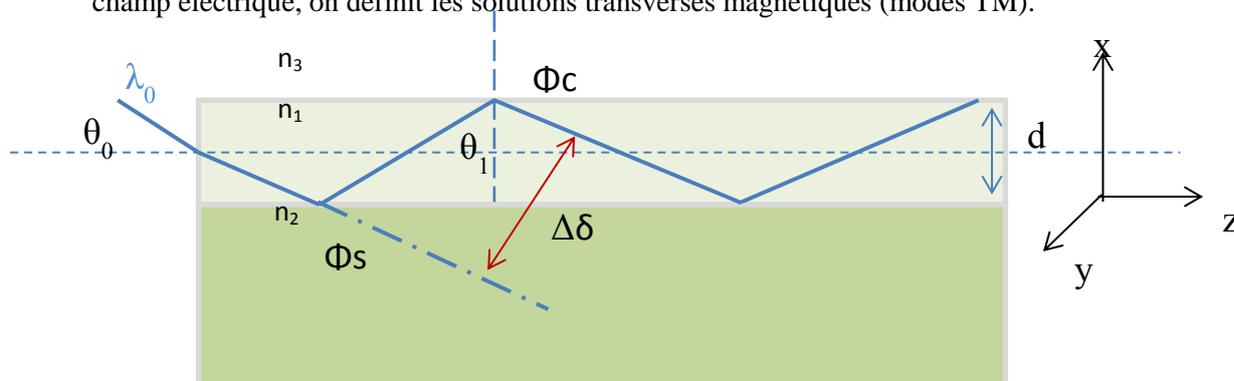


Figure 4.5: guide d'onde planaire

Pour que le rayon lumineux soit guidé, l'onde électromagnétique doit également satisfaire la condition d'accord de phase: après deux réflexions totales sur l'interface guide/substrat et guide /superstrat, l'onde résultante doit être identique à l'onde incidente (interférence constructive). Cet accord de phase est réalisé si la différence de marche de chemin optique $\Delta\delta$ est un multiple de 2π . La condition d'accord de phase est définie par :

$$2k_0 n_1 d \cdot \cos(\theta_1) - \phi_c - \phi_s = 2m\pi \quad (4.4)$$

$k_0 = 2\pi / \lambda_0$ est le nombre d'onde, Φ_s et Φ_c sont les déphasages de l'onde respectivement aux interfaces substrat-couche et couche-superstrat (ici l'air). Aux interfaces, le déphasage subi par une onde TE lors de sa réflexion s'exprime comme suit :

$$\phi_c = 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k_0^2 n_3^2}{k_0^2 n_1^2 - \beta^2}}\right) \quad (4.5)$$

$$\phi_s = 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k_0^2 n_2^2}{k_0^2 n_1^2 - \beta^2}}\right) \quad (4.6)$$

β est la constante de propagation d'un mode m donnée par l'expression suivante dans le guide

$$\beta = k_0 n_1 \sin \theta_1 \quad (4.7)$$

θ_1 est l'angle de propagation du mode m. On peut retrouver les équations caractéristiques des modes TE en exprimant la relation (4.4) en fonction des paramètres physiques du guide (n_1, n_2, n_3 et d) et en fonction de β :

$$d\sqrt{k_0^2 n_1^2 - \beta^2} = \arctan\left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k_0^2 n_3^2}{k_0^2 n_1^2 - \beta^2}}\right) + \arctan\left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k_0^2 n_2^2}{k_0^2 n_1^2 - \beta^2}}\right) + m\pi \quad (4.8)$$

Pour la configuration TM l'équation 4.4 s'écrit de la manière suivante :

$$d\sqrt{k_0^2 n_1^2 - \beta^2} = \arctan\left(\frac{n_1^2}{n_3^2} \sqrt{\frac{\beta^2 - k_0^2 n_3^2}{k_0^2 n_1^2 - \beta^2}}\right) + \arctan\left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \sqrt{\frac{\beta^2 - k_0^2 n_2^2}{k_0^2 n_1^2 - \beta^2}}\right) + m\pi \quad (4.9)$$

La résolution de l'équation (4.8) impose une discrétisation des valeurs de β_m . Ces valeurs correspondent aux différentes valeurs de m et déterminent les modes guidés. Il est possible d'exprimer la constante de propagation longitudinale (suivant z) β_m du mode d'ordre m en fonction de l'indice effectif $n_{\text{eff},m}$.

$$\beta_m = k_0 n_{\text{eff},m} \quad (4.10)$$

Où $n_{\text{eff},m}$ est l'indice effectif du mode qui représente l'indice vu par le mode m lors de sa propagation. La valeur de cet indice, pour les modes guidés, est telle que $n_1 > n_{\text{eff},m} > n_2$.

Pour chaque valeur de m , il existe une valeur minimale d'épaisseur notée d_c , dite épaisseur de coupure, au dessus de cette épaisseur un mode supérieur peut se propager dans le guide.

Connaissant l'indice effectif du mode guidé, on peut déterminer les expressions des champs électriques dans le substrat, l'air et la couche guidante en se basant sur les relations suivantes :

$$E_y(x) = \begin{cases} \cos(k_1(n_{\text{eff}}) \frac{d}{2} + \varphi(m)) \cdot \exp(\gamma_2(n_{\text{eff}}) \cdot (x + \frac{d}{2})) \\ \cos(k_1(n_{\text{eff}})x - \varphi(m)) \\ \cos(k_1(n_{\text{eff}}) \frac{d}{2} - \varphi(m)) \cdot \exp(\gamma_3(n_{\text{eff}}) \cdot (\frac{d}{2} - x)) \end{cases} \quad (4.11)$$

$$k_1 = \sqrt{k_0^2 n_1^2 - \beta^2} \quad \text{Constante de propagation dans le guide (couche YLF :Tm)}$$

$$\gamma_2 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_2^2} \quad \text{Constante de propagation dans le substrat (YLF)}$$

$$\gamma_3 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_3^2} \quad \text{Constante de propagation dans le superstrat (l'air)}$$

$\varphi(m)$ est la phase associée au champ électrique donnée par :

$$\varphi(m) = m \frac{\pi}{2} + \frac{1}{2} \left(\arctan\left(\frac{v}{u}\right) - \arctan\left(\frac{w}{u}\right) \right) \quad (4.12)$$

$U, v, \text{ et } w$ sont les fréquences normalisées, pour les déterminer, il suffit de multiplier respectivement les constantes de propagation k_1, γ_1 et γ_2 par $d/2$.

On peut alors définir le profil du champ électrique transverse associé au mode m . La figure 4.6 illustre la distribution de l'intensité et la forme du champ électrique E_y associées aux quatre premiers modes dans un guide planaire.

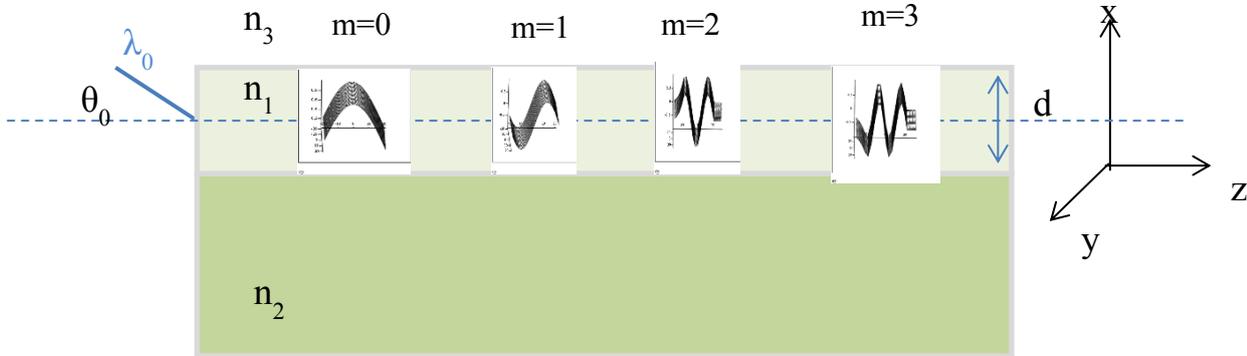


Figure 4.6: profils des modes guidés.

D'après ces profils d'amplitude, on remarque que le champ électromagnétique se répartit différemment dans la couche guidante d'un mode à un autre. Le profil d'indice et la forme du guide sont des paramètres essentiels qui influencent la propagation des modes.

A.4.2. Cas des couches YLF : Tm : Gd

A.4.2.1. Détermination des modes guidés

Pour la couche YLF substituée avec 7%Tm et 5%Gd (12 % au total) avec un contraste d'indice $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$ le nombre de modes guidés a été analysé à 1877 nm (longueur d'onde laser). La pompe est injectée suivant la configuration TE à 780 nm. Les modes TE et TM sont données en Figure (4.7) et Figure (4.8). Sur ces figures, on peut observer la variation des indices effectifs en fonction de l'épaisseur à la longueur d'onde laser

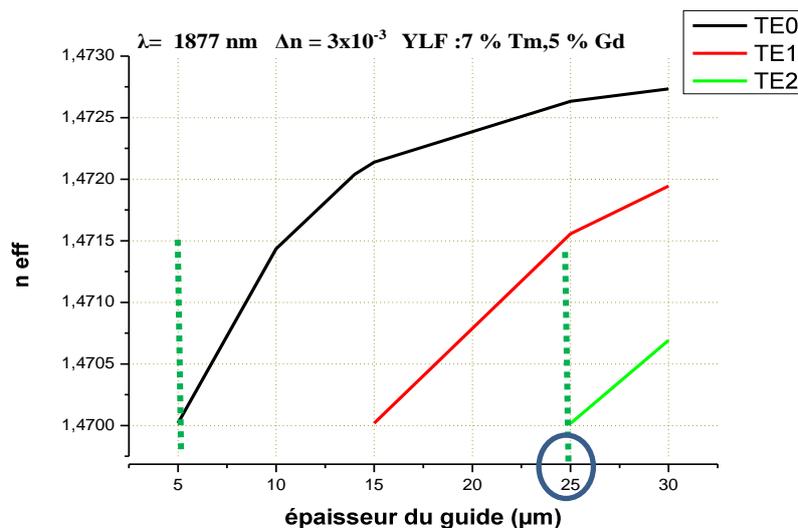


Figure 4.7 : modes TE à 1877 nm dans une couche LiYF_4 : 7% Tm ,5% Gd

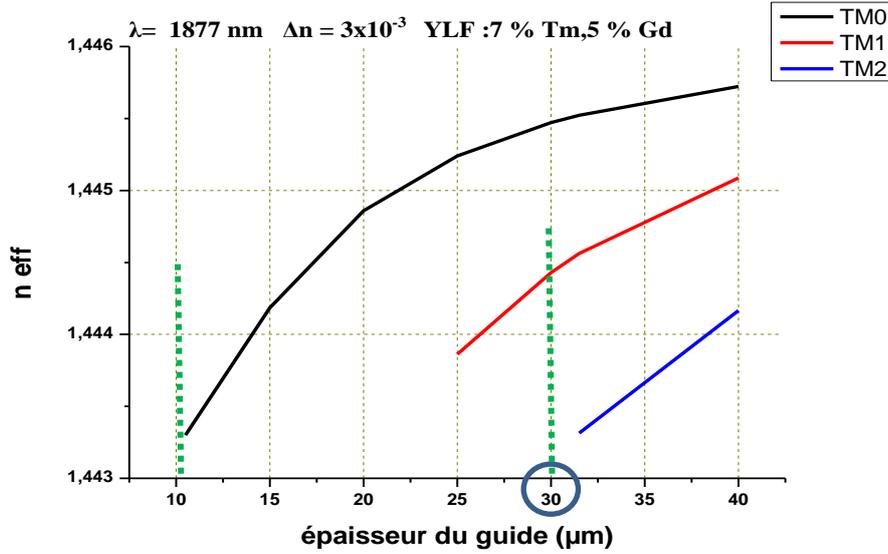


Figure 4.8 : modes TM à 1877 nm dans une couche LiYF₄ : 7% Tm ,5% Gd

Pour une épaisseur de 30 μm , ce guide peut supporter 3 modes TE et 2 modes TM. Nous avons effectué le même calcul dans les mêmes conditions mais à la longueur d'onde de pompe, 6 modes TE sont supportés par le guide à 780nm. En effet, pour ce taux de dopage, le guide d'onde est monomode (1 mode TE) à 1.877 μm pour une épaisseur inférieure à 10 μm . Pour un guide inférieur à 5 μm d'épaisseur, aucun mode ne se propage. Nous avons regroupé les résultats possibles dans le tableau 4.3.

YLF : 7%Tm, 5%Gd	5 μm <d<10 μm	d=30 μm
Laser	1 seul mode (TE)	Multimode
pompe	2 modes (TE)	Multimode

Tableau 4.3 : Nombre de modes guidés à 780 nm et 1877 nm

Un guide d'onde symétrique, par d'exemple YLF/YLF:Tm³⁺Gd⁵⁺/YLF, peut permettre d'injecter un faisceau de pompe dont le mode sera bien confiné dans la couche guidante lui même symétrique et dont le coefficient M² est proche de 1 pour un mode de pompe gaussien injecté. Pour un guide YLF :7%Tm,5%Gd où n₂=n₃, nous avons donc calculé les modes TE guidés à la longueur d'onde laser (1,877 μm) dans cette configuration symétrique (Figure 4.9).

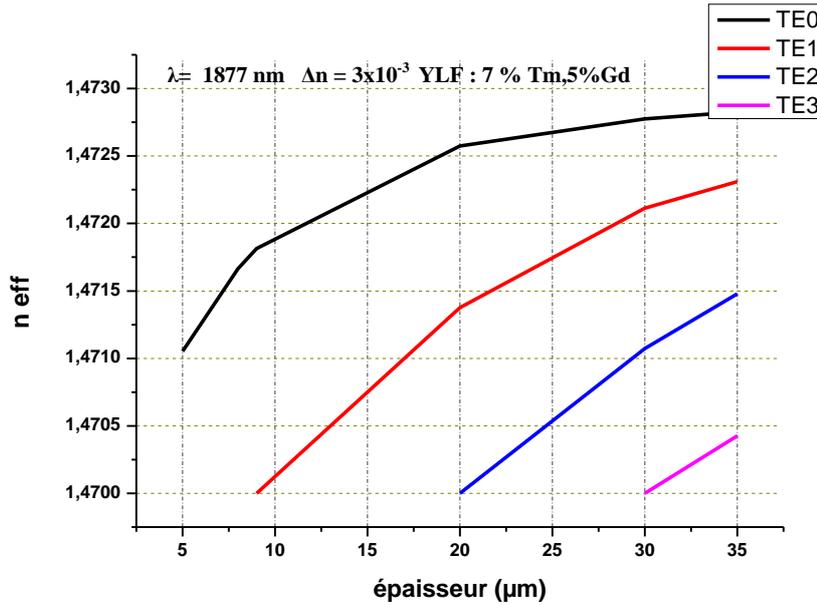


Figure 4.9 : modes TE à 1877 nm dans un guide symétrique LiYF₄ : 7% Tm ,5% Gd

Pour un tel guide, 4 modes TE peuvent se propager pour une épaisseur de 30 μm , et le guide est monomode à la longueur d'onde laser pour une épaisseur entre 5 et 8 μm . En revanche, on a seulement 3 modes guidés dans un guide non-symétrique. Ceci s'explique par un meilleur confinement de la lumière dans une configuration guidée symétrique.

Sachant que le nombre de modes guidés dépend à la fois de l'épaisseur du guide et du contraste d'indice, il est intéressant de déterminer le nombre de modes guidés dans un guide planaire YLF : Tm, Gd avec une épaisseur donnée en fonction de la variation du contraste d'indice Δn . Pour simplifier, on maintient la même concentration en ions Gd³⁺ (5%), et on admet que la variation de Δn dépend du taux de dopage total C_{TOT} . Pour chaque valeur du Δn , on peut déterminer la concentration totale en ions dopants en utilisant la méthode d'extrapolation linéaire donnée par l'expression suivante :

$$C_{TOT} = \frac{\Delta n(C_{TOT}) \cdot 12}{\Delta n(12\%)} \quad (4.13)$$

Sachant que pour $C_{TOT} = 0\%$ et 12% les contrastes d'indices Δn sont respectivement 0 et 3×10^{-3} . En se basant sur ces données, on peut calculer la concentration totale en ions dopants pour un contraste d'indice donné. Nous avons calculé les modes guidés à 1,877 μm selon une configuration TE pour une épaisseur de 10 μm (figure (4.10)).

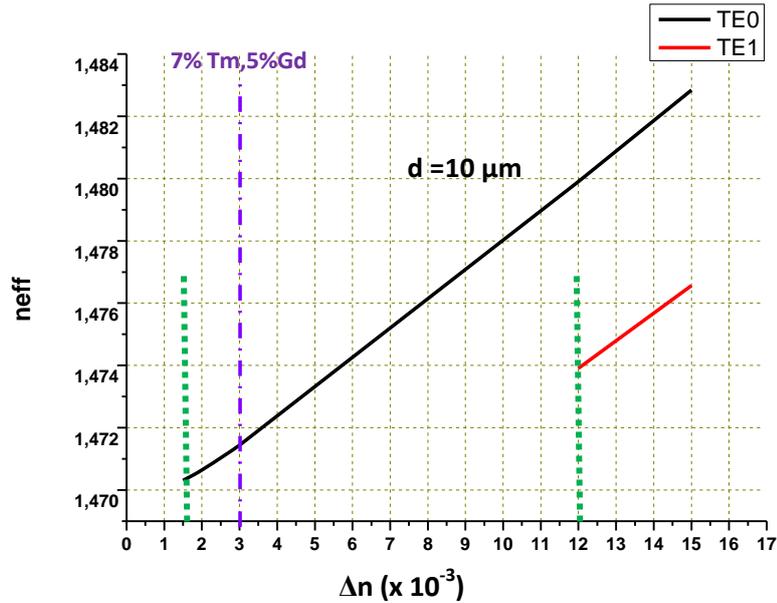


Figure 4.10 : nombre de modes TE à 1877 nm (épaisseur = 10 μm) en fonction du contraste d'indice

Un seul mode TE_0 peut se propager dans le guide substitué à 7%Tm et 5%Gd pour une épaisseur de 10 μm et avec un contraste d'indice $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$. Lorsque le contraste d'indice est $\Delta n = 12 \times 10^{-3}$, ce guide devient multimode (2 modes TE). Le caractère multimode du guide s'établit avec un contraste d'indice très élevé. En utilisant l'équation (4.13), la concentration totale correspondant à $\Delta n = 12 \times 10^{-3}$ est d'environ 48%. Pour une concentration de 5% en ions Gd^{3+} , on a 43% en ions Tm^{3+} . En outre, aucun mode ne peut se propager avec un contraste d'indice au-dessous de 1.5×10^{-3} ce qui représente un taux de dopage total de 6% (5%Gd+ 1% Tm) ou bien 6%Tm.

