



**HAL**  
open science

# Etude de la transition $3H_4 \rightarrow 3H_5$ de l'ion $Tm^{3+}$ pour une émission laser moyen infrarouge (entre 2 et $3\mu m$ )

Lauren Guillemot

► **To cite this version:**

Lauren Guillemot. Etude de la transition  $3H_4 \rightarrow 3H_5$  de l'ion  $Tm^{3+}$  pour une émission laser moyen infrarouge (entre 2 et  $3\mu m$ ). Physique [physics]. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC228 . tel-03474167

**HAL Id: tel-03474167**

**<https://theses.hal.science/tel-03474167v1>**

Submitted on 10 Dec 2021

**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

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Etude de la transition  $3H_4 \rightarrow 3H_5$  de l'ion  $Tm^{3+}$  pour une émission laser moyen infrarouge (entre 2 et  $3\mu m$ )**

Présentée et soutenue par  
**LAUREN GUILLEMOT**

**Thèse soutenue le 27/09/2021  
devant le jury composé de**

M. MARC BRUNEL	Professeur des universités, Université Rennes 1	Rapporteur du jury
M. ANTOINE GODARD	Maître de recherches, ONERA	Rapporteur du jury
M. DOMINIQUE DESCAMPS	Directeur de recherche, Université de Bordeaux	Membre du jury
M. AMMAR HIDEUR	Professeur des universités, Université Rouen Normandie	Membre du jury
MME CHRISTELLE KIELECK	Chargée de recherche, Fraunhofer Institute of Optonics	Membre du jury
M. FREDERIC DRUON	Directeur de recherche, Université Paris Saclay	Président du jury
M. PATRICE CAMY	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. JEAN-LOUIS DOUALAN	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par PATRICE CAMY et JEAN-LOUIS DOUALAN, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE





*A mes parents*

## Remerciements

Je souhaite ici remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ma thèse. Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance aux deux rapporteurs de ce travail, M. Antoine Godard et M. Marc Brunel, pour avoir pris le temps de lire et de corriger avec soin ce manuscrit. Je remercie également Madame Christelle Kieleck et Messieurs Frédéric Druon, Ammar Hideur, Dominique Descamps, qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier nos partenaires, en particulier Ammar Hideur, Mincheng Tang et Rezki Becheker du Coria pour le prêt de la source de pompe à 1040 nm, ainsi que les personnes qui nous ont prêté des matériaux : Xavier Mateos de l'Université de Tarragone pour les cristaux de tungstate, Zongben Pan de l'Institute of Chemical Materials à Mianyang pour le CNGG, Michal Koselja de l'Institut de Physique de Prague pour le YAP, Thierry Georges d'Oxxius à Lannion pour le YAG et Samuel Poulain du Verre Fluoré à Rennes pour les fibres ZBLAN. Merci également à Frédéric Druon et à Hippolyte Dupont pour cette semaine de manip à Palaiseau ! Je remercie également la directrice du laboratoire, Isabelle Monnet, pour m'avoir accueillie au sein du CIMAP. Cette thèse a par ailleurs reçu le soutien de l'ANR, à travers le projet SPLENDID2.

Je remercie vivement la Région Normandie, qui m'a octroyé une bourse de thèse, ce qui m'a permis d'acheter du fromage, des pancakes et de la lecture pendant trois ans.

Lorsque je suis entrée dans l'équipe OML du CIMAP en 2014 pour un stage de L2, je n'imaginai pas jusqu'où cela me conduirait ! Surtout, merci à mes deux formidables directeurs de thèse, Patrice et Jean-Louis, pour votre disponibilité, votre gentillesse, pour vos précieux conseils, vos encouragements, et pour toutes les discussions, scientifiques ou non, que l'on a pu avoir. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous tout au long de ces années, et c'est grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui.

Un grand merci également à Pavel pour son aide tout au long de ces trois ans, en manip et dans la rédaction des articles, ainsi qu'à Alain en particulier pour les discussions sur les cours et pour les calculs de taux de transfert. J'ai énormément appris avec vous ! Merci aussi à Rémi pour ton aide sur la manip mode-lock.

Merci également à Michaël, Jean-Yves et Julie pour leurs conseils sur la pédagogie et pour l'aide dans la préparation des cours et des colles ; à Philippe et à Abdel pour les cafés et les moments de rigolade.

Passons à la joyeuse bande que j'ai fréquentée au labo et en dehors pendant cette thèse : Florent, Aline, Cesare, Kilian, Farah, Luz, Romain, Olivier. Merci pour tous les moments passé ensemble, pour les soirées et pour vos cadeaux d'anthologie !

Florent, merci pour ces trois ans passés à tes côtés, pour tous les moments inoubliables au bureau, en manip ou ailleurs. Cette thèse n'aurait pas été la même sans toi comme co-bureau !! Je te souhaite le meilleur pour l'avenir.

Aline, Cesare et Kilian, bon courage pour la dernière ligne droite !!

Merci également à toutes les autres personnes du laboratoire, Hervé, Jimmy, Kamel, Sylvain, Raphaël, Gurvan, Vivien, Liza, Imen, Emmanuelle, Marie-Pierre, Sarah, que j'ai cotôquées pendant ces trois ans et grâce à qui c'était toujours agréable de venir au

laboratoire ; à Stéphane qui a été un super voisin pendant deux ans (merci pour les parts de gâteaux pendant la rédaction !). Richard, merci d'être venu de loin exprès pour ma soutenance ! Et désolée pour ceux que j'aurais pu oublier.

Thierry, merci à toi pour être resté en contact longtemps après mon séjour au LAC et pour le mal que tu t'es donné pour notre article, et pour tout ce que tu m'as apporté.

Merci aux copains des aventures précédentes, de Btk ou d'ailleurs : Clément, Baptiste, Jérémy, Eloi, Oliver, Emilie, Florian, Augustin, Pierre-Alexis, Romain, Thomas, Alex, pour leur amitié.

Enfin, un immense merci à mes parents, qui me soutiennent depuis bien plus longtemps, et sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>8</b>
<b>I Etat de l'art</b>	<b>11</b>
<b>1 Généralités sur les applications des sources laser dans le moyen infra-rouge</b>	<b>12</b>
1.1 Des lasers pour les capteurs	12
1.1.1 Les capteurs « <i>in situ</i> »	13
1.1.2 Les capteurs à distance ou LIDAR	13
1.2 Des lasers pour la chirurgie	15
1.3 Des lasers pour créer d'autres lasers	16
1.3.1 Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO)	16
1.3.2 Les sources supercontinuum	17
<b>2 Les lasers à 2,3 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>19</b>
2.1 Applications spécifiques aux lasers à 2,3 $\mu\text{m}$	19
2.2 Panorama des sources laser existantes autour de 2,3 $\mu\text{m}$ autres que celles basées sur l'ion Thulium	21
2.2.1 Les lasers Raman	22
2.2.2 Les autres techniques non linéaires (OPO, DFG)	22
2.2.3 Les sources laser à semiconducteurs	22
2.2.4 Les sources laser basées sur des métaux de transitions ou des ions terres rares	23
2.2.5 Travaux pionniers	27
2.2.6 Développements récents	29
Conclusion	31
<b>II La transition <math>{}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5</math> de l'ion thulium</b>	<b>33</b>
<b>1 L'ion thulium</b>	<b>34</b>
1.1 La famille des ions terre rares et l'ion thulium	34
1.2 L'ion dans un matériau hôte	35
1.3 Les processus d'échange d'énergie entre ions voisins	38
<b>2 Propriétés des matrices étudiées</b>	<b>40</b>
2.1 Synthèse des matériaux	40
2.1.1 Matrices cristallines	40
2.1.2 Fabrication des fibres en verre ZBLAN	42
2.2 Propriétés thermo-mécaniques	44
2.2.1 Conséquences de la génération de chaleur dans le milieu à gain	46
2.2.2 Paramètres thermiques des matrices étudiées	47

2.3	Propriétés optiques	48
2.3.1	Energie de phonons	48
2.3.2	Transparence	50
2.4	Structure des matrices étudiées	51
2.4.1	Fluorures	51
2.4.2	Oxydes	54
2.4.3	Résumé des propriétés cristallographiques	56
2.5	Conclusion	57
<b>3</b>	<b>Spectroscopie de l'ion thulium dans des matrices de fluorures et d'oxydes</b>	<b>58</b>
	Introduction	58
3.1	Durées de vie des niveaux excités et taux de relaxation croisée	58
3.1.1	Principe de la mesure	58
3.1.2	Résultats	62
3.2	Mesure des sections efficaces	64
3.2.1	Méthodes expérimentales	64
3.2.2	Résultats	70
3.3	Taux d'ETU	96
	Conclusion	100
<b>III</b>	<b>Étude du régime laser</b>	<b>101</b>
	Introduction	102
<b>1</b>	<b>Le régime laser en pompage direct</b>	<b>105</b>
1.1	Le rôle de l'ETU : Cas du Tm :YLF et modélisation	105
1.1.1	Premiers résultats expérimentaux	105
1.1.2	Modèle analytique	108
1.1.3	Modèle numérique	113
1.1.4	Conclusion	119
1.2	Résultats laser	120
1.2.1	Tm :KYF	120
1.2.2	Tm :YAP	124
1.2.3	Tm :YAG	127
1.2.4	Tm :KLuW	130
1.2.5	Tm :CNGG	135
	Conclusion	138
<b>2</b>	<b>Le régime laser en pompage à upconversion</b>	<b>139</b>
2.1	Le mécanisme d'avalanche de photons	139
2.1.1	Introduction	139
2.1.2	Première démonstration	143
2.1.3	Modélisation	147
2.2	Résultats laser	156
2.2.1	Cristaux de Tm :KYF et Tm :YAG	156
2.2.2	Laser à fibre Tm :ZBLAN	158
	Conclusion : récapitulatif des lasers à upconversion étudiés	162
	Conclusion	164

**Conclusion générales et perspectives**

166

**Bibliographie**

168

# Introduction générale

Depuis leur invention en 1960 [1], les lasers n'ont de cesse de se diversifier, visant à couvrir de nouvelles gammes spectrales, à atteindre des puissances toujours plus grandes, dans des régimes allant du fonctionnement en continu aux impulsions brèves, et avec des systèmes toujours plus compacts et efficaces. En particulier, la gamme du moyen infrarouge est en pleine effervescence en raison de la présence de nombreuses raies d'absorption moléculaires et de plusieurs fenêtres de transmission atmosphériques. Les applications sont variées : biologie, environnement, médical, défense ou industrie.

Les lasers à solides basés sur des matériaux à gain dopés terres rares, se sont en particulier beaucoup développés ces dernières années. Il y a plusieurs raisons à cela. D'une part, de nouvelles architectures sont apparues : *thin-disk*, *slab*, amplificateurs d'impulsions courtes... D'autre part, les sources de pompage se sont multipliées et sont montées en puissance, ce qui a ouvert de nouvelles perspectives pour ces lasers.

Cette thèse s'inscrit dans ce mouvement et est consacrée à l'étude de lasers basés sur l'ion thulium autour de 2,3  $\mu\text{m}$ . L'ion  $\text{Tm}^{3+}$  est très connu pour sa transition extrêmement efficace à 1,9-2  $\mu\text{m}$  qui est exploitée aussi bien dans les cristaux massifs [2], les fibres [3] ou les disques minces [4], et qui a permis d'atteindre des puissances très élevées [5] et des impulsions de quelques dizaines de femtosecondes [6]. Un des intérêts de cette transition est qu'elle peut être pompée dans le proche infrarouge à 790 nm, où l'on dispose de diodes lasers commerciales efficaces (GaAlAs). Ces lasers thulium à 1,9  $\mu\text{m}$  sont maintenant disponibles commercialement et sont notamment très utilisés en chirurgie [7].

En revanche, les autres transitions du thulium, dans le bleu (0,48  $\mu\text{m}$  [8]), l'infrarouge proche (0,8  $\mu\text{m}$  [9], 1,47  $\mu\text{m}$  [10]) et le début du moyen infrarouge (2,3  $\mu\text{m}$ ), ont été très peu étudiées en comparaison de la transition à 1,9  $\mu\text{m}$ . Un effet laser sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  à 2,3  $\mu\text{m}$ , a été démontré pour la première fois en pompage flash en 1975 [11] et en continu dans une fibre ZBLAN en 1989 [12] puis dans un cristal de YLF en 1994 [13]. Quelques études ont ensuite été menées dans les années 1990-2000 mais l'efficacité restait faible. Un pompage par diode autour de 790 nm est possible, mais le processus de relaxation croisée entre ions thulium, qui rend la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  à 1,9  $\mu\text{m}$  extrêmement efficace, nuit à la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ .

En 2016, a émergé au CIMAP l'idée de reprendre l'étude de la transition à 2,3  $\mu\text{m}$ , présentant un potentiel insuffisamment exploré. Un premier laser impulsionnel, à blocages de modes, fut notamment démontré pour la première fois sur cette transition [14]. Cette thèse est la continuité de ces travaux. Elle a été financée par la Région Normandie (RIN Doctorant 100 %) et a bénéficié du soutien de l'ANR (projet SPLENDID 2, coordonné par le CIMAP avec pour partenaires les laboratoires Coria à Rouen, IRCP à Paris et Charles Fabry à Palaiseau).

Ce mémoire est organisé en trois chapitres.

Le premier est celui de l'état de l'art. On commencera par détailler les applications

générales des lasers moyen-infrarouges puis celles spécifiques aux lasers à  $\approx 2,3 \mu\text{m}$ . On présentera ensuite un panorama des sources existantes dans cette gamme spectrale, en terminant par celles basées sur les matériaux dopés thulium.

Le deuxième chapitre vise à comprendre les spécificités de la transition dans divers matériaux afin de guider le choix du matériau hôte. Après une introduction sur la spectroscopie de l'ion thulium, on exposera ensuite les propriétés physiques, thermiques et optiques des matériaux étudiés, en mettant l'accent sur l'influence de la structure de la matrice sur la spectroscopie de l'ion dopant. Enfin, on présentera les résultats de l'étude spectroscopique menée sur cette transition dans une dizaine de matrices. Peu de travaux existant sur cette transition laser, ce travail s'est focalisé sur la mesure des paramètres cruciaux dans une gamme de matériaux hôtes courants plutôt que sur l'étude approfondie d'un seul. Les temps de vie et les sections efficaces utiles pour la compréhension de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  ont été mesurés. Une étude des taux d'échanges d'énergie entre ions a également été réalisée dans le Tm :YLF.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du régime laser ; il est séparé en deux parties portant respectivement sur le fonctionnement laser en pompage direct et en pompage à upconversion. Dans chaque partie, on commencera par présenter les premiers résultats expérimentaux, obtenus dans le Tm :YLF, puis on s'intéressera à la modélisation du régime laser afin de mieux comprendre cette transition. Une attention particulière sera portée sur le rôle des transferts d'énergie entre ions. On exposera ensuite les résultats obtenus dans divers cristaux et fibres.



# Chapitre I

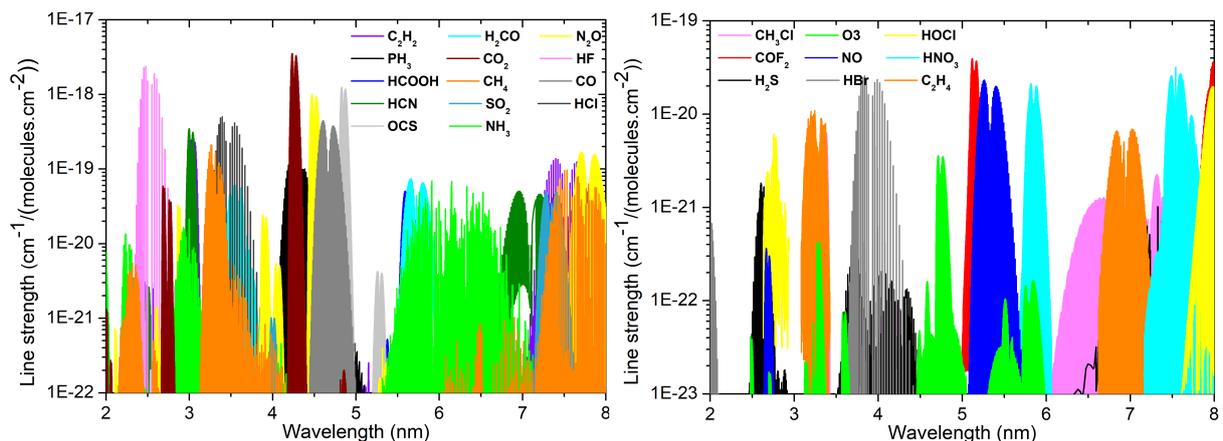
## Etat de l'art

# 1. Généralités sur les applications des sources laser dans le moyen infrarouge

Le développement de nouvelles sources laser émettant dans le moyen infrarouge [I.1](#) suscite actuellement un vif intérêt en raison des applications possibles, notamment dans les domaines de la défense, de la spectroscopie, de la détection à distance et de la biologie. Nous allons dans cette partie réaliser un tour d'horizon des principales applications des sources lasers moyen infrarouges.

## 1.1 Des lasers pour les capteurs

Il existe de nombreux types de capteur utilisant différents processus chimique ou physique pour la détection de gaz. Parmi ceux-ci, les capteurs utilisant des techniques optiques permettent une détection très sélective de molécules. Ils connaissent actuellement un fort développement. Un grand nombre de molécules présentent des raies d'absorption rovibrationnelles dans cette région du spectre électromagnétique (voir figure [I.1](#)). Ces raies d'absorption forment la signature spectrale de ces molécules et permettent donc de les identifier, d'où la dénomination de « fingerprint region » (empreinte digitale) donnée au moyen infrarouge en anglais.



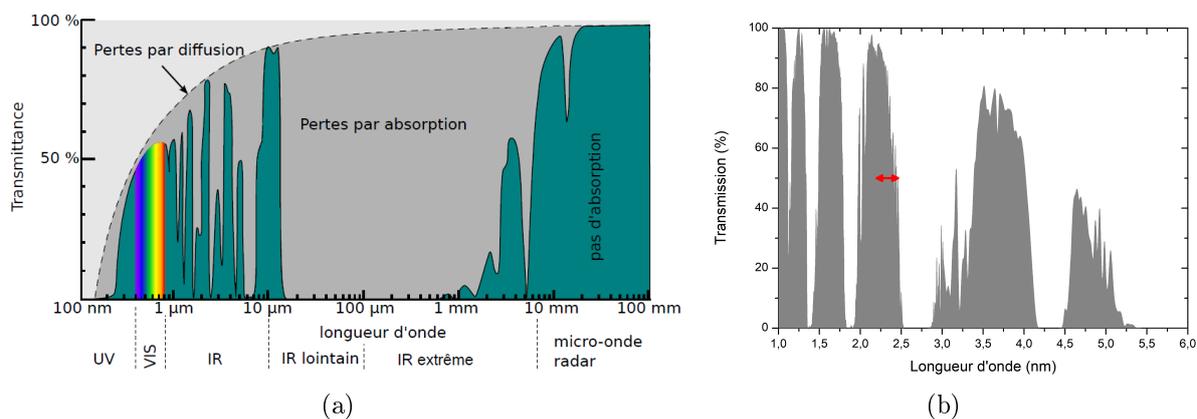
**FIGURE I.1** – Bandes d'absorption de quelques molécules ; figure réalisée d'après la base de données HITRAN <https://hitran.org/>

Par ailleurs, ce domaine spectral contient plusieurs fenêtres de transmission de l'atmosphère, dans lesquelles l'eau et le dioxyde de carbone n'absorbent presque pas (voir figure [I.2](#)).

Enfin, une large part du moyen infrarouge se situe dans une région du spectre peu dangereuse pour l'œil humain [I.2](#), car non transmise jusqu'à la rétine, qui est la partie la plus fragile et la plus importante de l'œil. Cela les rend intéressants pour des applications de détection à distance ou de télécommunication en espace libre.

I.1. La définition du moyen infrarouge varie selon les domaines. Dans les communautés scientifiques développant des capteurs ou des systèmes d'imagerie, le domaine situé entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  est dénommé « SWIR » (*Short Wavelength InfraRed*) ; le moyen infrarouge (MIR) se trouve entre 3 et 8  $\mu\text{m}$  et le LWIR (*Long Wavelength InfraRed*) se situe au-delà. Dans la communauté des lasers, on retient en général 2  $\mu\text{m}$  pour la limite marquant le début du moyen infrarouge. C'est cette définition que l'on utilisera par la suite.

I.2. Les seuils de dommage  $y$  sont en effet  $10^3$  à  $10^5$  (selon la durée de l'impulsion) fois plus élevés que dans le visible et le proche infrarouge [I.5](#).



**FIGURE I.2** – Transmission de l’atmosphère selon la longueur d’onde ; la double flèche rouge représente la gamme spectrale atteignable grâce à la transition  $3H_4 \rightarrow 3H_5$  [13]. (Sources : (a) Wikipédia et (b) la base de données ATRAN de la NASA)

### 1.1.1 Les capteurs «*in situ*»

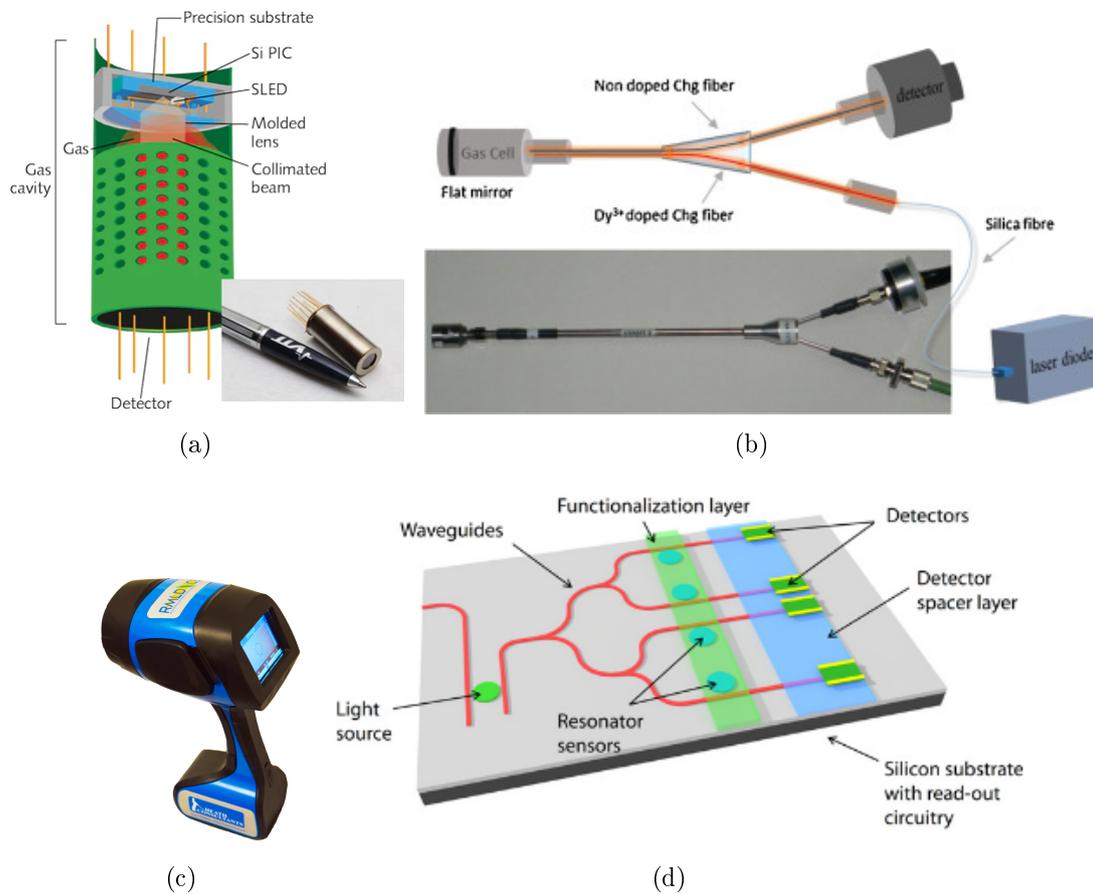
Une façon de mesurer une concentration de molécule dans un milieu est de diviser un faisceau laser en deux voies, l’une de référence et l’autre qui traverse le milieu. La comparaison du signal mesuré sur chacune des voies permet de déterminer le signal absorbé par la molécule et d’en déduire sa concentration dans le milieu étudié. La lumière peut interagir avec le milieu en espace libre ou bien via une onde évanescente dans un guide d’onde.

Différentes architectures peuvent être utilisées, à base de lasers solides, à fibre ou en guide d’onde ; quelques exemples sont présentés figure L.3. La mesure peut être déportée loin de l’instrument de contrôle, via des fibres par exemple, mais une partie du capteur a besoin d’être au contact du milieu, à la différence du lidar que l’on verra au paragraphe suivant. La plupart des applications de ces capteurs se trouvent dans le champ de la surveillance des polluants mais certains sont utilisés en médecine, par exemple pour analyser la composition de l’air exhalé [18–20] ou pour détecter le taux de glucose dans le sang de façon non invasive [21].

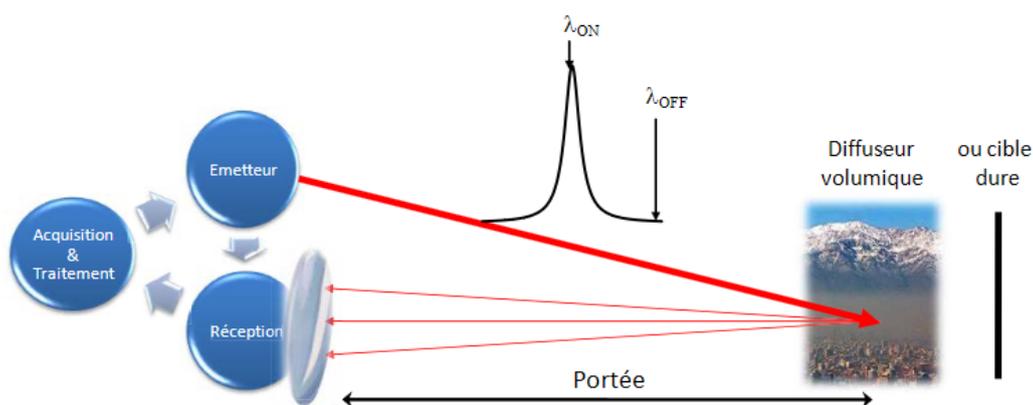
### 1.1.2 Les capteurs à distance ou LIDAR

Le LIDAR («Light Detection and Ranging») est l’équivalent du RADAR («Radiometry Detection and Ranging») dans le domaine optique. C’est un système composé d’un laser, d’une cible et d’un système de détection permettant de mesurer la lumière réfléchi sur cette cible («l’écho»). Ici, la portée peut être de plusieurs dizaines de kilomètres étant donné que l’on détecte la lumière réfléchi et non transmise. Cette technique permet de réaliser des mesures de vélocimétrie [22], de profils d’aérosols [23], d’altimétrie ...

Une des principales techniques de lidar est dite «à absorption différentielle», car elle repose sur la différence de lumière réfléchi entre deux longueurs d’ondes, l’une dans la raie d’absorption de la molécule d’intérêt et l’autre en dehors, permettant ainsi de s’affranchir des phénomènes de diffusion. Cette technique peut être résolue spatialement ou intégrée sur la ligne de visée («IP-DiAL»). Elle peut viser à réaliser des sondages atmosphériques ou à surveiller des sites industriels ; les contraintes sont alors différentes et sont résumées dans le tableau L.1. Étant donné les faibles rapports signaux à bruit et la distance entre la source et la cible, cette technique nécessite de disposer de sources laser énergétiques et très directives. Pour ces applications, on utilise donc en général des sources lasers solides ou fibrées et non des diodes lasers. On préfère utiliser des impulsions nanosecondes (obtenues par régime déclenché) que pico ou femtosecondes en raison de la rapidité de détecteurs et



**FIGURE I.3** – Quelques exemples d’architectures de capteurs de molécules basés sur leur absorption dans le moyen infrarouge. (a) Capteur de  $\text{CO}_2$  basé sur une diode superluminescente émettant dans la gamme 2,7-3,5  $\mu\text{m}$  (Crédits : VTT Technical Research Centre of Finland) ; (b) Capteur de  $\text{CO}_2$  utilisant des fibres dopées au dysprosium émettant à 4,35  $\mu\text{m}$  [16] ; (c) Dispositif commercial (Hetek Solutions Inc.) permettant de détecter des fuites de méthane, jusqu’à 100 m de distance grâce à une diode laser ; (d) Capteur intégré, utilisant une architecture de guides d’ondes en chalcogénures permettant de détecter différentes molécules (Méthanol, toluène, hexane, eau, tétrachlorométhane, acétone) à 3,55  $\mu\text{m}$ , [17].



**FIGURE I.4** – Schéma de principe d’un instrument LIDAR par absorption différentielle («DiAL») mono-espèce. Le système vise à mesurer la concentration d’une espèce moléculaire à l’état de traces dans l’atmosphère ; deux longueurs d’ondes sont émises, l’une dans la raie d’absorption ( $\lambda_{ON}$ ) et l’autre en dehors de toute absorption ( $\lambda_{OFF}$ ) [24].

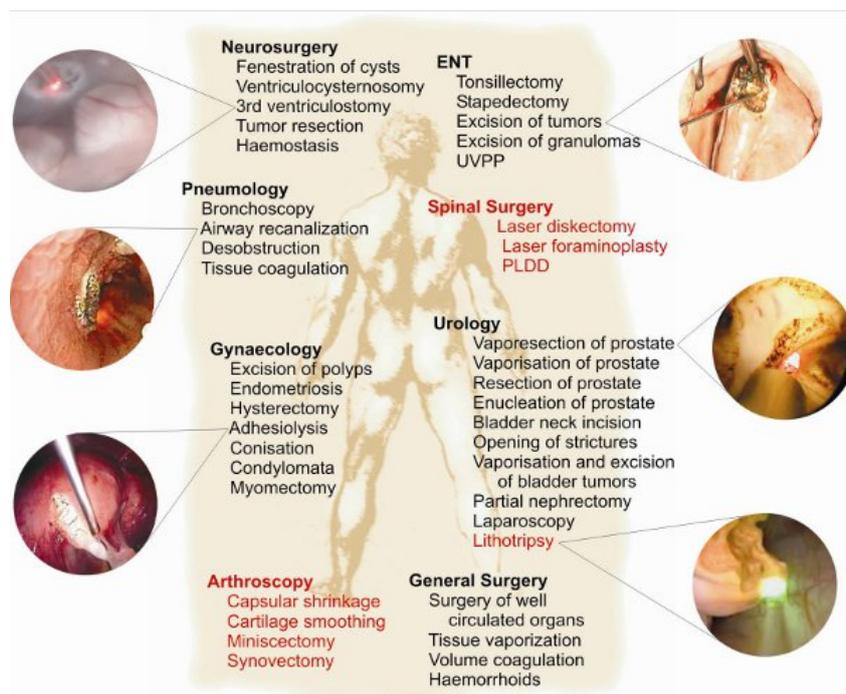
de la quantité de données à traiter.

**TABLE I.1** – Contraintes que doivent respecter les sources en fonction de la technique lidar choisie [24]

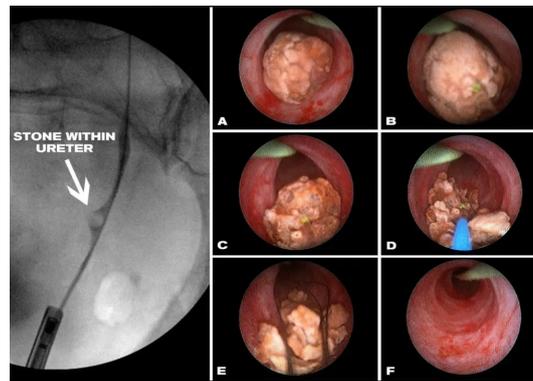
Applications	Technique	Portée	Porteur de l'instrument	Espèces	Energie nécessaire
Sondage atmosphérique	IP-DIAL DiAL	500 km 10 km	Satellite Sol ou aéroporté	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O...	>50 mJ >10 mJ
Surveillance de sites industriels	IP-DIAL DiAL	>100 m > km	Sol Sol	CH <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> O, CO, HCl, formaldéhyde, éthylène...	>μJ >10 mJ

## 1.2 Des lasers pour la chirurgie

Les lasers thulium autour de 2 μm ainsi que les lasers erbium autour de 2,8 μm sont disponibles commercialement et très utilisés en chirurgie pour réaliser des ablations. En effet, l'eau et donc les tissus biologiques sont absorbants dans ce domaine de longueur d'onde et le laser a pour effet de découper, brûler ou même vaporiser les tissus de certains organes, selon la puissance et le régime temporel utilisés ([7, 25–27], figure I.5). Cette technique présente plusieurs avantages par rapport à la chirurgie classique au scalpel. D'une part, l'absence de contact entre l'outil et le corps permet de diminuer les risques d'infections nosocomiales, et d'autre part, grâce à l'échauffement induit par le laser, les tissus sont cautérisés en même temps qu'ils sont découpés, permettant une meilleure cicatrisation.

**FIGURE I.5** – Les différentes applications médicales des lasers à 2 μm dans la chirurgie. Les applications en rouge sont celles où un laser impulsif est utilisé. [28]

Quant aux lasers Holmium à 2,1-2,2 μm, ils sont entre autre largement utilisés pour détruire les calculs rénaux. L'utilisation d'un laser guidé via un fibroscope (figure I.6), permet des opérations moins invasives que si elles étaient réalisées au scalpel.



**FIGURE I.6** – Exemple de lithotripsie (vaporisation d'un calcul rénal) par un laser holmium à 2,2  $\mu\text{m}$ . Le calcul est la masse claire sur les images ; on la voit disparaître progressivement sous l'action du laser. Source : <https://urologyclinictijuana.com/lithiasis-kidney-stones/laser-lithotripsy/>

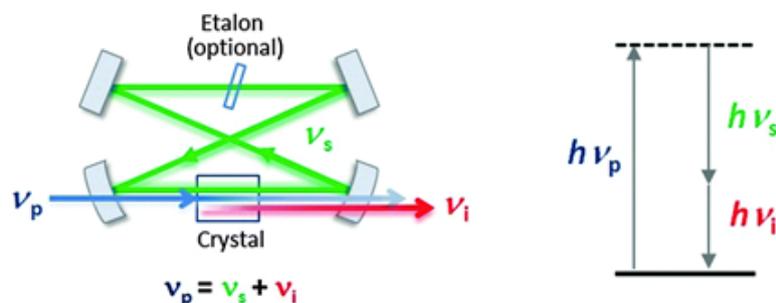
### 1.3 Des lasers pour créer d'autres lasers

L'idée ici est d'utiliser un faisceau laser pour générer un rayonnement cohérent dans une autre gamme spectrale via un phénomène non linéaire dans un cristal. Les différentes techniques utilisées sont les oscillateurs paramétriques optiques (OPO), les amplificateurs paramétriques optiques (OPA), la différence de fréquence (DFG), et les supercontinuum. Nous allons détailler les besoins en terme de sources de deux de ces techniques : les OPO et les supercontinuum.

#### 1.3.1 Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO)

Le principe d'un OPO est rappelé figure [I.7]. L'interaction entre un faisceau de pompe et un cristal génère deux faisceaux, dits «signal» et «idler» (=complémentaire). La conversion doit respecter les relation de conservation de l'énergie et d'accord de phase :  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$  et  $\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i$ . L'accord de phase est possible dans des matériaux biréfringents, en exploitant la différence d'indice de réfraction selon les axes [29].

On peut réécrire la relation de conservation de l'énergie en fonction des longueurs d'onde :  $\frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i}$ . On comprend qu'en vertu de cette relation, plus la longueur d'onde de pompe sera grande, plus on pourra accéder à de grandes longueurs d'ondes pour le signal et l'idler.



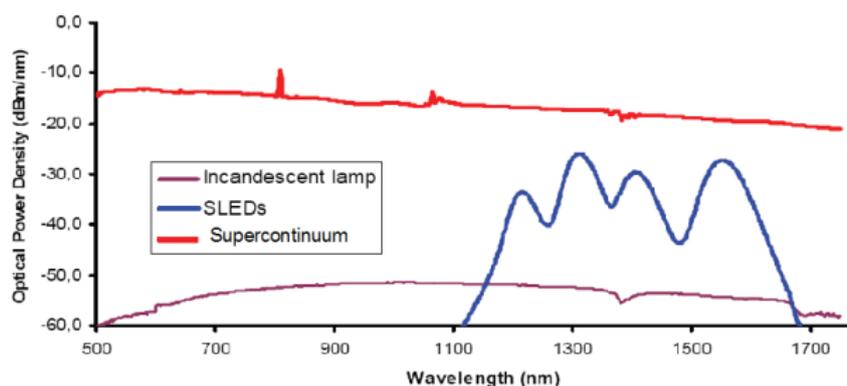
**FIGURE I.7** – Principe d'un oscillateur paramétrique optique : le faisceau de pompe de fréquence  $\nu_p$  génère deux faisceaux, dits signal et «idler», de fréquences  $\nu_s$  et  $\nu_i$ , via une interaction non linéaire dans un cristal bien choisi.

### 1.3.2 Les sources supercontinuum

Certaines applications nécessitent une source de lumière à la fois très large spectralement, cohérente spatialement et relativement puissante. De telles sources sont devenues possibles depuis l'avènement des supercontinuum à la fin des années 1990 [30-32].

Une source supercontinuum se forme lors de l'interaction entre une impulsion laser de forte puissance crête avec un milieu non linéaire [33]. Ce dernier se présente en général sous forme de fibre optique ou de guide d'onde, car il est plus facile d'atteindre des effets non linéaires dans ce type de milieu que dans des matériaux massifs en raison du confinement de la lumière dans un très petit espace. Plusieurs effets non linéaires sont en jeu dans l'élargissement du spectre et la formation de l'onde solitonique, et ont une importance différente selon les systèmes. Lorsqu'une pompe en régime femtoseconde est utilisée, l'automodulation de phase est le processus dominant. Lorsque la pompe est un laser picoseconde ou nanoseconde, l'effet Raman et le mélange à quatre ondes peuvent être importants.

La lumière laser est alors convertie en lumière extrêmement large spectralement, avec une bande passante pouvant être de l'ordre de l'octave [34,35]. Les sources supercontinuum sont maintenant utilisées dans de nombreuses techniques, en spectroscopie, biologie, étude de nouveaux matériaux (spectroscopie CARS<sup>I.3</sup> [38], microscopie super résolution STED<sup>I.4</sup> [39], la microscopie confocale [40,41], la cytométrie en flux [42,43], la spectrométrie [44...]).



**FIGURE I.8** – Spectre d'émission d'une source Supercontinuum commerciale dans le visible et proche infrarouge et comparaison avec les spectres d'une lampe à incandescence et une LED infrarouge [45], à partir de NKT Photonics <http://www.nktphotonics.com/side5224.html>.

Si les sources supercontinuum dans le proche-infrarouge commencent à être matures, un des défis actuels est d'étendre cette technique de plus en plus loin dans l'infrarouge [34,46,47]. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire que le matériau non linéaire soit transparent vers les grandes longueurs d'ondes (les sources commerciales, basées le plus souvent sur des fibres silices, sont en général limitées à 2,5  $\mu\text{m}$ ). Dans ce but, des verres fluorés [48], des verres de chalcogénures [49], des oxydes de tellures [50], ou encore des semiconducteurs à base de germanium [34] ont été utilisés.

La deuxième contrainte à prendre en compte pour générer un supercontinuum dans le moyen infrarouge est de pomper le milieu non linéaire dans son régime de dispersion anormale, c'est-à-dire dans une longueur d'onde supérieure à celle du zéro de dispersion. Cela permet la génération et la propagation de solitons jouant un rôle majeur dans le

I.3. Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy, technique largement utilisée en biologie afin d'étudier la composition chimique de cellules à l'échelle moléculaire [36] ou d'imager différents organes [37].

I.4. Stimulated Emission Depletion Fluorescence Microscopy, qui permet une résolution sous la limite de diffraction en champ lointain [39].

processus d'élargissement du spectre [45]. Or les longueurs d'onde de zéro dispersion sont plus élevées dans les matériaux qui permettent d'atteindre le moyen infrarouge que dans la silice. De plus, les techniques de microstructuration, qui permettent de diminuer artificiellement la valeur de la longueur d'onde de zéro dispersion, sont encore très limitées dans ces matériaux.

**TABLE I.2** – Paramètres optiques de quelques matériaux utilisés pour la génération de supercontinuum [46]

Matériau	$n_2/n_2(\text{Silice})$ <sup>I.5</sup>	Plage de transparence ( $\mu\text{m}$ )	ZDW <sup>I.6</sup> ( $\mu\text{m}$ )
Silice	1,0	0,2-3,5	1,26
Verre ZBLAN <sup>I.7</sup>	1,2	0,5-5,5	1,71
Verre Tellurite	19	0,5-4,5	2,13
Chalcogénure $\text{As}_2\text{S}_3$	200	0,6-12	4,8
Chalcogénure $\text{As}_2\text{Se}_3$	600	1,0-16	7,5
Chalcogénure basé sur du tellure	$\approx 1000$	1,5-25	$> 7,5$

Le tableau I.2 répertorie les paramètres importants pour la génération de supercontinuum dans les principaux matériaux utilisés. Par exemple, on voit qu'il est possible d'atteindre dans les verres fluorés des émissions allant jusqu'à 5,5  $\mu\text{m}$  à condition de disposer d'une source de longueur d'onde supérieure à 1,7  $\mu\text{m}$  ; il s'agit souvent d'un laser à base de thulium émettant à 1,9  $\mu\text{m}$  sur la transition  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  [51]. Dans le cas des verres tellurites, on constate qu'il est nécessaire que la pompe ait une longueur d'onde supérieure à 2,1  $\mu\text{m}$ .

Que ce soit dans le cas des oscillateurs paramétriques optiques ou de la génération de supercontinuum, les contraintes sur la source de pompe sont similaires : elle doit être impulsionnelle, de haute puissance crête et de bonne qualité spatiale, les effets non linéaires étant très sensible à la densité de puissance et à la qualité du faisceau de pompe. Là encore les sources laser à solides ou fibrées sont des techniques de choix pour ce type d'applications.

I.5.  $n_2$  : indice non-linéaire. Plus il est petit, plus il est nécessaire de disposer d'une forte puissance de pompe et d'une grande longueur de fibre pour générer un supercontinuum.

I.6. Zero Dispersion Wavelength, longueur d'onde de zéro dispersion

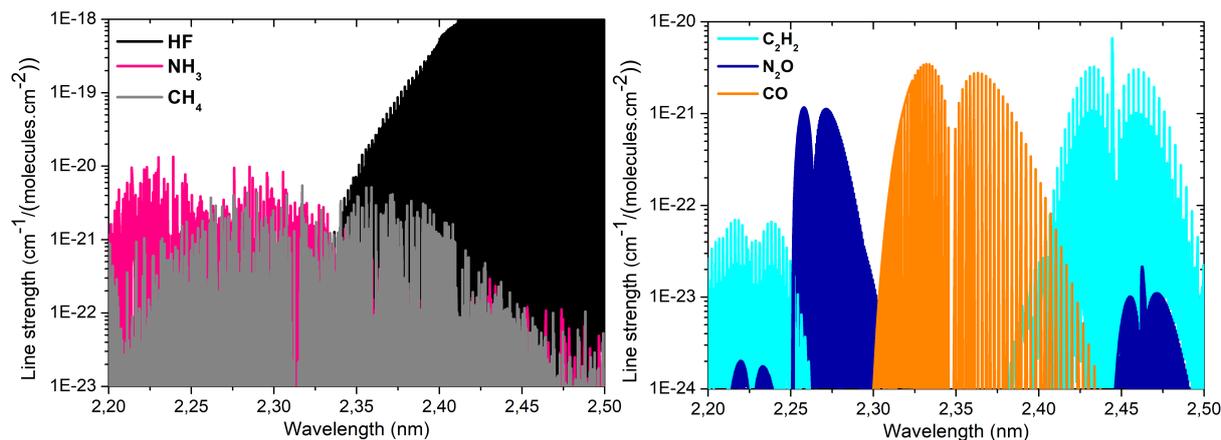
I.7. ZBLAN : verre fluoré de composition  $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$

## 2. Les lasers à 2,3 $\mu\text{m}$

### 2.1 Applications spécifiques aux lasers à 2,3 $\mu\text{m}$

Après ce rapide tour d'horizon des applications des sources moyen infrarouge, nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux applications des lasers situés à 2,3  $\mu\text{m}$ , qui constituent l'objet de ce travail.

Un certain nombre de gaz polluants et/ou à effet de serre (acide fluorhydrique, ammoniac, monoxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote, formaldéhyde) ainsi que le glucose présentent des bandes d'absorption dans cette gamme spectrale (figure I.9).

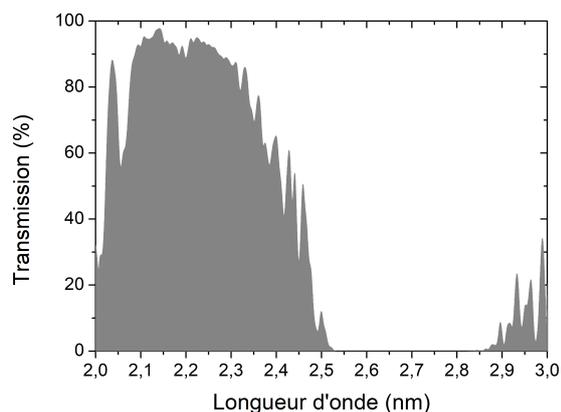


**FIGURE I.9** – Bandes d'absorption de quelques molécules autour de 2,3  $\mu\text{m}$ . (HF,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et CO ). Figure réalisée d'après la base de données HITRAN <https://hitran.org/>

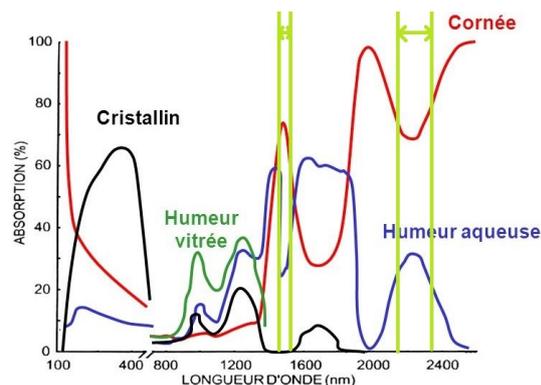
De plus, cette région correspond à une des fenêtres de transmission de l'atmosphère (appelée « bande K »). Il est donc envisageable de créer des systèmes lidar basés sur des sources à 2,3  $\mu\text{m}$ . Cette gamme de longueurs d'ondes figure en outre parmi les moins dangereuses pour l'œil humain, car le profil d'absorption à travers l'œil (figure I.11) y est similaire à celui de la fameuse zone dite de « sécurité oculaire » entre 1,5 et 1,55  $\mu\text{m}$  [52].<sup>I.8</sup> Il s'agit donc d'une plage spectrale très intéressante pour réaliser de la détection à grande distance pour laquelle on a besoin d'envoyer sans risque un faisceau de forte puissance dans l'atmosphère.

On trouve déjà dans la littérature des articles concernant la détection à relativement faible distance de méthane, monoxyde de carbone et de formaldéhyde à l'aide de lasers à 2,3  $\mu\text{m}$ . Il s'agit la plupart du temps de diodes [53–60], et plus rarement de laser à fibres dopées thulium [61, 62]. Les applications sont principalement la détection *in situ* de fuite de gaz dans des installations telles que des incinérateurs de déchets ou mines de charbon (figure I.12). Le développement de sources plus puissantes, énergétiques et de bonne qualité spatiale à 2,3  $\mu\text{m}$ , dont les travaux réalisés dans cette thèse constituent la première brique, pourraient permettre d'augmenter les performances de ce type de

I.8. L'absorption y est nulle dans le cristallin, d'environ 80 % pour la cornée et de 25% pour l'humeur aqueuse. Le premier milieu « vu » par le rayonnement est la cornée, qui présente une résistance aux rayonnements similaire à celle de la peau, ainsi qu'un pouvoir régénératif très important. De plus l'absorption n'y étant pas égale à 100% (comme autour de 2  $\mu\text{m}$  ou au delà de 2,5  $\mu\text{m}$ ), l'énergie déposée est répartie dans toute son épaisseur et non dans un faible volume, ce qui rendrait le dommage plus important. La puissance transmise à travers la cornée est faible et est encore absorbée par l'humeur aqueuse avant d'atteindre la rétine.

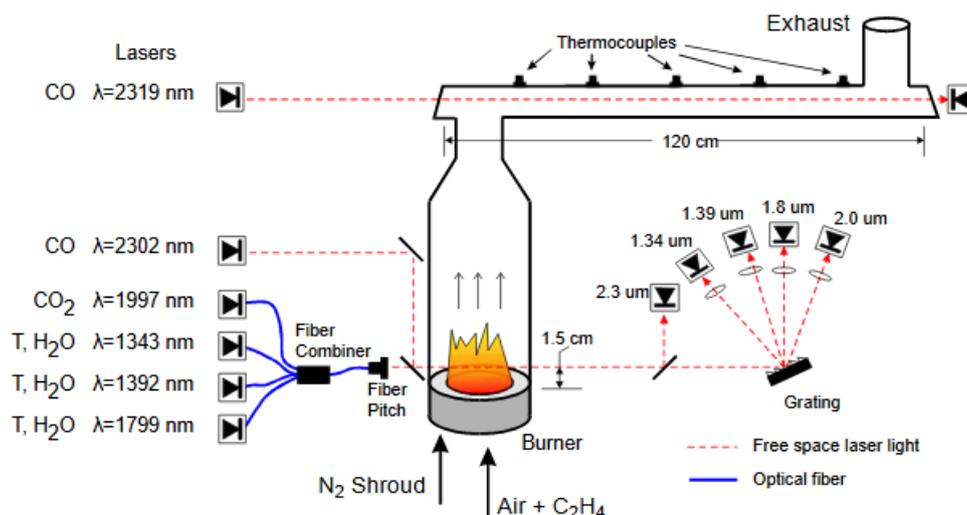


**FIGURE I.10** – Transmission de l’atmosphère entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ . Figure réalisée à partir des données de la NASA <https://atran.arc.nasa.gov/>, pour une altitude de 0 m et une latitude de  $43^\circ$ , en direction du zénith.



**FIGURE I.11** – Absorption des différents composants de l’œil humain en fonction de la longueur d’onde [52]

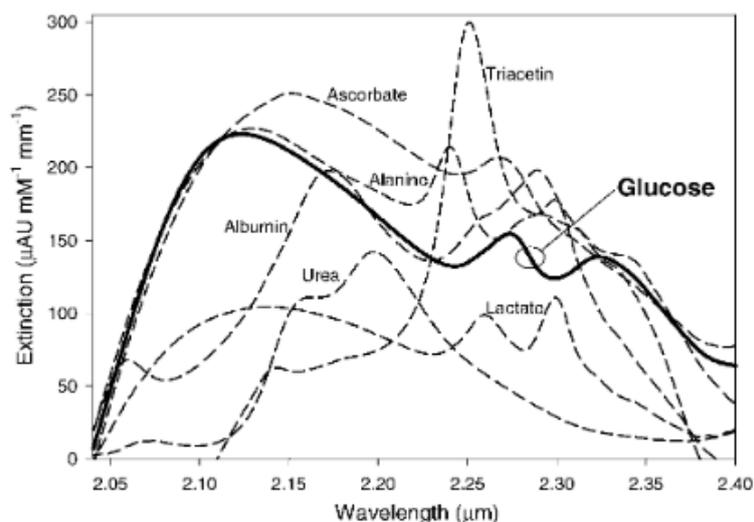
capteur, notamment en terme de portée, et de les étendre à d’autres molécules (acide fluorydrique, ammoniac, protoxyde d’azote).



**FIGURE I.12** – Expérience de mesure du taux de monoxyde de carbone en différents points d’une installation de combustion [63]

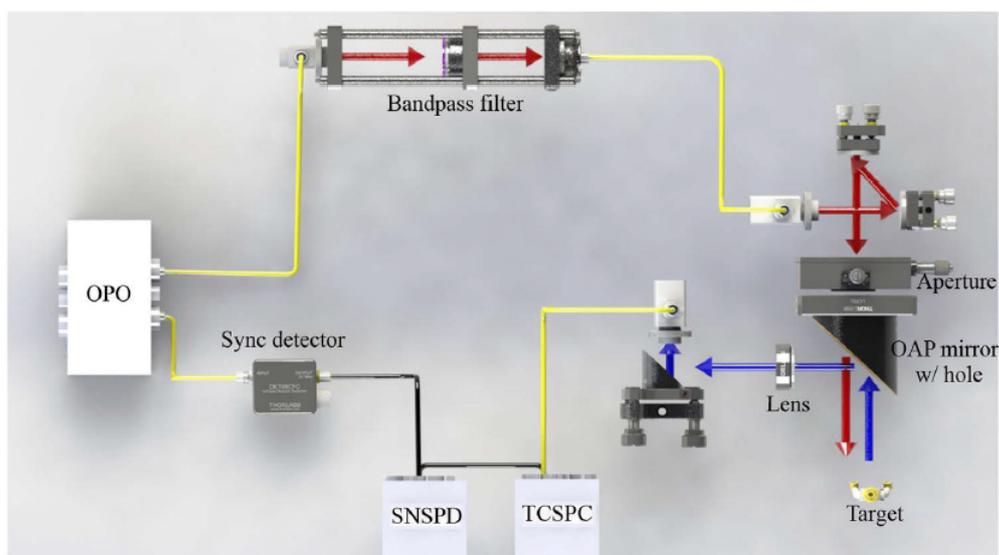
De plus, en raison de l’absorption de la liaison C-H autour de 2,3  $\mu\text{m}$ , d’autres composés tels que l’humus [64], ou les dérivés de pétrole [65, 66], présentent une bande d’absorption dans cette région, ce qui suggère d’autres applications potentielles de ces lasers. En particulier, l’absorption à 2,3  $\mu\text{m}$  a déjà été utilisée avec succès pour cartographier les résidus de pétrole laissés par une marée noire [66], de même que la réflectance à 2,3  $\mu\text{m}$  pour mesurer le taux d’humus présent dans la terre [64]. Des expériences de détection de glucose utilisant des diodes laser à 2,3  $\mu\text{m}$  ont également été reportées [59, 60, 67]. Il y a en effet un grand intérêt à développer, notamment pour les personnes diabétiques, des méthodes non invasives de mesure du taux de glucose dans le sang (cf figure I.13).

Outre la détection d’espèces gazeuses, les systèmes LIDAR peuvent aussi être utilisés pour des applications de cartographie de cibles. Un exemple est montré dans la figure I.14 [68] avec un LIDAR basé sur un OPO à 2,3  $\mu\text{m}$ ; pour de telles applications, il pourrait



**FIGURE I.13** – Spectre d'absorption du glucose et de quelques autres biomolécules dans la région entre 2,0 et 2,5  $\mu\text{m}$ . Pour cette application, il est nécessaire de disposer d'une source accordable autour de 2,3  $\mu\text{m}$  afin de tracer le profil spectral de l'échantillon de façon à pouvoir distinguer quelle espèce est présente [60].

être utile de disposer de lasers solides ou fibrés, à la fois moins complexes et coûteux que les OPO et plus puissants et brillants que les diodes.



**FIGURE I.14** – Expérience où un OPO à 2,3  $\mu\text{m}$  est utilisé pour cartographier une cible à l'aide d'un système LIDAR [68]

Enfin, comme cela a été détaillé dans la partie [1.3], les expériences de génération d'effet non linéaires tels que OPOs ou supercontinuum pourraient bénéficier de nouvelles sources impulsionnelles, de forte puissance crête et de bonne qualité spatiale, autour de 2,3  $\mu\text{m}$ , afin d'atteindre des longueurs d'ondes plus lointaines.

## 2.2 Panorama des sources laser existantes autour de 2,3 $\mu\text{m}$ autres que celles basées sur l'ion Thulium

Nous allons, dans cette partie, réaliser un bref panorama des sources laser existantes dans la gamme spectrale qui nous intéresse, autres que celles basées sur l'ion Thulium

(qui seront l'objet de la partie suivante).

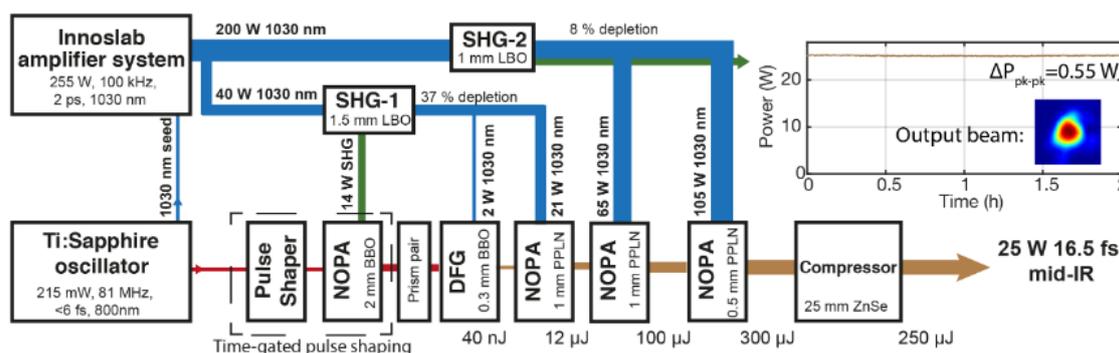
### 2.2.1 Les lasers Raman

L'effet Raman [69] est un phénomène de diffusion inélastique dans un matériau entre les ondes de vibration de celui-ci et l'onde incidente, conduisant à un décalage en fréquence de cette dernière ; l'effet Raman stimulée est un cas particulier de celui-ci où une onde cohérente se forme et est amplifiée dans le milieu. Ce dernier est en général une fibre optique car les effets non linéaires y sont plus faciles à atteindre en raison du confinement de la lumière dans leur coeur et de leur grande longueur par rapport à un matériau massif.

Les lasers Raman sont des lasers qui exploitent cette émission Raman stimulée comme phénomène conduisant à du gain au lieu de l'émission stimulée sur une transition électronique comme dans les lasers «classiques» [70]. *In fine*, on peut donc par effet Raman, obtenir à partir d'un laser de pompe, une émission de longueur d'onde décalée par rapport à celle-ci. Etant donné que le décalage repose sur une diffusion inélastique et non sur des transitions électronique discrètes, on dispose d'une grande souplesse dans l'accordabilité. Le décalage entre les deux longueurs d'ondes dépend du matériau ; par exemple dans les fibres silices, il est d'une centaine de nanomètres. Des lasers Raman pompés par des lasers thulium à 2,0  $\mu\text{m}$  ont été reportés, à 2,2  $\mu\text{m}$  à partir de fibres silices dopées au  $\text{GeO}_2$  [71], ou à 2,3  $\mu\text{m}$  à partir d'un cristal de  $\text{BaWO}_4$  [72].

### 2.2.2 Les autres techniques non linéaires (OPO, DFG)

Les techniques non linéaires déjà détaillées dans la partie 1.3 telles que l'oscillation paramétrique optique (OPO) [73] ou la différence de fréquence (DFG) [74], permettent de couvrir un spectre extrêmement large en étendant, à l'aide de cristaux non linéaires, la gamme spectrale des sources primaires émettant dans le proche IR. Ces techniques permettent d'obtenir de très larges gammes de puissance et de durée, jusqu'au régime femtoseconde. Leur inconvénient est d'être relativement complexes (en particulier, leurs performances dépendent très fortement de la qualité du faisceau de pompe), souvent encombrantes, et présentent des efficacités limitées (surtout lorsqu'elles sont cascadées).



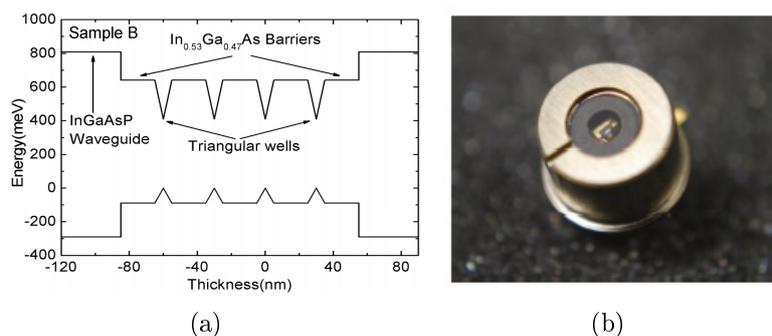
**FIGURE I.15** – Exemple de montage d'OPCPA (*Optical Parametric Chirped Pulse Amplification*) délivrant des impulsions de 25 W de puissance moyenne et d'une largeur à mi-hauteur de 16,5 fs, centrées à 2,2  $\mu\text{m}$  [75].

### 2.2.3 Les sources laser à semiconducteurs

Pour atteindre les longueurs d'onde du moyen infrarouge avec des sources à semiconducteurs fonctionnant à température ambiante, il est nécessaire de disposer de matériaux à faible énergie de bande interdite, ce qui a longtemps été difficile. Les longueurs d'ondes supérieures à 4  $\mu\text{m}$  ont été atteintes en exploitant des transitions à l'intérieur de la bande de conduction (et non entre la bande de conduction et la bande de valence). Ces sources,

appelées diodes laser à cascade quantique, couvrent maintenant une large gamme spectrale jusqu'aux térahertz. Deux voies ont été explorées au cours des vingt dernières années pour combler l'intervalle entre les diodes télécoms et les lasers à cascade quantique.

La première consiste à repousser les limites de la filière InP, qui est très bien maîtrisée dans le domaine des télécoms. Des longueurs d'ondes supérieures à 2  $\mu\text{m}$  peuvent être obtenues grâce à des puits quantiques GaInAs dans des systèmes InGaAsP/InP [76-79]. Ces techniques nécessitent une ingénierie très complexe des contraintes entre les puits et les barrières dans le matériau, et à 2,3  $\mu\text{m}$ , les performances sont encore faibles avec des puissances de sortie de l'ordre du milliwatt.



**FIGURE I.16** – Exemples de diodes laser à 2,3  $\mu\text{m}$  : (a) Structure à base d'InGaAsP/InP [78] ; (b) Diode GaAs DFB commerciale (Norcada, NL2327-B).

La deuxième voie explorée pour couvrir la gamme entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  utilise le système de matériaux GaInAsSb/AlGaAsSb épitaxiés sur substrat GaSb. Ces diodes sont étudiées sous plusieurs formes.

Sous forme de barrettes de diodes, ces sources permettent d'obtenir des puissances de l'ordre de la dizaine de watts, au détriment cependant de la qualité spatiale de faisceau [80,81]. En configuration VCSELs (Lasers à cavité verticale émettant par la surface), le fonctionnement en régime continu, à température ambiante et en pompage électrique a été atteint en 2008 [82,83]. Ces systèmes offrent de bonnes qualité de faisceau, sont mono-modes spectralement et permettent une accordabilité de quelques dizaines de nanomètres, mais la puissance de sortie reste là aussi limitée à quelques centaines de microwatts en pompage électrique [84] et à quelques milliwatts en pompage optique [85]. Sous forme de DFB (*Distributed Feedback laser*, où un réseau est intégré dans le matériau à gain), les diodes GaSb atteignent quelques dizaines de milliwatts à température ambiante, avec une accordabilité de quelques nanomètres [86-89]. De telles sources sont maintenant disponibles commercialement.

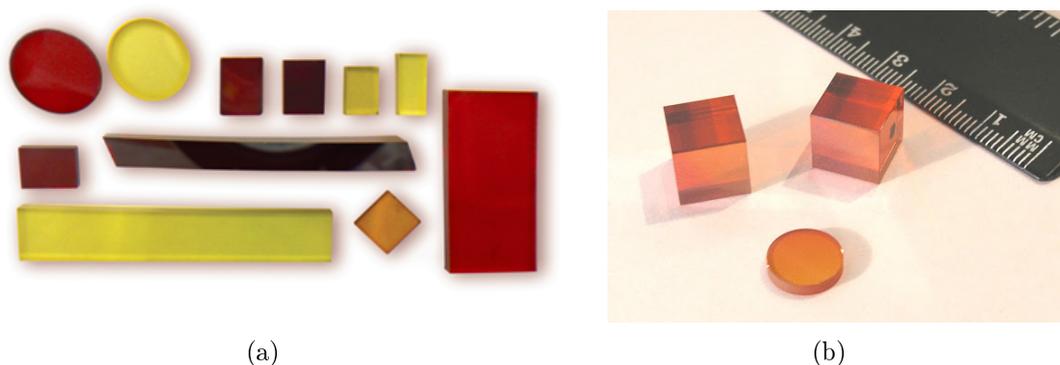
Des sources originales à base de GaSb intégrant des cristaux photoniques sont également étudiées [90,91] afin de repousser les limites des lasers semiconducteurs à 2,3  $\mu\text{m}$ .

En résumé, ces technologies présentent l'avantage d'être compactes et accordables ; cependant, le régime impulsionnel est pour l'instant peu étudié et, comme pour la plupart des diodes lasers, il est difficile de concilier puissance et qualité de faisceau.

#### 2.2.4 Les sources laser basées sur des métaux de transitions ou des ions terres rares

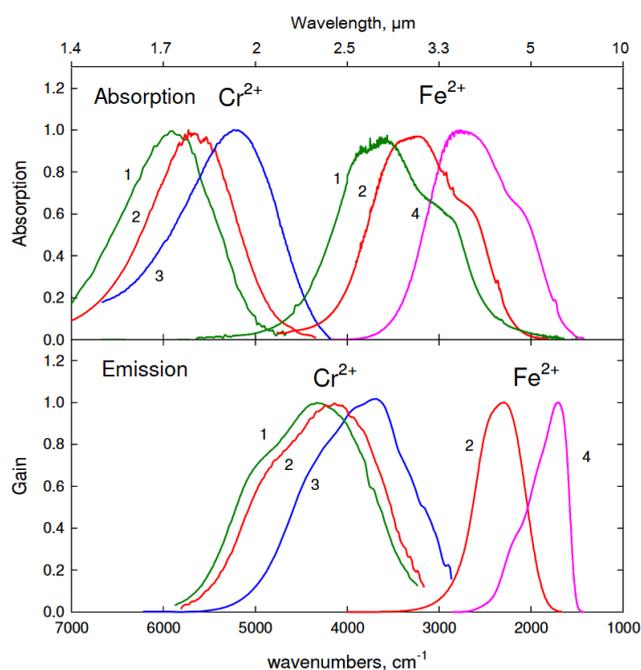
Parmi les lasers à solides émettant dans la région 2-3  $\mu\text{m}$ , on trouve, d'une part, les chalcogénures (ZnSe, CdSe) dopés aux métaux de transition (Chrome, Cobalt, Fer) ; d'autre part, les cristaux, fibres ou céramiques dopés aux ions terres rares (Erbium, Holmium ou Thulium).

## sources laser basées sur des métaux de transition



**FIGURE I.17** – Cristaux de ZnSe et de ZnS dopés aux ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (<https://www.ipgphotonics.com/en/products/components/mid-ir-crystals> et [http://www.issp.ac.ru/lpcbc/DANDP/ZnSe-Cr&Fe\\_adv.html](http://www.issp.ac.ru/lpcbc/DANDP/ZnSe-Cr&Fe_adv.html)).

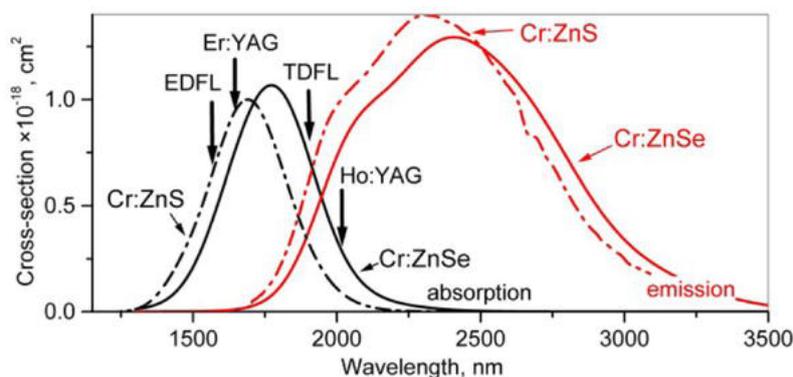
Les ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  introduits dans différentes matrices (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdSe, CdMnTe) permettent d'obtenir une large émission autour de  $2.5 \mu\text{m}$  et  $4.5 \mu\text{m}$ , respectivement. Le plus étudié d'entre eux est le  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  qui a permis d'obtenir des impulsions de quelques dizaines de femtosecondes et des puissances de l'ordre de la centaine de watts [92, 93].



**FIGURE I.18** – Spectres d'absorption et d'émission des cristaux de ZnS(1), ZnSe(2), CdSe(3) et CdMnTe (4) dopés aux ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (d'après [94]).

Ces matériaux ont pour avantage de présenter de larges raies d'émission et d'absorption, des sections efficaces élevées, de basses énergies de phonon et de bonnes conductivités thermiques. En revanche, leur croissance n'est pas encore aussi bien maîtrisée que celle des fluorures et des oxydes et il est difficile d'obtenir des gros cristaux. Par ailleurs, le spectre d'absorption des ions chrome est situé autour de  $1,7\text{-}1,8 \mu\text{m}$  selon les matrices (voir figure [I.18]), rendant difficile l'accès à un pompage puissant par diode ; ils sont donc généralement pompés par un laser Thulium [95] à  $1,9 \mu\text{m}$  ou par un laser erbium à  $1,6 \mu\text{m}$ ,

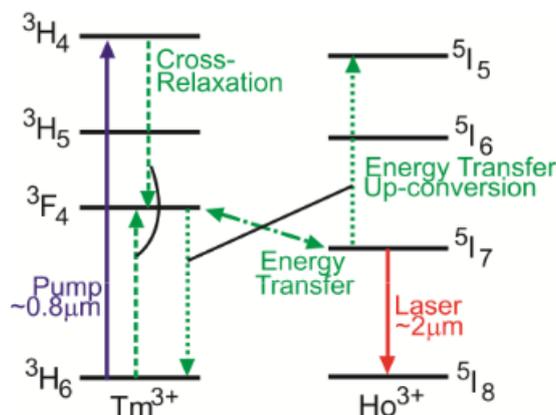
eux-mêmes pompés par diode, ce qui ajoute de la complexité au système. Quant aux matériaux dopés aux ions fer, ils absorbent autour de  $2,8 \mu\text{m}$  et sont donc en général pompés par laser erbium, ce qui ajoute là encore un étage supplémentaire.



**FIGURE I.19** – Spectres d’absorption et d’émission du Cr :ZnS (pointillés) et Cr :ZnSe (traits pleins) et principaux lasers de pompe disponibles dans la zone d’absorption (flèches noires). *EDFL* : Erbium-Doped Fiber Laser ; *TDFL* : Thulium-Doped Fiber Laser.

### Sources laser basées sur des ions de terres rares

L’ion holmium permet d’atteindre une émission autour de  $2,2 \mu\text{m}$  et est en général pompé dans la bande d’émission à  $1,9 \mu\text{m}$ , souvent par laser Thulium [96-98]. Une façon de diminuer le coût énergétique d’un tel système est de codoper le matériau avec des ions thulium, qui, une fois pompés à  $800 \text{ nm}$  dans le niveau  $^3\text{H}_4$ , vont transmettre leur excitation à l’holmium [99, 100]. Le développement récent des diodes InGaAs et GaSb à  $1,9 \mu\text{m}$  a néanmoins permis des tests de pompage direct par diode [101, 102].



**FIGURE I.20** – Laser Holmium pompé à  $800 \text{ nm}$  grâce au codopage avec l’ion thulium [100]

Comme pour les lasers thulium à  $1,9 \mu\text{m}$ , les matrices les plus courantes des lasers holmium sont les fibres en silice et les cristaux tels que le YAG et de YAP, qui offrent de très bonnes propriétés mécaniques et thermiques et qui sont déjà très utilisées dans le visible et le proche infrarouge.

Même si cela ne concerne pas la région  $\approx 2,3 \mu\text{m}$ , on peut brièvement mentionner les autres lasers moyen-infrarouges basés sur des ions terres rares, afin de mieux situer ce travail dans une vision d’ensemble des développements actuels. Outre les très connues sources thulium à  $1,9\text{-}2 \mu\text{m}$  qui sont maintenant matures commercialement [1.9], les plus étudiées sont celles à base d’erbium à  $2,8 \mu\text{m}$  et  $3,5 \mu\text{m}$ .

I.9. La transition à  $\approx 1,9 \mu\text{m}$  de l’ion thulium sera détaillée lorsque l’on abordera les aspects spectroscopiques de la transition à  $2,3 \mu\text{m}$ . Ils peuvent être pompés autour de  $800 \text{ nm}$  par diode [3] ou à  $1,68 \mu\text{m}$ ,

La transition à 2,8  $\mu\text{m}$  (fig. I.21) peut être pompée très efficacement dans le proche infrarouge via des processus d'échanges entre ions [106], de façon similaire à ce qui se passe dans le thulium, comme nous le verrons dans la partie I.3.

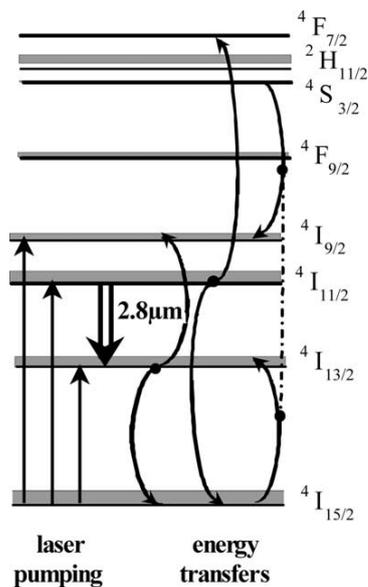


FIGURE I.21 – La transition à 2,8  $\mu\text{m}$  de l'erbium peut être pompée à 800, 980 ou 1545 nm. [106]

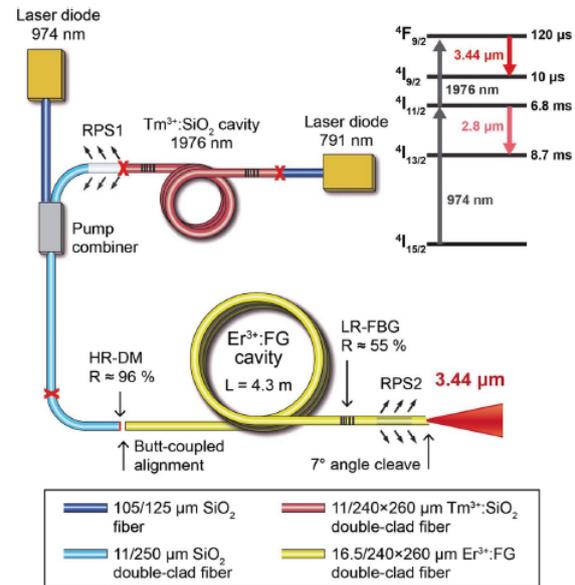


FIGURE I.22 – La transition à 3,5  $\mu\text{m}$  est ici pompée à la fois par une diode à 974 nm et par un laser Thulium à 1,9  $\mu\text{m}$ . [107]

Actuellement, ces lasers atteignent des puissances de quelques dizaines de watts [108–110] et ont été démontrés en régime impulsionnel (déclenché [111–113] ou en verrouillage de modes [114, 115]). Quant à la transition à 3,5  $\mu\text{m}$  (fig. I.22), elle est plus compliquée à obtenir et nécessite un schéma de pompage complexe à plusieurs longueurs d'ondes pour être efficace, comme on peut le voir sur la figure I.22. Ces lasers atteignent des puissances de l'ordre du watt [107] en régime continu, et ont été démontrés en régime impulsionnel ([116, 117]). On peut également citer les transitions à 2,86, 3,22 et 3,95  $\mu\text{m}$  de l'holmium, [118–122]; celle à  $\approx 3,2$   $\mu\text{m}$  du dysprosium [123–127], ainsi que celle à 3,5  $\mu\text{m}$  du praséodyme ([128]);

Une autre option, qui a été relativement peu étudiée jusqu'à présent, consiste à exploiter la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , qui correspond à une émission autour de 2,3  $\mu\text{m}$ . C'est sur cette voie qu'a porté ce travail de thèse.

La figure I.23 montre les niveaux d'énergie de l'ion thulium. Il existe quatre transitions laser qui peuvent être pompées à  $\approx 790$  nm : la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ( $\approx 0,8$ )  $\mu\text{m}$ , la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ( $\approx 1,9 - 2,0$ )  $\mu\text{m}$ , la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  ( $\approx 1,45$ )  $\mu\text{m}$ , et la transition qui nous intéresse à 2,3  $\mu\text{m}$  ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ) [I.10]. Les temps de vie des différents niveaux diffèrent selon les matrices, mais dans tous les matériaux, les niveaux  ${}^3\text{F}_{2,3}$  et  ${}^3\text{H}_5$  ne sont pas stables et se désexcitent rapidement (en quelques microsecondes), en émettant des phonons vers les niveaux  ${}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{F}_4$ , respectivement [I.11]. Les niveaux  ${}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{F}_4$  sont eux beaucoup plus stables, ce dernier possédant un temps de vie particulièrement long,

directement dans le niveau émetteur (pompage *in-band* [103]). et atteignent actuellement des puissances de l'ordre du kilowatt pour les versions fibrées [3] et de l'ordre de la dizaine de watts dans les versions solides [104, 105].

I.10. D'autres niveaux d'énergie supérieure existent (les premiers étant le  ${}^1\text{G}_4$  et le  ${}^1\text{D}_2$  qui conduisent à des émissions dans le bleu.)

I.11. La notion de désexcitation par émission de phonons sera étudiée plus en détail dans le chapitre II

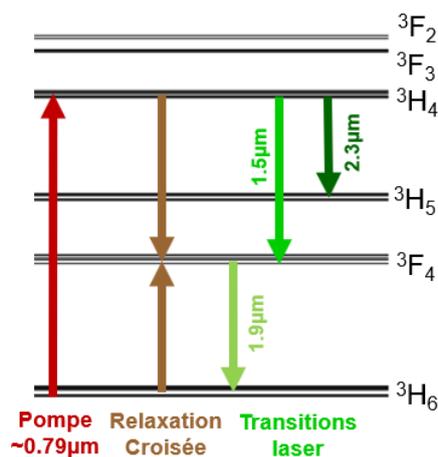


FIGURE I.23 – Les niveaux d'énergie dans l'ion thulium.

d'environ 10 fois le temps de vie du niveau  ${}^3F_4$  [I.12].

Cela a deux conséquences sur les lasers à 2,3  $\mu\text{m}$ . La première, qui nous est favorable, est qu'il s'agit d'une transition qui se comporte comme une transition «4-niveaux», le niveau du bas de la transition n'étant jamais peuplé. La deuxième est qu'il se produit un effet de «goulot d'étranglement» [I.13], dû au temps de vie très long du niveau  ${}^3F_4$  : les ions excités, après avoir émis un photon laser, se désexcitent par émission de phonons jusque dans ce niveau, qui devient très peuplé, et deviennent à première vue inactifs pour le laser.

Pour encore noircir le tableau, il existe un processus très efficace d'échange d'énergie entre ions voisins, la relaxation croisée [I.14], qui a lieu lorsqu'un ion se trouvant dans l'état  ${}^3H_4$  interagit avec un voisin resté dans l'état fondamental, et qui conduit les deux ions dans le niveau intermédiaire  ${}^3F_4$ . Ce phénomène est celui qui rend extrêmement efficace la transition très connue à 1,9  $\mu\text{m}$ . Il a pour effet de peupler encore plus efficacement le niveau  ${}^3F_4$  et de diminuer le temps de vie effectif du niveau  ${}^3H_4$ , et est donc néfaste pour la transition à 2,3  $\mu\text{m}$ .

Après cette rapide présentation du système, passons en revue les travaux réalisés à 2,3  $\mu\text{m}$  avant cette thèse.

### 2.2.5 Travaux pionniers

L'effet laser sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  a été observé dès 1972 par Hobrock *et al.* [129] dans le cristal de  $\text{YAlO}_3$ , puis par Caird *et al.* [11] dans le YAG. A cette époque, les seules pompes disponibles étaient les lampes flash ; leur spectre d'émission ne se recouvrant pas avec celui de l'absorption du  $\text{Tm}^{3+}$ , les cristaux sont codopés avec des ions  $\text{Cr}^{3+}$  afin d'assurer un pompage efficace. L'énergie est ensuite transférée des ions chrome aux ions thulium voisins [11]. Ces travaux se sont poursuivis dans les années 1990 [130], mais les rendements optique-optique en pompage flash sont restés très faibles (de l'ordre de 0,1%). Les années 1990 ont vu les premiers travaux en régime continu sur cette transition, d'abord dans les fibres ZBLAN [12, 131], puis dans le cristal de  $\text{LiYF}_4$  [13, 132], pompés par diode ou par laser titane saphir à 790 nm. Les rendements générés sont de l'ordre de 10-14%.

Une première utilisation d'un tel laser dans un détecteur de méthane a été réalisée en 1997 [61]. Diening *et al.* ont ensuite réalisé le premier laser à 2,3  $\mu\text{m}$  en régime déclenché

I.12. Les temps de vie du niveau  ${}^3H_4$  vont de quelques centaines de microsecondes à la milliseconde, selon les matrices. Ceux du niveau  ${}^3F_4$  vont de quelques microsecondes à la dizaine de millisecondes.

I.13. *bottleneck* en anglais

I.14. Ce processus sera détaillé dans le chapitre II.

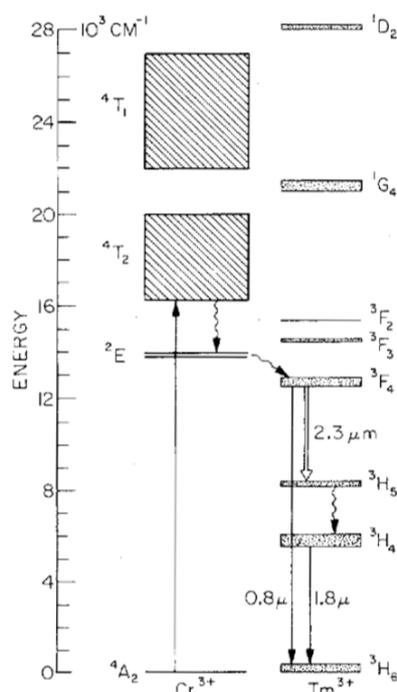


FIGURE I.24 – Schéma de pompage du  $\text{Tm}^{3+}$  à partir du  $\text{Cr}^{3+}$  [11]. Remarque : Il a été démontré plus tard [133] que les niveaux  ${}^3\text{F}_4$  et  ${}^3\text{H}_4$  étaient inversés par rapport à cette figure.

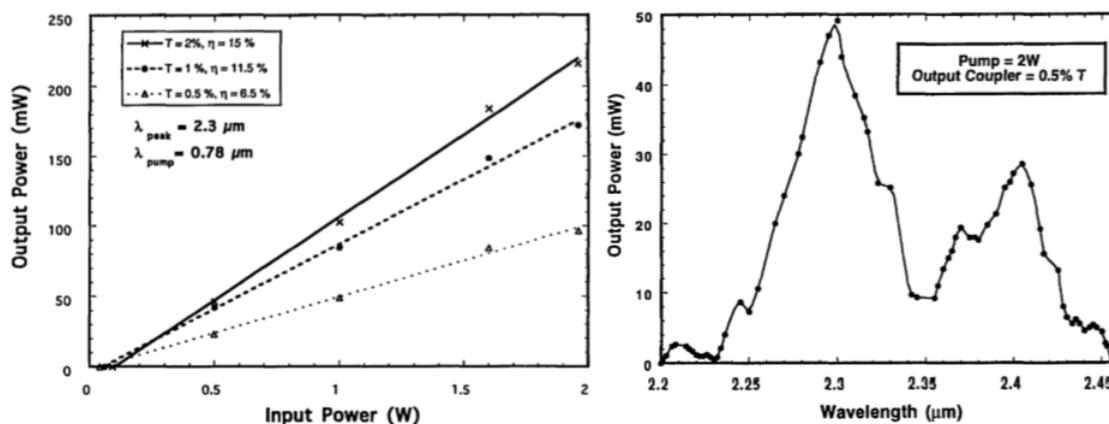


FIGURE I.25 – Première expérience de laser  $\text{Tm}:\text{YLF}$  à  $2,3\ \mu\text{m}$  [13].

[134], et ont utilisé l'ytterbium comme codopant pour augmenter l'absorption de la pompe. L'utilisation de codopants pour améliorer les performances des lasers thulium à  $2,3$  et  $1,5\ \mu\text{m}$  (transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) a ensuite été étudiée en profondeur par A. Braud pendant sa thèse [135–137]. Au même moment, Sudesh *et al.* ont réalisé le premier laser à  $2,3\ \mu\text{m}$  dans le  $\text{Tm}:\text{LuAG}$  [138]. Cependant, les rendements sont restés relativement faibles, ne dépassant pas  $15\ \%$  par rapport à la puissance de pompe incidente.

La transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du thulium a ensuite été quelque peu oubliée, probablement en raison des faibles rendements observés. En quinze ans, seulement trois articles sur le sujet sont parus : le premier [139] concernait un laser  $\text{Yb},\text{Tm}:\text{YLF}$  pompé à la fois sur le thulium et l'ytterbium ; le deuxième portait sur un laser à fibre  $\text{Tm}:\text{ZBLAN}$  pompé par un mécanisme d'upconversion [140], et le troisième sur une nouvelle architecture de fibre dopée thulium prometteuse pour réaliser un laser à  $2,3\ \mu\text{m}$  [141].

Parallèlement à ces travaux, d'autres études ont été réalisées dans les années 1990-2000 sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  à  $1,45\ \mu\text{m}$ , se heurtant aux mêmes problèmes dus à l'efficacité

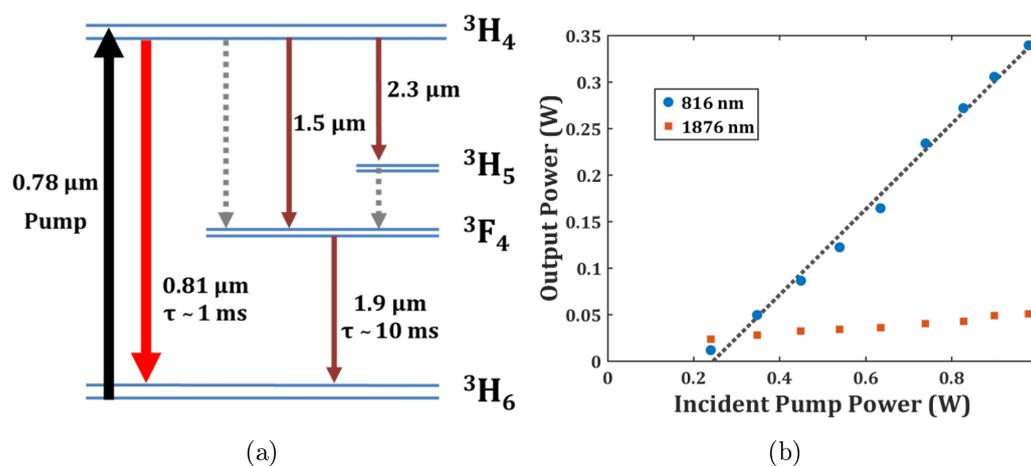
de la relaxation croisée et à la durée de vie du niveau  ${}^3F_4$ . Ce dernier étant le niveau du bas de la transition laser, il est de plus extrêmement difficile d'obtenir une inversion de population en régime continu. Les études se sont donc concentrées sur la réalisation d'amplificateurs [142, 143] et sur l'exploitation de codopants visant à diminuer ces effets de relaxation croisée et à augmenter la durée de vie du niveau  ${}^3H_4$  [136].

L'article de Pinto *et. al* [13] en 1994 sur le Tm :YLF a eu une influence particulière sur les études suivantes. Dans cet article, les auteurs préconisent de n'utiliser que des cristaux avec un dopage inférieur à 2 % at, afin de réduire la relaxation croisée qui varie comme le carré de la concentration en ions thulium. Tous les travaux suivants ont ensuite été réalisés sur des échantillons faiblement dopés. Par ailleurs, seules des matrices de fluorures à faible énergie de phonons [15] ont été utilisées dans ces études ; et même parmi les fluorures, seuls le YLF et le ZBLAN ont été examinés en détail.

Dans les années 2010, la transition à 2,3  $\mu\text{m}$  du thulium apparaissait donc comme peu efficace et possible uniquement dans des matrices à faible énergie de phonon et pour de faibles concentrations en ions actifs.

### 2.2.6 Développements récents

En 2016, des chercheurs du CIMAP ont décidé de s'y intéresser à nouveau, après avoir assisté à une conférence de T.-Y. Fan sur un laser thulium à 800 nm [144] (transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ , figure [1.26]).



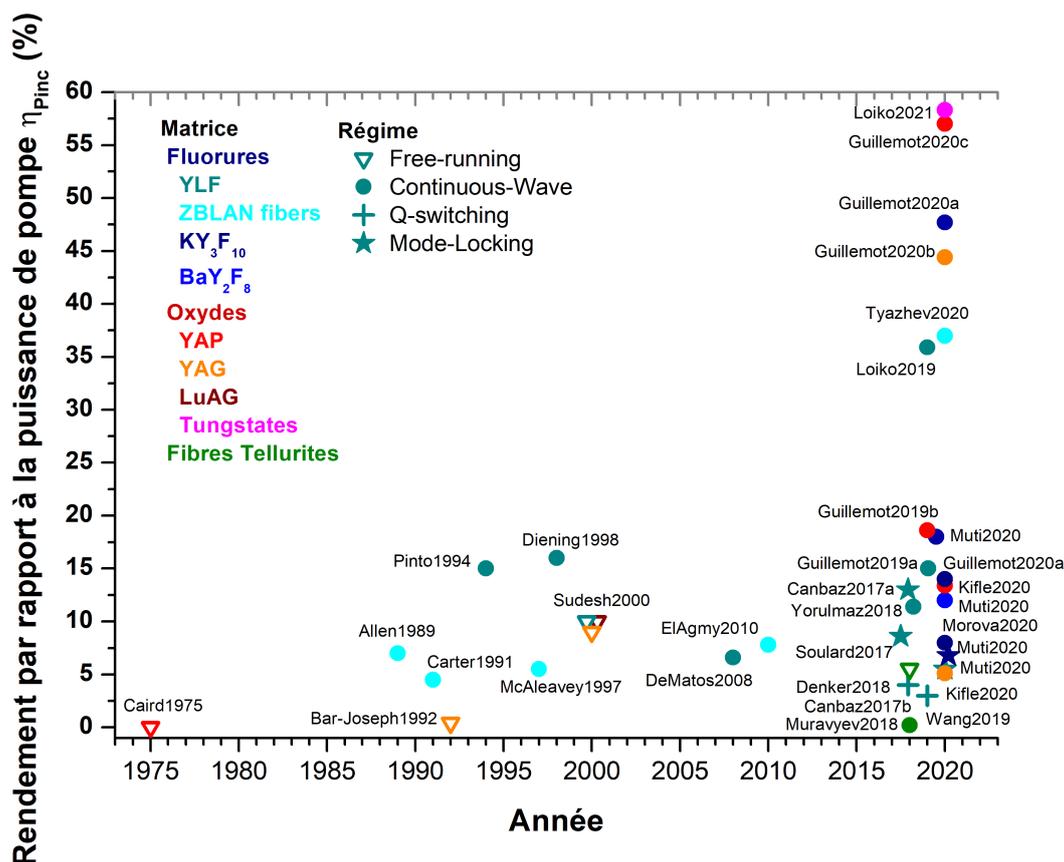
**FIGURE 1.26** – Laser Tm :YLF à 810 nm basé sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  de l'ion thulium : (a) niveaux d'énergie impliqués ; (b) courbes de dépendance en puissance [9].