Dans un guide dont l'épaisseur a été ramenée à 10μm et pour un contraste d'indice élevé, on peut préserver le caractère monomode de ce guide d'onde.

Nous avons effectué les mêmes calculs avec le même guide mais de 30 μm d'épaisseur.(voir figure 4.11).

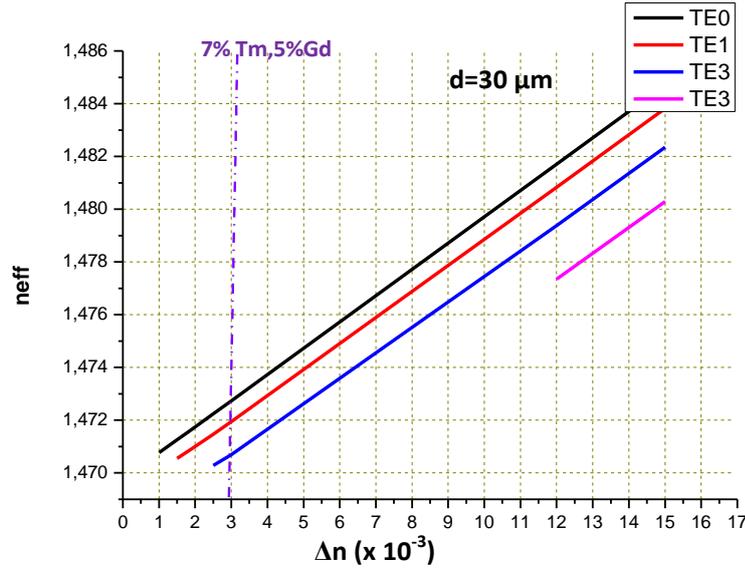


Figure 4.11 : nombre de modes TE à 1877 nm (épaisseur = 30 μm) en fonction du contraste d'indice

Pour une concentration de 7%Tm et 5%Gd ($\Delta n = 3 \times 10^{-3}$) et une épaisseur de 30μm, le guide d'onde peut supporter trois modes. Un quatrième mode apparaît lorsque le contraste d'indice Δn vaut 12×10^{-3} . Le guide est monomode quand Δn est compris entre 1 et 1.5×10^{-3} ce qui est équivalent à une concentration totale en ions dopant comprise entre 4 et 6 %.. Cette configuration est possible en réalisant un simple dopage avec du Tm.

Nous avons donc déterminé l'influence des paramètres géométriques du guide et de concentration sur le nombre de modes pouvant se propager. A titre d'exemple Un guide de 10 μm d'épaisseur même fortement dopé peut rester monomode.

A.4.4.1 Résolution graphique

Le calcul du nombre de modes guidés peut se faire en utilisant une méthode graphique. Pour une épaisseur du guide donnée, on définit la fréquence normalisée donnée par l'expression suivante :

$$V(x) = \sqrt{(k \cdot ON \cdot d)^2 - 1} \quad (4.14)$$

Avec k la constante de propagation dans le guide, ON est l'ouverture numérique, d est l'épaisseur du guide. Pour les modes TE, on distingue deux types ; les modes TE pairs et ceux impairs. La représentation graphique des modes est décrite par les fonctions suivantes :

$$TE.pair \rightarrow TE_p(d) = \tan(k(n_{eff}) \cdot \frac{d}{2}) \quad (4.15)$$

$$TE.impair \rightarrow TE_{im}(d) = -\text{Cotg}(k(n_{eff}) \cdot \frac{d}{2}) \quad (4.16)$$

L'intersection des équations 4.15 et 4.16 avec l'équation 4.14 permet de déterminer le nombre de modes guidés en fonction des paramètres optogéométriques du guide d'onde (c.f graphe 4.12)

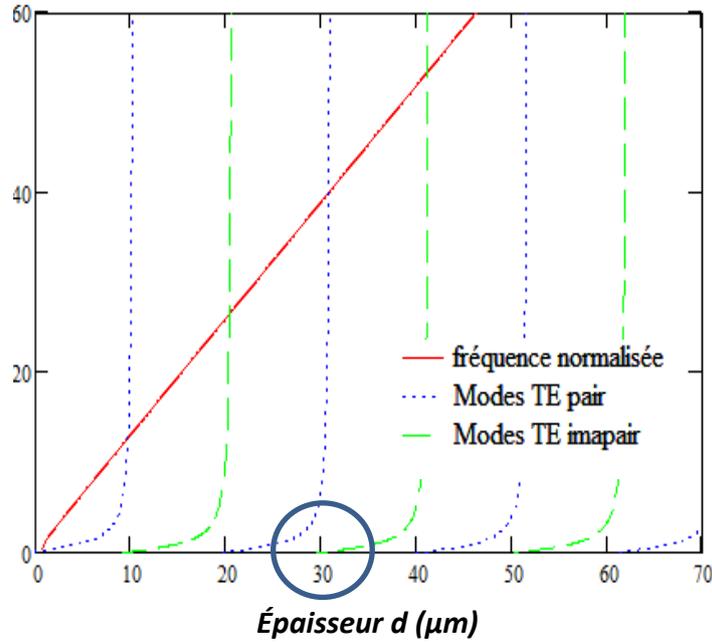


Figure 4.12: résolution graphique pour la détermination du nombre de modes guidés

Sachant qu'un guide aura plusieurs modes guidés si :

$$d > \frac{\lambda}{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}} = \frac{\lambda}{ON} \quad (4.17)$$

La figure (4.12) et l'équation (4.17) montrent la présence de trois modes guidés dans un guide de 30 μm d'épaisseur et d'une ouverture numérique ON= 0.09. Les résultats trouvés sont cohérents avec ceux trouvés par la méthode basée sur la résolution numérique de l'équation (4.8).

Avant d'évaluer le recouvrement entre le mode de pompe et le mode du guide, il faut vérifier que le rayon lumineux injecté par l'objectif de microscope présente une ouverture numérique compatible avec celle du guide d'onde. Pour un faisceau gaussien, de rayon ω_p , on définit l'angle d'ouverture θ par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi\omega_p} \quad (4.18)$$

Le cône d'acceptance du guide d'onde dopé Tm à 780 nm est calculé à partir des indices de réfractions de substrat et de la couche par la relation suivante :

$$ON = \sqrt{n_g^2 - n_s^2} \quad (4.19)$$

Pour le mode TE, les indices du guide et du substrat sont respectivement 1.47298 et 1.47001, et l'ouverture numérique ON= 0.09. Pour un guide de 30 μm d'épaisseur et un rayon $\omega_p = 15 \mu\text{m}$ avec $\theta = 0.016$, on peut donc considérer qu'il n'y a pas de pertes dues à des incompatibilités d'ouverture numérique. En réduisant la taille du spot de pompe $\omega_p = 5 \mu\text{m}$. Les conditions d'injection ne sont pas satisfaisantes puisque $\theta = 0.08$ et donc on a beaucoup de pertes de couplage.

A.5. Puissance optique injectée

Afin de calculer la puissance de pompe réellement injectée dans le guide d'onde, il faut calculer l'efficacité de couplage η_c entre le faisceau de pompe incident et les modes propres supportés par le guide à 780 nm. Dans notre étude, les guides d'ondes sont pompés par un faisceau gaussien issu d'un laser Sa :Ti qui possède un facteur de brillance $M^2 \sim 1$. L'efficacité de couplage est estimée en calculant le carré de l'intégrale de recouvrement entre le mode de pompe et le mode propre du guide en utilisant la relation suivante :

$$\eta_c = \frac{\left| \int_s E_g^* \cdot E_G ds \right|^2}{\int_s |E_g^*|^2 ds \cdot \int_s |E_G|^2 ds} \quad (4.20)$$

Où E_g et E_G sont les distributions de champ électrique du mode du guide et du mode de pompe incident. Dans ce qui suit, on va déterminer le rendement de couplage en fonction de largeur à mi-hauteur de faisceau de pompe incident dans des guides YLF : 7%Tm,5% Gd et ce, pour différents facteurs M^2 .

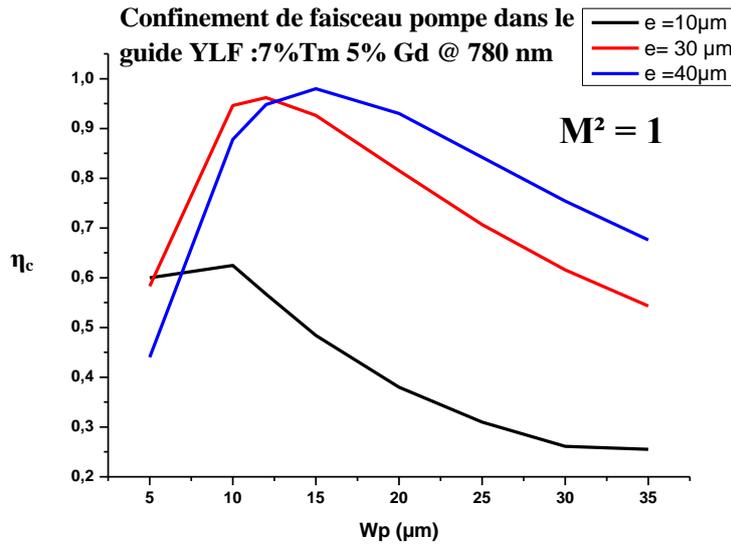


Figure 4.13 : Rendement de couplage dans un guide YLF : 7%Tm,5%Gd pour différentes épaisseurs

Pour avoir un meilleur recouvrement entre le faisceau de pompe et le mode guidé, il faut utiliser un faisceau de pompe de taille ω_p comprise entre 10 et 15 μm . Entre le mode TE_0 du guide et le faisceau gaussien de pompe, le recouvrement est de 94% pour un guide de 30 μm d'épaisseur. Par contre il n'est plus que de 62% pour une épaisseur de 10 μm . La puissance injectée est donc la puissance incidente corrigée de ce facteur de recouvrement de (94%). Pour un $M^2=1$, on retrouve bien les expressions relatives au mode fondamental purement gaussien. Le facteur M^2 supérieur à 1 mesure la « dégradation » de la qualité du faisceau par rapport au mode fondamental pris comme référence. Le intervenant dans l'expression du champ incident, nous avons calculé le rendement de couplage en faisant varier le facteur M^2 d'un de faisceau de pompe de rayon $\omega_p = 10\mu\text{m}$ injecté dans un guide de 30 μm d'épaisseur.

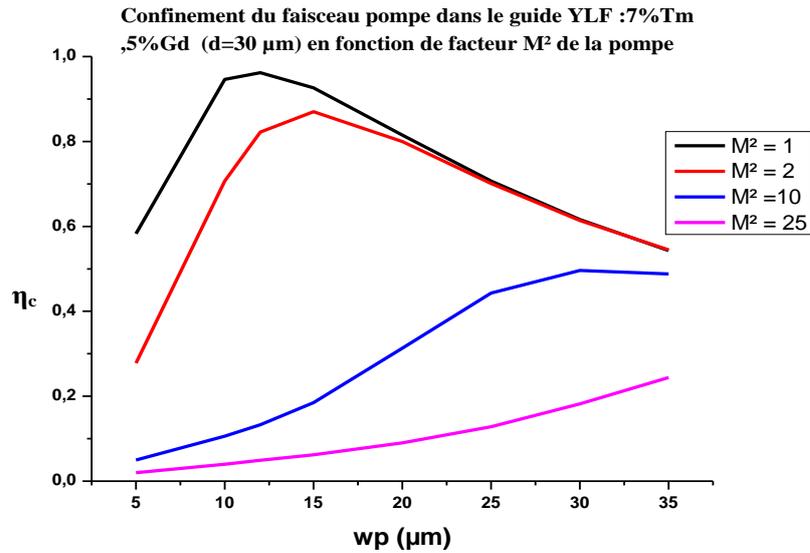


Figure 4.14 : Rendement de couplage dans un guide YLF :7%Tm³⁺,5%Gd³⁺ en fonction de facteur M²

On remarque que les pertes de couplages minimum sont de l'ordre de 6 % avec un M²= 1 pour atteindre 96 % pour un M² =25 pour un même rayon de faisceau de pompe (ω_p = 10μm) Les diodes lasers couramment utilisées pour le pompage laser possédant des faisceaux de faible brillance, c'est-à-dire des facteurs M² très élevés, elles sont mal adaptées pour le pompage des guides d'onde dont nous disposons. Des structure en double clad seraient nécessaire pour un pompage diode.

B. Résultats Laser

B.1. Essais en régime continu

Des couches minces LiYF₄ dopées Tm³⁺ ont été testées en cavité simple plan –plan. La source de pompage à 780nm est un laser Ti:Sa dont le faisceau est limité par la diffraction (M²=1), disposant d'une puissance de 4W à cette longueur d'onde. Les coupleurs d'entrée et de sortie sont des miroirs très fins d'épaisseur 300μm. Le coupleur d'entrée présente une haute réflexion (HR) à 1.9μm et une haute transmission (98%) à 780 nm, longueur d'onde de pompe. Différents coupleurs de sortie ont été testés (Toc = 2%,10%) qui possédaient une réflexion de 55% à la longueur d'onde de la pompe ce qui permettait de réinjecter la puissance de pompe non absorbée. Le faisceau de pompe était modulé à 50 % avec un hacheur mécanique pour minimiser la charge thermique sur l'échantillon.

L'injection de la pompe dans le guide d'onde se fait par l'intermédiaire d'un objectif de microscope de grossissement (x10). Le mode incident est gaussien, et au point focal la mesure à 1/e² donne un rayon de 16 μm. Un filtre interférentiel (passe-haut à 1.5 μm) permet de couper la pompe mais ne laisse passer que 50 % du signal laser. La longueur d'onde d'émission a été mesurée à l'aide d'un monochromateur, couplé à un détecteur InGaAs.

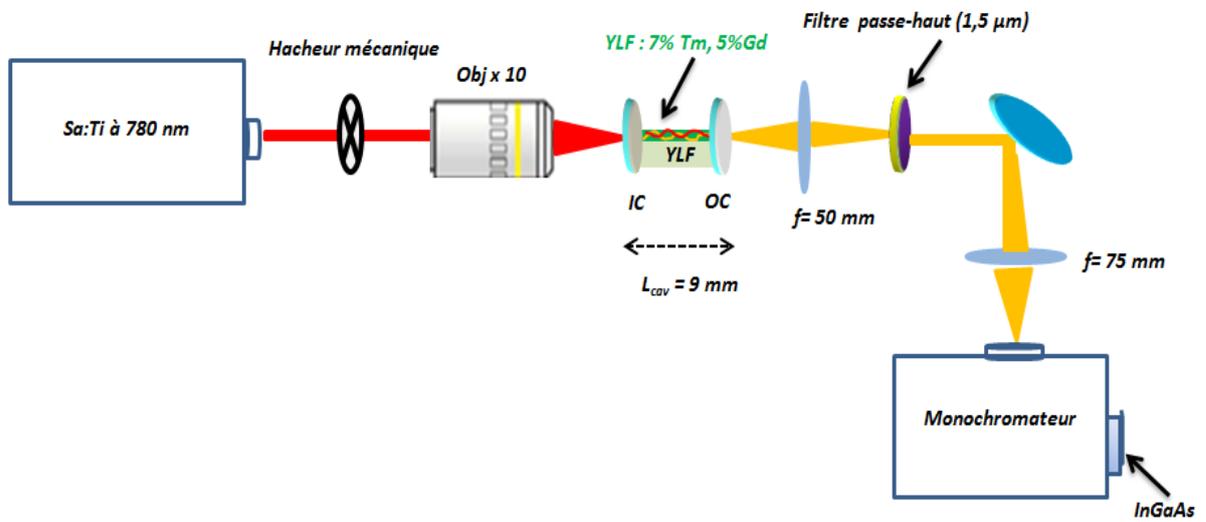
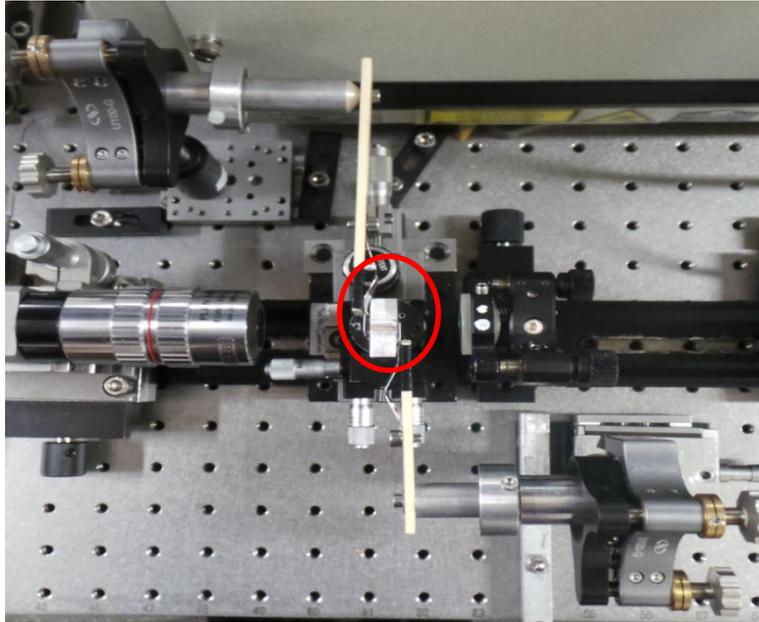


Figure 4.15 : Cavité laser en guide d'onde

La longueur d'onde d'émission laser s'établit suivant la polarisation π , à 1877nm (figure 4.16)

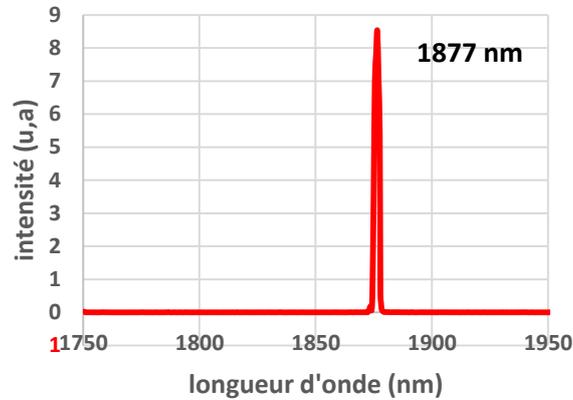


Figure 4.16 : Émission laser à 1877 nm

La raie laser possède une largeur à mi-hauteur de 3 nm. L'intervalle spectral libre de cette cavité de 9 mm est $c/2L = 16.6$ GHz et le fonctionnement laser est à priori fortement multimode longitudinal. Les premiers essais laser ont été effectués sur un guide planaire YLF : 7% Tm, 5% Gd de $30\mu\text{m}$ d'épaisseur et de 9 mm de longueur. La puissance laser à $1,877\mu\text{m}$ est tracée en fonction de la puissance de pompe incidente (figure 4.17). La puissance incidente tient compte de la transmission de l'objectif de microscope ($T=83\%$), et de la transmission du miroir d'entrée ($T=98\%$).