Le premier premier laser thulium à 2,3  $\mu\text{m}$  en régime à verrouillage de mode a alors été démontré [145], et c'est le début d'une étude approfondie de ce système.

Au cours de cette thèse, qui s'inscrit dans la continuité de ces travaux, nous allons montrer que la transition à 2,3  $\mu\text{m}$  fonctionne très bien, et ce y compris à fort taux de dopage en ions thulium et dans des matrices à plus haute énergie de phonon. Nous allons également montrer qu'elle peut être pompée autour de 1,05  $\mu\text{m}$  via un mécanisme d'avalanche de photons.

Plus généralement, la démonstration d'un laser thulium à 2,3  $\mu\text{m}$  en régime à verrouillage de modes en 2016 [145] a suscité dans la communauté un intérêt renouvelé pour cette transition, puisque plusieurs groupes dans le monde ont commencé à l'étudier, avec des publications qui ont vu leur nombre croître sensiblement [14, 146–160], comme on peut le voir sur la figure [1.27].

I.15. Nous verrons dans le chapitre II pourquoi de telles matrices sont préférées pour le développement laser dans cette région du spectre



**FIGURE I.27** – Etat de l’art des lasers reportés à 2,3  $\mu\text{m}$ , classés en fonction de leur efficacité optique et de l’année de publication. La couleur indique le matériau et le symbole le régime de fonctionnement. Les lasers développés au laboratoire ont une étiquette en italique. *Références* : Caird1975 : [11] ; Allen1989 : [12] ; Carter1991 : [131] ; Bar-Joseph1992 : [130] ; McAleavey1997 : [61] ; Pinto1994 : [13] ; Diening1998 : [161] ; Sudesh2000 : [138] ; DeMatos2008 : [139] ; ElAgmy2010 : [140] ; Soulard2017 : [14] ; Canbaz2017a : [147] ; Canbaz2017b : [146] ; Denker2018 : [155] ; Muravyev2018 [158] ; Yorulmaz2018 : [148] ; Guillemot19a : [162] ; Guillemot2019b : [163] ; Wang2019 : [151] ; Loiko2019 : [164] ; Kifle2020 : [165] ; Muti2020 : [150] ; Morova2020 : [166] ; Guillemot2020a : [167] ; Tyazhev2020 : [168] ; Guillemot2020b : [169] ; Guillemot2020c : [170] ; Loiko2020 : [171].

Parmi les groupes qui ont été très actifs sur le sujet pendant la durée de cette thèse, on peut citer en particulier l’équipe de l’Université de Koç (Istanbul) dont les travaux portent essentiellement sur le développement des régimes impulsionnels [146,147,150], et l’équipe de l’Institut Prokhorov de physique de l’Académie des Sciences de Russie (Moscou) dont les travaux portent sur des fibres tellurites [154–160]). D’autres groupes en Chine s’y intéressent également [151,153,172–174].

Les travaux récents ont porté principalement sur le fonctionnement impulsionnel, que ce soit en régime à verrouillage de modes [14,147,150] ou déclenché [146,151,153], et sur l’utilisation de nouvelles matrices.

Au cours de ce travail, nous avons d’abord cherché à comprendre l’influence des transferts d’énergie entre ions thulium sur le régime laser. En cherchant à vider le niveau  $^3F_4$  à l’aide d’une pompe additionnelle à 1,05 ou 1,45  $\mu\text{m}$  (sur les transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$  ou  $^3F_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$ ), nous avons démontré un nouveau schéma de pompage original, basé sur un mécanisme d’avalanche de photons, fonctionnant uniquement à ces longueurs d’onde. Nous avons ensuite testé les performances d’autres matériaux à 2,3  $\mu\text{m}$ , d’abord des fluorures, puis des matrices à plus haute énergie de phonon.

# Conclusion

En conclusion de ce chapitre, on rappellera que les lasers développés au cours de cette thèse, centrés dans la gamme  $2,2 \mu\text{m} - 2,45 \mu\text{m}$ , visent principalement des applications de détection à distance de divers polluants atmosphériques, et le pompage de matériaux non-linéaires pour accéder à des longueurs d'onde plus lointaine dans le moyen-infrarouge.

Ils constituent une voie intéressante, moins complexe à mettre en œuvre que les techniques non linéaires, avec des avantages sur les lasers à semiconducteurs en terme de compromis puissance/qualité de faisceau, et offrant des avantages du point de vue du pompage par rapport aux autres laser à solides dans la même gamme.

La transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de l'ion thulium est donc une option originale et potentiellement efficace pour générer une émission laser à  $2,3 \mu\text{m}$ . Elle a été très peu étudiée jusqu'à présent en raison des mécanismes apparemment peu favorables pour l'émission souhaitée. L'objet de ce travail est précisément de montrer et de comprendre son efficacité.



## Chapitre II

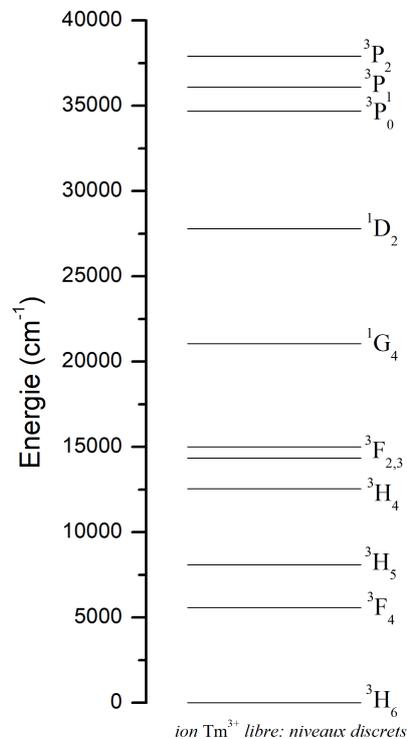
La transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de l'ion thulium

# 1. L'ion thulium

## 1.1 La famille des ions terre rares et l'ion thulium

La famille dite des terres rares ou des lanthanides occupe la sixième ligne du tableau périodique de Mendeleïev, et s'étend du lanthane (numéro atomique 57) au lutétium ( $Z=71$ ). La configuration électronique de ces atomes est  $[Xe]4f^n5d^16s^2$ , avec  $[Xe]$  la configuration du Xénon et  $n$  variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutécium). Ces éléments ont donc en commun une couche  $f$  partiellement remplie. Lorsqu'ils sont incorporés comme dopants dans une matrice (cristalline ou vitreuse), ils se trouvent principalement sous forme trivalente, état pour lequel les couches  $5d$  et  $6s$  sont vides. Dans le cas de l'ion thulium trivalent, qui compte 12 électrons dans sa couche  $f$ , la configuration fondamentale est donc  $[Xe]4f^{12}$ , et les configurations excitées sont  $[Xe]4f^{11}5d$ ,  $[Xe]4f^{11}6s$  et  $[Xe]4f^{11}6p$ .

Les propriétés optiques particulières des ions terres rares viennent du fait que le maximum de la fonction d'onde et donc de la probabilité de présence des électrons « optiquement actifs »  $4f$ , se trouve à l'intérieur des couches  $5s$  et  $5p$ . Les ions  $4f$  sont donc « écrantés » par le champ de ces dernières. Cela a pour conséquence de réduire fortement l'influence du champ cristallin sur les électrons à l'intérieur de la configuration  $4f$ . Leurs niveaux d'énergie seront très proches de ceux en espace libre et le couplage entre ces électrons et les modes de vibration propres du champ cristallin (les phonons) sera d'intensité réduite. Cette faible influence du champ cristallin a pour effet que les transitions radiatives entre les électrons de la couche  $4f$  ne font que peu intervenir les transitions entre les niveaux vibrationnels associés aux niveaux électroniques ; elles sont donc qualifiées de « purement électronique ».



**FIGURE II.1** – Niveaux d'énergie de l'ion thulium libre [175]. Tous les niveaux sont observables dans les spectres d'absorption sauf le niveau  $^1S_0$ , situé au dessus du  $^3P_2$ , qui est situé dans les bandes d'absorption correspondantes aux configurations excitées  $4f^{11}5d^1$  ou à la bande de conduction des matrices hôtes.

Ces niveaux électroniques peuvent être calculés dans l'approximation de Russel-Saunders, la fonction d'onde associée aux niveaux d'énergie de l'ion libre est caractérisée par les nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $j$  et  $\alpha$  et peut s'écrire comme une combinaison linéaire des états  $|4f^n \alpha SLJ \rangle$  de Russel-Saunders :

$$|4f^n \alpha [SL]J \rangle = \sum_{\alpha', L', S'} C(\alpha', L', S') |4f^n \alpha' S' L' J \rangle \quad (\text{II.1})$$

avec  $C(\alpha', L', S')$  des coefficients calculés par diagonalisation de l'hamiltonien de l'ion et par ajustement des niveaux d'énergie calculés avec les niveaux d'énergie mesurés pour des ions dans une matrice aqueuse ou solide. Pour plus de détails sur cette partie, on peut consulter les références suivantes [176–179]. Pour alléger les notations, on désigne couramment les différents niveaux par la notation  $^{2S+1}L_j$ , avec  $S$ ,  $L$  et  $j$  correspondants au coefficient  $C$  le plus grand dans la décomposition linéaire [II.1].

L'analyse de l'hamiltonien de l'ion thulium conduit à l'existence de 3 triplets ( $^3H$ ,  $^3F$ ,  $^3P$ ) et 4 singulets ( $^1G$ ,  $^1D$ ,  $^1I$  et  $^1S$ ), qui donnent naissance à 13 multiplets [136] dont le diagramme énergétique est représenté sur la figure [II.1].

La répartition énergétique des différents niveaux est identique à celle de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , car le thulium possède 12 électrons dans sa couche  $4f$ , ce qui équivaut à une sous-couche complète plus deux électrons célibataires et donc deux charges positives, alors que le praséodyme compte lui aussi deux électrons célibataires. La différence entre ces deux ions provient de leur constante de couplage spin-orbite, qui est beaucoup plus grande dans le cas de l'ion thulium, ce qui conduit à un éclatement plus grand des multiplets, conduisant à des énergies environ deux fois plus grandes pour chaque niveau  $^{2S+1}L_j$ .

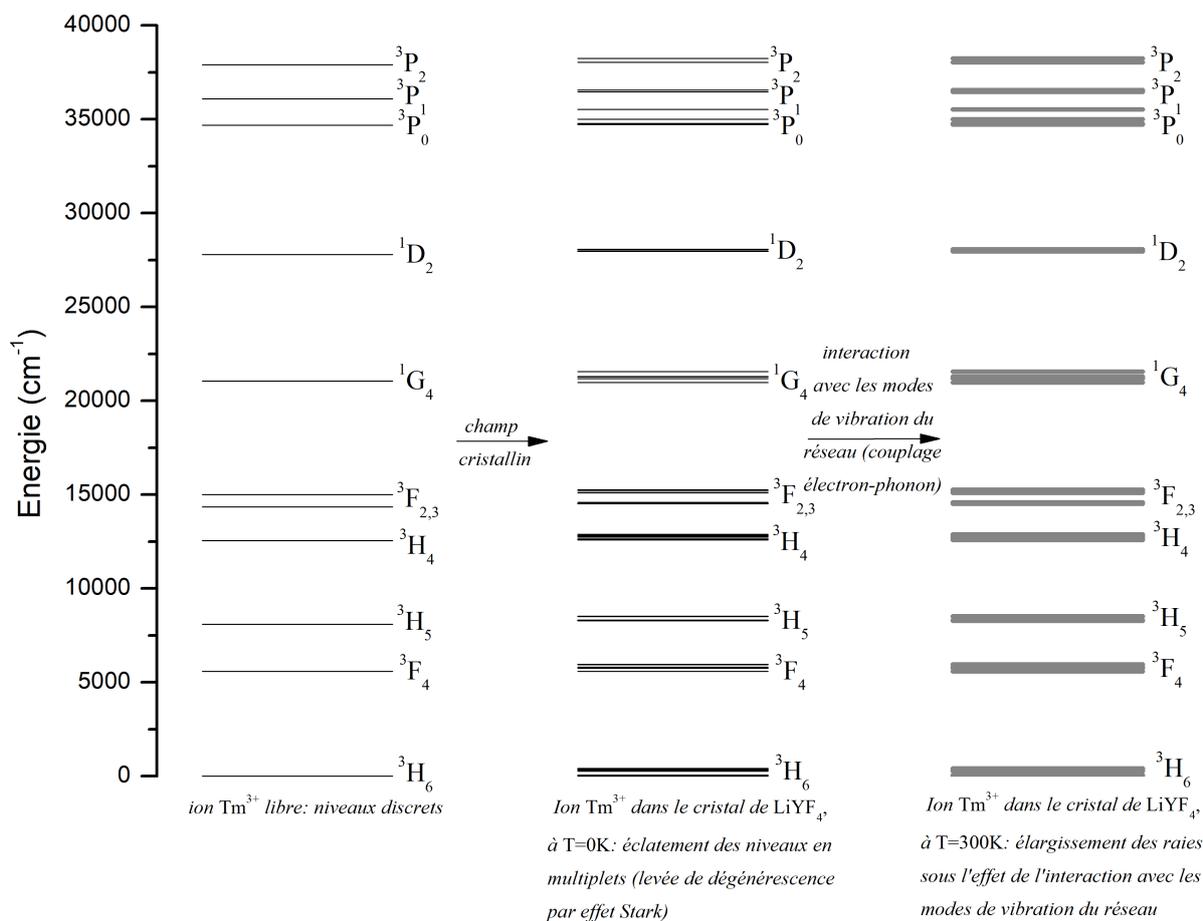
On peut noter que la dénomination de deux des niveaux a longtemps posé problème, le niveau situé vers  $5600 \text{ cm}^{-1}$  étant désigné tantôt  $^3H_4$ , tantôt  $^3H_4$ , de même que le niveau situé vers  $12600 \text{ cm}^{-1}$ . Il a ensuite été montré [133] que le coefficient  $C(\alpha', L', S')$  le plus grand correspondant dans la décomposition sur les états propres de Russel-Saunders était le coefficient du terme  $^3F_4$ . Le niveau situé vers  $5600 \text{ cm}^{-1}$  est donc maintenant désigné  $^3F_4$  et celui vers  $12600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^3H_4$ , mais on peut rencontrer l'ancienne notation dans certaines références.

## 1.2 L'ion dans un matériau hôte

En pratique, l'ion n'est pas utilisé sous forme d'ion libre mais est inclus dans une matrice hôte. C'est d'ailleurs pour cela que l'on parle d'ion «dopant » : en étant inclus dans une matrice, cet ion lui confère des propriétés optiques, telles que la possibilité d'absorber ou d'émettre de la lumière, qu'elle n'aurait pas seule. Mais le matériau hôte ne joue pas un rôle totalement passif : les vibrations des atomes qui le constituent, ainsi que leur champ électromagnétique, vont venir modifier les propriétés optiques de l'ion dopant.

Lorsque l'ion Thulium occupe la place d'un ion de la matrice cristalline, il « voit » le champ formé par les ions environnants qui constituent la matrice. Ce champ provoque une levée plus ou moins complète de dégénérescence des niveaux dû à un effet Stark : chaque niveau ( $^3H_6$ ,  $^3F_4$ , etc) se scinde en sous niveaux (figure [II.2]). La position et le nombre de ces sous-niveaux dépendent de l'intensité de ce champ et de sa symétrie.

Par ailleurs, les sous niveaux ne sont discrets qu'à très basse température ; à température ambiante, la matrice vibre en permanence, ce qui rend le champ cristallin dépendant du temps [181]. Les niveaux électroniques de l'ion dopant se couplent alors aux niveaux vibrationnels de la matrice, ce qui va provoquer un élargissement des raies. De plus, dans certaines matrices, l'ion dopant a accès à plusieurs types de sites différents lorsqu'il se



**FIGURE II.2** – Diagramme énergétique de l’ion thulium : comment l’on passe de l’ion libre à l’ion dans une matrice cristalline, avec des multiplets plus ou moins larges. Inspiré de [180] ; la position des niveaux d’énergie est celle de [175]

substituée à des ions de la matrice [181], ce qui va créer un élargissement des raies encore plus grand.

De manière générale, plus la matrice est désordonnée, plus les spectres d’absorption et d’émission vont être larges. L’environnement local de chaque ion dopant va être différent des autres, ils vont donc « voir » des champs différents et la position de leurs sous-niveaux d’énergie sera donc différente. L’addition de toutes ces contributions donnera donc un spectre large. On comprend donc aisément que les matrices donnant lieu aux spectres les plus larges sont les verres, dans lesquels le désordre est beaucoup plus grand que dans les matrices cristallines.

Le matériau n’influence pas seulement la largeur des spectres de l’ion dopant, mais aussi leur intensité. La probabilité d’une transition radiative entre deux niveaux peut être calculée selon le formalisme développé indépendamment par Judd et Ofelt en 1962 [182, 183] que nous allons présenter brièvement afin de comprendre pourquoi certaines matrices considérées présentent des sections efficaces beaucoup plus importantes que d’autres. Une explication plus détaillée peut être trouvée dans la thèse de P. Leboulanger [184].

Une transition donnée entre deux niveaux peut être de nature dipolaire électrique ou magnétique ; pour les ions terres rares, une majorité d’entre elles est de nature dipolaire électrique, et quelques unes ont aussi une composante dipolaire magnétique.

Dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, on peut montrer que leur probabilité ne dépend pas de la matrice considérée ; elle peuvent être calculées [185] ou mesurées à partir de solutions diluées d’indices de réfraction [186–188] et sont connues pour la

quasi-totalité des ions terre rares.

Dans les cas des transitions dipolaires électriques, on peut montrer que la probabilité  $A_{JJ'}^{DE}$  d'une transition entre deux multiplets  $J$  et  $J'$  (niveaux constitués d'un ensemble de sous-niveaux Stark) est proportionnelle à la force de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DE}$  :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{II.2})$$

avec  $e$  la charge de l'électron,  $h$  la constante de Planck,  $\bar{\lambda}$  la longueur d'onde moyenne de la transition,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $(2J+1)$  la dégénérescence du multiplet émetteur, et  $n$  l'indice du milieu.

La force de transition dipolaire électrique est reliée à l'opérateur dipolaire électrique  $\vec{D}$  par l'expression suivante :

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{1}{e} \sum_{M, M'} | \langle JM | \vec{D} | J'M' \rangle |^2 \quad (\text{II.3})$$

avec  $\langle JM | \vec{D} | JM \rangle$  l'élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire électrique  $\vec{D}$  entre les états initiaux et finaux  $|JM\rangle$  et  $|J'M'\rangle$ .

L'opérateur  $\vec{D}$  est impair, de sorte que si les états  $|JM\rangle$  et  $|J'M'\rangle$  ont la même parité, alors les éléments de matrice des composantes de  $\langle JM | \vec{D} | JM \rangle$  sont tous nuls. C'est une façon de traduire mathématiquement le fait qu'une transition dipolaire électrique ne peut avoir lieu entre deux états de même parité (règle de Laporte). Or les états issus de la configuration fondamentale  $4f^N$  dans laquelle se trouvent les électrons externes des ions terres rares sont issus de la même configuration et sont donc de même parité. Les transitions dipolaires électriques ne devraient donc pas être permises.

C'est là que le champ cristallin intervient : s'il possède une composante non centrosymétrique, elle aura pour effet de mélanger à la configuration  $4f^N$  un peu des configurations de parité opposée  $4f^{N-1}5d$  ou  $4f^{N-1}5g$  [189].

On rencontre une telle interaction lorsque l'ion réside dans un des sites de symétrie suivante [190] :  $C_1, C_s, C_2, D_2, C_{2v}, C_3, C_{3v}, C_4, C_{4v}, C_6, C_{6v}, D_{2d}, D_3, D_{3h}, D_4, D_6, C_{3h}, S_4, T, T_d$  et  $O$  (désignation de Schönflies). Le champ cristallin statique possède alors une composante impaire non nulle. On parle alors de transitions dipolaires électriques «forcées».

La théorie de Judd-Ofelt permet de calculer les états issus d'un mélange de configurations en les traitant comme une perturbation de l'état fondamental ; moyennant quelques approximations, on peut mettre la force de transition dipolaire électrique sous la forme suivante :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle 4f^N \alpha [SL] J || U^{(t)} || 4f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle |^2 \quad (\text{II.4})$$

où  $| \langle 4f^N \alpha [SL] J || U^{(t)} || 4f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle |^2$  sont des éléments de matrice réduits, ne dépendant que de l'ion et de la transition mais pas du matériau considéré. Ils ont été calculés pour tous les ions terres rares, pour quasiment toutes les transitions, et sont répertoriées entre autres dans le livre de Kaminskii [191]. Quant aux paramètres  $\Omega_2, \Omega_4$  et  $\Omega_6$ , appelés «paramètres de Judd-Ofelt», ils sont caractéristiques du couple formé par l'ion terre rare et la matrice étudiée. Ils peuvent être compris comme des paramètres

d'intensité décrivant la force et la symétrie du champ électrostatique créé par les plus proches voisins (les ligands). La section efficace considérée, qui est proportionnelle à la force de transition dipolaire électrique, leur est donc proportionnelle.

Les paramètres de Judd-Ofelt sont calculés de manière empirique en intégrant les raies d'absorption exprimées en section efficace. Ils dépendent de la composante impaire du champ cristallin et donc de la symétrie du matériau : les matériaux fortement anisotropes ont donc en général des sections efficaces plus grandes que les matériaux isotropes. On peut trouver une explication détaillée du calcul de ces paramètres dans [192].

Comme ils dépendent du champ des plus proches voisins, les paramètres de Judd-Ofelt seront plus intenses dans les matériaux où les ions sont proches les uns des autres, et où les paramètres de maille seront plus petits. Enfin, ils dépendent de la force de la liaison entre les ions ; en général, les oxydes présentent de plus grandes sections efficaces que les fluorures car la liaison oxygène-métal est plus forte que la liaison fluor-métal.

### 1.3 Les processus d'échange d'énergie entre ions voisins

Outre les processus « classiques » (absorption, émission spontanée et stimulée), des transferts d'énergie entre ions terre rares sont susceptibles de se produire lorsque ceux-ci sont physiquement proches dans la matrice. En général, ils deviennent importants lorsque le taux de dopage dépasse 1 %at. Les transferts d'énergie peuvent être répertoriés selon les principaux mécanismes suivants :

- a) la migration d'énergie entre ions, qui est le transfert de l'excitation à un ion voisin ; un ion perd de l'énergie au profit d'un ion voisin. Il doit y avoir résonance entre les niveaux des deux ions (ce qui est le cas entre deux ions identiques, thulium dans notre cas).
- b) la migration d'énergie vers les défauts, similaire à la migration d'énergie entre ions, mais l'énergie est ici perdue dans un défaut de la matrice cristalline ;
- c) la relaxation croisée est le phénomène inverse de l'ETU : un ion dans l'état fondamental interagit avec un ion voisin dans un état excité ; ils rejoignent alors tous deux un niveau d'énergie intermédiaire ;
- d) l'« ETU » (*Energy Transfer Upconversion* aussi appelée désexcitation Auger ou « up-conversion [II.1] ») a lieu lorsque deux ions excités et physiquement proches interagissent ; l'un se désexcite et retombe dans le niveau fondamental tandis que l'autre atteint un niveau plus élevé.

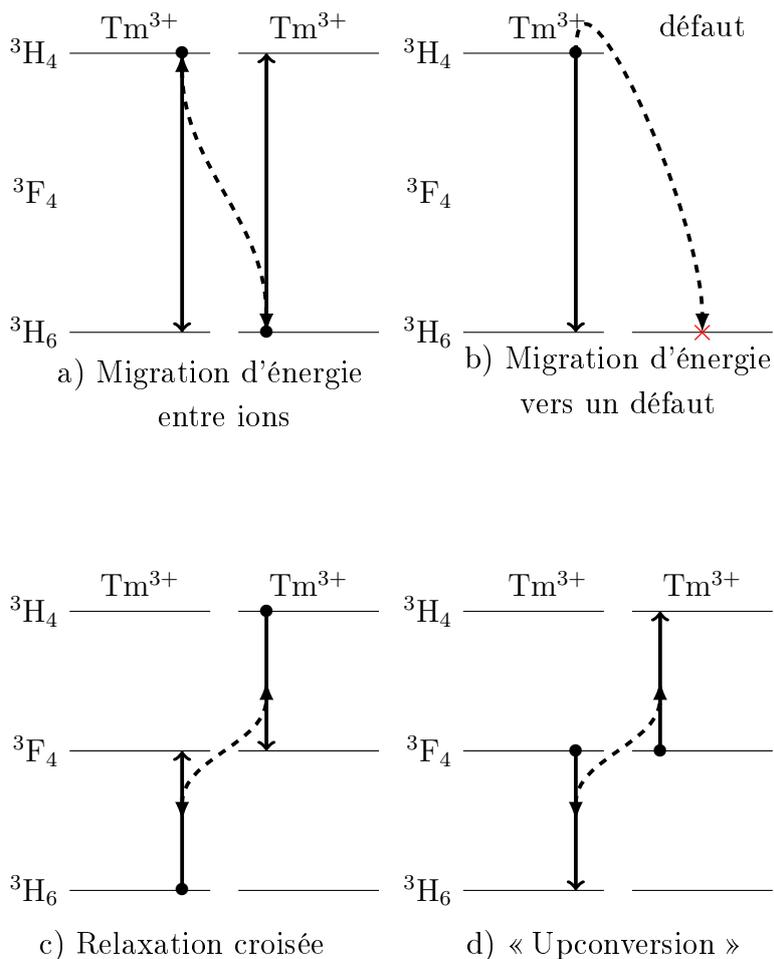
Ces effets sont représentés dans la figure [II.3]. Parmi ces processus, la relaxation croisée et l'ETU jouent un rôle très important dans les lasers basés sur l'ion thulium.

L'effet de la relaxation croisée sur la transition à 1,9  $\mu\text{m}$  est bien connu ; c'est ce processus qui permet de peupler efficacement le niveau  $^3\text{F}_4$ , à raison de deux ions placés dans l'état émetteur  $^3\text{F}_4$  pour un photon de pompe absorbé. Ce phénomène permet donc aux lasers sur la transition  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  d'avoir des rendements allant jusqu'à 80%, dépassant largement la limite de Stokes, qui est d'environ 40 % pour cette transition.

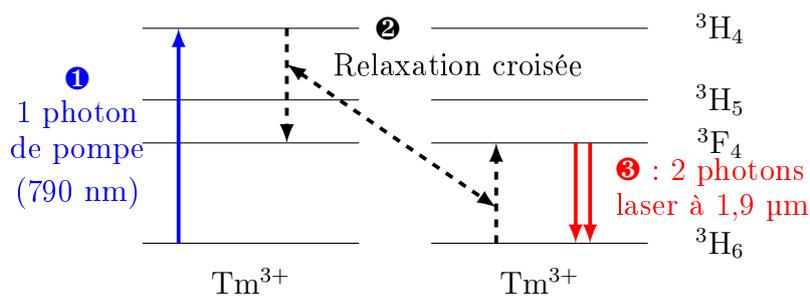
En revanche, ce phénomène est néfaste pour les lasers à 2,3  $\mu\text{m}$ , qui partent du niveau  $^3\text{H}_4$ . Pour que ce niveau ne soit pas trop dépeuplé par la relaxation croisée, Pinto et Esterowitz ont proposé [13] de limiter la concentration en thulium à 2 % maximum.

---

II.1. Dans la littérature, le terme d'« upconversion » peut désigner le phénomène d'ETU proprement dit, ou bien processus plus général dans lequel un ion peut atteindre un état excité en plusieurs étapes, via l'ETU ou via une absorption depuis un état excité. Afin de lever cette ambiguïté, on préférera utiliser le terme d'ETU.



**FIGURE II.3** – Les différents processus d'interactions entre ions voisins dans les solides [180], dans le cas de l'ion thulium



**FIGURE II.4** – Processus conduisant à l'émission à 1,9  $\mu m$  dans le thulium

Au cours de ce travail, des rendements très importants ont été observés dans des cristaux plus fortement dopés. L'hypothèse retenue, nous le verrons plus loin, est que le processus d'ETU est responsable de ce phénomène. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le dernier chapitre.

## 2. Propriétés des matrices étudiées

Comme on l'a vu dans la partie précédente, la matrice dans laquelle se trouve l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  joue un rôle clef dans les performances du laser. Les propriétés spectroscopiques, telles que les temps de vie des niveaux excités ou la position, l'intensité et la largeur des pics d'absorption et d'émission sont déterminées par l'environnement de l'ion dopant. Le potentiel en terme de montée en puissance du laser dépendra des propriétés thermomécaniques du milieu à gain ainsi que de la forme de celui-ci (cristaux massifs, fibres, disques minces...). La méthode de synthèse et la qualité du matériau jouent également un rôle dans les résultats obtenus avec ceux-ci en cavité laser. Dans cette thèse, les matrices suivantes ont été étudiées : le verre ZBLAN, et les cristaux de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ , CNGG, YAG,  $\text{YAIO}_3$ , CALGO et  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ . Cette partie vise à détailler les propriétés physiques et optiques des matériaux étudiés pour donner quelques critères de choix pour développer un laser à 2,3  $\mu\text{m}$ .

### 2.1 Synthèse des matériaux

Les cristaux de fluorures sont fabriqués dans notre laboratoire, avec la technique Czochralski pour les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , de  $\text{LiYF}_4$ , de  $\text{LiLuF}_4$ , et de  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ , et avec la technique de Bridgman pour les cristaux de  $\text{CaF}_2$ . Les cristaux de YAP, de YAG et de CALGO proviennent respectivement des entreprises Crytur, Oxixus et EOT GmbH, et ont aussi été fabriqués suivant la technique Czochralski. Les cristaux de KLuW ont été synthétisés grâce à la méthode de Top Seeded Solution Growth Slow-Cooling (TSSG SC) à l'Université Rovira i Virgili à Tarragone. Quant aux fibres en verre ZBLAN, elles proviennent de l'entreprise Le Verre Fluoré et leur fabrication est décrite dans la partie [2.1.2](#).

#### 2.1.1 Matrices cristallines

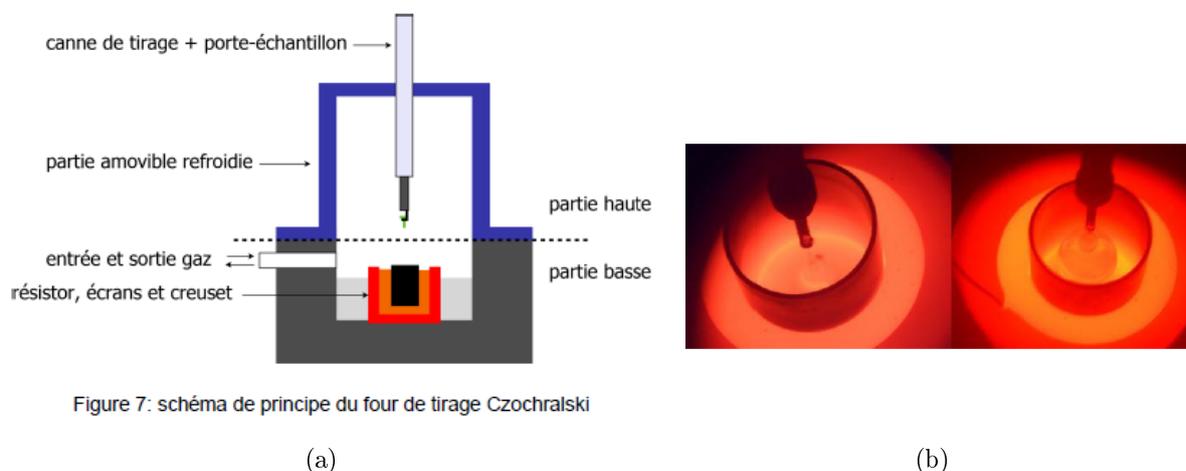
##### Fluoration

Si les oxydes peuvent être réalisés directement par les techniques de Czochralski ou de Bridgman que nous allons décrire dans le paragraphe suivant, les fluorures nécessitent une étape supplémentaire. En effet, certains des précurseurs, comme les fluorures de terre rares  $\text{YF}_3$  ou  $\text{TmF}_3$ , sont trop hygroscopiques à température ambiante pour être disponibles commercialement avec de bons taux de pureté. Ils sont donc préparés à partir d'oxydes tels que le  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Il est nécessaire de déshydrater le matériau dans un four puis de réaliser une réaction de fluoration à l'aide d'un agent fluorant, l'hydrogénodifluorure d'ammonium, qui est plus facile à manipuler que l'acide fluorhydrique gazeux. La technique est décrite en détail dans la thèse de J.Y.Gesland [\[193\]](#).

##### Technique de croissance Czochralski

Découverte par le chimiste polonais Jan Czochralski, la technique de cristallogenèse du même nom (figure [II.5](#)) consiste à placer le matériau à une température légèrement supérieure au point de fusion dans un creuset ouvert, avec un gradient de température soigneusement contrôlé. On place un « germe » de cristal suspendu au bout d'une tige, qu'on tire très lentement vers le haut en la faisant tourner. Le liquide se solidifie alors autour du germe avec la même orientation cristalline que celui-ci. Selon le matériau que l'on veut faire croître, l'atmosphère, la température du bain et la nature du creuset ne sont pas les mêmes. Dans le cas des fluorures, on utilise un mélange d'argon et de tétrafluorure de carbone pour éviter l'oxydation, des températures de l'ordre de 800-1000°C et des creusets en carbone, alors que dans le cas du YAP et du YAG, on utilise une

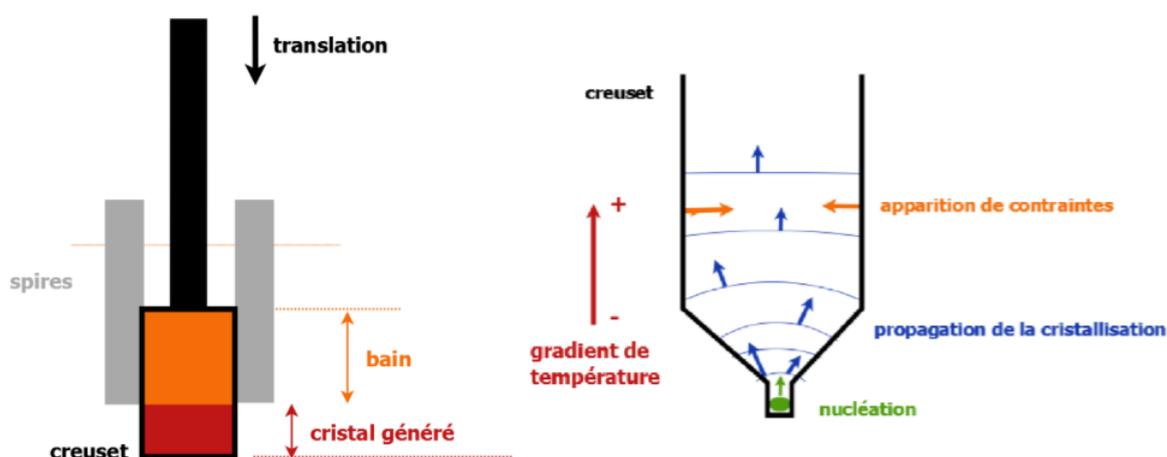
atmosphère réductrice et des températures de l'ordre de  $1700-1800^{\circ}\text{C}$  et des creusets en molybdène. Le processus complet, depuis la préparation des matières premières jusqu'au refroidissement, dure environ deux semaines. Cette technique permet d'obtenir de grands cristaux de très bonne qualité et est largement utilisée dans l'industrie, pour des cristaux optiques mais aussi pour les cristaux de silicium en microélectronique.



**FIGURE II.5** – Croissance de cristaux avec la méthode Czochralski : (a) Schéma de principe du four (b) Tirage d'un cristal dans le four. Figure extraite de [192]

### Technique de croissance de Bridgman

Dans la technique de cristallogenèse Bridgman (figure II.6), on déplace un creuset fermé contenant les matériaux en fusion dans un gradient de température. La nucléation est initiée à partir du bas du creuset qui est en forme de pointe. Une orientation dominante se forme à cet endroit et se propage avec l'évasement du creuset. Cette méthode est bien adaptée aux cristaux à fusion congruente, c'est-à-dire quand le cristal et le mélange en fusion ont la même composition. La forme du cristal est déterminée par la forme du creuset et non pas par le gradient de température et la vitesse de tirage comme dans la méthode Czochralski.



**FIGURE II.6** – Technique de cristallogenèse de Bridgman. Figure extraite de [192]

Les inconvénients de cette méthode sont dus au contact entre le creuset et le cristal, qui peuvent créer des contraintes sur celui-ci, des problèmes d'adhérence aux parois et des sites de nucléation hétérogènes. Les avantages sont l'homogénéité de la température due

au système fermé et la répétabilité de la forme du cristal. En revanche, il est impossible de contrôler la qualité du cristal pendant le tirage et il s'agit d'une technique mal adaptée aux cristaux à fusion incongruente.

### Méthode TSSG SC

Les cristaux de tungstates sont quant à eux synthétisés à l'aide de la méthode «Top Seeded Solution Growth Slow-Cooling» [194] (figure II.7). Il s'agit d'une variante de la technique de Czochralski où le cristal croît à partir d'un flux d'une solution saturée. L'avantage est que la cristallisation se fait en dessous du point de fusion. Cette méthode est donc utilisée pour les cristaux qui se décomposent avant d'atteindre leur point de fusion, ou bien pour les matériaux réfractaires dont le point de fusion est situé au-delà de celui du creuset.

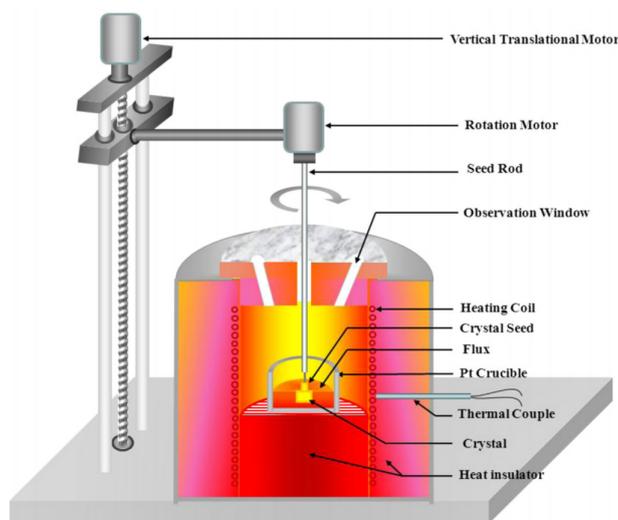


FIGURE II.7 – Technique de cristallisation de TSSG. Figure extraite de [195]

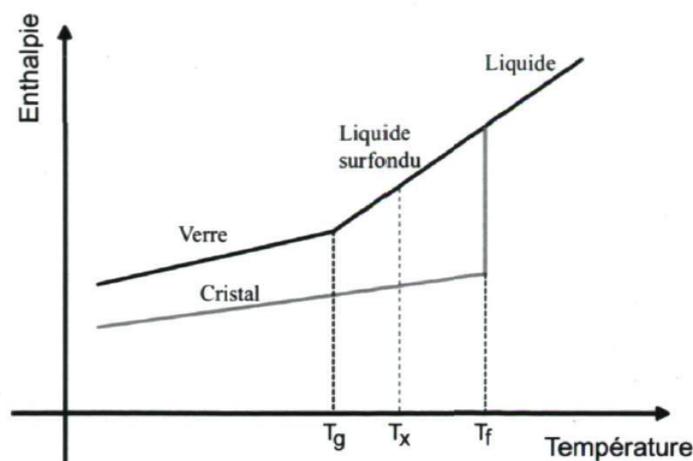
#### 2.1.2 Fabrication des fibres en verre ZBLAN

Les verres sont des matériaux dits amorphes, c'est-à-dire un solide dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne ni à grande distance, ce qui les distingue des cristaux dans lesquels les atomes sont régulièrement ordonnés.

Tous les composés minéraux ne sont pas capables de former un verre. La plupart possèdent une faible viscosité lorsqu'ils sont à l'état liquide et cristallisent lorsqu'ils refroidissent en dessous du point de fusion, indépendamment de la vitesse de refroidissement. D'autres présentent une viscosité élevée, et se figent sans cristalliser si on les refroidit suffisamment rapidement en passant par le point de fusion. Le passage de l'état liquide à l'état vitreux ou cristallin est caractérisé par deux températures, la température de fusion ( $T_f$ ) et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) (fig II.8). Au-dessus de la température de fusion, le matériau est liquide. Lorsqu'il passe en dessous de cette température, si le refroidissement est suffisamment lent, il peut cristalliser ; si le refroidissement est rapide il devient ce que l'on appelle un « liquide surfondu » jusqu'à la température de transition vitreuse, en dessous de laquelle sa viscosité augmente brutalement et le matériau a alors atteint un état vitreux. Un verre est un état métastable dont la viscosité est telle (de l'ordre de  $10^{15}$  poises) que la mobilité atomique est quasi-impossible, avec des temps « d'écoulement » associés de l'ordre du milliard d'année.

Il s'agit cependant d'une structure qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique et qui est susceptible de cristalliser afin de diminuer son enthalpie. Il existe une température, appelée température de début de cristallisation  $T_x$ , au delà de laquelle des germes cristallins

commencent à apparaître.



**FIGURE II.8** – Évolution de l'enthalpie en fonction de la température [196]. Lorsqu'un liquide est refroidi, il peut emprunter deux chemins : si le refroidissement est suffisamment lent, le matériau cristallise en dessous de la température de fusion  $T_f$ , et si le refroidissement est rapide, on peut obtenir un état hors équilibre appelé état vitreux en dessous d'une température  $T_g$ .  $T_x$  est la température au delà de laquelle des germes cristallins se forment dans le verre lorsque celui-ci est chauffé.

La différence  $\Delta T = T_x - T_g$  est un bon indicateur de la tendance du verre à se cristalliser (ou se « dévitrifier »). On définit aussi le taux critique de refroidissement  $R_c$  comme la vitesse de refroidissement en-dessous de laquelle des cristaux commencent à apparaître. Plus ce taux est faible, moins le verre est susceptible de se dévitrifier. On considère en général que pour être mis sous forme de fibre, un verre doit avoir un  $\Delta T$  d'au moins  $100^\circ\text{C}$  et un  $R_c$  inférieur à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  environ.

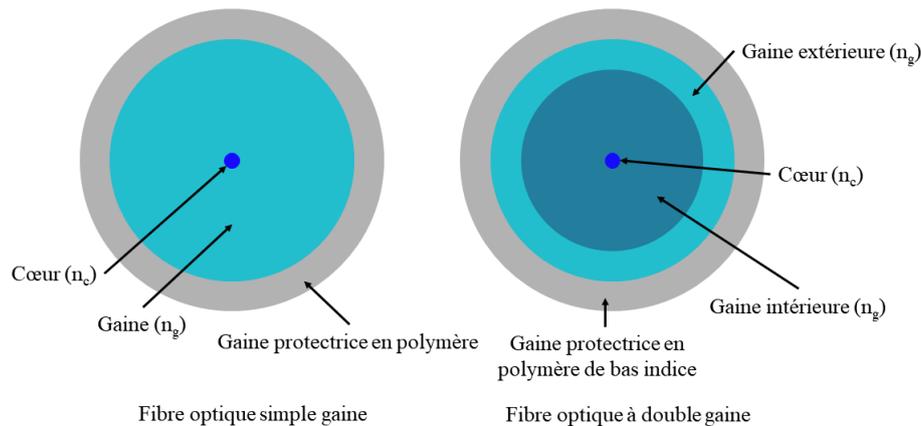
Les verres ZBLAN appartiennent au groupe des fluorozirconates (verres dont le principal composant est le fluorure de zirconium  $\text{ZrF}_4$ ), qui eux-mêmes appartiennent au groupe des verres fluorés. Ils ont été découverts fortuitement en 1975 à l'Université de Rennes par les frères Poulain alors qu'ils tentaient de fabriquer un cristal de  $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{NaF}$  ; le matériau obtenu était vitreux mais pas stable. Il a été montré ensuite que l'ajout de divers éléments (fluorure de lanthane ( $\text{LaF}_3$ ), d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ )), le rendait plus stable vis-à-vis de la cristallisation. La composition standard retenue est  $(53)\text{ZrF}_4 - (20)\text{BaF}_2 - (4)\text{LaF}_3 - (3)\text{AlF}_3 - (20)\text{NaF}$ , avec ( $x$ ) le pourcentage molaire du composé dans le verre.

Il existe d'autres familles de verres fluorés ; les principaux sont les fluoroaluminates et les fluoroindates, (basés respectivement sur le fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$  et le fluorure d'indium  $\text{InF}_3$ ), et de nombreux autres décrits dans [197]. Leurs températures de transition vitreuse sont comprises entre  $250$  et  $450^\circ\text{C}$  ; leurs températures de fusion entre  $400$  et  $800^\circ\text{C}$  [197] et leurs  $\Delta T$  entre  $40$  et  $120^\circ\text{C}$ .

Le ZBLAN est l'une des compositions les plus stables de verre fluoré ; pour le synthétiser, on chauffe les composants au delà de la température de fusion et sous atmosphère oxydante dans un creuset en platine afin d'éliminer toute trace d'eau. On le refroidit ensuite jusqu'à température ambiante dans le creuset à une vitesse supérieure à  $R_c$ .

Le verre ZBLAN peut être synthétisé sous forme massive (*bulk*) mais est le plus souvent utilisé sous forme de fibre optique. Une fibre optique à saut d'indice est constituée de deux (ou trois dans le cas de fibres à double gaine) verres d'indices légèrement différents, recouverts d'une gaine protectrice en polymère (figure II.9). La différence d'indice assure le guidage de la lumière ; elle est créée par une légère différence de composition des verres

mais en s'assurant que leurs propriétés thermiques et mécaniques restent les plus proches possible.



**FIGURE II.9** – Structure typique de fibres à saut d'indice, simple gaine (à gauche) et double gaine (à droite)

Les fibres utilisées pour générer un rayonnement laser sont des fibres dopées, c'est-à-dire dont le cœur a été dopé avec un ion terre-rare (le thulium dans notre cas). Ces ions sont très solubles dans le ZBLAN car très semblables à l'un de ses composants (le lanthane). Le ZBLAN peut donc supporter un taux de dopage plus fort (quelques pourcentages molaires) que la silice (au maximum 0.1% mol) sans provoquer des agrégats [198] (qui diminuent les temps de vie des niveaux excités).

Pour fabriquer une fibre optique, on réalise d'abord une préforme, d'un diamètre de quelques centimètres, qu'on étire jusqu'à obtenir une fibre de diamètre voulu, et qui est ensuite recouverte d'un polymère protecteur. Pour réaliser la préforme, les verres de cœur et de gaine sont coulés dans différents moules en rotation pour obtenir un mélange homogène [196]. L'ensemble est recuit pour relâcher les contraintes sur l'interface entre le cœur et la gaine. La préforme est ensuite étirée dans une tour de fibrage traditionnelle, sous atmosphère inerte pour éviter les traces d'humidité, et à une température de 312°C à l'aide d'un four [196].

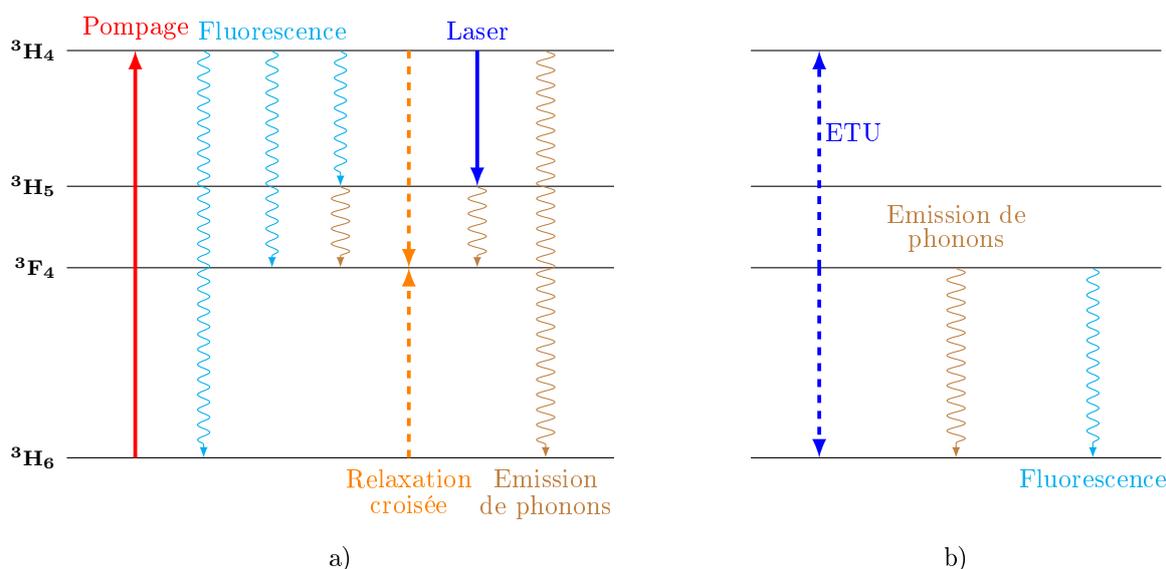
## 2.2 Propriétés thermo-mécaniques

### Introduction : les processus conduisant à la génération de chaleur dans le milieu à gain

Lors du pompage optique d'un matériau à gain, une partie de la puissance de pompe est absorbée, dont une fraction est ensuite dissipée sous forme de chaleur. Cette charge thermique est répartie de manière très inhomogène dans le matériau, avec un gradient de température entre le centre de la zone pompée et le bord refroidi (dans le cas d'un pompage longitudinal). Les contraintes mécaniques et les changements de d'indice de réfraction induite par ce gradient peuvent dégrader la qualité ou la stabilité du laser, voire amener le matériau à la fracture.

Afin d'estimer la charge thermique dans le matériau, il est nécessaire de comprendre les processus conduisant à la génération de chaleur. De façon générale, l'émission de chaleur a lieu lorsqu'un ion se désexcite en émettant des phonons, c'est-à-dire en excitant des modes de vibration du réseau atomique.

S. Chenais [180, 199] a développé un formalisme permettant de calculer la charge thermique en fonction des différents taux de transferts d'énergie dans le cas de l'ytterbium,



**FIGURE II.10** – a) Schéma du pompage et des différents processus qu’un ion pompé, se trouvant dans l’état  ${}^3\text{H}_4$ , peut emprunter pour se désexciter. b) Les différents processus qu’un ion se trouvant dans l’état  ${}^3\text{F}_4$  suite à certains des chemins représentés en a), peut emprunter pour se désexciter (voir texte).

en raisonnant étape par étape à partir du pompage d’un ion depuis l’état fondamental jusqu’au retour dans cet état. L’ytterbium étant un ion possédant seulement trois niveaux possibles, le système est beaucoup plus simple à décrire analytiquement que l’ion  $\text{Tm}^{3+}$ .

Tentons tout de même d’appliquer le même raisonnement dans le cas du thulium (fig. II.10). Un ion dans l’état fondamental qui absorbe un photon de pompe et se retrouve dans l’état  ${}^3\text{H}_4$  — en supposant que le rendement quantique d’absorption II.2 est égal à 1, ce qui n’est pas tout à fait vrai — peut se désexciter de différentes manières II.3

- fluorescence (émission spontanée) vers l’un des niveaux inférieurs ;
- relaxation croisée via une interaction avec un ion voisin se trouvant dans l’état  ${}^3\text{H}_6$  ;
- émission d’un photon laser suivi de l’émission d’un phonon vers l’état  ${}^3\text{F}_4$  ;
- émission d’un phonon vers le niveau fondamental ou vers un défaut.

On voit que certains de ces processus ne conduisent pas directement au niveau fondamental. Le niveau  ${}^3\text{H}_5$  étant très peu stable, on peut considérer que dès qu’un ion s’y trouve, il se désexcite vers le niveau  ${}^3\text{F}_4$  par émission de phonons. Ensuite, lorsqu’un ion se trouve dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$ , qui est très stable (avec des temps de vie de l’ordre de la dizaine de ms dans les fluorures — on dit « métastable »—), il peut emprunter un des chemins suivants II.4 :

- ETU, en interagissant avec un ion voisin se trouvant aussi dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$ , ce qui a pour effet de renvoyer l’un des ions dans le niveau  ${}^3\text{H}_4$ , et d’envoyer l’autre ion dans le niveau fondamental ;
- désexcitation vers le niveau fondamental via une émission de phonons ;
- désexcitation vers le niveau fondamental via l’émission spontanée d’un photon.

Tous les processus donnant lieu à une émission de phonons génèrent de la chaleur dans le milieu à gain. On comprend que dans le cas du thulium, l’estimation du taux

II.2. c’est à dire la fraction d’ions ayant absorbés un photon de pompe qui parviennent dans l’état  ${}^3\text{H}_4$

II.3. En supposant que l’on évite toute autre transition laser.

II.4. Même remarque, on suppose que l’on évite toute autre transition laser.

de phonons émis est très difficile car chaque processus dépend (linéairement ou non) des populations des différents niveaux mis en jeu. Le système est particulièrement complexe en raison de la grande stabilité du niveau  ${}^3F_4$ , qui agit comme un réservoir et qui donne lieu à des phénomènes comme l'ETU.

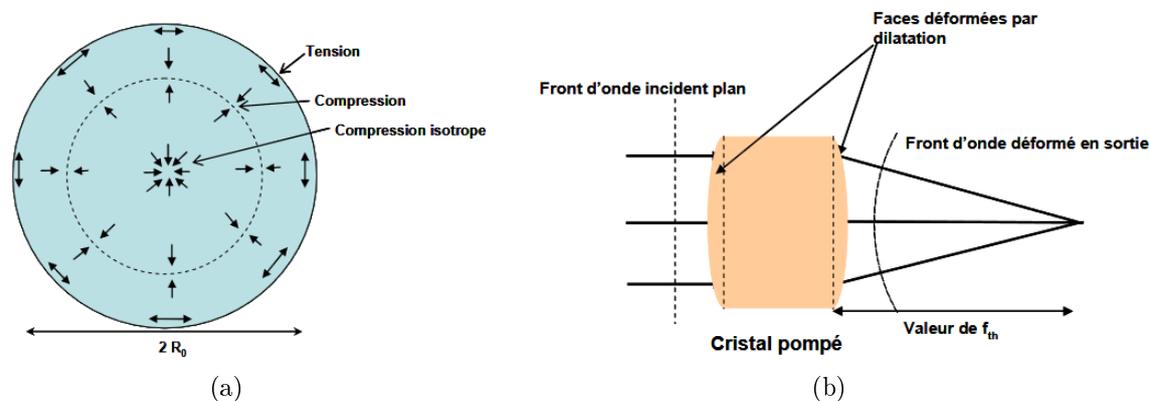
En pratique, les effets thermiques commencent en général à devenir visibles pour une puissance de pompe de quelques watts concentrée sur quelques dizaines de microns ; lorsque l'on pompe avec plus de 3 W environ, il est nécessaire de refroidir le cristal, et pour des puissances de pompes de plusieurs dizaines de watts, il devient indispensable d'utiliser des matériaux possédant d'excellentes propriétés thermiques et des cavités adaptées à la forte puissance (ex : disques minces ou «thin-disk»).

### 2.2.1 Conséquences de la génération de chaleur dans le milieu à gain

Les principales conséquences de la charge thermique dans le milieu à gain sont les effets thermo-mécaniques (apparition de contraintes mécaniques), et thermo-optiques (changements de l'indice de réfraction). On peut aussi montrer que la chaleur peut causer une diminution des temps de vie des niveaux excités [200] et des sections efficaces [201], par couplage avec les phonons et par peuplement thermique des sous-niveaux Stark.

#### Effets thermo-mécaniques

Un matériau aura tendance à se déformer sous l'effet de la chaleur, en fonction des coefficients de dilatation thermique selon les différents axes ( $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ , qui peuvent être différents dans le cas de cristaux anisotropes). Si le milieu à gain n'est soumis à aucune contrainte, ses faces peuvent par exemple se bomber, ce qui conduit à une déformation du front d'onde et donc du faisceau laser. S'il est enchâssé dans une monture, des contraintes apparaissent à l'intérieur (fig. 2.11(a)) ; si ces contraintes sont trop fortes, le cristal peut se fracturer.



**FIGURE II.11** – Exemples d'effets thermomécaniques : (a) Schéma des contraintes introduites par le pompage longitudinal dans un barreau cylindrique (en supposant un coefficient de dilatation positif [202]). (b) Effet d'un coefficient de dilatation  $\alpha_T$  positif dans un cristal laser [202].

#### Effets thermo-optiques

On peut montrer [203] que l'indice de réfraction dépend de la dilatation thermique et de la polarisabilité électronique, qui dépendent elles-mêmes de la température. Ce changement d'indice de réfraction sera donc plus intense au centre de la zone pompée que sur les bords, donnant lieu à un gradient d'indice de réfraction (fig. II.12).

Les contraintes thermiques étant anisotropes, elles peuvent déformer l'indice de réfraction de façon différente selon les axes. Cet effet se traduit par une déformation de l'ellipsoïde des indices et donc par une biréfringence induite thermiquement. On peut

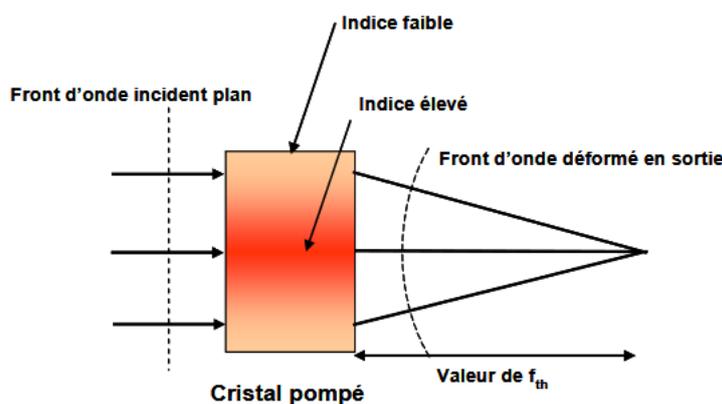


FIGURE II.12 – Effet d'un  $dn/dT$  positif dans un cristal laser. [202].

estimer son intensité à partir des coefficients élasto-optiques, mais ces paramètres sont surtout connus pour quelques cristaux simples, en général isotropes, tels que le YAG [204] ou le  $\text{CaF}_2$  [205], et peu de données sont disponibles dans les autres cristaux étudiés.

L'effet combiné du changement d'indice de réfraction avec la température et la dilatation du matériau crée un effet de lentille dans celui-ci : on parle de lentille thermique. Cette lentille peut déstabiliser la cavité ou nécessiter un ajustement de la longueur de la cavité pour la compenser. Elle peut aussi induire des déformations du front d'onde du laser et donc des aberrations optiques et une diminution de sa qualité spatiale, ainsi qu'une dépolarisation du faisceau laser.

La puissance de cette lentille thermique dépend de la variation de chemin optique par rapport à la température  $dS/dT$  ; on peut relier [206, 207] cette grandeur à la variation de l'indice  $dn/dT$  et à la dilatation thermique :

$$\frac{dS}{dT} = \frac{n-1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)_{T_0} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_{T_0} \quad (\text{II.5})$$

où  $n$  et  $L$  sont respectivement l'indice et la longueur du matériau,  $T$  la température, et  $T_0$  la température initiale.

### 2.2.2 Paramètres thermiques des matrices étudiées

Le tableau II.1 récapitule, pour les différentes matrices étudiées dans ce travail, les valeurs des paramètres suivants :

- la conductivité thermique  $K$ , qui caractérise la capacité du matériau à évacuer la chaleur ;
- La variation de l'indice (ou des indices pour les matériaux anisotropes) avec la température  $dn/dT$  ;
- Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_L$ , défini comme  $\alpha_L = \frac{1}{T-T_0} \frac{\Delta L|_{T_0}^T}{L|_{T_0}}$ , où  $\Delta L|_{T_0}^T$  est la variation de longueur de l'échantillon entre  $T$  et  $T_0$  et  $L$  sa longueur à température ambiante  $T_0$ .

Ces coefficients dépendent de la température et du dopage mais ils sont ici pris à une température proche de la température ambiante et à dopage nul ou faible. Leur mesure étant assez délicate et sujette à des imprécisions, il est fréquent de trouver des valeurs relativement disparates dans la littérature, c'est pourquoi certaines cases du tableau II.1 comportent plusieurs valeurs. Les cases vides sont celles pour lesquelles la valeur du coefficient n'est pas, à notre connaissance, publiée dans la littérature.

TABLE II.1 – Caractéristiques thermiques des matériaux étudiés au cours de ce travail

Matériau	$K$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$dn/dT$ ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_L$ ( $\cdot 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ )
ZBLAN	entre 0,7 et 0,8 selon les compositions [209]	14,5 [208]	16,5 [208]
CaF <sub>2</sub>	9,7 [210]	-10,4 [211]	19,2 [211]
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	3 [212]		14,5 [213]
LiYF <sub>4</sub>	6 [214]	-4,6 [215] (axe $a$ )	14,3 [215] (axe $a$ )
		-6,6 [215] (axe $c$ )	10 [215] (axe $c$ )
LiLuF <sub>4</sub>	6 [216]	-3,6 [215]	13,6 [215] (axe $a$ )
		-6,0 [215]	10,8 [215] (axe $c$ )
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	7 [214]		17,2 [215] (axe $b$ )
CNGG	3,4 [217]	7,8 [218]	7,8 [218]
YAG	10,7 [181]	7,3 [211]-7,8 [215]	6 [211] [215]
CALGO	6,7 [219]		10,1 [219] (axe $a$ )
			16,2 [219] (axe $c$ )
YAlO <sub>3</sub>	11 [220]	7,7 [215]	2,3 [215]- 4,3 [221] (axe $a$ )
		11,7 [215]	8,1 [215]- 10,8 [221] (axe $b$ )
		8,3 [215]	8,7 [215]- 9,5 [221] (axe $c$ )
KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	entre 2 et 4 selon les axes [223]	-7,4 ( $E  N_g$ ) [222] -1,6 ( $E  N_m$ ) [222] -10,8 ( $E  N_p$ ) [222]	entre 3,3 et 16,5 selon les axes [223]

On voit que les matrices étudiées présentent des propriétés thermiques variées. Le YAG, le YAP et le CaF<sub>2</sub> se distinguent par leur excellente conductivité thermique, tandis que le CNGG, le KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et le KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, sont moins performants à ce niveau. Les cristaux de LiYF<sub>4</sub>, LiLuF<sub>4</sub> et de CALGO occupent une position intermédiaire. Le verre ZBLAN a une conductivité beaucoup plus faible que celle des cristaux mais, étant utilisé le plus souvent sous forme de fibre, l'évacuation de la chaleur se fait grâce à la géométrie.

Les cristaux de fluorures ont la particularité de posséder un coefficient  $dn/dT$  négatif, ce qui présente l'intérêt de pouvoir en partie compenser le terme en  $dL/dT$  dans l'équation III.5, et donc de diminuer l'effet de lentille thermique.

Certains matériaux présentent également de grands coefficients de dilatation thermique, ce qui les rend sensibles aux chocs thermiques. Ce paramètre de dilatation thermique peut conduire à des difficultés de mise en œuvre de lasers de forte puissance mais est en général moins préjudiciable qu'une faible conductivité thermique.

## 2.3 Propriétés optiques

### 2.3.1 Energie de phonons

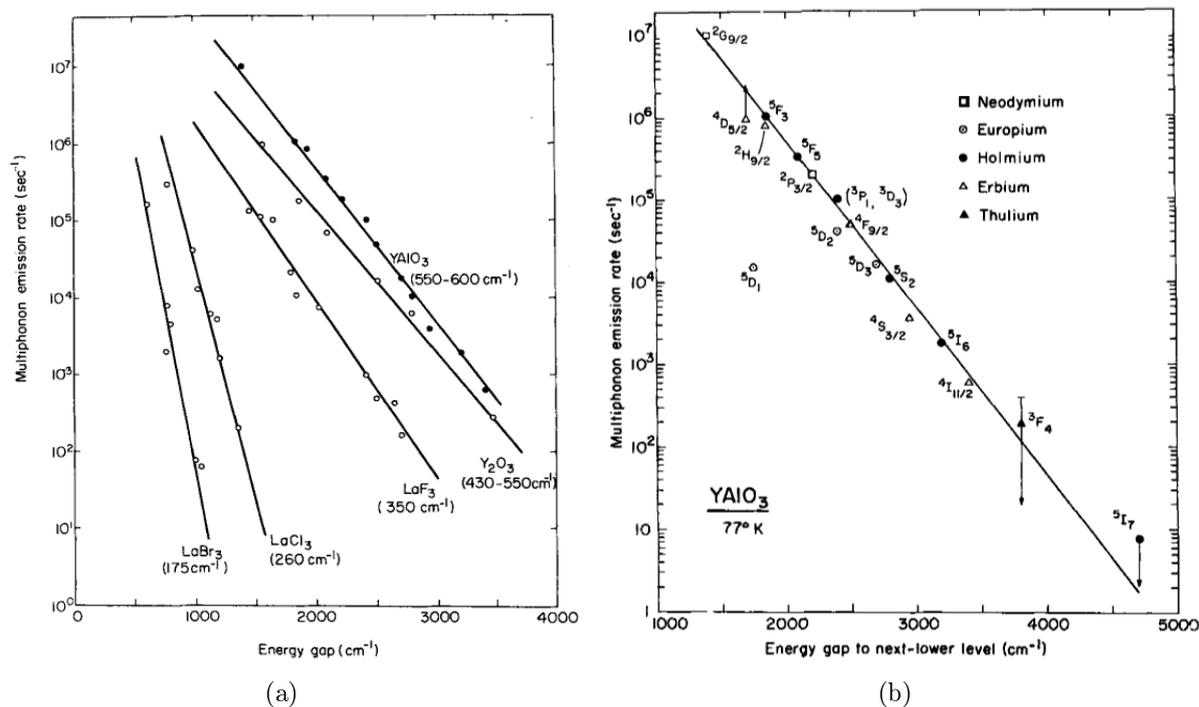
Parmi les différentes matrices disponibles, les fluorures sont considérés comme des matériaux de choix dans la gamme spectrale du moyen infrarouge en raison de leur plus faibles «énergie de phonons».

Les phonons sont définis comme les quanta d'énergie de vibration dans un solide cristallin ; lorsqu'un mode de vibration de fréquence  $\nu$  du réseau atomique cède ou acquiert de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie  $h\nu$ , avec  $h$  la constante de Planck. Ces paquets d'énergie sont des quasi-particules au sens de la mécanique quantique et correspondent à une excitation répartie sous forme d'onde plane sur toute la matrice cristalline, et donc bien localisée dans l'espace réciproque [224]. Dans le cas des verres, la définition de la notion de phonon pose problème : en raison de l'absence de périodicité, les modes normaux ne sont pas des ondes planes de fréquence discrète [225]. Le terme phonon est malgré tout largement utilisé avec le sens de vibration propagative du « réseau » [226].

Une caractéristique importante d'un matériau est l'« énergie de phonons » ; elle est définie comme l'énergie du mode propre le plus excité de la matrice, et correspond donc à l'énergie maximum qu'un phonon peut avoir dans ce matériau [II.5](#)

Cette propriété est reliée à la capacité d'un matériau à générer des émissions de grandes longueurs d'ondes et à la durée de vie des niveaux excités. En effet, lorsqu'un ion se trouve dans un état excité, il peut se désexciter en émettant un photon (par émission spontanée ou stimulée) ou en émettant un ou des phonons. Outre l'énergie de phonons du matériau, la probabilité de désexcitation non radiative dépend de l'écart d'énergie entre le niveau excité et le niveau le plus proche de plus faible énergie. Si les deux niveaux sont séparés par une énergie inférieure à l'énergie de phonons maximum du milieu, l'ion peut se désexciter en émettant un seul phonon. Si l'écart est plus grand, l'ion peut se désexciter en émettant plusieurs phonons, avec une probabilité décroissante selon le nombre de phonons nécessaire à la conservation de l'énergie. Cette probabilité dépend de la température [190](#), mais on considère en général que les transitions non radiatives sont prépondérantes à température ambiante pour  $\Delta E < 5E_{ph}$ , avec  $E_{ph}$  l'énergie de phonons maximum du matériau.

On comprend donc que plus l'écart avec le niveau sous-jacent le plus proche est grand, moins l'ion aura tendance à se désexciter non radiativement. De même, plus faible est l'énergie de phonon, plus le nombre de phonons nécessaires pour redescendre d'un niveau excité sera grand, diminuant ainsi la probabilité de désexcitation non radiative. Cela explique par exemple les faibles durées de vie effectives des niveaux  $^3F_2$  ou  $^3H_5$  : l'écart d'énergie avec leurs niveaux sous-jacents (respectivement  $^3H_4$  et  $^3F_4$ ) équivaut à entre 2 et 5 phonons selon la matrice.



**FIGURE II.13** – Taux de désexcitation multiphonon en fonction de l'écart en énergie avec le niveau sous jacents, pour différentes transitions dans le YAlO<sub>3</sub> [\(a\)](#) et dans plusieurs matrices d'énergie de phonons comprises entre 175 et 600 cm<sup>-1</sup> [\(b\)](#). [190](#).

Cela explique aussi la place de choix des matériaux à basse énergie de phonons tels que les fluorures pour la génération de rayonnement moyen infrarouge.

II.5. En pratique, cette grandeur est souvent exprimée en cm<sup>-1</sup> et correspond donc à la fréquence maximum des modes de vibration atomique.

Pour donner un ordre de grandeur, l'énergie de phonons des fluorures est située aux alentours de  $400\text{ cm}^{-1}$  alors que celle du YAG est de  $857\text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont à comparer avec l'écart correspondant à la transition à  $2,3\text{ }\mu\text{m}$ , qui est de  $4348\text{ cm}^{-1}$ . Un ion situé dans l'état  ${}^3\text{H}_4$  doit donc émettre respectivement  $\approx 10 - 11$  phonons dans les fluorures et 5 phonons dans le YAG pour se désexciter de façon non radiative. On comprend donc que les premiers soient favorisés pour une émission dans cette gamme de longueurs d'onde, même si les oxydes sont encore utilisables, comme on le verra dans le chapitre III. Le tableau II.2 répertorie les énergies de phonons des cristaux étudiés dans ce travail.

**TABLE II.2** – Energies de phonons des cristaux étudiés dans ce travail

Cristal		Energie de phonon maximum ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Fluorures	CaF <sub>2</sub>	463	[227]
	KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	501	[228]
	LiYF <sub>4</sub>	460	[214]
	LiLuF <sub>4</sub>	450	[216]
	BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	420	[214]
Oxydes	CNGG	848	[229]
	YAG	857	[230]
	CALGO	650	[231]
	YAIO <sub>3</sub>	552	[232]
	KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	907	[233]

La fréquence des modes propres d'une liaison entre deux atomes étant inversement proportionnelle à la masse des atomes impliqués [234], plus les atomes composant le matériau sont lourds, plus son énergie de phonon est basse, comme on peut le voir dans le tableau II.3 répertoriant les énergies de phonons de différentes familles de verres.

**TABLE II.3** – Energies de phonons et plages de transparence de quelques familles de verres

Famille de verres	Energie de phonon maximum ( $\text{cm}^{-1}$ )	Plage de transparence ( $\mu\text{m}$ )
Borates	1400 [235]	
Phosphates	750-1250 [236]	
Silicates	1000-1200 [237]	
Silice	1150 [238]	0,25 — 2,1 [238]
Germanates	900 [237]	
Oxydes basés sur des ions lourds	590-850 [238]	0,4 – 7 [238]
Tellurures	650-920 [154]	1,2 – 12 [238]
Fluorures	440-650 [238]	0.25 – 6.5 [238]
ZBLAN	579 [239]	
Sulfures	350 [238]	0,5 – 7 [238]
Séléniures	360 [238]	0,8 – 12 [238]

### 2.3.2 Transparence

Les vibrations de la matrice ont également un impact sur la limite aux grandes longueurs d'onde II.6 de la fenêtre de transparence, due au couplage entre les photons travers-

II.6. Quant à la limite aux basses longueurs d'onde, elle est déterminée par l'écart en énergie ou « gap » entre les orbitales atomiques de la bande de conduction et de valence. Les photons dont l'énergie est supérieure à ce gap sont absorbés par les électrons qui sont excités vers la bande de conduction. Cette limite se trouve généralement dans le proche UV pour les matériaux diélectriques.

sant le matériau et les phonons de celui-ci. Cette coupure se situe aux alentours de 3-5  $\mu\text{m}$  pour les oxydes, de 7-9  $\mu\text{m}$  pour les fluorures, de 10-12  $\mu\text{m}$  pour les sulfures, de 15-17  $\mu\text{m}$  pour les sélénures et de 20-25  $\mu\text{m}$  pour les tellures (figure II.14).

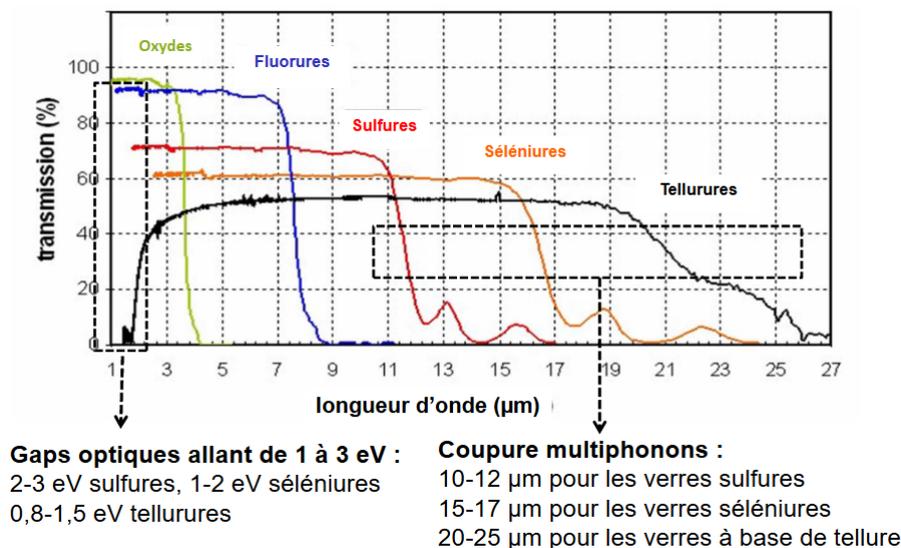


FIGURE II.14 – Plages de transparence des principales familles de matériaux [240, 241]

## 2.4 Structure des matrices étudiées

### 2.4.1 Fluorures

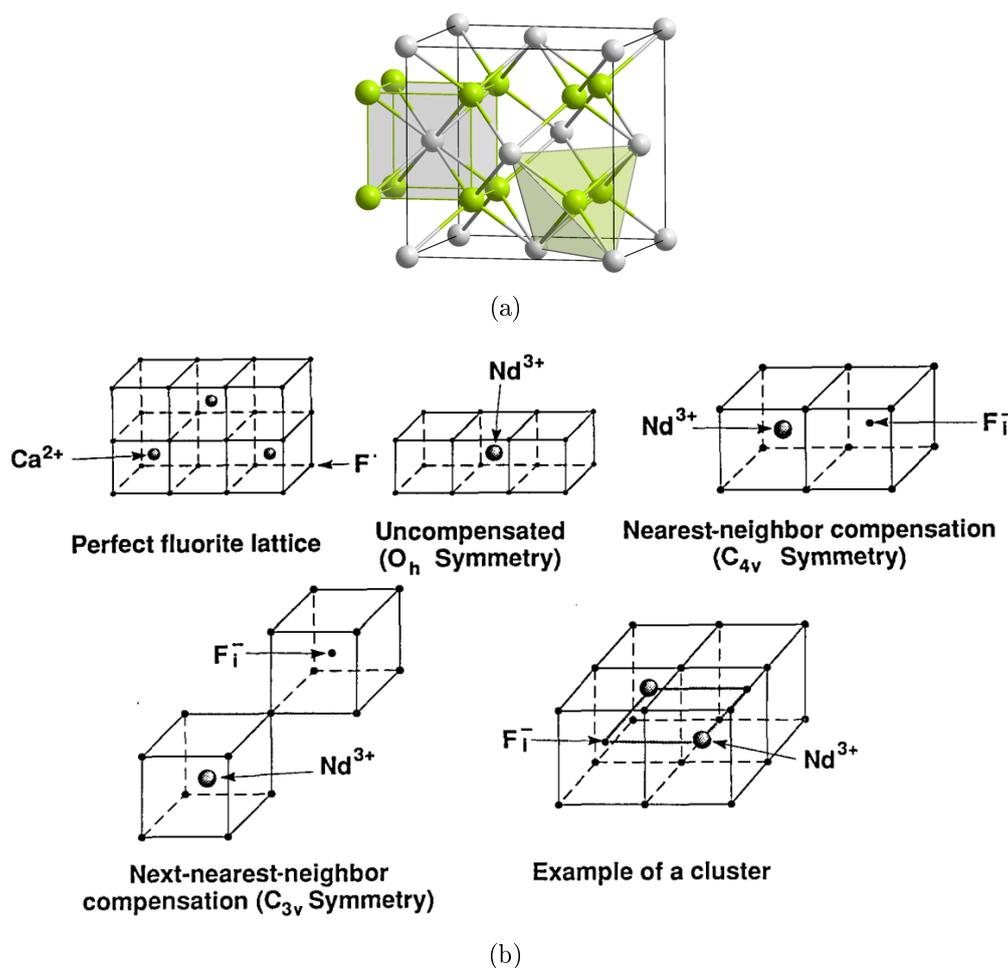
#### Cristal de $\text{CaF}_2$

Présent dans la nature sous le nom de fluorine ou fluorite, le cristal de  $\text{CaF}_2$  a été pour la première fois synthétisé en 1927 par Stockbarger [242]. Il est très stable physiquement et est largement utilisé pour la fabrication d'optiques dans l'UV ou l'infrarouge moyen en raison de sa large plage de transparence (de 130 nm à 12  $\mu\text{m}$ ). Le dopage avec des ions de terres rares, divalents ( $\text{Sm}^{2+}$  [243],  $\text{Dy}^{2+}$  [244]) ou trivalents ( $\text{Nd}^{3+}$  [245],  $\text{U}^{3+}$  [246]) en vue d'applications laser a été étudié dès les années 60. Il a ensuite été quelque peu oublié au profit d'autres matrices telles que le YAG, puis a suscité un regain d'intérêt il y a une quinzaine d'années avec le dopage à l'ytterbium [247], en raison de ses très larges bandes d'émission et de ses bonnes propriétés thermiques.

Le fluorure de calcium est une matrice cubique, optiquement isotrope. Non dopée, elle est formée par un réseau cubique d'ions  $\text{F}^-$  dans lesquels les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occupent la moitié des sites cubiques [248]. Les ions dopant terres rares  $\text{RE}^{3+}$  s'insèrent en se substituant aux ions calcium ; or, ils possèdent une charge positive de plus que ces derniers. Plusieurs cas de figure peuvent apparaître (voir figure II.15) ; soit il n'y a pas de compensation de charge à courte distance, soit la charge est compensée par l'insertion d'un ion fluor dans un cube adjacent ou encore dans un cube ayant un « coin » commun avec le cube contenant l'ion terre rare. Il peut également se produire des agrégats (ou *clusters* en anglais) [249, 250] dans lequel les ions terres rares et des ions fluor sont regroupés au sein d'un ensemble de cubes voisins.

Pour des sites différents, les ions dopant ne voient pas le même environnement et donc le même champ électromagnétique ; leur spectre sera donc légèrement différent. La diversité de cette structure multisite va conduire à des spectres très larges, comparables à ceux des verres.

En revanche, le regroupement des ions en agrégats conduisant à des densités locale-



**FIGURE II.15** – Structure de la matrice de  $\text{CaF}_2$  : (a) Les ions  $\text{F}^-$  de forment un réseau cubique dans lesquels les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occupent la moitié des sites cubiques.  $\text{cm}^{-1}$  (b) Les différentes possibilités d'insertion des ions dopants. [248]

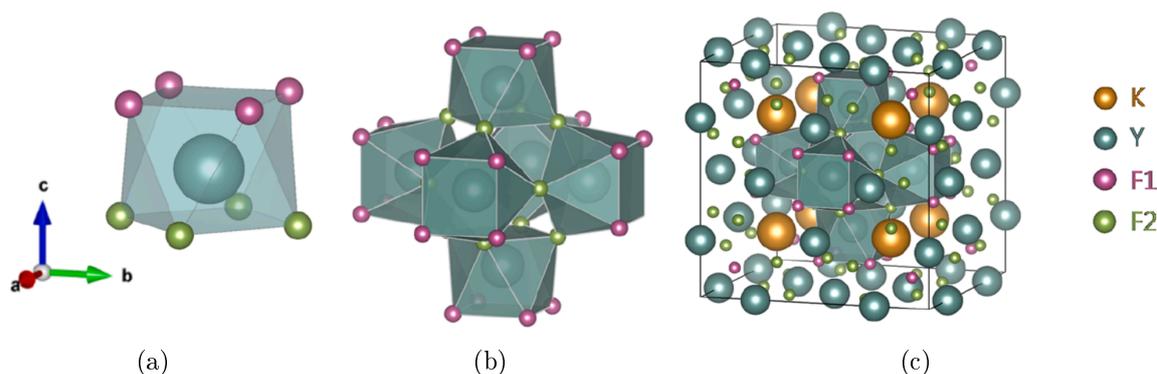
ment élevées même à faible dopage, va favoriser les phénomènes de transferts tels que la relaxation croisée ou les effets d'upconversion. Dans le cas de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , la relaxation croisée va vider le niveau  $^3\text{H}_4$  au profit du niveau  $^3\text{F}_4$ , ce qui est favorable à la transition  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  [250] mais néfaste pour la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ .

Pour contrer ce phénomène, on peut utiliser des ions codopants qui en jouant le rôle de tampons, vont augmenter la durée de vie des niveaux excités. Le choix de ces ions et de leurs concentration optimale ainsi que la compréhension de leur interaction avec les ions thulium est complexe et dépasse le cadre de ce travail.

### Cristal de $\text{KY}_3\text{F}_{10}$

Le cristal de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  [251]-[253] est un cristal cubique, optiquement isotrope. Chaque ion d'yttrium se trouve au centre d'un antiprisme carré formé par des ions fluor (fig. 2.16(a)). Les antiprismes sont groupés par six (fig. 2.16(b)) et autour desquels sont placés des cubes formés par des ions potassium (fig. 2.16(c)); l'ensemble forme une maille élémentaire. Les ions  $\text{Tm}^{3+}$  se substituent aux ions  $\text{Y}^{3+}$  au sein des antiprismes en distordant légèrement ceux-ci.

La matrice de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  est optiquement isotrope et les spectres d'absorption et d'émission n'y sont donc pas polarisés. Les ions dopant n'y occupant qu'un seul site, leurs spectres sont moins larges que dans le  $\text{CaF}_2$ .



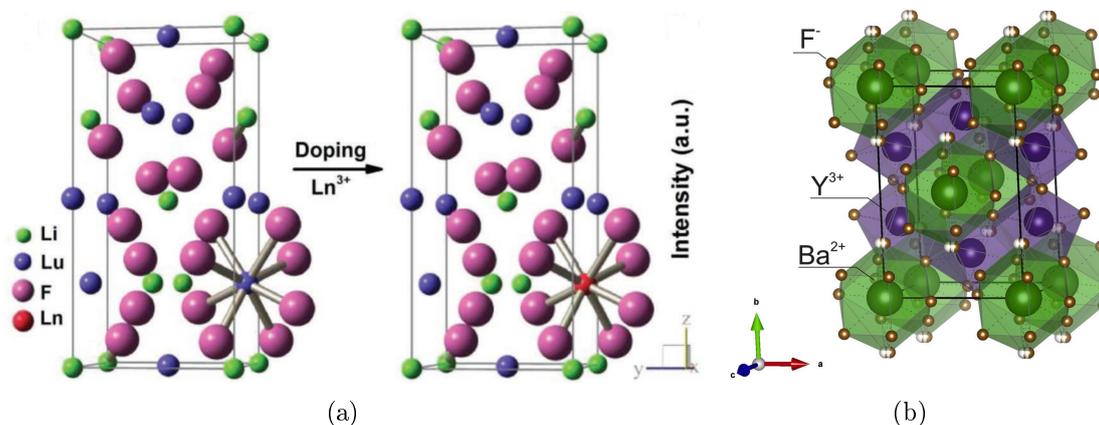
**FIGURE II.16** – Structure de la matrice de  $KY_3F_{10}$ . (a) : unité de base composée d'un antiprisme carré de  $YF_8$ ; (b) : assemblage de six antiprisms; (c) : maille élémentaire du cristal. [253]

### Cristaux de $LiYF_4$ et de $LiLuF_4$

Les cristaux de  $LiYf_4$  et de  $LiLuF_4$  partagent la même structure tétragonale de type scheelite (analogue au  $CaWO_4$ , de groupe d'espace  $I4_1/a$ ). Les ions  $Li^{3+}$  et  $Lu^{3+}$ , respectivement, sont entourés chacun par huit ions  $F^-$ , et dans le cas des matrices dopées, les ions terres rares se substituent aux ions  $Y^{3+}$  et  $Lu^{3+}$  dans les dodécaèdres de symétrie  $S_4$  (figure 2.17(a)).

Ces cristaux sont optiquement uniaxiaux (l'axe optique est parallèle à  $c$ ), et possèdent deux polarisations principales, notées  $\pi$  ( $E||c$ ) et  $\sigma$  ( $E \perp c$ ). Les échantillons utilisés ont été taillés selon l'axe  $a$ , permettant d'accéder aux deux polarisations.

Ayant la même structure, les deux cristaux possèdent des spectres d'absorption et d'émission très proches. Le lutécium étant plus lourd que l'yttrium, la fréquence maximum des phonons est plus basse dans le  $LiLuF_4$  que dans le  $LiYf_4$ .



**FIGURE II.17** – (a) : Structure de la matrice de  $LiLuF_4$  [254]; le  $LiYF_4$  est identique à ceci près que les ions  $Lu^{3+}$  y sont remplacés par des ions  $Y^{3+}$ . (b) : Structure de la matrice de  $BaY_2F_8$  [255].

### Cristal de $BaY_2F_8$

Le cristal de  $BaY_2F_8$  est un cristal de symétrie monoclinique (groupe d'espace :  $C_{2h}^3 - C2/m$ ), biaxe. Il est formé d'un assemblage de polyèdres de  $YF_8$  et de  $BaF_{12}$  (voir fig. 2.17(b)); les ions terre rares se substituent aux ions  $Y^{3+}$  dans les sites de symétrie  $C_2$  [137].

Plusieurs échantillons taillés différemment ont été utilisés afin de mesurer les sections efficaces sur les trois polarisations. Celles-ci sont notées  $E||X, Y, Z$ ,  $X, Y$  et  $Z$  étant les

indicatrices optiques [256].

## 2.4.2 Oxydes

### Cristal de CNGG

Le cristal de CNGG (abréviation de Calcium Niobium Gallium Garnet) a été synthétisé pour la première fois dans les années 1980 [257]. Le but était de créer un cristal dopé au néodyme avec des spectres aussi larges que dans le verre mais avec de plus grandes sections efficaces et une meilleure conductivité thermique [II.7], afin de réaliser un pompage diode plus efficace.

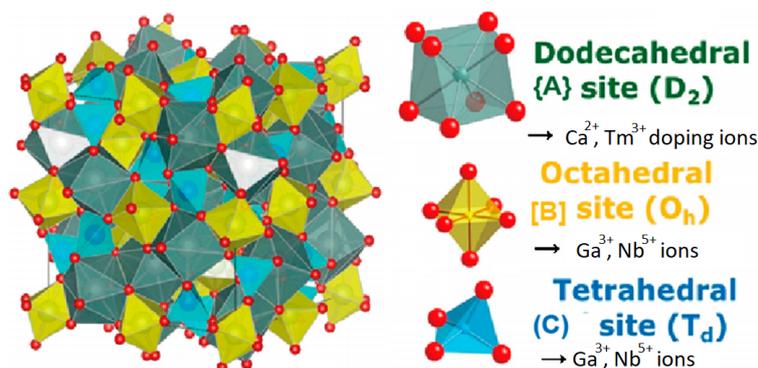


FIGURE II.18 – Structure de la matrice de CNGG (réalisé d’après [258])

Il s’agit d’un cristal cubique (de groupe d’espace  $Ia-3d$ , figure [II.18]) et donc isotrope, désordonné, de formule  $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_{2-x}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , qui s’écarte de la composition stœchiométrique. Les ions  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  occupent des sites tétraédriques et des octaédriques et sont distribués aléatoirement, tout comme les espaces vacants qui compensent l’excès de charges positives. Les ions de terres rares se substituent aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et subissent un fort élargissement spectral inhomogène en raison du désordre de leur environnement, conduisant à des pics d’émission et d’absorption aussi larges que dans des verres. Des records d’accordabilité et de durée d’impulsions ont été démontrés à  $2\ \mu\text{m}$  dans ce cristal [6, 259].

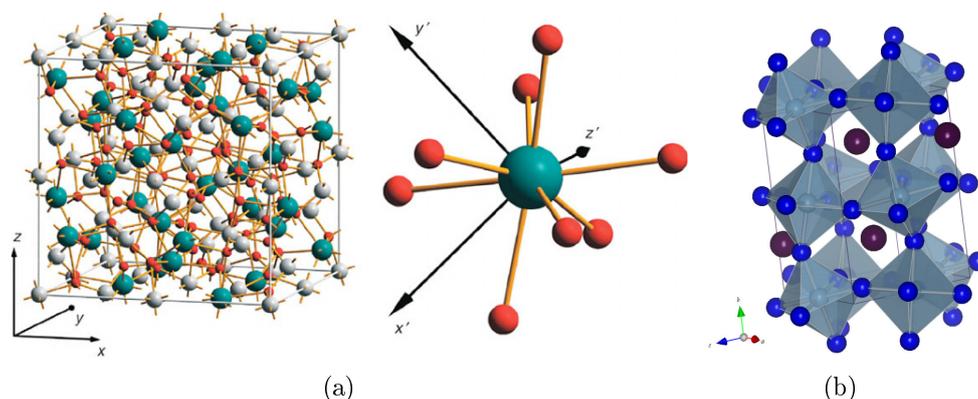
### Cristaux de YAG et de YAP

Le YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) et le YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) sont deux formes de l’oxyde d’yttrium et d’aluminium ; le YAG appartient à la famille des grenats et le YAP à celle des pérovskites. Ils sont certainement les cristaux les plus utilisés pour des applications laser, en raison notamment de leurs excellentes propriétés thermiques ([181, 211, 215, 220, 221]). Le YAG est cubique, isotrope (de groupe d’espace  $Ia3-d$ , figure 2.19(a)), tandis que le YAP est orthorhombique (de groupe d’espace  $D_{2h}^{16}$  [260], figure 2.19(b)) et biaxe optiquement. Les deux cristaux sont notamment très utilisés sous forme de disques minces (technologie *thin-disk* en anglais) ou de *slab* (« plaques ») pour atteindre des régimes de forte puissance [4, 161, 261, 262].

Par rapport au cristal de YAG, le YAP possède un intérêt supplémentaire pour les applications de très haute puissance, en raison de son anisotropie qui induit une forte polarisation naturelle, rendant négligeable les effets de dépolarisation qui peuvent avoir lieu sous fort pompage en raison de la variation de l’indice de réfraction avec la température [265].

Pour les mesures de sections efficaces dans le  $\text{Tm}:\text{YAP}$ , plusieurs échantillons taillés différemment ont été utilisés afin d’accéder aux différentes polarisations. Dans ce cris-

II.7. La conductivité thermique du CNGG est environ 4 fois supérieure à celle du ZBLAN (voir tableau [II.1])

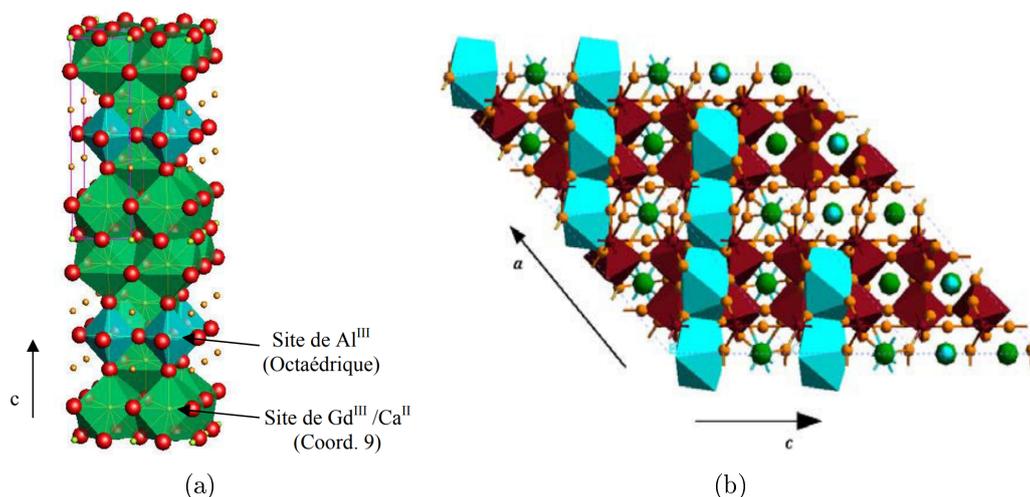


**FIGURE II.19** – Structure des cristaux de YAG et de YAP. (a) : Cristal de YAG : les sites verts, blancs et rouges sur la figure sont occupés respectivement par les ions d'yttrium, d'aluminium et d'oxygène. [263] ; (b) : Cristal de YAP : les sphères noires représentent les ions yttrium. [264]. Dans les deux cas, les ions de terres rares se substituent aux ions yttrium dans les sites octaédriques.

tal, les indicatrices coïncident avec les axes cristallographiques, et les polarisations sont simplement notées  $E||a, b, c$ .

### Cristal de CALGO

Le cristal de  $\text{CaGdAlO}_4$ , dit CALGO, a été développé à Chimie Paristech par Johan Petit dans le cadre de son travail de thèse [266]. Il s'agit d'une matrice quadratique (groupe d'espace  $I_4$ , figure 2.20(a)) et donc uniaxe ; les ions de terres rares peuvent s'y substituer soit aux ions  $\text{Gd}^{3+}$  soit aux ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces deux sites sont tous deux de symétrie  $C_{4v}$  mais voient des environnements différents ; les ions dopants subissent donc un fort élargissement inhomogène, conduisant à des spectres très larges, pouvant générer des impulsions extrêmement courtes [267, 268].



**FIGURE II.20** – Structure des cristaux de CALGO et de KLuW. (a) : Cristal de CALGO : Représentation schématique de 8 mailles de CALGO [266] ; (b) : Projection de la structure du cristal de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  parallèlement la direction cristallographique  $b$  [010] [269].

### Cristal de KLuW

Le cristal de double tungstate de potassium et de lutécium,  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  (abrégé KLuW), est une matrice monoclinique (groupe d'espace :  $C_6^{2h} - C2/c$ , figure 2.20(b)). Ce cristal dopé  $\text{Tm}^{3+}$  a été principalement étudié pour des lasers à  $2 \mu\text{m}$  [270] et comme

matériau Raman [233]. De forts taux de dopages (plusieurs dizaines de % at.) sont possibles dans cette matrice [271] ; le lutécium présent dans la structure du cristal étant un ion de terre rare, il est facilement substitué par d'autres ions de la même famille et donc de dimensions proches.

Le KLuW étant un cristal monoclinique, il est biaxe et le repère formé par ses axes cristallographiques ne coïncide pas avec celui formé par les axes optiques principaux (les indicatrices).

Les paramètres de maille pour un taux de dopage en thulium de 3 % at sont  $a = 10,57866 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,21716 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,48804 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 130,6986^\circ$  (angle entre  $a$  et  $c$ , les angles entre  $a$  et  $b$  et entre  $b$  et  $c$  étant droits) [272]. Les trois axes optiques principaux sont appelés  $N_p$ ,  $N_m$  et  $N_g$  avec  $n_p < n_m < n_g$ . L'axe  $N_p$  est parallèle à l'axe  $b$  et les axes  $N_m$  et  $N_g$  sont dans le plan  $(ac)$ , avec l'angle entre  $N_g$  et  $c$  égal à  $18,5^\circ$  [269].

Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont exceptionnellement intenses dans ce cristal en raison de sa forte anisotropie [269,272]. Il est par ailleurs possible de minimiser les effets thermiques en choisissant bien la coupe du cristal, la dilatation thermique étant faible le long de certains axes [223,273].

### 2.4.3 Résumé des propriétés cristallographiques

**TABLE II.4** – Récapitulatif des propriétés structurales des matrices étudiées. Le taux de dopage des échantillons utilisés pour les mesures est également indiqué.

Famille	Matériau	Classe cristal- -line ( <i>sp.gr.</i> )	Paramètres de maille	Symétrie optique	Site d'insertion des ions $\text{Tm}^{3+}$
Fluorures	ZBLAN	Amorphe		Isotrope	-
	$\text{KY}_3\text{F}_{10}$	Cubique ( $Fm\bar{3}m$ )	$a = 11,536 \text{ \AA}$ $Z = 8$ [274]	Isotrope	$C_{4v}$ ( $\text{Y}^{3+}$ )
	Tm : $\text{CaF}_2$ Tm, Y : $\text{CaF}_2$	Cubique ( $Fm\bar{3}m$ )	$5,445 \text{ \AA}$ $Z = 4$ [275]	Isotrope	Agrégats
	$\text{LiYF}_4$	Tétragonal ( $I4_1/a$ )	$a = 5,164 \text{ \AA}$ $c = 10,741 \text{ \AA}$ $Z = 4$ [276]	Uniaxe (+)	$S_4$ ( $\text{Y}^{3+}$ )
	$\text{LiLuF}_4$	Tétragonal ( $I4_1/a$ )	$a = 5,123 \text{ \AA}$ $c = 10,52 \text{ \AA}$ $Z = 4$ [216]	Uniaxe (+)	$S_4$ ( $\text{Lu}^{3+}$ )
	$\text{BaY}_2\text{F}_8$	Monoclinique ( $C_{2h}^3 - C2/m$ )	$a = 6,983 \text{ \AA}$ $b = 10,519 \text{ \AA}$ $c = 4,264 \text{ \AA}$ $\beta = 99,68^\circ$ $Z = 2$ [256]	Biaxe	$C_2$ ( $\text{Y}^{3+}$ )
Oxydes	CNGG	Cubique ( $Ia - 3d$ )	$a = 12,495 \text{ \AA}$ $Z = 8$ [277]	Isotrope	$D_2$ ( $\text{Ca}^{2+}$ )
	YAG	Cubique ( $Ia\bar{3}d$ )	$a = 11,95 \text{ \AA}$ $Z = 8$ [263]	Isotrope	$D_2$ ( $\text{Y}^{3+}$ )
	YAP	Orthorombique ( $D_{2h}^{16}$ )	$a = 5,330 \text{ \AA}$ $b = 7,375 \text{ \AA}$ $c = 5,180 \text{ \AA}$ $Z = 4$ [260]	Biaxe	$C_s$ ( $\text{Y}^{3+}$ )
	CALGO	Quadratique ( $i_4$ )	$a = 3,66 \text{ \AA}$ $c = 12,01 \text{ \AA}$ $Z = 2$ [266]	Uniaxe	$C_{4v}$ ( $\text{Gd}^{3+}$ ou $\text{Ca}^{2+}$ )
	$\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$	Monoclinique ( $C2/c$ )	$a = 10,576 \text{ \AA}$ $b = 10,214 \text{ \AA}$ $c = 7,487 \text{ \AA}$ $\beta = 130,68^\circ$ $Z = 4$ [271]	Biaxe	$C_6^{2h} - C2/c$

Le tableau II.4 résume les principales caractéristiques structurales des matrices étudiées ainsi que le taux de dopage des échantillons utilisés pour les mesures de sections efficaces dans la partie suivante.

Les matrices étudiées sont variées ; certaines sont isotropes, d'autres uniaxes ou biaxes. Certaines sont parfaitement ordonnées ( $KY_3F_{10}$ ,  $LiLnF_4$ ,  $BaY_2F_8$ , YAG, YAP, KLuW, d'autres sont partiellement ( $CaF_2$ , CNGG, CALGO) ou complètement (ZBLAN) désordonnées, conduisant à des propriétés optiques très diverses, avec des environnements et de symétries très variées pour les ions thulium.

## 2.5 Conclusion

Deux grandes familles de matériaux sont étudiées dans ce travail : les fluorures et les oxydes. Même si chaque matrice est différente, quelques tendances distinguent ces deux familles sur les plans de la synthèse, de la thermique, de la spectroscopie.

Sur le plan de la synthèse, les matrices d'oxydes sont plus répandues car plus faciles à synthétiser que les fluorures, qui nécessitent l'emploi d'agents fluorants et un contrôle rigoureux de l'atmosphère lors de la croissance.

Sur le plan de la thermique, les fluorures ont la particularité de posséder des coefficients thermo-optiques négatifs, induisant des lentilles thermiques négatives, ce qui peut diminuer les effets de lentilles thermiques. Ces matériaux présentent en général de grandes valeurs de dilatation thermique, ce qui les rend sensibles aux chocs thermique ; en revanche, la conductivité thermique de l'un d'entre eux (le  $CaF_2$ ) est particulièrement élevée, et comparable à celle des meilleurs oxydes. Quant aux oxydes, leurs propriétés thermiques sont assez hétérogènes, mais deux d'entre eux, le YAG et le YAP, se distinguent par leurs excellentes propriétés thermo-mécaniques (conductivité thermique, coefficient de dilatation thermique).

Sur le plan de la spectroscopie, on peut retenir que les fluorures possèdent de faibles énergie de phonon et de grands temps de vie des niveaux excités et sont donc particulièrement adaptés pour l'émission sur les transitions dans le moyen infrarouge.

De façon générale, ces matériaux présentent différents niveaux de désordre, depuis le verre ZBLAN amorphe jusqu'aux cristaux bien ordonnés en passant par des matrices cristallines partiellement désordonnées telles que le  $CaF_2$  ou le CNGG. Le CALGO est également un cas particulier car il s'agit d'un cristal ordonné et possédant un seul site de symétrie pour les ions dopants mais où ceux-ci peuvent se substituer à des cations de charges différentes, entraînant une diversité d'environnements vus par les ions. Ces différents niveaux de désordre induisent des largeurs de raie très différentes selon les hôtes.

On remarque également que les oxydes possèdent souvent de grandes sections efficaces en raison de la plus grande intensité de la liaison oxygène-métal par rapport à la liaison fluor-métal.

La dizaine de matrices étudiées présente donc des caractéristiques physiques et spectroscopiques très variées avec différents avantages et inconvénients. L'application recherchée (puissance en continu, impulsions brèves, amplification...) limitera le choix du matériau le plus adapté.

# 3. Spectroscopie de l'ion thulium dans des matrices de fluorures et d'oxydes

## Introduction

Après ce rapide tour d'horizon sur la dizaine de matrices étudiées, notamment sur leurs méthodes de fabrication, leurs caractéristiques thermiques et optiques, nous allons nous intéresser plus précisément à la mesure des grandeurs spectroscopiques utiles pour la génération de lasers à 2,3  $\mu\text{m}$ .

Pour décrire le fonctionnement d'un laser, on associe aux trois types d'interaction lumière/matière (absorption, émission stimulée, émission spontanée), trois grandeurs permettant de les quantifier : la section efficace d'absorption, la section efficace d'émission stimulée, et le temps de vie radiatif.

Les sections efficaces d'absorption et d'émission sont proportionnelles aux probabilités d'absorption et d'émission stimulée d'un photon par un ion dopant. Elles sont généralement exprimées en  $\text{cm}^2$ . Les techniques permettant de les calculer à partir des spectres expérimentaux seront détaillées dans la partie [3.2.1](#).

Pour la transition à 2,3  $\mu\text{m}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , ces grandeurs étaient peu ou pas connues dans les matériaux étudiés. Ainsi, plutôt que de réaliser une étude approfondie sur un nombre restreint de matériaux, on a préféré mesurer les paramètres les plus importants dans une douzaine d'entre eux parmi les plus courants. On s'est donc limité aux temps de vie et aux sections efficaces directement liées à la transition laser à 2,3  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire les sections efficaces d'absorption depuis le niveau fondamental vers le niveau du haut de la transition laser (transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ), les sections efficaces d'émission stimulée sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , et les sections efficaces d'absorption depuis les états excités ( ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$  et  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ), qui sont utiles pour les schémas de pompes à upconversion.

On a également estimé les taux d'interactions entre ions dans la matrice, qui sont utiles pour modéliser le fonctionnement du laser.

Le travail qui suit peut apparaître comme un catalogue, mais il a été écrit justement dans ce but : apporter à l'expérimentateur souhaitant concevoir une expérience de laser thulium autour de 2,3  $\mu\text{m}$  les données dont il a besoin. La connaissance de ces spectres lui permettra de choisir la longueur d'onde de la source de pompe, les plages précises de longueur d'onde que doivent couvrir les miroirs, et participera au choix du matériau à gain – en complément avec les propriétés physiques et thermiques discutées dans la partie précédente.

## 3.1 Durées de vie des niveaux excités et taux de relaxation croisée

### 3.1.1 Principe de la mesure

Un des paramètres les plus importants lorsque l'on cherche à générer une émission à partir d'un niveau excité d'un ion terre rare est la durée de vie de ce niveau dans la matrice considérée, qui influe directement sur sa population.

Pour chaque niveau excité, on définit en réalité deux temps de vie : la durée de vie «radiative» et la durée de vie de «luminescence» (ou de fluorescence).

La première est directement reliée aux coefficients d'Einstein, *i.e.* à la probabilité d'émission d'un photon par émission spontanée à partir de ce niveau vers les niveaux inférieurs. L'inverse de la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  d'un niveau  $J$  s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (\text{II.6})$$

avec  $A_{JJ'}$  les probabilités radiatives du multiplet  $J$  vers les multiplets  $J'$ . Ces probabilités sont égales à la somme de la composante dipolaire électrique et de la composante dipolaire magnétique pour chaque transition :  $A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM}$ .

On peut définir le rapport de branchement  $\beta_r(J \rightarrow J')$  entre un niveau  $J$  et un niveau donné  $J'$  situé en dessous :

$$\beta_r(J \rightarrow J') = \tau_r \cdot A_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} \quad (\text{II.7})$$

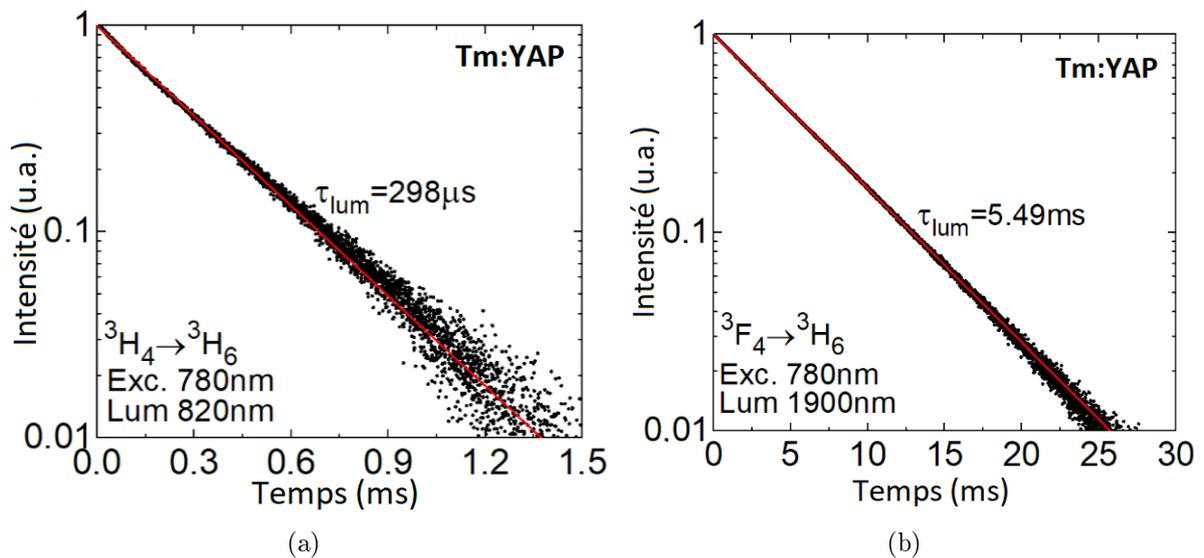
Ces grandeurs sont calculées à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt et servent ensuite à calculer les sections efficaces d'émission stimulée.

Les durées de vie radiatives peuvent être comparées à une grandeur physique directement mesurable : la durée de vie de luminescence  $\tau_{lum}$ . Celle-ci est définie comme la demi-vie du niveau excité :

$$I(t) = I(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{lum}}\right) \quad (\text{II.8})$$

avec  $I(t)$  l'intensité de fluorescence en fonction du temps après l'excitation.

Dans nos expériences, la mesure se fait en pompant le niveau excité à l'aide d'un OPO nanoseconde (Continuum, modèle Horizon, 10 Hz de taux de répétition). La luminescence est détectée à l'aide d'un monochromateur (Oriel 77200) et d'un détecteur InGaAs.

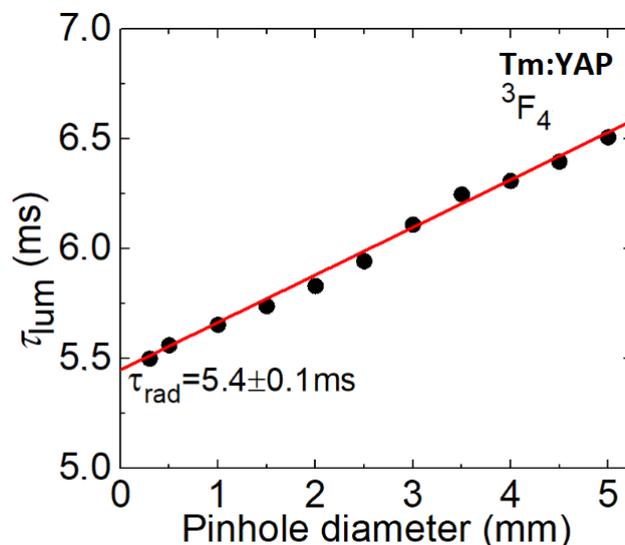


**FIGURE II.21** – Exemples de mesures de déclin de fluorescence : niveaux (a)  ${}^3H_4$  et (b)  ${}^3F_4$  de l'ion  $Tm^{3+}$  dans le Tm :YAP.

Il importe de faire attention à la réabsorption, due au recouvrement entre les spectres d'émission et d'absorption entre deux niveaux  $J$  et  $J'$ , car elle fait paraître le temps de vie du niveau plus long, étant donné qu'une partie des photons émis sont réabsorbés dans l'échantillon.

Il existe deux méthodes pour supprimer cet effet : soit réduire le matériau sous forme de poudre et le diluer dans un liquide ; soit utiliser la méthode dite du «diaphragme

» (*pinhole*). Cette technique consiste à placer un diaphragme le plus petit possible devant l'échantillon afin de limiter la zone éclairée par la pompe ; elle est décrite plus précisément dans [278]. Comme il n'est pas possible d'avoir un diaphragme de taille nulle, on mesure la durée de vie avec plusieurs diaphragmes de tailles décroissantes et on extrapole la courbe obtenue (voir figure II.22). On a en général préféré cette méthode car elle est plus précise et non destructive.



**FIGURE II.22** – Exemple d'application de la méthode du pinhole pour s'affranchir de la réabsorption lors de la mesure de la durée de vie de luminescence (niveau  $^3F_4$  du Tm :YAP).

Selon les cristaux et les niveaux, la durée de vie de luminescence peut être inférieure au temps de vie radiatif. Il existe d'autres voies de désexcitation ; en particulier le couplage avec les phonons de la matrice peut réduire de façon significative la durée de vie de luminescence. On peut relier ses grandeurs par l'équation :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} \quad (\text{II.9})$$

avec  $\tau_0$  la durée de vie de luminescence à faible concentration, et  $W_{NR}$  le taux de désexcitation par émission de phonons ( $s^{-1}$ ).

Pour les niveaux séparés du niveau inférieur par une énergie inférieure à l'énergie de phonon du cristal (par exemple, les niveaux  $^3F_{2,3}$  ou  $^3H_5$ ), il y a environ un facteur 1000 entre  $\tau_{lum}$  et  $\tau_{rad}$ . En revanche, pour les niveaux métastables, tels que le  $^3F_4$ ,  $\tau_{rad}$  et  $\tau_{lum}$  sont égaux ou quasiment égaux.

Dans le cas du niveau  $^3H_4$ , la désexcitation par phonons est faible et la durée de vie de luminescence (à concentration faible) est en général du même ordre de grandeur que la durée de vie radiative [II.8], mais dès que la concentration en ions thulium augmente, une troisième voie de désexcitation apparaît, due au couplage entre ions thulium. Il s'agit de la relaxation croisée  $Tm(^3H_4) + Tm(^3H_6) \rightarrow Tm(^3F_4) + Tm(^3F_4)$ , où un ion dans l'état excité  $^3H_4$  interagit avec un ion voisin dans l'état fondamental  $^3H_6$ .

$$\frac{1}{\tau_{lum}(^3H_4)} = \frac{1}{\tau_0(^3H_4)} + W_{CR} \quad (\text{II.10})$$

II.8. Dans les fluorures, qui ont de faibles énergies de phonon, les durées de vie  $\tau_{lum}$  et  $\tau_0$  sont en général égales ou quasiment égales. Dans les oxydes,  $\tau_0$  est inférieure de 20 à 50 % à  $\tau_{rad}$  (voir tableaux II.5 et II.24)

avec  $\tau_0(^3\text{H}_4)$  la durée de vie intrinsèque du niveau  $^3\text{H}_4$ ,  $W_{CR}$  le taux de relaxation croisée ( $\text{s}^{-1}$ ). La durée  $\tau_0(^3\text{H}_4)$  correspond au  $\tau_{lum}$  pour  $W_{CR} = 0$ , c'est-à-dire pour une concentration très faible; on l'extrapole à partir de la mesure de  $\tau_{lum}$  en fonction de la concentration (voir figure II.23). Dans les autres niveaux, en particulier le  $^3\text{F}_4$ , ce phénomène n'existe pas et  $\tau_{lum}$  est indépendant de la concentration et donc égal à  $\tau_0$ .

Il existe une autre façon de relier  $W_{CR}$  au temps de vie :

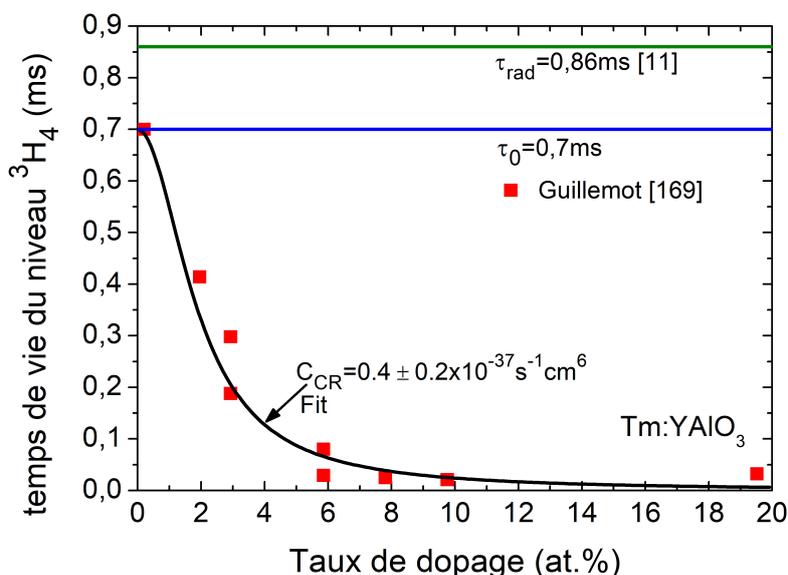
$$W_{CR} = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{C_{Tm}}{C_0} \right)^2 \quad (\text{II.11})$$

avec  $C_{Tm}$  le taux de dopage en % at. et  $C_0$  le taux de dopage pour lequel  $\tau_{lum} = \tau_0/2$ .

On peut donc calculer le taux de relaxation croisée à partir de la durée de vie de luminescence du niveau  $^3\text{H}_4$ . Ce taux dépend quadratiquement de la concentration et est exprimé de différentes façons dans la littérature [136,164] :

$$W_{CR} = K_{CR}N_{Tm} = C_{CR}N_{Tm}^2 \quad (\text{II.12})$$

Les coefficients  $K_{CR}$  et  $C_{CR}$  sont appelés «macro-paramètre»et «micro-paramètre »de relaxation croisée, ou parfois indistinctement «taux de relaxation croisée ». On préfère utiliser  $C_{CR}$  qui est indépendant de la concentration, et qui est directement utilisable dans les équations de populations (eq. III.3).



**FIGURE II.23** – Variation de la durée de vie de luminescence du niveau  $^3\text{H}_4$  en fonction de la concentration : exemple du Tm : YAlO<sub>3</sub>. La durée de vie radiative  $\tau_{rad}$ , liée à la probabilité d'émission spontanée, calculée par la thorie de Judd-Oflet, est représentée par la droite bleue. Selon l'énergie de phonon du cristal considéré, le niveau peut aussi se désexciter par émission de phonons; sa durée de vie diminue alors; note  $\tau_0$  la durée de luminescence à concentration nulle. Dans le cas du niveau  $^3\text{H}_4$ , l'ion peut également se désexciter par relaxation croisée. La probabilité de ce phénomène augmentant avec la concentration, la durée de luminescence n'est alors plus constant avec la concentration. On peut déduire le taux de relaxation croisée en ajustant la courbe  $\tau_{lum} = f(\text{concentration})$  par l'équation II.10.

### 3.1.2 Résultats

Les durées de vie radiatives et les rapports de branchement ont été obtenus soit à partir de la littérature soit à partir de mesures réalisées au laboratoire et de calculs de Judd-Ofelt effectués en marge de cette thèse ; les paramètres ainsi obtenus sont résumés dans le tableau II.5.

**TABLE II.5** – Durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  des niveaux  ${}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{F}_4$  et rapports de branchements  $\beta_{JJ'}$  utilisés pour le calcul des sections efficaces d'émission, dans les matrices étudiées.

Cristal	$\tau_{rad}({}^3\text{H}_4)$ (ms)	$\tau_{rad}({}^3\text{F}_4)$ (ms)	$\beta_{JJ'}$ (%)		Ref.
			${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	
CaF <sub>2</sub>	2,51	16,8	4,6	8,4	[279] *
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	1,14	9,408	2,9	10,2	[252] *
LiYF <sub>4</sub>	1,51/2,2	9,967	2,4	10,2	[136] *
LiLuF <sub>4</sub>	1,34	13,6	2,2	8,9	[280], [281] *
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	1,10	3,6	3,1	8,8	[280], [282] *
CNGG	0,70	4,11	3,1	9,5	[283] *
YAG	1,45	12,3	4,50	11,61	[11], [284]
YAlO <sub>3</sub>	0,86	5,4	5,2	11,3	[11]
CALGO	0,42	2,46	3,0	8,9	[285]
KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,203/0,470	1,483	3,29	7,86	[171], [272] *

\* Travaux réalisés au laboratoire.

Dans certains cristaux (LiYF<sub>4</sub>, KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, Tm : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), la valeur de  $\tau_{rad}$  calculée par l'analyse de Judd-Ofelt pose problème car elle est inférieure à la valeur mesurée de  $\tau_0$ . Cette différence s'explique par le manque de précision du calcul de Judd-Ofelt pour certains ions et cristaux. A partir d'un calcul du taux de désexcitation par une autre méthode (à partir des spectres d'émissions), la valeur de  $\tau_{rad}$  a pu être estimée à 2200 ms dans le LiYF<sub>4</sub> [136] et à 470  $\mu\text{s}$  [171] dans le Tm : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui est en accord avec les mesures de temps de luminescence reportées ici.

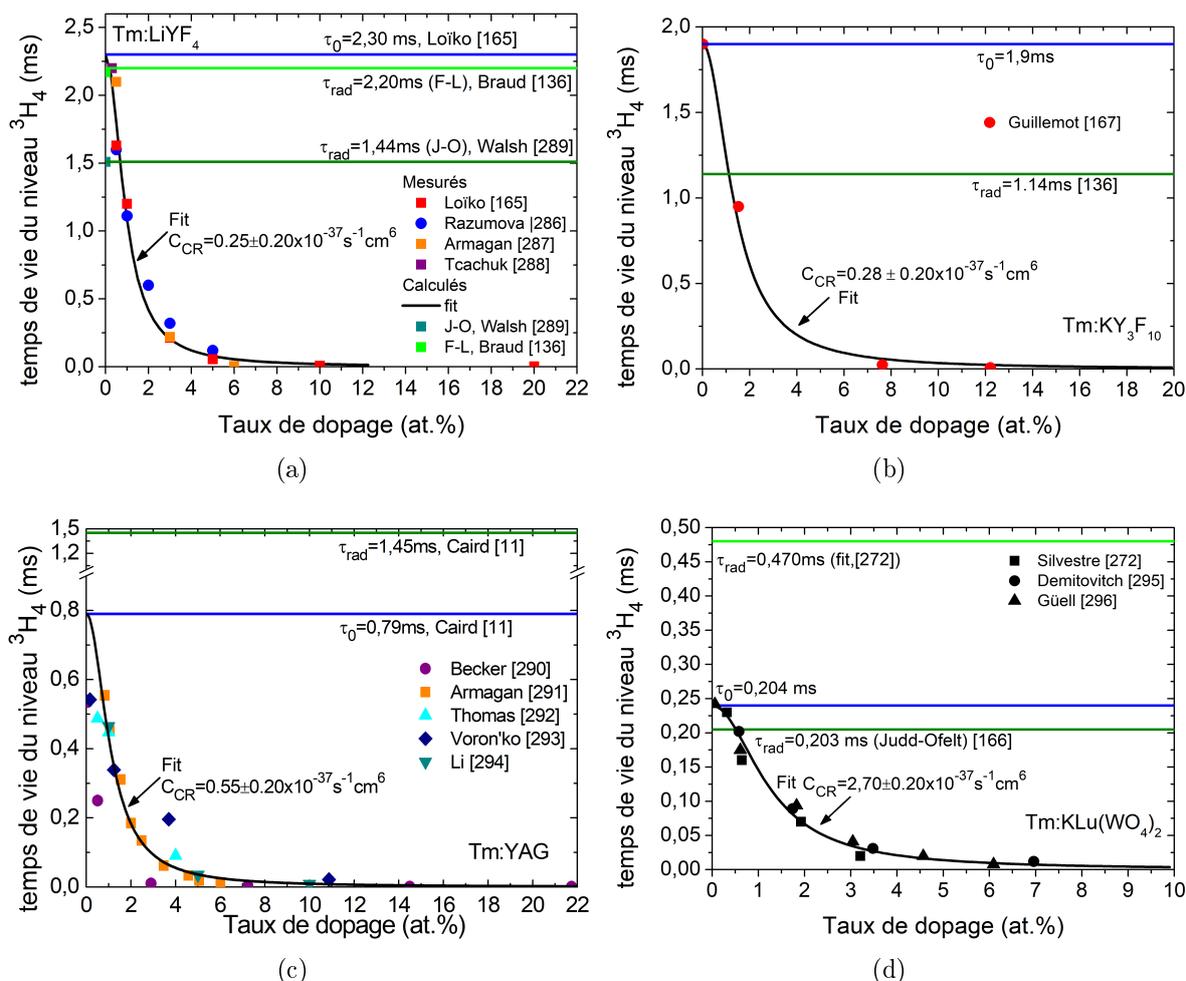
Les durées de vie de luminescence du niveau  ${}^4\text{H}_4$  en fonction de la concentration sont représentées sur la figure II.24. Les différents points proviennent soit de mesures réalisées en laboratoire, soit de la littérature [136], [272], [286], [296].

Les valeurs des durées de vie intrinsèques du niveau  ${}^3\text{H}_4$ ,  $\tau_0({}^3\text{H}_4)$  et des taux de relaxation croisés  $W_{CR}$  extrapolés à partir de ces courbes sont résumés dans le tableau II.6.

Etant donné que plusieurs cristaux de concentrations différents sont nécessaires et que ce paramètre a été peu étudié auparavant, nous n'avons pas pu réaliser ce calcul dans toutes les matrices étudiées.

**TABLE II.6** – Durées de vie intrinsèques  $\tau_0$  du niveau  ${}^3\text{H}_4$  et taux de relaxation croisée  $C_{CR}$  dans les matrices étudiées. On indique également la densité d'ions pour un dopage de 1 % at, car ce paramètre est utile dans le calcul pratique de  $W_{CR}$ . Dans le cas du Tm : CNGG, n'ayant qu'un seul point disponible, le taux de luminescence à la concentration utilisée est indiqué à la place de  $\tau_0$ .

Cristal	$\tau_0({}^3\text{H}_4)$ (ms)	$C_{CR}$ ( $10^{-37} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-6}$ )	$N_{Tm}(1\% \text{ at.})$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	Ref.
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	1,9	0,28	1,526	[167]
LiYF <sub>4</sub>	2,30	0,25	1,38	[164]
CNGG	0,181 (3,2 % at.)		1,23	[283]
YAG	0,79	0,55	1,381	[11]
YAlO <sub>3</sub>	0,70	0,4	1,96	[163]
KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,24	2,70	0,788	[171]



**FIGURE II.24** – Mesure de la durée de luminescence en fonction de la concentration dans les cristaux de (a) LiYF<sub>4</sub>, (b) KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, (c) YAG et de (d) KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopés au thulium. Les différents points ont été obtenus soit au laboratoire, soit à partir de la littérature. Le cas du Tm :YAP est visible sur la figure II.23 de la page précédente.

On voit que les durées de vie intrinsèques du niveau  ${}^3F_4$  sont plus élevées dans les fluorures que dans les oxydes (d'un facteur 3 environ par rapport au YAG et au YAP, et d'un facteur 10 par rapport au KLuW). Cela est dû à la différence d'énergie de phonon. Quant aux taux de relaxation croisée, ils sont légèrement inférieurs dans le YAG et le YAP que dans les fluorures. Le tungstate KLuW présente un taux de relaxation croisée largement supérieur aux autres cristaux. Le recouvrement spectral entre les transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  est en effet plus grand dans ce cristal que dans les autres, à cause, d'une part, du fort couplage électrons-phonons dans ce matériau actif en Raman, et d'autre part, à causes des très grandes sections efficaces dans ce matériau [II.9]. On verra par la suite que ce fort taux de relaxation croisée n'est pas un obstacle à la génération de lasers efficaces sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ .

II.9. Pour plus de détails sur les liens entre les taux de transferts entre ions et les spectres de sections efficaces, voir la partie 3.3 de ce travail.

## 3.2 Mesure des sections efficaces

### 3.2.1 Méthodes expérimentales

#### Sections efficace d'absorption depuis le niveau fondamental

Les spectres d'absorption à partir du niveau fondamental ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050, dont la gamme de longueur d'onde s'étend de 185 à 3200 nm. Les sources de lumière sont une lampe deutérium pour le domaine UV ( $\lambda < 319,5$  nm) et une lampe halogène pour le visible et l'infrarouge. La longueur d'onde est sélectionnée par deux monochromateurs montés en série. Le faisceau sonde est divisé en deux voies, l'une traverse l'échantillon et l'autre sert de référence. La détection est assurée par un photomultiplicateur dans l'ultraviolet et le visible et par des détecteurs InGaAs et PbS dans l'infrarouge.

L'intensité  $I_0(\lambda)$  mesurée sur la voie de référence permet de s'affranchir de la dépendance spectrale de l'émissivité de la lampe, de la réflectivité des miroirs et de la sensibilité des détecteurs.

Quant à la voie contenant l'échantillon, elle permet de mesurer l'intensité transmise  $I_T(\lambda)$ .

La séparatrice n'étant pas parfaite, on réalise une première mesure sans échantillon pour connaître le rapport d'intensité entre les deux voies.

Le rapport entre  $I_0(\lambda)$  et  $I_T(\lambda)$  donne accès à la densité optique  $D.O.$  du matériau :

$$\frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} = 10^{-D.O.(\lambda)} \quad (\text{II.13})$$

La densité optique est liée à la section efficace par la relation suivante :

$$\sigma_{abs} = \frac{\ln(10) \times D.O.}{N \times l} \quad (\text{II.14})$$

avec  $\sigma_{abs}$  la section efficace d'absorption,  $D.O.$  la densité optique,  $N$  la concentration en ions par unité de volume et  $l$  la longueur de l'échantillon.

#### Sections efficace d'émission stimulée à $\approx 2,3\mu\text{m}$

Nous avons calculé les sections efficaces sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  grâce à la méthode de Führtbauer-Ladenburg [297-299], qui est basée sur la relation entre les coefficients d'Einstein d'émission spontanée ( $A_{i \rightarrow j}$ ) et stimulée ( $B_{i \rightarrow j}$ ) :

$$\frac{A_{i \rightarrow j}}{B_{i \rightarrow j}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (\text{II.15})$$

La section efficace d'émission stimulée  $\sigma_{es}^{j \rightarrow i}$  est liée au rapport de branchement  $\beta^{j \rightarrow i}$  de la transition considérée, au temps de vie radiatif  $\tau_{rad}$  du niveau émetteur et au spectre de fluorescence  $I(\lambda)$  par la relation suivante :

$$\sigma_{es}^{j \rightarrow i} = \frac{\beta^{j \rightarrow i}}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II.16})$$

dans le cas d'un matériau isotrope, avec  $n$  l'indice de réfraction du matériau,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda_{1,2}$  les longueurs d'onde de début et de fin de la transition considérée.

Dans le cas des cristaux non isotropes, il est nécessaire d'enregistrer les spectres en lumière polarisée et la relation précédente devient, pour les cristaux uniaxes et biaxes respectivement :

$$\sigma_{es,p}^{j \rightarrow i} = \frac{\beta^{j \rightarrow i}}{8\pi \langle n \rangle^2 c\tau_{rad}} \frac{3\lambda^5 I_p(\lambda)}{2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I_\sigma(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I_\pi(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II.17})$$

$$\sigma_{es,p}^{j \rightarrow i} = \frac{\beta^{j \rightarrow i}}{8\pi \langle n \rangle^2 c\tau_{rad}} \frac{3\lambda^5 I_p(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I_a(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I_b(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I_c(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II.18})$$

avec  $\langle n \rangle$  l'indice de réfraction moyenné sur la polarisation et  $\sigma_{es,p}^{j \rightarrow i}$ ,  $I_p(\lambda)$  les spectres en section efficace et en fluorescence sur une polarisation  $p$  donnée.

Pour les cristaux uniaxes, il est nécessaire d'attribuer dans le calcul de la moyenne sur les polarisations au dénominateur, un poids deux fois plus grand à la polarisation  $\sigma$  qu'à la polarisation  $\pi$ , car elle correspond aux deux axes perpendiculaires à l'axe optique.

Cette méthode nécessite de connaître les rapports de branchement et les temps de vie radiatifs, dont le calcul par l'analyse de Judd-Ofelt peut être entaché d'incertitudes. Elle peut être problématique dans les domaines où l'absorption est importante car les photons émis sont réabsorbés dans le matériau et l'intensité de fluorescence est alors sous-estimée ; dans ce cas, on va chercher à utiliser des échantillons fins ou sous forme pulvérulente. Ici, ce problème ne se pose pas car le niveau  ${}^3\text{H}_5$  étant très peu peuplé en raison d'une forte désexcitation non radiatives, il n'y a pas de réabsorption à  $\approx 2,3 \mu\text{m}$ .

Il existe une autre technique de mesure de la section efficace d'émission, dite «méthode de réciprocité». Cette méthode relie la section efficace d'émission d'un niveau  $j$  à un niveau  $i$  à la section efficace d'absorption «réciproque», soit du niveau  $i$  vers le niveau  $j$ . On ne peut donc pas l'appliquer dans le cas de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  : le niveau  ${}^3\text{H}_5$  étant très peu peuplé, il est impossible de mesurer le spectre d'absorption depuis ce niveau. On utilisera donc uniquement la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

Sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  (autour de 2,1-2,7  $\mu\text{m}$ ), les spectres de fluorescence ont été mesurés grâce à l'aide d'un monochromateur (HRS2, Jobin-Yvon), d'une détection synchrone (SR810 DSP, Stanford Research Systems) et d'un photodétecteur InSb (J10D series, Judson Infrared), refroidi par azote liquide. Un prisme de Glan-Taylor a été utilisé pour les mesures en lumière polarisée.

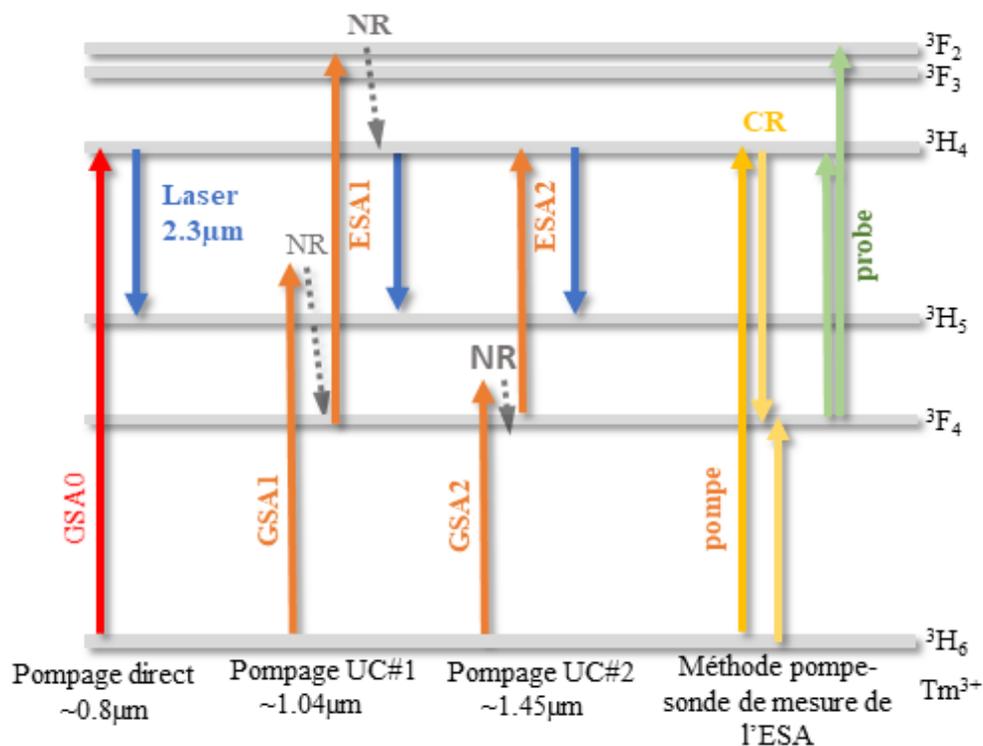
La source d'excitation employée était un laser Saphir :Titane continu (890, Coherent) accordé sur le maximum d'absorption de la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . Afin de déterminer la fonction de transfert  $X(\lambda)$  du montage, on a enregistré le spectre d'émission d'une lampe halogène calibrée dont le spectre d'émission est proche de celui d'un corps noir.

### Sections efficaces d'absorption depuis les états excités

Les mécanismes de pompage par upconversion de la transition à 2,3  $\mu\text{m}$  seront vus en détail dans le chapitre 3 ; mentionnons ici qu'il existe (voir fig. [II.25](#)) plusieurs façons de peupler le niveau émetteur  ${}^3\text{H}_4$  : par pompage direct autour de 790-800 nm ou via un processus en deux étapes, dit à upconversion ou à avalanche. L'idée est de peupler le niveau émetteur en pompant à des longueurs d'ondes où l'absorption depuis le niveau  ${}^3\text{F}_4$  est résonante. Il existe deux transitions possibles et donc deux gammes de longueurs d'onde concernées : soit en pompant directement le niveau  ${}^3\text{H}_4$  à partir du  ${}^3\text{F}_4$  (autour de 1,45  $\mu\text{m}$ ) ; soit en pompant les niveaux  ${}^3\text{F}_{2,3}$ , qui ne sont pas stables et se désexcitent très rapidement vers le niveau  ${}^3\text{H}_4$ . Dans ce dernier cas, le pompage s'effectue autour de 1,05  $\mu\text{m}$  ; cette transition est particulièrement intéressante car il existe des sources

commerciales (basées sur l'ion Néodyme ou sur l'ion Ytterbium) de très haute puissance et brillance dans cette région du spectre.

Lorsque l'on réalise un laser pompé par upconversion, il est crucial de connaître précisément les spectres d'absorption depuis les états excités (ESA, *Excited-State Absorption*) du thulium dans la matrice choisie, afin de pouvoir adapter la longueur d'onde du laser de pompe. Ce paramètre est également crucial pour comprendre les performances du laser.



**FIGURE II.25** – Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Thulium montrant les différents schémas de pompage étudiés ainsi que les transitions impliquées dans la mesure des sections efficaces d'ESA (*Excited-State Absorption*) par expérience pompe-sonde. *GSA* (*Ground State Absorption*) et *ESA* : absorption depuis le niveau fondamental et depuis les niveaux excités, respectivement ; *NR* : déclin non radiatifs, et *CR* cross-relaxation.

### Détermination expérimentale : mesure via un montage pompe-sonde

Afin de mesurer la section efficace d'absorption depuis les états excités, on utilise un montage dit «pompe-sonde» [300]. On mesure l'intensité d'un faisceau sonde, de longueur d'onde variable, transmise à travers un échantillon, selon que le faisceau pompe est présent ou non.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité transmise avec ou sans pompe peut s'écrire de la façon suivante :

$$I_{sans}(\lambda) = I_{inc}(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda)N_T l} \quad (\text{II.19})$$

$$I_{avec}(\lambda) = I_{inc}(\lambda)e^{-\sigma_{abs}(\lambda) \left[ N_T - \sum_{i=1}^p N_i \right] L + \sum_{i=1}^p N_i \left[ \sigma_{em}(\lambda)^{(i)} - \sigma_{aee}(\lambda)^{(i)} \right] L} \quad (\text{II.20})$$

avec :  $\sigma_{abs}(\lambda)$  la section efficace d'absorption depuis le niveau fondamental,  $\sigma_{em}(\lambda)^{(i)}$  et  $\sigma_{aee}(\lambda)^{(i)}$  les sections efficace d'émission stimulée et d'absorption dans les états excités

du niveau  $i$ ,  $N_T$  le nombre d'ions total par unité de volume,  $N_i$  le nombre d'ions dans l'état  $i$  par unité de volume,  $L$  la longueur de l'échantillon, et  $p$  le nombre de niveaux peuplés.

On a donc :

$$\ln\left(\frac{I_{avec}(\lambda)}{I_{sans}(\lambda)}\right) = \sigma_{abs}(\lambda)L \sum_{i=1}^p N_i + \sum_{i=1}^p N_i \left[ \sigma_{em}(\lambda)^{(i)} - \sigma_{aee}(\lambda)^{(i)} \right] \quad (\text{II.21})$$

Afin de mesurer les intensités transmises avec et sans pompe, on module la pompe et la sonde à deux fréquences très différentes, et on utilise deux détections synchrones DS1 et DS2 montées en série.

Dans notre cas (voir fig. II.25), la pompe est un laser Titane :Saphir accordé sur le pic d'absorption entre 770 et 800 nm et la sonde est une lampe blanche. On pompe sur le niveau  ${}^3\text{H}_4$  car on ne dispose pas d'une source accordable et de bonne qualité de faisceau dans la région du pic d'absorption du niveau  ${}^3\text{F}_4$ , vers 1700 nm. On suppose que la population du niveau  ${}^3\text{H}_4$  reste faible devant celle du niveau  ${}^3\text{F}_4$ ; pour que cette approximation soit valable, il faut que la relaxation croisée  ${}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$  soit suffisamment efficace; on doit donc utiliser des cristaux fortement dopés.

Le schéma du montage est représenté Fig. II.26.

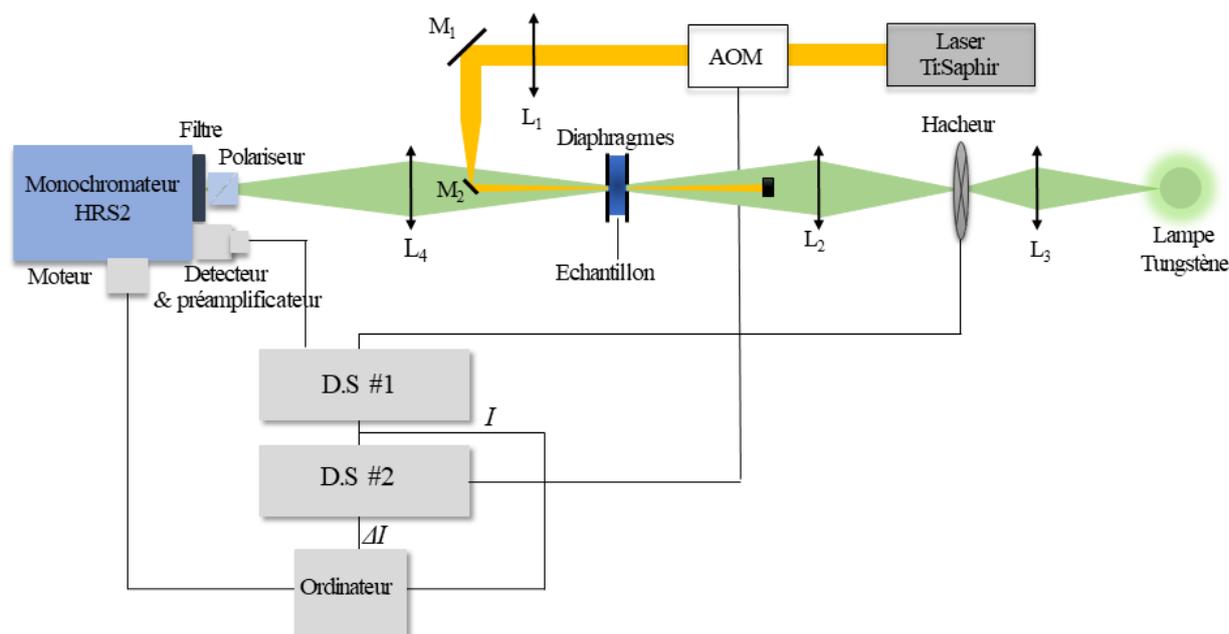


FIGURE II.26 – Schéma du montage de mesure de l'AEE

Le laser de pompe est un saphir-titane (Coherent 890), monomode spatialement ( $M^2 \approx 1$ ) délivrant jusqu'à 1,5 W à 0,8  $\mu\text{m}$ . Il est accordable de façon à pouvoir le régler sur la bande d'absorption la plus intense de chaque matériau. La pompe est modulée à basse fréquence ( $\nu_2 \approx 10$  Hz) à l'aide d'un modulateur acousto-optique (Isomet, modèle 1205C-2) et est focalisée dans l'échantillon grâce à une lentille ( $L_1$ ,  $f_1 = 150$  mm). Le diamètre du faisceau de pompe dans l'échantillon est de  $\approx 300$   $\mu\text{m}$ .

Le miroir de renvoi de la pompe vers l'échantillon doit être le plus petit possible afin de ne pas trop obturer le signal de sortie. Un bloqueur de faisceau, lui aussi le plus petit possible, est placé sur le trajet du faisceau laser, en sortie de l'échantillon, pour éviter qu'il ne perturbe la lampe sonde.

Pour cette dernière, on utilise une lampe à tungstène blanche (100 W, Oriel, modèle 66184) possédant un spectre d'émission proche de celui d'un corps noir. Elle est modulée à haute fréquence ( $\nu_1 \approx 1$  kHz) à l'aide d'un hacheur mécanique. On focalise la sonde sur le hacheur (à l'aide d'une lentille  $L_3$  de grande ouverture et de focale 100 mm) afin que le faisceau y soit petit et entièrement modulé. On refocalise ensuite la sonde sur l'échantillon ( $L_2$ ,  $f_2 = 50$  mm). Une paire de diaphragmes placés de chaque côté de celui-ci, permet de limiter la zone éclairée par la sonde afin que celle-ci ne soit pas (beaucoup) plus large que la zone éclairée par la pompe. Le recouvrement des deux faisceaux est en effet critique pour la mesure car seule la zone éclairée par les deux faisceaux génère un signal utile.

Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau sonde est réimagé sur la fente d'entrée du monochromateur avec une lentille ( $L_4$ ,  $f_4 = 100$  mm). Un monochromateur (Jobin-Yvon, HRS2) et un détecteur InGaAs permettent de mesurer le spectre transmis.

Le monochromateur peut être contrôlé par l'ordinateur à l'aide d'un moteur pas à pas. Afin d'étalonner en longueur d'onde le système, on mesure à l'aide du montage le spectre de fluorescence d'une lampe à vapeur de mercure et on identifie chaque raie observée avec celles compilées dans les bases de données [301].

Un polariseur de Glan-Taylor placé avant la fente d'entrée du monochromateur permet de réaliser des spectres polarisés. Par ailleurs, un filtre passe-haut (LP950, Spectrogon) est utilisé afin de filtrer la pompe résiduelle.

On utilise deux détections synchrones (SR810 DSP, Stanford Research Systems) afin d'isoler le signal provenant de l'absorption dans les états excités, qui est très faible par rapport aux bruits des faisceaux de pompe et de sonde.

La première détection synchrone (DS1) est calée à la fréquence  $\nu_1$  et voit donc un signal moyen  $U_1 = A_1 I = A_1 \frac{I_{avec} + I_{sans}}{2}$ , avec  $A_1$  le facteur de conversion entre l'intensité optique et la tension lue par la DS1. Les fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  étant très différentes, la DS1 ne «voit» donc pas la fluorescence due à la pompe, qui est modulée à la fréquence  $\nu_2$ . DS1 a "ramené" la fréquence  $\nu_1$  à 0 et  $\nu_2$  se retrouve donc très loin, à  $-\nu_1 + \nu_2$ . L'intensité  $U_1$  présente une modulation due à la présence ou l'absence de pompe :  $\Delta I = I_{avec} - I_{sans}$ , qui se trouve à la fréquence  $\nu_1 \pm \nu_2$ . On utilise donc une deuxième détection synchrone DS2, calée à la fréquence  $\nu_2$ , pour mesurer cette modulation :  $U_2 = A_2 \Delta I = A_2 (I_{avec} - I_{sans})$ .

On peut donc écrire :

$$I_{avec} = \frac{U_1}{A_1} + \frac{U_2}{2A_2} \quad (\text{II.22})$$

$$I_{sans} = \frac{U_1}{A_1} - \frac{U_2}{2A_2} \quad (\text{II.23})$$

$$\ln\left(\frac{I_{avec}}{I_{sans}}\right) = \ln\left(1 + \frac{A_1 U_2}{2U_1 A_2}\right) - \ln\left(1 - \frac{A_1 U_2}{2U_1 A_2}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta I}{2I}\right) - \ln\left(1 - \frac{\Delta I}{2I}\right) \quad (\text{II.24})$$

On peut considérer que l'on porte seulement quelques pourcents des ions dans l'état excité car l'intensité de la lampe est très faible comparée à celle du laser ; elle est de plus moins bien focalisée. La quantité  $\Delta I$  est donc très faible par rapport à  $I$ . On peut donc développer le logarithme au premier ordre :

$$\ln\left(\frac{I_{avec}}{I_{sans}}\right) \approx \frac{\Delta I}{I} = \frac{U_2 A_1}{U_1 A_2} \quad (\text{II.25})$$

L'équation II.21 devient donc, en posant  $A = \frac{A_2}{A_1}$  :

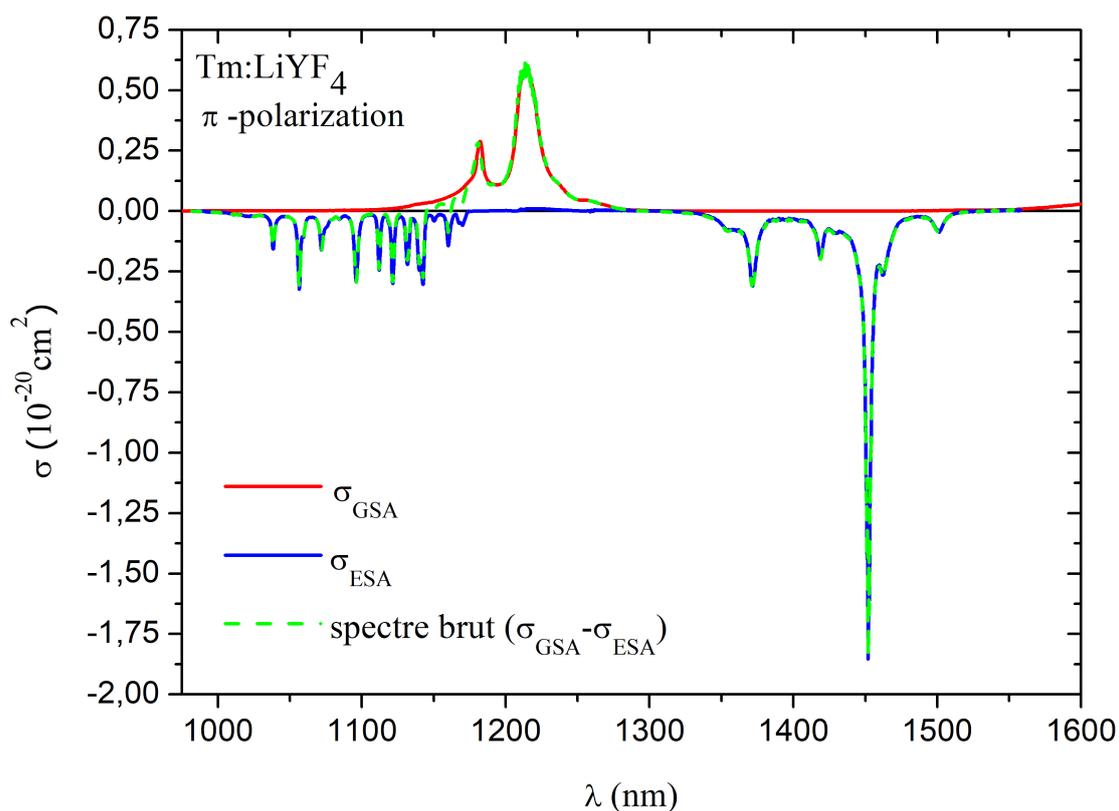
$$\ln\left(\frac{U_2}{U_1}\right) = A \left\{ \sigma_{abs}(\lambda)L \sum_{i=1}^p N_i + \sum_{i=1}^p N_i [\sigma_{em}(\lambda)^{(i)} - \sigma_{aee}(\lambda)^{(i)}] \right\} \quad (\text{II.26})$$

Ici, on considère que seul le niveau  ${}^3F_4$  est peuplé parmi les états excités. L'équation II.26 se simplifie donc en :

$$\ln\left(\frac{U_2}{U_1}\right) = AN_1 \left\{ \sigma_{abs}(\lambda)L + \sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{aee}(\lambda) \right\} \quad (\text{II.27})$$

avec  $N_1$  la population du niveau  ${}^3F_4$ ,  $\sigma_{em}(\lambda)$  la section efficace d'émission du niveau  ${}^3F_4$  vers le niveau  ${}^3H_6$ , et  $\sigma_{aee}(\lambda)$  la section efficace d'absorption dans les états excités depuis le niveau  ${}^3F_4$  vers le niveau  ${}^3H_4$  ou le niveau  ${}^3F_{2,3}$ .

Si on connaît les spectres d'émission et d'absorption, on peut donc calibrer les spectres en section efficace, déterminer le coefficient  $AN_1$  et en déduire le spectre d'absorption dans les états excités à l'aide du rapport des signaux vus par les deux détections synchrones.



**FIGURE II.27** – Méthodologie pour la calibration, illustrée avec le cas du Tm : LiYF<sub>4</sub> (pour la polarisation  $\pi$ ). Courbe rouge pleine : le spectre d'absorption (GSA) sur la transition  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ , qui sert à étalonner le spectre d'ESA. Courbe noire pointillée : spectre brut mesuré, égal à  $C \times \Delta I/I$ , avec  $I$  et  $\Delta I$  les signaux provenant des deux détections synchrones, et  $C$  la constante à ajuster pour faire coïncider le spectre brut et le spectre d'absorption depuis le fondamental. Courbe bleue : spectre d'ESA obtenu en soustrayant le spectre de GSA au spectre mesuré.

## Comparaison avec la méthode par réciprocité et avec la positions théorique des raies

Dans le cas de la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ , il est possible de calculer le spectre d'ESA par la méthode de réciprocité après avoir mesuré la section efficace d'émission sur la transition inverse à 1,5  $\mu\text{m}$ . Cette méthode, plus couramment utilisée pour la mesure des spectres d'émission, a été proposée par McCumber [302] en 1964, et est fondée sur la relation entre les probabilités de transition d'absorption et d'émission stimulée entre deux niveaux  $i$  et  $j$  :

$$\sigma_{esa}^{i \rightarrow j}(\lambda) = \sigma_{es}^{j \rightarrow i}(\lambda) \frac{Z_j}{Z_i} \exp\left[\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{ZL}}\right)\right] \quad (\text{II.28})$$

avec  $\sigma_{esa}$  et  $\sigma_{es}$  les sections efficaces d'absorption et d'émission entre les niveaux  ${}^3F_4$  et  ${}^3H_4$ ,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température de l'échantillon,  $\lambda_{ZL}$  la longueur d'onde dite « zéro line » entre les premiers sous-niveaux Stark des états  $i$  et  $j$  et  $Z_i$  et  $Z_j$  les fonctions de partition des niveaux  $i$  et  $j$ .

Cette méthode nécessite donc la connaissance précise des sous niveaux Stark afin de calculer  $Z_i$ ,  $Z_j$  et  $\lambda_{ZL}$ , ce qui peut être difficile dans des matrices à caractère multisite tel que le  $\text{CaF}_2$ .

On ne peut pas utiliser cette méthode pour la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  car, les niveaux  ${}^3F_{2,3}$  ayant une durée de vie trop courte pour être peuplés significativement, il est impossible de mesurer les sections efficaces des transitions provenant de ces niveaux.

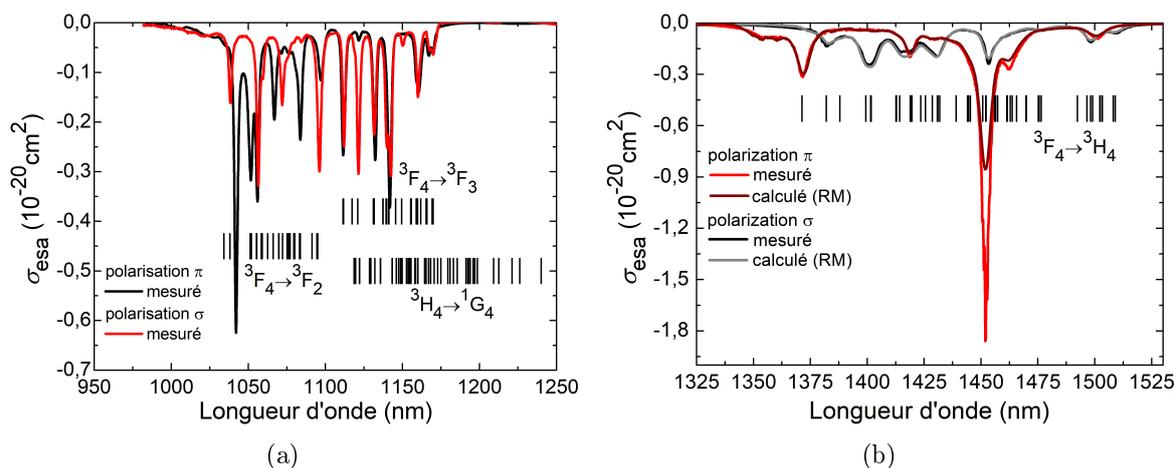
Par ailleurs, on peut aussi comparer la position des pics avec la longueur d'onde théorique de toutes les transitions possibles entre les sous-niveaux Stark des niveaux  ${}^3F_{3,2}$ ,  ${}^3H_4$  et  ${}^3F_4$ . Il n'est pas possible d'assigner précisément chaque pic observé avec une transition précise entre deux sous-niveaux car il faudrait pour cela enregistrer les spectres à basse température. Il existe de plus une ambiguïté dans la zone 1100-1200nm due au fait que la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$  se trouve aussi dans cette région : étant donné que l'on pompe le niveau  ${}^3H_4$ , on pourrait également sonder cette transition. Afin d'éviter cela, on réalise les mesures avec des échantillons assez fortement dopés (>4% at.) et l'hypothèse que seul le niveau  ${}^3F_4$  se retrouve peuplé et donc sondé est validée *a posteriori* par le fait qu'une grande partie des raies ne correspondant qu'à la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$  (celles au delà de 1170 nm dans le YLF) ne se traduit par aucun pic dans le spectre. La figure II.28 illustre, dans le cas du Tm : YLF, la comparaison entre le spectre d'absorption depuis l'état  ${}^F_4$  mesuré expérimentalement et la position des raies possibles entre les différents sous-niveaux Stark, ainsi qu'avec le spectre calculé par réciprocité sur autour de 1,45  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2 Résultats

Les spectres des transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  et  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{BaY}_2\text{YF}_8$  sont représentés sur les figures II.29 à II.57

Nous avons utilisé des échantillons avec les taux de dopages suivants : ZBLAN : 2,5% mol.;  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  : 5,0%; Tm :  $\text{CaF}_2$  : 1 et 3 % at.; Tm, Y :  $\text{CaF}_2$  : 1,5%at.(Tm), 4%at.(Y);  $\text{LiYF}_4$  : 3,0 % at.;  $\text{LiLuF}_4$  : 9,3 % at.;  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  : 0,5 % at.; CNGG : 3,2 % at.; YAG : 3,2 % at.; YAP : 1,5 % at., 1,8 % at.; CALGO : 0,5 % at.;  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  : 3 % at.

Dans les cristaux non isotropes, les spectres sont représentés sur les polarisations principales, selon les notations les plus courantes, qui ont été décrites dans la partie 2.4 (soit  $\pi$  et  $\sigma$  pour le  $\text{LiLuF}_4$ , le  $\text{LiYF}_4$  et le CALGO,  $E||X, Y, Z$  pour le  $\text{BaY}_2\text{YF}_8$ ,  $E||A, B, C$  pour le  $\text{YAlO}_3$ , et  $E||Np, Nm, Ng$  pour le  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ ).



**FIGURE II.28** – Dans le cas du Tm : LiYF<sub>4</sub>, comparaison entre le spectre mesuré par la technique pompe-sonde, le spectre calculé par réciprocity et la position des raies possibles entre les différents sous-niveaux Stark. (a) Autour de 1,1  $\mu\text{m}$  (transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ ). (b) Autour de 1,45  $\mu\text{m}$  (transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ ). Les raies associées à la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$  sont représentées pour montrer l’ambiguïté possible à l’attribution des pics dans la région 1120-1170nm. Les longueurs d’onde théoriques sont toutes calculées à partir des positions des sous-niveaux Stark mesurées dans [175].

Dans le cas du KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, on a mesuré les spectres d’absorption seulement sur les polarisations  $E||N_m$  et  $E||N_p$ , qui sont les plus couramment utilisées car les sections efficaces sur la polarisation  $E||N_g$  sont beaucoup plus faibles que sur les deux autres axes.

Les incertitudes sur la longueur d’onde sont en général égales à 0,1 nm (le facteur limitant la précision en longueur d’onde est la largeur des fentes d’entrée et de sortie du monochromateur utilisé), sauf pour certains cristaux faiblement dopés ou présentant des sections efficaces peu intenses, et pour lesquels nous avons dû augmenter l’ouverture des fentes. Les incertitudes sur les valeurs des sections efficaces sont de l’ordre de  $0,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  et proviennent du bruit de fond sur le détecteur.

Pour chaque raie, nous avons essayé d’indiquer une largeur à mi-hauteur. Dans certains cas, lorsque plusieurs pics sont trop rapprochés pour être bien séparés, cette grandeur est difficile à estimer. Lorsque deux pics d’intensité similaire sont voisins et que la séparation entre les deux ne descend pas jusqu’à la mi-hauteur, nous avons indiqué une largeur à mi-hauteur pour l’ensemble des deux pics. Lorsqu’un pic secondaire se situe dans le «bord» d’un voisin nettement plus intense, nous n’avons pas indiqué de largeur à mi-hauteur. Dans certains cristaux où les sections efficaces sont très intenses, les points les plus bas entre les pics ont des intensités similaires à celles aux sommets des pics d’autres cristaux ; nous avons donc précisé par exemple que la section efficace était supérieure à une valeur arbitraire sur une plage donnée de longueur d’onde.

Pour les sections efficaces d’émission, la largeur à mi-hauteur reportée donne une indication sur la limite fondamentale de durée d’impulsion pouvant être atteinte, à condition de parvenir à mettre en phase tous les modes contenus dans la largeur à mi-hauteur du pic d’émission.

Il faut garder à l’esprit qu’il s’agit d’une limite théorique ultime, mais que l’on est rarement en possibilité d’utiliser toute la largeur d’un pic d’émission. En particulier, dans les cristaux présentant des bandes d’émission très larges mais contenant des structures plus fines (tels que le CaF<sub>2</sub>, voir figure II.36 et tableau II.8), on ne peut en général utiliser qu’une partie du spectre d’émission en raison du rétrécissement spectral par le gain. Cette limite théorique est toutefois utile pour comparer les matériaux entre eux.

### Sections efficaces d'absorption depuis le niveau fondamental

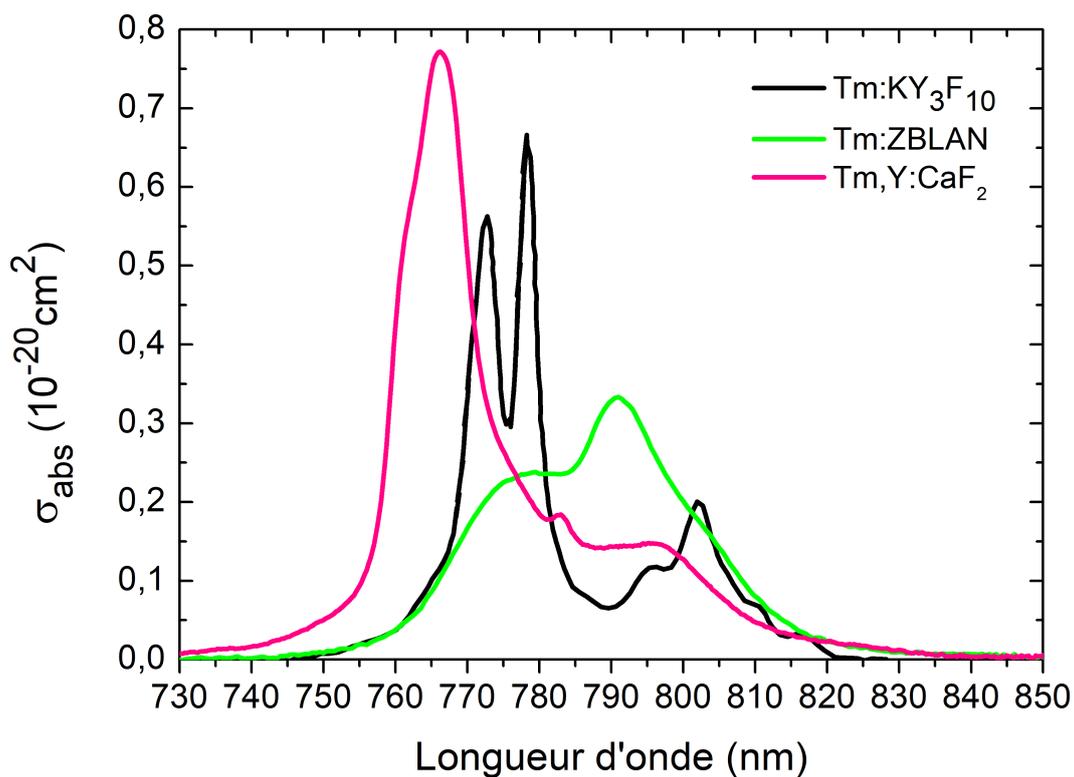


FIGURE II.29 – Spectres de section efficace d'absorption sur la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et de  $\text{CaF}_2$ .

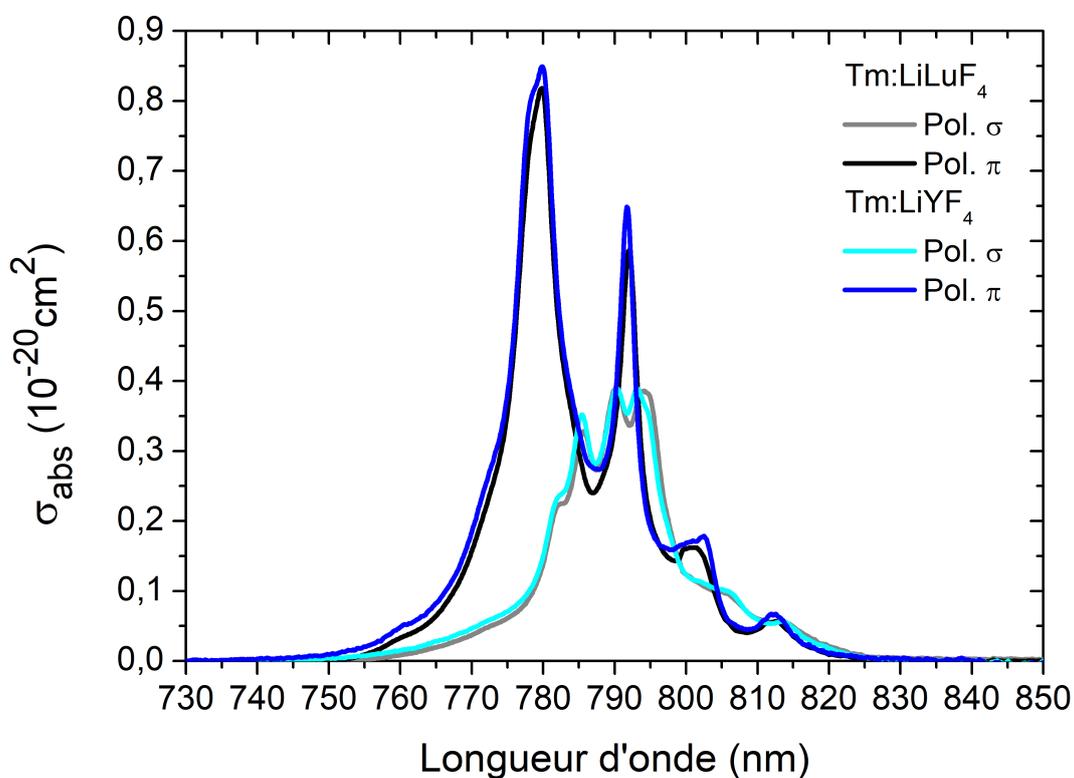
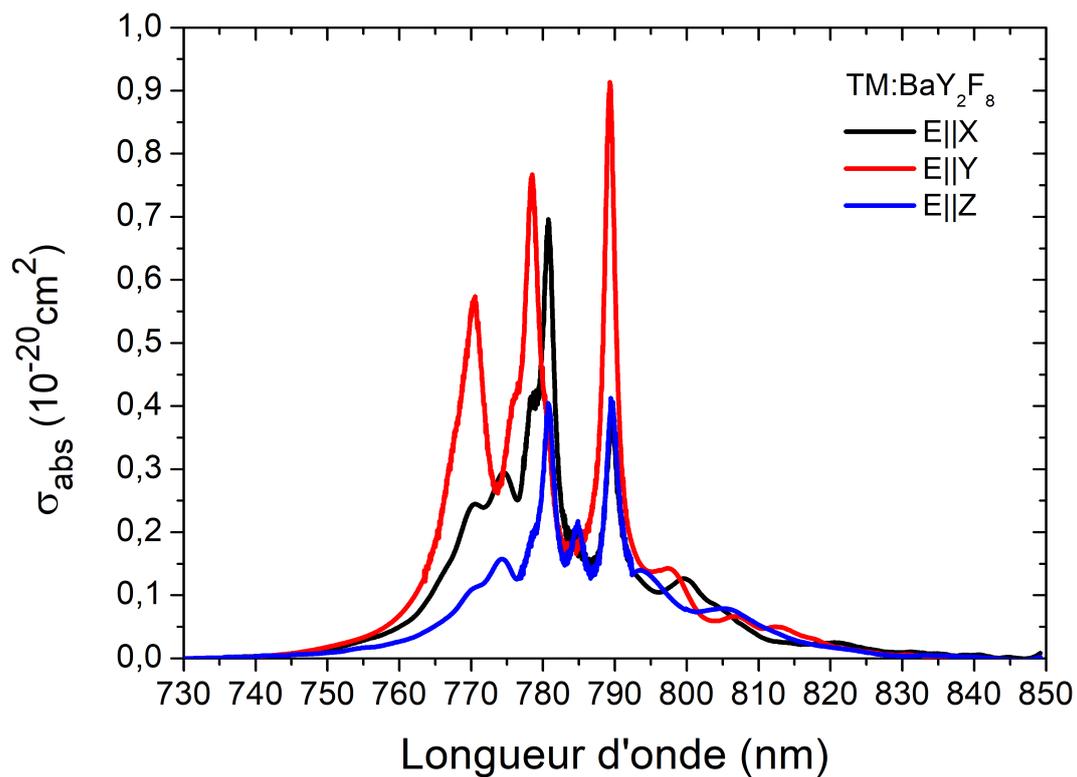
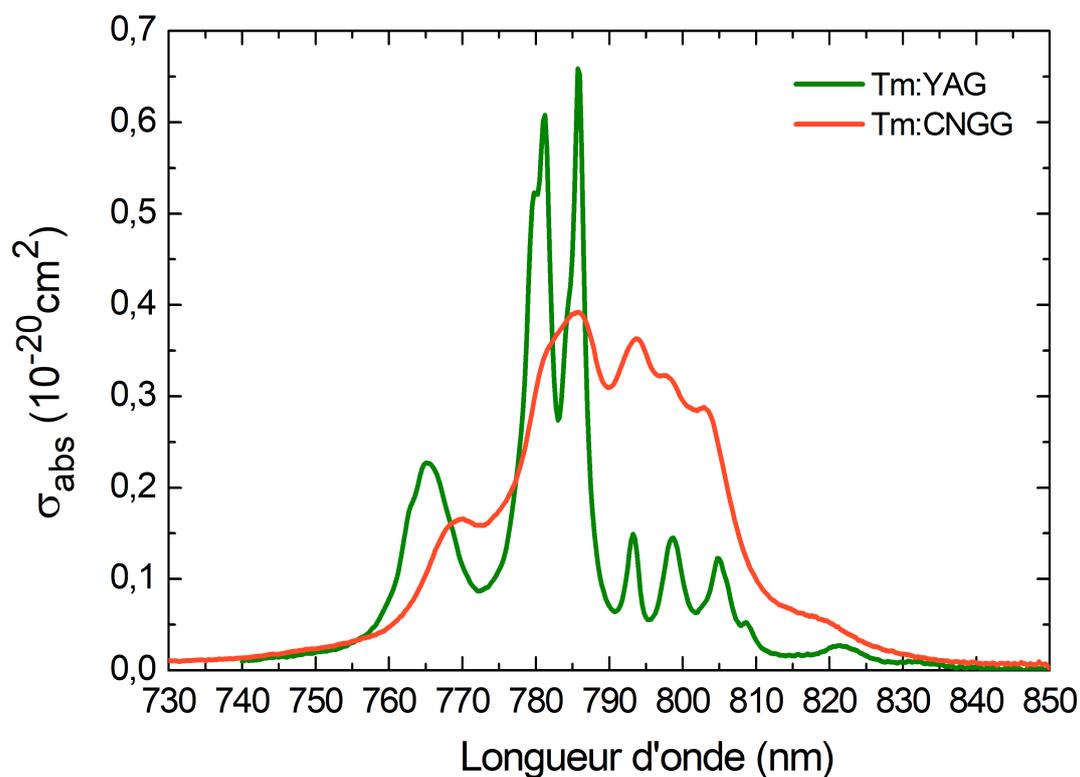


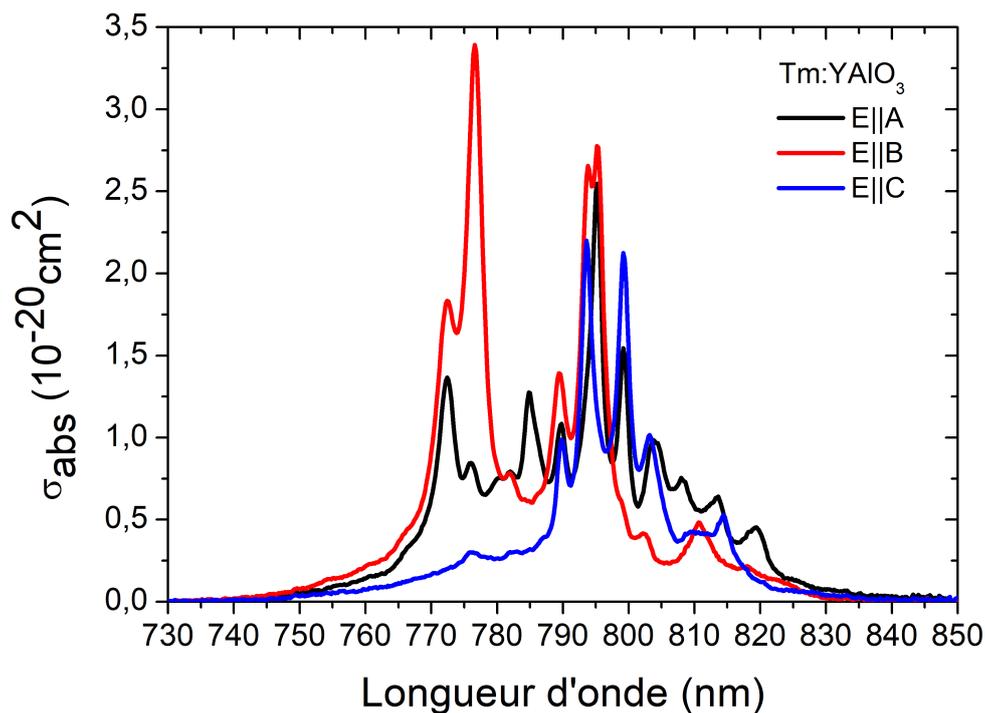
FIGURE II.30 – Spectres de section efficace d'absorption sur la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans les cristaux de  $\text{LiYF}_4$  et de  $\text{LiLuF}_4$ .



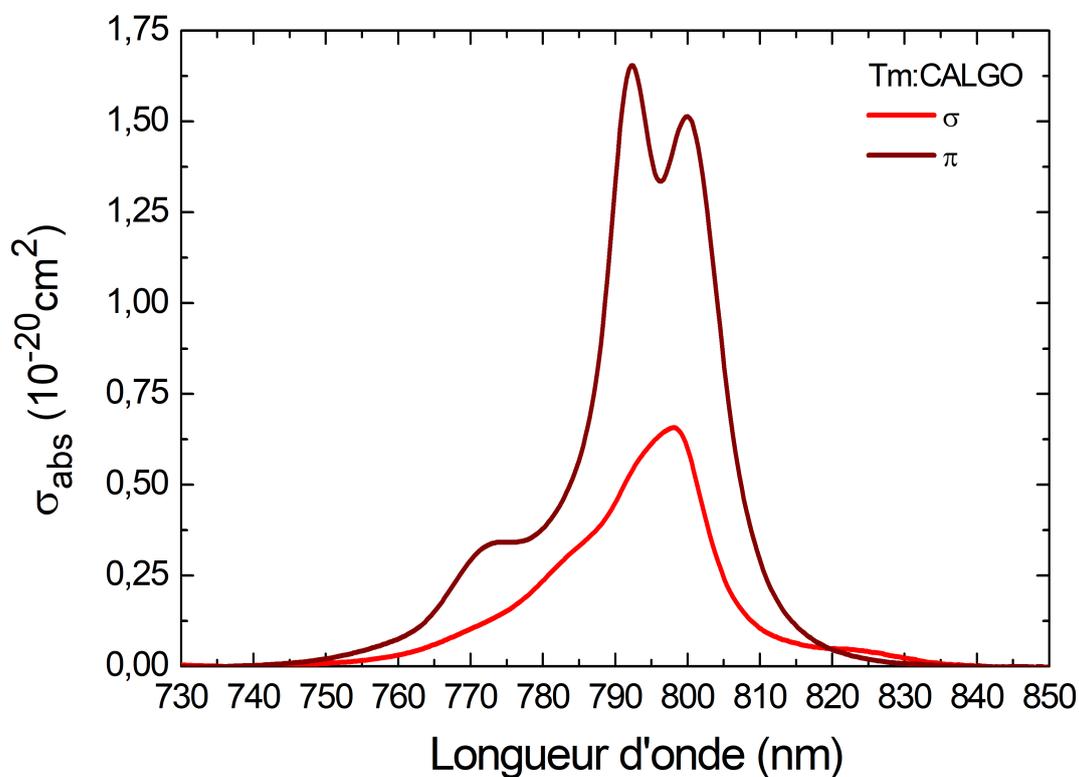
**FIGURE II.31** – Spectres de section efficace d'absorption sur la transition  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  du  $Tm^{3+}$ , dans le cristal de  $BaY_2F_8$



**FIGURE II.32** – Spectres de section efficace d'absorption sur la transition  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  du  $Tm^{3+}$ , dans les cristal de YAG et de CNGG.



**FIGURE II.33** – Spectres de section efficace d’absorption sur la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de  $\text{YAlO}_3$ .



**FIGURE II.34** – Spectres de section efficace d’absorption sur la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de CALGO.

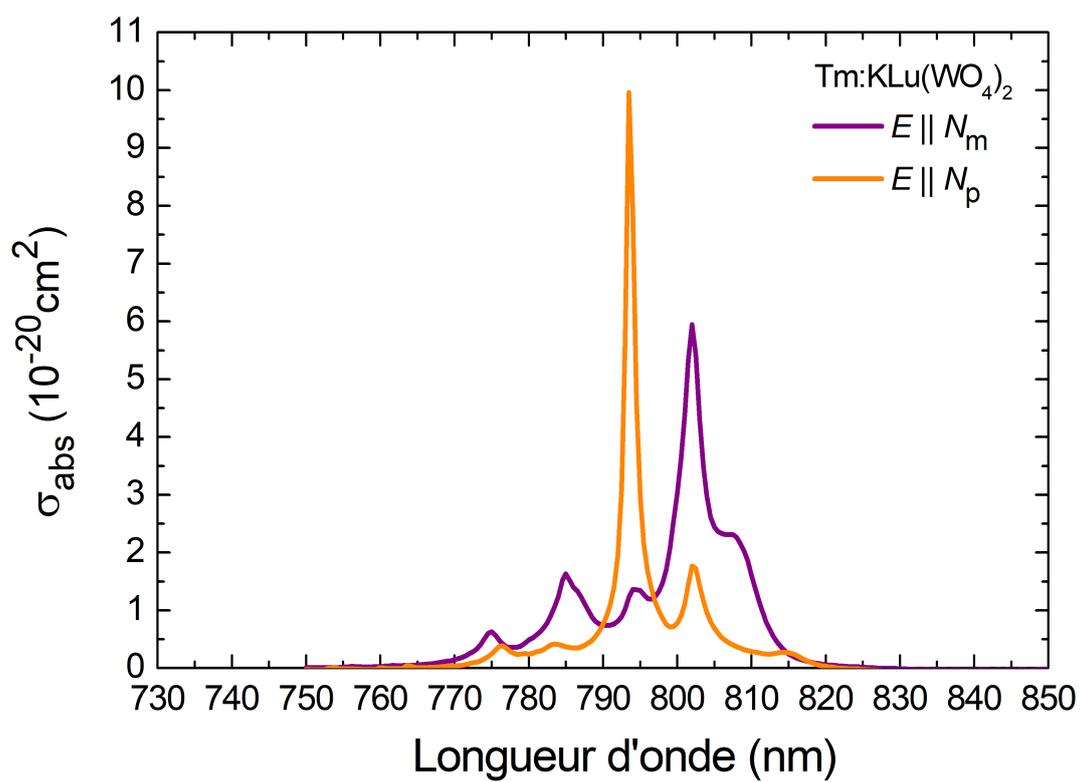


FIGURE II.35 – Spectres de section efficace d'absorption sur la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$

**TABLE II.7** – Positions  $\lambda$ , intensités  $\sigma_{abs}$  et largeurs à mi hauteur  $\Delta\lambda$  des pics d'absorption depuis le niveau fondamental vers le niveau  ${}^3\text{H}_4$  dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ , CNGG, YAG,  $\text{YAlO}_3$ , CALGO et de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ .

Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	
ZBLAN		791,0	0,33	33	$\text{YAlO}_3$	$E  A$	772,2	0,47	4,2	
$\text{KY}_3\text{F}_{10}$		772,8	0,56	5,8			776,1	0,29		
		778,3	0,66	3,8			784,7	0,46		4,5
$\text{CaF}_2$		801,9	0,20	13,5			789,6	0,39		
		766,2	0,77	11,9			795,1	0,97		2,3
$\text{LiYF}_4$	$\pi$	780,0	0,85	7,7			799,2	0,58		2,3
		792,0	0,65	4,1			803,8	0,33		8,9
	$\sigma$	802,3	0,18				808,2	0,26		
		785,4	0,35				813,5	0,21		5,1
		790,2	0,39	16,7			819,1	0,15		5,5
		793,2	0,39			$\sigma_{abs} > 0,18 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2$ de 769,4 nm à 810,9 nm				
$\text{LiLuF}_4$	$\pi$	779,8	0,82	7,4		$E  B$	772,3	0,63		
		792,0	0,59	4,5			776,5	1,20		3,5
	800,5	0,16		782,2			0,27			
	$\sigma$	785,6	0,35				789,3	0,49		3,9
790,1		0,39	16,4	793,6			0,95		4,5	
		794,1	0,39				795,3	1,04		
$\text{BaY}_2\text{F}_8$	$E  X$	780,7	0,70	4,1			802,3	0,14		
		789,5	0,38	3,1			868,5	0,17		6,4
	$E  Y$	770,5	0,57	6,2			$\sigma_{abs} > 0,20 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2$ de 794,8 nm à 799,1 nm			
		778,5	0,77	5,0			$E  C$	789,7	0,37	
789,3	0,91	2,1	793,5	0,84						
$E  Z$	780,7	0,40	3,1	799,1		0,80				
	789,4	0,41	2,7	803,2		0,36				
CNGG		785,8	0,39		814,3	0,19				
		793,6	0,36	29,6	$\sigma_{abs} > 0,18 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2$ de 788,5 nm à 805,7 nm					
		798,1	0,32		$\pi$	798,2	0,66		18,4	
		802,9	0,29			$\pi$	792,5	1,65		20,0
YAG		765,2	0,23	8,5	$\pi$	800,0	1,51			
		781,2	0,61	4,1		$E  N_p$	766,4	0,39		3,0
		785,8	0,66	3,0	793,5		9,96		1,5	
		793,2	0,15	2,8	802,0		1,77		4,0	
		798,6	0,14	4,4						
	804,8	0,12	4,5							
KLuW	$E  N_m$	775,0	0,63	4,0	KLuW	$E  N_p$	766,4	0,39	3,0	
		785,0	1,63	6,0			793,5	9,96	1,5	
		794,5	1,35	*			802,0	1,77	4,0	
		802,0	5,95							
		807,5	2,31							

\*  $\sigma_{abs} > 1 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2$  de 793,0 à 811,2 nm.

## Sections efficaces d'émission stimulée

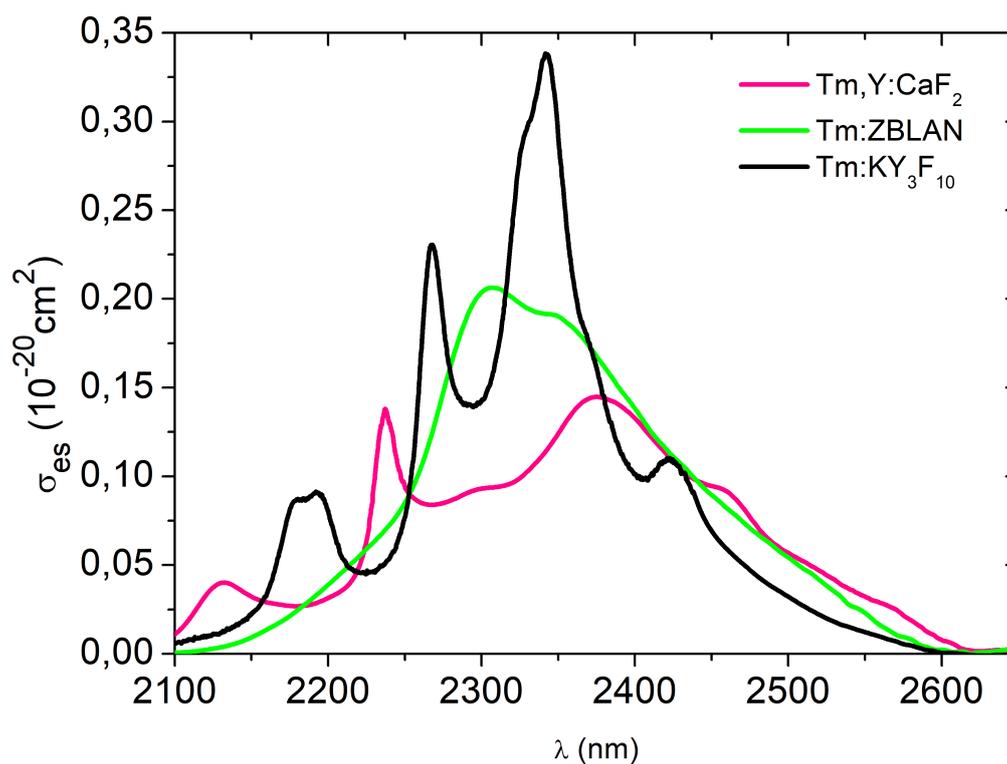


FIGURE II.36 – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et de  $\text{CaF}_2$ .

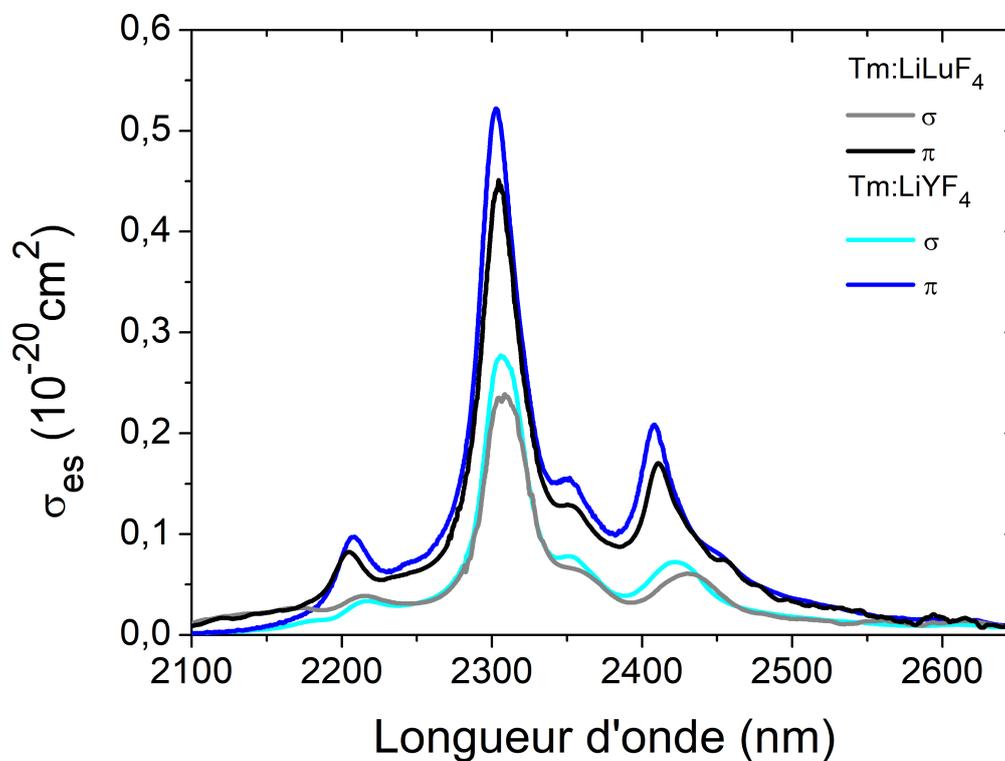


FIGURE II.37 – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans les cristaux  $\text{LiLuF}_4$  et de  $\text{LiYF}_4$ .

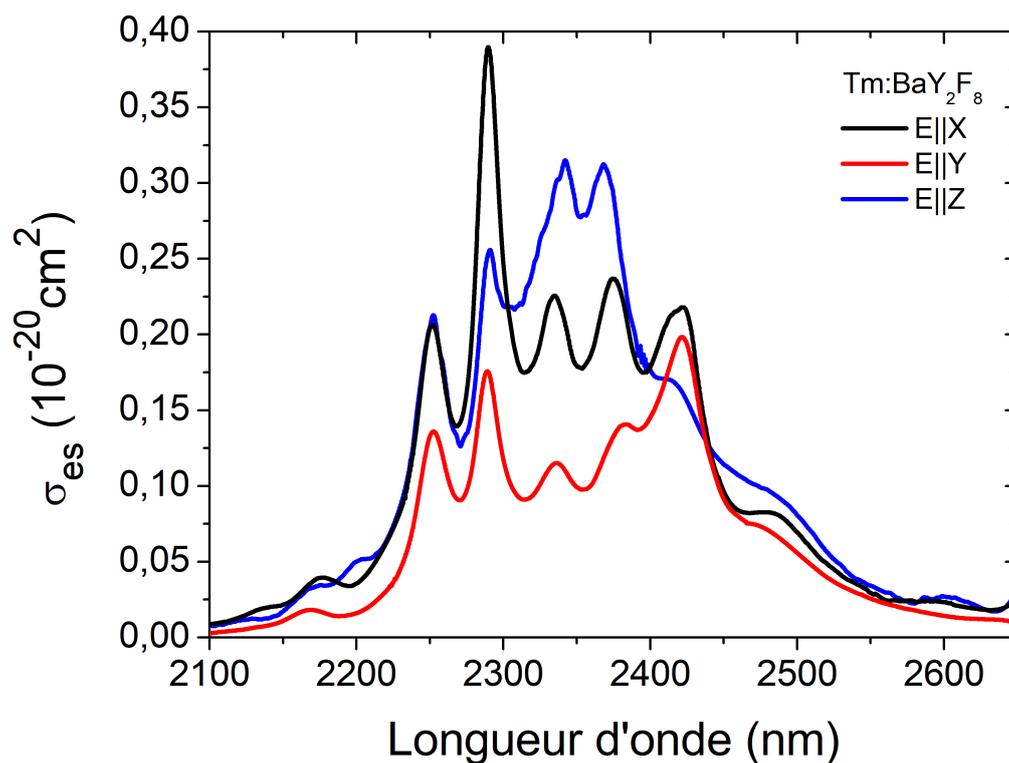


FIGURE II.38 – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ .

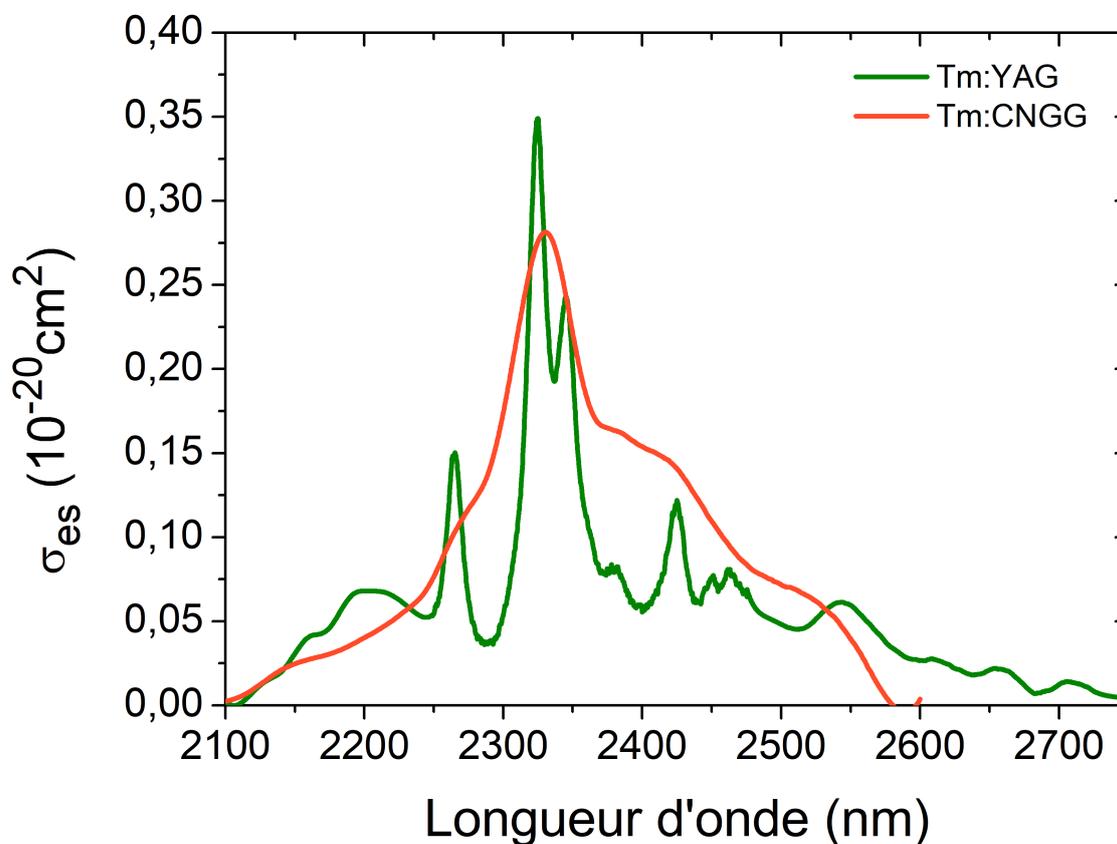
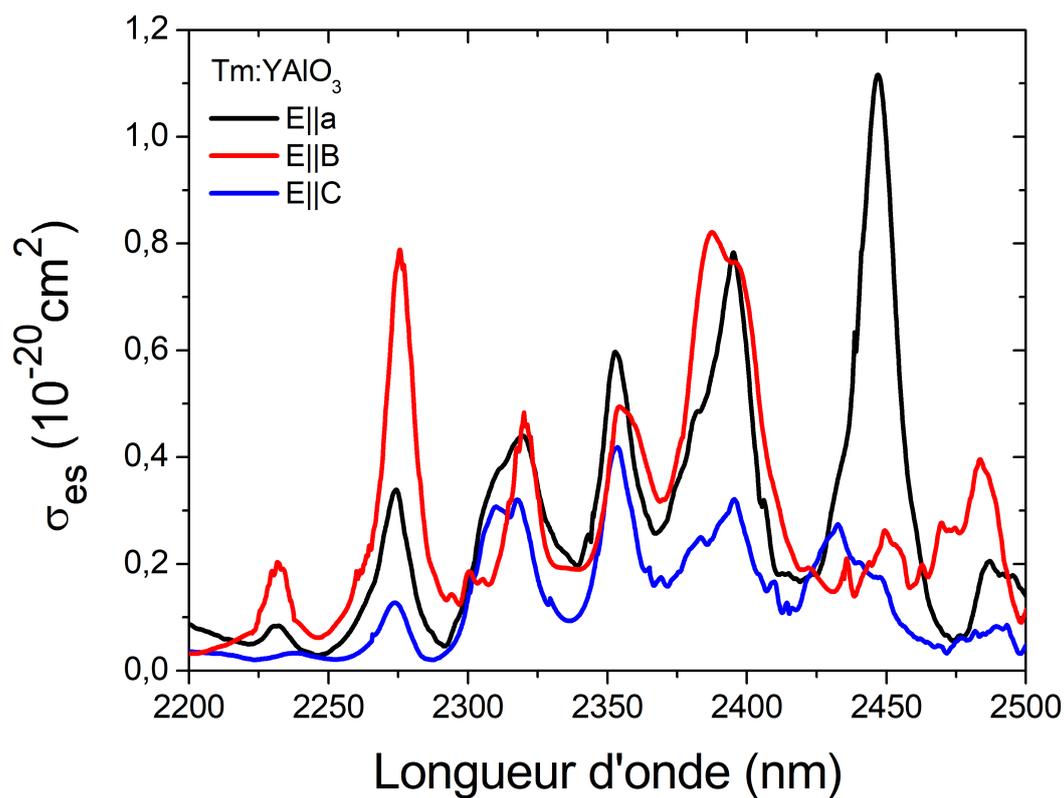
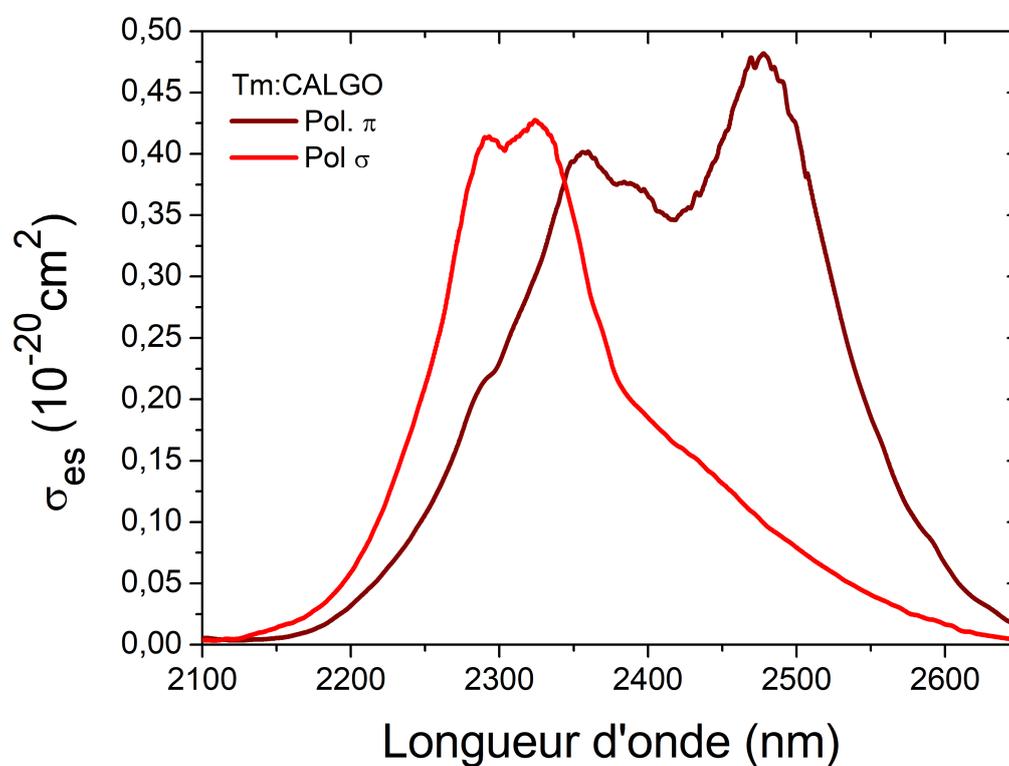


FIGURE II.39 – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans les cristaux de CNGG et de YAG.



**FIGURE II.40** – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  du  $Tm^{3+}$ , dans le cristal de  $YAlO_3$ .



**FIGURE II.41** – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  du  $Tm^{3+}$ , dans le cristal de  $CALGO$ .

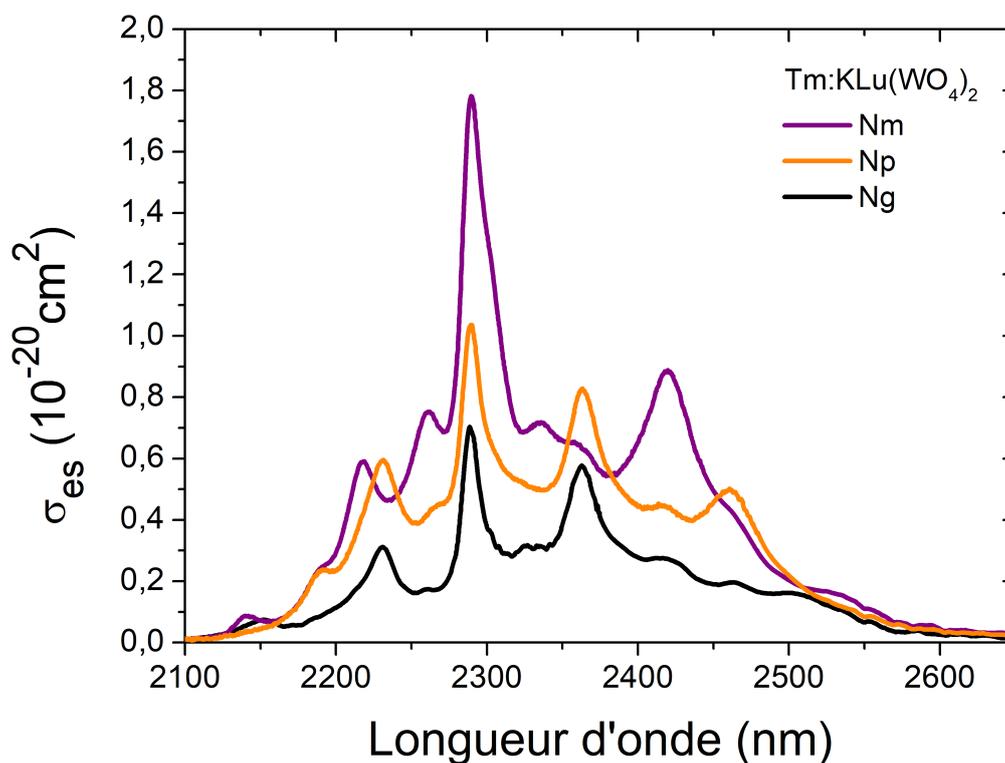


FIGURE II.41 – Spectres de section efficace d'émission sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ .

**TABLE II.8** – Positions  $\lambda$ , intensités  $\sigma_{es}$  et largeurs à mi hauteur  $\Delta\lambda$  des pics d'émission stimulée sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  dans dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ , CNGG, YAG,  $\text{YAlO}_3$ , CALGO et de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ .

Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{es}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{es}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)		
ZBLAN		2304	0,21	173	$\text{YAlO}_3$	$E  A$	2274,2	0,35	13,1		
$\text{KY}_3\text{F}_{10}$		2180	0,09	57			2318,5	0,45	29,9		
		2192	0,09				2352,7	0,61	17,7		
		2268	0,23				2395,8	0,80	25,1		
		2342	0,34				2447,3	1,14	16,4		
		2423	0,11			2231,6	0,20	12,7			
$\text{CaF}_2$		2237	0,14	2275,6			0,79	12,6			
		2375	0,15	2320,0			0,48	15,0			
$\text{LiYF}_4$	$\pi$	2211,3	0,10	25,7			2354,3	0,51	22,6		
		2304,5	0,57	25,0			2388,5	0,83	31,7		
	$\sigma$	2412,4	0,21	25,4		2448,7	0,30	16,7			
		2311,7	0,39	31,0		2484,7	0,44	14,7			
$\text{LiLuF}_4$	$\pi$	2205,0	0,08	34		$E  C$	2272,8	0,13	16,5		
		2304,4	0,45	34,9			2313,0	0,31	25,2		
	$\sigma$	2410,6	0,17	56,4	2353,1		0,42	15,7			
		2308,6	0,24	36,5	2394,6		0,32	34,0			
$\text{BaY}_2\text{F}_8$	$E  X$	2431,7	0,06	64,4	2432,1	0,30	30,3				
		2251	0,21	32	$E  N_p$	2231,8	0,59	43,0			
		2290	0,39	28		2290,1	1,04	45,0			
		2235	0,23	33		2363,0	0,83	59,3			
		2375	0,24			$\sigma_{es} > 0, 20.10^{-20} \text{ cm}^2$					
	2421	0,22	de 2184,2 à 2504,2 nm								
	$E  Y$	2252	0,14		39	2218,0	0,59	32,0			
		2289	0,18		87	2260,8	0,75				
		2236	0,11	2289,6		1,78					
		2382	0,14	2336,0		0,72					
	$E  Z$	2422	0,20	36		2419,6	0,88	76			
		2252	0,21		$\sigma_{es} > 0, 20.10^{-20} \text{ cm}^2$						
2291		0,25	de 2183,8 à 2502,0 nm								
CNGG		2342	0,31	146	$E  N_m$	2230,4	0,32	39,0			
		2368	0,31	76		2288,0	0,71	21,9			
		YAG				2324,6	0,35	36,3	2363,0	0,58	54,1
						2344,8	0,24	29	$\sigma_{es} > 0, 15.10^{-20} \text{ cm}^2$		
CALGO	$\pi$	2425,1	0,12		231,8	de 2209,9 à 2511,0 nm					
		2357,7	0,40	CALGO		$\sigma$	2291,5	0,41	129,8		
		2389,6	0,38				2324,4	0,43			
2477,3	0,48										

Sections efficaces d'absorption depuis l'état excité  ${}^3F_4$

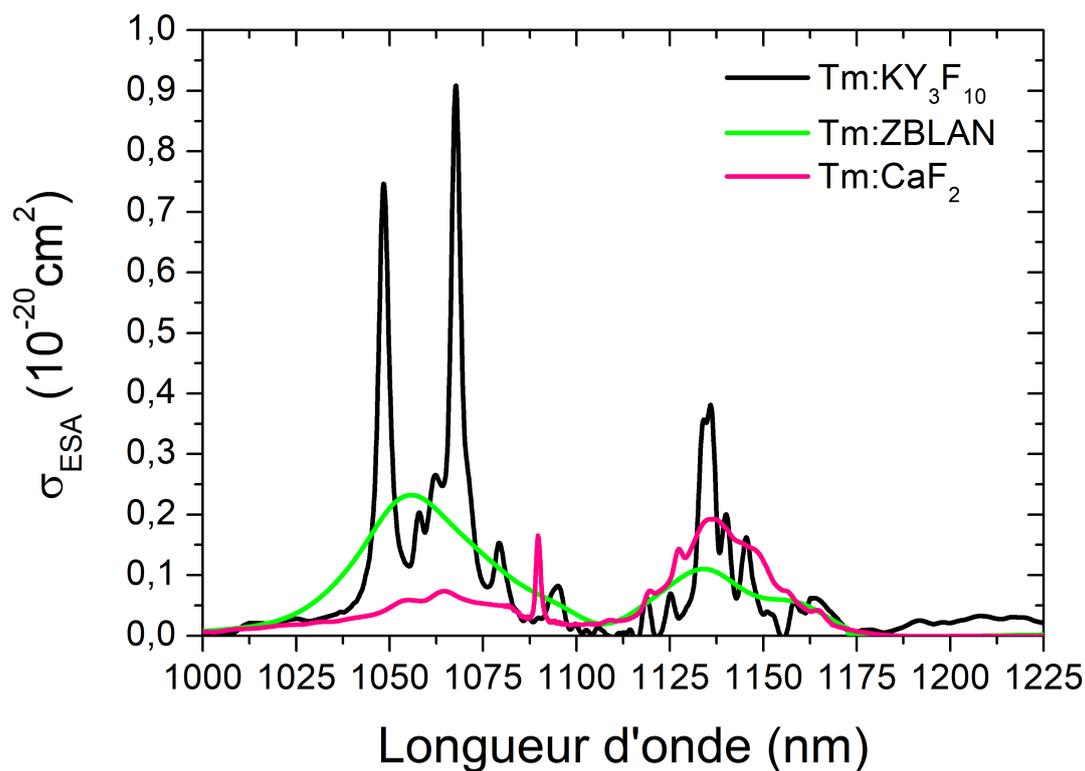


FIGURE II.42 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et de  $\text{CaF}_2$ .

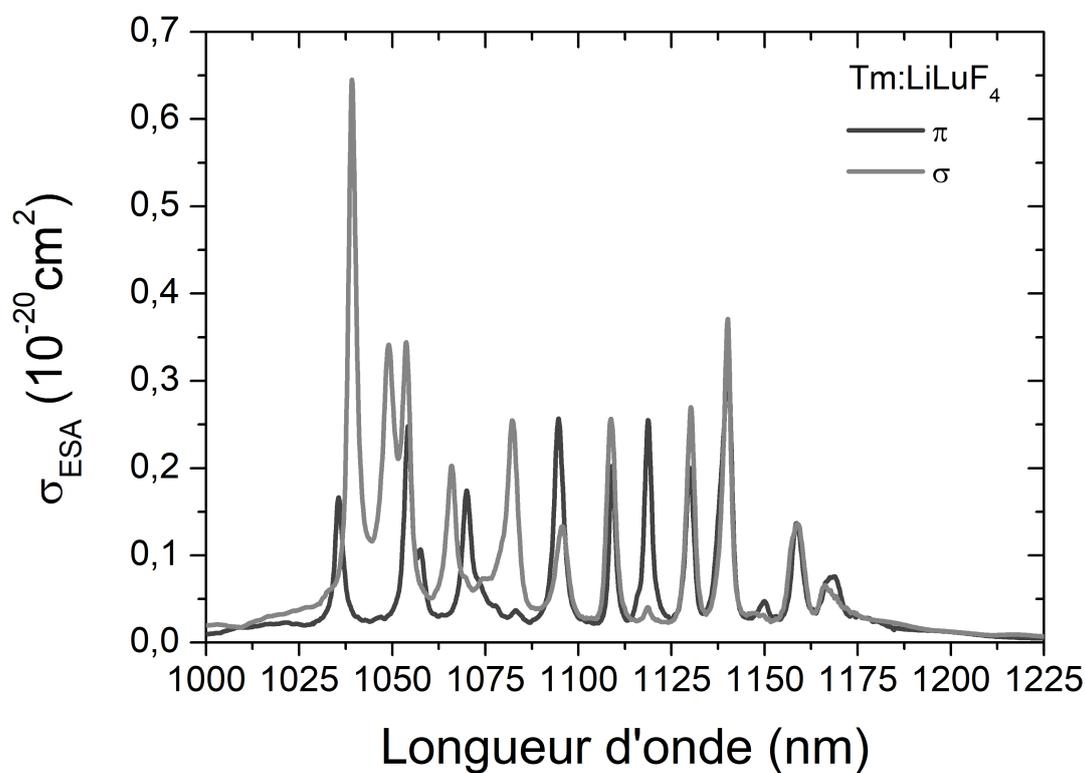


FIGURE II.43 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de  $\text{LiYF}_4$ .

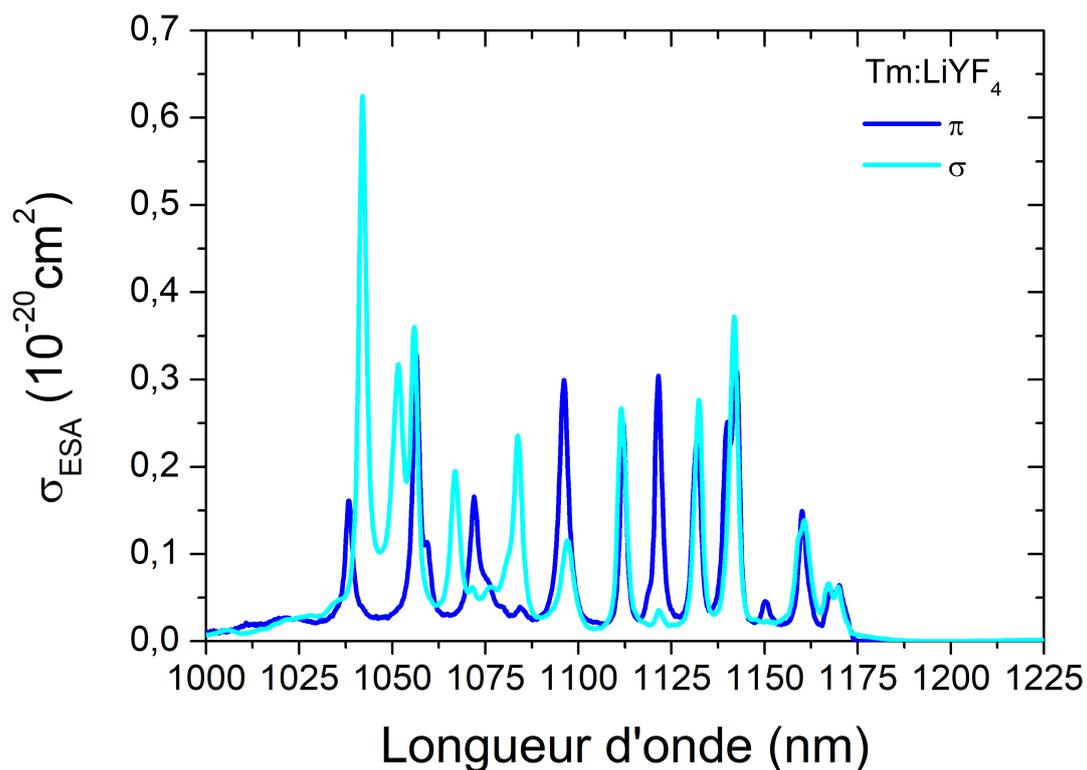


FIGURE II.44 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $Tm^{3+}$ , dans le cristal de  $LiYF_4$ .

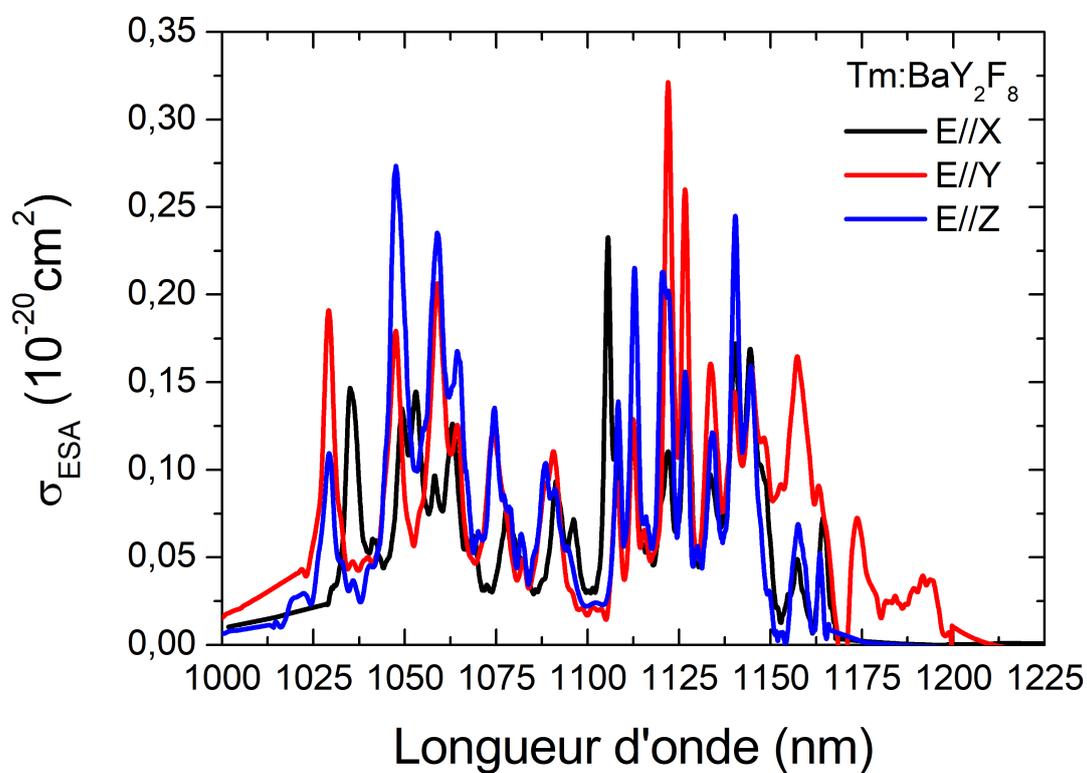


FIGURE II.45 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $Tm^{3+}$ , dans le cristal de  $BaY_2F_8$ .

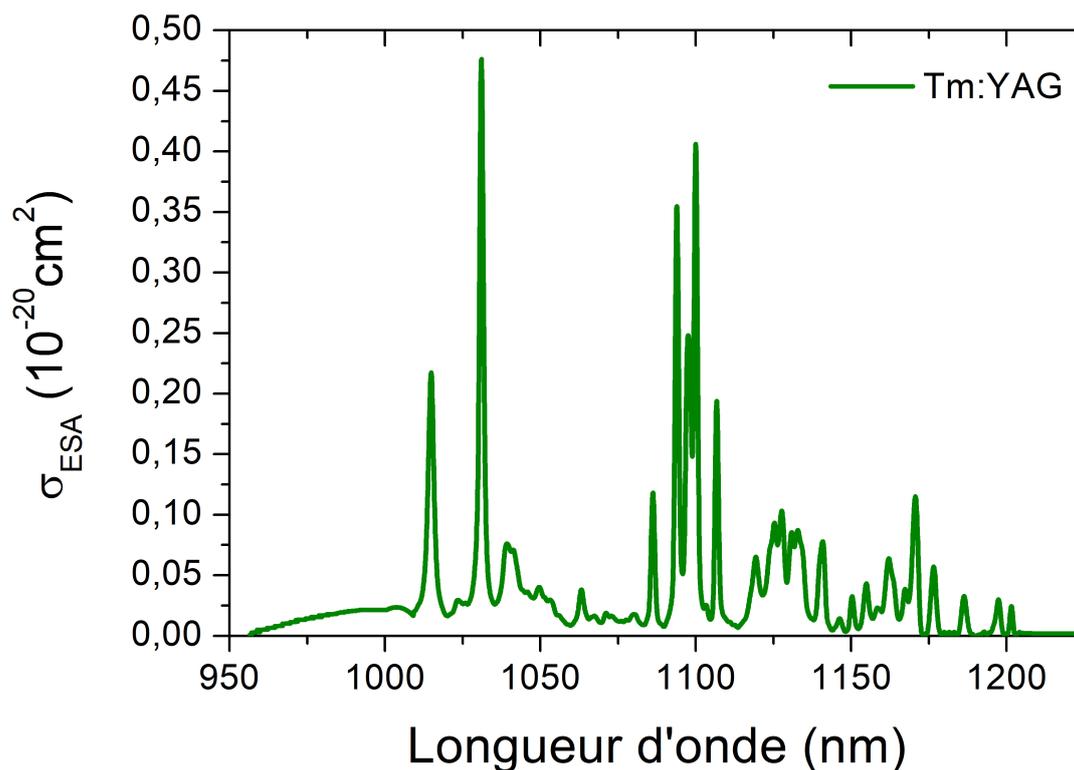


FIGURE II.46 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de YAG.

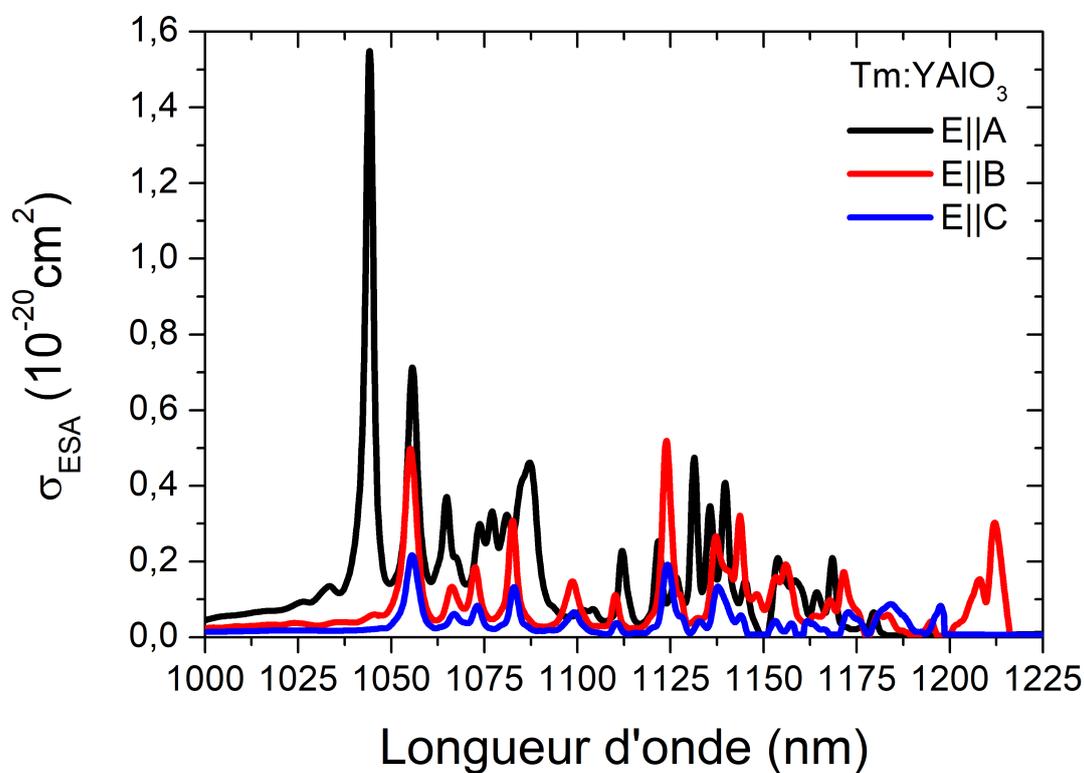


FIGURE II.47 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de YAlO<sub>3</sub>.

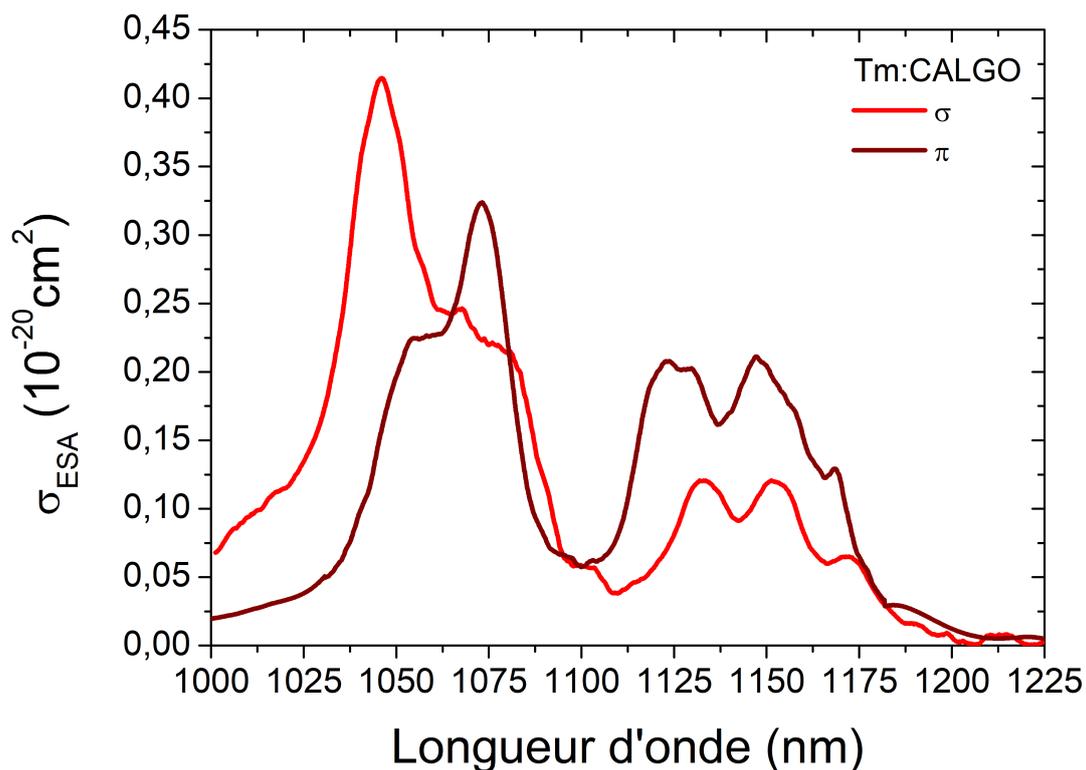


FIGURE II.48 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de CALGO

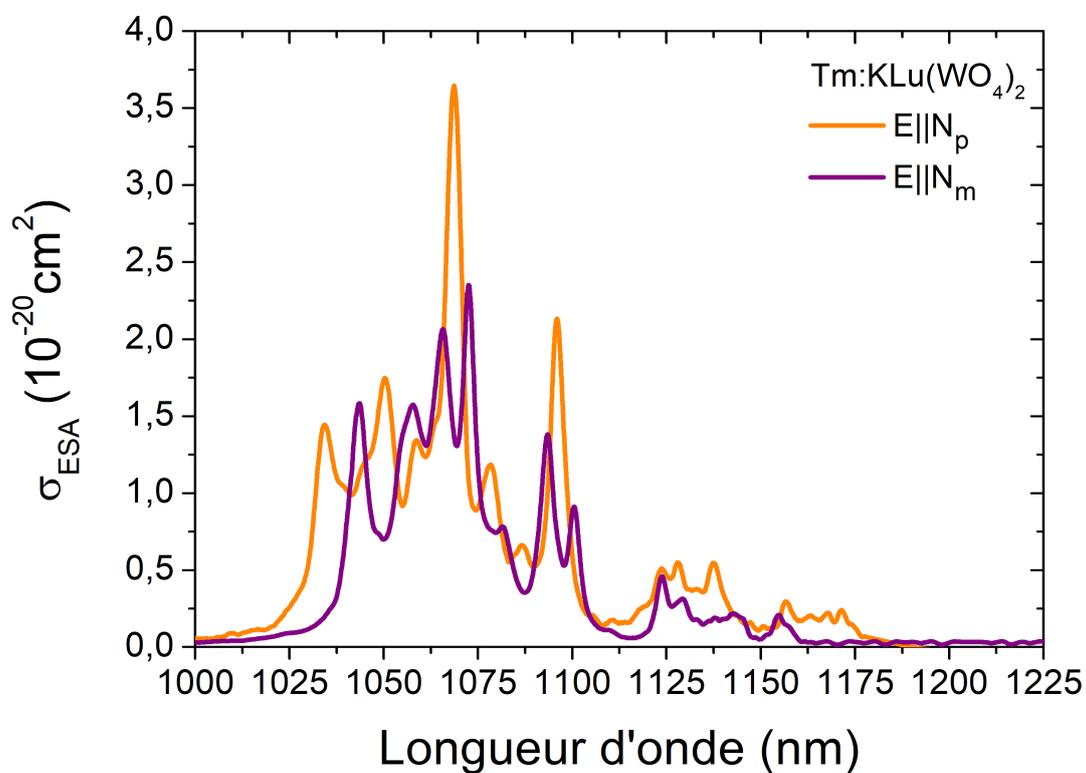


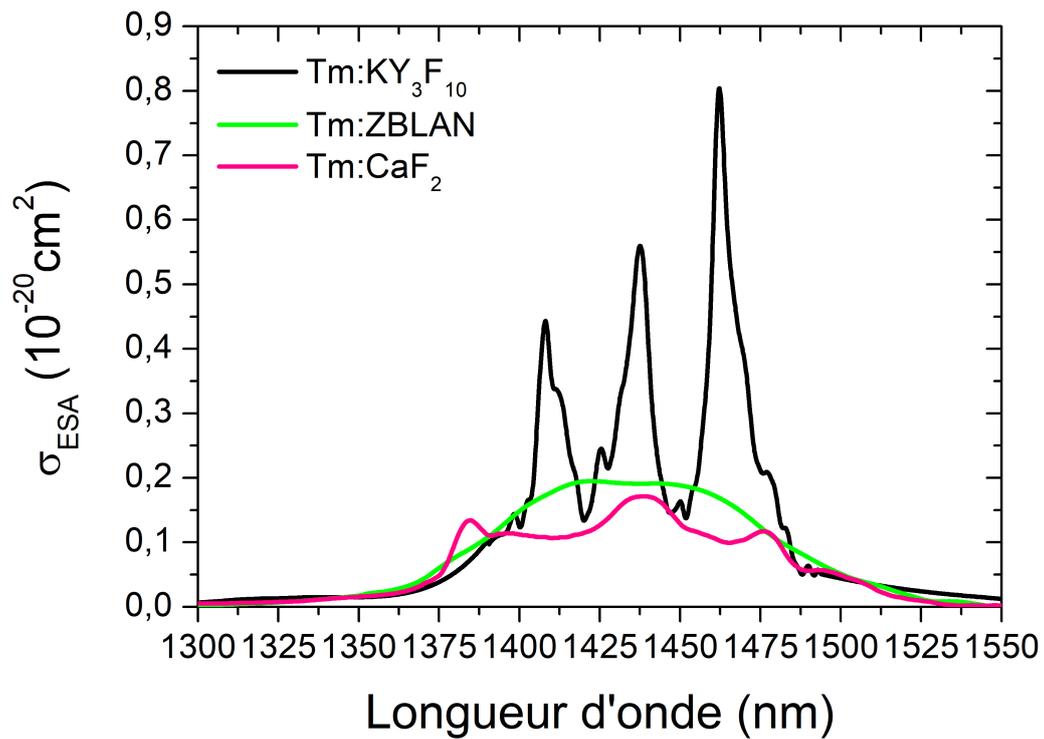
FIGURE II.49 – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  du  $\text{Tm}^{3+}$ , dans le cristal de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$

**TABLE II.9** – Positions  $\lambda$ , intensités  $\sigma_{esa}$  et largeurs à mi hauteur  $\Delta\lambda$  des pics d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $KY_3F_{10}$ ,  $CaF_2$ ,  $LiYF_4$ ,  $LiLuF_4$ , YAG,  $BaY_2F_8$  et de CALGO dopés au  $Tm^{3+}$ .

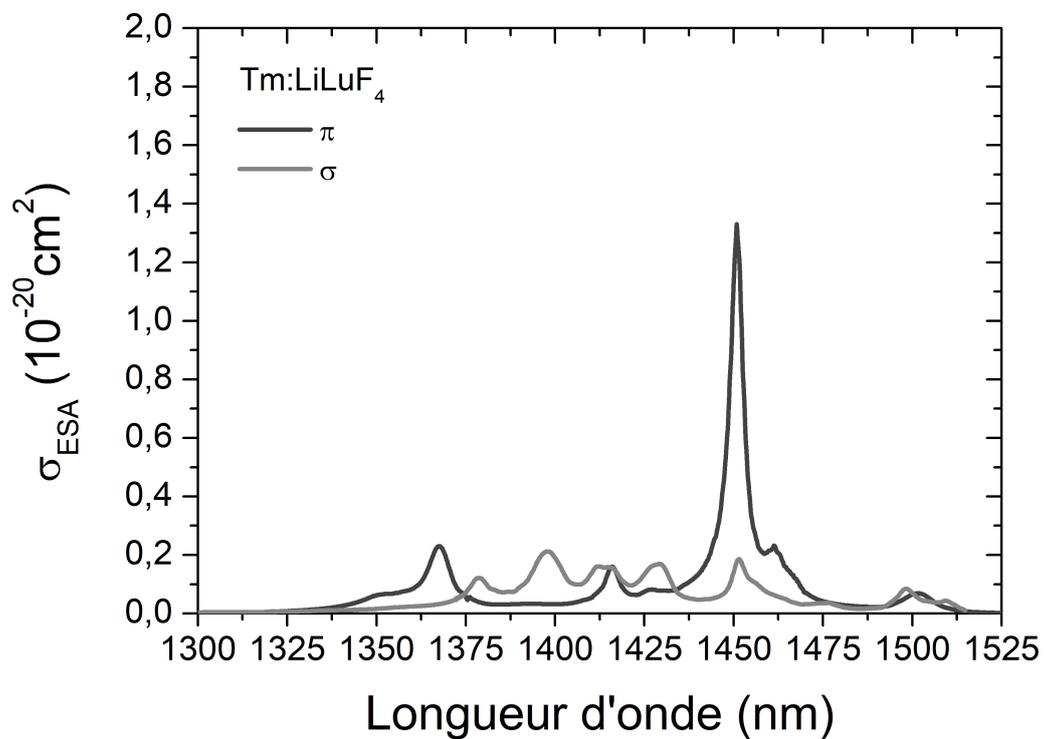
Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{esa}$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{esa}$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)
ZBLAN		1056,2	0,23	39	CaF <sub>2</sub>		1064,4	0,07	38
		1133,6	0,11	40			1089,7	0,16	1,6
							1136,3	0,19	27
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>		1048,7	0,73	3,6	YAG		1014,9	0,22	2,3
		1057,9	0,20	5,0			1031,0	0,48	1,5
		1062,1	0,27	5,0			1085,9	0,11	1,5
		1067,7	0,91	3,4			1093,9	0,35	1,4
		1079,4	0,15	5,3			1097,7	0,25	2,3
		1135,9	0,38	5,2			1100,1	0,41	1,4
		1140,4	0,19	2,6			1106,7	0,19	1,5
		1145,5	0,16	4,0			1170,7	0,11	2,3
LiYF <sub>4</sub>	$\pi$	1038.3	0.16	2.4	LiLuF <sub>4</sub>	$\pi$	1035.5	0.17	2.8
		1056.5	0.32	2.2			1054.3	0.24	3.0
		1072.0	0.16	2.9			1070.0	0.17	3.6
		1096.1	0.29	3.0			1094.7	0.26	3.1
		1111.5	0.27	2.7			1109.0	0.20	2.1
		1121.5	0.30	2.2			1118.7	0.25	2.4
		1131.8	0.22	2.8			1130.0	0.20	2.8
		1142.5	0.30	4.7			1140.2	0.31	3.8
		1160.1	0.14	2.7			1158.6	0.14	3.8
		1167.6	0.05	5.7			1168.6	0.08	6.8
		1170.0	0.06						
	$\sigma$	1042.0	0.62	2.5	LiLuF <sub>4</sub>	$\sigma$	1039.2	0.64	2.4
		1051.6	0.32	4.3			1048.8	0.34	4.9
		1555.9	0.36	3.2			1053.7	0.34	3.7
		1066.8	0.20	3.2			1065.9	0.20	3.6
		1083.7	0.24	2.9			1082.3	0.25	4.3
		1097.0	0.12	3.8			1095.8	0.13	4.9
		1111.5	0.27	2.7			1108.8	0.26	3.0
		1132.3	0.28	2.3			1130.1	0.27	2.6
		1141.8	0.37	4.2			1140.1	0.37	2.6
1160.7	0.14	4.7	1158.6	0.14	4.9				
1167.0	0.07	6.7	1166.3	0.06	8.0				
1169.8	0.06								
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	$E  X$	1035.0	0.15	4.5	BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	$E  Z$	1029,3	0,11	4,6
		1049.2	0.13	9.4			1047,5	0,27	5,5
		1053.0	0.14				1058,8	0,23	13,5
		1064.0	0.13	4.9			1064,3	0,17	
		1105,5	0,23	2,3			1074,6	0,13	7,3
		1112,6	0,12	3,5			1088,5	0,10	
		1122,0	0,11	4,6			1108,4	0,14	2,3
		1127,2	0,15	3,6			1112,8	0,21	2,7
		1140,4	0,17	10,9			1120,6	0,21	4,3
		1144,4	0,17				1122,1	0,20	
		1129,2	0,19	4,7			1126,7	0,16	3,0
	$E  Y$	1047,5	0,18	6,2	CALGO	$\pi$	1054,1	0,22	
		1058,9	0,21	9,5			1073,1	0,32	36,6
		1064,4	0,13				1123,2	0,21	58,7
		1074,0	0,12	7,4			1147,0	0,21	
		1090,6	0,11	7,0			1168,8	0,13	
		1112,6	0,13	2,7			1046,2	0,41	49,2
		1122,0	0,32	2,9			1068,1	0,34	
		1126,6	0,26	2,6			1133,0	0,12	46,0
		1133,6	0,16	4,9			1151,4	0,12	
		1140,1	0,14	13,7					
		1144,8	0,16						
		1157,4	0,16	11,4					

**TABLE II.10** – Positions  $\lambda$ , intensités  $\sigma_{esa}$  et largeurs à mi hauteur  $\Delta\lambda$  des pics d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  les cristaux de YAP et de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ .

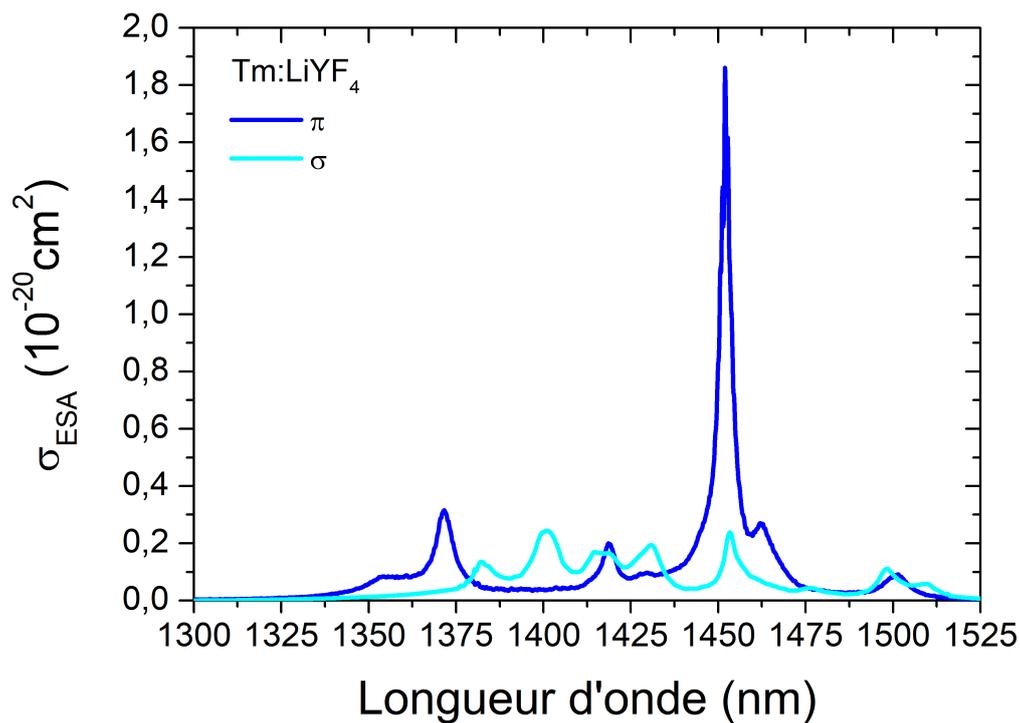
Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{esa}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{esa}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	
YAlO <sub>3</sub>	$E  A$	1044.2	1.55	2.7	KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$E  N_p$	1034,2	1,44	11	
		1055.6	0.71	3.6			1050,2	1,75	14	
		1064.8	0.37	6.1			1058,4	1,34		
		1073.9	0.29				1068,6	3,64	5,8	
		1077.1	0.33	19.6			1078,5	1,18	9	
		1081.2	0.32				1087,1	0,66		
		1087.2	0.46				1096,0	2,13	5,0	
		1112.0	0.23	2.8			1123,6	0,51	12	
		1121.7	0.25	2.5			1127,9	0,55		
		1126.4	0.16	5.0		1137,3	0,55	7		
		1131.3	0.47	2.2		1156,5	0,29	6		
		1135.6	0.35	2.7						
		1139.6	0.41	2.6						
		1145.0	0.15	3.1						
		1153.9	0.21	9.4						
		1158.4	0.15							
		1164.4	0.12	3.9						
		1168.6	0.21	2.2						
		$E  B$	1055.1	0.50	4.0		$E  N_m$	1043,4	1,58	7,0
			1066.4	0.13	8.0			1057,6	1,57	
			1072.5	0.18	3.5			1065,7	2,06	21,3
			1082.7	0.31	2.7			1072,5	2,35	
			1098.5	0.15	4.6			1081,6	0,78	
			1110.2	0.11	2.5			1093,5	1,38	5,4
			1123.9	0.52	2.8			1100,5	0,91	4,9
			1137.2	0.27	5.1			1123,7	0,46	4,7
			1143.6	0.32	2.8			1129,4	0,31	
		1148.0	0.11							
		1153.3	0.16	7.6						
		1156.1	0.19							
		1171.6	0.17	3.8						
		1208.0	0.15	5.1						
		1212.0	0.30	3.8						
		$E  C$	1055.5	0.22	4.0					
			1083.0	0.13	4.0					
			1124.2	0.19	3.4					
	1137.7		0.13	4.0						



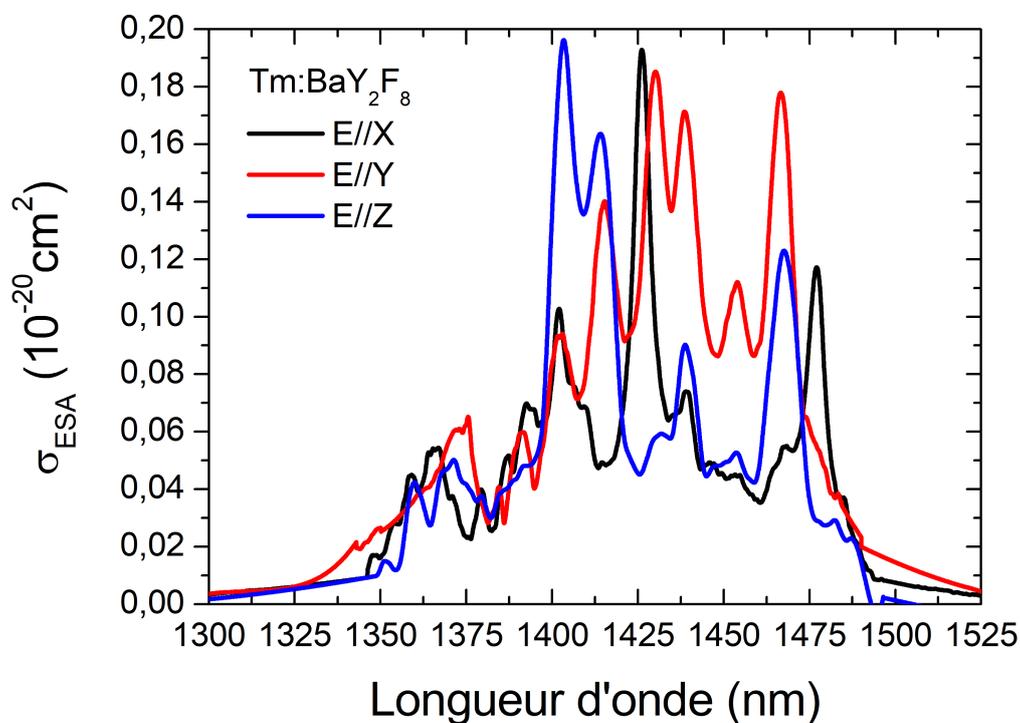
**FIGURE II.50** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du  $Tm^{3+}$ , dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $KY_3F_{10}$  et de  $CaF_2$ .



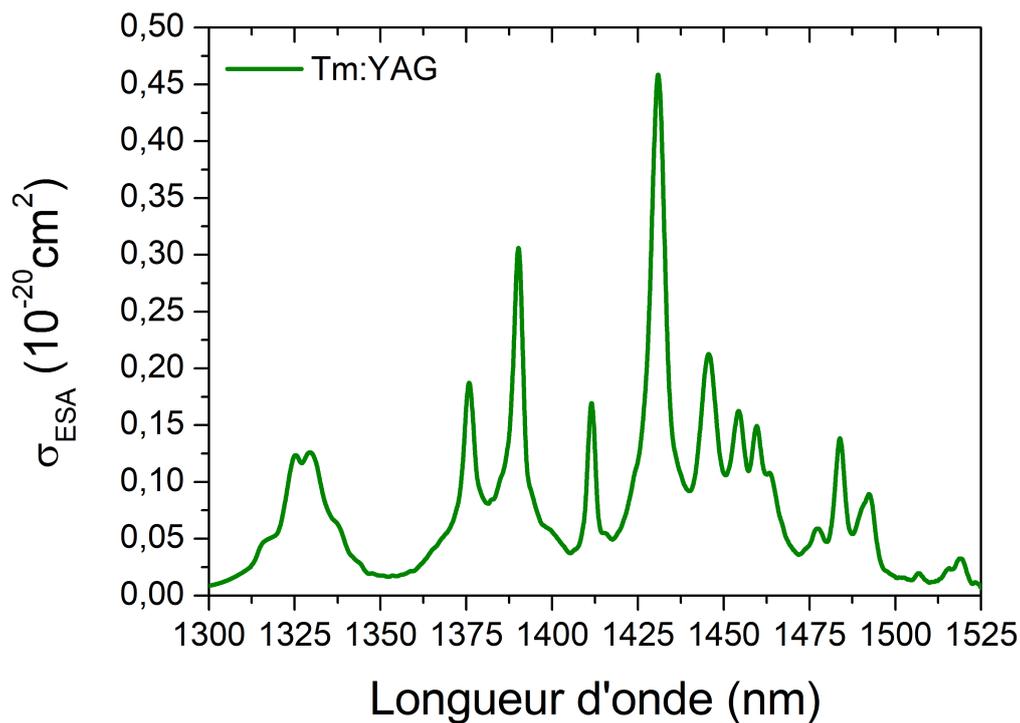
**FIGURE II.51** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du  $Tm^{3+}$  dans le cristal de  $LiLuF_4$ .



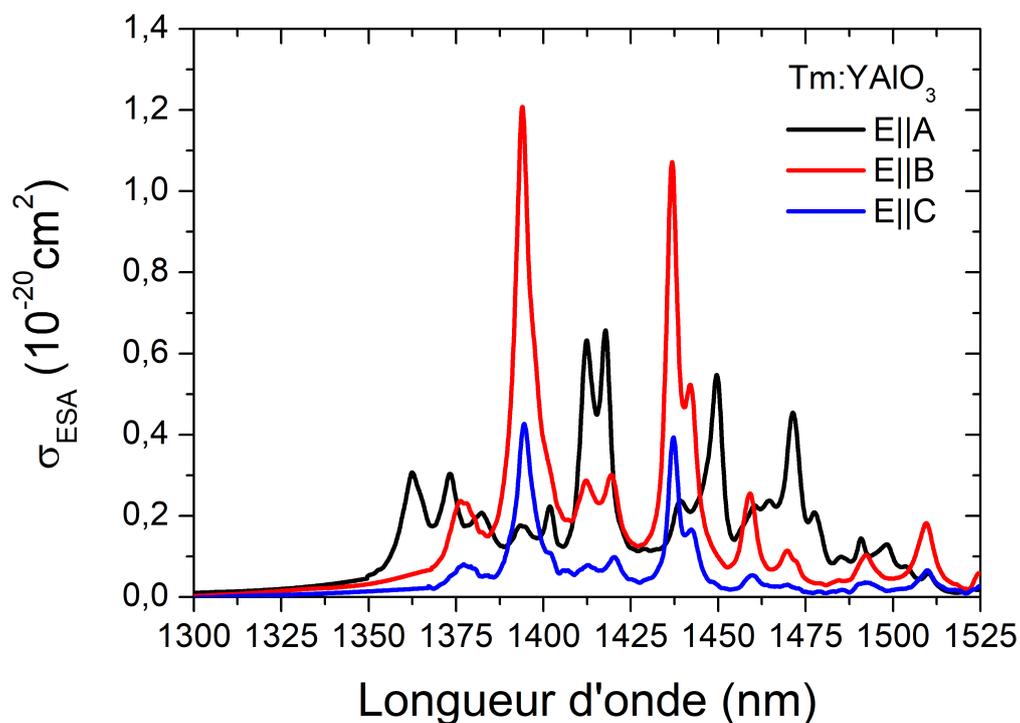
**FIGURE II.52** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du  $Tm^{3+}$  dans le cristal de  $LiYF_4$ .



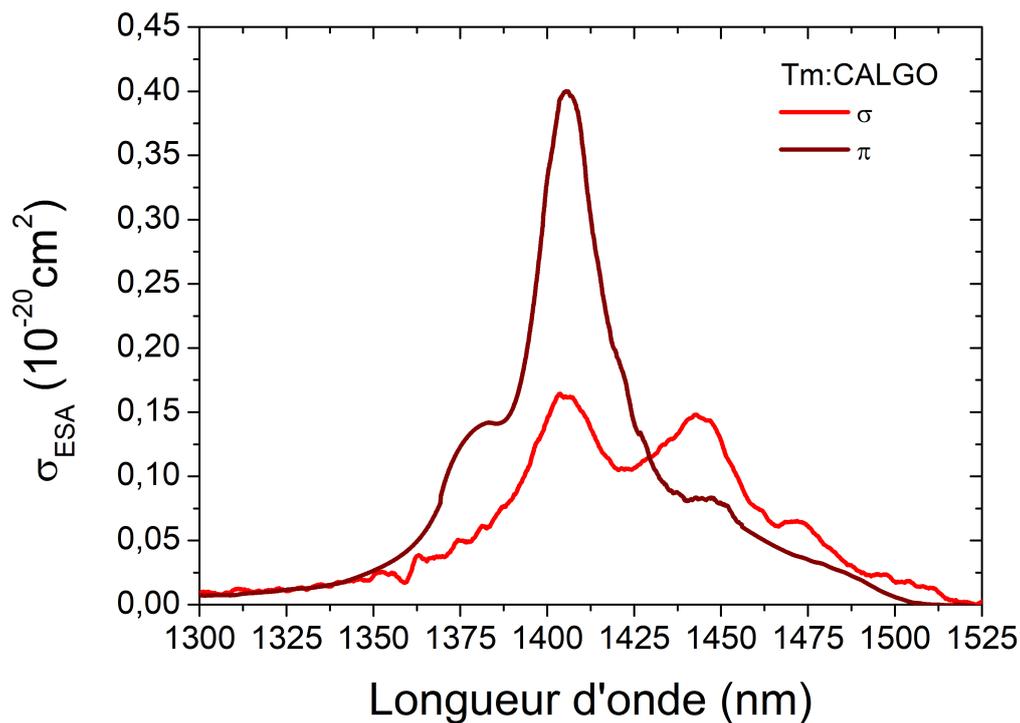
**FIGURE II.53** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du  $Tm^{3+}$  dans le cristal de  $BaY_2F_8$ .



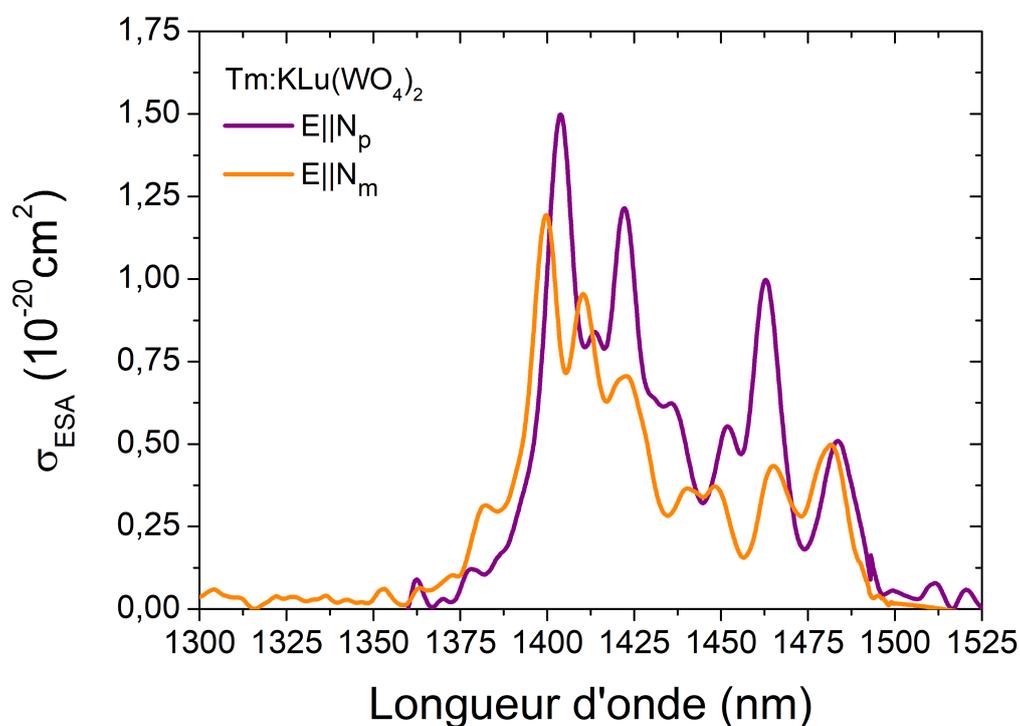
**FIGURE II.54** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$  dans le cristal de YAG.



**FIGURE II.55** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du  $\text{Tm}^{3+}$  dans le cristal de  $\text{YAlO}_3$ .



**FIGURE II.56** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du thulium, dans le cristal de CALGO.



**FIGURE II.57** – Spectres de section efficace d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  du thulium, dans le cristal de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ .

**TABLE II.11** – Positions  $\lambda$ , intensités  $\sigma_{esa}$  et largeurs à mi hauteur  $\Delta\lambda$  des pics d'ESA sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  dans le verre ZBLAN et les cristaux de  $KY_3F_{10}$  et  $CaF_2$ ,  $LiYF_4$ ,  $LiLuF_4$ ,  $BaY_2F_8$ , CNGG, YAG,  $YAlO_3$ , CALGO et de  $KLu(WO_4)_2$ .

Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{esa}$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	Matériau	Polar.	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{esa}$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Delta\lambda$ (nm)	
ZBLAN		1422,2	0,29	97	YAG		1325,0	0,12	17,3	
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>		1408,3	0,44	11,7		1329,9	0,12	7,1		
		1437,5	0,56	11,5		1375,8	0,19	4,2		
		1462,2	0,80	10,4		1390,3	0,31	3,3		
CaF <sub>2</sub>		1384,7	0,13	103		1411,5	0,17	5,5		
		1438,4	0,17			1430,8	0,46	7,4		
		1476,1	0,12			1445,6	0,22	*		
LiYF <sub>4</sub>	$\pi$	1371.7	0.31	6.6		LiLuF <sub>4</sub>	$\pi$	1367.5	0.23	8.6
		1418.6	0.19	6.1				1416.0	0.16	6.9
		1451.9	1.86	3.7				1450.8	1.33	4.7
		1462.2	0.26	26.7	1461.3			0.23	29.3	
		1500.5	0.08	9.11	1501.6			0.07	11.8	
	$\sigma$	1382.2	0.14	10.5	1378.5		0.12	11.6		
		1401.1	0.24	10.5	1397.7		0.21	12.8		
		1415.5	0.17	13.4	1412.1		0.16	14.7		
		1430.6	0.19	11.2	1428.7		0.17	12.4		
		1453.3	0.24	5.8	1451.3		0.18	8.9		
1498.2	0.11	9.4	1498.1	0.08	10.8					
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	$E  X$	1402,1	0,10	23,0	KLuWO	$E  N_p$	1403,7	1,50	13	
		1426,1	0,19	8,9			1414,1	0,84	21	
		1477,0	0,12	8,1			1422,1	1,21		
	$E  Y$	1415,3	0,14	14,0			1435,7	0,62	11,3	
		1430,3	0,18	25,1			1451,7	0,55		
		1438,7	0,17	10,9			1462,9	1,00		
	$E  Z$	1454,1	0,11	10,9		1483,9	0,51	12,9		
		1466,6	0,18	12,0		$E  N_m$	1382,5	0,31	32,6	
		1403,3	0,20	22,3			1400,0	1,19		
1414,3	0,16	11,7	1410,4	0,95						
1467,5	0,12	28,6	1423,1	0,71						
YAlO <sub>3</sub>	$E  A$	1362,5	0,31	9.7	1440,4		0,36	20		
		1373,4	0,30		1448,2		0,37			
		1382,2	0,21		1465,0	0,43	13,5			
		1393,6	0,18		1481,8	0,50	14,1			
		1412.4	0.63		6.3	YAlO <sub>3</sub>	$E  B$	1376.8	0.23	12.2
		1417.8	0.66	1393.9				1.21	4.3	
		1439.1	0.24	1412.2				0.29	16.2	
		1449.4	0.55	1419.1				0.30	6.0	
		1460.4	0.22	1436.8				1.07		
		1464.6	0.24	6.0	1442.1			0.52	5.5	
1471.4	0.45	6.0	1459.2	0.25	8.2					
1477.5	0.21		1469.7	0.11	8.7					
1491.0	0.14		1492.1	0.10	6.5					
1498.3	0.13		1509.8	0.18	6.0					
			$\sigma_{esa} > 10^{-21} cm^2$ de 1356.1 à 1481.1 nm		$E  C$	1394.5	0.42	3.8		
CALGO	$\pi$	1382,7	0,14	24,8	CALGO	$\sigma$	1403,9	0,16	33	
		1405,9	0,40	1443,5			0,15	38		

\*  $\sigma_{esa} > 0,9.10^{-20} cm^2$  de 1422,9 nm à 1465 nm

## Discussion sur les spectres mesurés

Comme on peut le voir, les spectres présentent une grande diversité, entre les fluorures et les oxydes, les matériaux désordonnés ou non, isotropes, uniaxes ou biaxes.

### Verre ZBLAN et cristaux désordonnés Tm : CaF<sub>2</sub> et Tm : CNGG

Les matériaux présentant les spectres les plus larges sont le verre ZBLAN suivi par les cristaux de CaF<sub>2</sub> et de CNGG. Ces cristaux désordonnés ont des spectres presque aussi larges que ceux des verres et néanmoins un peu plus structurés.

Dans le cas du CaF<sub>2</sub>, nous avons enregistré le spectre d'émission avec un codopage de 4% at. d'ions yttrium qui ont pour rôle de remplacer les agrégats Tm-Tm par des agrégats Tm-Y, diminuant ainsi les transferts entre ions Tm. Les spectres d'absorption depuis le fondamental et depuis le niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> ont été réalisés avec des cristaux uniquement dopés au thulium. Le codopage a en effet peu d'influence sur les spectres d'absorption depuis les niveaux <sup>3</sup>H<sub>6</sub> et <sup>3</sup>F<sub>4</sub>. De plus, en l'absence de codopants, le peuplement du niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> au détriment du niveau <sup>3</sup>H<sub>4</sub> diminue les risques de perturbations dus à la transition <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub>.

Les spectres d'émission à 2,3 μm sont larges et relativement plats, ces matériaux sont donc de bons candidats pour la réalisation de lasers à blocages de modes. Avec des largeurs à mi-hauteur de 173 et de 132 nm, la limite fondamentale de la durée des impulsions dans le ZBLAN et le CNGG est de 32 et 42 fs respectivement. Pour le CaF<sub>2</sub> codopé à avec 4 % at. d'yttrium, le spectre d'émission est encore plus large (252 nm au total) mais un peu plus structuré avec la présence d'un pic à 2237 nm dépassant un peu la bande d'émission. Le pic d'émission du CNGG à 2,33 μm a une intensité (0,28.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) comparable à celle dans le YAG, par exemple.

Sur la transition <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, les pics d'absorption depuis le niveau fondamental et depuis le niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> sont larges d'une quarantaine de nanomètres dans ces cristaux, ce qui facilite le pompage par les diodes laser.

Le CaF<sub>2</sub> présente un pic particulièrement intense sur la transition <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, mais étant situé à 766 nm, il est difficilement accessible avec les diodes laser standard.

Le spectre d'ESA du ZBLAN sur la transition <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> comporte un large pic centré non loin de 1064 nm, relativement intense (0,23.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>), permettant de pomper efficacement les fibres fluorées avec des lasers Yb ou Nd standard. On peut donc imaginer des architectures entièrement fibrées. Un premier pas a été réalisé en ce sens avec la démonstration de laser à 2,3 μm de l'ordre du watt pompé à 1040 nm (voir [168] et partie 2.2.2 de ce mémoire).

Quant au CaF<sub>2</sub>, s'il comporte un pic centré sur 1064 nm, ce pic reste d'intensité très faible, rendant probablement difficile le pompage par upconversion, à moins de l'envisager dans une configuration de pompage intracavité (voir dans les perspectives). En revanche, la présence d'un pic très fin (1,6 nm à mi-hauteur) à 1089,7 nm est étonnante et n'est pas encore élucidée. Toutes les sources possibles d'artefacts expérimentaux ayant été vérifiées et éliminées (harmonique venant de la source, défaut dû à une impureté dans le cristal...), nous en sommes venus à la conclusion qu'il s'agit bien d'un pic propre au matériau. Sa largeur est semblable à celle pouvant exister sur d'autres transitions de ce matériau, provenant d'ions isolés dans des sites de symétrie C<sub>4v</sub>, C<sub>3v</sub> ou O<sub>h</sub> [303]. Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour identifier précisément l'origine de ce pic.

Nous n'avons pu mesurer les spectres d'ESA dans le CNGG car nous ne disposions pas de ce cristal au moment où ces mesures ont été réalisées.

Ces trois matériaux sont ainsi particulièrement prometteurs pour atteindre des durées d'impulsions très courtes en régime à blocage de modes, en particulier les fluorures grâce à leur faible énergie de phonons, en pompage à upconversion pour le ZBLAN (voir cha-

pitre III), en pompage direct ou à upconversion en configuration intracavité d'un laser au néodyme pour le  $\text{CaF}_2$ . Le CNGG est également prometteur pour la génération d'impulsions ultracourtes, en pompage direct à faible dopage (ou à upconversion, à condition de réaliser le spectre d'ESA).

### **Cristaux de Tm : $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , de Tm : $\text{LiYF}_4$ et de Tm : $\text{LiLuF}_4$**

Ces cristaux présentent des spectres plus typiques des matrices cristallines, avec des pics très structurés et les plus intenses parmi les fluorures, sur les quatre transitions étudiées. Comme on l'a vu dans la partie 2.4.1, les cristaux de  $\text{LiYF}_4$  et de  $\text{LiLuF}_4$  ont des structures quasi identiques, les ions thulium y ont donc des spectres très similaires, un peu plus intenses dans le  $\text{LiYF}_4$  que dans le  $\text{LiLuF}_4$ .

En absorption depuis le niveau fondamental, le  $\text{LiYF}_4$  et le  $\text{LiLuF}_4$  comportent des raies intenses situés autour de 792 nm, qui sont donc facilement accessibles avec les diodes InGaAs commerciales. Le Tm :  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  présente un pic en absorption à 802 nm, même s'il est plus faible, et peut donc aussi être pompé par diode, d'autant plus que ce cristal est isotrope.

Autour de 1,05  $\mu\text{m}$ , les spectres d'ESA des deux cristaux de fluorure de lithium comportent une dizaine de pics sur chaque polarisation, d'une intensité comparable d'environ  $3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Sur la polarisation  $\sigma$ , on trouve un pic plus intense ( $6,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  et  $6,4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) à 1042 et 1039,2 nm, respectivement pour le  $\text{LiYF}_4$  et le  $\text{LiLuF}_4$ .

Autour de 1,45  $\mu\text{m}$ , leurs spectres sur la polarisation  $\sigma$  sont faibles ( $\approx 1 - 2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ ), tandis que la polarisation  $\pi$  présente un pic très intense ( $18,6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  et  $13,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) à 1451,9 et 1050,8 nm, respectivement pour le  $\text{LiYF}_4$  et le  $\text{LiLuF}_4$ .

Dans le Tm :  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , on trouve deux pics intenses autour de 1,04  $\mu\text{m}$ , dont l'un est compatible avec les lasers commerciaux à 1064 nm (cette longueur d'onde est sur le bord du pic, mais la section efficace y est encore de  $0,24 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ). Les pics sur la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  sont larges et intenses.

Quant aux raies d'émission sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , elles sont intenses, surtout dans le  $\text{LiYF}_4$ ,  $0,57 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  sur la polarisation  $\pi$ , et ont des largeurs de plusieurs dizaines de nanomètres, 25 et 62 nm pour le  $\text{LiYF}_4$  et le Tm :  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , respectivement, conduisant à des limites fondamentales de durée d'impulsion de 222 et 107 fs. Ces cristaux sont donc de bons candidats pour la génération de laser à 2,3  $\mu\text{m}$ , avec un bon compromis entre de basses énergies de phonons, de longs temps de vie du niveau  ${}^3\text{H}_4$ , et des sections efficaces relativement larges et intenses.

### **Cristal de Tm : $\text{BaY}_2\text{F}_8$**

Le cristal de BYF présente des pics très intenses sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , dont l'un en particulier ( $0,91 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 789,3 nm) peut être efficacement pompé par des diodes standards. Les spectres d'ESA sont très structurés, avec de nombreux pics plus faibles, et les raies d'émission autour de 2,3  $\mu\text{m}$  sont assez intenses et forment un ensemble très large, même si leur caractère structuré n'en fait pas un candidat idéal pour la génération d'impulsions brèves.

### **Cristaux de Tm :YAG et de Tm :YAP**

Les oxydes d'yttrium et d'aluminium que sont les cristaux de YAG et de YAP, isotrope pour le premier (un grenat) et biaxe pour le deuxième (une pérovskite), présentent des spectres très structurés sur les quatre transitions étudiées, avec de très nombreuses raies.

Le cristal de YAP se distingue par l'intensité de ses sections efficaces. Sur l'absorption depuis le fondamental, les pics ne sont pas particulièrement larges mais comme ils sont nombreux et très intenses, le spectre contient un « pied » dans lequel la section efficace reste élevée sur une large bande spectrale (de 770 à 811 nm sur la polarisation  $E||A$ ), et

peut donc être pompé facilement par diode.

Les pics d'émission stimulée du Tm :YAP sont répartis sur une large bande spectrale, de 2,2  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ , ce qui permet d'envisager des lasers à des longueurs d'onde impossibles à atteindre avec d'autres matrices (voir partie 1.2.2 et 174). Certains sont particulièrement intenses (1,  $14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 2447,3 nm sur la polarisation  $E||A$ ) et d'autres ont une largeur de l'ordre de la trentaine de nanomètres, ce qui permettrait d'atteindre des impulsions de l'ordre de 200 fs.

Sur les transitions d'absorption depuis l'état  $^3F_4$ , on trouve là encore des raies très intenses; on peut noter que l'une d'entre elles est située à 1064,8 nm et peut donc être utilisée avec des sources Yb ou Nd standard.

Au vu de l'intensité de ses spectres d'émission et d'absorption utiles pour la transition à 2,3  $\mu\text{m}$ , de ses excellentes propriétés thermiques et de son énergie de phonon relativement basse, le Tm :YAP est un très bon candidat pour la génération de lasers à 2,3  $\mu\text{m}$ , en particulier pour la montée en puissance.

Par rapport au YAP, le YAG apparaît moins intéressant, avec des spectres moins intenses et moins larges, sans avoir les avantages des fluorures en terme d'énergie de phonons. En ESA, les transitions sont situées dans des zones difficiles à atteindre avec les lasers Yb ou Nd (soit avant 1031 nm soit après 1085 nm). Certaines raies d'absorption depuis le fondamental sont en revanche bien accessibles avec des diodes (à 793,798 et 802 nm).

On peut cependant noter que deux expériences de laser Tm :YAG (à 2  $\mu\text{m}$ ) en configuration intracavité ont été reportée dans la littérature<sup>II.10</sup> [304, 305]. Dans ce type de configuration, le cristal est placé à l'intérieur d'une cavité à fort gain (de Nd :YAG par exemple, à 1064 nm) et peut donc être pompé par toute la puissance intracavité circulant dans celle-ci. Cela fonctionne si l'absorption du deuxième cristal n'est pas assez forte pour déstabiliser celui-ci. Ce type de système est potentiellement intéressant pour des cristaux ne présentant pas de pic d'ESA à cette longueur d'onde (comme le YAG) ou avec des raies d'ESA situées dans cette région mais très faibles (comme le  $\text{CaF}_2$ , par exemple).

Par ailleurs, le YAG étant probablement le cristal laser le plus répandu, il est intéressant pour développer des lasers à 2,3  $\mu\text{m}$  à faible coût. Il existe en outre dans ce matériau une technologie très mature de lasers *thin-disk* dans le thulium, à 2  $\mu\text{m}$ , qui pourrait être adaptée à 2,3  $\mu\text{m}$  pour la montée en puissance de cette transition.

## Cristal de CALGO

Comme on l'a vu dans la partie 2.4.2, les ions thulium peuvent se substituer soit aux ions  $\text{Ca}^{3+}$  soit aux ions  $\text{Gd}^{3+}$ , même si les sites sont les mêmes, et cette diversité d'environnements élargit considérablement leurs spectres.

On voit ici que les bandes d'absorption du  $\text{Tm}^{3+}$  : CALGO sont très larges par rapport aux autres cristaux non désordonnés, tout en étant très intenses par rapport à ceux-ci. Les largeurs à mi-hauteur sont de l'ordre de la vingtaine de nanomètres sur la transition  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , de la quarantaine sur la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$  et de la trentaine sur la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ , avec des pics faciles d'accès avec les diodes AlGaAs et les lasers Yb. Les raies d'absorption depuis le niveau fondamental sont particulièrement intenses ( $\sigma_{abs} = 1,65 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 792,5 nm).

Le spectre d'émission stimulée sur la transition  $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$  présente des pics exceptionnellement larges (232 et 130 nm) sur les polarisations  $\pi$  et  $\sigma$ , respectivement, et qui

II.10. La première [304] consistait en un laser cristal de Tm :YAG massif pompé par une cavité Nd :YAG à 1064 nm, donc en dehors des pics d'ESA. La deuxième consistait en un disque mince de Tm :YAG pompé par une cavité Yb :YAG (elle aussi thin-disk) à 1030 nm, donc résonant avec une raie d'ESA. Il est cependant difficile de comparer les deux expériences, qui utilisent des systèmes complètement différents.

sont plus intenses que les autres matériaux très larges étudiés tels que le verre ZBLAN, le CNGG ou le  $\text{CaF}_2$ .

Ce cristal offre donc d'excellentes propriétés en terme de largeur et d'intensité des raies d'absorption et d'émission, tout en ayant une énergie de phonon intermédiaire entre les fluorures et les matrices telles que les grenats ou les tungstates ( $650 \text{ cm}^{-1}$ ).

Même si le temps de vie du niveau émetteur est faible ( $\tau_{rad}({}^3\text{H}_4) = 0,42 \text{ ms}$ ) et que la conductivité thermique est moyenne ( $K = 6,7 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ), il s'agit d'un cristal très prometteur, qui offre l'un des meilleurs compromis entre largeur et intensité des raies d'émission parmi les matrices étudiées.

### Cristal de $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$

Les cristaux de la famille des tungstates se distinguent en général par leurs sections efficaces exceptionnellement élevées, et les transitions étudiées n'y font pas exception.