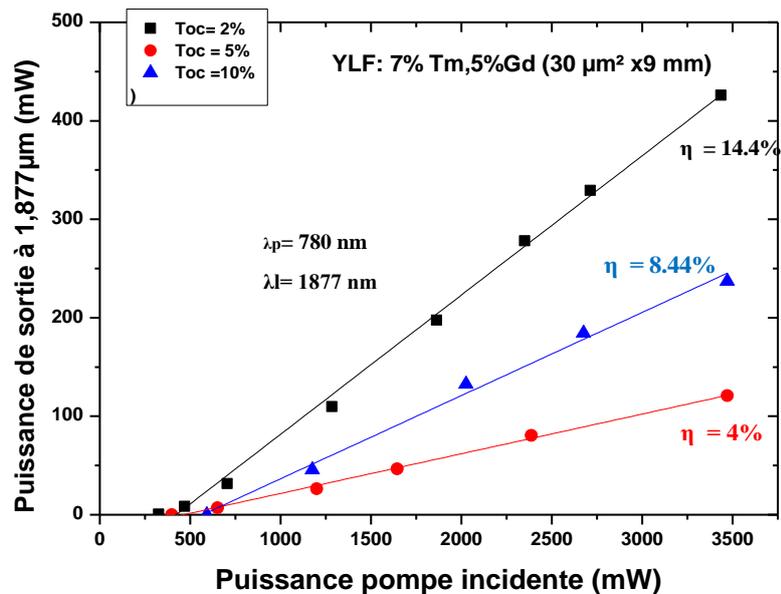


Figure 4.17 : Puissance de sortie à 1877 nm en fonction de puissance pompe incidente

Pour le coupleur de sortie transmettant 2% à 1.877 μ m, nous avons obtenu une puissance pompe incidente au seuil autour 325 mW avec une puissance maximale extraite est de 425 mW ce qui représente un rendement différentiel de 14.4%. La puissance seuil la plus élevée est de 632 mW pour le coupleur de sortie de transmission Toc = 10% avec une puissance de sortie extraite de 237mW et une efficacité laser de 8.4%. Avec un coupleur de sortie transmettant 5% à la longueur d'onde laser, la puissance maximale obtenue en sortie est de 120 mW ce qui représente une efficacité laser de 4%. Dans les deux cas, les points expérimentaux présentent une bonne linéarité lorsque la puissance incidente augmente.

Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau (4.4)

Toc	P_{inc} (seuil) mW	Rendement laser η_{inc} (%)	P_{sortie} max (mW)
2%	325	14.4	425
5%	426	4	120
10%	634	8.44	237

Tableau 4.4 : performances laser pour un guide planaire YLF :7%Tm ,5%Gd

Une émission laser a été obtenue en retirant le miroir de sortie, la réflexion de Fresnel sur la face de sortie du guide jouant le rôle de miroir :

$$R_{Fresnel} = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad (4.21)$$

avec $n(\lambda)$, l'indice de réfraction de la couche guidante à 1.877 μ m, $n(1.87\mu\text{m}) = 1.4729$,

$R_{Fresnel} = 0.037$. Sachant que $R_{Fresnel} + T_{Fresnel} = 1$. On admet donc que la face de sortie du guide se comporte comme un miroir de sortie de transmission Toc = 96%. La courbe de rendement laser est présentée dans la figure (4.18).

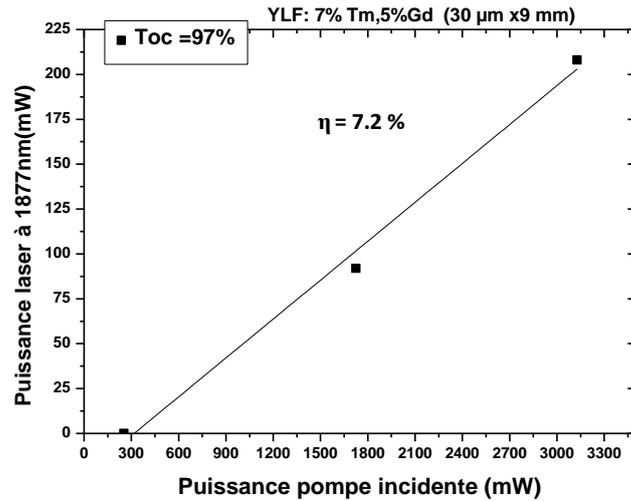


Figure 4.18. : Courbe de rendement laser sans coupleur de sortie

Le seuil laser en puissance absorbée a été obtenu autour de 260 mW. La puissance laser maximale extraite à 1,877 μm est de 210 mW avec un rendement en puissance absorbée de 7.2%. L'obtention d'une émission laser avec des pertes intra-cavité assez élevées dues à la haute transmission du coupleur de sortie est expliquée par le fort gain dans cette configuration guidée. En effet le confinement et le guidage des faisceaux pompe et laser présentent une condition favorable pour avoir une oscillation laser.

Nous avons effectué des tests laser en utilisant la même cavité (voir figure 4.15) mais avec un guide linéaire ($30 \times 30 \mu\text{m}^2 \times 9\text{mm}$) réalisé par dicing. La transmission du miroir de sortie est de 2%. La figure (4.20) présente les performances laser obtenues en fonction de la puissance incidente.

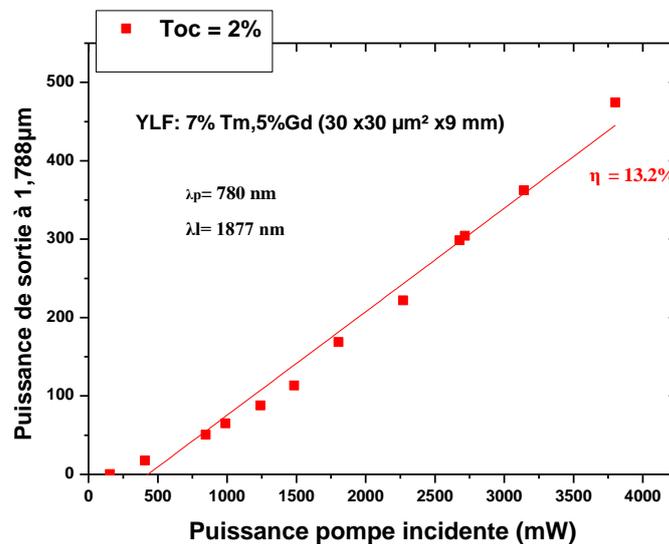


Figure 4. 19 : Courbe de rendement laser dans un guide linéaire

Au seuil laser, La puissance incidente est autour de 160 mW. Cette puissance est moins élevée par rapport à celle mesurée dans un guide planaire. Ceci s'explique par un gain plus important dans un guide linéaire que dans le guide planaire. En effet, le mode laser est confiné selon deux directions lors de sa propagation dans le guide linéaire alors que pour celui en géométrie planaire il

n'est pas confiné dans le plan de la couche, le spot laser est donc de forme elliptique. Avec cette condition, on peut avoir une oscillation laser avec une puissance pompe au seuil moins élevée. La puissance maximale extraite est de 470 mW, ce qui correspond à un rendement différentiel de 13.2%. Ce rendement est légèrement inférieur par rapport à celui mesuré avec le guide planaire (14.4%). Cet écart est probablement dû aux pertes de réinjection du signal laser amplifié dans le guide pour chaque aller retour dans la cavité laser. En effet, dans le guide linéaire et avec un spot laser de taille semblable aux dimensions du guide, on peut avoir des pertes intra-cavité supplémentaire à l'extrémité des faces d'entrée et de sortie du guide. En outre, le guide linéaire étant microstructuré avec une scie de précision, des rugosités sur les flans du guide sont à l'origine de pertes de propagation plus élevées.

B.2. Essais en régime pulsé

Le bon fonctionnement de ce laser en guide d'onde nous a conduit à effectuer de premiers tests laser en régime impulsionnel en utilisant une cavité externe à plusieurs miroirs pour permettre l'utilisation d'un absorbant saturable. La pompe est injectée à travers un miroir plan incliné. Deux miroirs concaves permettent de focaliser le faisceau laser d'une part vers le guide et d'autre part vers l'absorbant saturable qui est un SESAM à base de GaAs. L'autre bras du laser contient un miroir plan permettant l'injection de la pompe et la réflexion sur le miroir concave de sortie qui transmet 2% du signal à $1.877\mu\text{m}$. (voir figure 4.20)

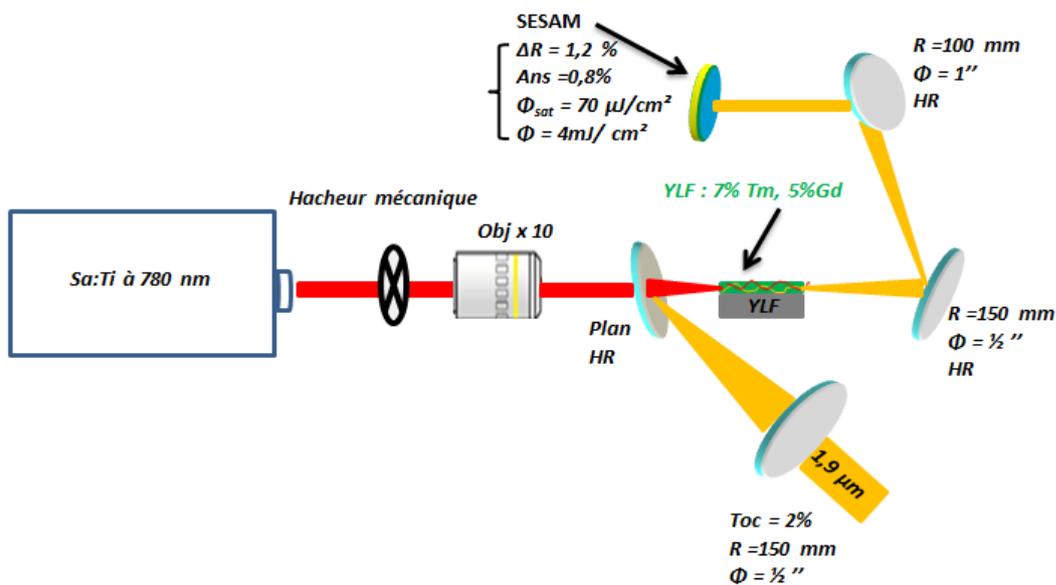


Figure 4.20 : Cavité laser en régime pulsé

Le laser fonctionne en régime continu à basse puissance de pompe, lorsque la puissance augmente il apparaît un régime impulsionnel avec des durées d'impulsion jusqu'à environ $3\mu\text{s}$ (figure

4.21) et un taux de répétition de 19 KHz. A l'intérieur de l'enveloppe apparaît un train d'impulsions à haute fréquence qui correspond à un régime de verrouillage de mode. On trouve alors un mélange de deux régimes : le verrouillage de modes et le régime déclenché. Pour stabiliser le régime de mode lock, il faudrait introduire des éléments pour compenser la dispersion dans la cavité.

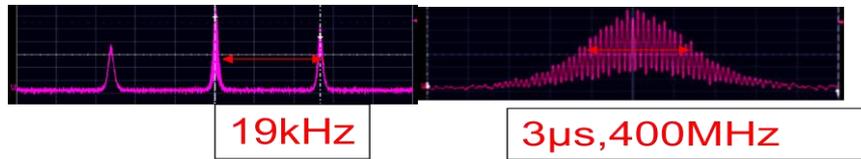


Figure 4.21 : Train d'impulsion laser

Nous n'avons pas pu mesurer à ce stade la durée de l'impulsion à l'intérieur de l'enveloppe (figure 2.21) pour caractériser le fonctionnement laser en régime du verrouillage de mode passif car nous étions limités par la réponse de l'électronique d'acquisition (absence d'un détecteur ultra rapide dans la bande spectrale correspondante). Les résultats obtenus dans ce travail préliminaire sont encourageants pour explorer les performances laser en régime impulsif en utilisant un milieu à gain en configuration guidée

C. Simulation du Gain dans un guide d'onde cristallin

C.1. Principe

Le but de cette modélisation est d'évaluer d'une part le potentiel laser du guide d'onde et d'autre part l'amplification optique d'un signal. La capacité à amplifier un signal laser par un matériau dépend de différents paramètres (optogéométriques, spectroscopiques de l'ion terre rare actif et matrice hôte). Pour avoir une meilleure amplification, la section efficace d'émission stimulée doit être la plus grande possible. En outre, la puissance de pompe absorbée par le milieu à gain est un paramètre important. Celle-ci dépend du nombre d'ions actifs et de la longueur du guide. Cette puissance doit être suffisamment élevée pour inverser efficacement la population le long du guide et maximiser par la suite le gain optique par passage. Il est important également d'avoir une section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe élevée, ainsi qu'une durée de vie du niveau émetteur importante pour stocker de l'énergie dans ce niveau pour une durée la plus longue possible.

Pour modéliser l'amplification optique dans un guide d'onde YLF :7% Tm, il est nécessaire de prendre en compte les effets liés à la propagation des faisceaux pompe et sonde dans la matrice cristalline. Le nombre de photons de la sonde et de la pompe varie en fonction de la longueur du guide L_g . En effet, entre la face d'entrée et la face de sortie, le nombre de photons de pompe décroît selon une loi liée à la présence de phénomène de saturation de l'absorption qui dépend de la population du niveau fondamental (3H_6 dans ce cas) et de la longueur du guide.

Les populations des niveaux 3H_6 , 3F_4 et 3H_4 sont respectivement notées N_0 , N_1 et N_2 avec N_T est le nombre d'ions Tm^{3+} par unité de volume définit par :

$$N_T = N_0 + N_1 + N_2 \quad (4.22)$$

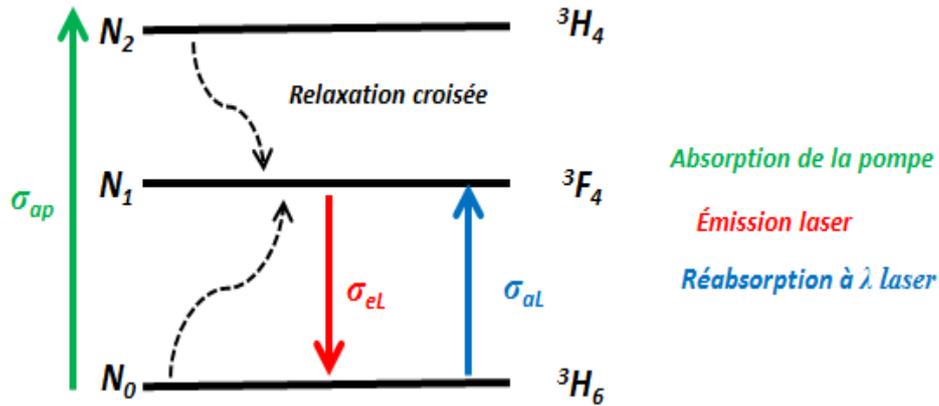


Figure 4.22 : Schéma simplifié de l'inversion des populations dans une matrice YLF :Tm

Les variations de population des deux niveaux excités sont les suivantes :

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma_{ap} N_0 N_p - W_{CR} N_2 N_0 \quad (4.23)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = 2W_{CR} N_2 N_0 - \frac{N_1}{\tau_1} - \sigma_{el} N_1 N_L + \sigma_{al} N_0 N_L \quad (4.24)$$

Les deux équations décrivent le peuplement des niveaux 2 et 1, W_{CR} étant le taux de transfert d'énergie par le processus de relaxation croisée exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, σ_{ap} , σ_{al} sont respectivement les sections efficaces d'absorption de la pompe et du signal laser, σ_{el} étant la section efficace d'émission stimulée à la longueur d'onde laser, τ_1 est la durée de vie du niveau 1. Dans ce modèle, on ne tient pas compte les transferts d'énergie assistés par la migration d'excitation et l'« up-conversion ». Les flux de photons de pompe N_p et laser N_L sont donnés par :

$$N_p = \frac{I_p}{h\nu_p} \quad (4.25)$$

$$N_L = \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (4.26)$$

L'intensité d'un faisceau lumineux est exprimée en fonction de la puissance comme suit :

$$I = \frac{P}{\pi w^2} \quad (4.27)$$

Avec w le rayon du faisceau laser. Dans cette modélisation on ne s'intéresse pas au régime transitoire, c'est-à-dire au temps que mettent les ions actifs (Tm^{3+}) à absorber la puissance pompe. La question qui est posée est plutôt « quelle est la puissance lumineuse à la sortie du guide ». On a donc

seulement besoin d'étudier le régime permanent c'est-à-dire l'état stationnaire. Ceci s'obtient en écrivant :

$$W_{CR}N_2N_0 = \sigma_{ap}N_0N_p \quad (4.28)$$

$$2W_{CR}N_2N_0 - \frac{N_1}{\tau_1} - \sigma_{eL}N_1N_L + \sigma_{aL}N_0N_L = 0 \quad (4.29)$$

sachant que la population du niveau N_2 est nulle, en raison de l'efficacité du processus de relaxation croisée qui peuple le niveau N_1 on a alors $N_T = N_1 + N_0$. On trouve une solution analytique pour les populations des niveaux considérés :

$$N_1 = \frac{N_T(2\sigma_{ap}N_p + \sigma_{aL}N_L)}{2\sigma_{ap}N_p + \frac{1}{\tau_1} + \sigma_{eL}N_L + \sigma_{aL}N_L} \quad (4.30)$$

$$N_0 = \frac{N_T\left(\frac{1}{\tau_1} + \sigma_{eL}N_L\right)}{2\sigma_{ap}N_p + \frac{1}{\tau_1} + \sigma_{eL}N_L + \sigma_{aL}N_L} \quad (4.31)$$

Connaissant les conditions initiales (nombre d'ions actifs total, durée de vie, puissances pompe et sonde incidente..) pour $z=0$, il est possible de calculer les populations N_i des deux niveaux électroniques dans la première tranche du guide d'épaisseur dz . Ces nouvelles valeurs calculées deviennent ensuite les conditions initiales pour la deuxième tranche, etc... Il s'agit donc d'effectuer ce calcul jusqu'à ce que l'extrémité du guide soit atteinte. Dans cette modélisation, il est important, comme nous l'avons déjà mentionné, de tenir compte du phénomène de saturation de l'absorption de la pompe. Les équations de propagation des faisceaux pompe I_p et sonde I_L s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{dI_p}{dz} = I_p \exp(-\sigma_{ap}N_0 - \alpha_p) \quad (4.32)$$

$$\frac{dI_L}{dz} = I_L \exp(\sigma_{eL}N_1 - \sigma_{aL}N_0 - \alpha_p) \quad (4.33)$$

α_p représente les pertes de propagation. Le nombre de photons au sein de la couche guidante varie en fonction de la longueur z . A cause des effets de saturation et d'émission stimulée nous ne sommes pas dans l'approximation de Beer-Lambert, l'intensité de pompe décroît au cours de la propagation dans le guide suivant une loi qui n'est pas exponentielle. Dans ce modèle, le guide d'onde est découpé en un nombre « n » fini de tronçons de longueur Δz . Le nombre de ces tronçons détermine, en partie, la précision des résultats obtenus et fixe, pour une grande part, le temps de calcul. (figure 4.23)

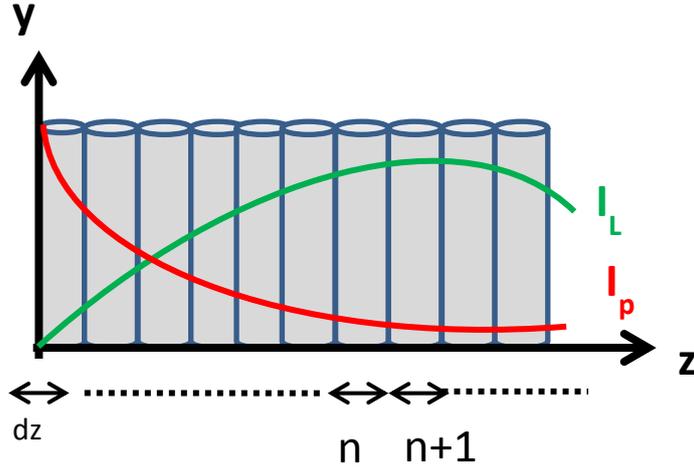


Figure 4.23 propagation de faisceau pompe et sonde dans le guide d'onde

Lorsque Δz est infiniment petit devant la longueur du guide ($\Delta z=1\mu\text{m}$), le terme dans l'exponentielle tend vers 0, on peut alors effectuer un développement limité au premier ordre et on trouve les expressions suivantes :

$$I_p(n+1) = I_p(n)(1 - \sigma_{ap}N_0\Delta z - \alpha_p\Delta z) \quad (4.34)$$

$$I_L(n+1) = I_L(n)(1 + \sigma_{eL}N_1\Delta z - \sigma_{aL}N_0\Delta z - \alpha_p\Delta z) \quad (4.35)$$

L'intensité du faisceau laser est renforcée par l'émission stimulée mais diminuée par le phénomène de réabsorption de photon laser et aussi par les pertes de propagation. Cette modélisation a été réalisée pour des faisceaux de type top – hat. Le profil gaussien du faisceau de pompe et du faisceau laser n'est pas pris en compte. Dans le guide planaire nous avons tenu compte de la divergence dans le plan du guide. Ce calcul approché contribue à l'écart entre la modélisation et l'expérience. Lorsque le faisceau laser se propage dans le guide selon l'axe z , son rayon w évolue en fonction de z suivant la relation suivante :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} \quad (4.36)$$

Avec w_0 est le rayon au point focal, z_R est la distance de Rayleigh.

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2 n_e}{\lambda M^2} \quad (4.37)$$

Avec $M^2 \sim 1$ est le facteur de qualité du faisceau, n_e est l'indice de réfraction. En introduisant l'équation (4.36) dans les équations (4.34) et (4.35), on trouve les expressions suivantes :

$$I_p(n+1) = I_p(n) \left[\sqrt{\frac{z_{R,p}^2 + n^2 \Delta z^2}{z_{R,p}^2 + (n+1)^2 \Delta z^2}} (1 - \sigma_{ap}N_0\Delta z - \alpha_p\Delta z) \right] \quad (4.38)$$

$$I_L(n+1) = I_L(n) \left[\sqrt{\frac{z_{R,L}^2 + n^2 \Delta z^2}{z_{R,L}^2 + (n+1)^2 \Delta z^2}} \exp(1 + \sigma_{eL} N_1 \Delta z - \sigma_{aL} N_0 \Delta z - \alpha_p \Delta z) \right] \quad (4.39)$$

Connaissant l'intensité du signal de sonde à amplifier à l'entrée et à la sortie du guide, le gain pour un simple passage est exprimé de la manière suivante :

$$Gain(dB) = 10 \log\left(\frac{I_L(z = L_G)}{I_L(z = 0)}\right) \quad (4.40)$$

Les paramètres de simulation utilisés dans cette modélisation sont reportés dans le tableau (4.5)

Paramètres	Symbole	Valeur	unité
Rayon du faisceau	$W_s=W_p$	15	μm
Longueur de l'échantillon	L_G	0.2-7	cm
Durée de vie	τ	9.5	ms
Concentration en ion Tm^{3+}	N_T	$7 \times 1.397 \cdot 10^{20}$	ions/cm ³
Longueur d'onde de la pompe	λ_p	0.780	μm
Longueur d'onde de la sonde	λ_s	1.877	μm
Puissance de la pompe	P_p	0.05 – 10	W
Puissance de la sonde	P_s	0.5- 7	W
Section efficace d'absorption à λ_p	σ_{ap}	0.81×10^{-20}	cm ²
Section efficace d'absorption à λ_s	σ_{aL}	0.0673×10^{-20}	cm ²
Section efficace d'émission à λ_s	σ_{eL}	0.43×10^{-20}	cm ²
Pertes	α_p	0.12	dB/cm

Table 4.5 : Paramètres de simulations

C.2. Cas du guide d'onde planaire

Le guide d'onde planaire c'est une couche mince épitaxiée YLF :7%Tm,5%Gd, de 30 μm d'épaisseur et d'une Longueur L_G , son indice de réfraction est $n_e = 1.4728$. Cette couche est déposée sur un substrat YLF non dopé. (figure 4.24)

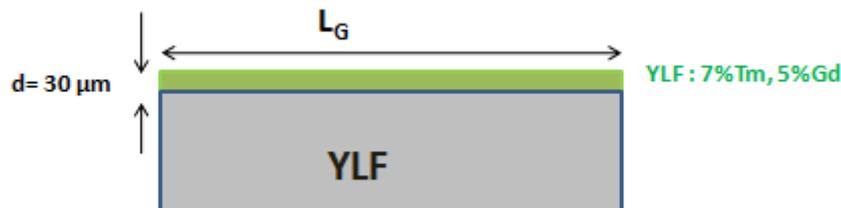


Figure 4.24 : Guide planaire

Pour avoir un meilleur confinement, nous admettons que les deux faisceaux pompe et sonde ont la même taille mais des divergences différentes comme l'indique l'équation (4.38). Dans cette étude, les simulations sont effectuées en faisant varier chaque fois un paramètre tel que la puissance de pompe, la puissance sonde et la longueur du guide.

Nous avons examiné dans un premier temps l'influence de la puissance de pompe sur le gain optique.

La figure 4.25 présente la variation du gain linéaire en fonction de la puissance pompe incidente et pour différentes puissances de sonde injectées dans un guide planaire YLF :7%Tm, 5%Gd de 0.9 cm de long et de 30 μ m d'épaisseur. Dans toutes les simulations, chaque valeur de puissance incidente injectée est multipliée par le facteur de couplage η_c correspondant.

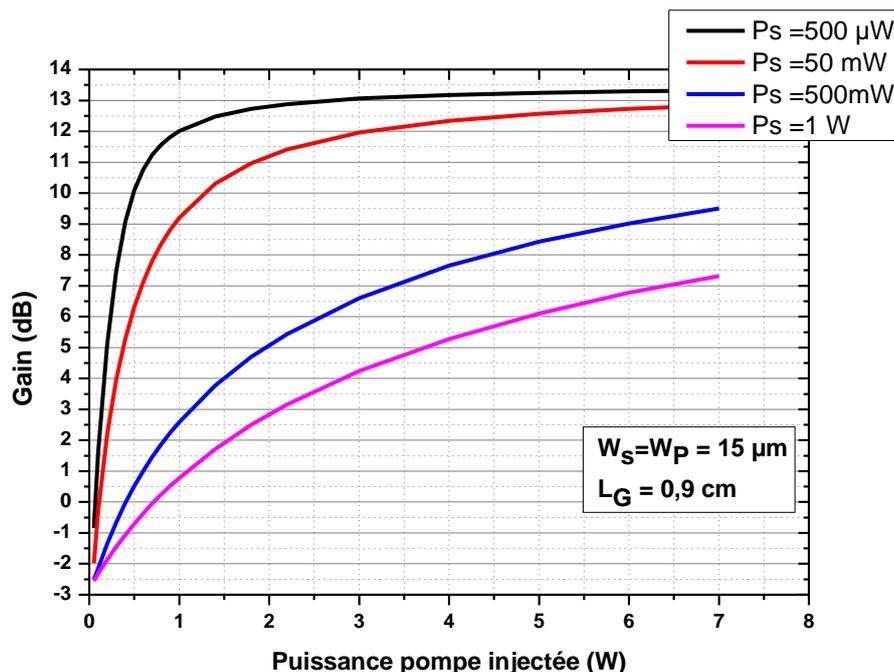


Figure 4.25 : Variation de gain en fonction de puissance pompe incidente pour différentes puissances sonde

Lorsque la puissance de pompe injectée augmente, le gain augmente jusqu'à saturation. Le maximum de gain est presque atteint (~13 dB) à faible signal de sonde ($P_s=500 \mu\text{W}$) pour une puissance de pompe d'environ 1W. Ce résultat correspond à 97 % d'ions dans le niveau excité N_1 (3F_4). Lorsque la puissance de sonde augmente, il est nécessaire de pomper plus fort pour atteindre la saturation du gain. En clair, le niveau de pompage requis pour extraire plus de l'amplificateur est plus important.

Le fonctionnement en régime d'oscillateur laser correspond au cas du calcul avec un faible signal de sonde. Nous étudions également le guide en tant qu'amplificateur optique en régime de forte puissance de sonde ($P_s=500 \text{ mW}$, 1W) pour évaluer son potentiel. Un amplificateur optique est caractérisé par un paramètre déterminant appelé le rendement d'extraction η_E que l'on appelle aussi rendement de valeur ajoutée qui est défini par l'expression suivante :

$$\eta_E = \frac{P_{ss} - P_{se}}{P_p} \quad (4.41)$$

Avec P_{ss} la puissance sonde à la sortie du guide, P_{se} et P_p sont respectivement les puissances sonde et pompe injectées dans le guide. Dans l'état stationnaire (c'est-à-dire, pour des échelles de longue durée avec une puissance de pompe constante) le gain est donnée par :

$$g = \frac{g_0}{1 + \frac{P_s}{P_s^{sat}}} \quad (4.42)$$

g_0 est le gain à petit signal. La puissance de saturation d'un amplificateur se définit comme la puissance de sonde pour laquelle le gain du matériau est divisé par deux en régime linéaire, explicitée dans l'équation (4.45)

$$P_s^{sat} = \frac{hc\pi\omega_s^2}{(\sigma_{eL} + \sigma_{aL})\lambda_s\tau_1} \quad (4.43)$$

On peut également réécrire l'équation (4.44) en fonction des densités de puissances I_s et I_s^{sat} de la manière suivante :

$$g = \frac{g_0}{1 + \frac{I_s}{I_s^{sat}}} \quad (4.44)$$

Avec $I_s = P_s / \pi\omega_s^2$

Les figures (4.26) et (4.27) présentent la variation du gain et du rendement d'extraction en fonction de puissance sonde et cela pour différentes puissances de pompe.

La figure (4.26) permet de constater que pour une puissance de pompe donnée, lorsque la puissance de sonde injectée augmente, le gain optique diminue sous l'effet de la saturation. En régime de faibles signaux, l'amplification n'influe pas sur l'inversion de population, le gain de l'amplificateur est important, par contre, si on augmente la puissance du signal (régime de saturation), l'amplification dépeuple fortement les niveaux excités et le gain diminue : l'amplificateur sature.

Comme l'indique la figure (4.27), le rendement d'extraction croît avec la puissance de pompe. Ce rendement sature pour des puissances de sonde supérieures au Watt. Pour une puissance de pompe $P_p = 10W$, on atteint un rendement d'extraction $\eta_E = 60\%$. La puissance maximale extraite alors est de 8W pour une puissance de sonde injectée de 2 W. À faible puissance pompe $P_p=1W$, le rendement d'extraction croît jusqu'à un maximum de 47% pour une puissance sonde injectée de 0.5W, au dessus de cette puissance, on observe une chute rapide de rendement. Pour avoir une amplification optique efficace, il existe donc une puissance pompe optimale pour une puissance sonde donnée. (Tableau 4.6)

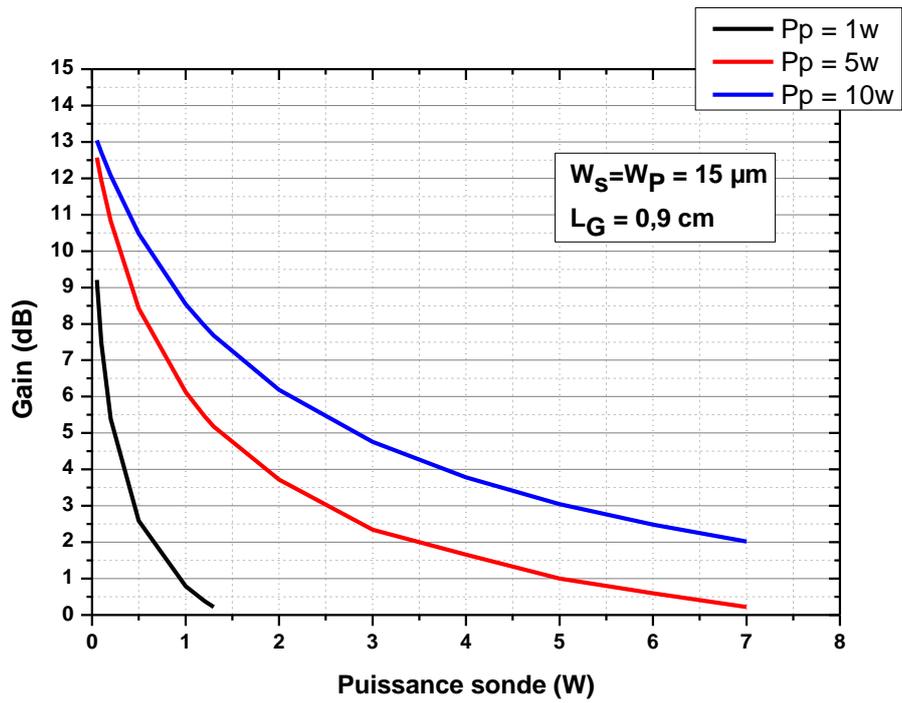


Figure 4.26 : évolution du Gain en fonction de puissance sonde

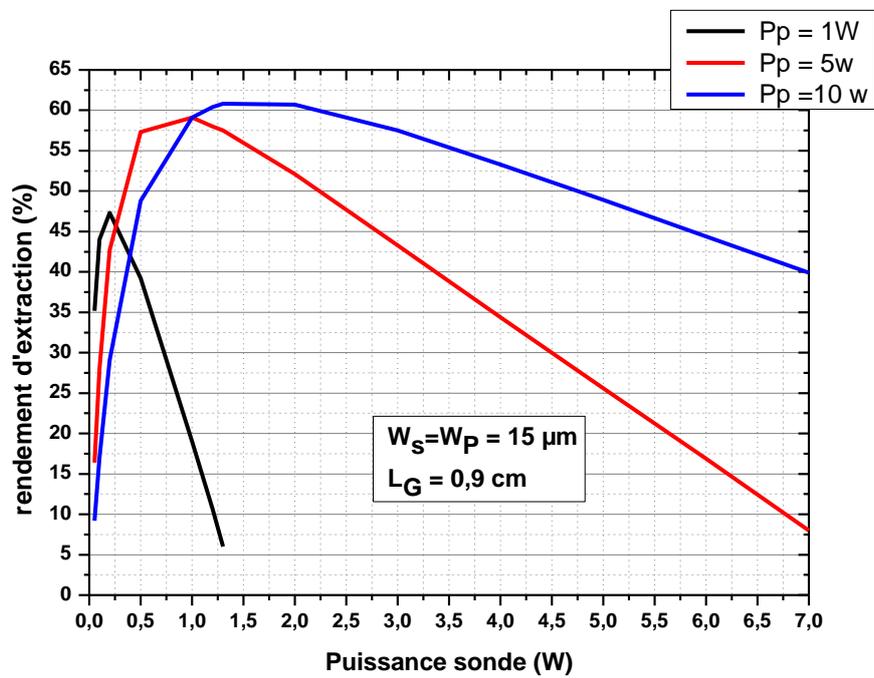


Figure 4.27 : évolution du rendement d'extraction en fonction de puissance sonde

Puissance sonde (W)	Puissance pompe (W)	Rendement d'extraction η_E
0.1—0.5	1	45%
0.5—1.5	5	55%
1—2.5	10	60%

Figure 4.6 : Rendement d'extraction dans un guide planaire

Nous avons également étudié l'évolution du gain en fonction de la longueur du guide. La figure (4.28) présente le gain calculé en fonction de la longueur du guide pour une puissance pompe fixée à $P_p=3W$, un rayon de faisceau de pompe $W_p=15\mu m$ et pour différentes puissances de sonde.