Sur la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , l'intensité des raies est supérieure d'un facteur 10 environ à celles des autres cristaux (excepté le YAP, d'un facteur 3 pour celui-ci).

(excepté le YAP, avec lequel il y a environ un facteur 3 de différence dans l'intensité des raies). Ils se trouvent dans des zones accessibles avec les diodes laser (avec par exemple un pic à  $793,5 \text{ nm}$  d'intensité  $9,96 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  et cinq autres d'intensité  $> 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  entre  $785$  et  $807 \text{ nm}$ ). De telles sections efficaces posent des problèmes en terme de saturation de la pompe et de gestion de la thermique ; il est nécessaire d'utiliser des cristaux faiblement dopés, de ne pas trop focaliser la pompe et de faire très attention à l'évacuation de la chaleur dans le cristal, sous peine de casser celui-ci, d'autant plus que la conductivité thermique de ce matériau est assez faible ( $2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ).

Sur les transitions d'ESA, là encore les intensités des raies sont exceptionnelles, surtout autour de  $1 \mu\text{m}$  où elles sont supérieures à celles des autres cristaux –hors YAP– de presque un facteur 10. On note la présence de pics proches de  $1064 \text{ nm}$  sur les deux polarisations principales ( $\sigma_{esa} = 3,64 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  à  $1068,6$  sur  $E||N_p$  et  $\sigma_{esa} = 2,06 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  à  $1065,7$  sur  $E||N_m$ ). Si les lasers à  $1064 \text{ nm}$  sont situés sur le bord de ces pics, les intensités y sont encore très grandes ( $1,48$  et  $1,78 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectivement).

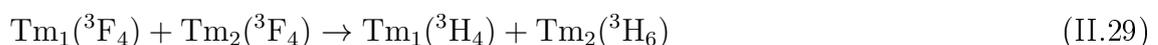
En émission autour de  $2,3 \mu\text{m}$ , les intensités sont légèrement plus élevées que dans le YAP, avec des raies de l'ordre de la quarantaine ou cinquantaine de nanomètres de large.

Le cristal de tungstate  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  est donc un autre très bon candidat pour la génération de lasers à  $2,3 \mu\text{m}$ , à condition de mettre en place une gestion efficace des effets thermiques.

### 3.3 Taux d'ETU

Les spectres d'ESA mesurés dans la partie précédente peuvent être utilisés pour calculer le taux d'*Energy Transfer Upconversion* (ETU) entre les ions thulium. Comme on l'a vu dans la partie [1.3](#), l'ETU est un processus d'échange d'énergie entre ions excités voisins. Deux ions se trouvant dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$  interagissent et l'un est renvoyé vers le niveau  ${}^3\text{H}_4$ , tandis que l'autre aboutit dans le niveau fondamental. Ce processus permettant de recharger le niveau émetteur de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , il joue un rôle crucial dans le fonctionnement des lasers à  $2,3 \mu\text{m}$ , comme on le verra dans le chapitre suivant.

Dans cette partie, on s'intéressera donc seulement au phénomène d'ETU conduisant à un ion dans l'état  ${}^3\text{H}_4$  et à un ion dans l'état  ${}^3\text{H}_6$  :



appelé «ETU1» dans la littérature.

Le phénomène  $\text{Tm}_1({}^3\text{F}_4) + \text{Tm}_2({}^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Tm}_1({}^3\text{H}_5) + \text{Tm}_2({}^3\text{H}_6)$ , appelé «ETU2» existe

aussi, mais est encore moins résonant et encore plus difficile à mesurer. De plus, il n'influe pas directement sur le fonctionnement de la transition qui nous intéresse. Nous le négligerons donc.

### Principe de la mesure

On peut estimer le taux d'ETU à partir des spectres d'ESA mesurés précédemment, en utilisant le modèle de Burshtein, aussi appelé «hopping model» [306]. Celui-ci établit un lien entre les sections efficaces d'émission et d'absorption et les taux d'échanges d'énergie entre ions voisins. Dans ce modèle, l'énergie peut migrer d'ion en ion via un couplage absorption/émission entre les ions dans l'état fondamental  ${}^3H_6$  et ceux dans l'état  ${}^3F_4$  (transferts «Donneur-Donneur»), augmentant ainsi la probabilité du phénomène d'ETU «direct» (transferts «Donneur-Accepteur»).

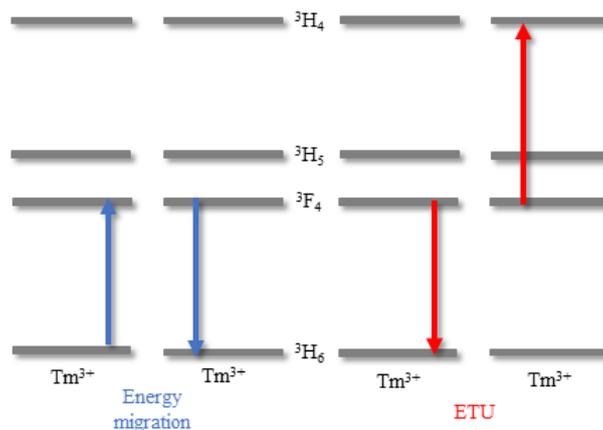


FIGURE II.58 – Le phénomène de l'ETU et la migration d'énergie associée.

D'après le modèle de Burshtein, on peut calculer des microparamètres de transferts à partir des intégrales de recouvrement entre les spectres.

Dans le cas qui nous intéresse, le microparamètre donneur-donneur  $C_{DD}$  est relié à l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission entre les niveaux  ${}^3H_6$  et  ${}^3F_4$  (autour de  $1,7 \mu m$  et de  $1,9 \mu m$  respectivement). Quant au microparamètre donneur-accepteur  $C_{DA}$ , il est calculé à partir de l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'ESA et d'émission depuis le  ${}^3F_4$  (donc à  $1,45 \mu m$  et  $1,9 \mu m$ , respectivement) :

$$C_{DD} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{SE}(\lambda) \sigma_{GSA}(\lambda) d\lambda \quad (II.30)$$

$$C_{DA} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{SE}(\lambda) \sigma_{ESA}(\lambda) d\lambda \quad (II.31)$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $n$  l'indice moyen du matériau,  $\sigma_{SE}(\lambda)$  le spectre d'émission stimulée de la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ,  $\sigma_{GSA}(\lambda)$  le spectre d'absorption de la transition  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ,  $\sigma_{ESA}(\lambda)$  le spectre d'ESA de la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ . Pour les cristaux anisotropes, tous les spectres doivent être moyennés sur les différentes polarisations. Dans le cas des cristaux uniaxes, un poids deux fois plus grands doit être accordé aux spectres sur les polarisations  $\sigma$  :  $\sigma_{moyen}(\lambda) = (\sigma_{pol.pi}(\lambda) + 2\sigma_{pol.\sigma}(\lambda))/3$ , car la polarisation  $\sigma$  correspond aux deux axes perpendiculaires à l'axe optique.

Ici, nous serons bien dans le cas où le modèle de Burshtein est pertinent car on aura toujours  $C_{DD} \gg C_{DA}$  [II.11].

On trouve dans la littérature différents moyens d'exprimer le taux d'ETU ; ces différentes notations sont reliées entre elles et aux microparamètres par les relations suivantes :

$$W_{ETU} = \pi \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{\frac{5}{2}} \sqrt{C_{DD}C_{DA}} N_{Tm}^2 = C_{ETU} T m^2 = K_{ETU} N_{Tm} \quad (\text{II.32})$$

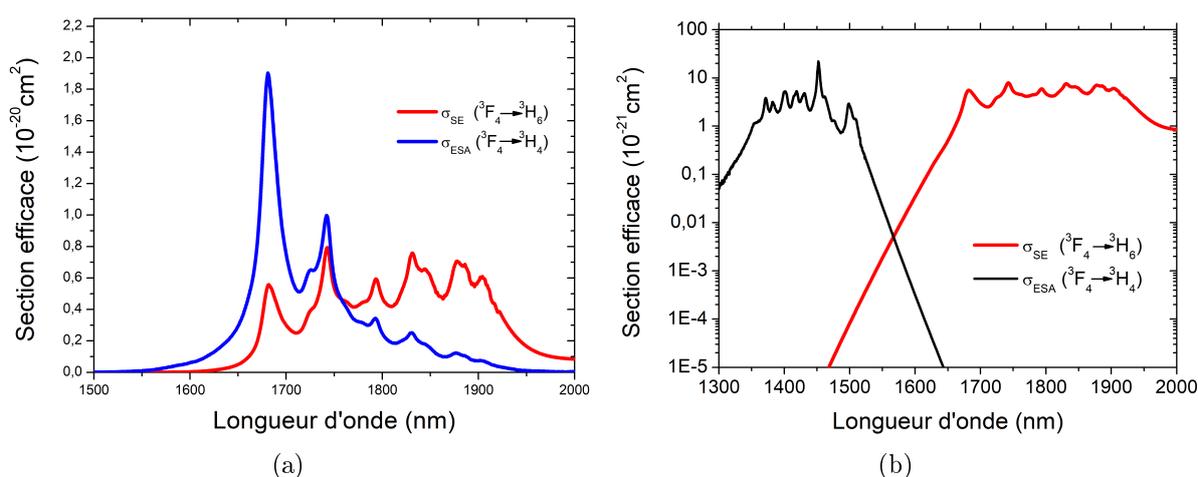
Ces relations sont valides dans le modèle dit de «migration limitée», où le  $K_{ETU}$  est proportionnel à la concentration en ions dopants. Au delà de 20 % at environ, ce modèle n'est plus valide et le  $K_{ETU}$  tend à devenir constant avec la concentration (il s'agit du modèle dit de migration limitée). De plus amples détails sur les deux modèles et leurs conditions de validité peuvent être trouvés dans la thèse d'A. Braud [136].

Le calcul de  $C_{DD}$  est simple à réaliser et relativement précis car, les transitions concernées étant réciproques, elles se recouvrent largement et le transfert est très résonant.

En revanche, dans le cas de  $C_{DA}$ , les spectres des deux transitions concernées ne se recouvrent que par le pied et le calcul de l'intégrale de recouvrement comporte davantage d'incertitude. Physiquement, cela signifie que l'écart d'énergie  $\Delta E$  entre les transitions est comblé par l'émission ou l'absorption de phonons pour assurer la conservation de l'énergie : on parle de transfert «assisté par phonons». Afin d'améliorer le calcul du recouvrement, on prend en compte les bandes vibrationnelles des spectres d'émission et d'absorption en modélisant le flanc de chaque transition à l'aide des bandes Stokes et Anti-Stokes proposées par F. Auzel [307] sous la forme de lois exponentielles :

$$\begin{cases} \sigma_{Stokes} = \sigma_{elect} \exp(-\alpha_S \Delta E) \\ \sigma_{Anti-Stokes} = \sigma_{elect} \exp(-\alpha_{AS} \Delta E) \end{cases}$$

avec  $\Delta E$  l'écart en énergie entre la transition vibronique et la transition purement électronique,  $\sigma_{elect}$  la section efficace de la transition non-assistée par vibration et  $\alpha_{S,AS}$  des facteurs ne dépendant que de la matrice considérée. Dans ce travail, nous avons estimé que la valeur des paramètres  $\alpha_S$  et  $\alpha_{AS}$  étaient égales à  $\alpha_S = 7,9 \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha_{AS} = 12,1 \pm 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .



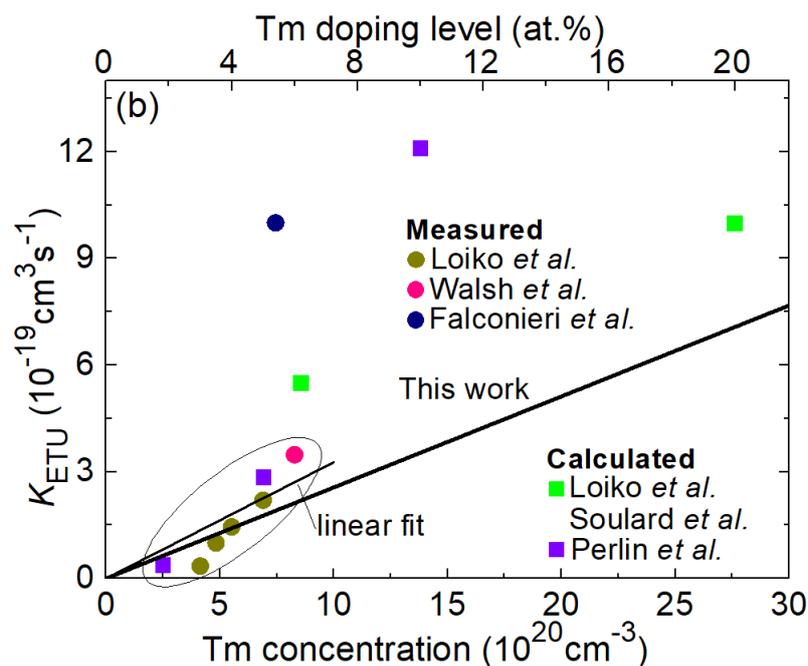
**FIGURE II.59** – (a) Calcul de  $C_{DD}$  : Recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission entre les niveaux  ${}^3H_6$  et  ${}^3F_4$  (b) Calcul de  $C_{DA}$  : Recouvrement entre les spectres d'ESA et d'émission ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  et  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) et modélisation des bandes vibrationnelles

II.11. pour de plus amples explications sur les différents modèles d'échanges d'énergie entre ions voisins et sur leurs conditions de validité, voir la thèse d'A. Braud [136]

Nous avons réalisé ce calcul dans le cas du Tm : LiYF<sub>4</sub> et avons trouvé les valeurs suivantes pour les microparamètres et pour le taux d'ETU :  $C_{DD} = 3,26 \cdot 10^{-39} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C_{DA} = 0,50 \cdot 10^{-43} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C_{ETU} = 2,6 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les incertitudes ont été estimées à 30% en raison de la difficulté à réaliser proprement l'ajustement par une queue de phonon et de la nature très bruitée des spectres dans les régions utiles au calcul. Cette valeur doit être comprise comme un ordre de grandeur et non comme une valeur absolue du taux d'ETU.

Il existe d'autres méthodes pour évaluer les taux d'ETU : à partir des déclin de fluorescence [308, 309] ; de la modélisation laser [310-312] ; de considérations théoriques [286, 313] ; ou encore en pompant le niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> [164]. Quelle que soit la méthode utilisée, c'est un paramètre très difficile à déterminer précisément, et les valeurs répertoriées pour ce même cristal de YLF sont assez disparates. Nous les avons représentées sur la figure II.60, en fonction du taux de dopage en ions thulium. On a choisi de les présenter sous la forme du paramètre  $K_{ETU}$  pour mettre en évidence la dépendance approximativement linéaire de ce paramètre.

La méthode utilisée ici étant indépendante de la concentration (car les spectres de sections efficaces n'en dépendent pas), on ne peut pas donner une seule valeur de  $K_{ETU}$  ni de  $W_{ETU}$  (on pourrait les calculer, pour chaque valeur de concentration possible). D'après l'équation II.32, le paramètre  $C_{ETU}$  est un coefficient directeur pour la droite  $f(N_{Tm}) = K_{ETU}(N_{Tm}) = C_{ETU}N_{Tm}$ , on représente donc notre valeur par une droite passant par l'origine et de pente égale à la valeur de  $C_{ETU}$  mesurée ( $2,56 \cdot 10^{-40}$ ).



**FIGURE II.60** – Comparaison de la valeur mesurée du taux d'ETU avec celles reportées dans la littérature. Références : Loiko : [164] Walsh : [308] ; Falconieri : [309] ; Loiko : [310] ; Soulard : [312] ; Perlin : [313].

Ce résultat apparaît en relativement bon accord avec les valeurs reportées dans les travaux précédents à basse concentration, et s'en éloigne pour des concentrations supérieures à la dizaine de pourcents. Ces valeurs sont cependant très disparates entre elles ; par toutes les méthodes possibles, la mesure du taux d'ETU est très imprécise et donne plus un ordre de grandeur qu'une réelle valeur. C'est pourquoi nous n'avons pas réalisé ce calcul dans les autres matrices.

# Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons ainsi fait un tour d'horizon d'une dizaine de matrices possibles pour la génération des lasers à 2,3  $\mu\text{m}$ , en parcourant notamment leurs propriétés physiques, thermiques et spectroscopiques. Nous avons en particulier mesuré les spectres de section efficaces sur les quatre transitions nécessaires pour concevoir ces lasers : la transition d'absorption depuis le niveau fondamental vers le niveau émetteur, à  $\approx 790$  nm, la transition d'émission en jeu à  $\approx 2,3$   $\mu\text{m}$ , et les transitions d'ESA pouvant être utilisées dans des schémas de pompage à upconversion (autour de 1,05 et de 1,45  $\mu\text{m}$ ). Nous avons essayé de relier qualitativement les spectres observés avec la structure des matrices en question. Nous avons également introduit les notions de processus d'échange d'énergie entre ions dans la matrice – relaxation croisée et ETU – qui, comme on le verra dans le chapitre suivant, jouent un rôle crucial dans le fonctionnement des lasers sur la transition à  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ . Nous avons mesuré le taux de relaxation croisée dans la plupart des matériaux étudiés et le taux d'ETU dans l'un d'entre eux à partir de ses spectres.

Parmi tous ces matériaux, nous avons testé en conditions laser le  $\text{LiYF}_4$ , le  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , le YAG, le YAP, le CNGG, le  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  et les fibres ZBLAN. Ces résultats font l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre III

## Étude du régime laser

# Introduction

Comme on l'a vu dans le chapitre I, la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du thulium a été relativement peu étudiée avant 2017, avec une dizaine d'articles seulement depuis la première publication en 1975. A part trois études en pompage flash [11, 130, 138], tous les autres travaux ont porté sur deux matériaux, les fibres ZBLAN [12, 61, 131, 140] et le cristal de  $\text{LiYF}_4$  [13, 134, 139]. L'efficacité de la transition paraissait limitée comparée à celle à  $1,9 \mu\text{m}$ , rendue très efficace par la relaxation croisée.

Classiquement, un photon de pompe donne un photon laser et l'efficacité optique est limitée par la différence d'énergie (appelée « défaut quantique ») entre les photons de pompe et laser :

$$h\nu_p - h\nu_l = h\nu_p \left(1 - \frac{\nu_l}{\nu_p}\right) = h\nu_p \left(1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_l}\right) \quad (\text{III.1})$$

Le rapport  $\lambda_p/\lambda_l$  représente le rendement optique maximal (par rapport à la puissance de pompe absorbée) que l'on peut atteindre dans les lasers « classiques » ; c'est ce que l'on appelle la limite de Stokes.

Dans le cas de la transition à  $1,9 \mu\text{m}$  de l'ion thulium, la relaxation croisée est très efficace et permet d'atteindre un rendement bien supérieur. En effet, après avoir absorbé un photon de pompe, les ions dans le niveau  ${}^3\text{H}_4$  interagissent avec leurs voisins restés dans le niveau fondamental, et tous terminent dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$ , qui est le niveau émetteur de la transition laser. La limite théorique du rendement optique est donc deux fois le facteur de Stokes car un photon de pompe peut donner jusqu'à deux photons lasers, soit 84 % au lieu de 42 % !

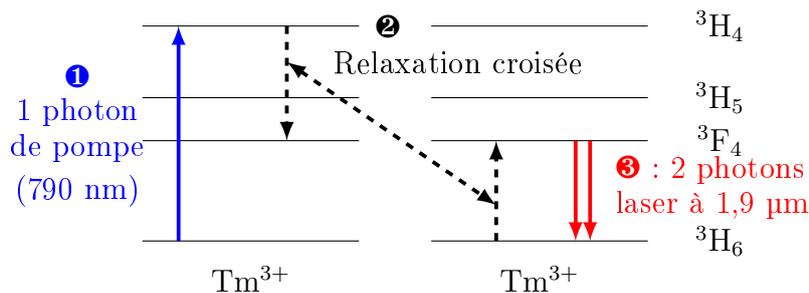


FIGURE III.1 – Processus conduisant à l'émission à  $1,9 \mu\text{m}$  dans le thulium

Au premier regard, la situation semble très défavorable pour l'émission à  $2,3 \mu\text{m}$  car la relaxation croisée participe à « vider » le niveau émetteur. L'article pionnier de Pinto *et al.* à  $2,3 \mu\text{m}$  [13] préconisait donc de n'utiliser que des taux de dopages inférieurs à 2 %at. afin de limiter cet effet de relaxation croisée.

Dans ces conditions, le rendement reste limité, ne dépassant pas 15 % par rapport à la puissance incidente car, à faible dopage, le gain est lui aussi beaucoup plus faible.

En débutant nos travaux, nous avons utilisé un cristal de  $\text{Tm}:\text{YLF}$  plus fortement dopé (3,5 %) que ceux utilisés par les études précédentes, et l'efficacité s'est révélée beaucoup plus grande que prévue, dépassant la limite de Stokes.

Comme on le verra par la suite, cela est dû au processus inverse de la relaxation croisée, l'ETU, qui consiste en l'échange d'énergie entre deux ions voisins situés dans le niveau  ${}^3F_4$ . L'un des deux ions est porté vers le niveau  ${}^3H_4$ , et l'autre vers le niveau fondamental  ${}^3H_6$ .

L'ETU est souvent négligée par rapport à la relaxation croisée dans l'étude des lasers thulium car elle est moins intense que la relaxation croisée à cause de deux facteurs.

Le premier est d'ordre spectroscopique et vient du fait que les transitions  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  (centrée sur 1,9  $\mu\text{m}$ ) et  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$  (centrée sur 1,45  $\mu\text{m}$ ) se recouvrent beaucoup moins que les transitions  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  (centrée sur 1,7  $\mu\text{m}$ ) et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  (centrée sur 1,5  $\mu\text{m}$ ). Le transfert  $\text{Tm}({}^3F_4) + \text{Tm}({}^3F_4) \rightarrow \text{Tm}({}^3H_6) + \text{Tm}({}^3H_4)$  est donc moins résonant que le transfert  $\text{Tm}({}^3H_4) + \text{Tm}({}^3H_6) \rightarrow \text{Tm}({}^3F_4) + \text{Tm}({}^3F_4)$ , comme on l'a vu dans la partie 3.3 où il était nécessaire de prolonger les spectres par des queues de phonons pour trouver un recouvrement. L'ordre de grandeur des taux d'ETU et de relaxation croisée normalisées par rapport à la concentrations sont respectivement  $C_{etu} = 2,6 \cdot 10^{-40} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-6}$  et  $C_{CR} = 0,25 \cdot 10^{-37} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-6}$ .

Le deuxième facteur vient du fait que l'ETU est d'autant plus efficace que le niveau  ${}^3F_4$  est peuplé. Or, lorsque le milieu est en régime laser sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ , ce niveau est vidé par l'émission laser, ce qui n'est pas du tout le cas en régime laser sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ , où le niveau  ${}^3F_4$  joue alors le rôle d'un réservoir d'ions en raison de son grand temps de vie. L'ETU est donc beaucoup moins négligeable en régime laser à 2,3  $\mu\text{m}$  qu'à 1,9  $\mu\text{m}$ .

Or l'ETU permet de recycler les ions vers le niveau émetteur. Lorsque deux ions se trouvent dans le niveau  ${}^3F_4$  après avoir émis un photon laser, l'ETU en renvoie un dans le niveau  ${}^3H_4$ . Cela permet d'émettre plus d'un photon laser par photon de pompe absorbé, et donc de dépasser la limite de Stokes, qui est d'environ 33-35 % sur cette transition.

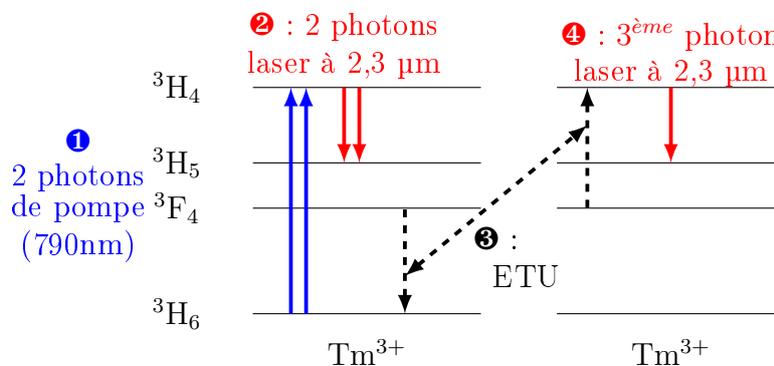


FIGURE III.2 – Processus conduisant à l'émission à 2,3  $\mu\text{m}$  dans le thulium

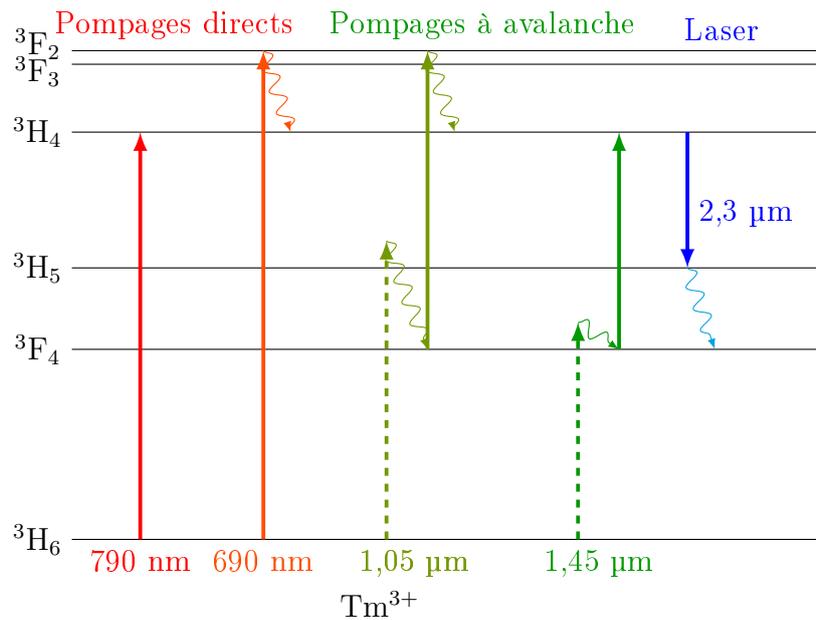
Au cours de cette thèse, on a montré que l'on pouvait obtenir des rendements bien supérieurs à la limite de Stokes grâce au phénomène d'ETU, et ce pour des taux de dopage bien supérieurs à 2 % at.

Un autre avantage de la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  est d'être équivalente à une transition quatre-niveaux. En effet, le niveau  ${}^3H_5$  se désexcite très rapidement (en quelques  $\mu\text{s}$ ) vers le niveau  ${}^3F_4$ . L'inversion de population est donc réalisée dès que le niveau  ${}^3H_4$  est peuplé, ce qui n'est pas le cas de la transition à 1,5  $\mu\text{m}$  qui part aussi du niveau  ${}^3H_4$ , mais qui se termine dans le niveau  ${}^3F_4$  fortement peuplé, et qui se comporte donc comme une transition quasi-trois niveaux. Cependant, le fait que les ions soient stockés dans le niveau  ${}^3F_4$  provoque un effet de goulot d'étranglement, car l'ETU ne permet pas un recyclage complet.

Les études précédentes ont utilisé un schéma de pompage dit « direct », à  $\approx 790 \text{ nm}$ ,

peuplant le niveau émetteur  ${}^3\text{H}_4$  en une seule étape [III.1](#). Cela rend cette transition intéressante, car à cette longueur d'onde on dispose de diodes commerciales puissantes et relativement peu coûteuses. C'est l'une des seules transitions au delà de  $2\ \mu\text{m}$  à pouvoir être pompée dans une zone du proche infrarouge où l'on dispose de telles sources (par rapport par exemple aux transitions à  $2,1\ \mu\text{m}$  de l'ion  $\text{Ho}^{2+}$  ou à  $2,4\ \mu\text{m}$  du  $\text{Cr}^{2+}$ , qui nécessitent des pompes autour de  $1,9$  ou  $1,7\ \mu\text{m}$ ).

Par ailleurs, on a pendant cette thèse démontré la possibilité d'un nouveau schéma de pompage via un processus d'avalanche à 2 photons autour de  $1,05$  ou de  $1,45\ \mu\text{m}$ . Ce schéma de pompage présente certains avantages qui seront détaillés dans la partie [2](#). La figure [III.3](#) récapitule les différents schémas de pompage possibles pour la transition à  $2,3\ \mu\text{m}$  du thulium.



**FIGURE III.3** – Schémas de pompage possibles pour la transition à  $2,3\ \mu\text{m}$  du thulium. *flèches pleines* : transitions résonantes (en absorption ou en émission) ; *flèches en pointillés* : transitions assistées par émission de phonons ; *flèches ondulées* : désexcitations par émission de phonons.

On a également montré que la transition à  $2,3\ \mu\text{m}$  peut fonctionner de façon efficace même dans des matrices à haute énergie de phonons (YAG, tungstate), alors que, comme on l'a vu, les études précédentes s'étaient surtout focalisées sur les fluorures (YLF et ZBLAN), en raison de leur basse énergie de phonons qui est préférable pour les transitions dans le moyen infrarouge.

### Plan de ce chapitre

Ce chapitre est séparé en deux parties, portant sur le fonctionnement laser en pompage direct et en pompage à upconversion, respectivement. Dans chaque partie, on commencera par présenter les premiers résultats expérimentaux, obtenus dans le  $\text{Tm}:\text{YLF}$ , puis on s'intéressera à la modélisation du régime laser afin de mieux comprendre cette transition. En particulier, le rôle de l'ETU et l'optimum en terme de concentration sera discuté. Les résultats expérimentaux obtenus dans les autres matrices seront ensuite présentés.

III.1. Un autre schéma de pompage à  $\approx 690\ \text{nm}$  a aussi été utilisé, peuplant les niveaux  ${}^3\text{F}_3$  et  ${}^3\text{F}_2$  qui se désexcitent rapidement vers le niveau émetteur. Étant moins bon d'un point de vue thermique que le pompage à  $790\ \text{nm}$ , il a été rapidement abandonné au profit de celui-ci lorsque des diodes efficaces sont apparues autour de  $790\ \text{nm}$ .

# 1. Le régime laser en pompage direct

Cette partie présente les résultats en pompage direct (c'est-à-dire dans le niveau émetteur  $^3H_4$ , autour de 790 nm). Les fluorures étant les matériaux les mieux adaptés dans cette gamme de longueur d'onde en raison de leur énergie de phonons, nous avons commencé par tester les cristaux de  $LiYF_4$  et de  $KY_3F_{10}$ . On s'est ensuite intéressé aux oxydes, en particulier le YAP puis les grenats de YAG et de CNGG et le tungstate  $KLu(WO_4)_2$ . On cherchera en particulier à comprendre le rôle joué par les transferts d'énergie entre ions.

## 1.1 Le rôle de l'ETU : Cas du $Tm : YLF$ et modélisation

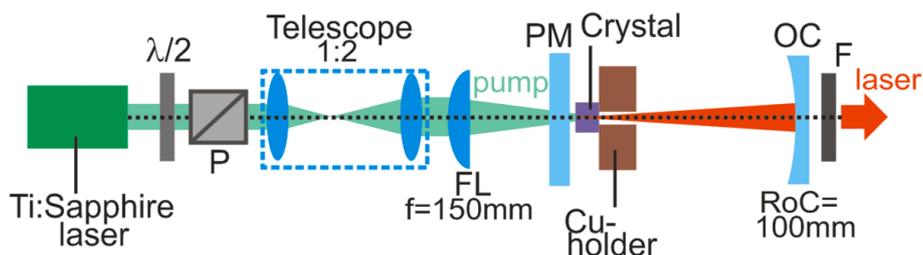
### 1.1.1 Premiers résultats expérimentaux

#### Dispositif expérimental

Afin d'étudier le plus simplement possible les performances de différents matériaux pour une émission laser à  $\approx 2,3 \mu m$ , on a construit une cavité plan-concave, représentée sur la figure III.4.

Le premier cristal étudié est un échantillon de  $Tm : LiYF_4$ , dopé avec 3,5 % at. d'ions thulium, taillé selon  $a$  (les polarisations selon  $a$  et  $c$ , plus communément appelées  $\pi$  et  $\sigma$ , sont donc accessibles), de forme cylindrique (diamètre : 8,5 mm, longueur : 8,1 mm). Il est traité antireflet entre 1,85 et 2,45  $\mu m$ . Il est collé à l'aide de laque d'argent sur une monture en cuivre et placé à  $\approx 1$  mm du miroir d'entrée. Celui-ci est traité pour transmettre entre 80 et 95% de la puissance de pompe (selon la longueur d'onde de pompe et l'origine du miroir III.2) et réfléchir 99,99 % du laser.

Les coupleurs de sortie utilisés ont un rayon de courbure de 100 mm et une réflectivité de 0,001, 0,7, 1,3 et 4,5 % entre 2200 et 2400 nm. En raison de la forte réflectivité du coupleur de sortie à la longueur d'onde de pompe ( $R > 90$  %), on peut considérer que celle-ci réalise deux passages dans le cristal (la courbure du miroir refocalisant la pompe, même si le recouvrement avec le premier passage et avec le mode laser n'est pas parfait).



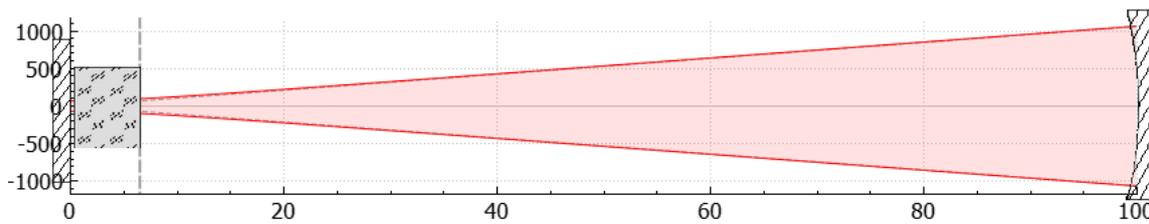
**FIGURE III.4** – La cavité utilisée pour caractériser l'émission laser à 2,3  $\mu m$  de plusieurs matériaux. *Ti:Sapphire* : laser de pompe ;  $\lambda/2$  : lame demi-onde ; *P* : polariseur de Glan-Taylor ; *Telescope 1:2* : télescope formé par l'association de deux lentilles de focales 100 et 50 mm ; *FL* : achromat de focale 150 mm ; *PM* : miroir d'entrée ; *Crystal* : échantillon testé ; *Cu-holder* : monture en cuivre ; *OC* : coupleur de sortie ; *F* : Filtre passe-bande à 2,3  $\mu m$  (Thorlabs, modèle FB2250-500).

Afin de supprimer l'émission de la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , qui est très efficace, les coupleurs de sortie sont traités de façon à laisser passer 99 % de la lumière à 1,8-2,0  $\mu m$ .

III.2. Deux miroirs de pompe ont été utilisés, provenant respectivement de Layertec et de Laseroptik.

Le laser de pompe est un Ti :Saphir accordable (Spectra Physics, modèle 3900S), polarisé rectilignement, délivrant environ [III.3](#) 3,2 W dans le mode fondamental TEM00 à 780 nm ( $M^2 \approx 1$ ). Un hacheur peut être ajouté avant le cristal pour les cas où l'on ne veut pas pomper en continu, afin de diminuer les effets thermiques.

Un télescope de grossissement 1 :2 constitué de deux lentilles traitées antireflet à la longueur d'onde de pompe (*B-coat*, Thorlabs), ainsi qu'un achromat également traité anti-reflet de focale 100 ou 150 mm (selon la longueur des cristaux), sont utilisés pour focaliser le laser de pompe dans le cristal. Le recouvrement est optimisé en comparant la taille du mode de pompe (obtenu par calcul et par mesure directe à l'endroit où se trouve le cristal) et la taille du mode laser (obtenu par le calcul, voir figure [III.5](#)).



**FIGURE III.5** – Calcul de la taille du mode laser dans la cavité (schéma réalisé à l'aide du logiciel *Rezonator*).

L'émission laser est séparée de la pompe par un filtre passe-bande à 2,3  $\mu\text{m}$  (Thorlabs, modèle FB2250-500). Le spectre et le profil de faisceau sont enregistrés à l'aide d'un analyseur de spectre optique (Yokogawa, modèle AQ6375B, de résolution égale à 0,1 nm) et d'une caméra pyroélectrique (Ophir, modèle PY-III-HR-C-A).

## Résultats

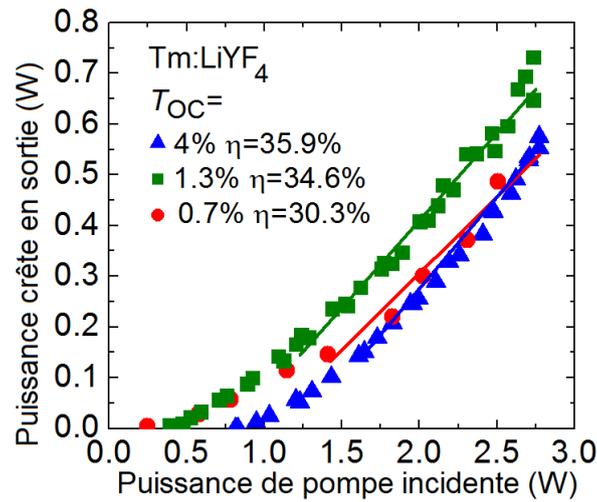
Le premier constat est que le laser fonctionne très bien malgré un taux de dopage de 3,5 % at., soit plus que ce qui était recommandé jusque là (<2 % at.) [\[13\]](#). Avec le coupleur de transmission égale à 1,3 %, la puissance en sortie est de 0,73 W avec 34,6 % de rendement en puissance incidente. Le rendement est donc deux fois plus élevé que ce qui avait été obtenu dans tous les précédents travaux sur cette transition (au maximum 15 %). La courbe de dépendance en puissance n'étant pas linéaire au voisinage du seuil, on a calculé la pente au-dessus de celui-ci, dans la partie linéaire. Avec le coupleur de 4 % de transmission, le rendement est un peu plus élevé (35,9 %) mais le seuil un peu plus haut et la puissance de sortie un peu plus basse (0,55 W). Les courbes de rendement sont représentées sur la figure [III.6](#).

Le laser est polarisé linéairement en sortie, la polarisation étant déterminée par l'anisotropie de la section efficace d'émission (figure [II.37](#)). Aucun effet laser simultané sur la transition à 1,9  $\mu\text{m}$  n'est observé et le spectre est le même pour tous les coupleurs de sortie (figure [1.7\(b\)](#)). Les pertes sont estimées à 0,5 % à partir de l'analyse de Findlay-Clay.

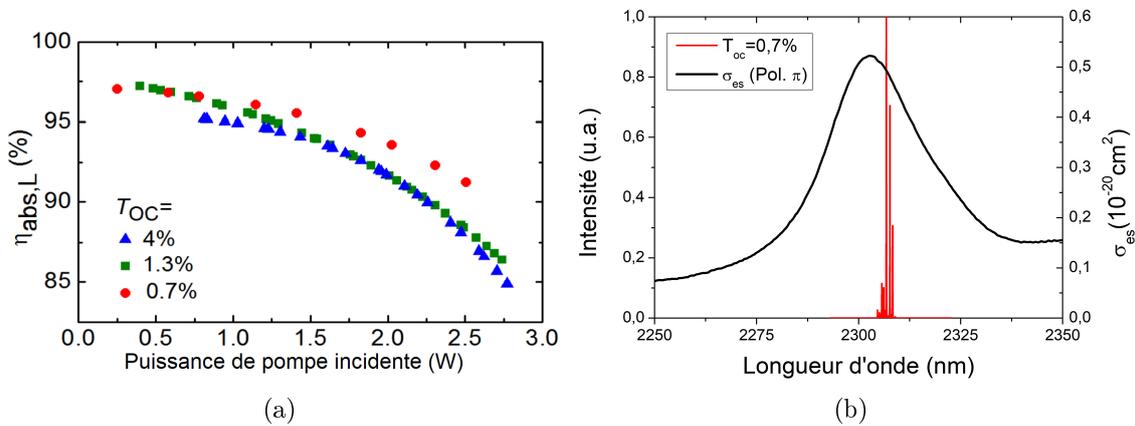
La montée en puissance est pour l'instant limitée par la puissance de pompe disponible ; aucun effet thermique sur la puissance de sortie n'est observé.

L'absorption de la pompe en régime laser est mesurée à partir de la puissance transmise à travers le coupleur de sortie, à l'aide d'un filtre passe-bas (figure [1.7\(a\)](#)). On observe une saturation de l'absorption qui passe de 97,2 % à 86,3 % entre le seuil et le maximum de pompe (0,40-2,74 W). Le rendement par rapport à la puissance de pompe absorbée atteint donc 47,3 % et 51,7 %, respectivement.

III.3. «environ » car au cours de la thèse, le laser Millenia à 532 nm servant de pompe au titane :Saphir a vu sa puissance se dégrader, passant de 12 à 9 W environ ; selon le moment où les mesures ont été réalisées, la puissance disponible pour chacun des cristaux n'était donc pas tout à fait la même.



**FIGURE III.6** – Puissance de sortie à 2305 nm du laser Tm :YLF en fonction de la puissance de pompe, pour les différents coupleurs utilisés. La pompe est quasi-continue (rapport cyclique : 1 :2).



**FIGURE III.7** – (a) Absorption de la pompe  $\eta_{abs,L}$  en conditions laser, dans le cristal de Tm : LiYF<sub>4</sub> dopé avec 3,5 % at. d'ions thulium. ( $\omega_P = 61 \mu\text{m}$ ). (b) Spectre d'émission typique du laser. Sa polarisation est  $\pi$ .

Ces rendements, en plus d'être bien supérieurs à ceux reportés dans les précédents travaux, posent question car ils conduisent à un rendement quantique  $\eta_q$  supérieur à l'unité, c'est-à-dire qu'un photon de pompe absorbé génère plus d'un photon laser (voir figure III.8). Ce rendement quantique peut être obtenu à partir du rendement grâce à la relation III.4

$$\frac{dP_{out}}{dP_{inc}} = \frac{\lambda_p}{\lambda_l} \frac{T_{oc}}{T_{oc} + \delta} \eta_q \eta_{abs} \quad (\text{III.2})$$

avec  $P_{out}$  la puissance de sortie à 2,3  $\mu\text{m}$ ,  $P_{in}$  la puissance de pompe incidente,  $\lambda_p$  et  $\lambda_l$  les fréquences de pompe et laser,  $T_{oc}$  la transmission du coupleur de sortie,  $\delta$  les pertes passives et  $\eta_{abs}$  l'absorption de la pompe.

On va maintenant modéliser ce système de façon analytique et numérique, notamment pour expliquer comment ce rendement quantique peut dépasser 1.

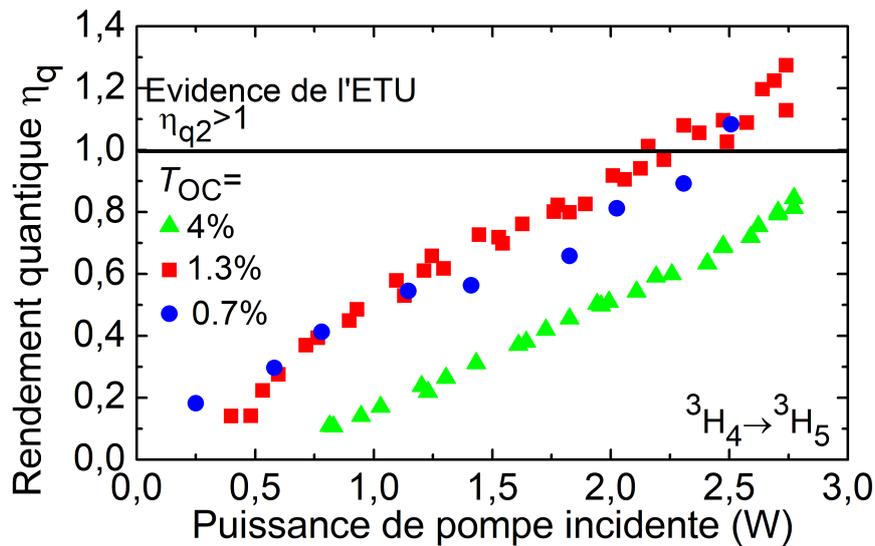


FIGURE III.8 – Rendement quantique du laser Tm :YLF sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , calculé d'après l'équation III.15, voir dans la partie sur la modélisation analytique.

### 1.1.2 Modèle analytique

Le laser peut être modélisé par le système d'équations différentielles couplées suivant, décrivant les densités de population dans les niveaux  ${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_4$ , que l'on note respectivement  $N_1, N_2$  et  $N_4$  :

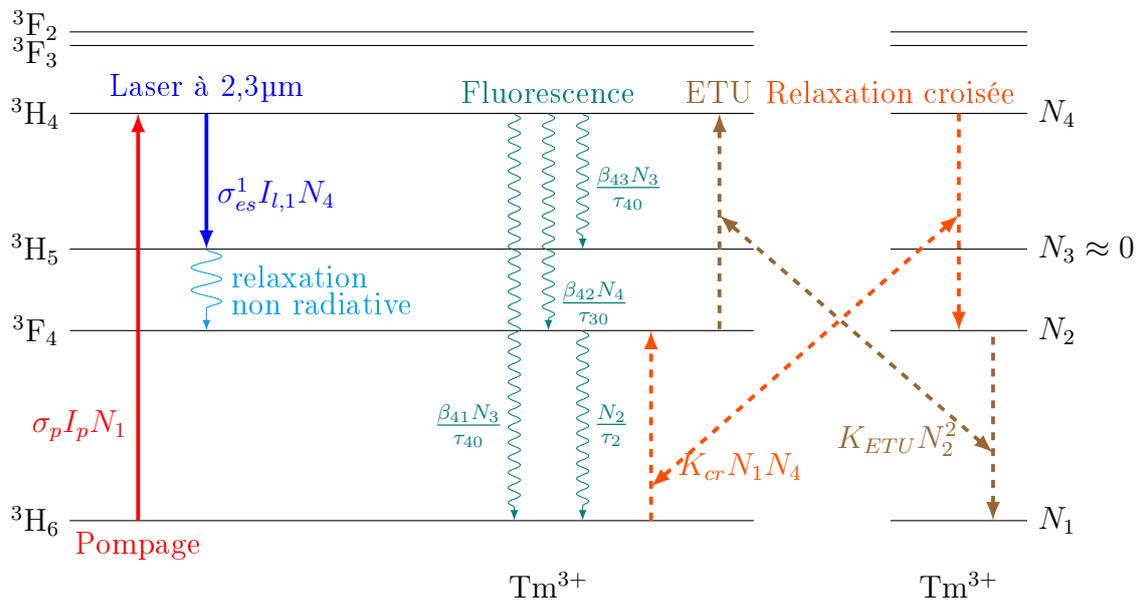


FIGURE III.9 – Les différents transferts d'énergie pris en compte dans la modélisation du laser

$$\frac{dN_4(r, z)}{dt} = R_p r_p(r, z) - K_{cr} N_1(r, z) N_4(r, z) + K_{etu} N_2^2(r, z) - \frac{N_4(r, z)}{\tau_{40}} - c\sigma_{es} N_4(r, z) S r_s(r, z), \quad (\text{III.3a})$$

$$\frac{dN_2(r, z)}{dt} = c\sigma_{es} N_4(r, z) S r_s(r, z) + 2K_{cr} N_1(r, z) N_4(r, z) - 2K_{etu} N_2^2(r, z) - \frac{N_2(r, z)}{\tau_2} + \frac{(\beta_{43} + \beta_{42}) N_4(r, z)}{\tau_{40}}, \quad (\text{III.3b})$$

$$N_T(r, z) = N_1(r, z) + N_2(r, z) + N_4(r, z), \quad (\text{III.3c})$$

$$\frac{dS}{dt} = c\sigma_{es} \iiint N_4(r, z) S r_s(r, z) dV - \frac{c(T_{oc} + \delta)}{2l_{cav}} S \quad (\text{III.3d})$$

avec :

- $R_p = \frac{P_{inc}(1 - e^{-\sigma_p N_1(r, z) l})}{h\nu_p} = \frac{P_{abs}}{h\nu_p}$  le taux de pompage dans le cristal ( $s^{-1}$ ),  $l$  étant la longueur du cristal et  $P_{inc}$ ,  $P_{abs}$  les puissances de pompe incidentes et absorbées ;
- $h\nu_p$  l'énergie d'un photon de pompe (J) ;
- $S$  le nombre total de photons laser dans la cavité ;
- $r_p(r, z)$  et  $r_s(r, z)$  les distributions en intensité normalisées des faisceaux de pompe et laser dans la cavité ( $m^{-3}$ ).
- $N_i(r, z)$  la densité d'ions dans l'état  $i$  ( $m^{-3}$ ) ;
- $\tau_{40}$  le temps de vie intrinsèque du niveau  $^3H_4$  (s) ;
- $\tau_2$  le temps de vie du niveau  $^3F_4$  (s) ;
- $\sigma_p$  la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe ( $m^2$ ) ;
- $\sigma_{es}$  la section efficace d'émission stimulée à la longueur d'onde laser ( $m^2$ ) ;
- $K_{cr}$  et  $K_{etu}$  les taux de relaxation croisée et d'ETU ( $m^3.s^{-1}$ ) ;
- $\beta_{ij}$  le rapport de branchement de l'état  $i$  vers l'état  $j$  ;
- $N_t(r, z)$  la densité d'ions  $Tm^{3+}$  dans le matériau ( $m^{-3}$ ) ;
- $t_{cav} = \frac{2l_{cav}}{c}$ , le temps nécessaire aux photons pour parcourir la cavité, avec  $l_{cav}$  la longueur optique de celle-ci et  $c$  la vitesse de la lumière.

Le niveau  $^3H_5$  se désexcitant très rapidement par émission de phonons vers le niveau  $^3F_4$ , on considère donc que sa population est nulle ( $N_3 \approx 0$ ) et que tous les transferts vers ce niveau sont « redirigés » dans le niveau  $^3F_4$ .

On se place dans le cas où il n'y a pas d'effet laser sur la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ . Expérimentalement, les pertes sont en effet très grandes à  $1.9 \mu m$  grâce au traitement HT du coupleur de sortie sur la plage  $1,8-2,0 \mu m$  ; de plus, nous vérifions toujours au cours des expériences à l'aide de l'analyseur de spectre qu'il n'y a pas de composante à  $1,9 \mu m$  dans le faisceau de sortie.

Les expressions de  $r_p(r, z)$  et  $r_s(r, z)$  sont données par les équations suivantes 314 :

$$r_s(r, z) = \frac{\exp(-\frac{2r^2}{\omega_s^2(z)})}{\iiint \exp(-\frac{2r^2}{\omega_s^2(z)}) dV} \quad (\text{III.4})$$

$$r_p(r, z) = \frac{\exp(-\alpha z) \exp(-\frac{2r^2}{\omega_p^2(z)})}{\iiint \exp(-\alpha z) \exp(-\frac{2r^2}{\omega_p^2(z)}) dV} \quad (\text{III.5})$$

$$(\text{III.6})$$

où  $\alpha = \sigma_p N_1(r, z)$  est le coefficient d'absorption et où  $\omega_l(z)$  et  $\omega_p(z)$  sont, respectivement, les largeurs en  $z$  des faisceaux laser et de pompe et se calculent par la relation suivante :

$$\omega_{l,p}(z) = \omega_{0l,p} \sqrt{1 + \left( \frac{z}{z_{0l,p}} \right)^2} \quad (\text{III.7})$$

avec  $\omega_{0l,p}$  les waist laser et de pompe et  $z_{0l,p} = \frac{\pi \omega_{0l,p}^2}{\lambda_{l,p}}$  les distances de Rayleigh des faisceaux laser et de pompe respectivement.

Les distributions spatiales des densités de population sont proportionnelles à  $r_p(r, z)$  [136] :

$$N_i(r, z) = N_i r_p(r, z) \quad (\text{III.8})$$

avec  $N_i$  la population totale dans le niveau  $i$  [III.5].

On peut considérer que le niveau  ${}^3F_4$  se désexcite uniquement radiativement ; sa durée de vie effective est donc égale à sa durée de vie intrinsèque, qu'on note  $\tau_2$ .

La population du niveau  ${}^3H_4$  peut être estimée à partir de la condition de seuil selon laquelle le gain est égal aux pertes :

$$N_4 = \frac{T_{oc} + \delta}{2\sigma_{es} l_{cav} \mathfrak{R}} \quad (\text{III.9})$$

avec  $T_{oc}$  la transmission du coupleur de sortie,  $\delta$  les autres pertes de la cavité (transmission du miroir de pompe, diffusion dans le cristal...), et  $\mathfrak{R}$  l'intégrale de recouvrement entre le faisceau de pompe et le mode de cavité :

$$\mathfrak{R} = \iiint r_p(r, z) r_s(r, z) dV \quad (\text{III.10})$$

En première approximation, on peut considérer que les faisceaux laser et de pompe ont le même waist  $\omega$  et la même divergence, la longueur du cristal est faible devant leur distance de Rayleigh. Si de plus l'absorption est faible ou le cristal suffisamment court l'intensité de pompe est en première approximation constante le long du cristal et on a :

$$\mathfrak{R} \approx \frac{1}{\pi \omega^2 l_{cav}} \quad (\text{III.11})$$

Cette dernière hypothèse n'est pas toujours vérifiée expérimentalement, certains cristaux utilisés (notamment celui de YLF) étant plutôt longs (8,1 mm ici). En revanche, le modèle numérique développé dans la partie suivante prend bien en compte l'absorption de la pompe le long du cristal.

Le rendement quantique  $\eta_q$  étant défini comme le rapport entre le nombre de photons émis à 2,3  $\mu\text{m}$  et le nombre de photons de pompe absorbés :

$$\begin{aligned} \eta_q &= \frac{\iiint_{cavité} \frac{\beta_{43} N_4 r_p(r, z)}{\tau_{40}} dV + \iiint_{cavité} c \sigma_{es} S r_s(r, z) N_4 r_p(r, z) dV}{\iiint_{cavité} R_p r_p(r, z) dV} \\ &= \frac{\frac{\beta_{43} N_4}{\tau_{40}} + c \sigma_{es} N_4 S \mathfrak{R}}{R_p} \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

---

III.5. Les populations  $N_i$  dépendent du temps. On préfère cependant écrire  $N_i$  au lieu de  $N_i(t)$  pour ne pas alourdir les équations.

car la distribution en intensité du mode laser est normalisée de telle sorte que  $\iiint r_s(r, z)dV = 1$ .

On exprime le nombre total de photons dans la cavité à partir des équations [III.12](#) et [III.9](#) :

$$S = \frac{R_p \eta_q - \frac{\beta_{43} N_4}{\tau_{40}}}{c \sigma_{es} N_4 \mathfrak{R}} = \frac{2R_p \eta_q l_{cav}}{c(T_{oc} + \delta)} - \frac{\beta_{43}}{\tau_{40} c \sigma_{es} \mathfrak{R}} \quad (\text{III.13})$$

La puissance de sortie est égale à [III.6](#) :

$$P_{out} = \frac{c T_{oc} h \nu_l S}{2l_{cav}} \quad (\text{III.14})$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $\nu_l$  la fréquence d'un photon laser, et  $\omega_l$  le rayon du mode laser.

On a donc :

$$P_{out} = \frac{h \nu_l}{h \nu_p} \frac{T_{oc}}{T_{oc} + \delta} \eta_q \eta_{abs} P_{inc} - \frac{T_{oc} h \nu_l \beta_{43}}{2l_{cav} \sigma_{es} \tau_{40} \mathfrak{R}} \quad (\text{III.15})$$

Le rendement laser par rapport à la puissance incidente est donc égal à :

$$\frac{dP_{out}}{dP_{inc}} = \frac{\lambda_p}{\lambda_l} \frac{T_{oc}}{T_{oc} + \delta} \eta_q \eta_{abs} \quad (\text{III.16})$$

$\eta_{abs} = (1 - \exp(-\sigma_p N_1 l)) \approx \sigma_p N_1 l$  est le terme d'absorption de la pompe.

Cette expression contient quatre termes : l'efficacité de Stokes  $\lambda_p/\lambda_l$ , l'efficacité du couplage de sortie  $T_{oc}/(T_{oc} + \delta)$ , le rendement quantique  $\eta_q$  et l'efficacité de pompe  $\eta_{abs}$ .

On reconnaît l'expression du rendement d'un laser 4-niveaux « standard » corrigé du rendement quantique  $\eta_q$ .

La puissance de seuil (puissance de pompe pour laquelle la puissance de sortie est nulle) est alors :

$$P_{inc}^{th} = \frac{h \nu_p (T_{oc} + \delta) \beta_{43}}{2l_{cav} \mathfrak{R} \sigma_{es} \tau_{40} \eta_q \eta_{abs}} \quad (\text{III.17})$$

On remarque que l'on peut réécrire la puissance de sortie comme :

$$P_{out} = \frac{dP_{out}}{dP_{inc}} (P_{inc} - P_{inc}^{th}) \quad (\text{III.18})$$

On va maintenant chercher à calculer plus précisément  $\eta_q$ . On peut écrire, d'après [III.12](#) :

$$\eta_q = \frac{\frac{\beta_{43} N_4}{\tau_{40}} + \iiint_{cavité} c \sigma_{es} S r_s(r, z) n_4 r_p(r, z) dV}{R_p} \quad (\text{III.19})$$

---

III.6. Le facteur 2 dans l'équation [III.14](#) est dû au fait que le faisceau laser à l'intérieur de la cavité peut être vu comme la somme de deux faisceaux contra-propagatifs. Seule la composante « dirigée vers » le coupleur de sortie est extraite de la cavité.

Or, d'après l'équation [III.3a](#), on a :

$$\begin{aligned}
\iiint_{\text{cavité}} c\sigma_{es} S r_s(r, z) N_4 r_p(r, z) dV &= \iiint_{\text{cavité}} \left( R_p r_p(r, z) - \frac{N_4}{\tau_{40}} r_p(r, z) \right. \\
&\quad \left. + [K_{etu} N_2^2 - K_{cr} N_1 N_4] r_p^2(r, z) \right) dV \\
&= R_p - \frac{N_4}{\tau_{40}} + \iiint_{\text{cavité}} \left( [K_{etu} N_2^2 - K_{cr} N_1 N_4] r_p^2(r, z) \right) dV
\end{aligned} \tag{III.20}$$

A partir des équations [III.3b](#) et [III.12](#), on peut écrire :

$$\begin{aligned}
\iiint_{\text{cavité}} \left( [K_{etu} N_2^2 - K_{cr} N_1 N_4] r_p^2(r, z) \right) dV &= \frac{1}{2} \iiint_{\text{cavité}} c\sigma_{es} N_4 r_p(r, z) S r_s(r, z) dV \\
&\quad + \frac{1}{2} \iiint_{\text{cavité}} \left( -\frac{N_2}{\tau_2} + \frac{(\beta_{43} + \beta_{42}) N_4}{\tau_{40}} \right) r_p(r, z) dV \\
&= \frac{1}{2} \iiint_{\text{cavité}} c\sigma_{es} N_4 r_p(r, z) S r_s(r, z) dV \\
&\quad - \frac{N_2}{2\tau_2} + \frac{(\beta_{43} + \beta_{42}) N_4}{2\tau_{40}}
\end{aligned} \tag{III.21}$$

On injecte l'équation [III.21](#) dans [III.20](#) :

$$\begin{aligned}
\iiint_{\text{cavité}} c\sigma_{es} S r_s(r, z) N_4 r_p(r, z) dV &= R_p - \frac{N_4}{\tau_{40}} - \frac{N_2}{2\tau_2} + \frac{(\beta_{43} + \beta_{42}) N_4}{2\tau_{40}} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iiint_{\text{cavité}} c\sigma_{es} N_4 r_p(r, z) S r_s(r, z) dV
\end{aligned} \tag{III.22}$$

On réinjecte dans l'expression de  $\eta_q$  ([III.19](#)) :

$$\begin{aligned}
\eta_q &= \frac{\frac{\beta_{43} N_4}{\tau_{40}} + R_p - \frac{N_4}{\tau_{40}} - \frac{N_2}{2\tau_2} + \frac{(\beta_{43} + \beta_{42}) N_4}{2\tau_{40}} + \frac{1}{2} \iiint_{\text{cavité}} c\sigma_{es} N_4 r_p(r, z) S r_s(r, z) dV}{R_p} \\
&= 1 + \frac{1}{2R_p} \left( -\frac{N_2}{\tau_2} - \frac{N_4(2 - 2\beta_{43} - \beta_{43} - \beta_{42})}{\tau_{40}} + R_p \eta_{q2} - \frac{\beta_{43} N_4}{\tau_{40}} \right) \\
&= 2 - \frac{1}{R_p} \left( \frac{N_2}{\tau_2} + \frac{N_4(2 - 2\beta_{43} - \beta_{42})}{\tau_{40}} \right)
\end{aligned} \tag{III.23}$$

On voit que  $\eta_q \leq 2$ , et donc que  $\eta_q$  peut potentiellement être plus grand que 1 ; on s'approche de la limite théorique de 2 lorsque le taux de pompage ( $R_p$ ) est élevé et que le niveau  ${}^3F_4$  est très peuplé.

Calculons maintenant l'expression des populations des différents niveaux à l'état stationnaire.

On se place dans le cas où le produit  $\alpha l$  est suffisamment faible pour que l'on puisse linéariser le terme en exponentielle décroissante dans l'expression de la puissance de pompe le long du cristal :

$$R_p r_p(r, z) = \frac{P_{inc}(1 - e^{-\sigma_p N_1(r, z)l})}{h\nu_p} \quad (\text{III.24})$$

$$\approx \frac{\sigma_p P_{inc} N_1(r, z)l}{h\nu_p} r_p(r, z) \quad (\text{III.25})$$

$$= \sigma_p I_p(r, z) N_1(r, z) \quad (\text{III.26})$$

avec  $I_p(r, z) = \frac{P_{inc}}{h\nu_p} l r_p(r, z)$  l'intensité de pompe.

On injecte les équations [III.9](#) et [III.3c](#) dans [III.3b](#) et on obtient :

$$N_2(r, z) = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (\text{III.27})$$

$$N_1(r, z) = N_t(r, z) - N_2(r, z) - N_4(r, z) \quad (\text{III.28})$$

$$N_4(r, z) = \frac{T_{oc} + \delta}{2\sigma_{es} l_{cav} \mathfrak{R}} r_p(r, z) \quad (\text{III.29})$$

$$\text{avec :} \quad (\text{III.30})$$

$$A = -K_{etu} \quad (\text{III.31})$$

$$B = -K_{cr} N_4(r, z) - \sigma_p I_p(r, z) - \frac{1}{\tau_2} \quad (\text{III.32})$$

$$C = \left( N_t(r, z) - N_4(r, z) \right) \left( \sigma_p I_p(r, z) + K_{cr} N_4(r, z) \right) - \frac{N_4(r, z)(1 - \beta_{42} - \beta_{43})}{\tau_{40}} \quad (\text{III.33})$$

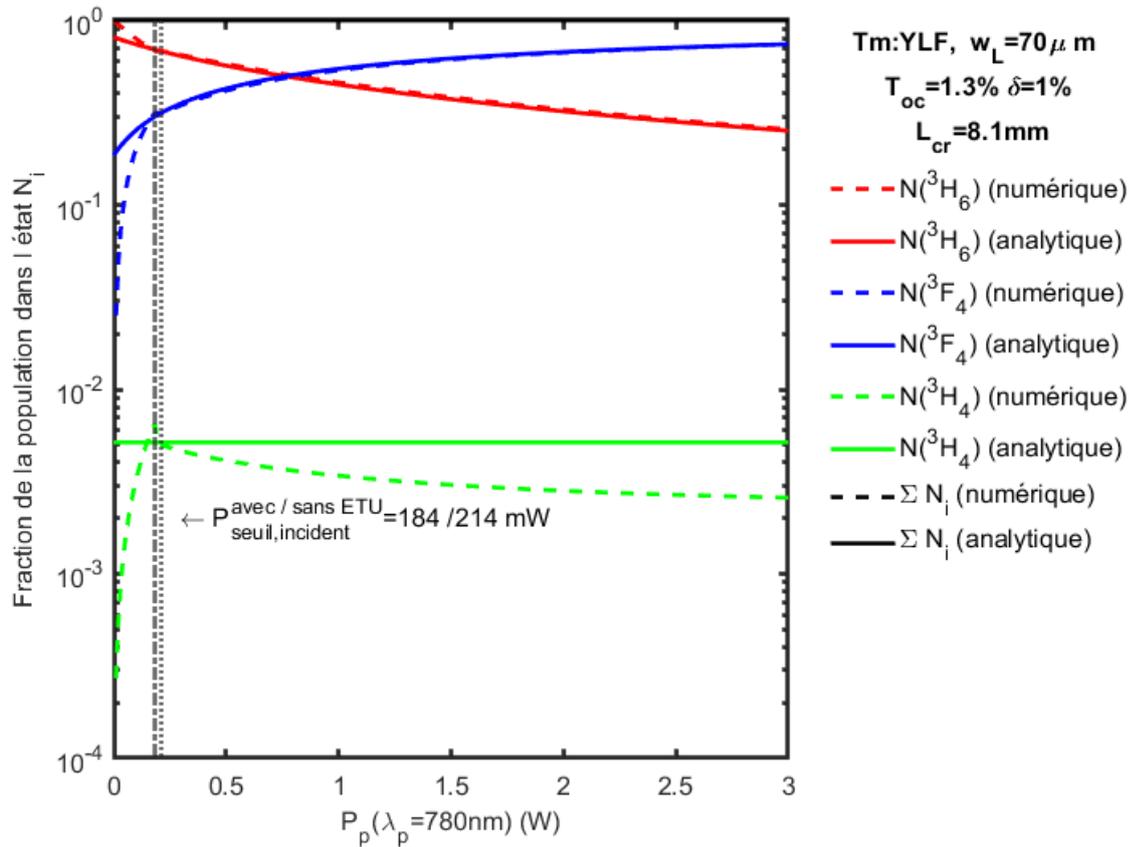
Ces expressions permettent de calculer analytiquement les populations et le rendement quantique à partir de la puissance de pompe. Les principales limites de ce modèle sont dues aux hypothèses ayant permis ce calcul analytique : d'une part le recouvrement parfait entre le mode de la pompe et du laser, et d'autre part, la faible absorption de la pompe.

### 1.1.3 Modèle numérique

Le modèle numérique du laser, écrit avec le logiciel Matlab, calcule les populations dans chaque tranche du cristal en fonction du temps, à partir du démarrage de la pompe. A  $t = 0$ , tous les ions sont dans l'état fondamental et quelques photons issus de la fluorescence se trouvent dans le mode laser ( $P^{2,3} \mu\text{m}(t = 0) = 10 \mu\text{W}$ ). Il prend en compte l'absorption de la pompe au travers du cristal mais pas son profil spatial ni sa divergence. Le cristal étant plus petit que la longueur de Rayleigh du laser de pompe, ce dernier point ne doit pas induire une trop grande erreur. Tous les transferts d'énergie décrits précédemment sont pris en compte. On a supposé que les pertes à  $1,9 \mu\text{m}$  étaient trop fortes pour qu'il y ait un effet laser simultané sur cette transition (ce qui correspond aux du Tm :YLF et des autres cristaux dans notre cavité).

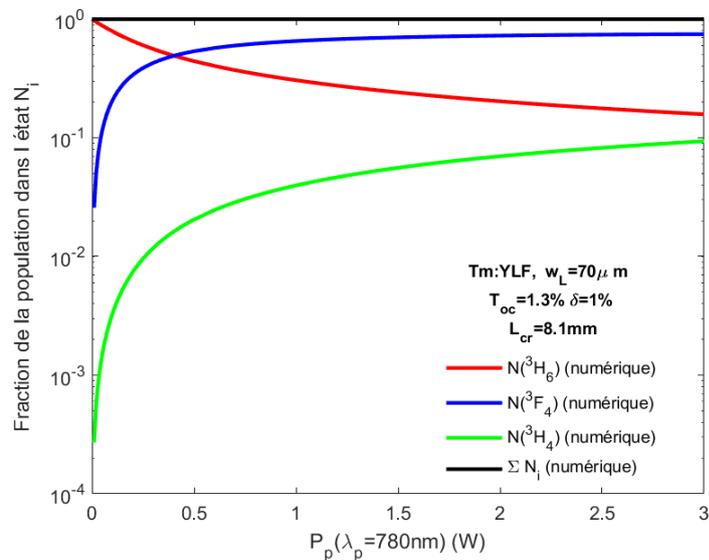
L'évolution des populations calculée par les deux méthodes, analytique et numérique, en fonction de la puissance de pompe, est représentée sur la figure [III.10](#).

On constate que les deux méthodes sont en très bon accord pour les populations des niveaux  $^3F_4$  et  $^3H_4$  au dessus du seuil. Le modèle analytique reposant sur la condition de seuil, il n'est pas valable avant celui-ci. On note toutefois que la position du seuil dans les deux modèles sont en très bon accord. Pour le niveau  $^3H_4$ , il y a un peu plus d'écart, mais la population de ce niveau étant très faible en régime laser, on comprend qu'il est plus difficile pour le modèle d'être précis. La source d'écart la plus probable est



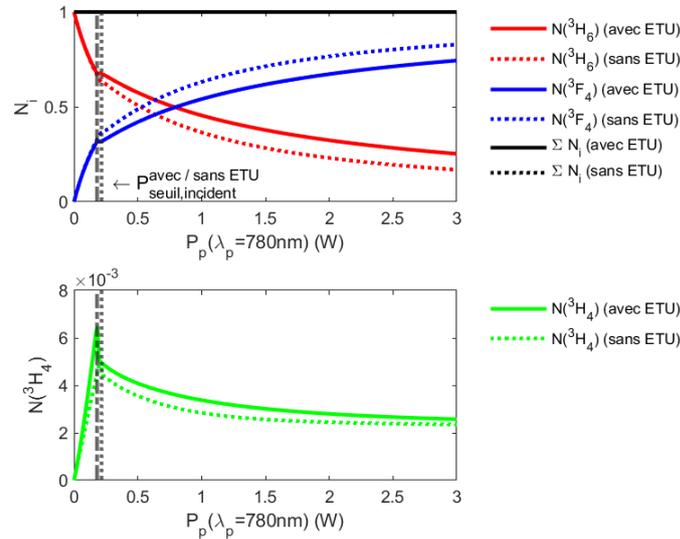
**FIGURE III.10** – Comparaison entre les modèles analytique et numérique : évolution des populations des différents niveaux en fonction de la puissance de pompe avant et après le seuil laser.

que le modèle numérique prend en compte l'absorption de la pompe le long du cristal, au contraire du modèle analytique. La somme des populations calculées par les deux modèles reste toujours égale à l'unité.



**FIGURE III.11** – Fraction des populations dans chaque niveau, en fonction de la puissance de pompe, en dehors du régime laser.

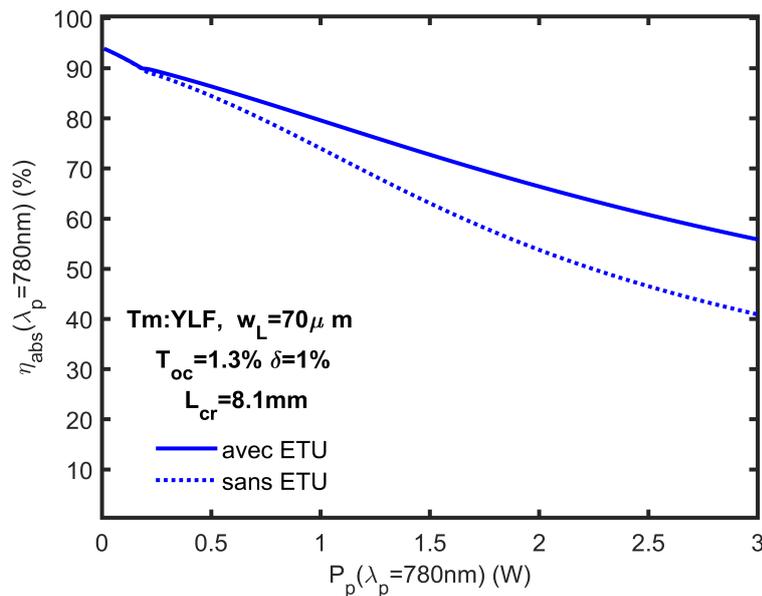
La population du niveau  $^3\text{H}_4$  a une population relativement faible car elle est dépeuplée par l'émission du laser. La figure III.11 montre l'évolution des populations de chaque niveau en dehors du régime laser (uniquement avec le modèle numérique étant donné que le modèle analytique est basé sur la condition de seuil).



**FIGURE III.12** – Evolution des populations des différents niveaux avec et sans prise en compte de l'ETU.

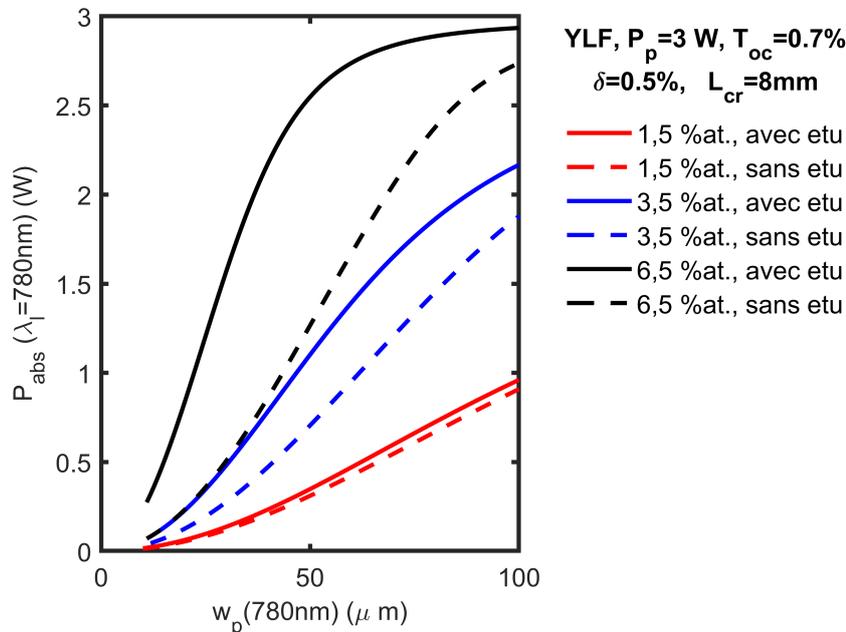
On va maintenant chercher à comprendre l'influence de l'ETU sur le fonctionnement du laser ; tout d'abord, sur les populations. La figure III.12 montre leur évolution, en fonction de la puissance de pompe, avec et sans ETU. On voit que l'ETU parvient à vider un peu (de 11 % à 3 W) le niveau  $^3\text{F}_4$ , et également à augmenter (de 9 %) la population du niveau  $^3\text{H}_4$ , même si celle-ci reste faible.

Elle permet surtout d'augmenter notablement la population du niveau  $^3\text{H}_6$  (de 49 %), diminuant ainsi la saturation de l'absorption (figure III.13).



**FIGURE III.13** – Influence de l'ETU sur la saturation de l'absorption, à fort taux de pompage.

On peut également voir l'effet de l'ETU sur la saturation de l'absorption en traçant la puissance absorbée en fonction de la taille du mode de pompe (figure III.14). On voit qu'à forte densité de puissance de pompe, l'ETU permet d'augmenter considérablement l'absorption, et ce d'autant plus que le cristal est fortement dopé. En vidant le niveau  $^3F_4$ , l'ETU permet ainsi de réduire l'effet de goulot d'étranglement dû au grand temps de vie de ce niveau, qui finirait sinon par stocker une grande partie des ions du système.



**FIGURE III.14** – Puissance absorbée en fonction de la taille du mode de pompe, dans le Tm :YLF. On suppose un recouvrement parfait entre le mode laser et la pompe à chaque fois.

Cela se traduit finalement par une augmentation de la puissance de sortie à  $2,3 \mu\text{m}$  (figure III.15) et du rendement quantique (figure III.16). Ces calculs ne prenant en compte ni le recouvrement entre la pompe et le mode laser, ni le profil de la pompe, ils surestiment la puissance de sortie ainsi que le rendement quantique. Les tendances restent cependant les mêmes, en particulier sur l'influence de l'ETU.

On voit que l'influence de l'ETU croît avec le taux de pompage, ce qui est en accord avec la formule analytique de  $\eta_q$  trouvée auparavant et avec l'intuition, le terme de l'ETU étant proportionnel au carré de la population du niveau excité  $^3F_4$ . Cela concorde aussi avec le fait que l'ETU n'a pratiquement pas d'influence sur la valeur du seuil (qui se trouve à faible puissance de pompe).

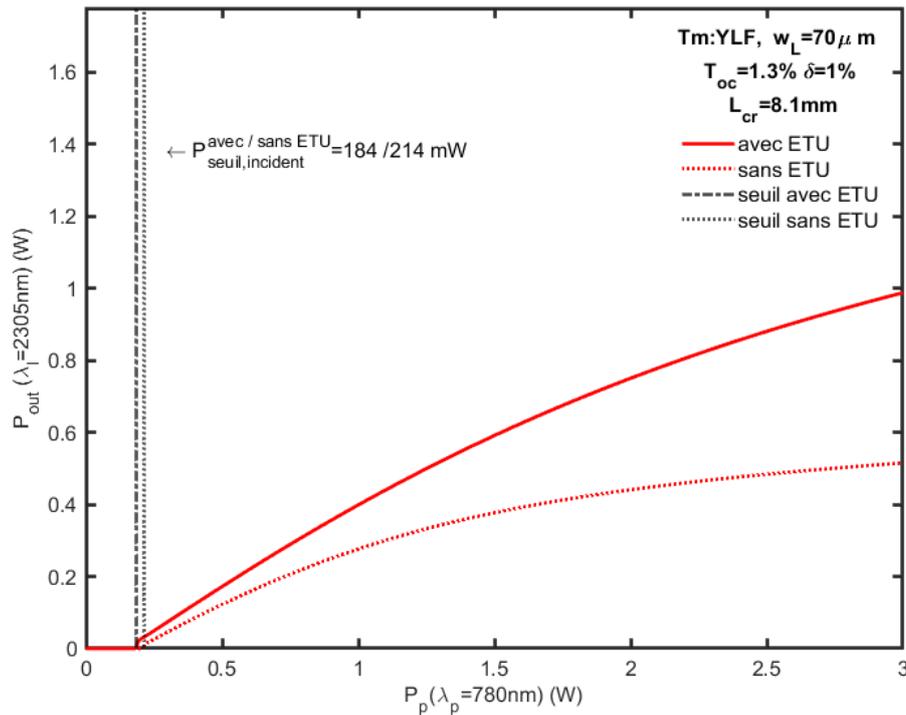
La figure III.16 représente le rendement quantique  $\eta_q$ , en fonction de la puissance de pompe, avec et sans ETU, données par les modèles analytique et numérique. On voit que sans ETU, le rendement quantique resterait en-deçà de 1, alors qu'il est ici proche de 1,4.

Il est intéressant à ce stade de rechercher les paramètres qui permettent d'optimiser le rendement quantique.

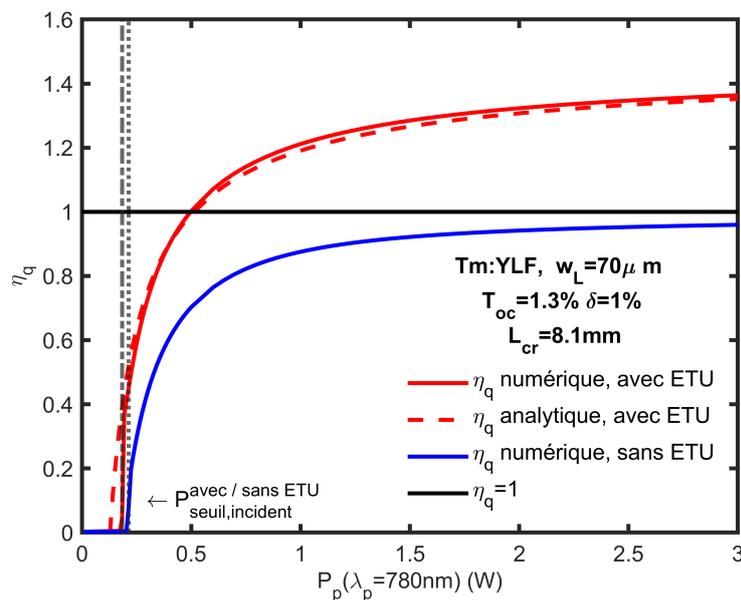
La dépendance de  $\eta_q$  en fonction de la concentration en ions thulium est représentée sur la figure III.17.

En dessous de 1,5 % at, l'influence de l'ETU n'est pas suffisante pour que le rendement quantique dépasse 1. Cela explique les faibles efficacités reportées par tous les travaux précédents, qui portaient uniquement sur des cristaux faiblement dopés [13].

$\eta_q$  augmente donc fortement avec la concentration jusqu'à environ 6 % at., puis continue à augmenter avec une pente plus faible, semblant atteindre une saturation vers 10 % at.

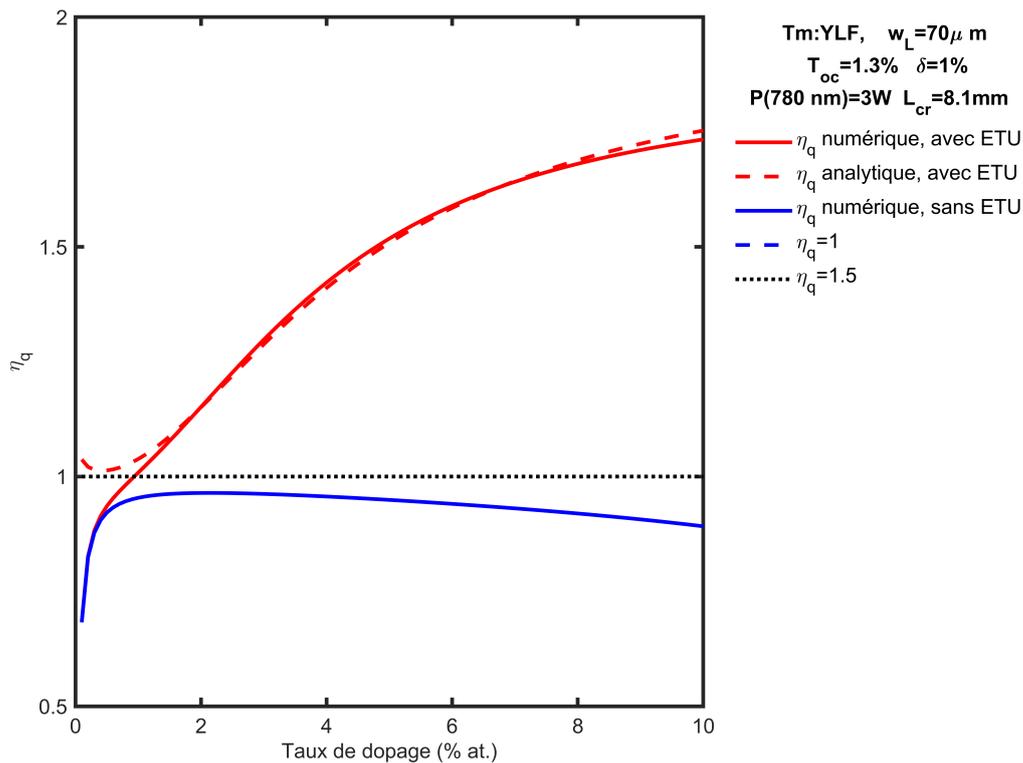


**FIGURE III.15** – Influence de l’ETU sur la puissance de sortie, en fonction de la puissance de pompe



**FIGURE III.16** – Rendement quantique  $\eta_q$  en fonction de la puissance de pompe, avec et sans ETU, calculé avec le modèle analytique (pointillés) et avec le modèle numérique (traits pleins). On voit que sans ETU,  $\eta_q$  tend bien vers l’unité (asymptote noire, en traits pleins).

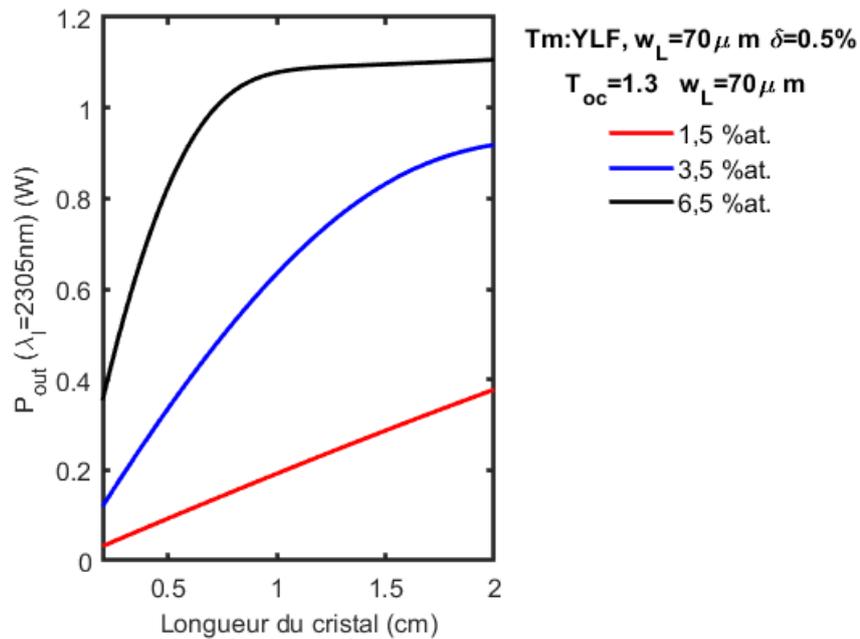
Ces simulations sont à considérer avec précaution et ne peuvent remplacer une étude expérimentale en fonction de la concentration. De plus, il est difficile de réaliser des cristaux de bonne qualité fortement dopés, ce qui pourrait causer un décalage de l’optimum déterminé ici. Les résultats présentés plus loin dans le  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  (voir partie [1.2.4](#)) montrent que l’efficacité de la transition augmente au moins jusqu’à 3 % at, et ce malgré le taux



**FIGURE III.17** – Evolution du rendement quantique théorique (calculé avec l’expression analytique – *pointillés* – et avec le modèle numérique – *traits pleins* –, avec (*en rouge*) et sans (*en bleu*) ETU, en fonction de la concentration en ions thulium.

de relaxation croisée de ce cristal, beaucoup plus grand que dans le YLF (tableau [II.6](#)).

L’évolution de la puissance laser à  $2,3 \mu\text{m}$  théorique en fonction de la longueur du cristal pour différentes concentrations, est représentée sur la figure [III.18](#). On voit que les cristaux fortement dopés gagnent à être longs (plus d’un centimètre pour un taux de dopage de  $6,5 \%$ ), en raison de la saturation de l’absorption.



**FIGURE III.18** – Evolution de la puissance de sortie théorique à  $2,3 \mu\text{m}$  en fonction de la longueur du cristal, pour différentes concentrations.

#### 1.1.4 Conclusion

A travers cette première étude expérimentale et théorique de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  basée sur le cristal de Tm:YLF, on a montré que celle-ci pouvait être beaucoup plus efficace, et ce même à forte concentration, ce qui est à contre-courant des travaux précédents [13].

En particulier, une meilleure compréhension des phénomènes de transfert entre ions permet de montrer que le rendement quantique peut dépasser l'unité, c'est-à-dire qu'un photon de pompe absorbé génère plus d'un photon laser, à condition d'utiliser des cristaux doivent être assez fortement dopés (entre 3 et 6 % at.) pour l'émission sur cette transition.

## 1.2 Résultats laser

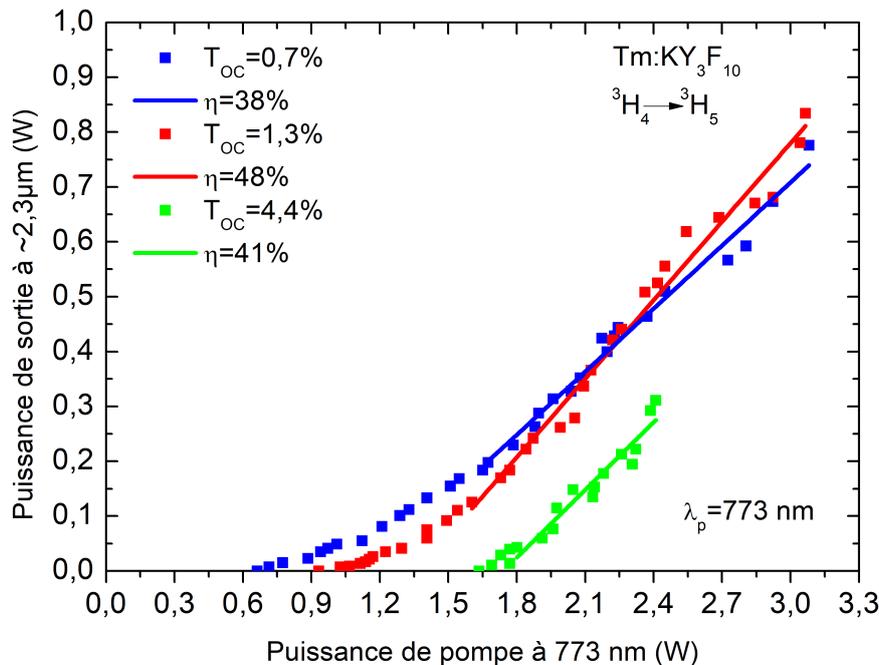
Ces premiers résultats dans le Tm :YLF nous ont encouragé à poursuivre l'étude dans d'autres cristaux ; la cavité déjà décrite dans la partie 1.1.1 a été utilisée. Nous avons commencé par un autre fluorure, le Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, abrégé Tm :KYF, en raison de sa basse énergie de phonon. Nous nous sommes ensuite intéressés à un oxyde, le Tm : YAlO<sub>3</sub> (abrégé Tm :YAP), là encore pour son énergie de phonon, très basse pour un oxyde (voir tableau II.2). Nous avons ensuite fait des tests dans d'autres cristaux à plus hautes énergies de phonons : le Tm :YAG, le Tm :CNGG et le Tm : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (abrégé KLuW).

### 1.2.1 Tm :KYF

Les propriétés optiques du Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ont été étudiées pour la première fois en 1998 [252]. Le fonctionnement laser à 1,45 et à 1,85 μm a été démontré au début des années 2000 [137,315], et la possibilité d'obtenir un laser à 2,3 μm a également été étudiée d'un point de vue théorique [315]. Les propriétés d'émission dans le bleu ont également été explorées, en dehors du régime laser [316-318].