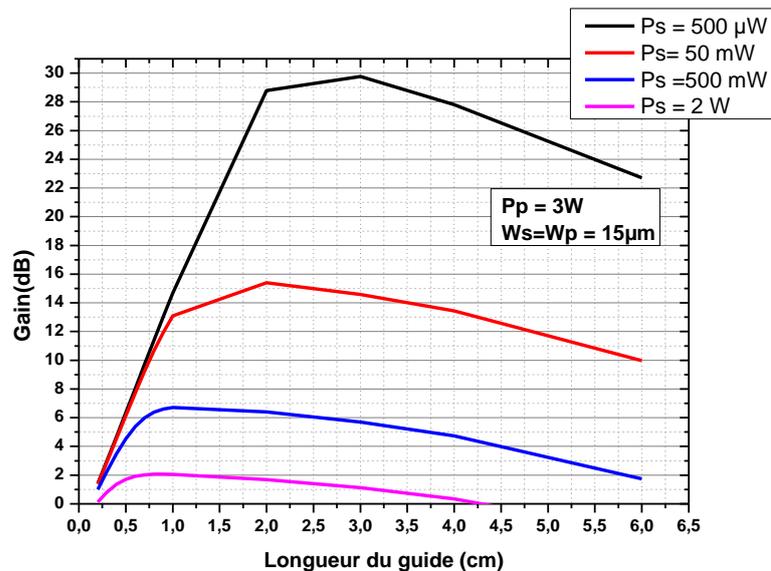


Figure 4.28: Variation du gain en fonction de la longueur de guide

A faible signal le gain augmente linéairement en fonction de la longueur du guide jusqu'à $L_G \sim 3$ cm puis il commence à chuter au-delà de cette valeur en raison de la réabsorption. Pour une puissance de sonde faible $P_s= 500 \mu W$, le gain petit signal maximum atteint se situe aux alentours de 30 dB. Dans cette configuration (YLF : 7%Tm de 30 µm d'épaisseur), la longueur optimale est de l'ordre de 3cm pour un maximum de gain laser en condition de faible signal, en revanche elle est d'environ 1 cm pour un amplificateur optique en condition de forte puissance de sonde $P_s= 500$ mW. Ces résultats mettent clairement en évidence la saturation en gain du guide. Dans le cas d'une amplification par simple passage, il est nécessaire d'augmenter le gain optique. Ce phénomène est également relié à l'énergie stockée dans ce milieu. On peut compenser ce phénomène en augmentant la longueur du guide.

Le spectre d'émission du Tm comporte plusieurs pics qui sont susceptibles d'être utilisés pour une émission laser. La figure (4.29) présente les courbes du gain en fonction de la puissance de pompe incidente pour deux maxima du spectre du gain de la matrice YLF:Tm³⁺ aux longueurs d'onde de sonde $\lambda_s = 1845$ et $\lambda_s = 1877$ nm avec $P_s = 500 \mu\text{W}$.

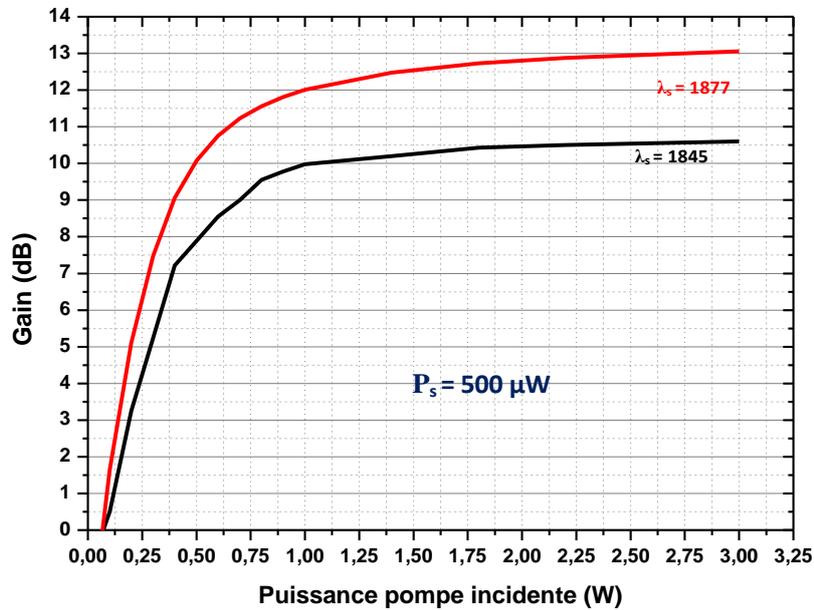


Figure 4.29. : Variation de gain en fonction de la puissance incidente pour différentes longueurs d'onde de sonde

Le gain attendu pour une longueur d'onde $\lambda_s = 1877$ nm est plus important que celui obtenu pour $\lambda_s = 1845$. L'écart entre les deux courbes peut s'expliquer par la différence entre les sections efficaces du gain pour $\beta=1$ ($\sigma_g(\lambda_s = 1877) = 0,22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 > \sigma_g(\lambda_s = 1845) = 0,18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) (chapitre 2, C.3.1). A très faible densité de puissance de pompe, le gain à 1845 nm est négatif puisque on se trouve dans un régime de très faible inversion de population, il n'arrive pas à compenser les pertes de réabsorption et les pertes du guide. Conformément aux résultats laser décrits dans le paragraphe (B), l'effet laser pourra être attendu préférentiellement à 1877 nm où le gain présente un maximum.

C.3. Cas du guide linéaire :

Pour modéliser la propagation des faisceaux pompe et sonde dans un guide linéaire YLF:7%Tm,5%Gd de dimensions $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ et de longueur L_G , on a enlevé le terme décrivant la divergence des spots lasers puisque dans un tel guide, le confinement et le guidage de la lumière se fait dans les deux directions (latérale et transversale).

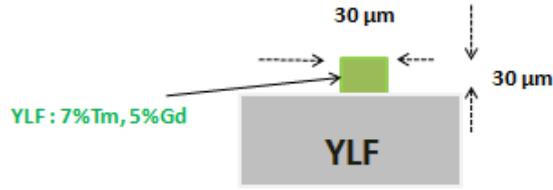


Figure 4.30: Schéma simplifié d'un guide linéaire

Les calculs du gain laser et de l'amplification optique dans ce guide linéaire ont été effectués en utilisant les mêmes paramètres variables et fixes du tableau (4.5). Afin de comparer les résultats obtenus entre les deux configurations guidées, la figure (4.31) présente l'évolution du gain en fonction de puissance de pompe incidente dans un guide linéaire et dans un guide planaire à bas signal ($P_s=500 \mu\text{W}$) et à fort signal ($P_s = 1\text{W}$).

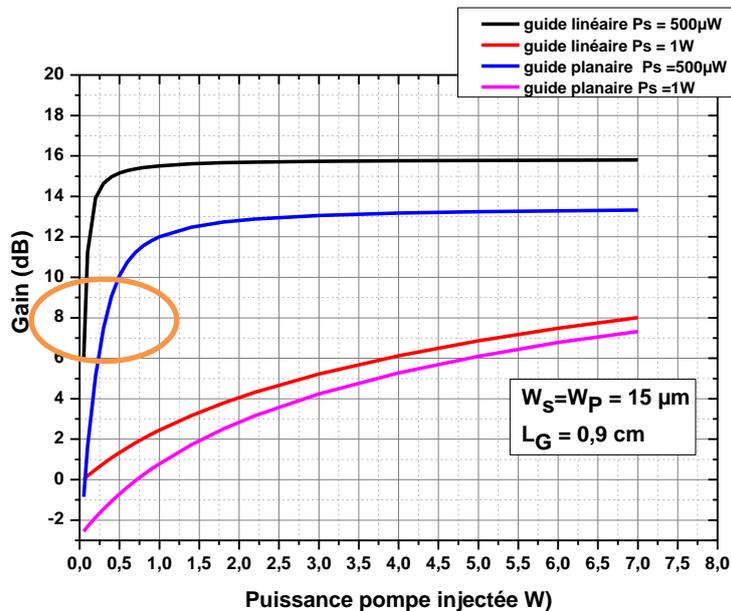


Figure 4.31. : Variation du gain en fonction de la puissance pompe injectée dans un guide linéaire et un guide planaire

Comme le montre la figure (4.31), pour un signal faible ($P_s = 500 \mu\text{W}$), le gain laser dans un guide linéaire ($\sim 16 \text{ dB}$) est supérieur à celui calculé dans un guide planaire ($\sim 13 \text{ dB}$). Bien que cet écart soit faible pour une puissance pompe aux alentours de 250 mW , ceci permet d'abaisser les seuils lasers. On remarque également que la saturation du gain dans un guide linéaire est beaucoup plus rapide en fonction de la puissance de pompe. En effet, dans un guide linéaire en absence de divergence du faisceau lumineux lors de sa propagation, il y a une augmentation de la densité de puissance de pompe ce qui accroît le gain et permet d'atteindre le régime de saturation à plus basse

puissance de pompe ($P_p = 0.4W$). Dans le guide planaire, le phénomène de saturation de gain apparaît pour une puissance de pompe plus élevée ($P_p = 1W$).

À fort signal ($P_s = 1W$), même si l'écart est faible, le gain optique dans un guide linéaire est plus important que celui généré dans le guide planaire. Lorsque la puissance pompe est supérieure à $4W$, la saturation du gain est visible dans les deux configurations guidées. Un guide linéaire cristallin est donc sensiblement plus efficace en tant qu'amplificateur optique à $1.9 \mu m$.

Pour mieux détailler cette comparaison, nous avons calculé le rendement d'extraction pour différentes puissances sonde injectées dans les guides d'onde planaire et linéaire de 0.9 cm de longueur.

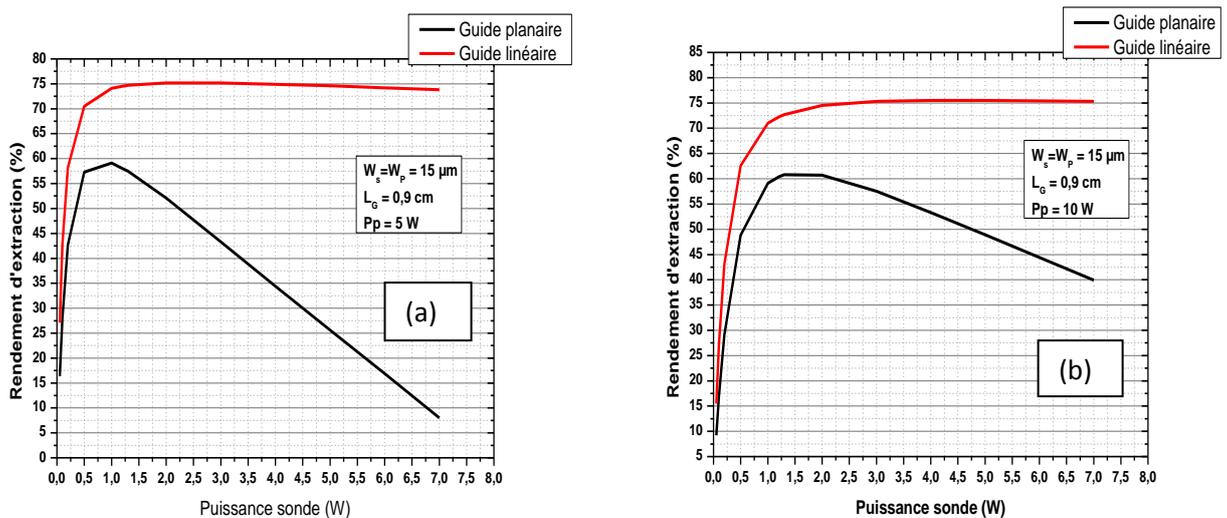


Figure 4.32. : Évolution du rendement d'extraction en fonction de la puissance sonde injectée dans un guide linéaire et un guide planaire pour (a) $P_p = 5W$ et (b) $P_p = 10W$

Les résultats présentés dans les figures (4.32.a) et (4.32.b) confirment que les effets de saturation sont plus forts dans un guide linéaire. Un rendement d'extraction de 75% a été obtenu pour une puissance sonde injectée supérieure à $1W$. Celui-ci reste quasiment constant lorsque la puissance sonde augmente. En comparaison avec la géométrie planaire, lorsque le signal devient plus fort, il induit un nombre plus grand des photons laser par l'émission stimulée. La densité de puissance de pompe diminue à cause de la divergence latérale du faisceau laser, cette puissance pompe n'est plus suffisamment efficace pour saturer l'inversion de population.

Pour estimer l'effet de la longueur du guide, nous avons calculé le gain à faible signal $P_s = 500 \mu W$ et à fort signal $P_s = 2 \text{ W}$ et pour une même puissance de pompe de $3W$.

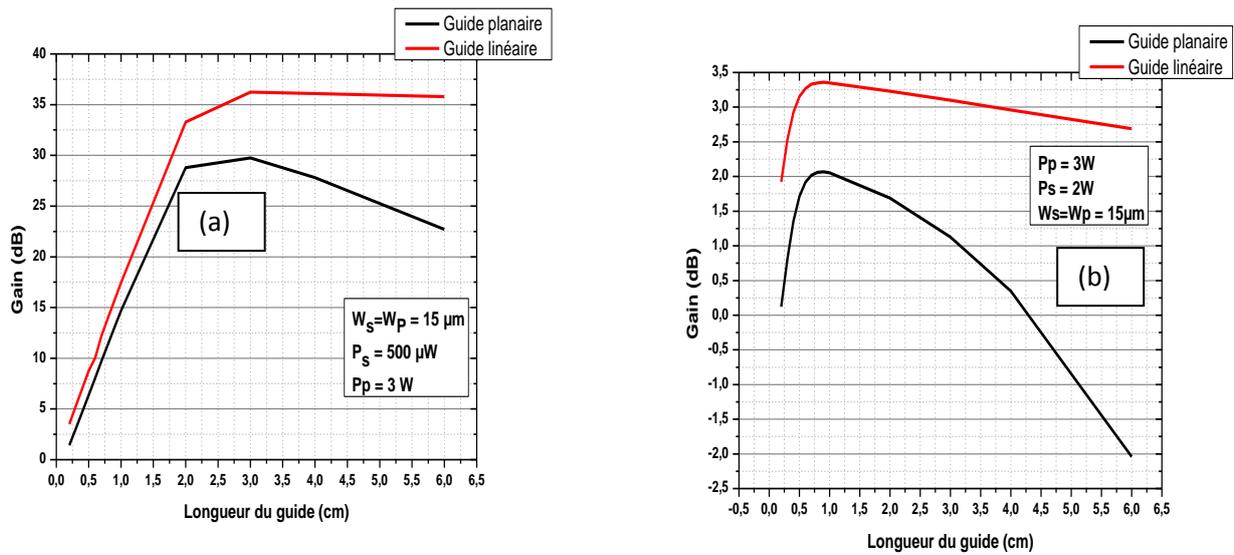


Figure 4.33. : Variation du gain en fonction de la longueur du guide pour $P_p = 3W$ et (a) $P_s = 500 \mu W$ (b) $P_s = 2W$

A faible signal ($P_s = 500 \mu W$) l'amplificateur fonctionne en régime linéaire pour une longueur du guide inférieure à 2 cm. En comparant les deux géométries, le guide linéaire dispose un gain maximum de 37 dB pour une longueur optimale égale à 3 cm. Au-delà lorsque la longueur du guide augmente le gain reste quasiment constant. Contrairement à la géométrie planaire, le phénomène de réabsorption influence très peu le gain dans un guide linéaire ce qui s'explique par le fort confinement des faisceaux sonde et pompe dans ce guide. A fort signal ($P_s = 2W$), un gain maximum est attendu pour une longueur du guide autour de 1 cm, celle-ci est la longueur optimale dans les deux géométries, planaire et linéaire. Par contre, avec un guide planaire ayant une longueur supérieure à 4 cm, le gain devient négatif.

Conclusion

Les résultats lasers obtenus ont montré que les guides d'onde à base de cristaux de fluorures réalisés par épitaxie en phase liquide permettent la réalisation de lasers compacts et efficaces. Les couches de YLF dopées thulium ont permis d'obtenir de bonnes performances laser à $1,9 \mu m$, avec par exemple une puissance de sortie de 470 mW et une efficacité par rapport à la puissance absorbée très proche du maximum théorique, confirmant la bonne qualité des couches et l'intérêt de l'épitaxie en phase liquide pour la réalisation de lasers efficaces en guide d'onde.

Dans une étude préliminaire, nous avons démontré un fonctionnement laser en régime pulsé (mode-lock + Q-switch) dont la durée d'impulsion laser est environ 3 μs .