Le cristal a ensuite été relativement délaissé au profit d'autres fluorures comme le YLF avant d'être remis au goût du jour récemment, avec notamment un article mettant en avant son potentiel pour une émission efficace à 1,9 μm en pompage diode [319]. La première démonstration d'effet laser à 2,3 μm a été obtenue par le groupe d'A. Sennaroglu au même moment que ce travail de thèse [149], qui en a ensuite étudié le fonctionnement en régime à verrouillages de modes (avec du graphène comme absorbant saturable), obtenant des impulsions de 739 fs [150].

Le cristal utilisé ici est dopé à 5,0 % at. (correspondant à une concentration en ions dopants  $N_{Tm} = 7,63 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Il mesure 3,3 mm d'épaisseur, pour un diamètre de 6 mm, et deux de ses faces sont polies mais non traitées. Il a été fabriqué au laboratoire grâce à la technique de Czochraslki décrite au chapitre II et sa concentration a été mesurée à l'aide de la technique de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).



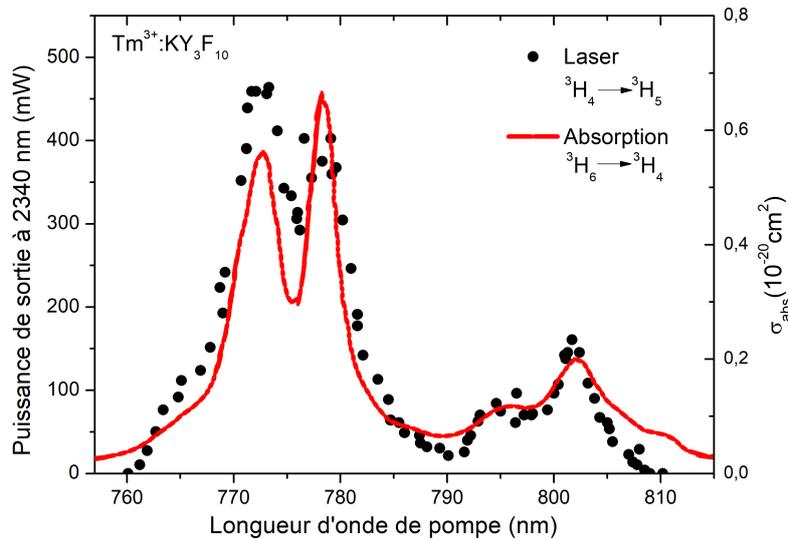
**FIGURE III.19** – Puissance de sortie à  $\approx 2,34 \mu\text{m}$  du laser de Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> en fonction de la longueur d'onde de pompe. La longueur d'onde de pompe est  $\lambda_P = 773 \text{ nm}$ .

Le Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> conduit à jusqu'à 48 % de rendement par rapport à la puissance de

pompe incidente, pour un cristal dopé à 5 % at. La figure III.19 montre les courbes de rendements obtenues par rapport à la puissance de pompe incidente.

Le laser fonctionne en régime continu, la pompe n'étant pas hachée, et aucun effet thermique n'est observé avec la variation de la puissance de pompe.

On a également mesuré le spectre d'excitation du laser (figure III.20), c'est-à-dire la puissance de sortie en fonction de la longueur d'onde de pompe, à puissance constante. La puissance du laser est supérieure à 773 nm alors que la section efficace d'absorption est plus importante à 778 nm peut être attribué au double passage de la pompe (la pompe saturation étant plus importante 778 nm qu'à 773 nm).



**FIGURE III.20** – Courbe d'excitation du laser de Tm :  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  à 2,34  $\mu\text{m}$ , superposée avec le spectre d'absorption pour comparaison. La puissance de pompe incidente est de  $2,30 \pm 0,05 \text{ W}$  et le coupleur de sortie a une transmission de 0,7 %.

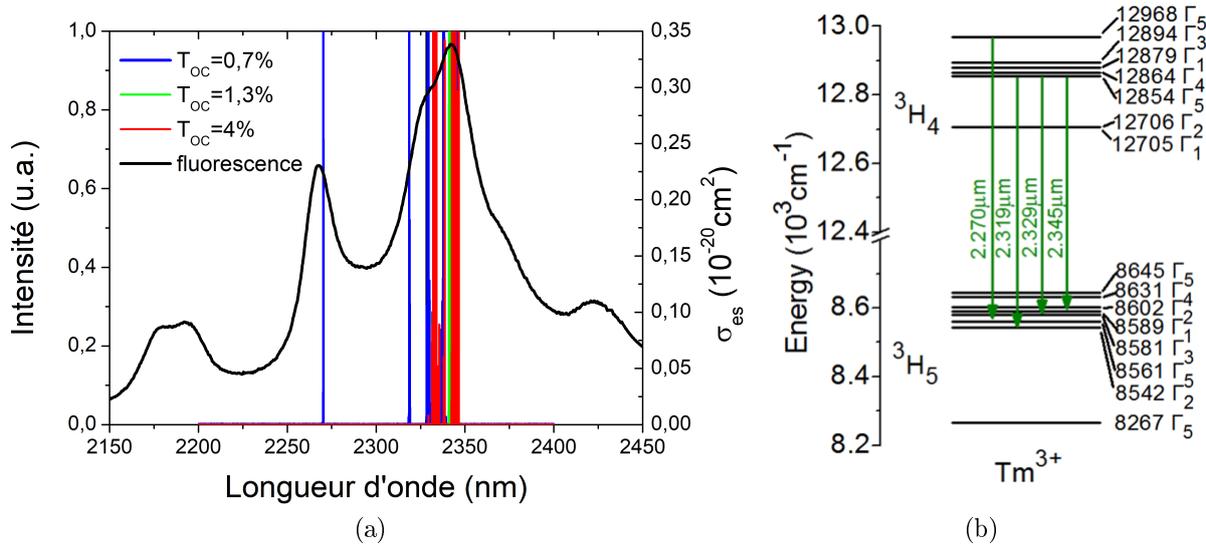
La figure III.21 montre le spectre du laser obtenu ainsi que les différentes transitions entre les sous-niveaux Stark reportés dans [252]. Pour les coupleurs de sortie de transmission  $T_{OC} > 1 \%$ , le spectre est centré autour de 2340 nm, tandis que pour  $T_{OC} = 0,7 \%$ , d'autres pics à 2270 et 2319 sont observés. Par ailleurs, l'émission n'est pas polarisée, comme attendu étant donné le caractère isotrope du cristal.

La figure III.22 montre le profil spatial du faisceau mesuré avec une caméra pyroélectrique ainsi que la mesure du  $M_{x,y}^2$  réalisée en déplaçant la caméra le long d'un axe où l'on focalise le laser à l'aide d'une lentille de  $\text{CaF}_2$  de 150 mm de focale (méthode ISO [320]). Le faisceau obtenu est relativement symétrique ; son profil peut être ajusté par une distribution gaussienne avec de légers rebonds. Avec les valeurs de divergences mesurées, on trouve  $M_x^2 = 2,1 \pm 0,1$  et  $M_y^2 = 2,3 \pm 0,1$ . Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette valeur.

La première est qu'elle est un peu surestimée à cause de la résolution de la caméra, qui est de 80  $\mu\text{m}$ . Le rayon du mode au voisinage du point de focalisation est de l'ordre de deux pixels seulement et est donc un peu surestimé ; or, la qualité de la résolution dans cette zone est cruciale dans cette méthode de mesure du  $M^2$ . Une surestimation de la taille du faisceau à cet endroit entraîne un  $M^2$  plus grand qu'il ne l'est en réalité.

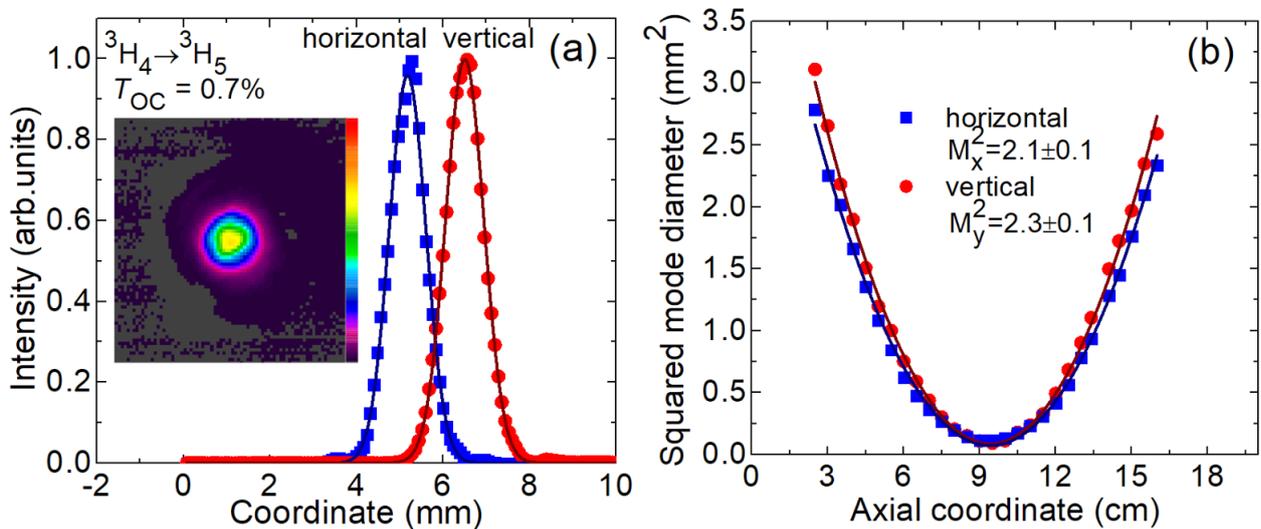
La divergence du faisceau peut aussi provenir de la lentille thermique dans le cristal, qui est négative [319]. La taille du mode laser dans le cristal aura donc tendance à diminuer sous un fort pompage, ce qui augmente la probabilité que des modes d'ordre supérieur soient supportés par la cavité.

Par ailleurs, des valeurs élevées de divergence sont fréquentes avec les lasers à 4 niveaux,



**FIGURE III.21** – (a) Spectre d'émission du laser Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> continu à  $\approx 2,34 \mu\text{m}$ , superposé avec le spectre de fluorescence en section efficace.  $T_{OC}$  : transmission du coupleur de sortie. (b) Lien avec les transitions entre les sous-niveaux Stark du Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> [252].

comme celui-ci. Dans les lasers à 3 niveaux (par exemple sur la transition à  $1,9 \mu\text{m}$  du thulium), les pertes par réabsorption réalisent un filtrage spatial car elles sont plus grandes sur les modes d'ordre supérieur qui correspondent aux régions non pompées. Ici, il n'y a pas de réabsorption, le niveau du bas de la transition laser n'étant pas stable, cet effet de filtrage ne se produit donc pas.

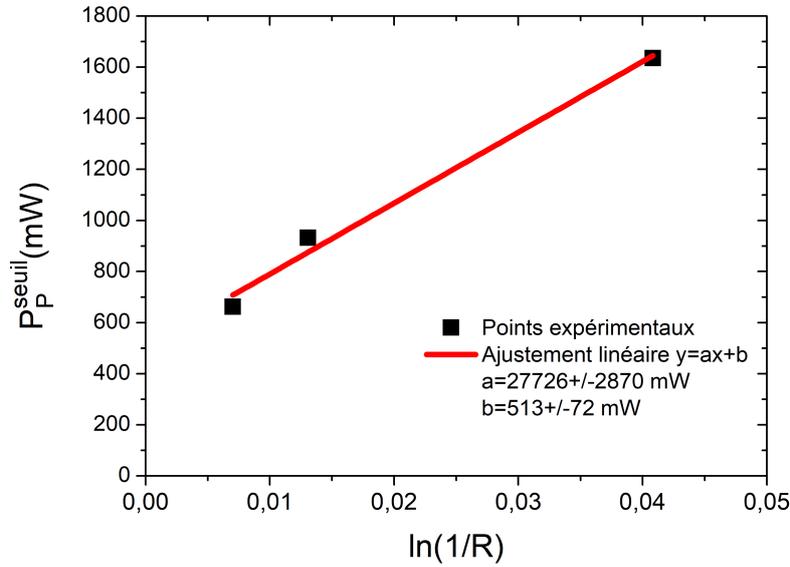


**FIGURE III.22** – Mesure du profil spatial du laser obtenu à  $2,34 \mu\text{m}$  dans le Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et du  $M^2$  de celui-ci.

On a ensuite calculé les pertes à  $2,34 \mu\text{m}$  dans le cristal à partir de la méthode de Findlay-Clay [321], qui fournit une relation linéaire entre la puissance de pompe au seuil et la transmission du coupleur de sortie :

$$P_P^{seuil}(R) = P_P^{seuil,0} \left( 1 + \frac{\ln(\frac{1}{R})}{2\delta L} \right) = P_P^{seuil,0} \left( 1 + \frac{\ln(\frac{1}{R})}{2\delta L} \right) \quad (\text{III.34})$$

avec  $P_P^{seuil}(R)$  la puissance de pompe au seuil,  $R$  la réflectivité du coupleur de sortie,  $P_P^{seuil,0}$  la puissance de pompe au seuil pour une cavité complètement fermée ( $T = 1 - R = 0$ ),  $\delta$  les pertes linéiques dans le cristal et  $L$  l'épaisseur de celui-ci.



**FIGURE III.23** – Estimation des pertes dans le cristal par la méthode de Findlay-Clay. On trace la puissance de pompe au seuil en fonction de  $\ln(\frac{1}{R})$ , avec  $R$  la réflectivité du coupleur de sortie. Le taux de pertes se déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire réalisé.

Si on ajuste les points obtenus par une droite de régression linéaire (figure III.23)  $P_{seuil} = ax + b$ , avec  $x = \ln(\frac{1}{R})$ , on obtient :

$$\delta = \frac{b}{2La} \text{ et } u(\delta) = \sqrt{\left(\frac{u(b)}{2La}\right)^2 + \left(\frac{u(a)b}{2La^2}\right)^2} \quad (\text{III.35})$$

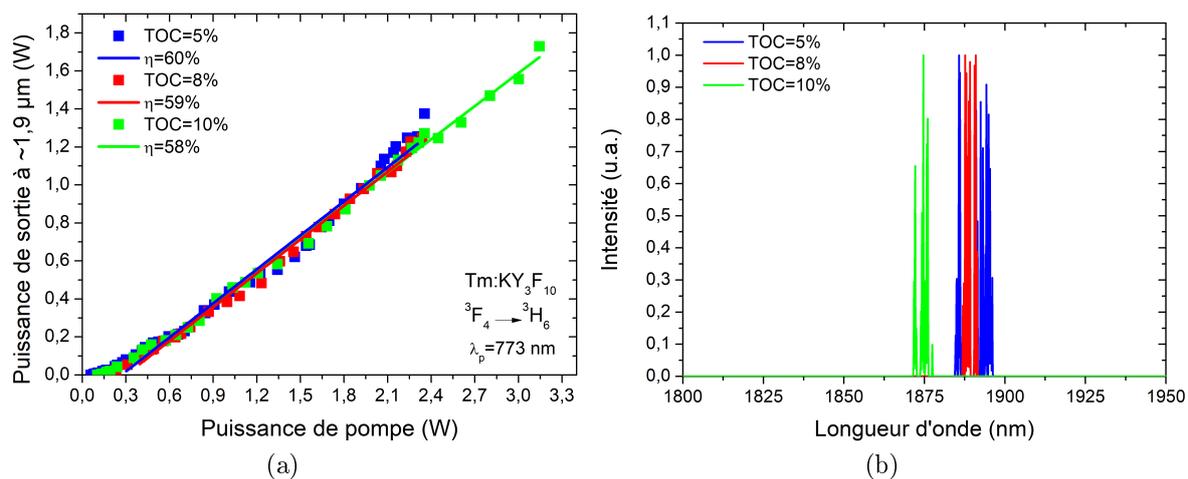
avec  $u(\delta)$ ,  $u(a)$  et  $u(b)$  les incertitudes sur les pertes, la pente de la droite et son ordonnée à l'origine, respectivement (en négligeant les incertitudes sur l'épaisseur de l'échantillon par rapport à celles sur la régression linéaire).

On obtient finalement  $\delta = 0,028 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à 0,9 % de pertes dans la cavité.

Une étude plus approfondie en fonction de la concentration est nécessaire pour optimiser ce système déjà très performant. Néanmoins, en comparant nos résultats avec ceux reportés dans [149] avec un cristal dopé à 8 % at, où le rendement obtenu est de seulement 24 % pour une configuration (Ti :Saphir comme pompe,  $T_{oc} = 2$  %) proche de la courbe rouge sur la figure III.19, on peut avancer que le taux de dopage optimal se situe entre 5 et 8 %. Au delà, la relaxation croisée réduit le temps de vie du niveau  $^3H_4$  de façon trop importante, ce qui est néfaste pour le laser à 2,3  $\mu\text{m}$ .

On a également testé le fonctionnement du cristal sur la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  (figure III.24). Pour cela, on a utilisé la même cavité (le miroir de pompe étant HR sur une large bande, à partir de 1,86  $\mu\text{m}$ ) et des coupleurs de sortie différents, de transmissions égales à 5, 8 et 10 % à la longueur d'onde du laser (1,88  $\mu\text{m}$ ). Leur réflectivité à la longueur d'onde de pompe est de 46 %; on estime l'absorption de la pompe sur les deux passages comme étant égale à 80 %.

Le tableau III.1 récapitule les caractéristiques des lasers obtenus avec les différents coupleurs de sortie, à 1,88 et à 2,34  $\mu\text{m}$ .



**FIGURE III.24** – (a) : Puissance de sortie à 1,88 μm en fonction de la puissance de pompe incidente. (b) : Spectre du laser obtenu. La longueur d'onde de pompe est  $\lambda_P = 773$  nm.

**TABLE III.1** – Récapitulatif des lasers Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> étudiés sur les transitions  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  et  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ .  $T_{OC}$  : transmission du coupleur de sortie à 2,3 ou à 1,9 μm, selon le cas;  $\eta$  : rendement par rapport à la puissance de pompe incidente sur le cristal;  $P_P^{seuil}$  : puissance de pompe au seuil;  $P_P^{max}$  : puissance maximale obtenue en sortie, à 2,3 ou à 1,9 μm. La longueur d'onde de pompe est  $\lambda_P = 773$  nm.

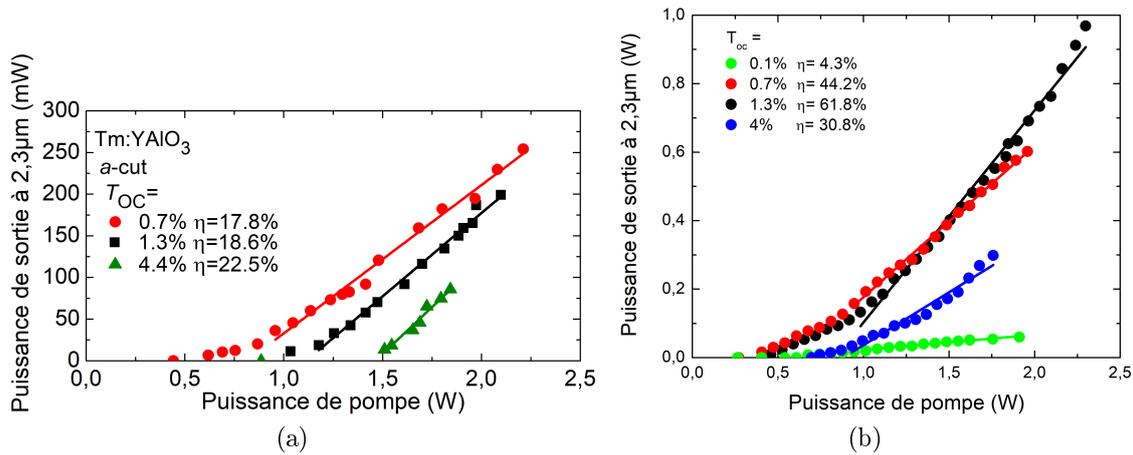
Transition	$T_{OC}$ (%)	$\eta$ (vs. $P_P^{inc}$ ) (%)	$P_P^{seuil}$ (mW)	$P_{out}^{max}$ (mW)
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	0,7	38,3	662	776
	1,3	47,7	932	834
	4,0	41,2	1635	311
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	5	59,7	59	1375
	8	59,4	135	1248
	10	58,0	103	1730

L'isotropie de ce cristal ainsi que son large pic d'absorption centré autour de 802 nm le rendent adapté au pompage diode. Il possède le pic d'émission sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ , le plus large parmi les cristaux «non désordonnés» étudiés. Ces raisons, ainsi que le très bon rendement démontré ici, en font un cristal très prometteur pour la génération de lasers ultracourts à 2,3 μm.

### 1.2.2 Tm :YAP

Le cristal de YAP est le premier oxyde testé à 2,3 μm, en raison de son énergie de phonons relativement basse comparée aux autres types d'oxydes [232]. IL s'agit de plus d'un cristal extrêmement intéressant pour la montée en puissance de ces lasers car ses propriétés thermiques sont excellentes et les sections efficaces du thulium y sont assez intenses (voir chapitre II). Le YAP fait partie des cristaux dans lesquels Caird *et al.* ont démontré le premier effet laser sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ , en pompage flash, en 1975 [11]. A notre connaissance, aucun autre article portant sur un laser à 2,3 μm dans le Tm :YAP n'avait été publié depuis, en dépit des caractéristiques prometteuses de ce cristal, et ce alors qu'il est très utilisé pour d'autres types de lasers. En particulier, le Tm :YAP sous forme de *slab* a permis d'atteindre des puissances de l'ordre de la centaine de watts à 2 μm [322].

Deux cristaux ont été utilisés pour des tests lasers. L'un (noté cristal # 1) est parallélépipédique avec les six faces polies et non traitées, et est coupé le long des axes cristallographiques et de dimensions  $4.75(a) \times 4.55(b) \times 4.31(c)$  mm<sup>3</sup>, avec  $x(i)$  la dimen-



**FIGURE III.25** – Ppuissance de sortie à  $\approx 2,27 \mu\text{m}$  en fonction de la puissance de pompe incidente pour différentes transmissions du coupleur de sortie, réalisées avec les cristaux # 1 (a) et # 2 (b). La longueur d'onde de pompe est  $776 \text{ nm}$ .

sion le long de l'axe  $i$ . L'autre (noté cristal # 2) est cylindrique (d'épaisseur  $8 \text{ mm}$  et de diamètre  $5 \text{ mm}$ ), avec des faces d'entrée et de sortie polies et traitées anti-reflet à  $780 \text{ nm}$  et à  $1,9 \mu\text{m}$ . Il est orienté de façon à ce que la lumière se propage de long de l'axe  $a$  (« $a$ -cut »), donnant accès aux polarisations  $E||B$  et  $E||C$ . Les deux cristaux sont dopés avec respectivement  $1,5$  et  $1,8 \%$  at. d'ions thulium (*i.e.*  $N_{Tm} = 2,94 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_{Tm} = 3,51 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

Les courbes de rendements des lasers obtenus sont représentées sur la figure III.25 et leurs principales caractéristiques résumées dans le tableau III.2. L'émission laser est polarisée selon  $E||B$ , ce qui est attendu étant donné que le maximum d'émission à  $2,27 \mu\text{m}$  est dans le spectre polarisé selon  $B$ . Jusqu'à  $968 \text{ mW}$  de puissance de sortie à  $2,27 \mu\text{m}$  avec un rendement par rapport à la puissance incidente de  $57,3 \%$  ont été obtenus.

**TABLE III.2** – Performances en régime laser des cristaux de Tm :YAP étudiés.  $T_{OC}$  : transmission du coupleur de sortie à  $2,3 \mu\text{m}$ ;  $\eta$  : rendement par rapport à la puissance de pompe incidente sur le cristal;  $P_P^{seuil}$  : puissance de pompe au seuil (incidente);  $P_P^{max}$  : puissance maximale obtenue en sortie à  $2,3 \mu\text{m}$ . La longueur d'onde de pompe est  $\lambda_P = 776 \text{ nm}$ .

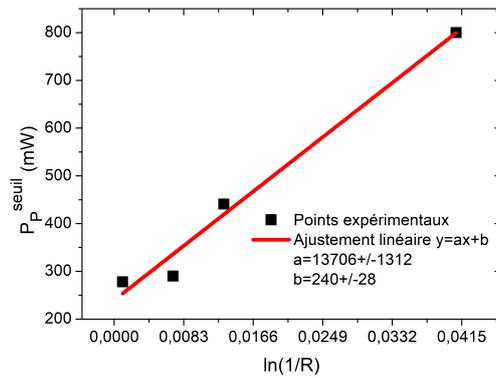
Cristal	Taux de dopage (% at.)	$T_{OC}$ (%)	$\eta$ ( <i>vs.</i> $P_P^{inc}$ ) (%)	$P_P^{seuil}$ (mW)	$P_{out}^{max}$ (mW)
# 1, $a$ -cut	1,5	0,7	17,8	440	254
		1,3	18,6	1030	199
		4,0	22,5	886	86
# 2, $b$ -cut	1,8	0,1	4,1	278	62
		0,7	41,5	290	601
		1,3	57,3	441	968
		4	27	800	296

Le calcul des pertes dans le cristal cristal # 2 par la méthode de Findlay-Clay (fig. III.26) donne  $\delta = 0,017 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à  $1,4 \%$  de pertes passives.

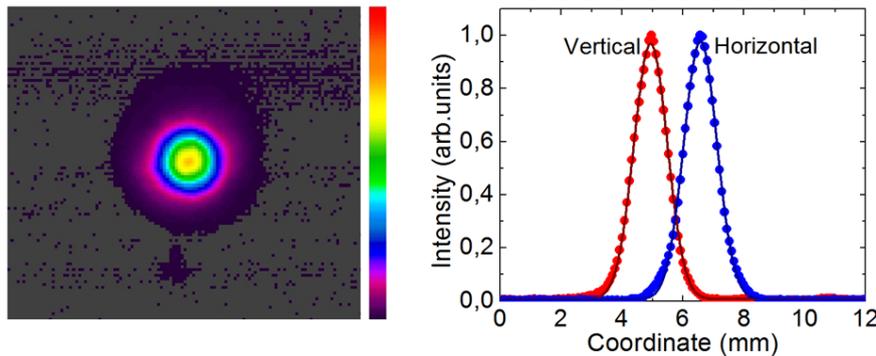
Le profil spatial du laser obtenu, bien symétrique, est reporté sur la figure III.27.

On a également mesuré le spectre d'excitation du laser; la figure III.28 le représente superposé au spectre d'absorption. Des maxima sont obtenus pour  $\lambda_P = 772,4, 776,5,$  et  $793,7 \text{ nm}$ , ce qui correspond aux différents pics de la section efficace d'absorption. La présence du pic à  $793,7$  permet d'envisager le pompage diode.

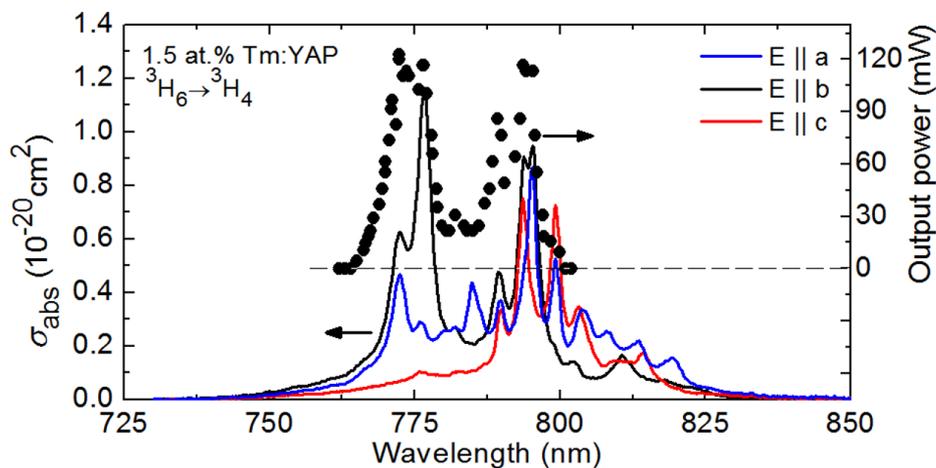
Le spectre du laser obtenu avec le cristal # 1 est représenté sur la figure 1.29(a); avec le cristal # 2, on observe le même spectre mais sans le pic à  $2318 \text{ nm}$ , en raison du traitement



**FIGURE III.26** – Estimation des pertes (cristal # 2) dans le cristal par la méthode de Findlay-Clay. On trace la puissance de pompe au seuil en fonction de  $\ln(\frac{1}{R})$ , avec  $R$  la réflectivité du coupleur de sortie. ( $\lambda_p = 776$  nm).



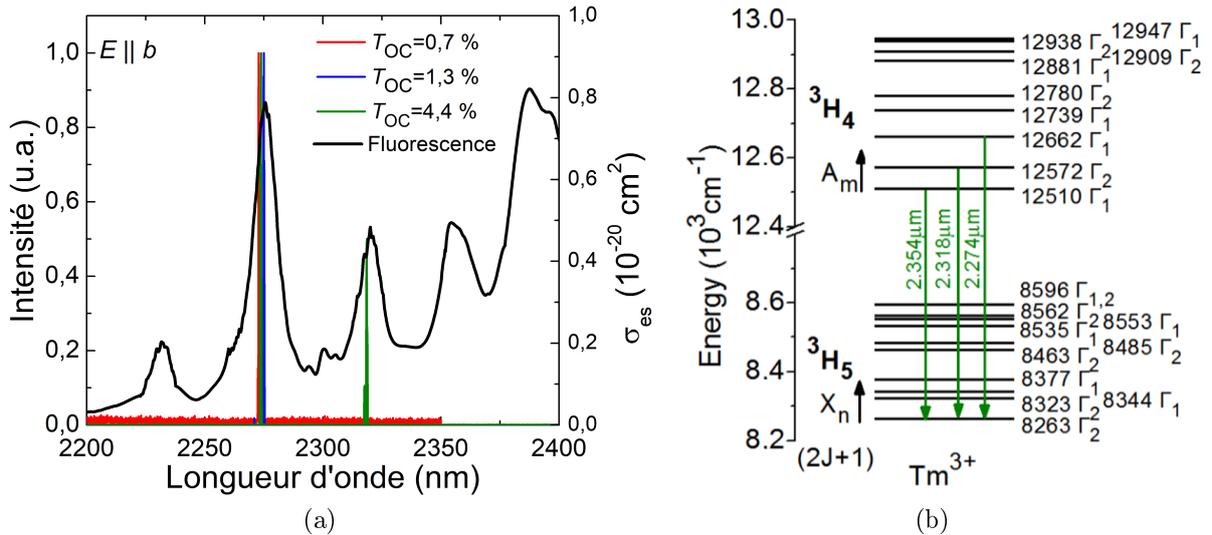
**FIGURE III.27** – Profil spatial du laser à 2,27  $\mu\text{m}$  obtenu à partir du cristal # 2. La puissance de pompe incidente est de 1,3 W et la transmission du coupleur de sortie est  $T_{OC} = 1,3$  %.



**FIGURE III.28** – Courbe d'excitation du laser de Tm : YAP à 2,27  $\mu\text{m}$  (cristal # 1), superposé avec le spectre d'absorption pour comparaison. La puissance de pompe incidente est de  $1,5 \pm 0,05$  W et la transmission du coupleur de sortie est  $T_{OC} = 0,7$  %.

anti reflet mal adapté présent sur le cristal # 2.. Les transitions correspondantes entre les différents sous-niveaux Stark sont identifiées sur la figure 1.29(b).

Lorsque l'on observe le spectre d'émission du Tm :YAP (fig. II.40), on constate que le pic sur lequel on a observé un effet laser n'est pas le plus intense : ceux à 2395,8 nm, 2447,30 nm ( $E||A$ ) et à 2388,5 nm ( $E||B$ ) ont des sections efficaces plus grandes ( $0,80$ ,  $1,14$  et  $0,83 \cdot 10^{-20}$   $\text{cm}^2$ , respectivement). Ici, l'effet laser n'a pas été observé sur ces raies



**FIGURE III.29** – Spectre d’émission du laser Tm :YAP (cristal # 1) et lien avec les transitions entre les sous-niveaux Stark du Tm : YAP [11].

en raison de la transmission du coupleur de sortie, qui augmente au-delà de 2,4  $\mu\text{m}$ . Le Tm :YAP est donc prometteur pour la génération de lasers à ces longueurs d’onde (c’est par ailleurs l’un des cristaux possédant des bandes d’émission aussi loin en longueur d’onde sur cette transition). Un article récent [174] publié par un groupe de l’Université de Jiangsu démontre une émission laser sur ces pics d’émissions, confirmant cette possibilité. Certains de ces pics d’émission sont par ailleurs relativement larges (jusqu’à une trentaine de nanomètres à mi-hauteur, voir figure II.40).

Ces premières expériences ont permis de mettre en lumière le potentiel du Tm :YAP pour générer une émission laser à des longueurs d’onde comprises entre 2,27 et 2,45  $\mu\text{m}$ . Ce cristal possède d’excellentes propriétés thermiques, les sections efficaces du thulium y sont intenses (les sections efficaces sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  y sont d’ailleurs plus intenses que sur la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  [170]). L’existence de technologies matures où des *slabs* de Tm :YAP atteignent des centaines de watts à 2  $\mu\text{m}$  permet d’imaginer une évolution de la puissance disponible sur des lasers thulium à  $\approx 2,3$   $\mu\text{m}$ , même si des adaptations seront sans doute nécessaire, le défaut quantique n’étant pas le même qu’à 2  $\mu\text{m}$ .

### 1.2.3 Tm :YAG

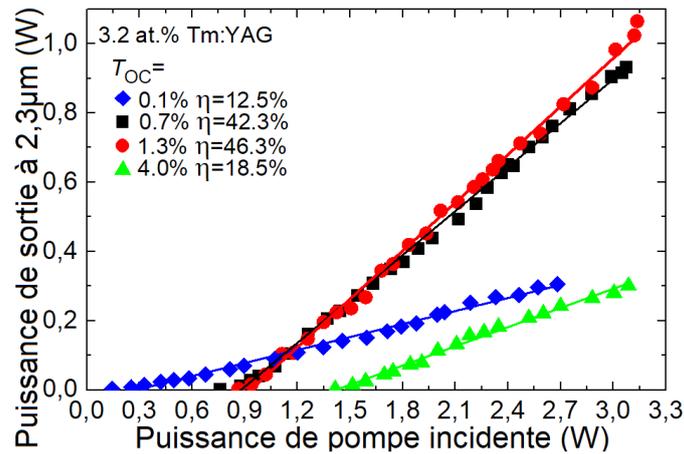
Le Tm :YAG avait également été testé par Caird *et. al* dans l’article de 1975 [11]. Quelques études ont été menées, également en pompage flash, dans les années 1990, avec des rendements cependant limités [130, 138].

Nous avons repris ces travaux avec un cristal dopé à 3,2 % at. ( $N_{Tm} = 4,42 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), de 10 mm de long et d’ouverture  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Malgré l’énergie de phonon relativement haute du cristal ( $857 \text{ cm}^{-1}$  [230]), des efficacités élevées ont été obtenues.

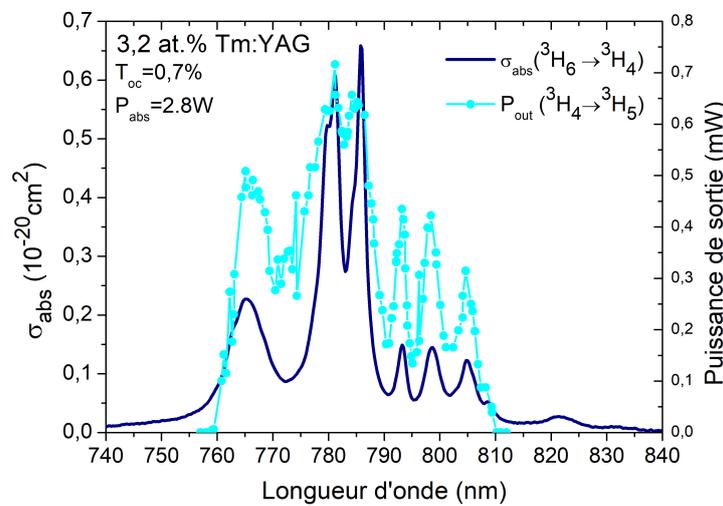
La figure III.30 montre les courbes de rendement du laser Tm :YAG, pour différents coupleurs de sortie et la figure III.31 le spectre d’excitation du laser, comparé à la section efficace d’absorption. Comme pour le YAP, la présence de pics situés à des longueurs d’onde accessibles par les diodes GaAlAs standard permet d’envisager le pompage diode.

L’émission n’est pas polarisée, le YAG étant un cristal isotrope. La figure III.32 montre le profil spatial du laser de Tm :YAG obtenu à l’aide de la caméra pyroélectrique, ainsi que l’ajustement de ce profil par des fonctions gaussiennes. Le  $M^2$  mesuré est  $M_{x,y}^2 = 3,4 \pm 0,7$ .

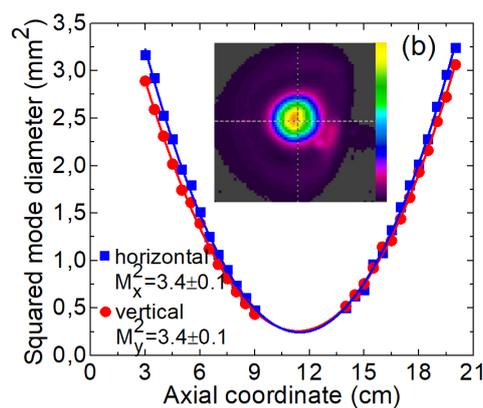
Les raies du laser observées sont représentées dans la figure III.33.



**FIGURE III.30** – Puissance en sortie du laser Tm :YAG en fonction de la puissance de pompe incidente à  $\lambda_P = 781,2$  nm.

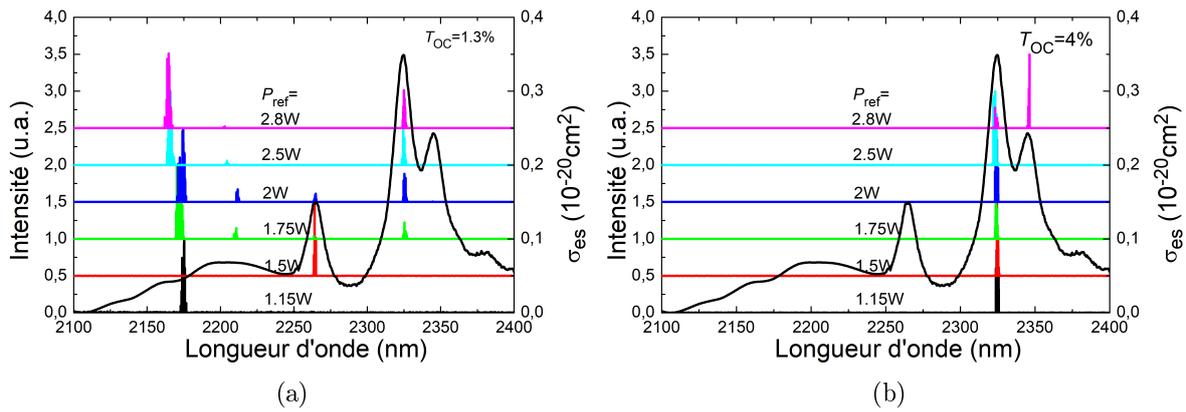


**FIGURE III.31** – Courbe d'excitation du laser Tm :YAG superposée au spectre d'absorption sur la transition  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ .



**FIGURE III.32** – Profil spatial du laser Tm :YAG obtenu. La transmission du coupleur de sortie est  $T_{OC} = 0,7$  %.

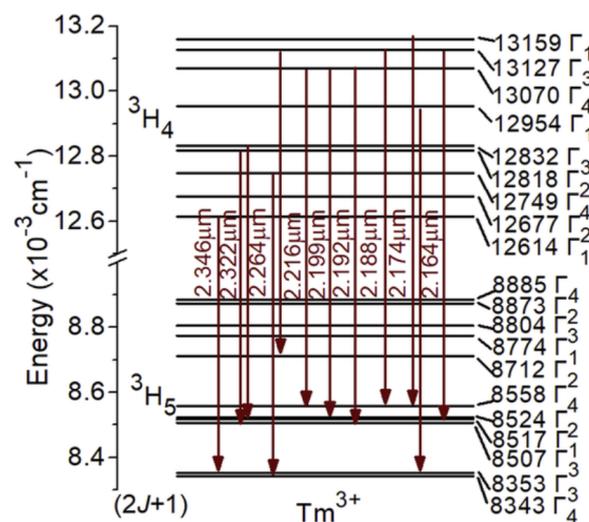
A première vue, il est étonnant d'y trouver des pics aux alentours de  $2,2 \mu\text{m}$ , voire de  $2,17 \mu\text{m}$  : à cette longueur d'onde, la section efficace sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  est très faible et cela ne correspond à aucune transition entre deux sous-niveaux électroniques de la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ .



**FIGURE III.33** – Spectres en sortie du laser Tm :YAG, pour différentes transmissions du coupleurs de sortie ( $T_{oc} = 1,3\%$  (a) et  $T_{oc} = 4,0\%$  (b)), superposés avec le spectre de fluorescence en section efficace. Les spectres obtenus avec les coupleurs de transmission 0,1 et 0,7 % sont similaires au (a).

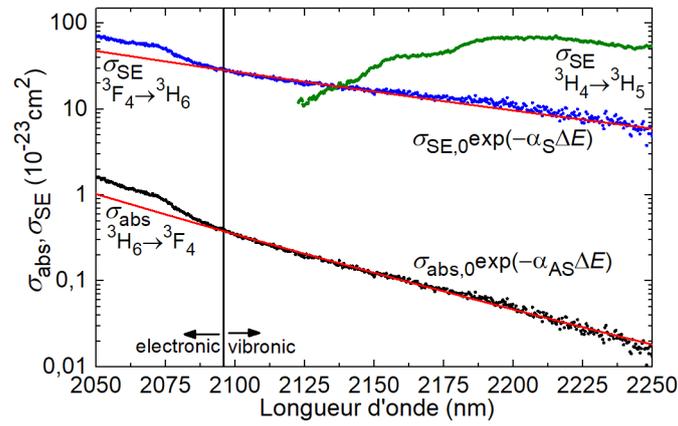
En réalité, le couplage entre les électrons des ions thulium et les phonons de la matrice permet de créer un pont entre les transitions  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ . L'émission observée autour de  $2,2\ \mu\text{m}$  peut être attribuée soit à une transition purement électronique entre deux sous-niveaux Stark (voir fig. III.34) des états  ${}^3H_4$  et  ${}^3H_5$ , soit à une transition entre deux sous-niveaux «virtuels» des états  ${}^3F_4$  et  ${}^3H_6$ . Une telle transition est possible avec des matrices et des ions où il y a un fort couplage des électrons avec les phonons, on parle de transition assistée par phonons ou de transition *vibronique*. Le thulium est connu pour être l'ion, avec le praséodyme, où le couplage électron-phonon est le plus fort, en raison du quasi-remplissage de la sous-couche  $4f$  [323].

Des lasers vibroniques autour de  $2,0\text{-}2,2\ \mu\text{m}$  ont notamment été observés dans le Tm : BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> ou dans des tungstates [270, 324-326].



**FIGURE III.34** – Attribution des pics observés à différentes transitions entre des sous-niveaux Stark [327] des niveaux  ${}^3H_4$  et  ${}^3H_5$ .

La figure III.35 montre le «recouvrement» entre la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  prolongée par le couplage avec les phonons et la transition purement électronique  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ . La ligne verticale représente la limite au-delà de laquelle la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  n'existe plus sous forme purement électronique. Au-delà de cette limite, le spectre de section efficace peut



**FIGURE III.35** – Recouvrement spectral entre les transitions  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  dans le Tm :YAG. Les lignes verticales indiquent la longueur d'onde maximale que peut atteindre une transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  purement électronique. Les courbes rouges indiquent l'ajustement des courbes des sections efficaces d'émission et d'absorption par des queues de phonon.

être prolongé par une «queue de phonons », comme on l'a déjà vu dans la partie 3.3 à propos du calcul des taux d'ETU :

$$\begin{cases} \sigma_{Stokes} = \sigma_{elect} \exp(-\alpha_S \Delta E) \\ \sigma_{Anti-Stokes} = \sigma_{elect} \exp(-\alpha_{AS} \Delta E) \end{cases}$$

avec  $\Delta E$  l'écart en énergie entre la transition vibronique et la transition purement électronique,  $\sigma_{elect}$  la section efficace de la transition non-assistée par vibration et  $\alpha_{S,AS}$  des facteurs ne dépendant que de la matrice considérée.

Sur la partie vibronique à  $\approx 2,2 \mu\text{m}$ , on observe une variation de la longueur d'onde avec la puissance de pompe (figure 1.33(a)) pour un coupleur donné. Ce comportement est dû à la présence d'une faible réabsorption sur la transition  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  (voir figure III.35). Dans cette région du spectre, la variation de puissance modifie donc le gain, alors la partie à  $2,32 \mu\text{m}$  n'est pas du tout réabsorbée et reste stable.

Ce travail a ainsi mis en lumière la possibilité d'obtenir une émission efficace à  $2,3 \mu\text{m}$  dans une matrice à aussi haute énergie de phonon que le YAG, et ce même avec un dopage de 3,2 % at. Un phénomène original de laser vibronique est observé, permettant d'obtenir une émission sur une longueur d'onde intermédiaire entre les transitions  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ . La position des pics d'absorption et le bon rendement en pompage monomode va permettre d'envisager le pompage diode [165]. Là encore, la maturité de la technologie *thin-disk* à  $2 \mu\text{m}$  dans le Tm :YAG permet d'envisager une montée en puissance des lasers à  $2,3 \mu\text{m}$  dans ce matériau.

#### 1.2.4 Tm :KLuW

Les cristaux appartenant à la famille des tungstates, comme le KLuW ( $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ ), ont été notamment très utilisés, dopés au thulium, à  $2 \mu\text{m}$ , autant en continu [273] qu'en régime déclenché [328] ou à verouillage de modes [270], dans des configurations variées (cristaux massifs [270], *thin-disk* [329], *microchips* [273,328], guides d'ondes [330]).

A notre connaissance, aucun fonctionnement laser n'avait jamais été réalisée à  $2,3 \mu\text{m}$ . Le KLuW étant un matériau à haute énergie de phonons ( $907 \text{ cm}^{-1}$  [233]), il est a priori peu favorable pour cette transition. En réalité, si l'on considère que les désexcitations non-radiatives sont faibles pour  $\Delta E > 4E_{ph}$  ( $\Delta E$  étant l'écart entre le niveau émetteur et le niveau situé en dessous, et  $E_{ph}$  étant l'énergie de phonons), cette limite se situe vers  $2,7 \mu\text{m}$ , on est donc un peu en dessous.

Les cristaux utilisés ont été taillés parallèlement à l'axe  $N_g$  en raison, d'une part, des meilleures propriétés thermiques sur cette coupe [273], et d'autre part, car on a ainsi accès

aux polarisations  $N_m$  et  $N_p$  où les sections efficaces sont plus intenses [272]. Contrairement aux autres cristaux, les tests ont été réalisés en régime quasi-continu (à l'aide d'un hacheur sur la pompe, de rapport cyclique égal à 1 :2) et non en régime continu, afin de limiter les effets thermiques.

**TABLE III.3** – Caractéristiques des échantillons utilisés

taux de dopage en Tm (% at.)	$N_{Tm}$ ( $10^{20}$ cm $^{-3}$ )	épaisseur (mm)	ouverture (mm $^2$ )
0,5	0,35	9,30( $N_g$ )	2,56( $N_m$ ) $\times$ 3,12( $N_p$ )
1,5	1,14	5,97( $N_g$ )	3,72( $N_m$ ) $\times$ 4,10( $N_p$ )
3,0	2,41	4,91( $N_m$ )	3,73( $N_m$ ) $\times$ 4,09( $N_p$ )

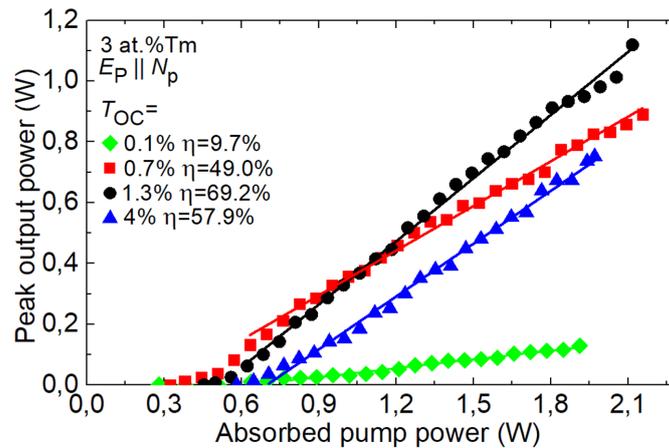
Le cristal le plus fortement dopé (3,0 % at.), parmi ceux dont l'on disposait, s'est avéré le plus performant, confirmant encore une fois le rôle bénéfique de l'ETU.

L'absorption en régime laser sur un passage de la pompe est calculée à partir de la valeur au seuil de l'absorption en régime non laser  $\eta_{abs,NL}(P_{seuil}) = \frac{P_{abs}}{P_{inc}}$ , avec  $P_{inc}$  la puissance incidente avant le cristal et  $P_{abs}$  la puissance absorbée dans le cristal, déterminée sur deux passages dans le cristal. On tient compte des pertes de Fresnel sur la première face cette portion de la pompe qui est réfléchiée ne pénètre pas dans le cristal. En revanche, on ne tient pas compte des pertes de Fresnel sur la deuxième face du cristal car la partie réfléchiée à cet endroit revient dans le cristal et peut donc être absorbée. De même, sur le deuxième passage, la puissance réfléchiée sur la première face rencontrée est renvoyée vers le coupleur et revient dans le cristal (on néglige la partie qui traverse le coupleur à ce moment). Finalement, l'expression de l'absorption totale est :

$$\eta_{abs,2-passages} = \eta_{abs,NL}(P_{seuil}) \left(1 - \delta_{Fresnel}\right) \left(2 - \eta_{abs,NL}(P_{seuil})\right) \quad (\text{III.36})$$

avec  $\eta_{abs,NL}(P_{seuil})$  l'absorption au seuil et  $\delta_{Fresnel}$  les pertes par réflexion de Fresnel sur l'interface. Les valeurs de l'indice de réfraction à la longueur d'onde de pompe sont calculées à partir de [331].

La valeur de l'absorption décroît avec la transmission du coupleur de sortie et va de 86,1 % ( $T_{oc} = 0,1$  %) à 79,4 % ( $T_{oc} = 4,0$  %).

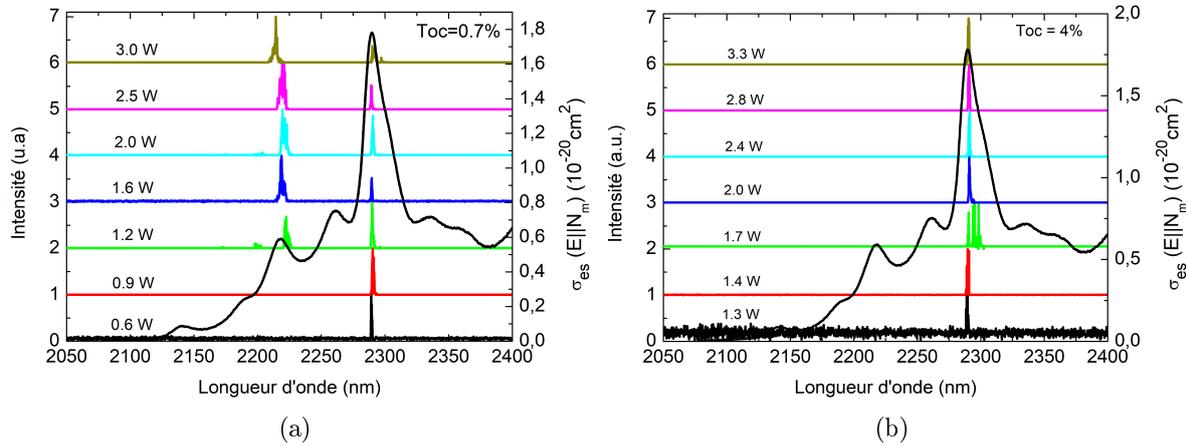


**FIGURE III.36** – Courbes de rendement du laser généré par le cristal de KLuW à 2,22 et 2,29  $\mu\text{m}$ . La pompe a une longueur d'onde  $\lambda_P = 793,8$  nm et une polarisation  $E_P || N_p$ , tandis que le laser est polarisé  $E_l || N_m$ .

Les courbes de rendement, pour les différents coupleurs de sortie, sont représentées figure [III.36]. Pour le meilleur coupleur de sortie – celui dont la transmission est égale à

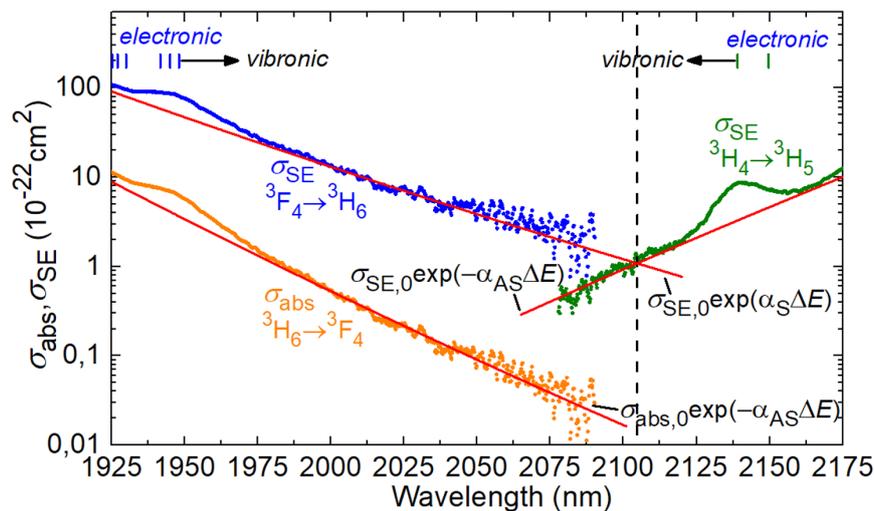
1,3 % – le laser génère un maximum de 1,12 W (puissance crête) à 2,22 et 2,29  $\mu\text{m}$ , avec un rendement par rapport à la puissance absorbée de 69,2%. Le seuil laser augmente avec la transmission du coupleur de sortie, passant de 0,28 W pour  $T_{oc} = 0,1\%$  à 0,58 W pour  $T_{oc} = 4,0\%$ . La lumière générée est polarisée rectilignement ( $E_l \parallel N_m$ ) à plus de 99 %, la polarisation étant sélectionnée par le maximum de section efficace.

Le spectre du laser en fonction de la puissance de pompe est représenté pour chaque coupleur sur la figure III.37.



**FIGURE III.37** – Spectre d'émission du laser Tm :LuW (3 % at.) sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  en fonction de la puissance de pompe absorbée, pour (a)  $T_{oc} = 0,7\%$  et (b)  $T_{oc} = 4\%$ .

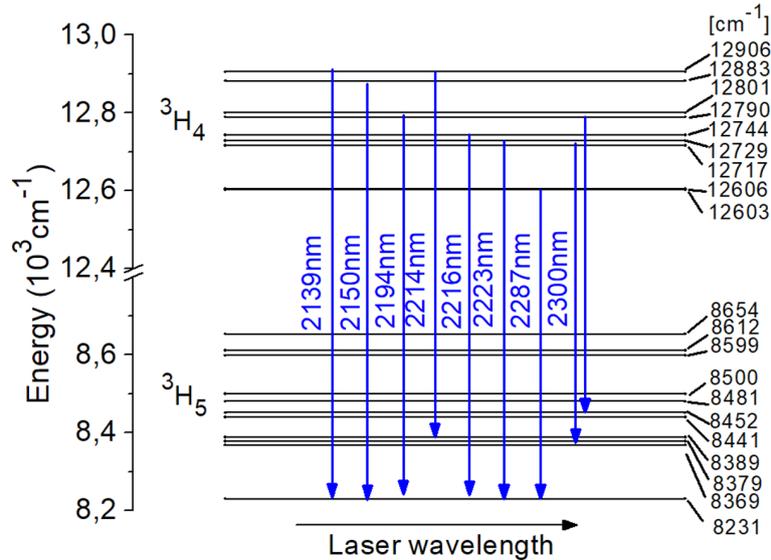
On voit que près du seuil, la longueur d'onde est toujours de 2,29  $\mu\text{m}$  (ce qui correspond au maximum de la section efficace d'émission), alors que lorsque la puissance de pompe augmente, d'autres pics apparaissent à une longueur d'onde plus courte (excepté pour le coupleur de plus forte transmission – 4,0 %).



**FIGURE III.38** – Couplage électron-phonon dans le KLuW. *Points oranges, bleus et verts* : points expérimentaux des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée (transitions  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ,  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , respectivement, pour la polarisation  $E \parallel N_m$ ). *lignes rouges* : ajustement exponentiel des queues de phonons (équation). *tirets verticaux bleus et verts* : longueurs d'onde des transitions purement électroniques entre les sous-niveaux Stark des multiplets impliqués. *Ligne verticale pointillée* : longueur d'onde pour laquelle les sections efficaces d'émission des deux transition sont égales.

Comme dans le Tm :YAG, l'attribution des pics autour de 2,15-2,2  $\mu\text{m}$  est délicate en raison du recouvrement entre la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  et la queue de phonon de la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (voir figure III.38).

Lorsque l'on calcule les longueurs d'onde des transitions entre les différents sous-niveaux Stark (figure III.39), on se rend compte que chaque pic observé (à 2139, 2150, 2194, 2214, 2216, 2223, 2287 et 2300 nm) correspond à une transition purement électronique de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ . De plus, toutes ces longueurs d'onde étant supérieures à celle pour laquelle les sections efficaces d'émission sur les transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  et  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  sont égales, on peut raisonnablement assigner les raies laser observées à la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ .



**FIGURE III.39** – Positions des sous-niveaux Stark des multiplets  ${}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{H}_5$  et longueurs d'onde des transitions entre ces sous-niveaux, dans le Tm : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, d'après [272].

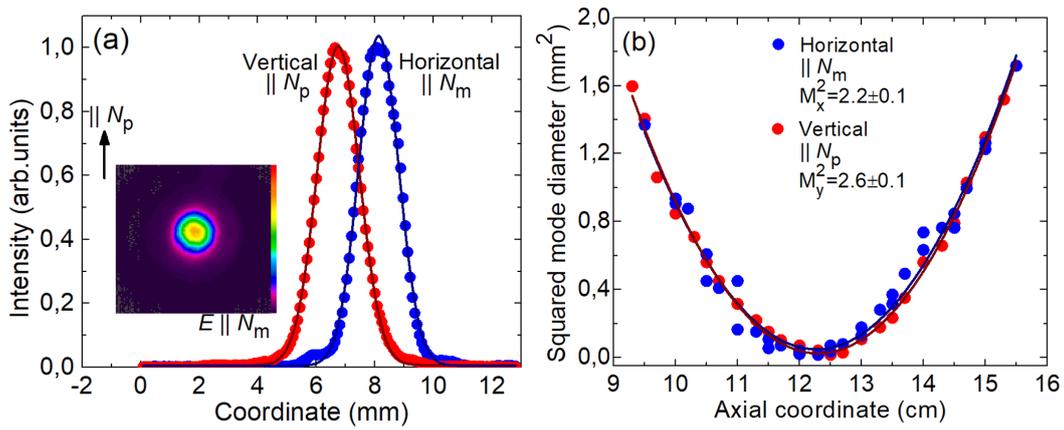
Le profil spatial du laser Tm :KLuW mesuré en champ lointain est représenté sur la figure III.40; on peut voir qu'il est quasi-circulaire, en accord avec le faible astigmatisme de la lentille thermique dans le KLuW lorsqu'il est taillé selon l'axe  $N_g$  [273]. Le profil d'intensité dans les plans ( $x, ||N_m$  et  $y, ||N_p$ ) peut être ajusté par une distribution gaussienne comportant de faibles rebonds, montrant un caractère légèrement multimode. Le  $M^2$  est mesuré comme étant égal à  $2,2 \pm 0,1$  et à  $2,6 \pm 0,1$  sur les axes  $x$  et  $y$ , respectivement.

Comme on l'a vu précédemment, les lasers sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  ne possèdent pas de filtrage spatial par réabsorption, il est donc courant d'y observer des modes d'ordre supérieur. L'absorption venant de la bande vibronique de la transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  est très faible et décroît exponentiellement avec la longueur d'onde (voir figure III.38).

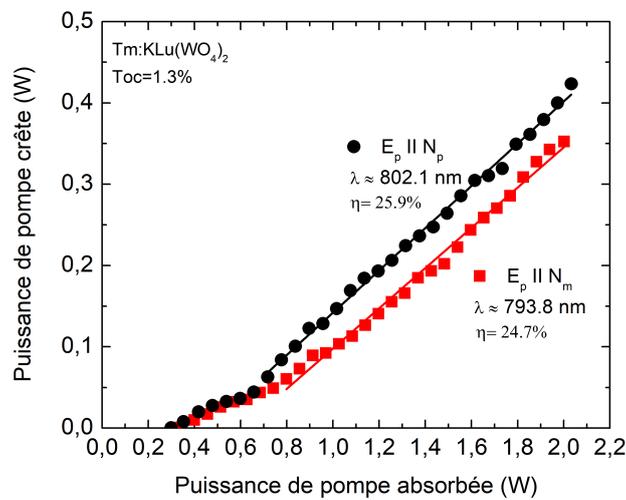
### Effet de la polarisation de la pompe

La forte anisotropie des propriétés spectroscopiques du Tm : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nous a permis de tester l'effet de la polarisation de la pompe sans changer celle du laser. On a mesuré (figure III.41) les performances d'un même cristal (celui dont le taux de dopage est de 1,5 % at.) avec le coupleur de transmission  $T_{oc} = 1,3$  %, en pompage parallèle à  $N_p$  puis à  $N_m$ . Les longueurs d'onde correspondantes sont respectivement 793,8 nm et 802,1 nm, correspondant aux pics d'absorption des spectres d'absorption polarisés (voir figure 3.2.2).

Le pompage avec  $E_p || N_p$  donne accès à un pic d'absorption très intense ( $\sigma_{abs} = 10,10 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) mais plus étroit (FWHM=1,6 nm) tandis que le pompage avec  $E_p || N_m$  donne accès à un pic plus faible ( $\sigma_{abs} = 5,92 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) mais plus large (FWHM=4,0 nm).



**FIGURE III.40** – Profil spatial du laser généré par le KLuW dopé à 3 % at. (a) : profil spatial du faisceau ; (b) mesure du  $M^2$ .



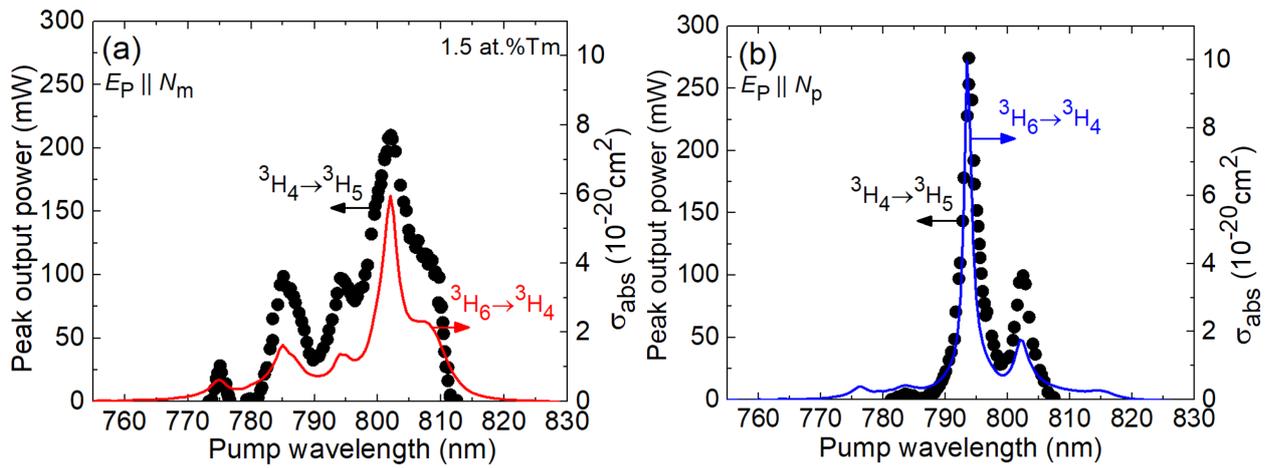
**FIGURE III.41** – Courbes de rendement pour un coupleur  $T_{oc} = 1,3 \%$  et pour un taux de dopage en ions  $\text{Tm}^{3+}$  de 1,5 % at., pour deux polarisations de la pompe :  $E_p \parallel N_m$  et  $E_p \parallel N_p$ .

Le spectre d'émission laser est le même dans les deux cas, avec un pic à  $2,29 \mu\text{m}$ . Un rendement presque identique est observé sur les deux polarisations ( $\eta^{E \parallel N_p} = 25,9 \%$  et  $\eta^{E_p \parallel N_m} = 24,7 \%$ ), mais le seuil est légèrement plus bas avec  $E_p \parallel N_p$  qu'avec  $E_p \parallel N_m$ , conduisant à des puissances de sortie légèrement supérieures ( $0,42 \text{ W}$  comparé à  $0,35 \text{ W}$ ). Les spectres d'excitation pour ces deux polarisations, toujours avec le cristal dopé à 1,5 % at., sont représentés sur la figure [III.42](#).

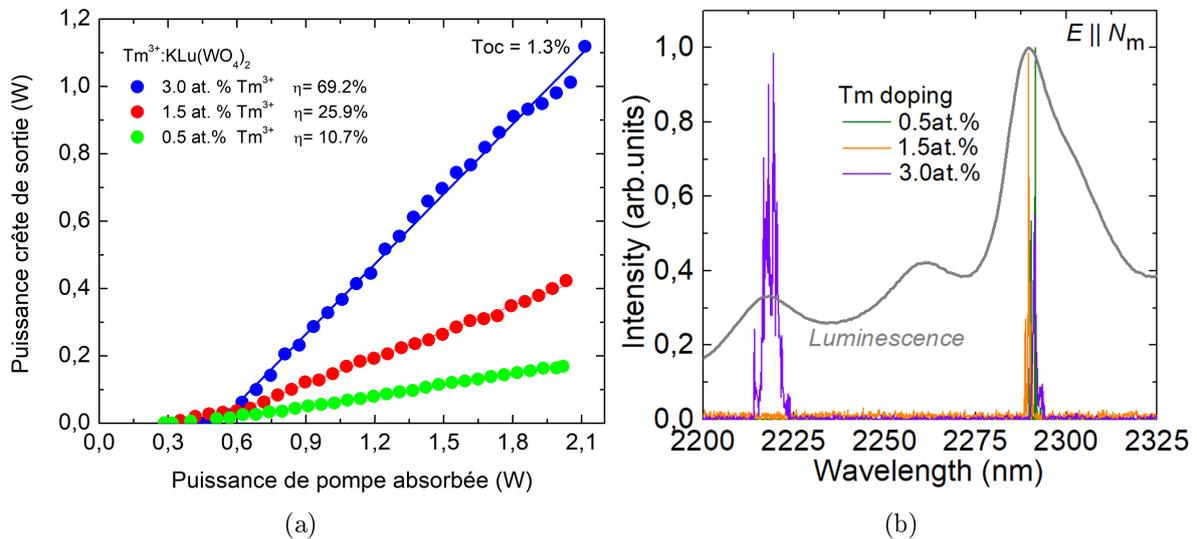
### Effet de la concentration en ions $\text{Tm}^{3+}$

On a ensuite voulu comparer les performances de cristaux ayant différentes concentrations en ions thulium. Les courbes de rendement (réalisées avec le même coupleur et la même polarisation de pompe,  $T_{oc} = 1,3 \%$  et  $E_p \parallel N_p$ ) sont représentées sur la figure [1.43\(a\)](#). On voit que le rendement  $\eta$  augmente énormément avec la concentration, passant de 10,7 % pour une concentration de 0,5 % at. à 69,2 % pour une concentration de 3,0 % at. Cela confirme les études précédentes sur les autres cristaux et la nécessité de travailler à plus forte concentration pour cette transition.

Le spectre d'émission est le même sur les trois cristaux (figure [1.43\(b\)](#)) mis à part le pic supplémentaire à  $2,22 \mu\text{m}$  discuté plus haut dans le cas du dopage le plus fort.



**FIGURE III.42** – Puissance en sortie en fonction de la longueur d’onde de pompe, pour  $E_p || N_m$  (a) et  $E_p || N_p$  (b), superposé avec le spectre d’absorption pour comparaison.  $P_{inc} = 1,8$  W,  $T_{oc} = 1,3$  %. Le laser émis est toujours polarisé selon  $E || N_m$  en raison de la section efficace d’émission.

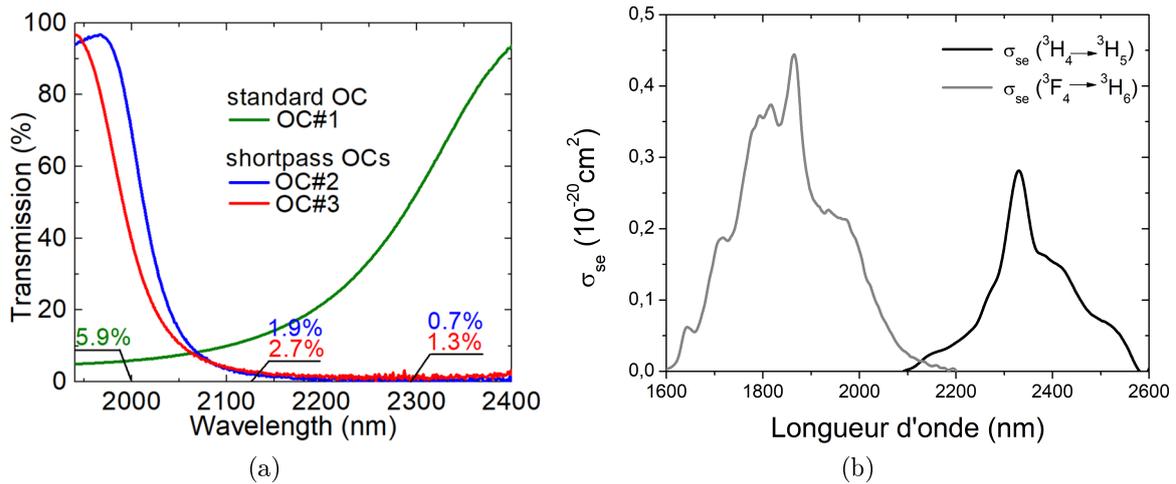


**FIGURE III.43** – Influence du taux de dopage en ions  $Tm^{3+}$  sur le laser KLuW. (a) Courbes de rendement pour différentes concentrations en ions  $Tm^{3+}$  dans le cristal de  $KLu(WO_4)_2$ . (b) Spectres d’émission des lasers  $Tm^{3+} : KLu(WO_4)_2$  étudiés pour différentes concentrations en ions thulium.  $T_{oc} = 1,3$  % ;  $E_L || N_m$ .

### 1.2.5 Tm :CNGG

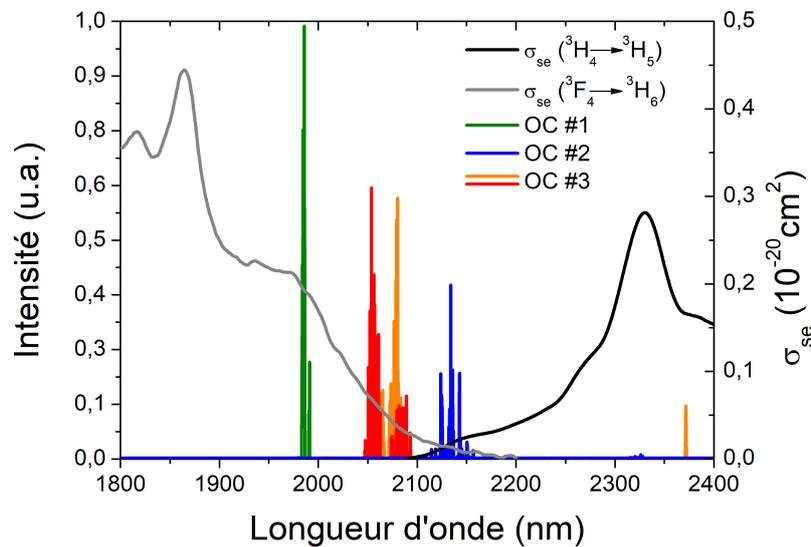
Comme on l’a vu dans le chapitre II, le CNGG est un cristal désordonné qui a permis d’obtenir des impulsions de durée record sur la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  [6, 259]. La largeur du pic d’émission à 2,3  $\mu m$  est la plus grande observée parmi les cristaux étudiés (132 nm à mi-hauteur, ce qui correspond à un potentiel en terme de durée d’impulsion de 42 fs). A notre connaissance, ce matériau n’avait jamais été testé sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  ni sur la partie vibronique de la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ .

L’échantillon utilisé ici est dopé à 3,2 % at. et mesure 6,0 mm d’épaisseur. On a utilisé les coupleurs dont la transmission est de 0,7 et 1,3 % à 2,3  $\mu m$  ; le seuil n’a pas pu être atteint avec celui à 4,0 %. Afin de comparer les deux transitions, on a aussi utilisé un coupleur de transmission 5,9 % à 1,9  $\mu m$ . La transmission des différents coupleurs est représentée figure 1.44(a).



**FIGURE III.44** – (a) Transmission des différents coupleurs utilisés avec le Tm :CNGG. (b) : Recouvrement spectral entre la partie vibronique de la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  et la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  dans le Tm :CNGG.

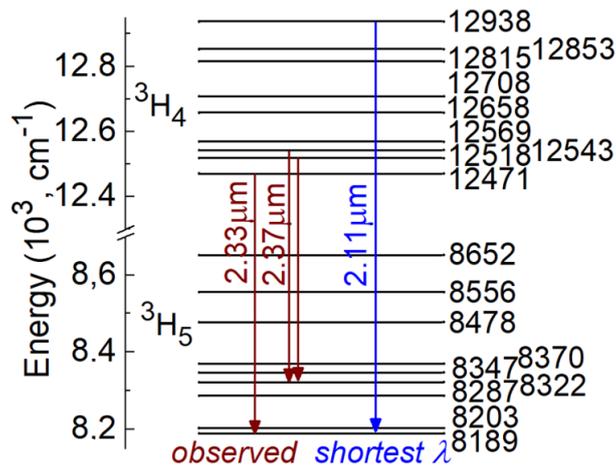
Sur la figure 1.44(b) représentant les sections efficaces d'émission du Tm :GNGG, on voit que, comme dans le YAG, la transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  possède une extension vibronique qui chevauche le début de la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ . Or les coupleurs utilisés jusqu'à présent à 2,3  $\mu\text{m}$  ont été prévus pour des cristaux ne présentant pas cette particularité. Sur la figure 1.44(a), on voit que la coupure des miroirs est plutôt située vers 2025 nm ; leur transmission à 2,1  $\mu\text{m}$  est de 1,9 % et de 2,7 %, ce qui en fait de bons coupleurs de sortie pour une émission vibronique au voisinage de cette longueur d'onde.



**FIGURE III.45** – Spectres des émissions laser obtenues avec ces différents coupleurs, superposés avec les spectres de fluorescence calibrés en section efficace, sur les transitions  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ .

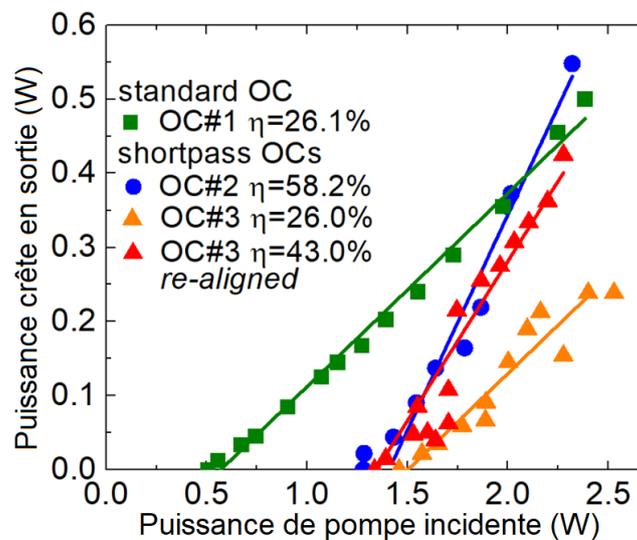
Comme dans le Tm :YAG et dans le Tm :KLuW, une émission vibronique est observée, avec des pics centrés autour de 2054, 2080 et 2134 nm, mais contrairement à ces cristaux où l'émission à  $\approx 2,3 \mu\text{m}$  était bien présente, on a observé seulement un très faible pic à 2,37  $\mu\text{m}$  (ainsi qu'une émission encore plus faible vers 2,32  $\mu\text{m}$  (voir figure III.45)).

L'émission à 2134 nm peut comporter à la fois une partie purement électronique entre deux sous-niveaux  ${}^3H_4$  et  ${}^3H_5$  et à une transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  vibronique. Les raies à 2054 et



**FIGURE III.46** – Attribution des pics observés à différentes transitions entre des sous-niveaux Stark des niveaux  ${}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{H}_5$ .

à 2080 nm ne peuvent être attribués qu'à la partie vibronique de la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . Quand aux petits pics autour de 2,32-2,37  $\mu\text{m}$ , ils appartiennent à la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  pure. Enfin, avec le coupleur adapté à une émission à 1,9  $\mu\text{m}$ , on a obtenu comme attendu une émission centrée exclusivement à 1,985  $\mu\text{m}$ , où il y a beaucoup plus de gain que sur la partie vibronique.



**FIGURE III.47** – Puissance en sortie du laser Tm :CNGG en fonction de la puissance de pompe incidente à  $\lambda_P = 785,8 \text{ nm}$ .

Les courbes de rendement obtenues avec les différents miroirs sont représentées figure [III.47](#). Les efficacités sont bonnes, jusqu'à 58,2 % par rapport à la puissance de pompe incidente à 2,23  $\mu\text{m}$ , et sont meilleures sur la partie vibronique que sur la partie purement électronique de la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . Il faudrait néanmoins tester d'autres transmissions à 1,9  $\mu\text{m}$  pour réaliser une étude plus détaillée.

Il devrait être possible d'obtenir une émission purement à 2,3  $\mu\text{m}$  dans le Tm :CNGG, à condition de disposer de coupleurs de sortie avec une coupure située à 2,2  $\mu\text{m}$  au lieu de 2,05  $\mu\text{m}$ , et en utilisant un cristal de plus faible dopage, le temps de vie du niveau  ${}^3\text{H}_4$  étant court (0,181 ms, voir partie [3.1](#)). Au vu de l'exceptionnelle largeur du pic d'émission, il s'agit d'un cristal très prometteur pour la génération d'impulsions ultracourtes.

## Conclusion

On a ainsi montré l'intérêt de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  pour générer une émission laser efficace à 2,3  $\mu\text{m}$ , y compris dans des matériaux à plus haute énergie de phonons que les fluorures, y compris dans des matériaux avec un taux de dopage  $> 2\%$ . Les performances obtenues, en particulier dans les cristaux fortement dopés, sont explicables grâce à un mécanisme d'interactions entre ions, l'ETU (*Energy Transfer Upconversion*). L'ETU permet d'obtenir des efficacités dépassant très largement la limite de Stokes, et donc des rendements quantiques dépassant l'unité : un photon de pompe absorbé génère plus d'un photon laser.

Le tableau III.4 résume les caractéristiques des lasers obtenus dans les cristaux de  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{YAlO}_3$ , YAG,  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  et CNGG qui ont fait l'objet de cette étude.

Les puissances obtenues dans la plupart d'entre eux, excepté le CNGG, avoisinent ou dépassent le watt ; les rendements par rapport à la puissance absorbée dépassent très largement la limite de Stokes (qui est de l'ordre de 33-35 % selon les cristaux pour cette transition) grâce à l'ETU. Les très bons rendements en puissance incidente observés ici avec une source de pompe monomode de laboratoire permettent d'envisager le pompage par diode, qui a été étudié au laboratoire en marge de cette thèse [165], dans les cristaux de YLF, YAG et YAP avec une diode commerciale de 20 W. Le cristal de YAP a en particulier permis d'obtenir jusqu'à 2,68 W à 2274 nm avec 33,1 % de rendement par rapport à la puissance de pompe incidente. Dans le YLF et le YAG, les rendements obtenus étaient respectivement de 26,7 % et 7,3 %.

Dans les matrices à plus haute énergie de phonons, en particulier dans le CNGG, un processus de couplage entre les niveaux électroniques des ions et vibroniques de la matrice permettent d'obtenir une émission *vibronique*, assistée par une émission de phonons.

Ces travaux mettent donc aussi en lumière la nécessité de bien connaître la spectroscopie ainsi que les mécanismes de transferts entre ions et le couplage avec les modes de vibration de la matrice pour comprendre le fonctionnement de cette transition laser.

**TABLE III.4** – Récapitulatif sur les lasers étudiés au cours de cette thèse en pompage direct : taux de dopage utilisé, énergie de phonon du matériau  $h\nu_{ph}$ , temps de luminescence  $\tau_{lum}$  au taux de dopage utilisé, longueur d'onde de pompe, puissance de pompe incidente au seuil  $P_{inc}$ , puissance de sortie maximale obtenue, rendement par rapport à la puissance de pompe incidente  $\eta_{inc}$  et par et absorbée  $\eta_{abs}$ , longueur d'onde laser  $\lambda_l$ , polarisation du laser. Les valeurs sont notées pour le coupleur de transmission  $T_{oc} = 1,3\%$ .

cristal	dopage (% at.)	$h\nu_{ph}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_{lum}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\lambda_P$ (nm)	$P_{seuil}$ (mW)	$P_{out}$ (mW)	$\eta_{inc}$ (%)	$\eta_{abs}$ (%)	$\lambda_l$ ( $\mu\text{m}$ )	Pol.
YLF	3,5	460	160	780	400	730	34,6	47,3	2,305	$\pi$
KYF	5,0	501	59	773	930	840	47,7	53,8	2,34	
YAG	3,2	857	83	781	860	1070	44,4	46,3	2,19 ; 2,32	
YAP	1,5	552	205	776	1030	199	18,6	25,1	2,273 ; 2,318	$E  b$
	1,8		156		441	968	57,3	61,8		
KLuW	0,5	907	218	794	345	170	8,6	10,7	2,22 ; 2,29	$E  N_m$
	1,5		126		351	420	22,1	25,9		
	3,0		52		534	1120	58,3	69,2		
CNGG	3,2	848	181	786	1336	425	43,0	53,7	2,13	

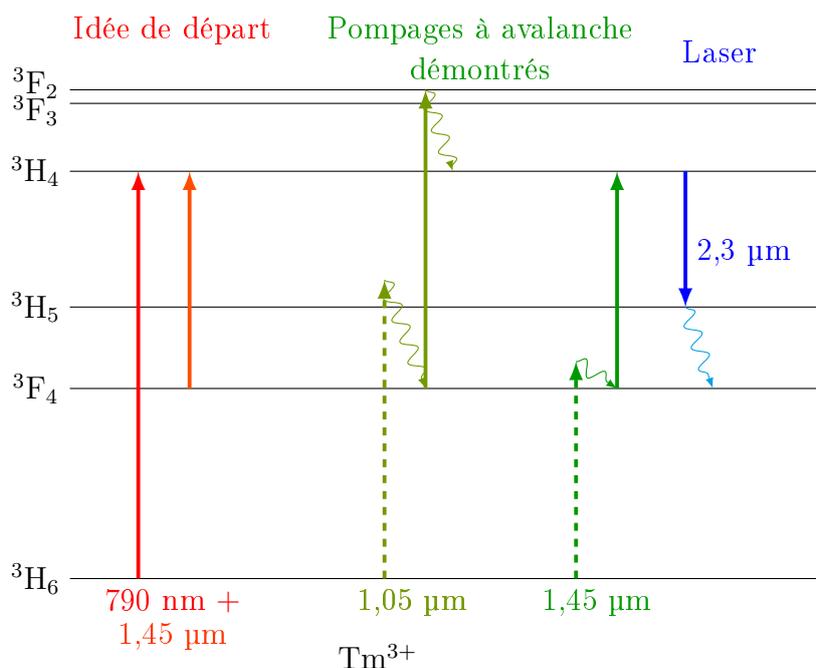
## 2. Le régime laser en pompage à upconversion

### 2.1 Le mécanisme d'avalanche de photons

#### 2.1.1 Introduction

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'à fort taux de pompage, l'essentiel des ions est stocké dans le niveau  ${}^3F_4$ . Notre idée initiale était donc de donner un « coup de pouce » à la transition à  $2,3 \mu\text{m}$  en ajoutant une pompe secondaire à  $1,45 \mu\text{m}$ , afin de vider ce niveau. Les spectres d'ESA du Tm :YLF sur la polarisation  $\pi$  étaient connus dans le laboratoire (ils avaient été mesurés par A. Braud pendant sa thèse [136]).

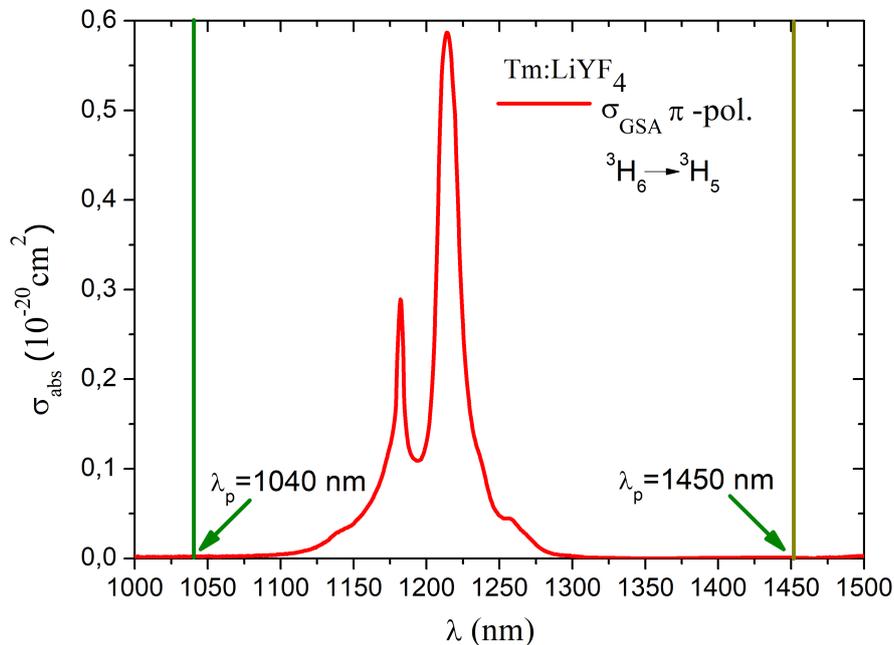
Nous avons réalisé cette expérience sur un cristal de Tm :YLF, avec une diode de  $300 \text{ mW}$  à  $1450,0 \pm 05 \text{ nm}$  provenant de la société 3sp technologies, et avec le Ti :Saphir comme pompe principale à  $780 \text{ nm}$ . Les premiers résultats montraient un effet clair d'abaissement du seuil (de  $12$  à  $32\%$  selon les coupleurs), tandis que le rendement restait quasiment identique. Cependant, la faible accordabilité de la diode ne permettait pas d'atteindre le maximum du pic d'ESA, situé à  $1451,9 \text{ nm}$ , et le recouvrement entre la diode laser et le Ti :Saphir ainsi qu'avec le mode laser, était imparfait.



**FIGURE III.48** – Schémas de pompage à upconversion de la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  démontrés dans ce travail. L'idée de départ du double pompage est aussi représentée. *flèches pleines* : transitions résonantes (en absorption ou en émission) ; *flèches pointillées* : transitions assistées par émission de phonons ; *flèches ondulées* : désexcitations non radiatives, par émission de phonons.

En cherchant comment rendre les résultats plus probants, nous avons utilisé les raies d'ESA situées autour de  $1,04 \mu\text{m}$ , avec toujours pour but de faire du double pompage. La seule source à  $1,05 \mu\text{m}$  disponible à ce moment était le Ti :saphir, que nous avons accordé sur la raie d'ESA. De façon surprenante, A notre grande surprise, le cristal est devenu encore plus lumineux qu'en pompage direct, avec une couleur d'un bleu intense, et nous avons observé du gain. L'effet laser a ainsi été obtenu en pompant exclusivement à  $1040 \text{ nm}$ , puis à  $1,45 \mu\text{m}$  avec la diode laser comme seule pompe.

A première vue, le fait que l'on arrive à peupler le niveau  ${}^3\text{H}_4$  suffisamment pour atteindre le seuil laser en pompant uniquement à 1,04 ou à 1,45  $\mu\text{m}$  paraît assez contre-intuitif : l'ion thulium n'absorbe en effet presque pas à ces longueurs d'onde. Plus précisément, elles sont situées dans la queue de phonons de la raie à  $\approx 1200$  nm (transition  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , voir figure III.49).



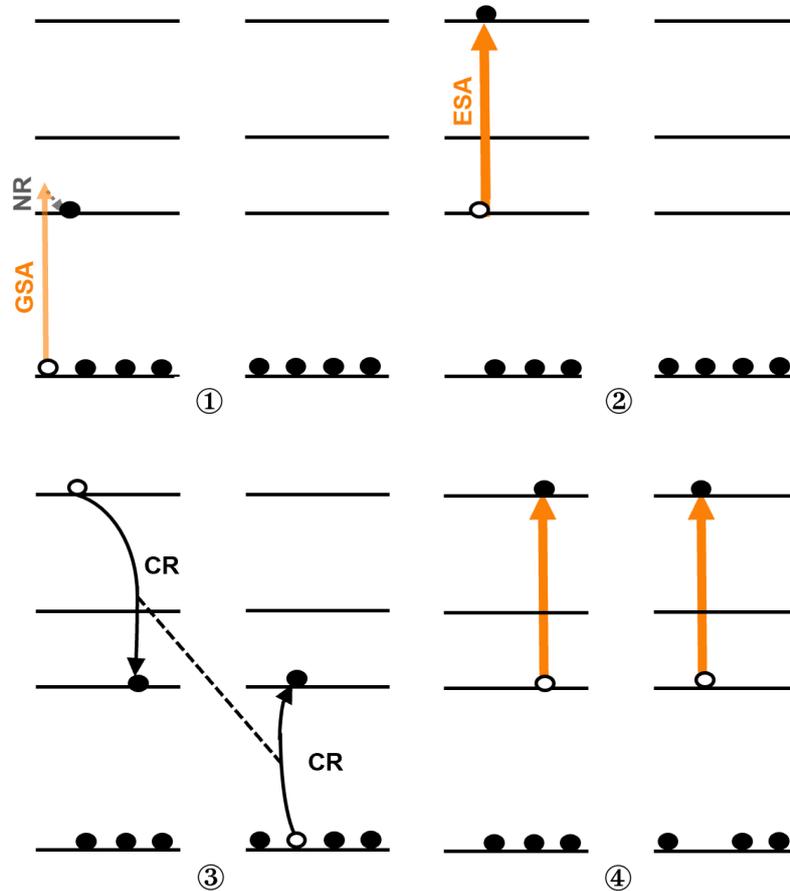
**FIGURE III.49** – Spectre d'absorption depuis le niveau fondamental dans la zone étudiée. Les longueurs d'onde de pompe avec lesquelles on a démontré un effet laser sont indiquées par les flèches vertes. On voit que l'absorption y est extrêmement faible.