Les équations de population régissant le comportement d'un laser quasi 3 niveaux ont été exposées dans le but de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'amplification optique dans ce système. L'utilisation d'un tel modèle a permis d'estimer le gain réel attendu à partir de paramètres variables tels que la puissance de pompe injectée dans le guide, la géométrie du guide, la puissance et la longueur d'onde de la sonde.

Les courbes de gain, représentées en fonction de la longueur du guide, mettent en évidence l'importance de ce paramètre. L'ajustement de cette longueur permet de maximiser le gain en sortie. En effet, avec un guide YLF :7% Tm de 30 μm d'épaisseur, on peut avoir un maximum de gain pour une longueur de 2 cm. Finalement la géométrie du guide influence également l'amplification optique.

La géométrie linéaire permet d'avoir de fort gain et une efficacité potentielle maximale de 75 %.

Dans le cadre de ce travail le temps a manqué pour réaliser des mesures de gain sur ces couches pour en vue de la validation des modèles développés.

Ces travaux ouvrent la voie vers d'autres lasers en guide d'onde à base de cristaux de fluorures en utilisant par exemple les propriétés spectroscopiques des ions Ho^{3+} et Yb^{3+} comme ions sensibilisateurs pour l'ion Tm^{3+} dans les cristaux YLF et CaF_2

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés spectroscopiques des ions Tm^{3+} et Ho^{3+} dans des cristaux de fluorures et d'évaluer leur potentiel laser en configuration guide d'onde ou disque mince.

Dans la première partie, nous avons présenté les méthodes de synthèse de cristaux massifs CaF_2 et LiYF_4 dopés Tm^{3+} et/ou Ho^{3+} . Le procédé de tirage de cristaux CaF_2 et LiYF_4 dopés et co-dopés terres rares est très bien maîtrisé dans notre laboratoire ce qui a permis de réaliser des cristaux de très bonne qualité. À partir de substrats LiYF_4 , la technique d'épitaxie en phase liquide a permis de faire croître des couches minces monocristallines dopés Tm^{3+} de différentes épaisseurs (84-240 μm) dans le but de réaliser un laser en disque mince. D'autres couches dopés Tm^{3+} et co-dopés Gd^{3+} ont été élaborées afin d'augmenter le contraste d'indice et assurer le guidage de la lumière.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de cristaux de fluorures dopés terres rares en vue d'une émission autour de 2 μm . À partir des spectres d'absorption obtenus, l'analyse de Judd-Ofelt a permis de calculer les durées de vie radiatives ainsi que les rapports de branchement dans les ions Tm^{3+} et Ho^{3+} . En comparaison avec d'autres cristaux tels que les oxydes, les durées de vie des niveaux $^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$ et $^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+})$ dans les cristaux de fluorures sont plus longues ce qui favorise un fonctionnement laser en régime impulsionnel. Une étude sur la dynamique de fluorescence a été réalisée afin de caractériser l'émission autour de 1.9 μm de l'ion Tm^{3+} et celle autour de 2 μm de l'ion Ho^{3+} . Les spectres d'émission obtenus offrent de larges bandes, assez structurées dans la matrice LiYF_4 et plus larges et moins structurées dans la matrice CaF_2 . Dans un second temps, en mesurant les durées de vie du niveau émetteur $^3\text{F}_4$ pour différentes concentrations en ions Tm^{3+} , nous avons calculé les paramètres de transferts. Les résultats obtenus ont montré que le processus de relaxation croisée est beaucoup plus efficace dans le cristal CaF_2 que dans le LiYF_4 . Nous avons calculé également les coefficients de transfert et de transfert inverse entre les ions Tm^{3+} et Ho^{3+} suite à une excitation de l'ion Tm^{3+} . Nous avons montré que la matrice LiYF_4 offre une meilleure efficacité de transfert en vue d'une émission autour de 2 μm .

De premiers tests laser ont été effectués sur un cristal de CaF_2 dopé 5% Yb et 2% Tm. Un rendement différentiel de 14.5% a été obtenu. Concernant l'échantillon LiYF_4 : 4% Tm, 0.5% Ho, le rendement laser en puissance de pompe incidente est de 12.3%. Le taux de dopage n'est certainement pas optimum.

Dans la troisième partie de ce travail de thèse, le fonctionnement laser de couches minces en configuration « disque mince » a été étudié. Une première démonstration d'un laser en disque mince LiYF_4 : Tm émettant à 1.9 μm réalisé à partir d'une couche épitaxiée par LPE a été faite. En simple passage, une puissance de sortie de 306 mW et une efficacité laser de 36% en puissance absorbée sont atteintes pour une couche de 240 μm d'épaisseur. Un modèle laser quasi trois niveaux nous a permis d'expliquer les résultats obtenus et la chute du rendement quantique en fonction de la transmission du coupleur de sortie. La forte concentration en Tm^{3+} permet une forte absorption mais induit des mécanismes parasites (migration d'énergie vers les impuretés et up-conversion) qui font chuter le rendement quantique et le processus de relaxation croisée. Avec ce modèle, nous avons montré qu'un tel laser à disque mince offre une bonne efficacité optique- optique et optimisé le nombre de passages du faisceau de pompe. dans le disque.

Dans la quatrième partie, nous avons étudié un oscillateur laser en guide d'onde $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ en géométrie planaire et linéaire. Ces guides sont caractérisés par de faibles pertes de propagation grâce à la qualité du procédé de fabrication. Une puissance maximale de 470 mW et un rendement de 14% en puissance incidente ont été obtenus. Une modélisation numérique de l'amplification optique montre que le guidage des faisceaux pompe et sonde permet d'atteindre des gains importants. Le modèle est ensuite adapté pour le régime de saturation afin de calculer le rendement d'extraction et de déterminer le potentiel des guides $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ en tant que amplificateur autour de 1.9 μm . Une comparaison entre les différentes géométries guidantes a été faite en fonction de plusieurs paramètres opto-géométriques.

Perspectives

Le laser à disque mince épitaxié $\text{LiYF}_4 : 20 \% \text{Tm}$ présente une bonne efficacité laser avec un simple passage de pompe, l'étape suivante sera de faire des tests laser dans une cavité permettant de multiples passages du faisceau de pompe afin d'augmenter le gain et d'obtenir de fortes puissances de sortie.

Nous avons montré qu'avec des couches minces fortement dopées (20%), le processus de relaxation croisée était moins efficace. Un pompage « inband » (pompage direct du niveau $^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$) autour de 1.7 μm par un laser à fibre dopée Er^{3+} avec décalage Raman semble bien adapté et cette voie est en cours d'étude au laboratoire.

Avec une très bonne efficacité de relaxation croisée entre les ions Tm^{3+} dans la matrice CaF_2 , il semble également très intéressant de synthétiser des couches minces CaF_2 dopées Tm par épitaxie en phase liquide et de tester leur potentiel laser en configurations disque mince et guide d'onde.

Enfin, le fonctionnement laser en régime continu de couches de $\text{YLF}:\text{Tm}$ autour de 1.9 μm ayant été démontré, le passage à un fonctionnement en régime impulsionnel doit être étudié. Les premiers résultats du fonctionnement en régime de verrouillage de mode sont très encourageants et cette voie doit être poursuivie pour atteindre des impulsions ultra brèves stables dans des structures guidantes, mais aussi pour amplifier efficacement les impulsions courtes avec des architectures compactes, efficaces et innovantes..

Annexe

Tests Laser sur matériaux codopés pour émission MIR

1.1. $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$

Les expériences laser ont été réalisées en utilisant une cavité laser plan-concave avec un coupleur de sortie ayant une transmission de 1,8% à 1,9 mm et un rayon de courbure de 100 mm. Le pompage du milieu à gain $\text{CaF}_2 : 5\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ se fait longitudinalement par un laser à fibre (Azur Light Systems) avec une brillance élevée ($M^2 = 1,1$) émettant jusqu'à 15 W à 980 nm. (figure 1)

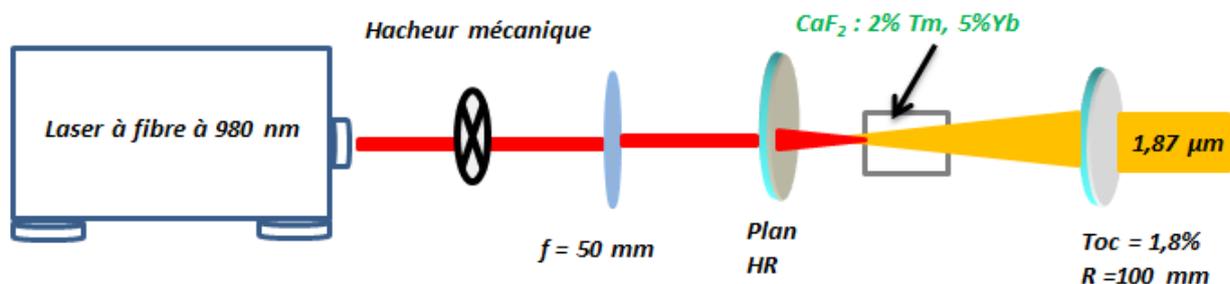


Figure 1 : cavité laser Plan -concave

Le cristal est placé le plus proche possible avec des faces fines polies et parallèles. Il a été monté sur un bloc en cuivre sans système de refroidissement supplémentaire.

La puissance de pompe absorbée est d'environ 90% à 980 nm. Le seuil laser a été atteint pour 60 mW pompe incidente. Le laser émet à 1,87 μm et la puissance de sortie atteinte est de 140 mW, pour une puissance de pompe d'incident de 1050 mW. Cela conduit à une efficacité laser de 14,5% par rapport à la puissance de la pompe incidente à 980 nm. Compte tenu de l'efficacité de transfert élevée montrée dans la section précédente, le rendement laser obtenu est modeste, mais ces premiers résultats laser obtenus sur un cristal $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$ montre le potentiel du co-dopage Yb:Tm et une étude approfondie doit permettre d'optimiser les paramètres pour améliorer ces rendements.

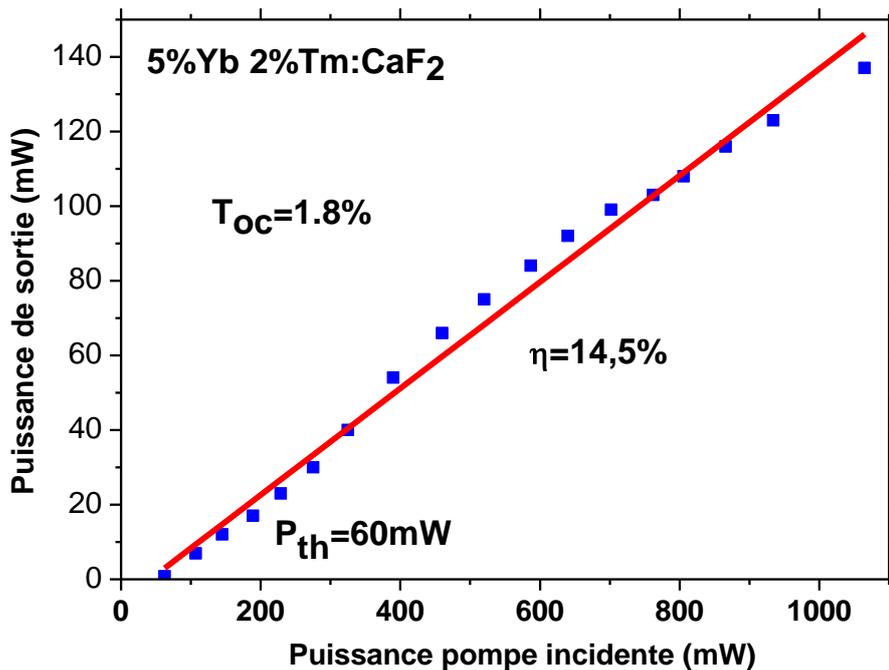


Figure 2.2 : Puissance de sortie en fonction de la puissance pompe incidente pour l'échantillon CaF2 :5% Yb,2%Tm

1.2. YLF : 4% Tm³⁺ , 0.5% Ho³⁺

Pour tester l'échantillon YLF :4%Tm³⁺,0.5% Ho³⁺ de dimensions (4x 3.92 x 5.14 mm³) nous avons choisi une cavité plan-concave dont le rayon de courbure du coupleur de sortie est de 100 mm et de transmission 2 % à la longueur d'onde laser (2.07 μm). Le coupleur d'entrée est un miroir plan dichroïque avec une réflexion de 99.7% à la longueur d'onde laser. Le pompage se fait avec un laser saphir:Titane pompé par un laser Verdi, accordé à la longueur d'onde de 780 nm qui correspond au maximum d'absorption de l'ion Tm³⁺ pour la polarisation (π). Le cristal est placé le plus près possible du miroir d'entrée où le waist du mode propre de la cavité est minimum. Le faisceau de pompe est modulé à l'aide d'un hacheur mécanique avec un taux de modulation de 50% qui permet de réduire la charge thermique sur l'échantillon. Le faisceau de pompe est focalisé sur le cristal à l'aide d'une lentille achromatique de focale f= 75 mm. En sortie de cavité laser, un filtre permet d'éliminer le résidu de la pompe. Un détecteur InGaAs de large bande (1.2-2.3μm) placé derrière un monochromateur permet de mesurer la longueur d'onde d'émission.

La figure 2.3 présente la variation de puissance de sortie laser à la longueur d'onde λ=2.076 μm en fonction de la puissance de pompe incidente.

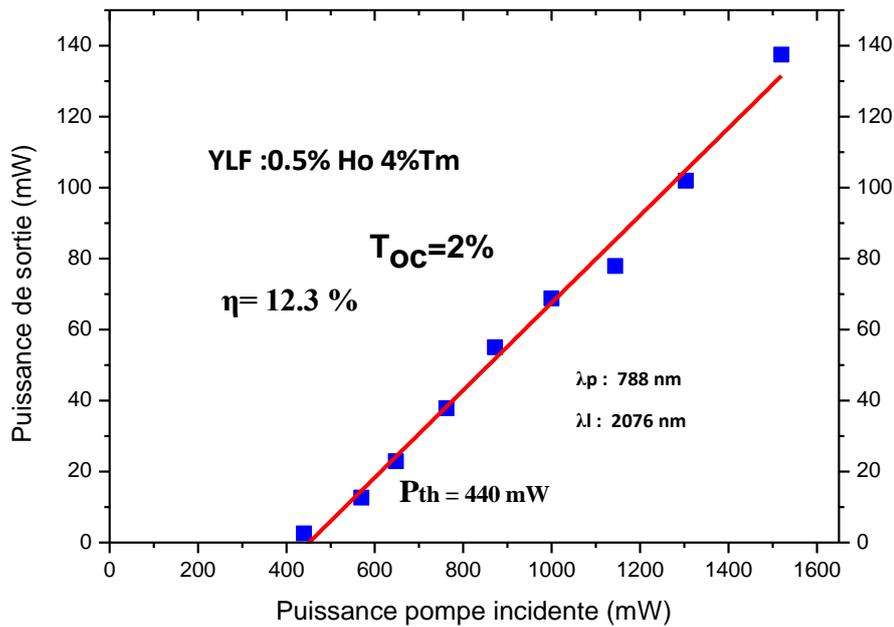


Figure 2.3 : Puissance de sortie en fonction de la puissance pompe incidente pour l'échantillon YLF :0.5%Ho ,4%Tm

La puissance de pompe incidente au seuil est environ 440 mW alors que celle absorbée est de 370 mW soit 84% de la puissance de pompe incidente. Nous avons obtenu un rendement différentiel de 12.3%, et une puissance maximale de 136 mW pour une puissance de pompe incidente de 1550 mW. La longueur d'onde d'émission laser est centrée à 2.076 μm , ce qui correspond à une émission au pic du spectre de gain située vers les grandes longueurs d'onde. Ce résultat laser est préliminaire, du fait que ce système nécessite encore une optimisation des concentrations des ions dopants et codopants. Pour savoir l'importance d'une telle optimisation en concentration, Scholle et al [scholle 2004] ont effectué des essais laser sur deux matrices YAG :6%Tm,0.4%Ho et LuAG :10% Tm,0.4Ho sur lesquelles ils ont obtenu respectivement des rendements laser de 20 % et 18% dans le YAG et le LuAG. Compte tenu nos résultats laser et en considérant que la matrice YLF est plus adaptée en terme d'efficacité de transfert Tm \rightarrow Ho, cela suggère que la marge d'amélioration est encore importante sur ce système.