En réalité, ce type de pompage repose sur un phénomène appelé *avalanche de photons* et a été étudié dans les années 1990, notamment par S. Guy pendant sa thèse [332, 333] et par M.F. Joubert [334, 335].

L'avalanche de photons a lieu lorsque la longueur d'onde de pompe est résonante avec une transition d'absorption depuis un état excité, mais n'est résonante avec aucune transition depuis le fondamental. La relaxation croisée intervient alors pour aider à franchir le « mur » de la première étape non résonante. Les étapes du processus sont les suivantes (voir figure III.50) :

- ① Au tout début, tous les ions sont dans l'état fondamental, le système n'absorbe donc que très peu la pompe. Quelques ions absorbent tout de même des photons de pompe avec une assistance des phonons de la matrice, et peuplent le niveau  ${}^3\text{F}_4$  ;
- ② Une fois dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$ , les ions sont pompés de façon résonante vers le niveau  ${}^3\text{H}_4$  grâce à l'ESA ;
- ③ Lorsqu'ils se retrouvent dans le niveau  ${}^3\text{H}_4$ , les ions peuvent interagir avec des voisins restés dans le fondamental par le biais de la relaxation croisée. Ils se retrouvent donc tous dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$ , alors que la moitié d'entre eux n'ont jamais absorbé de photons de pompe.
- ④ Une fois dans le  ${}^3\text{F}_4$ , tous ces ions absorbent des photons de pompe de façon résonante sur la transition d'ESA en direction du  ${}^3\text{H}_4$ , et vont porter vers le  ${}^3\text{F}_4$  les ions voisins qui sont toujours dans le niveau fondamental.
- ⑤ Ce processus se répète, en doublant à chaque itération le nombre d'ions dans le niveau  ${}^3\text{F}_4$ , jusqu'à atteindre le seuil laser.

Comme nous le verrons quand on le modélise, ce phénomène d'avalanche de photons présente un seuil distinct du seuil laser, défini par un taux de pompage et un taux de relaxation croisée en dessous desquels le phénomène ne peut pas se produire. Le passage de ce seuil est caractérisé par une augmentation brutale des populations des niveaux excités et par une dynamique temporelle particulière, qui sera vue plus en détail dans les parties suivantes.



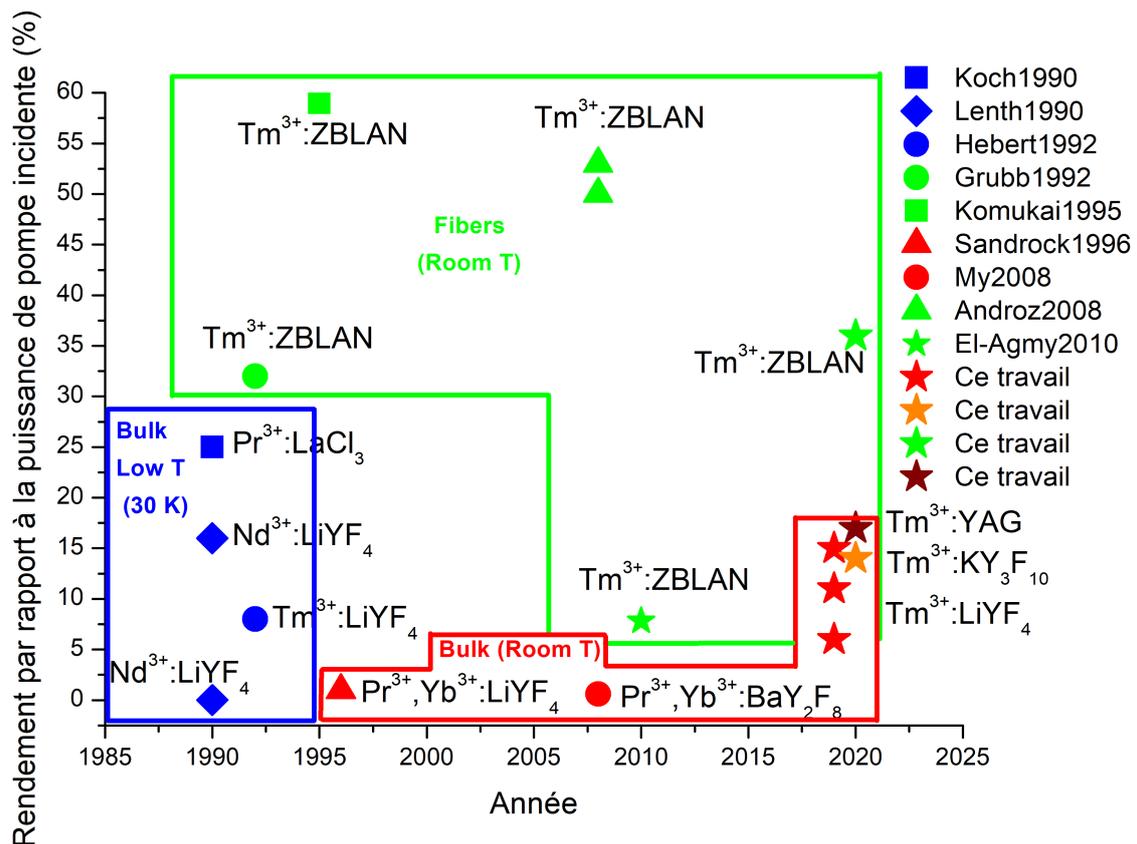
**FIGURE III.50** – Le mécanisme d'avalanche de photons. *GSA* : absorption depuis l'état fondamental (*Ground State Absorption*); *ESA* : absorption depuis l'état excité  ${}^3F_4$ ; *CR* : relaxation croisée. Les numéros se réfèrent au texte.

Lorsque la pompe est résonante à la fois avec l'ESA et avec l'absorption depuis le fondamental, on ne parle pas d'avalanche de photons, mais seulement d'upconversion, «l'upconversion» étant le terme général désignant le fait pour un ion de passer d'un niveau excité à un niveau plus excité, indépendamment du phénomène physique en jeu.

Le processus d'avalanche de photons a été découvert pour la première fois en fluorescence en 1979 dans des compteurs de photons en  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{LaBr}_3$  dopés au praséodyme [336]. Lorsque ce matériau était pompé avec une longueur d'onde correspondant à un pic d'ESA (mais pas d'absorption depuis le fondamental), une brusque augmentation de la fluorescence ainsi que de l'absorption de la pompe était constatée au-delà d'un certain seuil.

Le premier laser fonctionnant grâce à ce mécanisme de pompage ont été reportés en 1990, dans le  $\text{Nd}^{3+} : \text{LiYF}_4$  [337] et dans le  $\text{LaCl}_3$  [338]. D'autres ont suivi; un état de l'art des lasers de ce type reportés dans la littérature est représenté figure III.51.

On peut distinguer ici les lasers fibrés qui peuvent atteindre de bonnes efficacités, et les lasers à solide qui étaient soit refroidis à quelques dizaines de kelvin, soit fonctionnaient à température ambiante mais avec des efficacités très basses (<1%). Le processus



**FIGURE III.51** – Etat de l’art des lasers à avalanche reportés dans la littérature, classés en fonction de leur efficacité optique et de l’année de publication. *en bleu* : cristaux refroidis à l’hélium ou à l’azote liquide ; *en rouge* : cristaux fonctionnent à température ambiante ; *en vert* : lasers fibrés ; *étoiles* : lasers sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ . *Références* : Koch1990 : [338] ; Lenth1990 : [337] ; Hebert1992 : [339] ; Grubb1992 : [340] ; Komukai1995 : [143] ; Sandrock1996 : [341] ; My2008 : [342] ; Androz2008 : [343] ; El-Agmy2010 : [140].

d’avalanche de photons étant, comme on le verra, fortement dépendant de la densité de puissance de pompe, il est beaucoup plus facile à générer dans les fibres que dans les cristaux massifs.

L’un de ces articles fait état en 2010, d’un laser à 2,3  $\mu\text{m}$  dans une fibre ZBLAN pompé à 1064 nm [140] ; il s’agit de la première démonstration de laser à 2,3  $\mu\text{m}$  fonctionnant grâce à ce mécanisme de pompage. Il est en revanche resté relativement inaperçu dans la communauté.

## 2.1.2 Première démonstration

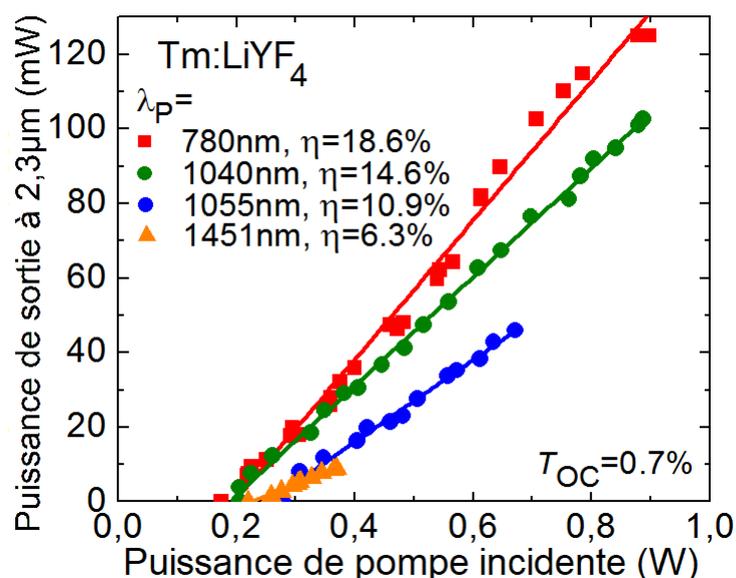
Le premier matériau dans lequel nous avons réalisé un laser pompé par avalanche de photons est le Tm :YLF. Nous avons utilisé la cavité plan-concave décrite dans la partie 1.1.1 et le cristal décrit dans la partie 1.1.1 (taillé selon l'axe  $a$ , dopé à 3,5 % at., de diamètre 8,5 mm et de d'épaisseur 8,1 mm).

Un effet laser a été obtenu avec les longueurs d'onde de pompe suivantes : 1040 nm, 1055 nm, 1450,5 nm. La même expérience en pompage direct (à 780 nm), dans des conditions identiques, a également été réalisée pour comparaison. A cette longueur d'onde ainsi qu'à 1040 et 1055 nm, nous avons utilisé un laser Ti :Saphir (Spectra physics, modèle 3900S, décrit dans la partie 1.1.1).

Le Ti :Saphir est capable de délivrer jusqu'à 3,2 W à 780 nm, 1,2 W à 1040 nm et 0,9 W à 1055 nm avec un  $M^2$  proche de 1 dans tous les cas. A 1040 et 1055 nm, un isolateur de Faraday (prévu pour fonctionner à 1064 nm) est utilisé pour empêcher les retours dans le laser et stabiliser celui-ci. Malgré cela, la stabilité en longueur d'onde n'excède jamais une vingtaine de minutes, le mode ayant tendance à sauter vers  $\approx 700 - 800$  nm. Toutes les mesures sont donc réalisées en contrôlant continûment la longueur d'onde de pompe à l'aide d'un OSA proche-infrarouge récupérant une petite fuite au niveau de l'entrée de l'isolateur. A 1055 nm, la stabilité du mode est nettement moins bonne et n'atteint que rarement les cinq minutes, rendant difficile les mesures.

A 1450 nm, nous avons utilisé une diode laser stabilisée par réseau de Bragg fibré (3SPTechnologies, modèle 1943 RAM), couplée dans une fibre à maintien de polarisation (Panda, PM15-U25D, Corning, N.A=0,09,  $\varnothing_{coeur} = 9,4 \mu\text{m}$ ), émettant jusqu'à 300 mW à 1050,5 nm, de largeur à mi-hauteur inférieure à 2 nm, et de  $M^2$  proche de 1.

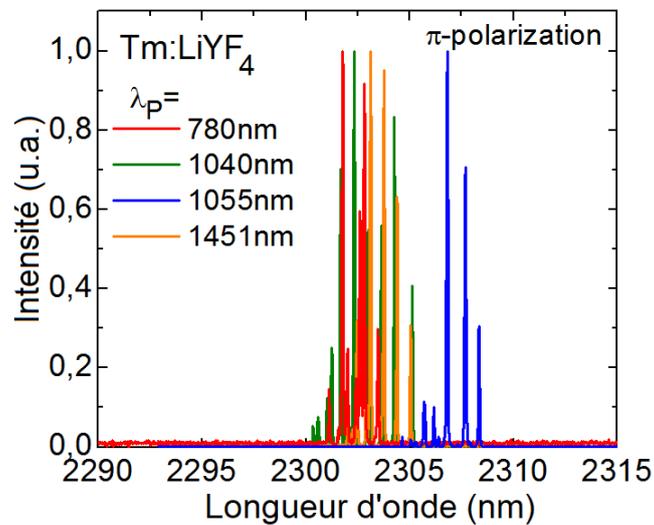
Le faisceau de pompe est focalisé dans le cristal à l'aide d'une lentille achromatique de 150 mm de focale ; le pompage ne se fait que sur un seul passage excepté à 780 nm en raison de la haute réflectivité du coupleur à cette longueur d'onde. Le rayon du faisceau de pompe dans le cristal au point focal est de  $60 \mu\text{m}$  pour le Ti :Saphir et de  $125 \mu\text{m}$  pour la diode, tandis que le rayon du mode laser est de  $70 \pm 5 \mu\text{m}$ . Toutes les mesures sont réalisées en régime continu. Par ailleurs, quelle que soit la longueur d'onde de pompe, le faisceau est polarisée selon  $\pi$ .



**FIGURE III.52** – Courbes de rendement des lasers à 2,3 μm dans le Tm : LiYF<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde de pompe  $\lambda_P$ .  $T_{OC}$  : transmission du coupleur de sortie ;  $\eta$  : rendement du laser par rapport à la puissance de pompe incidente.

La figure III.52 montre les dépendances de la puissance à 2,3  $\mu\text{m}$  en fonction de la puissance de pompe incidente.

Les spectres d'émission des lasers pompés par upconversion sont représentés figure III.53; ils ne varient pas significativement en fonction de la longueur d'onde de pompe.



**FIGURE III.53** – Courbes de rendement des lasers à 2,3  $\mu\text{m}$  dans le Tm : LiYF<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde de pompe  $\lambda_P$ .  $T_{OC}$  : transmission du coupleur de sortie ;  $\eta$  : rendement du laser par rapport à la puissance de pompe incidente.

Le tableau III.5 regroupe les caractéristiques des lasers étudiés, en terme de puissance de seuil et de sortie, d'absorption et de rendement.

**TABLE III.5** – Caractéristiques des lasers Tm : LiYF<sub>4</sub> étudiés, pour différentes longueurs d'onde de pompe

$\lambda_P$ (nm)	$P_{seuil}^{inc}$ (mW)	$P_{out}$ (mW)	$\lambda_L$ (nm)	$\eta_{abs}^L$ (%)	$\eta$ vs. $P_{inc}$ (%)	$\eta$ vs. $P_{abs}$ (%)	$P_{seuil}^{abs}$ (mW)
780	183	125	2303	$\approx 67,6$	18,6	27,5	124
1040	205	102	2302	14,1-53,7	14,6	21,1	30
1055	278	46	2307	47,6-62,0	10,9	14,5	118
1450,5	220	10	2303	45,0-51,1	6,3	9,4	97

On voit que les seuils sont comparables sur les quatre longueurs d'onde de pompe. Les performances en terme de puissance et de rendement sont légèrement moins bonnes avec le pompage à 1040 nm qu'avec le pompage classique mais cela peut tout à fait être attribué au fait que la pompe est en simple passage à 1040 nm et en double passage à 780 nm. Sur ce cristal, en pompage direct, nous avons en effet constaté un gain d'environ 30 % sur la puissance en sortie lors de l'ajout d'un deuxième passage III.7. Malheureusement, nous n'avons pas pu monter plus en puissance en raison des limitations du Ti :Saphir.

Les performances sont moins bonnes en pompage à 1055 nm et à 1451 nm mais cela peut s'expliquer par le mode spatial très dégradé du Ti :Saphir à 1055 nm et par le mauvais recouvrement de la diode avec le mode laser.

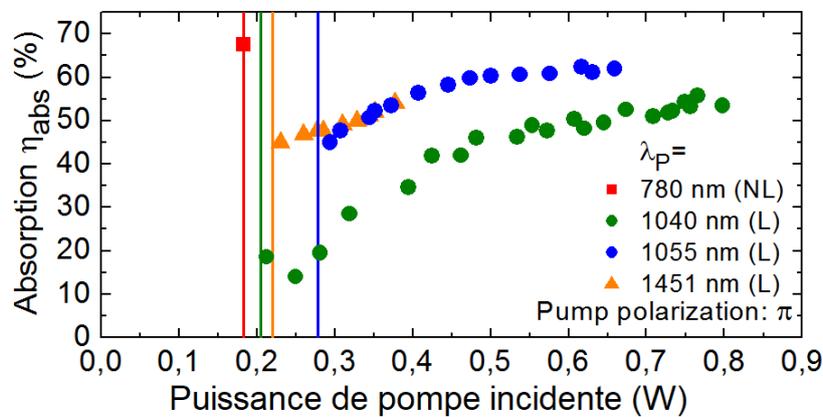
Un des aspects singuliers des lasers reposant sur un mécanisme d'avalanche de photons et que l'absorption, au lieu de rester constante une fois le seuil atteint, suit exactement le chemin inverse : elle est basse près du seuil et augmente avec la puissance de pompe.

III.7. Une autre cavité utilisée pour des tests en régime impulsionnels, non décrite ici, permet en effet d'ajouter ou non le deuxième passage de la pompe

Cela vient du fait que la population du niveau  ${}^3F_4$  de départ de l'absorption augmente en fonction de la puissance de pompe. L'absorption augmente donc fortement au niveau du seuil de l'avalanche de photons puis continue à augmenter plus lentement.

Afin de mettre ce phénomène en évidence, nous avons mesuré l'absorption de la pompe en fonction de la puissance de celle-ci (figure III.54). La pompe transmise à travers le coupleur de sortie a été mesurée à l'aide d'un filtre passe bas coupant l'émission laser. Le coupleur ayant une transmission inférieure au pour-cent à 780 nm, il n'a pas été possible de réaliser cette mesure pour le pompage direct. La valeur représentée à cette longueur d'onde est donc la valeur en régime non laser prise au niveau du seuil ; cette valeur est censée être constante.

On voit que dans le cas du pompage à 1040 nm, l'absorption passe de 20 % au seuil (à  $P_p \approx 0,2$  W) à près de 54 % à 0,8 W de pompe, où elle commence à saturer. L'augmentation de l'absorption est liée au peuplement de plus en plus important du niveau  ${}^3F_4$ .



**FIGURE III.54** – Absorption de la pompe en fonction de la puissance, aux différentes longueurs d'onde de pompe  $\lambda_p$ . L : en régime laser ; NL en régime non laser ; lignes verticales : seuils laser.

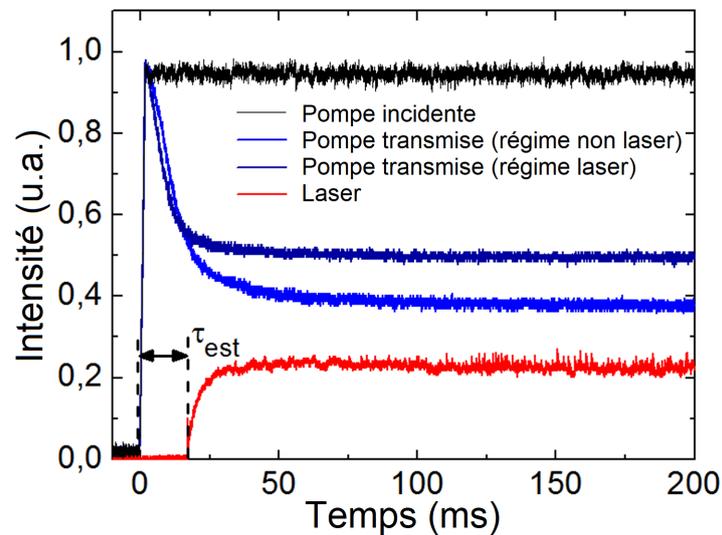
La dynamique temporelle est elle aussi très différente dans le cas de l'avalanche de photons. S. Guy a montré dans sa thèse [332] que, au voisinage du seuil, il y a un délai entre le moment où la pompe est allumée et le moment où l'avalanche est amorcée. Ce délai, appelé « temps d'établissement » de l'avalanche, tend typiquement vers la centaine de microsecondes.

On remarque clairement cette différence de dynamique lors des réglages. Par exemple, lorsque l'on déplace le cristal pompé, on voit le trait de fluorescence se déplacer avec un délai visible à l'œil nu.

Nous avons donc cherché à mettre ce phénomène en évidence. La figure III.55 montre la dynamique du laser pompé à 1040 nm. Différentes photodiodes captant la pompe incidente, transmise et le laser sont placées à différents endroits du montage et leur signal au début d'un créneau de pompe est enregistré. Le signal de la pompe transmise a été mesuré dans les mêmes conditions en régime laser et non laser en dérégulant légèrement la cavité.

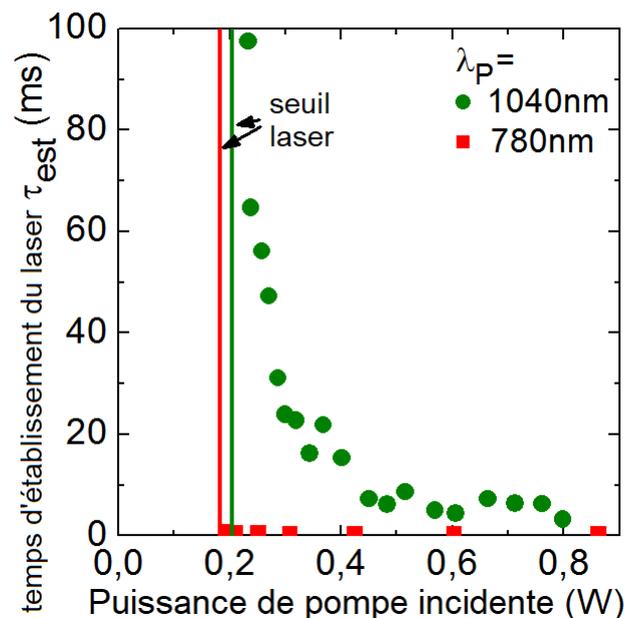
On voit sur la figure III.55 que le laser se met en route un certain temps (plusieurs dizaines de millisecondes, noté  $\tau_{est}$  pour *establishment time*) après l'allumage de la pompe. Quant à l'absorption de la pompe, elle augmente rapidement au démarrage et beaucoup plus lentement une fois le régime laser atteint. Par ailleurs, l'absorption est plus grande en régime laser qu'en régime non laser.

La mesure du délai de démarrage du laser  $\tau_{est}$  en fonction de la puissance de pompe, pour les longueurs d'onde de pompe 780 nm et 1040 nm, est représentée sur la figure



**FIGURE III.55** – Dynamique temporelle du laser pompé à 1040 nm, ainsi que de la pompe incidente et transmise. ( $P_{inc} = 350$  mW)

### III.56

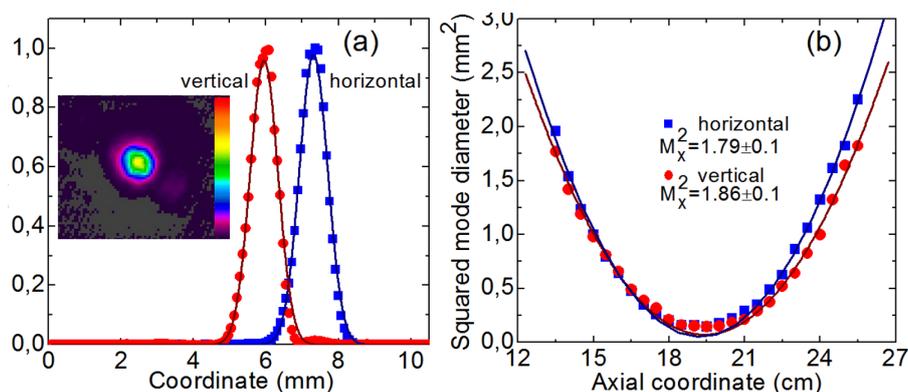


**FIGURE III.56** – Temps d'établissement du laser en fonction de la puissance de pompe incidente pour  $\lambda_P = 780$  nm et pour  $\lambda_P = 1040$  nm.

Cette expérience met en évidence la différence entre les deux types de pompage : à 780 nm, le temps d'établissement est constant et inférieur à 1 ms quelle que soit la puissance de pompe. En revanche, à 1040 nm, on retrouve bien le comportement asymptotique au voisinage du seuil prédit par S. Guy [332]. A fort taux de pompage, le temps d'établissement diminue et se rapproche de celui en pompage direct.

Nous avons également mesuré l'aspect et la divergence du mode laser (figure III.57) ; le mode est quasi symétrique et le  $M^2$  est mesuré égal à  $1,79 \pm 0,1$  et  $1,86 \pm 0,1$  dans les deux directions.

Nous avons ainsi réalisé la première démonstration de laser à 2,3  $\mu\text{m}$  pompé par un mécanisme d'avalanche de photons dans un cristal massif. Le rendement était supérieur d'un ordre de grandeur à ceux reportés dans la littérature sur ce type de laser fonctionnant



**FIGURE III.57** – Aspect du mode laser et mesure de sa divergence. ( $\lambda_P = 1040$  nm,  $P_{inc} = 0,69$  W).

à température ambiante. Les caractéristiques spécifiques de ce schéma de pompage en terme d'absorption et de dynamique temporelle a été mis en évidence et comparé au pompage direct.

Les performances en terme de seuil, de rendement et de puissance de sortie sont assez proches, à puissance égale, à ceux obtenus en pompage direct, et pourront être améliorées en utilisant une pompe plus stable et délivrant plus de puissances à ces longueurs d'onde, par exemple un laser Yb ou Nd.

Ce schéma de pompage est particulièrement intéressant dans les cas où il est nécessaire de disposer d'une pompe brillante (par exemple, dans les fibres monomodes ou les guides gravés dans des cristaux, ou encore dans des laser verrouillés en phase par effet Kerr, qui sont plus sensibles à la qualité de la pompe).

Par ailleurs, dans les fibres ou les guides d'onde, à cause du gain très élevé causé par le confinement du mode de pompe, il est parfois difficile de supprimer la transition à  $1,9 \mu\text{m}$  en pompage direct. En pompage à upconversion, en raison de l'absorption résonante à partir du niveau  $^3F_4$ , ce niveau est beaucoup moins peuplé qu'en pompage direct, ce qui est un atout pour réduire la compétition avec la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ .

Ce schéma de pompage pourrait également être utile dans les matériaux à fort taux de relaxation et où le rapport entre les temps de luminescence des niveaux  $^3H_4$  et  $^3F_4$  est défavorable, comme le  $\text{CaF}_2$  par exemple.

On va maintenant essayer de mieux comprendre le fonctionnement de ce nouveau schéma de pompage à travers une modélisation analytique et numérique du système.

### 2.1.3 Modélisation

#### En dessous du seuil laser

Dans cette partie, nous avons développé un modèle à partir du formalisme développé par S. Guy pendant sa thèse [332], qui portait sur l'émission dans le bleu à partir du niveau  $^1G_4$  du thulium.

En dessous du seuil, il est possible de modéliser le système par les équations de populations suivantes :

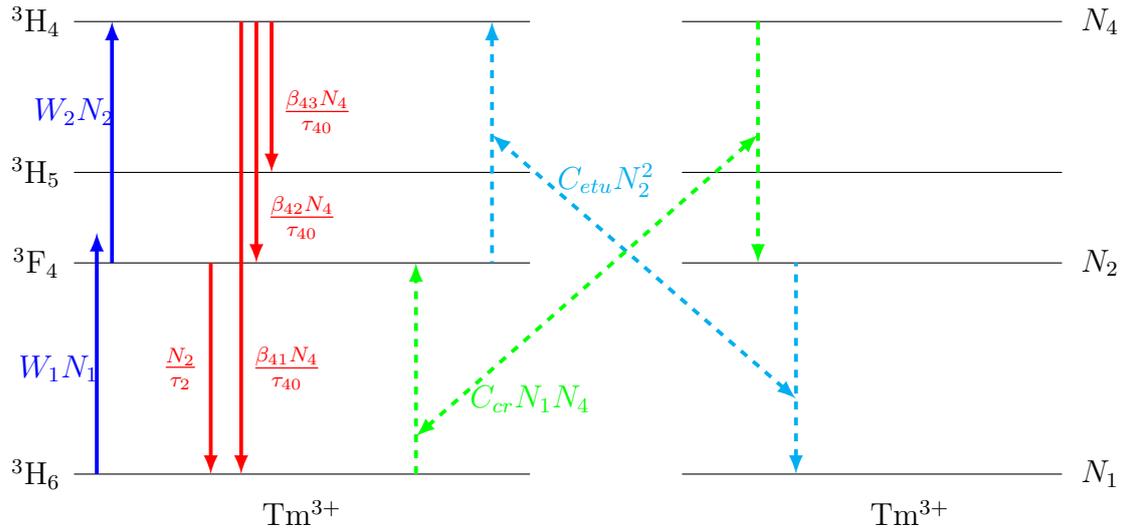
$$\frac{dN_1}{dt} = -W_1N_1 + \frac{N_2}{\tau_2} + \frac{\beta_{41}N_4}{\tau_{40}} - K_{cr}N_1N_4 + K_{etu}N_2^2 \quad (\text{III.37a})$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_1N_1 - \left(W_2 + \frac{1}{\tau_2}\right)N_2 + \frac{(\beta_{42} + \beta_{43})N_4}{\tau_{40}} + 2K_{cr}N_1N_4 - 2K_{etu}N_2^2 \quad (\text{III.37b})$$

$$\frac{dN_4}{dt} = W_2N_2 - \frac{N_4}{\tau_{40}} - K_{cr}N_1N_4 + K_{etu}N_2^2 \quad (\text{III.37c})$$

$$N_t = N_1 + N_2 + N_4 \quad (\text{III.37d})$$

$$(\text{III.37e})$$



avec :

$N_i$  : les densités de populations dans l'état  $i$  ( $\text{m}^{-3}$ )

$W_1 = \frac{\sigma_1 \lambda_p P_p}{\pi \omega_p^2 h c}$  : le taux de pompage depuis le niveau  ${}^3\text{H}_6$  ( $\text{s}^{-1}$ )

$W_2 = \frac{\sigma_2 \lambda_p P_p}{\pi \omega_p^2 h c}$  : le taux de pompage depuis le niveau  ${}^3\text{F}_4$  ( $\text{s}^{-1}$ )

$\sigma_1$  : la section efficace d'absorption de l'état  ${}^3\text{H}_6$  vers l'état  ${}^3\text{F}_4$  ( $\text{m}^2$ )

$\sigma_2$  : la section efficace d'absorption de l'état  ${}^3\text{F}_4$  vers l'état  ${}^3\text{H}_4$  ( $\text{m}^2$ )

$\lambda_p$  : la longueur d'onde de pompe (nm)

$I_p$  : l'intensité de pompe ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )

$C_{cr}$  : le taux de relaxation croisée ( $\text{s}^{-1}$ )

$\beta_{ji}$  : les rapports de branchement du niveau  $j$  vers les niveaux  $i$

$\tau_{40}$  : le temps de vie intrinsèque du niveau  ${}^3\text{H}_4$  (s)

$\tau_2$  : le temps de luminescence du niveau  ${}^3\text{F}_4$  (s)

$K_{etu}$  : le taux d'ETU ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )

On vérifie que l'on a bien :

$$0 = \frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_3}{dt}$$

Afin d'alléger les calculs, on note  $r_2 = 1/\tau_2$ ,  $r_{41} = \beta_{41}/\tau_0$ ,  $r_{42} = (\beta_{43} + \beta_{42})/\tau_{40}$  et  $\gamma$  le rapport des taux de pompage  $W_1$  et  $W_2$  :

$$\gamma = \frac{W_1}{W_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$$

Étant donné que l'on se trouve sous le seuil, et que la population des niveaux excités est donc faible par rapport à celle du niveau fondamental, on néglige l'ETU.

On se place en régime permanent, où il n'y a plus de variations de populations. On annule donc toutes les dérivées du système [III.37](#) :

$$0 = -\gamma W_2 N_1 + r_2 N_2 + r_{41} N_4 - K_{cr} N_1 N_4 \quad (\text{III.38a})$$

$$0 = \gamma W_2 N_1 - (W_2 + r_2) N_2 + r_{42} N_4 + 2K_{cr} N_1 N_4 \quad (\text{III.38b})$$

$$0 = W_2 N_2 - (r_{41} + r_{42}) N_4 - K_{cr} N_1 N_4 \quad (\text{III.38c})$$

$$N_t = N_1 + N_2 + N_4 \quad (\text{III.38d})$$

$$(\text{III.38e})$$

En combinant les deux premières équations [III.8](#) du système [III.38](#), ainsi que l'égalité  $N_t = N_1 + N_2 + N_4$ , on obtient :

$$N_4 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{III.39a})$$

$$N_2 = \frac{\gamma W_2 - N_4(\gamma W_2 + r_{41} - K_{cr} + K_{cr} N_4)}{\gamma W_2 + K_{cr} N_4 + r_2} \quad (\text{III.39b})$$

$$N_1 = \frac{r_2 + N_4(r_{41} - r_2)}{\gamma W_2 + K_{cr} N_4 + r_2} \quad (\text{III.39c})$$

$$(\text{III.39d})$$

avec :

$$a = K_{cr}(2r_{41} + r_{42} - r_2 + W_2)$$

$$b = (r_{41} - K_{cr})W_2 + (r_{41} + r_{42})\gamma W_2 + r_2(K_{cr} + r_{41} + r_{42}) + \gamma W_2^2$$

$$c = -\gamma W_2^2$$

On va maintenant chercher à comprendre l'influence de la section efficace depuis le niveau fondamental, en particulier sur le seuil. On reprend l'équation [III.39a](#); dans le cas limite où  $W_2 \gg W_1$ , i.e.  $\beta \rightarrow 0$ , on obtient :

$$N_4^{(\beta=0)}(W_2) = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} = \begin{cases} 0 \\ \frac{(K_{cr} - r_{41})W_2 - r_2(K_{cr} + r_{41} + r_{42})}{K_{cr}(2r_{41} + r_{42} - r_2 + W_2)} \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

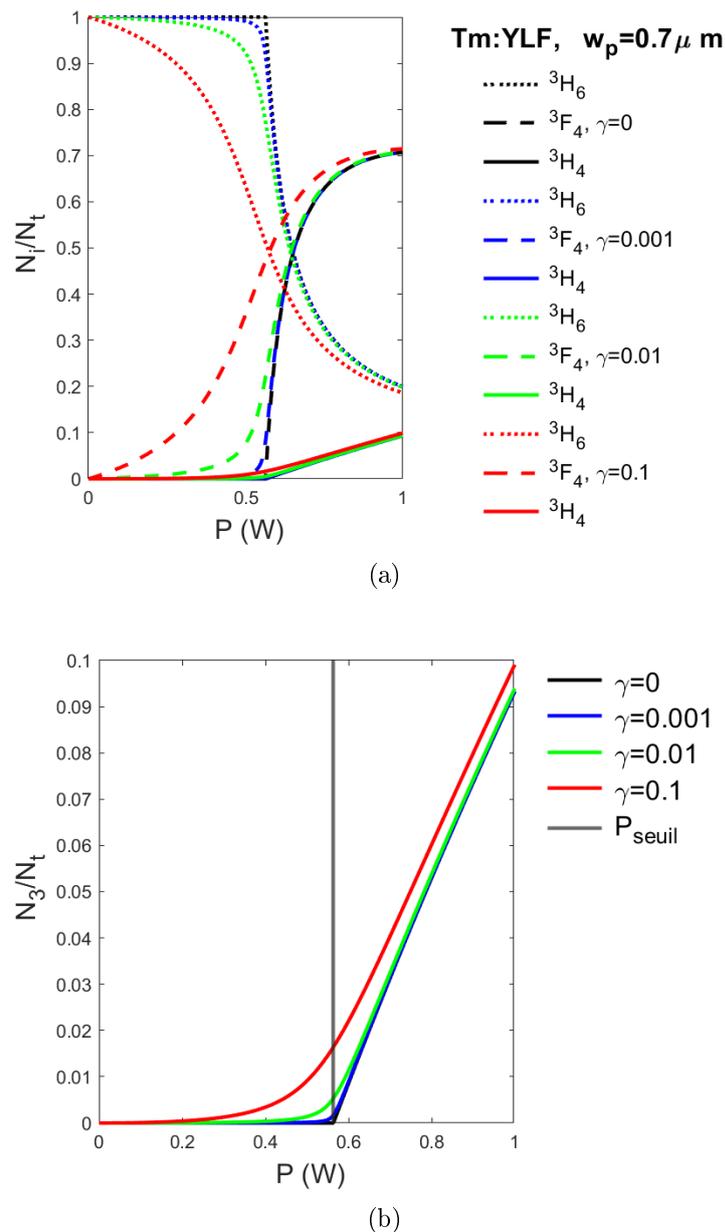
[III.8](#). En combinant les équations [III.38b](#) et [III.38c](#) ou [III.38a](#) et [III.38c](#) du système, on obtient des solutions différentes qui n'ont pas de sens physique. Toutes sont valables mathématiquement mais seule celle obtenue avec les équations [III.38a](#) et [III.38b](#) a un sens physique car elle donne des valeurs comprises entre 0 et  $N_t$  pour les populations des niveaux. On peut vérifier que cette solution vérifie bien l'équation [III.38c](#). La solution correspondant à  $N_4 = (-b - \sqrt{\Delta})/(2a)$  est également non physique, sauf dans le cas où  $\gamma = 0$ , auquel cas elle équivaut à  $N_4 = -b/a$ .

La solution non nulle de  $N_4^{(\beta=0)}(W_2)$  peut alors se réécrire sous la forme suivante :

$$N_4^{\beta=0}(W_2) = \frac{(K_{cr} - r_{41})(W_2 - W_s)}{K_{cr}(2r_{41} + r_{42} - r_2 + W_2)} \quad (\text{III.41})$$

avec :

$$W_s = \frac{r_2(K_{cr} + r_{41} + r_{42})}{K_{cr} - r_{41}} \quad (\text{III.42})$$



**FIGURE III.58** – Influence de  $\gamma$  sur les populations en régime non laser : (a) : Populations des niveaux  ${}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{F}_4$  et  ${}^3\text{H}_4$  pour différentes valeurs de  $\gamma$ . (b) : Agrandissement sur la population de l'état  ${}^3\text{H}_4$ .

On voit donc que l'on peut mathématiquement obtenir des solutions non nulles pour les états excités même dans le cas où l'absorption depuis l'état fondamental est nulle, à

condition que la relaxation croisée et le taux de pompage  $W_2$  soient supérieurs à des valeurs seuils :  $W_2 > W_s$  et  $K_{cr} > K_{cr,s} = r_{31}$ . Ce dernier critère correspond, physiquement, à un taux de relaxation croisée supérieur au taux de relaxation du niveau  $^3H_4$  vers le niveau fondamental.

La figure III.58 représente les populations en régime non laser pour différentes valeurs de  $\gamma$ . On voit que l'absorption depuis l'état fondamental abaisse légèrement le seuil de départ de l'avalanche ; pour des valeurs de  $\gamma$  différentes de 0, l'allure des courbes de populations est légèrement modifiée. Cependant, l'absorption depuis le fondamental ne modifie que peu l'état stationnaire dès qu'on s'éloigne de ce seuil.

Dans sa thèse [332], S. Guy a montré qu'à partir du moment où il existait une absorption depuis l'état fondamental non nulle, même très faible, la solution avec une population non nulle dans les états excités était plus stable, et que le système se dirigeait donc vers cette branche. L'effet d'avalanche se caractérise donc par un seuil en dessous duquel les états métastables sont vides et au dessus duquel ils se peuplent spontanément si le taux de relaxation croisée est suffisant.

S. Guy a notamment développé un formalisme permettant d'étudier la dynamique du système III.9, à partir d'une analogie avec les transitions de phase du second ordre des matériaux ferromagnétiques et la théorie de Landau. Il a ainsi pu montrer que la croissance des populations dans les états excités est exponentielle avant le seuil et linéaire près ce celui ci, avec un temps d'établissement de l'équilibre qui devient très long, et qui est proportionnel à la racine carrée du rapport des sections efficaces :

$$t_c = K \sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_2}} = K \sqrt{\gamma} \quad (\text{III.43})$$

avec  $K$  une constante ne dépendant que des propriétés spectroscopiques du matériau [332].

Nous n'allons pas reprendre plus en détail l'analyse théorique dynamique mais on peut constater qu'elle reproduit bien les résultats expérimentaux de temps d'établissement du laser selon le schéma de pompage (voir partie 2.1.2).

---

III.9. Ce qui n'est pas possible avec les expressions calculées à partir des populations à l'état stationnaire.

### Au-dessus du seuil laser

Au dessus du seuil laser, les expressions calculées précédemment ne conviennent plus. Nous allons maintenant calculer l'expression des populations au dessus du seuil.

On reprend les notations utilisées dans la modélisation du laser en pompage direct :

$$\frac{dN_1(r, z)}{dt} = -\gamma W_2(r, z)N_1(r, z) + \frac{N_2(r, z)}{\tau_2} + \frac{\beta_{41}N_4(r, z)}{\tau_{40}} - K_{cr}N_1(r, z)N_4(r, z) + K_{etu}N_2(r, z)^2 \quad (\text{III.44a})$$

$$\frac{dN_2(r, z)}{dt} = \gamma W_2(r, z)N_1(r, z) - \left(W_2(r, z) + \frac{1}{\tau_2}\right)N_2(r, z) + \frac{(\beta_{42} + \beta_{43})N_4(r, z)}{\tau_{40}} + 2K_{cr}N_1(r, z)N_4(r, z) - 2K_{etu}N_2(r, z)^2 + c\sigma_{es}N_4(r, z)Sr_s(r, z), \quad (\text{III.44b})$$

$$\frac{dN_4(r, z)}{dt} = W_2(r, z)N_2(r, z) - \frac{N_4(r, z)}{\tau_{40}} - K_{cr}N_1(r, z)N_4(r, z) + K_{etu}N_2(r, z)^2 - c\sigma_{es}N_4(r, z)Sr_s(r, z), \quad (\text{III.44c})$$

$$N_t(r, z) = N_1(r, z) + N_2(r, z) + N_4(r, z) \quad (\text{III.44d})$$

$$\frac{dS}{dt} = c\sigma_{es} \iiint N_4(r, z)Sr_l(r, z)dV - \frac{c(T_{oc} + \delta)}{2l_{cav}}S \quad (\text{III.44e})$$

avec  $W_2 = \frac{\sigma_2 P p \lambda_p}{\pi \omega_p^2 h c}$  et  $\gamma W_2 = \frac{\sigma_1 P p \lambda_p}{\pi \omega_p^2 h c}$  les taux de pompage du niveau  ${}^3\text{H}_6$  vers le niveau  ${}^3\text{F}_4$  et du niveau  ${}^3\text{F}_4$  vers le niveau  ${}^3\text{H}_4$ , respectivement.

De la même façon qu'en pompage direct, les populations en régime permanent peuvent être calculées en annulant les dérivées, et en utilisant la condition de seuil ainsi que la condition  $N_t = N_1 + N_2 + N_4$  [III.10](#)

$$N_4(r, z) = \frac{T_{oc} + \delta}{2\sigma_{es}l_{cav}\mathfrak{R}} \quad (\text{III.45})$$

$$N_2(r, z) = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{III.46})$$

$$N_1(r, z) = N_t(r, z) - N_2(r, z) - N_4(r, z) \quad (\text{III.47})$$

$$(\text{III.48})$$

avec :

$$a = -K_{etu} \quad (\text{III.49})$$

$$b = -\gamma W_2(r, z) - \frac{1}{\tau_2} - K_{cr}N_4(r, z) \quad (\text{III.50})$$

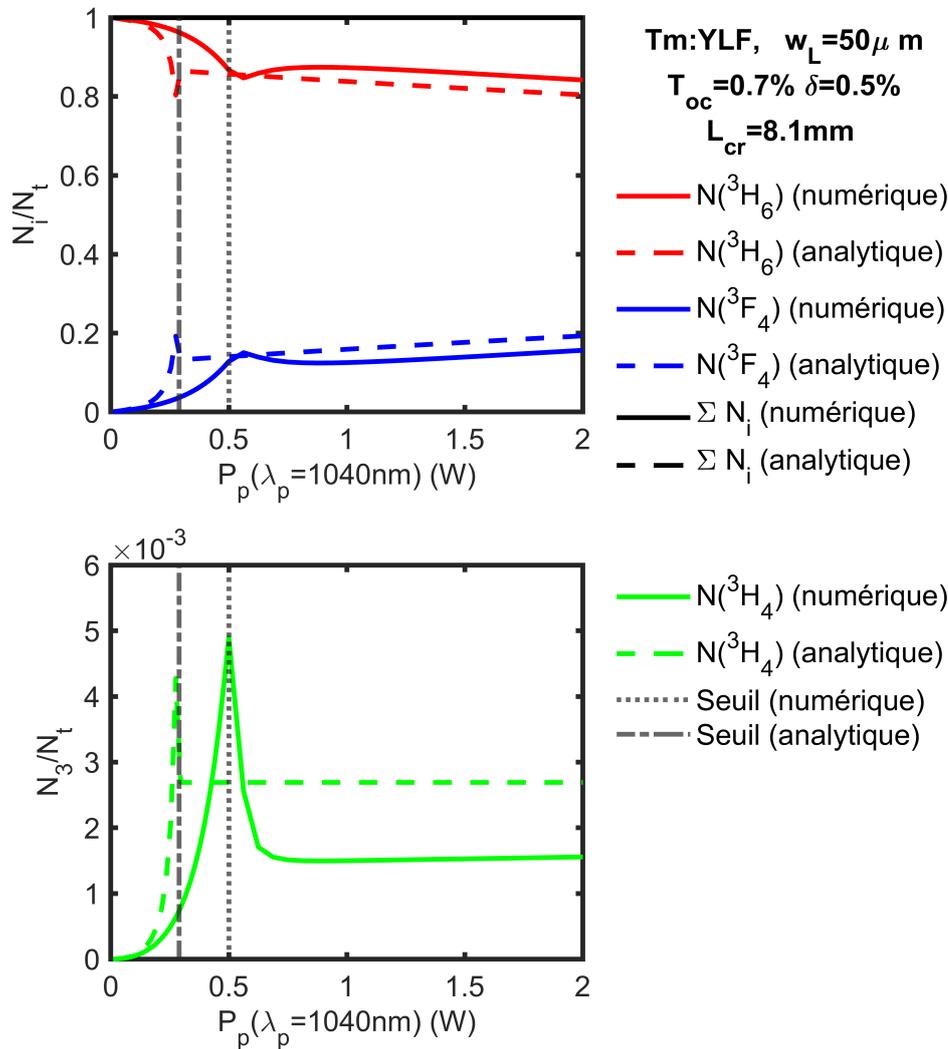
$$c = \gamma W_2(r, z)(N_t(r, z) - N_4(r, z)) - \frac{\beta_{41}}{\tau_{40}} + K_{cr}(N_t(r, z) - N_4(r, z))N_4(r, z) \quad (\text{III.51})$$

$$(\text{III.52})$$

On a utilisé le même modèle numérique, écrit en Matlab, que dans la partie en pompage direct pour modéliser cette fois le pompage à avalanche. La figure [III.59](#) montre

III.10. En combinant les équations [III.44b](#) et [III.44c](#). Les solutions trouvées à partir des autres combinaisons ne satisfont pas aux conditions  $0 < N_i < N_t$ ; on peut vérifier que la solution trouvée est bien compatible avec l'équation [III.44a](#).

l'évolution des populations des différents niveaux en fonction de la puissance de pompe. Pour le modèle analytique, les populations avant et après le seuil sont calculées à l'aide des systèmes d'équations III.39d et III.48, respectivement.



**FIGURE III.59** – Comparaison entre les modèles analytique et numérique du laser en pompage à upconversion : évolution des populations des différents niveaux en fonction de la puissance de pompe.

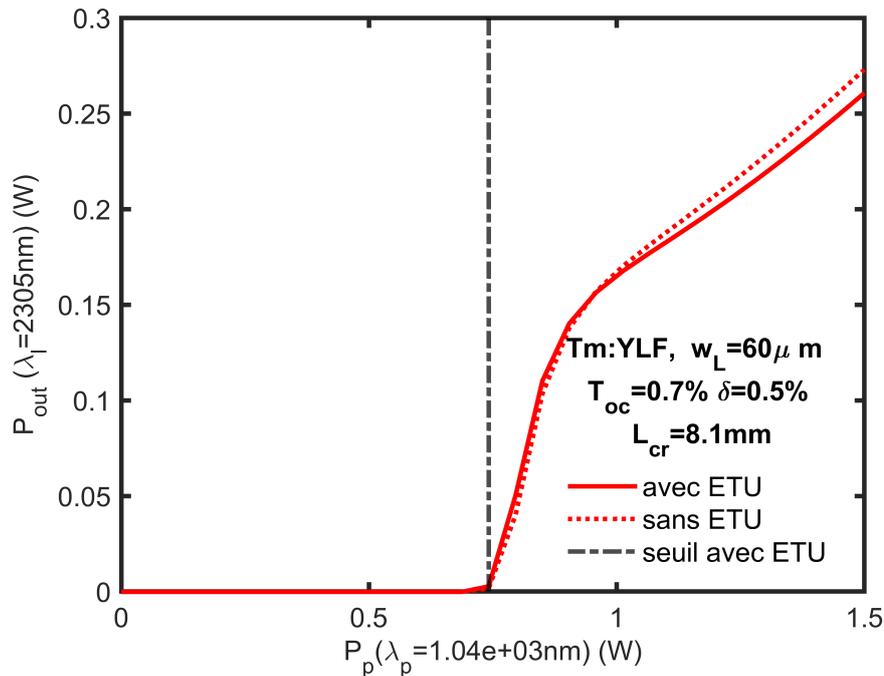
Le décalage sur la position du seuil provient simplement d'une définition différente. Dans l'approche analytique, le taux de pompage seuil  $W_s$  était défini comme celui au-delà duquel les populations excitées sont non nulles ; alors que dans l'approche numérique, on a défini le seuil comme le moment où le gain devient égal aux pertes. Dans le premier cas ( $P_{p,seuil}^{analytique} = 288 \text{ mW}$ ), il s'agit donc d'un seuil en populations, alors que dans le second cas il s'agit d'un seuil laser ( $P_{p,seuil}^{numérique} = 500 \text{ mW}$ ).

Loin du seuil, il subsiste un léger écart entre les deux modèles sur la valeur de la population dans l'état  $^3H_4$ . Cet écart est plus ou moins grand selon la valeur de  $\gamma$ , qui est entaché d'une grande incertitude car la longueur d'onde de pompe est située dans le pied du pic d'absorption depuis le niveau fondamental et la section efficace  $y$  est très bruitée. L'écart peut également provenir du fait que le modèle analytique ne tient pas compte de l'absorption à travers l'échantillon, au contraire du modèle numérique. Ce dernier est

donc normalement plus fiable.

On constate que la population du niveau  $^3F_4$  est beaucoup plus faible qu'en pompage direct, et que le niveau fondamental se vide beaucoup moins. La population du niveau  $^3H_4$  est identique car fixée par la condition de seuil (gain=perles).

La population du niveau  $^3F_4$  étant faible, l'ETU doit jouer ici un faible rôle ; afin de s'en assurer, on trace sur la figure III.60 l'évolution de la puissance de sortie en prenant en compte ou non l'ETU (avec le modèle numérique). On constate que l'impact de l'ETU est bien négligeable, au contraire du pompage direct. Cela valide *à posteriori* le fait de l'avoir négligée dans le calcul analytique des populations sous le seuil.



**FIGURE III.60** – Influence de l'ETU sur la puissance de sortie en pompage à upconversion, en fonction de la puissance de pompe

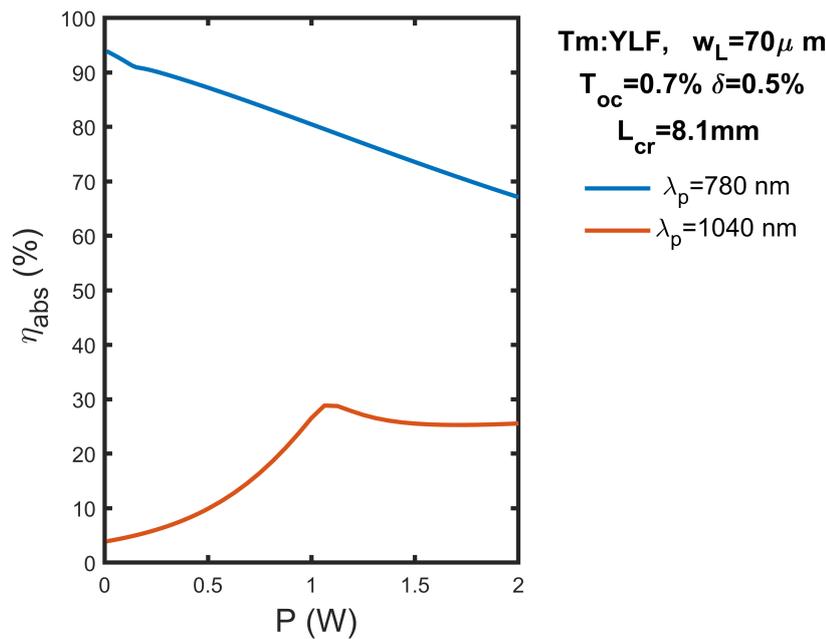
La différence de comportement du système au niveau de l'absorption entre les deux schémas de pompage se comprend en regardant l'évolution des populations (figure III.59) : ici, la population du niveau  $^3F_4$  continue à augmenter et peut donc absorber de plus en plus de photons de pompe (dans la gamme de puissance étudiée expérimentalement). En revanche, en pompage direct (voir figure III.10), le niveau pompé étant cette fois le  $^3H_6$  et sa population diminuant, l'absorption diminuait aussi avec la puissance de pompe.

La figure III.61 représente l'évolution de l'absorption en fonction de la puissance de pompe, en pompage direct et en pompage à effet d'avalanche. On voit nettement la différence de comportement entre les deux types de pompage ; dans le cas du pompage à upconversion, le modèle reproduit bien la tendance expérimentale d'augmentation de l'absorption mais pas les valeurs qui restent en dessous de celles observées.

On va maintenant tenter de comprendre les différences entre les deux schémas de pompage en observant la l'impact de paramètres tels que le taux de dopage ou la taille du mode de pompe.

La figure III.62 représente la dépendance de la puissance de sortie par rapport à la concentration, en pompage direct et en pompage à upconversion, pour différentes puissances de pompes et différentes tailles de mode de pompe.

En pompage direct, les courbes de puissance de sortie en fonction de la concentration présentent un point d'inflexion, situés à des concentrations différentes en fonction de la



**FIGURE III.61** – Evolution de l’absorption calculée par le modèle numérique (*traits pleins*) en fonction de la puissance de pompe, en pompage direct et en pompage à upconversion. Les points expérimentaux sont représentés pour comparaison (*étoiles*).

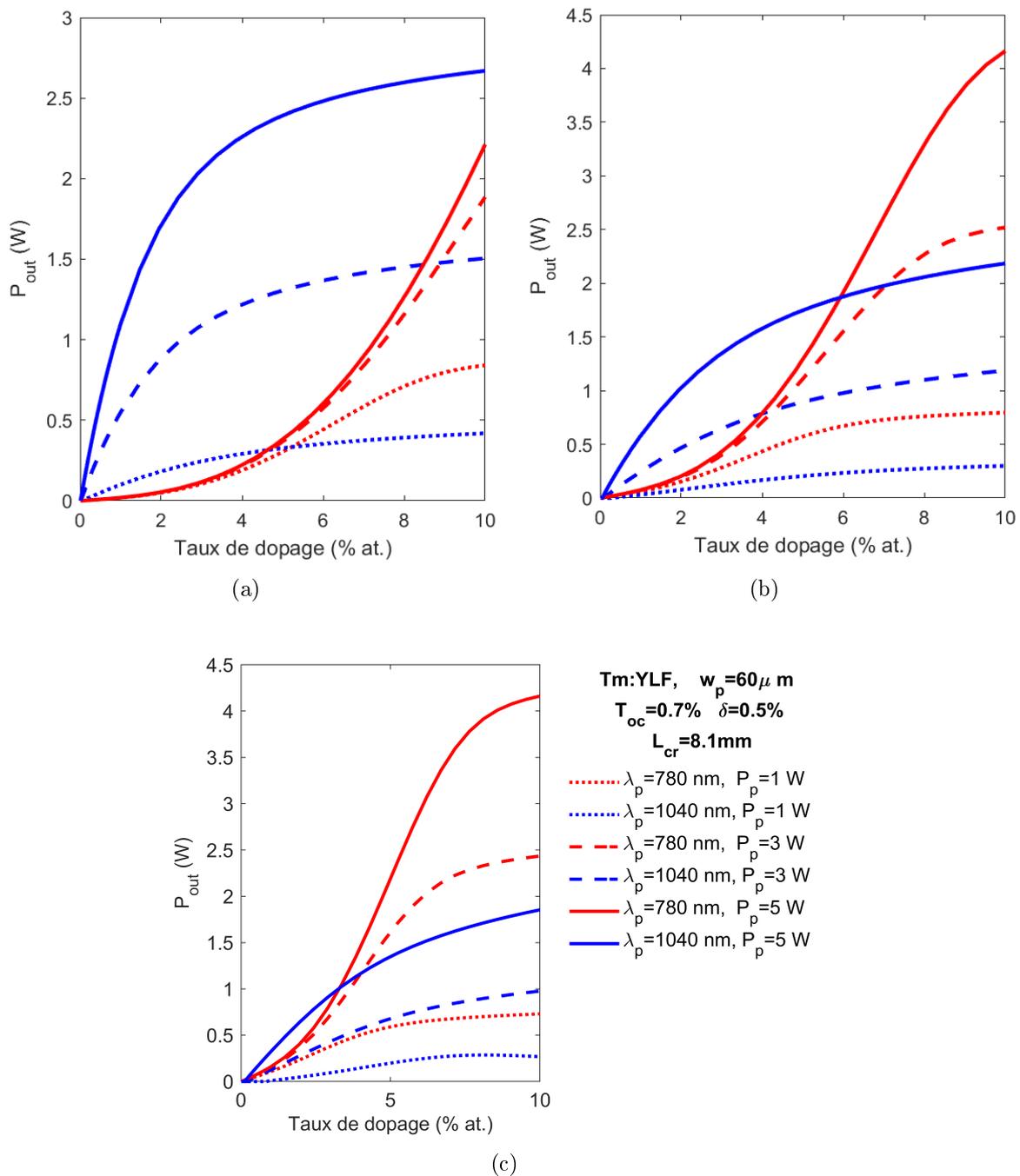
taille du mode de pompe. A basse concentration, le rendement est très faible ; puis, au voisinage du premier point d’inflexion, situé entre 4 et 6 % at., le rendement augmente brusquement. Ce changement peut être interprété comme le taux de dopage nécessaire pour que les ions soient suffisamment proches les uns des autres et que l’ETU puisse jouer un rôle important. Les courbes présentent ensuite une saturation, située autour de 8-10 % at., au-delà duquel le rendement n’augmente presque plus avec la concentration. On constate que plus le cristal est fortement dopé, plus le rayon optimal du mode de pompe est gros, en raison de la forte saturation de l’absorption de la pompe. On a donc intérêt à concevoir la cavité en fonction du cristal dont l’on dispose, ou bien à choisir le taux de dopage du cristal en fonction des contraintes spatiales imposées par les rayons de courbure des miroirs que l’on possède.

En pompage à avalanche, le comportement du système est complètement différent. Les courbes ne présentent pas de point d’inflexion et l’augmentation de la puissance de sortie est linéaire jusqu’à une saturation à forte concentration similaire à celle observée en pompage direct. En revanche, le système est très sensible à la densité de puissance de pompe et l’on a intérêt à concevoir la cavité telle qu’elle ait le mode de pompe le plus petit possible. Ce résultat est intuitif compte tenu de la nature non linéaire de l’effet d’avalanche de photons.

Ces résultats doivent être vus comme des tendances générales, le modèle numérique reposant sur beaucoup d’approximations, en particulier sur le recouvrement entre le laser et la pompe.

On peut retenir que dans les deux types de pompage, le taux de dopage optimal se situe entre 4 et 7 % at. pour le Tm :YLF.

On retiendra également que les optimums en terme de taille de mode de pompe sont très différents pour les deux schémas de pompage, le pompage à upconversion nécessitant une densité de puissance plus élevée. Cela révèle un potentiel pour ce type de pompage bien plus grand que suggéré dans ces premières expériences, qui ont été conduites avec un rayon du mode de pompe de 70  $\mu\text{ m}$  optimisé pour le pompage direct.

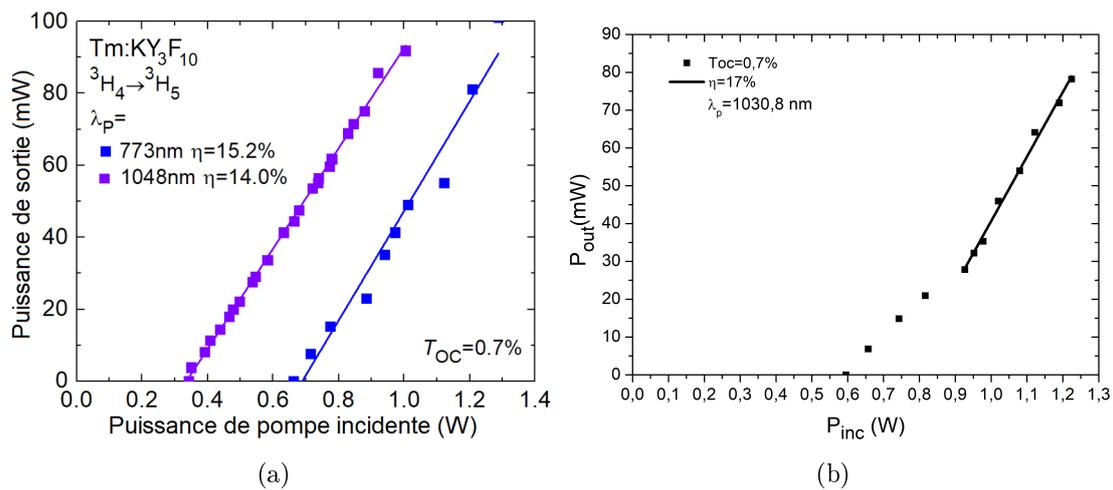


**FIGURE III.62** – Évolution de la puissance de sortie en fonction de la concentration, en pompage direct (*courbes rouges*) et en pompage à upconversion (*courbes bleues*), pour différentes puissances de pompe (*traits pleins* :  $P_p = 5\text{ W}$ ; *tirets* :  $P_p = 3\text{ W}$ ; *pointillés* :  $P_p = 1\text{ W}$ ), et pour différentes tailles mode de pompe : (a) :  $w_p = 20\ \mu\text{m}$ ; (b) :  $w_p = 40\ \mu\text{m}$  et (c) :  $w_p = 60\ \mu\text{m}$ . Cristal de Tm :YLF,  $T_{oc} = 0,7\%$ ,  $\delta = 0,5\%$ ,  $L_{cr} = 8,1\text{ mm}$ .

## 2.2 Résultats laser

### 2.2.1 Cristaux de Tm :KYF et Tm :YAG

On a ensuite testé le pompage à upconversion dans le Tm :KYF et le Tm :YAG, toujours avec la même cavité et avec les cristaux décrits dans la partie I.2. Le Ti :Saphir est accordé sur les pics d'ESA de ces deux cristaux, respectivement à 1048 nm et à 1030,8 nm. Les courbes de dépendance en puissance sont représentées sur la figure III.63.



**FIGURE III.63** – Courbes de dépendance en puissance des lasers Tm :KYF et Tm :YAG pompés avec le mécanisme d’avalanche. (a) Laser Tm :KYF pompé à 1048 nm. La courbe en pompage direct ( $\lambda_P = 773$  nm) dans la même gamme de puissance est représentée pour comparaison. (b) Laser Tm :YAG pompé à 1030,8 nm.  $\eta$  : rendement par rapport à la puissance incidente ; dans les deux cas, le coupleur de sortie a une transmission de 0,7 %.

Le Tm :KYF pompé à 1048 nm génère un laser d’une puissance maximale de 92 mW, avec un rendement de 14,0 % par rapport à la puissance incidente, et un seuil laser de 340 mW.

Le laser Tm :YAG pompé à 1030,8 nm présente quant à lui une puissance de sortie de 79 mW, un rendement de 17 % par rapport à la puissance incidente, et un seuil laser de 595 mW.

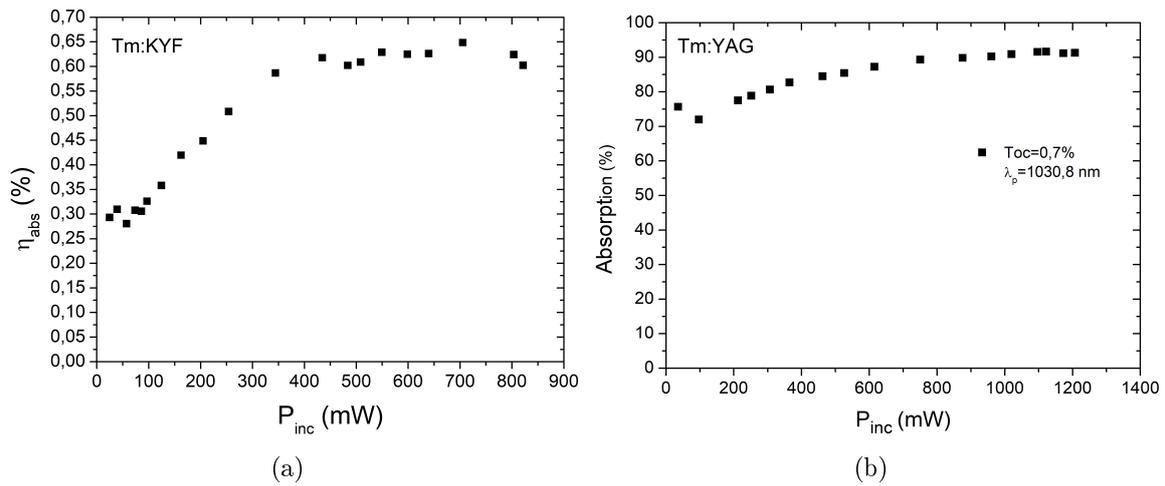
De même qu’avec le YLF, le Ti :Saphir ne nous permet pas de dépasser beaucoup le seuil, mais le rendement paraît comparable avec le rendement en pompage direct dans cette gamme de puissance. En pompage direct, on observe toujours un changement de pente, située largement au-dessus du seuil, au delà duquel la courbe redevient linéaire mais avec une pente plus grande ; on attribue ce changement comme le moment où le niveau <sup>3</sup>F<sub>4</sub> devient assez peuplé pour que l’ETU se mette à jouer un rôle important.

Ici, étant donné que l’on ne peut pas atteindre cette zone avec notre source de pompe, il est difficile de dire si ce schéma de pompage possède un potentiel similaire. Les simulations ne semblent pas indiquer que l’ETU joue un grand rôle dans ce schéma de pompage ; en revanche, les performances devraient pouvoir être largement améliorées par l’utilisation d’une cavité avec un mode de pompe plus petit.

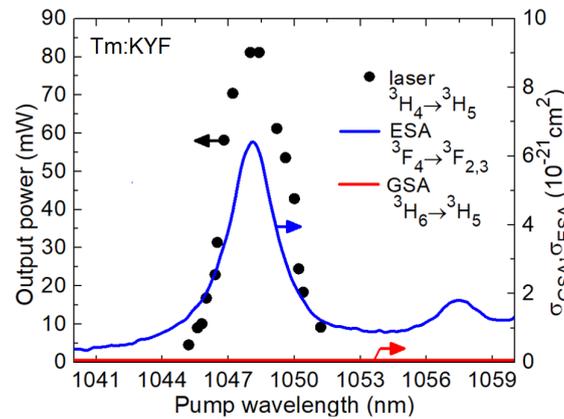
On a également mesuré l’absorption en fonction de la puissance de pompe (figure III.64) ; on retrouve un comportement similaire à celui observé dans le Tm :YLF avec une absorption qui augmente avec la puissance incidente.

Le spectre d’excitation du laser Tm :KYF, comparé au spectre d’ESA et d’absorption depuis le fondamental, est représenté figure III.65. La puissance maximale disponible étant trop près du seuil, cette mesure n’a pas pu être réalisée dans le Tm :YAG .

Nous avons donc vérifié que le pompage à upconversion pouvait s’appliquer à d’autres cristaux que le YLF, y compris dans des oxydes à haute énergie de phonons tels que le YAG. Les performances sont limitées par la puissance de pompe disponible, peu supérieure à la puissance de seuil, mais sont cependant similaires à celles en pompage direct dans cette gamme de puissance. Des améliorations sont attendues avec une conception de cavité différente permettant d’utiliser de plus gros modes laser et de pompe.



**FIGURE III.64** – Absorption de la pompe à 1048 nm et à 1030,8 en fonction de la puissance dans les cristaux de Tm :KYF (a) et de Tm :YAG (b) étudiés (en régime laser). Le coupleur de sortie a une transmission de 0,7 %.



**FIGURE III.65** – Spectre d'excitation du laser Tm :KYF pompé à 1048 nm, superposé aux sections efficaces d'absorption depuis les niveaux  $^3H_6$  et  $^3F_4$ . Le coupleur de sortie a une transmission de 0,7 %.

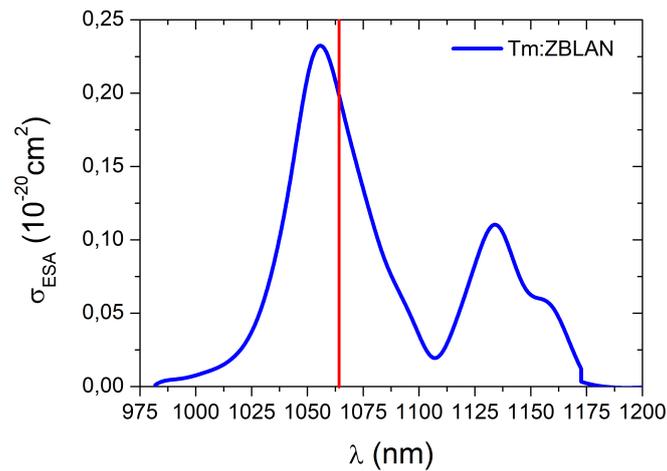
### 2.2.2 Laser à fibre Tm :ZBLAN

Dans les fibres, la densité de puissance étant plus grande que dans les milieux massifs, il est plus facile de d'exploiter des effets non linéaires tels que l'avalanche de photons.

De plus, la largeur du pic d'ESA dans le ZBLAN (40 nm à mi-hauteur, voir figure III.66) permet d'utiliser les laser Nd ou Yb à 1064 nm qui sont très répandus commercialement.

Le pompage sur la transition  $^3F_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$  a déjà été utilisé, surtout pour réaliser des amplificateurs [344-346] ou des lasers [8,343,347] à 1,47  $\mu\text{m}$ , à 800 nm et à 480 nm (transitions  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  et  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ). A 2,3  $\mu\text{m}$ , des chercheurs de l'Université de Taif en Arabie Saoudite ont reporté en 2010 un laser Tm :ZBLAN pompé par un laser Nd :YAG à 1064 nm, mais générant relativement peu de puissance (150 mW pour 2,75 W de pompe) [140]. Nous avons cherché à revisiter ces résultats.

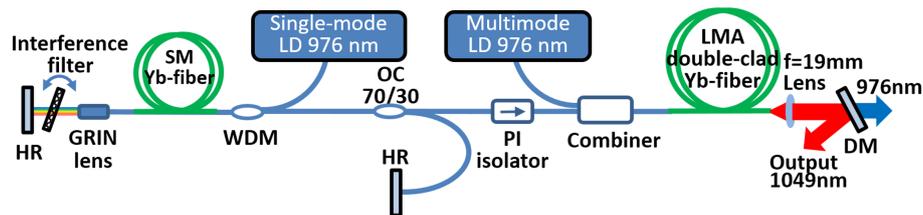
Nous avons utilisé une fibre à double gaine de 4,3 m de long, dopée avec 2,50 %mol. de  $\text{Tm}^{3+}$  provenant de la société Le Verre Fluoré. Le coeur et la première gaine ont des diamètres de 20 et 200  $\mu\text{m}$ ; l'ouverture numérique est de 0,15, et la longueur d'onde de coupure du mode TEM00 est de 3,9  $\mu\text{m}$ . Quant aux pertes à la longueur d'onde de pompe, elle sont de 32 dB/km. la fibre est intentionnellement longue afin d'augmenter les pertes



**FIGURE III.66** – Le Tm :ZBLAN peut être pompé à 1064 nm par les lasers Nd ou Yb «classiques» disponibles sur le marché, même si ce n’est pas le maximum du pic.

par réabsorption sur la transition en compétition à 1,9  $\mu\text{m}$  ; ces dernières sont estimées égales environ à 70 dB. Les deux extrémités de la fibre sont polies et non traitées.

La source de pompe est un MOPA Ytterbium [III.11](#) réalisé par le laboratoire Coria à Rouen, dont on peut voir le schéma sur la figure [III.67](#). Il peut délivrer jusqu’à 10 W à 1049 nm, avec un  $M^2$  égal à 1 et est accordable entre 1038 et 1068 nm ; son émission n’est pas polarisée.



**FIGURE III.67** – Schéma du MOPA Yb utilisé comme source de pompe du laser fibré à 2,3  $\mu\text{m}$ .

Le schéma de la cavité utilisée à 2,3  $\mu\text{m}$  est représenté sur la figure [III.68](#). Il s’agit d’une cavité linéaire à deux miroirs plans ; les miroirs d’entrée et de sortie sont parallèles aux faces de la fibre et placés le plus près possible ( $\approx 200 \mu\text{m}$ ). Au niveau de l’entrée, la fibre est fixée sur une pièce d’acier qui comporte une rainure pour accueillir la fibre et de la laque d’argent est utilisée pour un meilleur contact thermique. Des coupleurs de transmissions allant de 6 à 91 % ont été utilisés ; de plus, le laser pouvait fonctionner sans coupleur entre les faces de la fibre, soit avec des pertes de transmission égale à 96 %.

La pompe est injectée dans le coeur à l’aide d’un achromat de 35 mm de focale ( $2\omega_p = 21 \mu\text{m}$ ). Par ailleurs, un isolateur optique est utilisé afin de prévenir les dommages sur le MOPA.

La puissance de sortie du laser à  $\approx 2,3 \mu\text{m}$  en fonction de la longueur d’onde est représenté sur la figure [III.69](#). Ce spectre d’excitation présente une enveloppe large centrée sur 1,05  $\mu\text{m}$  en accord avec le spectre d’ESA et présente une modulation due à l’étalon Fabry-Pérot (210  $\mu\text{m}$  d’épaisseur) formée par le miroir d’entrée et la face d’entrée non traitée de la fibre. La longueur d’onde de pompe optimale est trouvée égale à 1049 nm en fonction de la courbe d’excitation du laser et de la courbe d’accordabilité du MOPA.

Les courbes de dépendances en puissance sont représentées sur la figure [III.70](#). Le meilleur coupleur de sortie est celui dont la transmission est égale à 41 %, avec lequel le

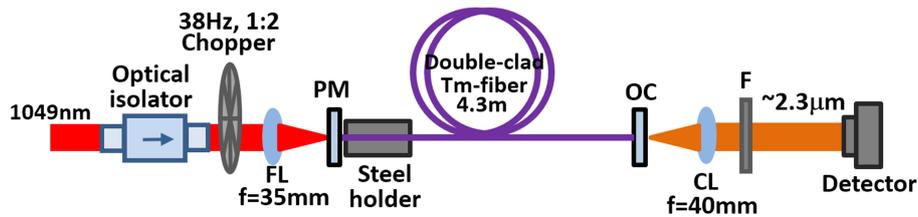


FIGURE III.68 – Schéma du laser fibré Tm :ZBLAN étudié.

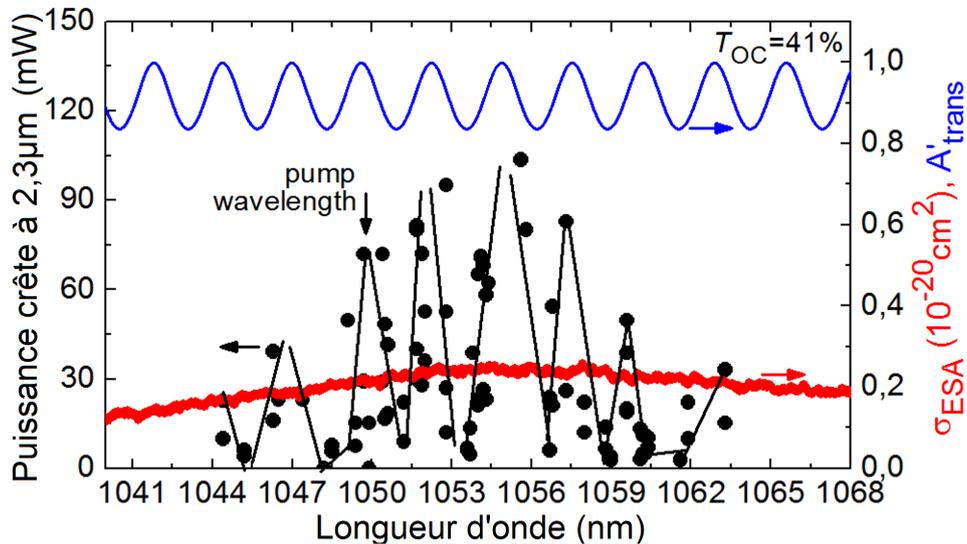


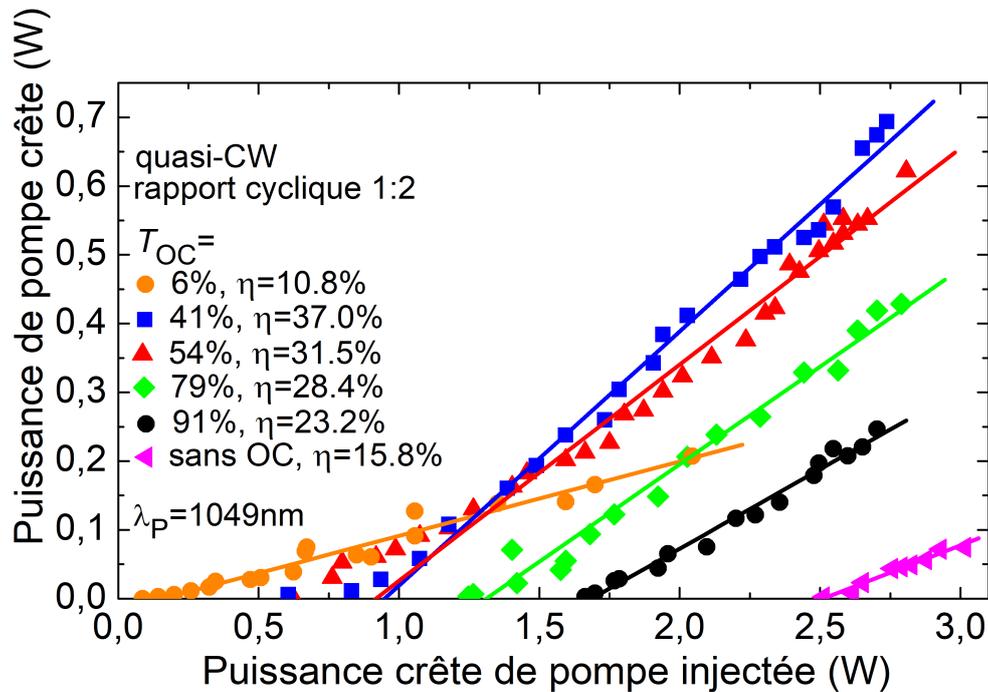
FIGURE III.69 – Courbe d'excitation du laser à fibre Tm :ZBLAN sur la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ , en régime quasi-continu (rapport cyclique : 1 :2).  $T_{OC} = 41\%$ ,  $P_{inj} = 0,87$  W. Le spectre de section efficace d'ESA (transition  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ ) de l'ion thulium dans le verre ZBLAN (courbe rouge) ainsi que la fonction d'Airy (courbe bleue) de la transmission de l'étalon Fabry-Pérot entre le miroir de pompe et la face d'entrée ( $\approx 210$   $\mu\text{m}$ ) sont représentés. La flèche noire indique la longueur d'onde de pompe utilisée dans la suite de l'étude.

laser génère une puissance crête de 0,70 W à 2269-2282 nm avec un rendement de 37,0 % (*vs.*  $P_{inj}$ ). Le seuil laser est à 600 mW de puissance injectée. Le rendement se détériore avec des transmissions supérieures à 50 % ; sans coupleur, la fibre émet 80 mW à 2,75  $\mu\text{m}$  avec  $\eta = 15,8\%$  et un seuil à 2,52 W.

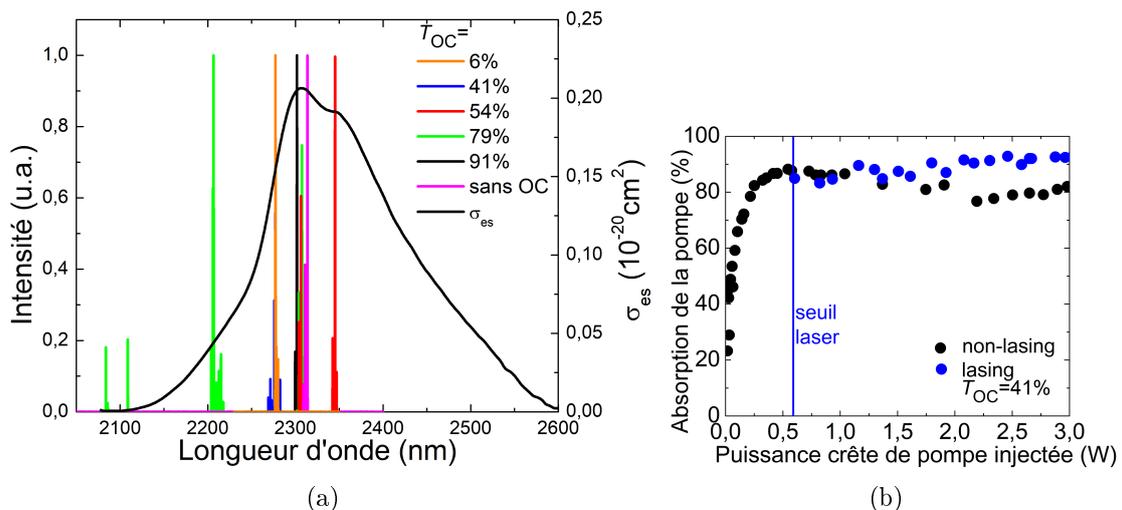
Les spectres d'émission obtenus avec les différents coupleurs de sortie sont représentés sur la figure 2.71(a). De multiples pics d'émission sont observés entre 2,21 et 2,35  $\mu\text{m}$  selon le coupleur utilisé. Les variations sont dues aux étalons Fabry-Pérot formé entre les faces de la fibres et les miroirs ainsi qu'aux spectres de transmission des différents coupleurs de sortie.

On a également mesuré l'absorption de la pompe en fonction de la puissance, en régimes laser et non laser (figure 2.71(b)). Sous le seuil, l'absorption passe de 20 à 85 % entre 0 et 600 mW. En dehors du régime laser, une saturation est observée et l'absorption  $\eta_{abs,NL}$  diminue légèrement (jusqu'à 80 %) au-delà de 1 W injectés. En conditions laser, l'absorption  $\eta_{abs,L}$  continue à augmenter avec la puissance de pompe, passant de 85 % à 92 %.

On a ensuite testé la montée en puissance du laser avec le meilleur coupleur ( $T_{OC} = 41\%$ ). En régime quasi-continu, la puissance crête en sortie atteint 1,24 W pour une puissance de pompe injectée de 4,6 W (limitée par les pertes de l'isolateur optique, la sortie du MOPA n'étant pas polarisée). On n'a pas observé de dommages sur la fibre à cette puissance ; le laser a fonctionné pendant 10 min sans réduction de sa puissance de



**FIGURE III.70** – Puissance de sortie du laser Tm :ZBLAN en fonction de la puissance de pompe incidente, pour différents coupleurs de sortie.  $\eta$  : rendement par rapport à la pompe injectée. La pompe est hachée à une fréquence de 38 Hz avec un rapport cyclique de 1 :2.



**FIGURE III.71** – (a) Spectres d'émission mesurés pour 2,75 W de puissance de pompe crête. (b) Absorption de la pompe en fonction de la puissance incidente, en régime laser et non laser. Le régime est quasi-continu avec un rapport cyclique de 1 :2.  $\lambda_P = 1049$  nm,  $T_{OC} = 41$  %.

sortie. On a ensuite réalisé la mesure en régime continu, sans le hacheur, jusqu'à 0,86 W de puissance de sortie où l'extrémité de la fibre a brûlé.

On a par ailleurs réalisé la même expérience en pompage direct, avec une diode AlGaAs à sortie fibrée ( $\varnothing_{coeur} = 105$   $\mu\text{m}$ ,  $N.A. = 0,22$ , *i.e.*, pompant dans la gaine) à 780 nm. Il n'a pas été possible dans cette configuration d'éliminer la transition 1,9  $\mu\text{m}$ , même avec des coupleurs appropriés (elle oscillait entre les faces), et ce, malgré la longueur de réabsorption de la fibre. Cela confirme l'importance du pompage à upconversion pour éliminer la transition à 1,9  $\mu\text{m}$  dans les milieux à forts gains tels que les fibres.

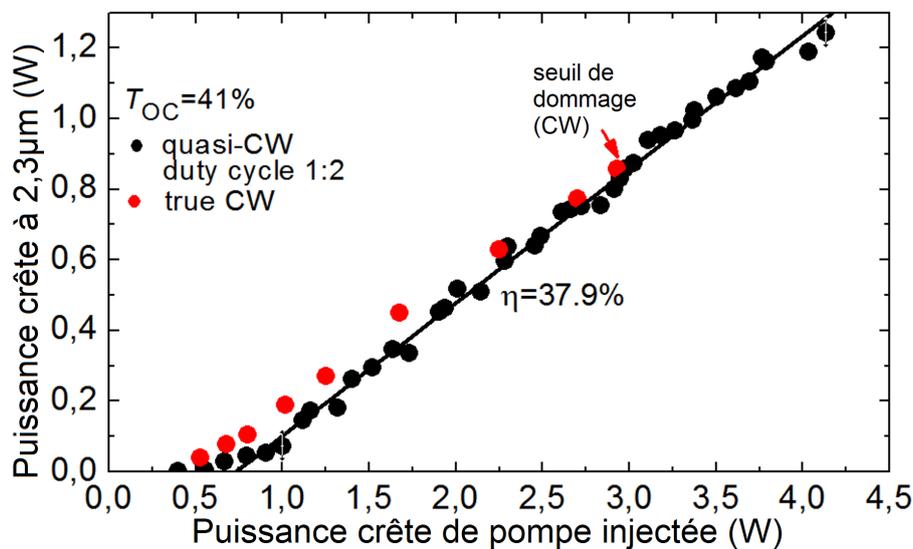


FIGURE III.72 – Montée en puissance du laser Tm :ZBLAN fibré à  $\approx 2,3 \mu\text{m}$ , en régime quasi-continu (rapport cyclique 1 :2) et continu ;  $T_{OC} = 41 \%$ ,  $\lambda_P = 1049 \text{ nm}$ .

## Conclusion : récapitulatif des lasers à upconversion étudiés

On a ainsi montré la possibilité d'utiliser un nouveau schéma de pompage via un processus d'avalanche de photons, centré sur  $1,05 \mu\text{m}$  ou sur  $1,45 \mu\text{m}$ , pour obtenir un effet laser sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de l'ion thulium.

Ce schéma de pompage présente des comportements spécifiques en terme de dynamique temporelle, et vis-à-vis des paramètres du système. Sur le plan temporel, l'existence d'un délai de l'ordre de la centaine de millisecondes entre la dynamique de la pompe et celle des populations des niveaux excités est une signature de l'effet d'avalanche.

L'augmentation de l'absorption avec la puissance de pompe, et ce même en régime laser, est une autre signature de ce schéma de pompage.

A l'aide d'une modélisation analytique et numérique, on a pu mettre en évidence la nécessité de concevoir les cavités avec les modes de pompes les plus petits possibles pour ce système qui repose sur un effet non linéaire avec la densité de puissance de pompe.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus dans les cristaux (résumés dans le tableau III.6) de  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et de YAG sont prometteurs, d'autant plus qu'ils ont été réalisés sur une cavité optimisée pour le pompage direct et présentant un mode de pompe beaucoup plus gros que le cas idéal.