Bibliographie

- [**Alhenc2012**] :Alhenc-Gelas Claire Etude de la conversion de fréquence par amplification paramétrique dans les fibres optiques transparentes dans l'infrarouge, Institut d'optique graduateschool, (2012).
- [**Armagan1991**]G.Armagan,A.M.Buoncrisiani,A.T.Inge,B.DiBartolo,in:G.Dube,L.Chase(Eds.),AdvancedSolid State Lasers,OSAProceedingsSeries,vol.10,OpticalSocietyofAmerica,1991,p.222
- [**Auzel 1966**] F.Auzel « Cr.Acad.scParis ».262 B,P1016 , (1966)
- [**Bausa 1996**] L.E. Bausa, G. Lifante, E. Daran, P.L. Pernas ; Appl. Phys. Lett. 68 (23)-3243 (1996)
- [**Bagaev 2000**]S N Bagaev, S M Vatnik, A P Maiorov, A APavlyuk, D V Plakushchev The spectroscopy and lasing of monoclinic Tm : KY(WO₄)₂ crystals Quantum Electronics 30 (4) 310 ^ 314 (2000)
- [**Barnes 2006**] Norman P. Barnes AND Thangavel Thevar “Diode-pumped, continuous-wave Tm:YAIO₃ laser “Applied Optics Vol. 45, Issue 14, pp. 3352-3355 (2006).
- [**Becker 1992**] P. Becker, R. Brinkmann, M. Dinand, W. Solher, H. Suche ; Appl. Phys. Lett. 61-1257 (1992)
- [**Berner 1999**]: N. Berner, A. Diening, E. Heumann, G. Huber, A. Voss, M. Karszewski and A. Giesen, in: M. fejer, H. Injeyan and U. Keller (eds), Advanced Solid State Lasers, vol. 26 of OSA Trends in Optics and Photonics (Optical Society of America, Washington DC, 1999), p463.
- [**Bhutta 2001**] T. Bhutta, A.M. Chardon, D.P. Shepherd, E. Daran, C. Serrano, A. Munoz-Yague ; IEEE Jour. Quant. Elec. 37(11)-1469 (2001)
- [**Blum 71**]J.M. Blum, K.K. Shih, Proceedings of IEEE 59(10)-1498 (1971).
- [**Braud 1998**] A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, R. Moncorge: Spectroscopy and fluorescence dynamics of (Tm³⁺, Tb³⁺) and (Tm³⁺, Eu³⁺) doped LiYF₄ single crystals for 1.5-μm laser operation, IEEE J QE-34, p.2246- 2255 (1998)
- [**Braud 2001**] A. Braud*, P.Y. Tigreat, J.L. Doualan, R. Moncorge” Spectroscopy and cw operation of a 1.85 μmTm:KY₃F₁₀ laser” Appl. Phys. B 72, 909–912 (2001)
- [**Braud 1999**]these de “doctorat caractéristiques spectroscopiques et émission laser de l’ion Tm³⁺ à 1.5 μm dans les fluorures “ Univ de CAEN 1999
- [**Brown 1997**] C.T.A Brown, C.L. Bonner, T.J. Warburton, D.P. Shepherd, A.C. Trooper ; Appl. Phys. Lett. 71-1139 (1997)
- [**Brenier 1988**] A. Brenier, R. Moncorge, C. Pedrini, in: M.L. Shand, H.P. Jenssen (Eds.), Advanced Solid State Lasers, OSA Proceeding Series, vol. 5, Optical Society of America, Washington, DC, 1988, p. 232
- [**Brenier 1989**] A. Brenier, J. Rubin, R. Moncorge, C. Pedrini, J. Phys. France 50 (1989) 1463.
- [**Bolaños 2011**] Western Bolaños, Joan J. Carvajal, Xavier Mateos, Eugenio Cantelar, GinésLifante, Uwe Griebner, Valentin Petrov, Vladimir L. Panyutin, Ganapathy S. Murugan, James S. Wilkinson, Magdalena Aguiló and FrancescDíaz « Continuous-wave and Q-switched Tm-doped KY(WO₄)₂ planar waveguide laser at 1.84 μm”17 January 2011 / Vol. 19, No. 2 / OPTICS EXPRESS 1450
- [**Bolanos 2012**]Western Bolanos, FlorentStarecki, AbdelmjidBenayad, GurvanBrasse, Vivien Ménard, Jean-Louis Doualan, Alain Braud, Richard Moncorgé, and Patrice Camy« Tm:LiYF₄ planar waveguide laser at 1.9 μm »OPTICS LETTERS / Vol. 37, No. 19 / October 1, 2012

- [Burshtein1972]** Burshtein A.I., Sov. Phys. (JETP) (1972), 35 (5), 882-885
- [Budni2000]:** P.A.Budni, L.A.Pomeranz, M.L.Lemons, C.A.Miller, J.R.Mosto, E.P.Chicklis, "Efficient mid-infrared laser using 1.9-mm-pumped Ho:YAG and ZnGeP₂ optical parametric oscillators" J.Opt.Soc.Am.B17, 723.(2000)
- [Carnall 1968]** Carnall W.T, Fields P.R, Rajak K, Jour.Phys.chem, 49,4424, (1968)
- [Camy 2004]** P.camy, J.L Doualan, S.Renard, A,Braud, V ménard and R.Moncorgé « Tm³⁺:CaF₂ for 1.9μm laser operation »
- [caird 1975]** J. Caird, L. DeShazer, and J. Nella, "Characteristics of room-temperature 2.3-μm laser emission from Tm³⁺ in YAG and YAlO₃," IEEE J. Quantum Electron. 11, 874–881(1975)
- [Canbaz 2017]** Ferda Canbaz, Ismail Yorulmaz, and Alphan Sennaroglu « 2.3-μm Tm³⁺:YLF laser passively Q-switched with a Cr²⁺:ZnSe saturable absorber » vol 42, pp 1656-1659 (2017)
- [Cantelar 2008]** E. Cantelar, G. Lifante, F. Cusso, M. Domenech, A. Busacca, A. Cino, S. Riva Sanseverino ; Opt. Mat. 30-1039 (2008)
- [Calmano 2011]** T. Calmano, J. Siebenmorgen, F. Reichert, M. Fechner, A-G. Paschke, N-O. Hansen, K. Petermann, G. Huber, Opt. Lett. 36(23)-4620 (2011).
- [Clip 2013]** :Christopher M. Cilip, Sarah B. Rosenbury, Nicholas Giglio, Thomas C. Hutchens, Gino R. Schweinsberger, Duane Kerr, Cassandra Latimer, William H. Nau, and Nathaniel M. Fried" Infrared laser thermal fusion of blood vessels: preliminary ex vivo tissue studies", Journal of Biomedical Optics, Vol. 18, pp. 58001-58001, (2013).
- [Cornacchia 2005]** F. Cornacchia, D. Parisi, E. Sani, A. Toncelli, and M. Tonelli Comparative analysis of the 2 μm emission in Tm³⁺:BaY₂F₈ and Tm³⁺:KYF₄: spectroscopy and laser experiment 2005 OSA/ASSP 2005
- [Cornacchia2005b]:** F.Cornacchia, D.Parisi, E.Sani, A.Toncelli, M.Tonelli, in: C.Denman, I.Sorokina (Eds.), Advanced Solid-State Photonics, OSA Trends in Optics and Photonics, vol.98, Optical Society of America, 2005, paper 219.
- [Cornacchia 2008]** F. Cornacchia, D. Parisi, M. Tonelli Spectroscopy and Diode-Pumped Laser Experiments of LiLuF₄:Tm³⁺-Crystals", IEEE J. Quantum Electron., 44(11), 1076-1082 (2008).
- [Cornacchia 2009]** F. Cornacchia, A.Toncelli, M.Tonelli" "2-μm lasers with fluoride crystals: Research and development" Progress in Quantum Electronics 33 (2009) 61–109
- [Coluccelli 1997]** Coluccelli N, Galzerano G, Laporta P, Cornacchia F, Parisi D, Tonelli M. "doped LiLuF₄ crystal for efficient laser action in the wavelength range from 1.82 to 2.06 microm." Opt Lett. 2007.
- [Coluccelli-2006]:** N.Coluccelli, D.Gatti, G.Galzerano, F.Cornacchia, D.Parisi, A.Toncelli, M.Tonelli, P.Laporta, "Tunability range of 245 nm in a diode-pumped Tm:BaY₂F₈ laser at 1.9 μm: a theoretical and experimental investigation" Appl. Phys. B85(2006)553.
- [da vila 2004]** L. D. da Vila, L. Gomes, a) and L. V. G. Tarelho "Dynamics of Tm–Ho energy transfer and deactivation of the 3F₄ low level of thulium in fluorozirconate glasses" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 95, NUMBER 10 15 MAY 2004
- [Davies 1996]** K.M. Davies, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hiaro ; Opt. Lett. 21(21)-1729 (1996)

[Diening 1998]: Diening, B.-M. Dicks, E. Heumann, G. Huber, A. Voss, M. Karszewski, and A. Giesen, High-power Tm:YAG thin-disk laser in: Conference on Lasers and Electro-Optics, San Francisco, CA, USA, May 3–8, 1998 (CLEO'98), Technical Digest, p. 259

[D. G. Lancaster 2011] D. G. Lancaster, S. Gross, H. Ebendorff-Heidepriem, K. Kuan, T. M. Monroe, M. Ams, A. Fuerbach, and M. J. Withford “Fifty percent internal slope efficiency femtosecond direct-written Tm³⁺:ZBLAN waveguide laser » May 1, 2011 / Vol. 36, No. 9 / OPTICS LETTERS

[Dergachev 2002]: A. Dergachev, K. Wall, P. F. Moulton, in: M. E. Fermann, L. R. Marshall (Eds.), Advanced Solid State Lasers, OSA Proceeding Series, vol. 68, Optical Society of America, Washington, DC, 2002, p. 343. (2002)

[Dergachev 2005] Dergachev, A.; Moulton, P. F. & Drake, T. E. (2005). High-power, high-energy Ho:YLF laser pumped with Tm: fiber laser, Advanced Solid State Photonics 2005 (The Optical Society of America, Washington, DC, 2005), post-deadline paper SS1-6

[Douysset 1998] Douysset .L, Thèse de doctorat , Univ de Grenoble (1998)

[Doualan 2003] Doualan J.L. Doualan , S. Girard a, H. Haquin , J.L. Adam b, J. Montagne « Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 µm » Optical Materials 24 (2003) 563–574

[Dinndorf 1994] Dinndorf K M and Jenssen H P Distribution of stored energy in the excited manifolds of Tm and Ho in 2 micron laser materials OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers vol 20 (1994)

[Demidovich 2002] : Demidovich A.A Kuzmin A.N, Nikenko N.K, Titov A.N Mond .MKuech « J Alloys compounds 34P.124 (2002)

[Dieke 1968] DIEKE (G.H.). – Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals (Les spectres et les niveaux d'énergie des ions de terres rares dans les cristaux), 401 p., 1968, Interscience Publishers.

[Eichhorn 2008] : M. Eichhorn” Quasi-three-level solid-state lasers in the near and mid infrared based on trivalent rare earth ions” Appl Phys B 93: 269–316 (2008)

[Esterowitz 1990] Esterowitz, R. C. Stoneman and R. Bonner, "Trivalent thulium laser at 1.95 µm for enhanced laser-tissue interactions", Proc. SPIE 1202, pp. 175-178, 1990.

[Fan 1988]: TSO YEE FAN, G. HUBER, ROBERT L. BYER Spectroscopy and Diode Laser-Pumped Operation of Tm, Ho: YAG” IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS. VOL 23. NO 6. JUNE 1988

[Falconieri 1997] M. Falconieri, A. Lanzi, G. Salvetti, A. Toncelli « Fluorescence dynamics in Tm, Ho:YLF following 800 nm pulsed laser excitation” Appl. Phys. B 66, 153–162 (1997)

[Forster 1948] T. Forster, Ann. Phys. 2, P55 (1948)

[Frith 2005] G. Frith, D. G. Lancaster, and S. D. Jackson, “85W Tm³⁺-doped silica fiber laser,” Electron. Lett. 41, 687–688 (2005).

[Fusari 2011] F. Fusari, R. R. Thomson, G. Jose, F. M. Bain, A. A. Lagatsky, N. D. Psaila, A. K. Kar, A. Jha, W. Sibbett, and C. T. A. Brown « Lasing action at around 1.9 µm from an ultrafast laser inscribed Tm-doped glass waveguide » OPTICS LETTERS / Vol. 36, No. 9 / May 1, 2011

[Fukasawa2011] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi, “Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 041301 (2011)

[Galzerano 2004] G.Galzerano,E.Sani,A.Toncelli,G.DellaValle,S.Taccheo,M.Tonelli,P.Laporta « Widely tunable continuous-wave diode-pumped 2-mm Tm–Ho:KYF₄ laser » *Opt. Lett.* 29 (2004)

[Galzerano 2004b] G. Galzerano E. Sani A. Toncelli S. Taccheo M. Tonelli P. Laport Experimental investigation of the 2.1- μ m single-mode Tm-Ho:KYF laser *Appl. Phys. B* 78, 733–736 (2004)

[Galzerano2005]:G.Galzerano,F.Cornacchia,D.Parisi,A.Toncelli,M.Tonelli,P.Laporta,” Widely tunable 1.94-mm Tm:BaY₂F₈ laser “*Opt.Lett.*39(2005)854.

[Giesen1994] :A .Giesen , H. Hügel, A. Voss, and K. Wittig “Diode-Pumped High-Power Solid-State Laser: Concept and First Results with Yb:YAG” *Advanced Solid-State Kners* (1994)

[Gregory 2011] Gregory D. Goodno Lewis D. Book Joshua E. Rothenberg Mark E. Weber S. Benjamin Weiss « Narrow linewidth power scaling and phase stabilization of 2- μ m thulium fiber lasers » *Optical Engineering* 50(11), 111608 (November 2011)

[Grivas 2004] C. Grivas, T.C. May-Smith, D.P. Shepherd, R.W. Eason ; *Opt. Comm.* 229-351 (2004)

[Grivas2008] C. Grivas, R.W. Eason ; *J. Phys. Condens. Matter* 20-264011 (2008).

[He 1992] Q. He, M.P. DeMicheli, D.B. Ostrowsky, E. Lallier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, F. Armani, D. Delacourt, C. Grezes-Besset, E. Pelletier ; *Opt. Comm.* 89-54 (1992).

[Honea 1997] Honea, E. C.; Beach, R. J.; Sutton, S. B.; Speth, J. A.; Mitchell, S. C.; Skidmore, J. A.; Emanuel, M. A. & Payne, S. A. (1997). 115-W Tm:YAG Diode-Pumped Solid-State Laser. *IEEE J. of Quant. Electr.*, Vol. 33, No. 9, pp. 1592-1600

[Huang 1981]Shihua Huang, Shui T. Lai, Liren Lou, WeiyiJia, and W. M. Yen « Upconversion in LaF₃.Tm³⁺ » *hys. Rev. B* 24 (1981) 59

[Hulliger 1998] J. Hulliger, P. Rogin, R. Burkhaltler ; *Las. Phys.* 8(3)-764 (1998)

[Henderson 1989] : Henderson B., Imbusch G.F., *Optical spectroscopy of inorganic solids* (1989), livre Clarendon Press, Oxford.

[Irina T. Sorokina 2003]Irina T. Sorokina « Crystalline Mid-Infrared Lasers » Institut f`urPhotonik, TechnischeUniversit`at Wien Gusshausstr. 27/387, A-1040 Vienna, Austria

[Izawa 2000] Jun Izawa, Hayato Nakajima, Hiroshi Hara, and Yoshinori Arimoto” Comparison of lasing performance of Tm,Ho:YLF lasers by use of single and double cavities” *APPLIED OPTICS* y Vol. 39, No. 15 y 20 May 2000

[Jelínek 2016] Michal. Jelínek, Václav Kubeček¹, Weiwei Ma, Beibei Zhao, Dapeng Jiang and Liangbi Su *Laser Phys. Lett.* 13 (2016) 065004 (5pp)

- [**Ji E 2016**] Ji E C, Liu Q, Nie M M, Cao X Z, Fu X and Gong M L 2016 Opt. Lett. 41 1237–40
- [**Jorgensen 1993**] C.K. Jorgensen, R. Reisfeld, J. Less-Comm. Met. 93 (1983) 107
- [**Jackson 2004**] Jackson, S. D., "Cross relaxation and energy transfer upconversion process relevant to the functioning of 2 μ m Tm-doped silica fiber lasers," Opt. Commun.230, 197-203 (2004).
- [**Johnson 1962**] L. F. Johnson, G.D. Boyd, K. Nassau: Optical maser characteristics of Ho³⁺ in CaWO₄, Proc. IRE 50, 87 (1962)
- [**Johnson 1962**] L. F. Johnson, G.D. Boyd, K. Nassau: Optical maser characteristics of Tm³⁺ in CaWO₄, Proc. IRE 50, 86 (1962)
- [**Judd 1962**] Judd B.R , Phys Rev,127 750, (1962)
- [**Ji E 2016**] Ji E C, Liu Q, Nie M M, Cao X Z, Fu X and Gong M L 2016 Opt. Lett. 41 1237–40
- [**Kaminskii 1993**]Kaminskii .A.A, JPN, J.Appl Phys 3(2) 583-588 (1993)
- [**Kaminskii 1996**]Kaminskii.A.A, « Crystalline lasers :Physical processes and operating schemes » CRC Press Boca Raton (1996)
- [**K. van Daltsen 2012**]K. van Daltsen, S. Aravazhi, C. Grivas, S. M. García-Blanco, and M. Pollnau « Thulium channel waveguide laser in a monoclinic double tungstate with 70% slope efficiency”March 1, 2012 / Vol. 37, No. 5 / OPTICS LETTERS
- [**K. van Daltsen 2014**] K. van Daltsen, S. Aravazhi, C. Grivas,S. M. García-Blanco, and M. Pollnau « Thulium channel waveguide laser with 1.6 W of output power and ~80% slope efficiency”OPTICS LETTERS / Vol. 39, No. 15 / August 1, 2014
- [**Kiss 1962**] Z. J. Kiss, R. C. Duncan: Optical maser action in CaWO₄:Er³⁺, Proc. IRE 50, 1531 (1962)
- [**Krivandina 1992**]Krivandina E.A., Bystrova A.A, Soblev B.P, KonstantinovaA.F,Ulukhonov J.T, GlushokovaT.M,KiselvD.F,Firosova M.M, Shtyrokova A.P; Sov.Phys. Crystallohr .37(6) p.825 (1992)
- [**Koechner 1992**] W. Koechner, Solid-State Laser Engineering, in: Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, 1992.
- [**Krupke 1986**]Krupke W.F and al J.OPT.soc.Am.B 3(1) P102-113 (1986)
- [**Kueny 1993**] A. W Kueny, W E. Case, and M. E. Koch « Infrared-to-ultraviolet photon- avalanche-pumped upconversion in Tm:LiYF₄ « J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 10, No. 10/October 1993
- [**Lamrini 2010**] S. Lamrini, et al., "High-Power Ho:YAG Laser in-Band Pumped by Laser Diodes at 1.9 μ m and avelength-Stabilized by a Volume Bragg Grating" ASSP 2010 Technical Digest, ISBN 978-1-55752-883-4.
- [**Lai 2000**] K. S. Lai, P. B. Phua, R. F. Wu, Y. L. Lim, Ernest Lau, S. W. Toh, B. T. Toh, and Audrey Chng” 120-W continuous-wave diode-pumped Tm:YAG laser” OPTICS LETTERS / Vol. 25, No. 21 / November 1, (2000)
- [**Li 2013**] M. Li, Y. Guo, G. Bai, Y. Tian, L. Hu, and J. Zhang, “2 μ m luminescence and energy transfer characteristics in Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped silicate glass,” J. Quant. Spectrosc. Radiat **127**, 70–77 (2013)
- [**Lisiecki 2006**] R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, and W. Ryba-Romanowski “Comparative optical study of thulium-doped YVO₄, GdVO₄, and LuVO₄ single crystals” PHYSICAL REVIEW B **74**, 035103
- [**Lecoeur 2002**]P. Lecoeur, M.B. Korzenski, A. Ambrosini, B. Mercey, P. Camy, J-L. Doualan ; Appl. Surf. Sci. 186-403 (2002)
- [**Lutz 1979**] F. Lutz, M. Leiss, J. Muller, J. Cryst. Growth 47-130 (1979)

- [**Mackenzie2001**]:I.Mackenzie,S.C.Mitchell,R.J.Beach,H.E.Meissner,D.Shepherd,Electron.Lett.37(898).(2001)
- [**Mackenzie 2007**] J.I. Mackenzie ; IEEE J. Sel. Topics in Quant. Elec. 13(3)-626 (2007).
- [**Marrison 1982**]MarrisonC.A ,Leavitt R.P, “Handbook on the physics and chemistry of rare earths” Chap 43,5,625 . (1982)
- [**Maiman 1960**] T.H. Maiman: Stimulated optical radiation in ruby, Nature 187, 493–494 (1960)
- [**Maiman 1960**] T.H. Maiman, R.H. Hoskins, I.H. D’Haenens, C.K. Asawa, V. Evtukhov: Spectroscopy and stimulated emission in ruby, Phys. Rev. 123, 1151 (1960)
- [**Marshall 2008**] G.D. Marshall, P. Dekker, M. Ams ; J.A. Piper, M.J. Withford ; Opt. Lett. 33(9)-956 (2008).
- [**Matos 2008**] P S F de Matos, N U Wetter, L Gomes, I M Ranieri and S L Baldochi « A high power 2.3 μm Yb:Tm:YLF laser diode-pumped simultaneously at 685 and 960 nm « J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 10 (2008) 104009 (7pp)
- [**Mateos 2017**]Xavier Mateos, Samir Lamrini, Karsten Scholle, Peter Fuhrberg, Sergei Vatnik, Pavel Loiko, Ivan Vedin,Magdalena,Aguiló,Francesc-Díaz,Uwe-Griebner,and,Valentin,Petrov «
- [**Meleshkevich, 2007**] M. Meleshkevich, N. Platonov, D. Gapontsev, and A. Drozhzhin, “415W single-mode CW thulium fiber laser in all-fiber format,” In Proceedings of IEEE Conference on Lasers and Electro-Optics, 2007 and the International Quantum Electronics Conference (CLEO/IQEC 2007, Munich, Germany), paper CP 2-3-THU.
- [**Muller 2012**] S. Muller, T. Calmano, P. Metz, N-O. Hansen, C. Kränkel, G. Huber ; Opt. Lett. 37(24)-5223
- [**Nakano 1979**] J. Nakano, K. Kubodera, S. Miyazawa, S. Kondo, H. Koizumi ; J. Appl. Phys. 50-6546 (1979)
- [**Ng 2012**]S.P.Ng and J.I.Mackenzie, Las.Phys.22(3)-494 (2012)
- [**Ohta 1993**]Kei Ohta, Hideaki Saito, and Minoru Obara “Spectroscopic characterization of Tm³⁺:YVO₄ crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm “J. Appl. Phys. 73, 3149 (1993)
- [**Ofelt 1962**]OfeltG.S ,Jour.Phys .chem ,37,511, (1962)
- [**Olivier 2011**] M. Olivier, P. Pirasteh, J-L. Doualan, P. Camy, H. Lhermite, J-L. Adam, V. Nazabal ; Opt. Mat. 33-980 (2011)
- [**Pal 2010**]Atasi Pal, AnirbanDhar, Shyamal Das, K. Annapurna, AnkaSchwuchow, Tong Sun, Kenneth T. V. Grattan,andRanjan Sen1”Energy-transfer parameters in a Tm/Ybdopedsingle mode silica fiber”J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 27, No. 12/December 2010
- [**Payne 1992 a**]S.A.Payne,L.K.Smith,W.L.Kway,J.B.Tassano,W.F.Krupke “The mechanism of Tm to Ho energy transfer in LiYF₄” J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 8525.
- [**Payne 1992**]Stephen A. Payne, L. L. Chase, Larry K. Smith, Wayne L. Kway, and William F. Krupke « Infrared Cross - Section Measurements for Crystals Doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺ » IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 28.NO. 11. NOVEMBER 1992 2619
- [**Peng 2005**] Xiaoyuan Peng, Lei Xu, and Anand Asundi” High-power efficient continuous-wave TEM₀₀ intracavity frequency-doubled diode-pumped Nd:YLF laser” APPLIED OPTICS Vol. 44, No. 5 10 February 2005

[**Petrov 2004**] : Petrov.V, guell F, Massons J, Gavalda J sole R.M, AguiloM, Diaz F “IEEE J.quantum Electron 40(9),P.1244 (2004)

[**Pelenc 1995**] D. Pelenc, B. Chambaz, I. Chartier, B. Ferrand, C. Wyon, D. P. Shepherd, D. C. Hanna, A. C. Large, A. C. Tropper, Opt. Commun. 115, 491 (1995).

[**Razumova 1995**] RAZUMOVA I., TKACHUK A., NIKITICHEV A., MIRONOV D” SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF Tm:YLF CRYSTA” JOURNAL OF ALLOYS And COMPOUNDS (1995)

[**Rameix 1997**] A. Rameix , C. Borel , B. Chambaz , B. Ferrand , D.P. Shepherd b, T.J. Warburton b, D.C. Hanna , A.C. Tropper « An efficient, diode-pumped, 2 μm Tm:YAG waveguide laser » Optics Communications 142 (1997-1 239-243)

[**Renard 2005**] Stéphanie Renard “thèse de doctorat” université de Caen Normandie (2005)

[**Renard 2006**] S. Renard, P. Camy, J-L. Doualan, R. Moncorgé, M. Couchaud, B. Ferrand ; Opt. Mat. 28-1289 (2006)

[**Renz 2011**] G. Renz, P. Mahnke, J. Speiser, and A. Giesen “2 μm Ho:YAG Thin Disk Laser” 2011 Optical Society of America

[**Rothman 2009**] : Rothman L. S. et al “ The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer”, Vol. 110, p. 533-572, (2009).

[**Rivier 2007**] S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, and U. Griebner ,Y. E. Romanyuk , C. N. Borca , F. Gardillou , and M. Pollnau “Tm:KY(WO₄)₂ waveguide laser » 30 Apr 2007 / Vol. 15, No. 9 / OPTICS EXPRESS 5886

[**Riseberg 1968**] Riseberg L.A., Moos H.W., Phys. Rev. (1968), 174 (2), 429.

[**Rustad 1996**] Gunnar Rustad and Knut Stenersen « Modeling of Laser-Pumped Tm and Ho Lasers Accounting for Upconversion and Ground-State Depletion « IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 32, NO. 9, SEPTEMBER 1996

[**Rogin 1997**] P. Rogin, J. Hulliger, Jour. Cryst. Growth 179-551 (1997).

[**simpson 2008**] D.A. simpson W.E K Gibbs, S.F Collins “Visible and near infra-red up-conversion in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped silica fibers under 980 nm excitation” optical society of America 2008

[**Sani 2006**] Elisa Sani, Alessandra Toncelli and Mauro Tonelli « Spectroscopy of Tm and Ho in KYF₄ single crystals » J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 2057–2067

[**Saarinen 2013**] Esa J. Saarinen, Elena Vasileva, Oleg Antipov, Jussi-Pekka Penttinen, Miki Tavast, Tomi Leinonen, and Oleg G. Okhotnikov “2- μm Tm:Lu₂O₃ ceramic disk laser intracavity-pumped by a semiconductor disk laser “Vol. 21, No. 20 DOI:10.1364/OE.21.023844 | OPTICS EXPRESS 23844 (2013)

[**Soulard 2017**] Soulard R, Tyazhev A, Doualan JL, Braud A, Hideur A, Laroche M, Xu B, Camy P. « 2.3 μm Tm³⁺:YLF mode-locked laser » [Opt Lett.](#) 2017 Sep 15;42(18):3534-3536 .

[**Soc.Crystal**] Société crystal GmbH (www.crystal-gmbh.com)

[**Schawlow 1958**] A. L. Schawlow, C.H. Townes: Infrared and optical masers, Phys. Rev. 112, 1940–1949 (1958)

[**Schellhorn 2003**] Schellhorn, M. Hirt, A. Kieleck, C. Ho:YAG laser intra cavity pumped by a diode pumped Tm:YLF, Opt. Lett, Vol. 28, 20 (2003)

[**schellhorn 2008**] M. schellhorn” High-power diode-pumped Tm:YLF laser” Appl. Phys. B 91, 71–74 (2008)

[Schellhorn 2006]: M. Schellhorn, "Performance of a Ho:YAG thin-disc laser pumped by a diode-pumped 1.9 μm thulium laser" Appl. Phys. B 85, 549 (2006).

[Schellhorn 2009] :M. Schellhorn · S. Ngcobo · C. Bollig" High-power diode-pumped Tm:YLF slab laser" Appl Phys B (2009) 94: 195–198

[Scholle 2010]: Karsten Scholle¹, Samir Lamrini, Philipp Koopmann and Peter Fuhrberg" 2 μm Laser Sources and Their Possible Applications" LISA laser products OHG Germany (2010)

[Scholle 2004] K Scholle, E Heumann and G Huber" Single mode Tm and Tm,Ho:LuAG lasers for LIDAR applications" 7 May 2004 • Laser Physics Letters, Volume 1, Number 6

[Shimokozono 1996] M. Shimokozono, N. Sugimoto, A. Tate, Y. Katoh, M. Tanno, S. Fukuda, T. Ryuoh ; Appl. Phys.Lett. 68-2177 (1996)

[Sil 2007] O. Silvestre, M.C. Pujol, M. Aguilo, F. Diaz, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner ; IEEE Jour. Quant. Elec. 43(3)-257 (2007)

[Sorokin 1960] P.P. Sorokin, M. J. Stevenson: Stimulated infrared emission from trivalent uranium, Phys. Rev. Lett. 5, 557–559 (1960)

[So2006]S.So,J.I.Mackenzie,D.P.Shepherd,W.A.Clarkson,J.G.Betterton,E.K.Gorton," A power-scaling strategy for longitudinally diode-pumped Tm:YLF lasers"Appl.Phys.B84(2006) 389.

[So2006] S.So,J.I.Mackenzie,D.P.Shepherd,W.A.Clarkson,J.G.Betterton,E.K.Gorton,J.A.C.Terry," Intra-cavity side-pumped Ho:YAG laser " Opt.Express 14(2006)10481

[Sulc 2014] Jan Sulc, Michal Nemeč, Helena Jelinková, Maxim E. Doroshenko, Pavel P. Fedorov, and Vjatcheslav V. Osiko "Temperature influence on Tm:Ho:CaF₂ spectroscopy and laser properties" Advanced Solid State Lasers 2014

[sulc 2014]J.Sulc and al « Diode pumped tunable lasers Based on Tm :CaF₂ and Tm :Ho :CaF₂ ceramics » Proc of SPIE Vol 8959 895925-1 (2014)

[stoneman 1991]R.C.Stoneman,L.Esterowitz," Continuous-wave 1.50- μm thulium cascade laser" Opt. Lett. 16 (1991) 232.

[Starecki 2013] F. Starecki "these de doctorat " université de Caen (2013)

[Starecki 2013b] F. Starecki, W. Bolaños, G. Brasse, A. Benayad, M. Morales, J.L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé, P. Camy ; "Rare earth doped LiYF₄ planar waveguide laser grown by liquid phase epitaxy" ; Conférence ICCGE 2013, à paraître dans Optical Materials.

[Starecki 2014] F. Starecki"Rare earth doped LiYF₄ single crystalline films grown by liquid phase epitaxy for the fabrication of planar waveguide lasers" - Journal of Crystal Growth 401 (2014) 537–541

[Studebaker 1997] D.B. Studebaker, G.T. Stauff, T.H. Baum, T.J. Marks, H. Zhou, G.K. Wong ; Appl. Phys. Lett. 70(5)-565 (1997)

[Stoeppler 2012]: Georg Stoeppler, Daniela Parisi, Mauro Tonelli, Marc Eichhorn "High-efficient Tm³⁺:LiLuF₄ thin-disk laser" Optics Letters, Vol. 37, Issue 7, pp. 1163-1165 (2012).

[source 1] : <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=29420>

[**Tao2014**] Mengmeng Taoa , QijieHuangb , Ting Yub , Pengling Yanga , WeibiaoChenb , and Xisheng Yea
“Cross Relaxation in Tm-doped Fiber Lasers”Proc. of SPIE Vol. 8796 87961W-1

[**Thomson 2006**] R. R. Thomson, S. Campbell, I. J. Blewett, A. K. Kar, and D. T. Reid, Optical waveguide fabrication in z-cut lithium niobate (LiNbO₃) using femtosecond pulses in the low repetitionrate regime, Appl. Phys. Lett. 88, pp.111109 (2006)

[**Thibault 2007**] F. Thibault ; JOSA B 24(8)-1862 (2007)

[**Townsend 1990**] P.D. Townsend, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 46, pp.18-25, 1990

[**Vainos 1998**] N.A. Vainos, C. Grivas, C. Fotakis, R.W. Eason, A.A. Anderson, D.S. Gill, D.P. Shepherd, M.

[**Vatnik 2007**] S.M. Vatnik, I.A.Vedin A.A. Pavljuk “Diode-pumped thin disk 15%Tm:KYW laser” Proc. of SPIE Vol. 6731 673110-2 (2007)

[**Vatnik 2010**] S. Vatnik, I. Vedin, M.C. Pujol, X. Mateos, J.J. Carvajal, M. Aguilo, F. D’iaz, U. Griebner, and V. Petrov “Thin disk Tm-laser based on highly dope Tm:KLu(WO₄)₂/KLu(WO₄)₂ epitaxy” Laser Phys. Lett. 7, No. 6 (2010)

[**V. lupei 2001**] :V. Lupei « self quenching of Nd³⁺ emission in laser garnet crystals » optical materials 16-137-152 (2001)

[**Walsh 1995**]B.M.Walsh, spectroscopy and excitation dynamics of the trivalent lanthanides Tm³⁺ and Ho³⁺ in LiYF₄ “ these de doctorat (1995)

[**Walsh 1997**]B.M.Walsh,N.P. Barnes,B.DiBartolo “On the distribution of energy between the Tm 3F₄ and Ho 5I₇., manifolds in Tm-sensitized Ho luminescence » J. Lumin. 75 (1997) 89

[**Walsh 1998**] . B.M. Walsh, N.P. Barnes, and B. Di Bartolo, “Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: application to Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in LiYF₄,” J. Appl. Phys. 83, 2772–2787(1998).

[**Walsh 2000**] Brian M. Walsh, Norman P. Barnes, Baldassare Di Bartolo “The temperature dependence of energy transfer between the Tm 3F₄ and Ho 5I₇ manifolds of Tm-sensitized Ho luminescence in YAG and YLF”Journal of Luminescence 90 (2000) 39}48

[**Walsh 2004**] B.M. Walsh, N.P. Barnes, M. Petros, J. Yu, U.N. Singh, . Spectroscopy and modeling of solid state lanthanide lasers: Application to trivalent Tm³⁺ and Ho³⁺ in YLiF₄ and LuLiF₄ J. Appl. Phys. 95 (2004) 3255.

[**Walsh 2006**] Brian M. Walsh, Gary W. Grew, Norman P. Barnes « Energy levels and intensity parameters of Ho³⁺ ions in Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ » Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1567–1582

[**Walsh 1998b**] B.M.Walsh,N.P.Barnes,B.DiBartolo “Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm³⁺+Tm³⁺ and Ho³⁺+Ho³⁺ ions in LiYF₄” J. Appl. Phys. 83 (1998) 2772.

[**Walsh 2008**]B.M.Walsh« Review of Tm and Ho Materials; Spectroscopy and Lasers » NASA Langley Research Center, Hampton, VA 23681

[**Weber 1973**] . M.J. Weber, T.E. Varitimos, and B.H. Matsinger, “Optical intensities of rare-earth ions in yttrium ortho aluminate,” Phys. Rev. B. 8, 47–53(1973).

[Weybourne 1965]Wybourne B.G, « spectroscopic Properties of rare Earths” Book Interscience,New York, (1965)

[Woods 1991] Woods B, Payen.S, Marion.J, Hughes.R,David.L ,JOSA B 8(5) ,P 970 – 977 (1991)

[Xie 1990] Ping Xie and Stephen C. Rand « Continuous-wave, pair-pumped laser » OPTICS LETTERS / Vol. 15, No. 15 / August 1, 1990

[Yokota 1967]Yokota M., Tanimoto O., Jour. Phys. Soc. Jap. (1967), 22, 779.

[Zayhowski 1995] J. J. Zayhowski, J. Harrison, C. Dill III, and J. Ochoa “Tm:YVO4 microchip laser” APPLIED OPTICS Vol. 34, No. 3 20 January 1995

[Zhang1993]X.X.Zhang,M.Bass,B.H.T.Chai,R.E.Peale,in:A.A.Pinto,T.Y.Fan(Eds.),AdvancedSolidState Lasers, OSAProceedingSeries,vol.15,OpticalSocietyofAmerica,Washington,DC,1993,p.253

[Zhang 2008] Zhang Yunjun, Yao Baoquan, Ju Youlun, Zhou Hui, and Wang Yuezhu « LD-cladding-pumped 50 pm linewidth Tm³⁺-doped silica fiber laser » 26 May 2008 / Vol. 16, No. 11 / OPTICS EXPRESS 7715

[ZIEL2010]Thermally induced surface reorganization of 3C-SiC(111) epilayers grown on silicon substrates :M. Portail, T. Chassagne, S. Roy, C. Moisson, M. Zielinski, Materials Science Forum 645-648 (2010) 155-158