TABLE III.6 – Récapitulatif des lasers à upconversion étudiés

Matériau	Dopage	$\lambda_P$ (nm)	$P_{\text{seuil}}^{\text{inc}}$ (mW)	$P_{\text{out}}$ (mW)	$\lambda_L$ (nm)	$\eta_{\text{abs}}^L$ (%)	$\eta \text{ vs. } P_{\text{inc}}$ (%)	$\eta \text{ vs. } P_{\text{abs}}$ (%)	$P_{\text{seuil}}^{\text{abs}}$ (mW)
YLF	3,5 % at.	1040	205	102	2302	14,1-53,7	14,6	21,1	30
		1055	278	46	2307	47,6-62,0	10,9	14,5	118
		1450,5	220	10	2303	45,0-51,1	6,3	9,4	97
KYF	5,0 % at.	1048	340	90	2270+ 2326- 2344	30-66	14,0	21,1	224
YAG	3,2 % at.	1030,8	595	79	2320	72-91	17	18	434
ZBLAN	2,5 % mol.	1049	600	1224	2210- 2350	85-92	36	37,9	510

Dans la fibre ZBLAN, le pompage à  $1,05 \mu\text{m}$  a permis d'obtenir un record en terme de rendement et de puissance, alors qu'en pompage direct, dans la même cavité fibrée, il

n'a pas été possible de supprimer la transition concurrente à 1,9  $\mu\text{m}$ .

En effet, en raison de la présence à 1,05  $\mu\text{m}$  de sources commerciales extrêmement brillantes, ce nouveau schéma de pompage est particulièrement intéressant pour les systèmes nécessitant des sources de pompe brillantes, telles que les guides d'onde ou les fibres monomodes. Il est également prometteur pour les cavités requérant de grandes intensités de pompe, telles que les lasers à modes verrouillés par effet Kerr.

Par ailleurs, le fait de pouvoir pomper la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du thulium à 1,05  $\mu\text{m}$  permet d'imaginer des architectures de cavités originales, par exemple entièrement fibrées avec une fibre en silice dopée ytterbium en tant que pompe, ou encore des cavités imbriquées, où le matériau dopé thulium se trouve à l'intérieur d'une cavité néodyme à fort gain à 1064 nm.

Cette dernière configuration est intéressante notamment pour des matériaux présentant une faible raie d'ESA à 1064 nm (tel que le  $\text{CaF}_2$ ), ou dont les raies d'ESA sont difficilement accessibles via des lasers commerciaux standards (tels que le YAG). Dans ce type de système, la puissance intracavité du laser Nd sert de pompe et est donc très grande, permettant de pallier à l'absorption faible du cristal, par ailleurs souhaitable car une absorption trop forte risquerait de déstabiliser la cavité de pompe.

# Conclusion

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sur le fonctionnement laser de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du thulium sont les suivants :

- Cette transition est un moyen efficace de générer une émission laser à 2,3  $\mu\text{m}$ , avec des rendements qui peuvent dépasser largement la limite de Stokes et qui sont trois à quatre fois supérieurs à ceux reportés dans les études précédentes ;
- La relaxation croisée n'est pas un problème pour générer une émission efficace sur cette transition. En particulier, en régime laser à 2,3  $\mu\text{m}$ , le niveau fondamental se dépeuple au profit du niveau  ${}^3\text{F}_4$ , qui agit comme un réservoir pour le phénomène inverse de la relaxation croisée, l'ETU. C'est cette dernière qui permet de dépasser la limite de Stokes en recyclant les ions vers le niveau émetteur ;
- Il n'est pas nécessaire de se limiter aux cristaux faiblement dopés ; au contraire, le taux de dopage optimal en ions thulium dans la plupart des matrices étudiées se situe entre 3 et 7 % ;
- La transition à 2,3  $\mu\text{m}$  peut également fonctionner très efficacement dans des matrices à plus haute énergie de phonons telles que le YAG ou les tungstates. Dans ces matériaux, une composante vibronique, assistée par phonons, vers 2,1  $\mu\text{m}$ , peut être observée en plus de l'émission purement électronique autour de 2,3  $\mu\text{m}$  ;
- En plus du pompage directement dans le niveau émetteur à 790 nm, la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  peut être pompée autour de 1,05  $\mu\text{m}$  ou 1,45  $\mu\text{m}$  via un mécanisme d'avalanche de photons. Un comportement singulier est observé sous ce type de pompage, avec une dynamique temporelle particulière et une absorption qui augmente avec la puissance de pompe ;
- Le schéma de pompage à 1,05  $\mu\text{m}$  est particulièrement adapté pour certaines configurations telles que les guides d'ondes monomodes ou les lasers verrouillés en phase par effet Kerr.
- L'avalanche de photons étant un mécanisme non linéaire avec la densité de puissance de pompe, l'optimum en terme de taille du mode de pompe est beaucoup plus petit qu'en pompage direct, et il est nécessaire de concevoir une cavité adaptée.

Ainsi, la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  est une nouvelle voie prometteuse pour générer une émission laser autour de 2,3  $\mu\text{m}$  à partir de divers matériaux de fluorures et d'oxydes. Une compréhension fine des mécanismes de transferts d'énergie entre ions et de couplage avec les modes de vibration de la matrice est en particulier nécessaire pour optimiser les performances de ce type de laser.

## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse, effectuée au laboratoire CIMAP à Caen, avait pour but d'explorer le potentiel laser de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  à 2,3  $\mu\text{m}$  de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , relativement peu étudiée jusqu'à présent.

Dans le premier chapitre, nous avons commencé par présenter les principales applications potentielles de telles sources laser ; elles concernent la détection à distance de polluants de l'atmosphère (monoxyde de carbone, méthane, formaldéhyde, ammoniac, acide fluorhydrique, protoxyde d'azote, acétylène) ou de molécules d'intérêt biologique telles que le glucose. Elles pourraient aussi être utilisées comme source de pompe de matériaux non linéaires, afin de générer une émission dans l'infrarouge plus lointain (via amplification paramétrique ou différence de fréquence) ou large bande (via des microrésonateurs par exemple ou encore en supercontinuum). Certains matériaux, tels que les verres tellurites par exemple, présentent une longueur d'onde de zéro dispersion au-delà de 2  $\mu\text{m}$ , et nécessitent donc une pompe dans cette gamme de longueur d'onde.

Nous avons ensuite réalisé un panorama des sources laser existantes dans cette région du spectre, qui sont principalement les techniques non linéaires, les diodes GaInAsSb/AlGaAsSb ou à puits quantiques InGaAs/InP, ou encore les sources laser solides basées soit sur des chalcogénures dopés au  $\text{Cr}^{2+}$ , soit sur des ions terres rares ( $\text{Ho}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{2+}$ ) dans des matrices de fluorures ou d'oxydes.

La transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  présente des avantages en terme de complexité par rapport aux techniques non linéaires, en terme de qualité de faisceau et de puissance par rapport aux semiconducteurs, et en terme de pompage par rapport aux autres sources à solides.

Cette voie avait en revanche été peu étudiée jusqu'à présent, avec seulement une dizaine de publications entre la première observation de l'effet laser en 1975 et le début de ce projet. L'effet de relaxation croisée entre ions qui rend la transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  à 1,9  $\mu\text{m}$  très efficace étant néfaste pour celle à 2,3  $\mu\text{m}$ , l'utilisation de matériaux faiblement dopés était privilégiée afin de limiter cet effet, mais l'efficacité laser restait limitée.

Dans le second chapitre, après une introduction sur la spectroscopie de l'ion thulium et sur les spécificités de la transition à  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , nous avons parcouru les propriétés de la dizaine de matrices étudiées, tant sur le plan de la synthèse que de la thermique ou de la structure, en mettant l'accent sur l'influence de celle-ci sur la spectroscopie de l'ion dopant.

Nous avons ensuite mesuré les paramètres spectroscopiques cruciaux dans ces matériaux pour la transition laser à 2,3  $\mu\text{m}$  que sont le temps de vie du niveau émetteur et les sections efficaces d'émission et d'absorption liées à cette transition. Une étude plus approfondie des taux de transferts entre ions a ensuite été réalisée dans le cas du  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$ .

Ce chapitre a ainsi présenté toutes les informations nécessaires à l'expérimentateur désireux de concevoir un laser sur la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ .

Enfin, nous avons consacré le troisième chapitre à l'étude des résultats laser. Il est scindé en deux parties, la première portant sur le pompage directement dans le niveau émetteur, et la deuxième portant sur l'étude du schéma de pompage à upconversion démontré au cours de cette thèse.

Dans chaque partie, après une présentation des premiers résultats expérimentaux obtenus dans le  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$ , une étude théorique a été développée visant à comprendre le fonctionnement singulier de cette transition. Les résultats obtenus dans d'autres cristaux et fibres sont ensuite discutés.

On retiendra en particulier que cette transition peut en réalité atteindre des efficacités trois à quatre fois supérieures à celles observées auparavant, y compris à plus forte concentration, et dans des matériaux à plus haute énergie de phonon que ceux envisagés auparavant.

La modélisation du système en pompage direct montre que le phénomène d'ETU devient prépondérant sur la relaxation croisée dès que le taux de dopage est suffisant. En recyclant les ions vers le niveau émetteur, l'ETU permet ainsi au laser de dépasser largement la limite de Stokes.

De plus, le nouveau schéma de pompage à 1,05  $\mu\text{m}$ , basé sur un effet d'avalanche de photons est très prometteur en raison de la disponibilité de sources de pompes commerciales de haute brillance et puissance dans cette gamme de longueur d'onde. Il est complémentaire du pompage direct car très bien adapté à des systèmes tels que les guides d'onde ou les fibres monomodes impossibles à pomper par diode.

Ce travail a ainsi démontré l'intérêt de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  pour générer une émission laser efficace autour de 2,3  $\mu\text{m}$ . De nombreuses pistes restent à explorer, tant sur le plan des architectures de cavité originales que de la montée en puissance, ou du développement de lasers à impulsions brèves.

Sur le plan des architectures de cavité originales, on peut envisager d'exploiter le schéma de pompage à upconversion pour développer des cavités entièrement fibrées ou sous forme de guides d'onde innovants, tels que ceux obtenus au laboratoire récemment [348, 348], utilisant de nouvelles méthodes de structuration. On peut également penser à développer des cavités imbriquées, de façon à utiliser la puissance intracavité de lasers ytterbium ou néodyme afin de pomper des matériaux présentant une faible absorption dans cette région tels que le YAG ou le  $\text{CaF}_2$ .

Sur le plan de la montée en puissance, la démonstration d'effets laser efficaces à 2,3  $\mu\text{m}$  dans des oxydes ayant d'excellentes propriétés thermiques et d'intenses sections efficaces tels que le  $\text{YAlO}_3$  a ouvert une voie prometteuse. Ce matériau, ainsi que le YAG sous forme de disques minces dopés au thulium, permettent déjà d'atteindre des puissances de l'ordre de la centaine de watts à 1,9  $\mu\text{m}$ , et cette technologie pourrait être adaptée à la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ .

Quant aux régimes impulsionnels, leur étude en est seulement à ses débuts. Une première étude en régime déclenché a été menée au laboratoire en marge de cette thèse [349]. De premiers résultats en régime à verrouillage de modes avaient été obtenus en 2017 dans le  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$  et se sont poursuivis au cours de cette thèse, donnant lieu à un résultat préliminaire dans le  $\text{Tm} : \text{KY}_3\text{F}_{10}$  [350]. Les impulsions obtenues présentent une durée de l'ordre de la centaine de picosecondes et sont fortement dispersées. Leur spectre est large mais contient une modulation, révélant un effet d'étalon dans la cavité, provenant probablement du SESAM mal adapté.

Ailleurs dans le monde, quelques études ont été menées en régimes impulsionnels, donnant lieu à des impulsions de plusieurs centaines de femtosecondes dans le  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$  [147, 150] et le  $\text{Tm} : \text{KYF}_3\text{F}_{10}$  [150]. Au vu des largeurs spectrales mesurées en émission dans certains matériaux de ce travail, d'importants progrès sont attendus dans ce domaine, en particulier avec des matériaux tels que le CALGO et le verre ZBLAN, mais aussi avec le  $\text{CaF}_2$  ou le CNGG qui peuvent potentiellement permettre d'obtenir des impulsions de moins de 100 fs.

Cette étude a donc ouvert de nouvelles perspectives pour la génération de sources laser efficaces dans le moyen infrarouge.



# Bibliographie

- [1] T. MAIMAN, « Stimulated optical radiation in ruby », *Nature*, vol. 187, no. 4736, p. 493–494, 1960.
- [2] P. J. SUNI et S. W. HENDERSON, « 1-mJ/pulse Tm :YAG laser pumped by a 3-W diode laser », *Optics letters*, vol. 16, no. 11, p. 817–819, 1991.
- [3] T. EHRENREICH, R. LEVEILLE, I. MAJID, K. TANKALA, G. RINES et P. MOULTON, « 1-kW, all-glass Tm :fiber laser », in *Proc. SPIE*, no. 758016 de Fiber Lasers VII : Technology, Systems, and Applications, Conference 7580, 2010.
- [4] A. GIESEN et J. SPEISER, « Fifteen years of work on thin-disk lasers : results and scaling laws », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 13, no. 3, p. 598–609, 2007.
- [5] F. STUTZKI, C. GAIDA, M. GEBHARDT, F. JANSEN, C. JAUREGUI, J. LIMPERT et A. TÜNNERMANN, « Tm-based fiber-laser system with more than 200 MW peak power », *Optics letters*, vol. 40, no. 1, p. 9–12, 2015.
- [6] Y. WANG, Z. PAN, Y. ZHAO, J. E. BAE, S. Y. CHOI, F. ROTERMUND, J. M. SERRES, X. MATEOS, H. YU, H. ZHANG *et al.*, « 78-fs pulses from a SWCNTs mode-locked Tm :CLNGG disordered garnet crystal laser », in *2018 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR)*, p. 1–2, IEEE, 2018.
- [7] S.-J. XIA, J. ZHUO, X.-W. SUN, B.-M. HAN, Y. SHAO et Y.-N. ZHANG, « Thulium laser versus standard transurethral resection of the prostate : a randomized prospective trial », *European urology*, vol. 53, no. 2, p. 382–390, 2008.
- [8] R. PASCHOTTA, N. MOORE, W. A. CLARKSON, A. C. TROPPER, D. C. HANNA et G. MAZÉ, « 230 mW of blue light from a thulium-doped upconversion fiber laser », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 3, no. 4, p. 1100–1102, 1997.
- [9] C. E. ALESHIRE, X. Y. CHARLES, P. A. REED et T. Y. FAN, « Efficient cryogenic near-infrared Tm :YLF laser », *Optics express*, vol. 25, no. 12, p. 13408–13413, 2017.
- [10] M. NAFTALY, S. SHEN et A. JHA, « Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glass for a broadband amplifier at 1.47  $\mu\text{m}$  », *Applied Optics*, vol. 39, no. 27, p. 4979–4984, 2000.
- [11] J. CAIRD, L. DESHAZER et J. NELLA, « Characteristics of room-temperature 2.3  $\mu\text{m}$  laser emission from Tm<sup>3+</sup> in YAG and YAlO<sub>3</sub> », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 11, p. 874–881, November 1975.
- [12] R. ALLEN et L. ESTEROWITZ, « CW diode pumped 2.3  $\mu\text{m}$  fiber laser », *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 8, p. 721–722, 1989.
- [13] J. F. PINTO, L. ESTEROWITZ et G. H. ROSENBLATT, « Tm<sup>3+</sup> : YLF laser continuously tunable between 2.20 and 2.46  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 19, no. 12, p. 883–885, 1994.
- [14] R. SOULARD, A. TYAZHEV, J.-L. DOULAN, A. BRAUD, A. HIDEUR, M. LAROCHE, B. XU et P. CAMY, « 2.3  $\mu\text{m}$  Tm<sup>3+</sup> : YLF mode-locked laser », *Optics letters*, vol. 42, no. 18, p. 3534–3536, 2017.

- [15] I. E. COMMISSION, « Safety of laser products - part 1 : Equipment classification and requirements », Standard IEC 60825-1 :2007, International Electrotechnical Commission, 2007.
- [16] F. STARECKI, F. CHARPENTIER, J.-L. DOULAN, L. QUETEL, K. MICHEL, R. CHAHAL, J. TROLES, B. BUREAU, A. BRAUD, P. CAMY, V. MOIZAN et V. NAZABAL, « Mid-IR optical sensor for CO<sub>2</sub> detection based on fluorescence absorbance of Dy<sup>3+</sup> : Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> fibers », *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 207, p. 518–525, 2015.
- [17] V. SINGH, P. T. LIN, N. PATEL, H. LIN, L. LI, Y. ZOU, F. DENG, C. NI, J. HU, J. GIAMMARCO *et al.*, « Mid-infrared materials and devices on a Si platform for optical sensing », *Science and technology of advanced materials*, vol. 15, no. 1, p. 014603, 2014.
- [18] M. R. MCCURDY, Y. BAKHIRKIN, G. WYSOCKI, R. LEWICKI et F. K. TITTEL, « Recent advances of laser-spectroscopy-based techniques for applications in breath analysis », *Journal of breath research*, vol. 1, no. 1, p. 014001, 2007.
- [19] T. H. RISBY et F. K. TITTEL, « Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis », *Optical Engineering*, vol. 49, no. 11, p. 111123, 2010.
- [20] C. WANG et P. SAHAY, « Breath analysis using laser spectroscopic techniques : breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits », *Sensors*, vol. 9, no. 10, p. 8230–8262, 2009.
- [21] S. LIAKAT, K. A. BORS, L. XU, C. M. WOODS, J. DOYLE et C. F. GMACHL, « Noninvasive in vivo glucose sensing on human subjects using mid-infrared light », *Biomedical optics express*, vol. 5, no. 7, p. 2397–2404, 2014.
- [22] B. M. GENTRY, H. CHEN et S. X. LI, « Wind measurements with 355-nm molecular doppler lidar », *Optics letters*, vol. 25, no. 17, p. 1231–1233, 2000.
- [23] C. SHE, R. ALVAREZ, L. CALDWELL et D. KRUEGER, « High-spectral-resolution Rayleigh–Mie lidar measurement of aerosol and atmospheric profiles », *Optics letters*, vol. 17, no. 7, p. 541–543, 1992.
- [24] J. PELLEGRINO, *Développement de deux instruments LIDAR multi-longueurs d'onde et multi-espèces à base de sources paramétriques*. Thèse doctorat, Université Paris 6, 2014.
- [25] N. M. FRIED et K. E. MURRAY, « High-power thulium fiber laser ablation of urinary tissues at 1.94  $\mu\text{m}$  », *Journal of endourology*, vol. 19, no. 1, p. 25–31, 2005.
- [26] A. Z. THOMAS, L. SMYTH, D. HENNESSEY, F. O'KELLY, D. MORAN et T. H. LYNCH, « Zero ischemia laparoscopic partial thulium laser nephrectomy », *Journal of endourology*, vol. 27, no. 11, p. 1366–1370, 2013.
- [27] S. M. ZEITELS, J. A. BURNS, L. M. AKST, R. E. HILLMAN, M. S. BROADHURST et R. R. ANDERSON, « Office-based and microlaryngeal applications of a fiber-based thulium laser », *Annals of Otolaryngology, Rhinology & Laryngology*, vol. 115, no. 12, p. 891–896, 2006.
- [28] K. SCHOLLE, S. LAMRINI, P. KOOPMANN et P. FUHRBERG, « 2  $\mu\text{m}$  laser sources and their possible applications », in *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics* (B. PAL, éd.), chap. 21, Rijeka : IntechOpen, 2010.
- [29] J. MIDWINTER et J. WARNER, « The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization », *British Journal of Applied Physics*, vol. 16, no. 8, p. 1135, 1965.

- [30] R. R. ALFANO *et al.*, *The Supercontinuum Laser Source*. Springer Science, 1989.
- [31] J. M. DUDLEY, G. GENTY et S. COEN, « Supercontinuum generation in photonic crystal fiber », *Reviews of modern physics*, vol. 78, no. 4, p. 1135, 2006.
- [32] T. BIRKS, W. WADSWORTH et P. S. J. RUSSELL, « Supercontinuum generation in tapered fibers », *Optics letters*, vol. 25, no. 19, p. 1415–1417, 2000.
- [33] J. M. DUDLEY et J. R. TAYLOR, *Supercontinuum generation in optical fibers*. Cambridge University Press, 2010.
- [34] M. SINOBAD, C. MONAT, B. LUTHER-DAVIES, P. MA, S. MADDEN, D. J. MOSS, A. MITCHELL, D. ALLIOUX, R. OROBTCHOUK, S. BOUTAMI *et al.*, « Mid-infrared octave spanning supercontinuum generation to 8.5  $\mu\text{m}$  in silicon-germanium waveguides », *Optica*, vol. 5, no. 4, p. 360–366, 2018.
- [35] M. YU, B. DESIATOV, Y. OKAWACHI, A. L. GAETA et M. LONČAR, « Coherent two-octave-spanning supercontinuum generation in lithium-niobate waveguides », *Optics letters*, vol. 44, no. 5, p. 1222–1225, 2019.
- [36] C. L. EVANS et X. S. XIE, « Coherent anti-stokes raman scattering microscopy : chemical imaging for biology and medicine », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, p. 883–909, 2008.
- [37] C. L. EVANS, X. XU, S. KESARI, X. S. XIE, S. T. WONG et G. S. YOUNG, « Chemically-selective imaging of brain structures with CARS microscopy », *Optics express*, vol. 15, no. 19, p. 12076–12087, 2007.
- [38] C. LOUOT, *Sources de supercontinuum pour la microspectroscopie Raman cohérente large-bande*. Thèse doctorat, Université de Limoges, 2018.
- [39] D. WILDANGER, E. RITTWEGER, L. KASTRUP et S. W. HELL, « STED microscopy with a supercontinuum laser source », *Optics express*, vol. 16, no. 13, p. 9614–9621, 2008.
- [40] K. LINDFORS, T. KALKBRENNER, P. STOLLER et V. SANDOGHDAR, « Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy », *Physical review letters*, vol. 93, no. 3, p. 037401, 2004.
- [41] K. SHI, P. LI, S. YIN et Z. LIU, « Chromatic confocal microscopy using supercontinuum light », *Optics Express*, vol. 12, no. 10, p. 2096–2101, 2004.
- [42] W. G. TELFORD, F. V. SUBACH et V. V. VERKHUSHA, « Supercontinuum white light lasers for flow cytometry », *Cytometry Part A : The Journal of the International Society for Advancement of Cytometry*, vol. 75, no. 5, p. 450–459, 2009.
- [43] A. LABRUYÈRE, A. TONELLO, V. COUDERC, G. HUSS et P. LEPROUX, « Compact supercontinuum sources and their biomedical applications », *Optical Fiber Technology*, vol. 18, no. 5, p. 375–378, 2012.
- [44] C. A. MICHAELS, T. MASIELLO et P. M. CHU, « Fourier transform spectrometry with a near-infrared supercontinuum source », *Applied spectroscopy*, vol. 63, no. 5, p. 538–543, 2009.
- [45] A. DOBROC, *Etude et réalisation de dispositifs optiques à large couverture spectrale pour la détection multi-gaz à distance*. Thèse doctorat, Ecole Polytechnique, 2013.
- [46] S. DAI, Y. WANG, X. PENG, P. ZHANG, X. WANG et Y. XU, « A review of mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide glass fibers », *Applied Sciences*, vol. 8, no. 5, p. 707, 2018.

- [47] D. D. HUDSON, S. ANTIPOV, L. LI, I. ALAMGIR, T. HU, M. EL AMRAOUI, Y. MES-SADDEQ, M. ROCHETTE, S. D. JACKSON et A. FUERBACH, « Toward all-fiber supercontinuum spanning the mid-infrared », *Optica*, vol. 4, no. 10, p. 1163–1166, 2017.
- [48] F. THÉBERGE, J.-F. DAIGLE, D. VINCENT, P. MATHIEU, J. FORTIN, B. E. SCHMIDT, N. THIRÉ et F. LÉGARÉ, « Mid-infrared supercontinuum generation in fluorindate fiber », *Optics letters*, vol. 38, no. 22, p. 4683–4685, 2013.
- [49] Y. YU, X. GAI, T. WANG, P. MA, R. WANG, Z. YANG, D.-Y. CHOI, S. MADDEN et B. LUTHER-DAVIES, « Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenides », *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 8, p. 1075–1086, 2013.
- [50] S. KEDENBURG, C. STRUTYNSKI, B. KIBLER, P. FROIDEVAUX, F. DÉSÉVÉDAVY, G. GADRET, J.-C. JULES, T. STEINLE, F. MÖRZ, A. STEINMANN *et al.*, « High repetition rate mid-infrared supercontinuum generation from 1.3 to 5.3  $\mu\text{m}$  in robust step-index tellurite fibers », *JOSA B*, vol. 34, no. 3, p. 601–607, 2017.
- [51] J. SWIDERSKI, M. MICHALSKA et G. MAZE, « Mid-IR supercontinuum generation in a ZBLAN fiber pumped by a gain-switched mode-locked Tm-doped fiber laser and amplifier system », *Optics express*, vol. 21, no. 7, p. 7851–7857, 2013.
- [52] D. SLINEY et M. WOLBARSH, *Safety with Lasers and Other Optical Sources*, chap. Effects of Optical Radiation on the Eye. Springer, Boston, MA, 1980.
- [53] J. WANG, M. MAIOROV, D. S. BAER, D. Z. GARBUZOV, J. C. CONNOLLY et R. K. HANSON, « In situ combustion measurements of CO with diode-laser absorption near 2.3  $\mu\text{m}$  », *Applied Optics*, vol. 39, no. 30, p. 5579–5589, 2000.
- [54] X. CHAO, J. B. JEFFRIES et R. K. HANSON, « Absorption sensor for CO in combustion gases using 2.3  $\mu\text{m}$  tunable diode lasers », *Measurement Science and Technology*, vol. 20, p. 115201, sep 2009.
- [55] J. WANG, M. MAIOROV, J. B. JEFFRIES, D. Z. GARBUZOV, J. C. CONNOLLY et R. K. HANSON, « A potential remote sensor of CO in vehicle exhausts using 2.3  $\mu\text{m}$  diode lasers », *Measurement Science and Technology*, vol. 11, p. 1576–1584, oct 2000.
- [56] A. GARNACHE, A. LIU, L. CERUTTI et A. CAMPARGUE, « Intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser at 2.3  $\mu\text{m}$  : Application to water and carbon dioxide », *Chemical Physics Letters*, 2005.
- [57] J. CIHELKA, I. MATULKOVÁ et S. CIVIŠ, « Laser diode photoacoustic and FTIR laser spectroscopy of formaldehyde in the 2.3  $\mu\text{m}$  and 3.5  $\mu\text{m}$  spectral range », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 256, no. 1, p. 68–74, 2009.
- [58] A. VICET, D. YAREKHA, A. PÉRONA, Y. ROUILLARD, S. GAILLARD et A. BARANOV, « Trace gas detection with antimonide-based quantum-well diode lasers », *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002.
- [59] S. T. FARD, W. HOFMANN, P. T. FARD, G. BOHM, M. ORTSIEFER, E. KWOK, M.-C. AMANN et L. CHROSTOWSKI, « Optical Absorption Glucose Measurements Using 2.3  $\mu\text{m}$  Vertical-Cavity Semiconductor Lasers », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, no. 11, p. 930–932, 2008.
- [60] J. T. OLESBERG, M. A. ARNOLD, C. MERMELSTEIN, J. SCHMITZ et J. WAGNER, « Tunable laser diode system for noninvasive blood glucose measurements », *Applied Spectroscopy*, vol. 59, no. 12, p. 1480–1484, 2005.
- [61] F. J. MCALEAVEY, J. O’GORMAN, J. F. DONEGAN, B. D. MACCRAITH, J. HEGARTY et G. MAZÉ, « Narrow linewidth, tunable Tm<sup>3+</sup>-doped fluoride fiber laser

- for optical-based hydrocarbon gas sensing », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 3, no. 4, p. 1103–1111, 1997.
- [62] F. MCALEAVEY, J. O’GORMAN, J. DONEGAN, J. HEGARTY et G. MAZÉ, « Extremely high sensitivity gas detection at 2.3  $\mu\text{m}$  using a grazing incidence  $\text{Tm}^{3+}$  fibre laser cavity », *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 87, no. 3, p. 107 – 112, 2001.
- [63] M. E. WEBBER, J. WANG, S. T. SANDERS, D. S. BAER et R. K. HANSON, « In situ combustion measurements of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and temperature using diode laser absorption sensors », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, no. 1, p. 407 – 413, 2000.
- [64] E. BEN-DOR, « Quantitative remote sensing of soil properties », in *Advances in Agronomy*, vol. 75, p. 173 – 243, Academic Press, 2002.
- [65] F. VAN DER MEER, P. VAN DIJK, H. VAN DER WERFF et H. YANG, « Remote sensing and petroleum seepage : a review and case study », *Terra Nova*, vol. 14, no. 1, p. 1–17, 2002.
- [66] R. F. KOKALY, B. R. COUVILLION, J. M. HOLLOWAY, D. A. ROBERTS, S. L. USTIN, S. H. PETERSON, S. KHANNA et S. C. PIAZZA, « Spectroscopic remote sensing of the distribution and persistence of oil from the Deepwater Horizon spill in Barataria Bay marshes », *Remote Sensing of Environment*, vol. 129, p. 210 – 230, 2013.
- [67] S. T. FARD, W. HOFMANN, P. T. FARD, E. KWOK, M.-C. AMANN et L. CHROSTOWSKI, « Optical glucose monitoring using vertical cavity surface emitting lasers (VCSELs) », in *Biosensing II*, vol. 7397, p. 739704, International Society for Optics and Photonics, 2009.
- [68] G. G. TAYLOR, D. MOROZOV, N. R. GEMMELL, K. EROKOKRITOU, S. MIKI, H. TERAI et R. H. HADFIELD, « Photon counting LIDAR at 2.3  $\mu\text{m}$  wavelength with superconducting nanowires », *Optics Express*, vol. 27, p. 38147–38158, Dec 2019.
- [69] C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN, « A new type of secondary radiation », *Nature*, vol. 121, no. 3048, p. 501–502, 1928.
- [70] G. ECKHARDT, R. HELLWARTH, F. MCCLUNG, S. SCHWARZ, D. WEINER et E. WOODBURY, « Stimulated raman scattering from organic liquids », *Physical Review Letters*, vol. 9, no. 11, p. 455, 1962.
- [71] D. E. GRUPPI, *Étude de sources laser impulsives haute cadence pour l’infrarouge utilisant la conversion Raman dans les fibres optiques*. Thèse doctorat, Université Louis Pasteur, 2008.
- [72] J. ZHAO, Y. LI, S. ZHANG, L. LI et X. ZHANG, « Diode-pumped actively Q-switched  $\text{Tm} : \text{YAP}/\text{BaWO}_4$  intracavity raman laser », *Optics express*, vol. 23, no. 8, p. 10075–10080, 2015.
- [73] K. L. VODOPYANOV et P. G. SCHUNEMANN, « Broadly tunable noncritically phase-matched  $\text{ZnGeP}_2$  optical parametric oscillator with a 2- $\mu\text{J}$  pump threshold », *Optics letters*, 2003.
- [74] C. ERNY, K. MOUTZOURIS, J. BIEGERT, D. KÜHLKE, F. ADLER, A. LEITENTORFER et U. KELLER, « Mid-infrared difference-frequency generation of ultrashort pulses tunable between 3.2 and 4.8  $\mu\text{m}$  from a compact fiber source », *Optics letters*, 2007.
- [75] J. PUPEIKIS, P.-A. CHEVREUIL, N. BIGLER, L. GALLMANN, C. R. PHILLIPS et U. KELLER, « Water window soft X-ray source enabled by a 25 W few-cycle 2.2  $\mu\text{m}$  OPCPA at 100 kHz », *Optica*, vol. 7, no. 2, p. 168–171, 2020.

- [76] M. ORTSIEFER, G. BOHM, M. GRAU, K. WINDHORN, E. RONNEBERG, J. ROSSKOPF, R. SHAU, O. DIER et M.-C. AMANN, « Electrically pumped room temperature CW VCSELs with 2.3  $\mu\text{m}$  emission wavelength », *Electronics Letters*, vol. 42, no. 11, p. 640–641, 2006.
- [77] A. HANGAUER, J. CHEN, R. STRZODA, M. ORTSIEFER et M.-C. AMANN, « Wavelength modulation spectroscopy with a widely tunable InP-based 2.3  $\mu\text{m}$  vertical-cavity surface-emitting laser », *Optics letters*, vol. 33, no. 14, p. 1566–1568, 2008.
- [78] Y.-Y. CAO, Y.-G. ZHANG, Y. GU, X.-Y. CHEN, L. ZHOU *et al.*, « Improved performance of 2.2- $\mu\text{m}$  InAs/InGaAs QW lasers on InP by using triangular wells », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 26, no. 6, p. 571–574, 2014.
- [79] E. MOISEEV, M. MAXIMOV, N. KRYZHANOVSKAYA, O. SIMCHUK, M. KULAGINA, S. KADINSKAYA, M. GUINA et A. ZHUKOV, « Comparative analysis of injection microdisk lasers based on InGaAsN quantum wells and InAs/InGaAs quantum dots », *Semiconductors*, vol. 54, no. 2, p. 263–267, 2020.
- [80] L. SHTERENGAS, G. L. BELENKY, A. GOUREVITCH, D. DONETSKY, J. G. KIM, R. U. MARTINELLI et D. WESTERFELD, « High-power 2.3- $\mu\text{m}$  GaSb-based linear laser array », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 16, p. 2218–2220, Oct 2004.
- [81] G. BELENKY, J. KIM, L. SHTERENGAS, A. GOUREVITCH et R. MARTINELLI, « High-power 2.3  $\mu\text{m}$  laser arrays emitting 10 W CW at room temperature », *Electronics Letters*, vol. 40, no. 12, p. 737–738, 2004.
- [82] A. BACHMANN, T. LIM, K. KASHANI-SHIRAZI, O. DIER, C. LAUER et M.-C. AMANN, « Continuous-wave operation of electrically pumped GaSb-based vertical cavity surface emitting laser at 2.3  $\mu\text{m}$  », *Electronics Letters*, vol. 44, no. 3, p. 202–203, 2008.
- [83] A. DUCANCHEZ, L. CERUTTI, P. GRECH et F. GENTY, « Room-temperature continuous-wave operation of 2.3- $\mu\text{m}$  Sb-based electrically pumped monolithic vertical-cavity lasers », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, no. 20, p. 1745–1747, 2008.
- [84] M.-C. AMANN, S. ARAFIN et K. VIZBARAS, « Single mode and tunable GaSb-based VCSELs for wavelengths above 2  $\mu\text{m}$  », in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers XV*, vol. 7952, p. 79520D, International Society for Optics and Photonics, 2011.
- [85] A. OUVARD, A. GARNACHE, L. CERUTTI, F. GENTY et D. ROMANINI, « Single-frequency tunable Sb-based VCSELs emitting at 2.3  $\mu\text{m}$  », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 17, no. 10, p. 2020–2022, 2005.
- [86] J. A. GUPTA, P. J. BARRIOS, J. LAPOINTE, G. C. AERS et C. STOREY, « Single-mode 2.4  $\mu\text{m}$  InGaAsSb/AlGaAsSb distributed feedback lasers for gas sensing », *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 4, p. 041104, 2009.
- [87] Q. GAIMARD, M. TRIKI, T. NGUYEN-BA, L. CERUTTI, G. BOISSIER, R. TEISSIER, A. BARANOV, Y. ROUILLARD et A. VICET, « Distributed feedback GaSb based laser diodes with buried grating : a new field of single-frequency sources from 2 to 3  $\mu\text{m}$  for gas sensing applications », *Optics express*, vol. 23, no. 15, p. 19118–19128, 2015.
- [88] T. FENG, T. HOSODA, L. SHTERENGAS, G. KIPSHIDZE, A. STEIN, M. LU et G. BELENKY, « Laterally coupled distributed feedback type-I quantum well cascade diode lasers emitting near 3.22  $\mu\text{m}$  », *Applied optics*, vol. 56, no. 31, p. H74–H80, 2017.
- [89] R. WANG, S. SPRENGEL, G. BOEHM, R. BAETS, M.-C. AMANN et G. ROELKENS, « Broad wavelength coverage 2.3  $\mu\text{m}$  III-V-on-silicon DFB laser array », *Optica*, vol. 4, no. 8, p. 972–975, 2017.

- 
- [90] B. ADELIN, O. GAUTHIER-LAFAYE, P. DUBREUIL, A. LECESTRE, Y. ROUILLARD, M. BAHRIZ, G. BOISSIER, A. VICET et A. MONMAYRANT, « Electrically pumped all photonic crystal 2<sup>nd</sup> order DFB lasers arrays emitting at 2.3  $\mu\text{m}$  », *APL Photonics*, vol. 2, no. 3, p. 036105, 2017.
- [91] B. ADELIN, *Diodes laser tout cristal photonique émettant à 2,3  $\mu\text{m}$  sur substrat GaSb*. Thèse doctorat, Université Toulouse 3, 2015.
- [92] I. MOSKALEV, S. MIROV, M. MIROV, S. VASILYEV, V. SMOLSKI, A. ZAKREVSKIY et V. GAPONTSEV, « 140 W Cr :ZnSe laser system », *Optics express*, vol. 24, no. 18, p. 21090–21104, 2016.
- [93] V. E. LESHCHENKO, B. K. TALBERT, Y. H. LAI, S. LI, Y. TANG, S. J. HAGEMAN, G. SMITH, P. AGOSTINI, L. F. DIMAURO et C. I. BLAGA, « High-power few-cycle Cr :ZnSe mid-infrared source for attosecond soft X-ray physics », *Optica*, vol. 7, no. 8, p. 981–988, 2020.
- [94] S. B. MIROV, V. V. FEDOROV, D. V. MARTYSHKIN, I. S. MOSKALEV, M. S. MIROV et V. P. GAPONTSEV, « Progress in mid-IR Cr<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> doped II-VI materials and lasers, *Invited* », *Opt. Mater. Express*, vol. 1, p. 898–910, Sep 2011.
- [95] K. YANG, Y. YANG, J. HE et S. ZHAO, « Q-switched 2 micron solid-state lasers and their applications », in *Laser Technology*, IntechOpen, 2019.
- [96] J. ZHANG, B. CHEN, D. SHEN et X. XU, « A stable gain-switched Ho :CYA laser resonantly pumped at 1922 nm », *Laser Physics Letters*, vol. 14, no. 4, p. 045806, 2017.
- [97] A. GUHUR et S. JACKSON, « Efficient holmium-doped fluoride fiber laser emitting 2.1  $\mu\text{m}$  and blue upconversion fluorescence upon excitation at 2  $\mu\text{m}$  », *Optics express*, vol. 18, no. 19, p. 20164–20169, 2010.
- [98] A. HEMMING, S. BENNETTS, N. SIMAKOV, J. HAUB et A. CARTER, « Development of resonantly cladding-pumped holmium-doped fibre lasers », in *Fiber Lasers IX : Technology, Systems, and Applications*, vol. 8237, p. 82371J, International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [99] H. HUANG, J. DENG, Y. GE, J. LI, J. HUANG, W. WENG, J. CHEN, Z. ZHANG et W. LIN, « Direct 800 nm diode-pumped Holmium laser with broad pump wavelength range and temperature adaptability », *Optics express*, vol. 27, no. 9, p. 13492–13502, 2019.
- [100] P. LOIKO, J. M. SERRES, X. MATEOS, K. YUMASHEV, N. KULESHOV, V. PETROV, U. GRIEBNER, M. AGUILÓ et F. DÍAZ, « Microchip laser operation of Tm, Ho : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal », *Optics express*, vol. 22, no. 23, p. 27976–27984, 2014.
- [101] N. BARNES, F. AMZAJERDIAN, D. REICHLER, W. CARRION, G. BUSCH et P. LEISHER, « Diode pumped Ho :YAG and Ho :LuAG lasers, Q-switching and second harmonic generation », *Applied Physics B*, vol. 103, no. 1, p. 57–66, 2011.
- [102] S. LAMRINI, P. KOOPMANN, M. SCHÄFER, K. SCHOLLE et P. FUHRBERG, « Directly diode-pumped high-energy Ho :YAG oscillator », *Optics letters*, vol. 37, no. 4, p. 515–517, 2012.
- [103] P. LOIKO, R. THOUROUDE, R. SOULARD, L. GUILLEMOT, G. BRASSE, B. GUICHARDAZ, A. BRAUD, A. HIDEUR, M. LAROCHE, H. GILLES *et al.*, « In-band pumping of Tm : LiYF<sub>4</sub> channel waveguide : a power scaling strategy for 2  $\mu\text{m}$  waveguide lasers », *Optics letters*, vol. 44, no. 12, p. 3010–3013, 2019.

- [104] Y. DING, D. ZHANG, W. WANG, B. YAO, X. DUAN, Y. JU et Y. WANG, « High power Tm :YLF laser operating at 1.94  $\mu\text{m}$  », *Optik*, vol. 126, no. 7-8, p. 855–857, 2015.
- [105] L. HAN, B. YAO, X. DUAN, S. LI, T. DAI, Y. JU et Y. WANG, « High power slab Tm :YAP laser dual-end-pumped by fiber coupled laser diodes », *Optical and Quantum Electronics*, vol. 47, no. 5, p. 1055–1061, 2015.
- [106] C. LABBE, J. DOULAN, P. CAMY, R. MONCORGÉ et M. THUAU, « The 2.8  $\mu\text{m}$  laser properties of Er<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub> crystals », *Optics communications*, vol. 209, no. 1-3, p. 193–199, 2002.
- [107] V. FORTIN, F. MAES, M. BERNIER, S. T. BAH, M. D'AUTEUIL et R. VALLÉE, « Watt-level erbium-doped all-fiber laser at 3.44  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 41, no. 3, p. 559–562, 2016.
- [108] S. TOKITA, M. MURAKAMI, S. SHIMIZU, M. HASHIDA et S. SAKABE, « Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er :ZBLAN fiber laser », *Optics letters*, vol. 34, no. 20, p. 3062–3064, 2009.
- [109] Y. O. AYDIN, V. FORTIN, R. VALLÉE et M. BERNIER, « Towards power scaling of 2.8  $\mu\text{m}$  fiber lasers », *Optics letters*, vol. 43, no. 18, p. 4542–4545, 2018.
- [110] C. SCHÄFER, S. HATTORI, M. MURAKAMI, S. SHIMIZU et S. TOKITA, « Towards a 20W-level industrial-grade Er :ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$  », in *Laser Applications Conference*, p. JTU2A–38, Optical Society of America, 2017.
- [111] S. TOKITA, M. MURAKAMI, S. SHIMIZU, M. HASHIDA et S. SAKABE, « 12 W Q-switched Er :ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$  », *Optics Letters*, vol. 36, no. 15, p. 2812–2814, 2011.
- [112] P. PARADIS, V. FORTIN, Y. O. AYDIN, R. VALLÉE et M. BERNIER, « 10 W-level gain-switched all-fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 43, no. 13, p. 3196–3199, 2018.
- [113] C. LI, J. LIU, S. JIANG, S. XU, W. MA, J. WANG, X. XU et L. SU, « 2.8  $\mu\text{m}$  passively Q-switched Er : CaF<sub>2</sub> diode-pumped laser », *Optical Materials Express*, vol. 6, no. 5, p. 1570–1575, 2016.
- [114] C. WEI, X. ZHU, R. A. NORWOOD et N. PEYGHAMBARIAN, « Passively continuous-wave mode-locked Er<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 37, no. 18, p. 3849–3851, 2012.
- [115] P. TANG, Z. QIN, J. LIU, C. ZHAO, G. XIE, S. WEN et L. QIAN, « Watt-level passively mode-locked Er<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 40, no. 21, p. 4855–4858, 2015.
- [116] O. HENDERSON-SAPIR, S. D. JACKSON, A. MALOUF, M. GORJAN, J. MUNCH et D. J. OTTAWAY, « Erbium-doped mid-infrared fiber lasers », in *2016 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, p. 1–2, IEEE, 2016.
- [117] O. HENDERSON-SAPIR, A. MALOUF, N. BAWDEN, J. MUNCH, S. D. JACKSON et D. J. OTTAWAY, « Recent advances in 3.5  $\mu\text{m}$  erbium-doped mid-infrared fiber lasers », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 23, no. 3, p. 6–14, 2016.
- [118] C. CARBONNIER, H. TOBBEN et U. UNRAU, « Room temperature CW fibre laser at 3.22  $\mu\text{m}$  », *Electronics Letters*, vol. 34, no. 9, p. 893–894, 1998.
- [119] S. CRAWFORD, D. D. HUDSON et S. D. JACKSON, « High-power broadly tunable 3- $\mu\text{m}$  fiber laser for the measurement of optical fiber loss », *IEEE Photonics Journal*, vol. 7, no. 3, p. 1–9, 2015.

- [120] S. D. JACKSON, « Single-transverse-mode 2.5-W holmium-doped fluoride fiber laser operating at 2.86  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 29, no. 4, p. 334–336, 2004.
- [121] J. SCHNEIDE, C. CARBONNIER et U. B. UNRAU, « Characterization of a  $\text{Ho}^{3+}$ -doped fluoride fiber laser with a 3.9- $\mu\text{m}$  emission wavelength », *Applied Optics*, vol. 36, no. 33, p. 8595–8600, 1997.
- [122] S. D. JACKSON, « Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser », *Nature photonics*, vol. 6, no. 7, p. 423, 2012.
- [123] R. WOODWARD, M. MAJEWSKI, G. BHARATHAN, D. HUDSON, A. FUERBACH et S. JACKSON, « Watt-level dysprosium fiber laser at 3.15  $\mu\text{m}$  with 73% slope efficiency », *Optics letters*, vol. 43, no. 7, p. 1471–1474, 2018.
- [124] M. R. MAJEWSKI et S. D. JACKSON, « Tunable dysprosium laser », *Optics letters*, vol. 41, no. 19, p. 4496–4498, 2016.
- [125] M. R. MAJEWSKI, R. I. WOODWARD et S. D. JACKSON, « Dysprosium-doped ZBLAN fiber laser tunable from 2.8  $\mu\text{m}$  to 3.4  $\mu\text{m}$  m, pumped at 1.7  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 43, no. 5, p. 971–974, 2018.
- [126] V. FORTIN, F. JOBIN, M. LAROSE, M. BERNIER et R. VALLÉE, « 10-W-level monolithic dysprosium-doped fiber laser at 3.24  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 44, no. 3, p. 491–494, 2019.
- [127] M. R. MAJEWSKI et S. D. JACKSON, « Highly efficient mid-infrared dysprosium fiber laser », *Optics letters*, vol. 41, no. 10, p. 2173–2176, 2016.
- [128] R. WOODWARD, D. HUDSON et S. JACKSON, « Towards diode-pumped mid-infrared praseodymium-ytterbium-doped fluoride fiber lasers », in *Fiber Lasers XV : Technology and Systems*, vol. 10512, p. 105120S, International Society for Optics and Photonics, 2018.
- [129] L. HOBROCK, L. DESHAZER, W. KRUPKE, G. KEIG et D. WITTER, « Four-level operation of  $\text{Tm} : \text{Cr} : \text{YAlO}_3$  laser at 2.35  $\mu\text{m}$  », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 8, no. 6, p. 533–534, 1972.
- [130] D. BAR-JOSEPH, « 2.32  $\mu\text{m}$  flash-lamp-pumped high-repetition-rate laser operation in  $\text{Tm} ; \text{Cr} : \text{YAG}$  », in *Solid State Lasers III* (G. J. QUARLES, éd.), vol. 1627, p. 81 – 84, International Society for Optics and Photonics, SPIE, 1992.
- [131] J. N. CARTER, R. G. SMART, A. C. TROPPER et D. C. HANNA, « Thulium-doped fluorozirconate fibre lasers », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 140, p. 10 – 15, 1992. Proceedings of the Seventh International Symposium on HALIDE GLASSES.
- [132] G. KINTZ, L. ESTEROWITZ et R. ALLEN, « Cascade Laser Emission at 2.31 and 2.08  $\mu\text{m}$  from Laser Diode Pumped  $\text{Tm}, \text{Ho} : \text{LiYF}_4$  at Room Temperature », in *Advanced Solid State Lasers*, p. MC2, Optical Society of America, 1987.
- [133] N. SPECTOR, R. REISFELD et L. BOEHM, « Eigenstates and radiative transition probabilities for  $\text{Tm}^{3+}$  ( $4f^{12}$ ) in phosphate and tellurite glasses », *Chemical Physics Letters*, vol. 49, no. 1, p. 49–53, 1977.
- [134] A. DIENING, P. E.-A. MÖBERT et G. HUBER, « Diode-pumped continuous-wave, quasi-continuous-wave, and Q-switched laser operation of  $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+} : \text{YLiF}_4$  at 1.5 and 2.3  $\mu\text{m}$  », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 11, p. 5900–5904, 1998.
- [135] A. BRAUD, S. GIRARD, J.-L. DOUALAN et R. MONCORGÉ, « Spectroscopy and fluorescence dynamics of ( $\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) and ( $\text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) doped  $\text{LiYF}_4$  single crystals for 1.5- $\mu\text{m}$  laser operation », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 34, p. 2246–2255, Nov 1998.

- [136] A. BRAUD, *Caractéristiques spectroscopiques et émission laser de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  à 1.5 microns dans les fluorures*. Thèse doctorat, Université de Caen, 1999.
- [137] A. BRAUD, S. GIRARD, J.-L. DOULAN, M. THUAU, R. MONCORGE et A. M. TKACHUK, « Energy-transfer processes in  $\text{Yb}:\text{Tm}$ -doped  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{LiYF}_4$  and  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3  $\mu\text{m}$  », *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 5280–5292, Feb 2000.
- [138] V. SUDESH et J. A. PIPER, « Spectroscopy, modeling, and laser operation of thulium-doped crystals at 2.3  $\mu\text{m}$  », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 36, p. 879–884, July 2000.
- [139] P. S. de MATOS, N. U. WETTER, L. GOMES, I. M. RANIERI et S. L. BALDOCHI, « A high power 2.3  $\mu\text{m}$   $\text{Yb}:\text{Tm}:\text{YLF}$  laser diode-pumped simultaneously at 685 and 960 nm », *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 10, p. 104009, aug 2008.
- [140] R. M. EL-AGMY et N. M. AL-HOSINY, « 2.31  $\mu\text{m}$  laser under up-conversion pumping at 1.064  $\mu\text{m}$  in  $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLAN}$  fibre lasers », *Electronics Letters*, vol. 46, p. 936–937, June 2010.
- [141] H. EBENDORFF-HEIDEPRIEM, D. G. LANCASTER, K. KUAN, R. C. MOORE, S. SARKER et T. M. MONRO, « Extruded fluoride fiber for 2.3  $\mu\text{m}$  laser application », in *Proceedings of the International Quantum Electronics Conference and Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim 2011*, p. C806, Optical Society of America, 2011.
- [142] T. KASAMATSU, Y. YANO et T. ONO, « 1.49- $\mu\text{m}$ -band gain-shifted thulium-doped fiber amplifier for WDM transmission systems », *Journal of Lightwave Technology*, vol. 20, no. 10, p. 1826, 2002.
- [143] T. KOMUKAI, T. YAMAMOTO, T. SUGAWA et Y. MIYAJIMA, « Upconversion pumped thulium-doped fluoride fiber amplifier and laser operating at 1.47  $\mu\text{m}$  », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 31, no. 11, p. 1880–1889, 1995.
- [144] X. Y. CHARLES, C. ALESHIRE et T. FAN, « Efficient near-IR  $\text{Tm}:\text{YLF}$  laser », in *Advanced Solid State Lasers*, p. ATh4A–6, Optical Society of America, 2016.
- [145] R. SOULARD, J.-L. DOULAN, A. BRAUD, A. TYAZHEV, A. HIDEUR, M. LAROCHE, M. SALHI, R. MONCORGE et P. CAMY, « 2.3- $\mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$  Mode-locked laser », in *Laser Congress 2017 (ASSL, LAC)*, p. ATh3A.3, Optical Society of America, 2017.
- [146] F. CANBAZ, I. YORULMAZ et A. SENNAROGLU, « 2.3- $\mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$  laser passively Q-switched with a  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  saturable absorber », *Optics letters*, vol. 42, no. 9, p. 1656–1659, 2017.
- [147] F. CANBAZ, I. YORULMAZ et A. SENNAROGLU, « Kerr-lens mode-locked 2.3- $\mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$  laser as a source of femtosecond pulses in the mid-infrared », *Optics letters*, vol. 42, no. 19, p. 3964–3967, 2017.
- [148] I. YORULMAZ et A. SENNAROGLU, « Low-Threshold Diode-Pumped 2.3- $\mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$  Lasers », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 24, p. 1–7, Sep. 2018.
- [149] A. MUTI, M. TONELLI, V. PETROV et A. SENNAROGLU, « Continuous-wave mid-infrared laser operation of  $\text{Tm}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$  laser at 2.3  $\mu\text{m}$  », *Opt. Lett.*, vol. 44, p. 3242–3245, Jul 2019.
- [150] A. MUTI, F. CANBAZ, M. TONELLI, J. E. BAE, F. ROTERMUND, V. PETROV et A. SENNAROGLU, « Graphene mode-locked operation of  $\text{Tm}^{3+}:\text{YLiF}_4$  and  $\text{Tm}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$  lasers near 2.3  $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 45, no. 3, p. 656–659, 2020.

- [151] S. WANG, H. HUANG, H. CHEN, X. LIU, S. LIU, J. XU et D. SHEN, « High efficiency nanosecond passively Q-switched 2.3  $\mu\text{m}$  Tm :YLF laser using a ReSe<sub>2</sub>-based saturable output coupler », *OSA Continuum*, vol. 2, p. 1676–1682, May 2019.
- [152] Y. ZHANG, Y. CAI, B. XU, Y. YANG et Y. HANG, « Extending the wavelength tunability from 2.01 to 2.1  $\mu\text{m}$  and simultaneous dual-wavelength operation at 2.05 and 2.3  $\mu\text{m}$  in diode-pumped Tm :YLF lasers », *Journal of Luminescence*, vol. 218, p. 116873, 2020.
- [153] H. HUANG, S. WANG, H. CHEN, O. L. ANTIPOV, S. S. BALABANOV et D. SHEN, « High power simultaneous dual-wavelength CW and passively-Q-switched laser operation of LD pumped Tm :YLF at 1.9 and 2.3  $\mu\text{m}$  », *Opt. Express*, vol. 27, p. 38593–38601, Dec 2019.
- [154] B. I. DENKER, V. V. DOROFEEV, B. I. GALAGAN, S. MOTORIN et S. E. SVERCHKOV, « 2.3  $\mu\text{m}$  laser potential of TeO<sub>2</sub> based glasses », *Laser Physics*, vol. 27, no. 9, p. 095801, 2017.
- [155] B. I. DENKER, V. V. DOROFEEV, B. I. GALAGAN, V. V. KOLTASHEV, E. MOTORIN, Sergei, V. G. PLOTNICHENKO et S. E. SVERCHKOV, « 2.3  $\mu\text{m}$  laser action in Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glass fiber », *Laser Physics Letters*, vol. 16, p. 015101, nov 2018.
- [156] B. DENKER, V. DOROFEEV, B. I. GALAGAN, Y. KOROSTELIN, V. KOZLOVSKY, S. MORORIN et S. SVERCHKOV, « Short pulse formation in a 2.3  $\mu\text{m}$  Tm-doped tellurite glass laser by an Fe<sup>2+</sup> : ZnS saturable absorber », *Laser Physics Letters*, 2018.
- [157] B. I. DENKER, V. V. DOROFEEV, B. I. GALAGAN, V. V. KOLTASHEV, S. E. MOTORIN, S. E. SVERCHKOV et V. G. PLOTNICHENKO, « Rare-earth ions doped zinc-tellurite glass for 2.3  $\mu\text{m}$  lasers », *Applied Physics B*, vol. 235, no. 124, 2018.
- [158] S. V. MURAVYEV, E. A. ANASHKINA, V. ANDRIANOV, Alexey, V. V. DOROFEEV, S. E. MORORIN, M. Y. KOPTEV et A. V. KIM, « Dual-band Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite fiber amplifier and laser at 1.9  $\mu\text{m}$  and 2.3  $\mu\text{m}$  », *Scientific Reports*, vol. 8, no. 16164, 2018.
- [159] E. A. ANASHKINA, A. A. SOROKIN, M. P. MARISOVA et V. ANDRIANOV ALEXEY, « Development and numerical simulation of tellurite glass microresonators for optical frequency comb generation », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 522, p. 119567, 2019.
- [160] E. A. ANASHKINA, G. LEUCHS et V. ANDRIANOV, Alexey, « Numerical simulation of multi-color laser generation in Tm-doped tellurite microsphere at 1.9, 1.5 and 2.3  $\mu\text{m}$  », *Results in Physics*, vol. 16, p. 102811, 2020.
- [161] A. DIENING, B.-M. DICKS, E. HEUMANN, G. HUBER, A. VOSS, M. KARSZEWSKI et A. GIESEN, « High-power Tm :YAG thin-disk laser », in *Technical Digest. Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics. Conference Edition. 1998 Technical Digest Series, Vol. 6 (IEEE Cat. No. 98CH36178)*, p. 259–260, IEEE, 1998.
- [162] L. GUILLEMOT, P. LOIKO, R. SOULARD, A. BRAUD, J.-L. DOULAN, A. HIDEUR, R. MONCORGE et P. CAMY, « Thulium laser at  $\approx 2.3$   $\mu\text{m}$  based on upconversion pumping », *Optics letters*, vol. 44, no. 16, p. 4071–4074, 2019.
- [163] L. GUILLEMOT, P. LOIKO, A. BRAUD, J.-L. DOULAN, A. HIDEUR, M. KOSELJA, R. MONCORGE et P. CAMY, « Continuous-wave Tm : YAlO<sub>3</sub> laser at  $\approx 2.3$   $\mu\text{m}$  », *Optics letters*, vol. 44, no. 20, p. 5077–5080, 2019.

- [164] P. LOIKO, R. SOULARD, L. GUILLEMOT, G. BRASSE, J.-L. DOULAN, A. BRAUD, A. TYAZHEV, A. HIDEUR, F. DRUON et P. CAMY, « Efficient Tm : LiYF<sub>4</sub> lasers at 2.3 μm : Effect of energy-transfer upconversion », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 55, no. 6, p. 1–12, 2019.
- [165] E. KIFLE, P. LOIKO, L. GUILLEMOT, J.-L. DOULAN, F. STARECKI, A. BRAUD, T. GEORGES, J. ROUVILLAIN et P. CAMY, « Watt-level diode-pumped thulium lasers around 2.3 μm », *Applied optics*, vol. 59, no. 25, p. 7530–7539, 2020.
- [166] Y. MOROVA, M. TONELLI, V. PETROV et A. SENNAROGLU, « Upconversion pumping of a 2.3 μm Tm<sup>3+</sup> : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> laser with a 1064 nm ytterbium fiber laser », *Optics letters*, vol. 45, no. 4, p. 931–934, 2020.
- [167] L. GUILLEMOT, P. LOIKO, R. SOULARD, A. BRAUD, J.-L. DOULAN, A. HIDEUR et P. CAMY, « Close look on cubic Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> crystal for highly efficient lasing on the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> transition », *Optics express*, vol. 28, no. 3, p. 3451–3463, 2020.
- [168] A. TYAZHEV, F. STARECKI, S. COZIC, P. LOIKO, L. GUILLEMOT, A. BRAUD, F. JOULAIN, A. HIDEUR et P. CAMY, « Watt-level efficient 2.3 μm thulium fluoride fiber laser », *Optics Letters*, 2020.
- [169] L. GUILLEMOT, P. LOIKO, E. KIFLE, J.-L. DOULAN, A. BRAUD, F. STARECKI, T. GEORGES, J. ROUVILLAIN, A. HIDEUR et P. CAMY, « Watt-level mid-infrared continuous-wave Tm :YAG laser operating on the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> transition », *Optical Materials*, vol. 101, p. 109745, 2020.
- [170] L. GUILLEMOT, P. LOIKO, E. KIFLE, A. BRAUD, J.-L. DOULAN, A. HIDEUR, M. KOSELJA, R. MONCORGÉ et P. CAMY, « Polarized spectroscopy and laser operation of Tm<sup>3+</sup> : YAlO<sub>3</sub> crystal on the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> transition », in *Fiber Lasers and Glass Photonics : Materials through Applications II*, vol. 11357, p. 113570H, International Society for Optics and Photonics, 2020.
- [171] P. LOIKO, E. KIFLE, L. GUILLEMOT, J.-L. DOULAN, F. STARECKI, A. BRAUD, M. AGUILÓ, F. DÍAZ, V. PETROV, X. MATEOS *et al.*, « Highly efficient 2.3 μm thulium lasers based on a high-phonon-energy crystal : evidence of vibronic-assisted emissions », *JOSA B*, vol. 38, no. 2, p. 482–495, 2021.
- [172] F. WANG, H. HUANG, H. CHEN, Y. BAO, Z. LI et D. SHEN, « GSA and ESA dual-wavelength pumped 2.3 μm Tm :YLF laser on the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> transition », *Chinese Optics Letters*, vol. 19, no. 9, p. 091405, 2021.
- [173] F.-y. WU, S.-q. WANG, H.-w. CHEN et H.-t. HUANG, « 2.3 μm nanosecond passive Q-switching of an LD-pumped Tm :YLF laser using gold nanorods as a saturable absorber », *Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering*, vol. 22, no. 3, p. 312–317, 2021.
- [174] F. WANG, H. HUANG, F. WU, H. CHEN, Y. BAO, Z. LI, O. L. ANTIPOV, S. S. BALABANOV et D. SHEN, « 2.3–2.5 μm laser operation of LD-pumped Tm :YAP on the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> transition », *Optical Materials*, vol. 115, p. 111054, 2021.
- [175] M. DULICK, G. FAULKNER, N. COCKROFT et D. NGUYEN, « Spectroscopy and dynamics of upconversion in Tm<sup>3+</sup> : YLiF<sub>4</sub> », *Journal of luminescence*, vol. 48, p. 517–521, 1991.
- [176] B. G. WYBOURNE, « Spectroscopic properties of rare earths », 1965.
- [177] E. U. CONDON, E. CONDON et G. SHORTLEY, *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press, 1935.
- [178] B. HENDERSON et G. F. IMBUSCH, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, vol. 44. Oxford University Press, 2006.

- [179] J. MARGERIE, « Champ cristallin et spectre optique des ions dans les cristaux », *Journal de Physique*, vol. 26, no. 5, p. 268–288, 1965.
- [180] S. CHENAIS, *Nouveaux matériaux laser dopés à l'ytterbium : performances en pompage par diode et étude des effets thermiques*. Thèse doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, Dec 2002.
- [181] R. GAUME, *A crystal chemistry approach for high-power ytterbium doped solid-state lasers. Diffusion-bonded crystals and new crystalline hosts*. Thèse doctorat, Chimie ParisTech, 2002.
- [182] B. JUDD, « Optical absorption intensities of rare-earth ions », *Physical review*, vol. 127, no. 3, p. 750, 1962.
- [183] G. OFELT, « Intensities of crystal spectra of rare-earth ions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 3, p. 511–520, 1962.
- [184] P. L. BOULANGER, *Mesures d'absorption dans les états excités de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans des matériaux laser solides*. Thèse doctorat, Université de Caen, 1998.
- [185] M. J. WEBER, « Probabilities for radiative and nonradiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  », *Physical Review*, vol. 157, no. 2, p. 262, 1967.
- [186] W. T. CARNALL, P. FIELDS et B. WYBOURNE, « Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. i.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$  », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no. 11, p. 3797–3806, 1965.
- [187] W. CARNALL, P. FIELDS et K. RAJNAK, « Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. i.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 10, p. 4424–4442, 1968.
- [188] W. CARNALL, P. FIELDS et K. RAJNAK, « Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. ii.  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  », *The journal of chemical physics*, vol. 49, no. 10, p. 4412–4423, 1968.
- [189] J. V. VLECK, « The puzzle of rare-earth spectra in solids. », *Journal of physical chemistry*, vol. 41, no. 1, p. 67–80, 1937.
- [190] L. RISEBERG et M. WEBER, « III relaxation phenomena in rare-earth luminescence », *Progress in optics*, vol. 14, p. 89–159, 1977.
- [191] A. A. KAMINSKII, *Laser crystals : their physics and properties*, vol. 14. Springer, 2013.
- [192] F. STARECKI, *Epitaxie de  $\text{LiYF}_4$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  pour laser en guide d'onde*. Thèse doctorat, Université de Caen, 2013.
- [193] J.-Y. GESLAND, *Cristallogenèse de fluorures pour études fondamentales et applications optiques*. Thèse doctorat, Université du Maine, 1984.
- [194] V. BELRUSS, J. KALNAJS, A. LINZ et R. FOLWEILER, « Top-seeded solution growth of oxide crystals from non-stoichiometric melts », *Materials Research Bulletin*, vol. 6, no. 10, p. 899–905, 1971.
- [195] W. ZHANG et P. S. HALASYAMANI, « Top-seeded solution crystal growth of non-centrosymmetric and polar  $\text{Zn}_2\text{TeMoO}_7$  (ztm) », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 236, p. 32–38, 2016.
- [196] G. ANDROZ, *Etude d'un laser à fibre de ZBLAN dopée au thulium émettant dans le proche infrarouge*. Thèse doctorat, Université Laval, 2010.
- [197] M. POULAIN, A. SOUFIANE, Y. MESSADDEQ et M. A. AEGERTER, « Fluoride glasses : synthesis and properties », *Brazilian journal of physics*, 1992.

- [198] Y. MIYAJIMA, T. KOMUKAI, T. SUGAWA et T. YAMAMOTO, « Rare earth-doped fluoride fiber amplifiers and fiber lasers », *Optical Fiber Technology*, vol. 1, no. 1, p. 35–47, 1994.
- [199] S. CHÉNAIS, F. BALEMBOIS, F. DRUON, G. LUCAS-LECLIN et P. GEORGES, « Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers-part i : theoretical analysis and wavefront measurements », *IEEE Journal of Quantum electronics*, vol. 40, no. 9, p. 1217–1234, 2004.
- [200] F. BALEMBOIS, F. FALCOZ, F. KERBOULL, F. DRUON, P. GEORGES et A. BRUN, « Theoretical and experimental investigations of small-signal gain for a diode-pumped Q-switched Cr :LiSAF laser », *IEEE Journal of quantum electronics*, vol. 33, no. 2, p. 269–278, 1997.
- [201] S. ORAZIO, *Principles of lasers / Orazio Svelto ; traduit de l'italien par David C. Hanna*. New York : Plenum Press, 3rd edition éd., 1989.
- [202] J. DIDIERJEAN, *Etude thermique des cristaux lasers, Réalisation de lasers à fibres monocristallines*. Thèse doctorat, Université Paris 11, 2007. Thèse de doctorat dirigée par Balembois, François Physique Paris 11 2007.
- [203] B. W. WOODS, S. A. PAYNE, J. E. MARION, R. S. HUGHES et L. E. DAVIS, « Thermomechanical and thermo-optical properties of the LiCaAlF<sub>6</sub> : Cr<sup>3+</sup> laser material », *JOSA B*, vol. 8, no. 5, p. 970–977, 1991.
- [204] R. DIXON, « Photoelastic properties of selected materials and their relevance for applications to acoustic light modulators and scanners », *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 13, p. 5149–5153, 1967.
- [205] A. FELDMAN et R. M. WAXLER, « Strain-induced splitting and oscillator-strength anisotropy of the infrared transverse-optic phonon in calcium fluoride, strontium fluoride, and barium fluoride », *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 2, p. 126, 1980.
- [206] M. BAESSO, J. SHEN et R. SNOOK, « Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths », *Journal of applied physics*, vol. 75, no. 8, p. 3732–3737, 1994.
- [207] M. SPARKS, « Optical distortion by heated windows in high-power laser systems », *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 12, p. 5029–5046, 1971.
- [208] J. M. JEWELL, C. ASKINS et I. D. AGGARWAL, « Interferometric method for concurrent measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients », *Applied optics*, vol. 30, no. 25, p. 3656–3660, 1991.
- [209] S. LIMA, T. CATUNDA, R. LEBULLENGER, A. HERNANDES, M. BAESSO, A. BENTO et L. MIRANDA, « Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry », *Physical Review B*, vol. 60, no. 22, p. 15173, 1999.
- [210] S. S. BALLARD, K. A. MCCARTHY et W. C. DAVIS, « A method for measuring the thermal conductivity of small samples of poorly conducting materials such as optical crystals », *Review of Scientific Instruments*, vol. 21, no. 11, p. 905–907, 1950.
- [211] V. CARDINALI, E. MARMOIS, B. LE GARREC et G. BOURDET, « Determination of the thermo-optic coefficient  $dn/dt$  of ytterbium doped ceramics (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yag), crystals (yag, CaF<sub>2</sub>) and neodymium doped phosphate glass at cryogenic temperature », *Optical Materials*, vol. 34, no. 6, p. 990–994, 2012.
- [212] T. POLLAK, R. FOLWEILER, E. CHICKLIS, J. BAER, A. LINZ et D. GABBE, « Properties and fabrication of crystalline fluoride materials for high power laser applications », *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, vol. 568, p. 127–135, 1980.

- [213] K. FRIESE, H. KRÜGER, V. KAHLENBERG, T. BALIĆ-ZUNIĆ, H. EMERICH, J. GESLAND et A. GRZECHNIK, « Study of the temperature dependence of the structure of  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, no. 9, p. 2677, 2006.
- [214] A. A. KAMINSKII, *Crystalline Lasers : : Physical Processes and Operating Schemes*. CRC press, 2020.
- [215] R. AGGARWAL, D. RIPIN, J. OCHOA et T. FAN, « Measurement of thermo-optic properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ ,  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ , and  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  laser crystals in the 80–300 K temperature range », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 10, p. 103514, 2005.
- [216] A. A. KAMINSKII, K.-i. UEDA et N. UEHARA, « New laser-diode-pumped CW laser based on  $\text{Nd}^{3+}$ -ion-doped tetragonal  $\text{LiLuF}_4$  crystal », *Japanese journal of applied physics*, vol. 32, no. 4B, p. L586, 1993.
- [217] Y. YU, J. WANG, H. ZHANG, Z. WANG, H. YU, S. SUN, H. XIA et M. JIANG, « Thermal characterization of lowly  $\text{Nd}^{3+}$  doped disordered  $\text{Nd}:\text{CNGG}$  crystal », *Optics express*, vol. 17, no. 11, p. 9270–9275, 2009.
- [218] E. CASTELLANO-HERNANDEZ, M. D. SERRANO, R. J. JIMENEZ RIOBOO, C. CASCALES, C. ZALDO, A. JEZOWSKI et P. A. LOIKO, « Na modification of lanthanide doped  $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}\text{O}_{12}$ -type laser garnets : Czochralski crystal growth and characterization », *Crystal Growth & Design*, vol. 16, no. 3, p. 1480–1491, 2016.
- [219] J. PETIT, P. GOLDNER et B. VIANA, « Laser emission with low quantum defect in  $\text{Yb}:\text{CaGdAlO}_4$  », *Optics letters*, vol. 30, no. 11, p. 1345–1347, 2005.
- [220] M. WEBER, M. BASS, K. ANDRINGA, R. MONCHAMP et E. COMPERCHIO, « Czochralski growth and properties of  $\text{YAlO}_3$  laser crystals », *Applied Physics Letters*, vol. 15, no. 10, p. 342–345, 1969.
- [221] R. R. MONCHAMP, « Preparation and properties of crystalline laser oxide materials », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 12, no. 3-4, p. 201–206, 1975.
- [222] S. VATNIK, M. C. PUJOL, J. J. CARVAJAL, X. MATEOS, M. AGUILO, F. DIAZ et V. PETROV, « Thermo-optic coefficients of monoclinic  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  », *Applied Physics B*, vol. 95, no. 4, p. 653–656, 2009.
- [223] Ò. SILVESTRE, J. GRAU, M. C. PUJOL, J. MASSONS, M. AGUILÓ, F. DÍAZ, M. T. BOROWIEC, A. SZEWCZYK, M. U. GUTOWSKA, M. MASSOT *et al.*, « Thermal properties of monoclinic  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  as a promising solid state laser host », *Optics express*, vol. 16, no. 7, p. 5022–5034, 2008.
- [224] G. SRIVASTAVA, *The Physics of Phonons*. Taylor & Francis, 1990.
- [225] J. FABIAN et P. B. ALLEN, « Anharmonic decay of vibrational states in amorphous silicon », *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3839, 1996.
- [226] G. GUIMBRETIERE, *Propagation des vibrations acoustiques dans les matériaux non-cristallins : étude de verres d'oxydes simples*. Thèse doctorat, Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2005.
- [227] R. KRISHNAN et N. KRISHNAMURTHY, « The second order raman spectrum of calcium fluoride », *Journal de Physique*, vol. 26, no. 11, p. 633–636, 1965.
- [228] E. SILVA, A. AYALA, J. GESLAND et R. MOREIRA, « Vibrational spectrum and lattice dynamics of  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  single crystals », *Vibrational spectroscopy*, vol. 37, no. 1, p. 21–26, 2005.
- [229] S. SARKISOV et A. KAMINSKII, « Optical phonon spectroscopy of heterovalent disordered  $\text{Ca}_3(\text{Nb}, \text{Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  crystals with garnet structure », *physica status solidi (a)*, vol. 107, no. 1, p. 365–371, 1988.

- [230] K. PAPAGELIS, G. KANELIS, S. VES et G. KOUROUKLIS, « Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets ( $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) », *physica status solidi (b)*, vol. 233, no. 1, p. 134–150, 2002.
- [231] V. LLAMAS, P. LOIKO, E. KIFLE, C. ROMERO, J. R. V. de ALDANA, Z. PAN, J. M. SERRES, H. YUAN, X. DAI, H. CAI *et al.*, « Ultrafast laser inscribed waveguide lasers in  $\text{Tm}^3\text{:CALGO}$  with depressed-index cladding », *Optics express*, vol. 28, no. 3, p. 3528–3540, 2020.
- [232] A. CHOPELAS, « Single-crystal raman spectra of  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{GdAlO}_3$  : comparison to several orthorhombic  $\text{ABO}_3$  perovskites », *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 38, no. 9, p. 709–726, 2011.
- [233] A. A. KAMINSKII, K.-i. UEDA, H. E. EICHLER, J. FINDEISEN, S. N. BAGAYEV, F. A. KUZNETSOV, A. A. PAVLYUK, G. BOULON et F. BOURGEOIS, « Monoclinic tungstates  $\text{K Dy}(\text{WO}_4)_2$  and  $\text{K Lu}(\text{WO}_4)_2$ -new  $\chi$  (3)-active crystals for laser raman shifters », *Japanese journal of applied physics*, vol. 37, no. 8A, p. L923, 1998.
- [234] H. SCHÖBER et S. ROLS, « Les excitations dans la matière condensée : vibrations et phonons », *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 10, p. 3–136, 2010.
- [235] M. SADEQ et H. MORSHIDY, « Effect of mixed rare-earth ions on the structural and optical properties of some borate glasses », *Ceramics International*, vol. 45, no. 15, p. 18327–18332, 2019.
- [236] F. RIVERA-LOPEZ, P. BABU, C. BASAVAPOORNIMA, C. JAYASANKAR et V. LAVIN, « Efficient  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  energy transfer processes in high phonon energy phosphate glasses for 1.0  $\mu\text{m}$   $\text{Yb}^{3+}$  laser », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 12, p. 123514, 2011.
- [237] C. LAYNE, W. LOWDERMILK et M. J. WEBER, « Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses », *Physical Review B*, vol. 16, no. 1, p. 10, 1977.
- [238] D. LEZAL, « Chalcogenide glasses-survey and progress », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, no. 1, p. 23–34, 2003.
- [239] L. QIN, Z. SHEN, B. LOW, H. LEE, T. LU, Y. DAI, S. TANG et M. KUOK, « Crystallization study of heavy metal fluoride glasses ZBLAN by raman spectroscopy », *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 28, no. 7, p. 495–499, 1997.
- [240] J.-L. ADAM, « Optical properties and applications of non-oxide glasses », *Metals and Materials Processing in a Clean Environment*, vol. 19, 2019.
- [241] V. NAZABAL, « Luminescence et chalcogénures, du fondamental aux applications potentielles », in *Programme Atelier "Terres Rares"*, 2012.
- [242] D. C. STOCKBARGER, « Artificial fluorite », *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 12, no. 1, p. 26–27, 1927.
- [243] P. SOROKIN et M. STEVENSON, « Solid-state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride [letter to the editor] », *IBM Journal of Research and Development*, vol. 5, no. 1, p. 56–58, 1961.
- [244] E. ZOLOTOV, A. PROKHOROV et G. SHIPULO, « Luminescence and generation in  $\text{CaF}_2 - 2 : \text{Dy}^{2+}$  crystals excited with a ruby laser », *SOVIET PHYSICS JETP*, vol. 22, no. 3, 1966.
- [245] A. KAMINSKII, L. KORNIENKO et A. PROKHOROV, « Spectral investigation of the stimulated radiation of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$  », *Sov. Phys. JETP*, vol. 21, p. 318–322, 1965.
- [246] R. KEYES et T. QUIST, « Injection luminescent pumping of  $\text{CaF}_2 : \text{U}^{3+}$  with GaAs diode lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 4, no. 3, p. 50–52, 1964.

- [247] V. PETIT, J. DOUALAN, P. CAMY, V. MÉNARD et R. MONCORGÉ, « CW and tunable laser operation of  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{CaF}_2$  », *Applied Physics B*, vol. 78, no. 6, p. 681–684, 2004.
- [248] S. A. PAYNE, J. A. CAIRD, L. CHASE, L. K. SMITH, N. D. NIELSEN et W. F. KRUPKE, « Spectroscopy and gain measurements of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{SrF}_2$  and other fluorite-structure hosts », *JOSA B*, vol. 8, no. 4, p. 726–740, 1991.
- [249] V. PETIT, P. CAMY, J.-L. DOUALAN, X. PORTIER et R. MONCORGÉ, « Spectroscopy of  $\text{Yb}^{3+} : \text{CaF}_2$  : From isolated centers to clusters », *Physical Review B*, vol. 78, no. 8, p. 085131, 2008.
- [250] S. RENARD, P. CAMY, A. BRAUD, J.-L. DOUALAN et R. MONCORGÉ, «  $\text{CaF}_2$  doped with  $\text{Tm}^{3+}$  : A cluster model », *Journal of alloys and compounds*, vol. 451, no. 1-2, p. 71–73, 2008.
- [251] R. Y. ABDULSABIROV, M. DUBINSKI, B. KAZAKOV, N. SILKIN et S. I. YAGUDIN, « A new fluoride laser matrix », *Kristallografiya*, vol. 32, no. 4, p. 951–956, 1987.
- [252] M. DIAF, A. BRAUD, C. LABBÉ, J. DOUALAN, S. GIRARD, J. MARGERIE, R. MONCORGÉ et M. THUAU, « Synthesis and spectroscopic studies of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  single crystals », *Canadian Journal of Physics*, vol. 77, no. 9, p. 693–697, 2000.
- [253] P. SERNA-GALLÉN, H. BELTRÁN-MIR et E. CORDONCILLO, « Tuning the optical and photoluminescence properties of high efficient  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  phosphors by different synthetic approaches », *Optics & Laser Technology*, vol. 136, p. 106734, 2021.
- [254] P. HUANG, W. ZHENG, D. TU, X. SHANG, M. ZHANG, R. LI, J. XU, Y. LIU et X. CHEN, « Unraveling the electronic structures of neodymium in  $\text{LiLuF}_4$  nanocrystals for ratiometric temperature sensing », *Advanced Science*, vol. 6, no. 10, p. 1802282, 2019.
- [255] A. ANTUZEVICIS, A. FEDOTOVS, D. BERZINS, U. ROGULIS, K. AUZINS, A. ZOLOTARJOVS et S. L. BALDOCHI, « Recombination luminescence of X-ray induced paramagnetic defects in  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  », *Journal of Luminescence*, vol. 223, p. 117216, 2020.
- [256] L. GUILBERT, J. GESLAND, A. BULOUE et R. RETOUX, « Structure and raman spectroscopy of czochralski-grown barium yttrium and barium ytterbium fluorides crystals », *Materials research bulletin*, vol. 28, no. 9, p. 923–930, 1993.
- [257] A. KAMINSKII, E. BELOKONEVA, A. BUTASHIN, K. KURBANOV, A. MARKOSYAN, B. MILL, O. NIKOL'SKAYA et S. SARKISOV, « Crystal structure and spectral luminescence properties of the cation-deficient garnet  $\text{Ca}_3(\text{Nb, Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} - \text{Nd}^{3+}$  », *Inorganic Materials*, vol. 22, no. 7, p. 927–936, 1986.
- [258] J. UEDA, « Analysis of optoelectronic properties and development of new persistent phosphor in  $\text{Ce}^{3+}$ -doped garnet ceramics », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 123, no. 1444, p. 1059–1064, 2015.
- [259] Y. WANG, Y. ZHAO, Z. PAN, S. SUOMALAINEN, A. HÄRKÖNEN, M. GUINA, U. GRIEBNER, L. WANG, P. LOIKO, X. MATEOS et al., « 73-fs SESAM mode-locked  $\text{Tm, Ho} : \text{CNGG}$  laser at 2061 nm », in *Solid State Lasers XXIX : Technology and Devices*, vol. 11259, p. 1125929, International Society for Optics and Photonics, 2020.
- [260] R. DIEHL et G. BRANDT, « Crystal structure refinement of  $\text{YAlO}_3$ , a promising laser material », *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 2, p. 85–90, 1975.

- [261] J. ZHANG, F. SCHULZE, K. F. MAK, V. PERVAK, D. BAUER, D. SUTTER et O. PRO-  
NIN, « High-power, high-efficiency Tm :YAG and Ho :YAG thin-disk lasers », *Laser  
& Photonics Reviews*, vol. 12, no. 3, p. 1700273, 2018.
- [262] H. HUANG, H. HU, Z. LIN, J. DENG, J. HUANG, H. ZHENG, J. LI et W. LIN,  
« Anisotropic thermal analyses of a high efficiency Tm :YAP slab laser and its  
intra-cavity pumping for Ho lasers », *Optics Express*, vol. 28, no. 14, p. 20930–20942,  
2020.
- [263] S. KOSTIĆ, Z. LAZAREVIĆ, V. RADOJEVIĆ, A. MILUTINOVIĆ, M. ROMČEVIĆ, N. Ž.  
ROMČEVIĆ et A. VALČIĆ, « Study of structural and optical properties of YAG and  
Nd :YAG single crystals », *Materials Research Bulletin*, vol. 63, p. 80–87, 2015.
- [264] M. BRIK, I. SILDOS, M. BERKOWSKI et A. SUCHOCKI, « Spectroscopic and crystal  
field studies of  $\text{YAlO}_3$  single crystals doped with Mn ions », *Journal of Physics :  
Condensed Matter*, vol. 21, no. 2, p. 025404, 2008.
- [265] T. RIESBECK, H.-J. EICHLER, E. RISSE, A. BINDER, T. METZGER, D. ASHKENASI  
et G. MÜLLER, « Nd :YAG and Nd :YAP solid-state laser systems with high beam  
quality and high average output power by fiber phase conjugate mirrors », in *Inter-  
national Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, vol. 2002, p. 161219,  
Laser Institute of America, 2002.
- [266] J. PETIT, *Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes  
puissances*. Thèse doctorat, Université Paris 6, 2006. Thèse de doctorat dirigée par  
Viana, Bruno Physique et chimie des matériaux Paris 6 2006.
- [267] J. BOUDEILE, F. DRUON, M. HANNA, P. GEORGES, Y. ZAOUTER, E. CORMIER,  
J. PETIT, P. GOLDNER et B. VIANA, « Continuous-wave and femtosecond laser  
operation of Yb : CaGdAlO<sub>4</sub> under high-power diode pumping », *Optics letters*,  
vol. 32, no. 14, p. 1962–1964, 2007.
- [268] P. SÉVILLANO, P. GEORGES, F. DRUON, D. DESCAMPS et E. CORMIER, « 32-  
fs Kerr-lens mode-locked Yb : CaGdAlO<sub>4</sub> oscillator optically pumped by a bright  
fiber laser », *Optics Letters*, vol. 39, no. 20, p. 6001–6004, 2014.
- [269] V. PETROV, M. CINTA PUJOL, X. MATEOS, O. SILVESTRE, S. RIVIER, M. AGUILO,  
R. M. SOLÉ, J. LIU, U. GRIEBNER et F. DÍAZ, « Growth and properties of  
KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and novel ytterbium and thulium lasers based on this monoclinic crys-  
talline host », *Laser & Photonics Reviews*, vol. 1, no. 2, p. 179–212, 2007.
- [270] A. SCHMIDT, S. Y. CHOI, D.-I. YEOM, F. ROTERMUND, X. MATEOS, M. SEGURA,  
F. DÍAZ, V. PETROV et U. GRIEBNER, « Femtosecond pulses near 2  $\mu\text{m}$  from a  
Tm :KLuW laser mode-locked by a single-walled carbon nanotube saturable absor-  
ber », *Applied Physics Express*, vol. 5, no. 9, p. 092704, 2012.
- [271] M. PUJOL, X. MATEOS, A. AZNAR, X. SOLANS, S. SURINACH, J. MASSONS,  
F. DÍAZ et M. AGUILÓ, « Structural redetermination, thermal expansion and re-  
fractive indices of KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> », *Journal of applied crystallography*, vol. 39, no. 2,  
p. 230–236, 2006.
- [272] O. SILVESTRE, M. C. PUJOL, M. RICO, F. GÜELL, M. AGUILÓ et F. DÍAZ, « Thu-  
lium doped monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals : growth and spectroscopy », *Applied Physics B*, vol. 87, no. 4, p. 707–716, 2007.
- [273] J. M. SERRES, X. MATEOS, P. LOIKO, K. YUMASHEV, N. KULESHOV, V. PE-  
TROV, U. GRIEBNER, M. AGUILÓ et F. DÍAZ, « Diode-pumped microchip  
Tm : KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser with more than 3 W of output power », *Optics letters*, vol. 39,  
no. 14, p. 4247–4250, 2014.

- [274] P. C. E. VILLARS, «  $KY_3F_{10}$  crystal structure ».
- [275] R. D. ALLEN, « Variations in chemical and physical properties of fluorite », *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 37, no. 11-12, p. 910–930, 1952.
- [276] E. GARCIA et R. RYAN, « Structure of the laser host material  $LiYF_4$  », *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 49, no. 12, p. 2053–2054, 1993.
- [277] Z. PAN, P. LOIKO, Y. WANG, Y. ZHAO, H. YUAN, K. TANG, X. DAI, H. CAI, J. M. SERRES, S. SLIMI *et al.*, « Disordered  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ -codoped CNGG garnet crystal : Towards efficient laser materials for ultrashort pulse generation at  $\approx 2 \mu m$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 157100, 2021.
- [278] H. KÜHN, S. T. FREDRICH-THORNTON, C. KRÄNKEL, R. PETERS et K. PETERMANN, « Model for the calculation of radiation trapping and description of the pinhole method », *Optics letters*, vol. 32, no. 13, p. 1908–1910, 2007.
- [279] R. SOULARD, J. DOUALAN, A. BRAUD, M. SAHLI, A. BENAYAD, G. BRASSE, A. HIDEUR, A. TYAZHEV, R. MONCORGE et P. CAMY, « 1.87  $\mu m$  laser operation by 980 nm pumping in Yb, Tm :  $CaF_2$  », *Optical Materials*, vol. 72, p. 578–582, 2017.
- [280] P. LOIKO, J.-L. DOUALAN, L. GUILLEMOT, R. MONCORGE, F. STARECKI, A. BENAYAD, E. DUNINA, A. KORNIENKO, L. FOMICHEVA, A. BRAUD *et al.*, « Emission properties of  $Tm^{3+}$ -doped  $CaF_2$ ,  $KY_3F_{10}$ ,  $LiYF_4$ ,  $LiLuF_4$  and  $BaY_2F_8$  crystals at 1.5  $\mu m$  and 2.3  $\mu m$  », *Journal of Luminescence*, vol. 225, p. 117279, 2020.
- [281] F. CORNACCHIA, D. PARISI et M. TONELLI, « Spectroscopy and diode-pumped laser experiments of  $LiLuF_4 : Tm^{3+}$  crystals », *IEEE journal of quantum electronics*, vol. 44, no. 11, p. 1076–1082, 2008.
- [282] S. WANG, Y. RUAN, T. TSUBOI, S. ZHANG, Y. WANG, Z. WU et H. TONG, « Studies on the growth and optical characterization of  $Tm^{3+}$ -doped  $BaY_2F_8$  single crystals », *Crystal Research and Technology*, vol. 47, no. 9, p. 928–938, 2012.
- [283] L. GUILLEMOT, P. LOIKO, Z. PAN, J.-L. DOUALAN, A. BRAUD et P. CAMY, « Mid-infrared laser emissions of  $Tm^{3+}$ -doped garnets : the case study of disordered Tm :CNGG crystals », in *2021 European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO Europe)*, p. 1–2, IEEE, 2021.
- [284] S. A. PAYNE, L. CHASE, L. K. SMITH, W. L. KWAY et W. F. KRUPKE, « Infrared cross-section measurements for crystals doped with  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , and  $Ho^{3+}$  », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 28, no. 11, p. 2619–2630, 1992.
- [285] Z. PAN, P. LOIKO, J. M. SERRES, E. KIFLE, H. YUAN, X. DAI, H. CAI, Y. WANG, Y. ZHAO, M. AGUILÓ *et al.*, « “mixed” Tm :  $Ca(Gd, Lu)AlO_4$ —a novel crystal for tunable and mode-locked 2  $\mu m$  lasers », *Optics express*, vol. 27, no. 7, p. 9987–9995, 2019.
- [286] I. RAZUMOVA, A. TKACHUK, A. NIKITICHEV et D. MIRONOV, « Spectral-luminescent properties of Tm : YLF crystal », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 225, no. 1-2, p. 129–132, 1995.
- [287] G. ARMAGAN, A. BUONCRISTIANI, A. INGE et B. DI BARTOLO, « Comparison of spectroscopic properties of Tm and Ho in YAG and YLF crystals », in *Advanced Solid State Lasers*, p. MIL14, Optical Society of America, 1991.
- [288] A. TKACHUK, I. RAZUMOVA, E. Y. PERLIN, M.-F. JOUBERT et R. MONCORGE, « Luminescence self-quenching in  $Tm^{3+} : YLF$  crystals : ii. the luminescence decay and macrorates of energy transfer », *Optics and Spectroscopy*, vol. 90, no. 1, p. 78–88, 2001.

- [289] B. M. WALSH, N. P. BARNES et B. DI BARTOLO, « Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids : Application to  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{LiYF}_4$  », *Journal of applied physics*, vol. 83, no. 5, p. 2772–2787, 1998.
- [290] T. BECKER, R. CLAUSEN, G. HUBER, E. DUCZYNSKI et P. MITZSCHERLICH, « Spectroscopic and laser properties of Tm-doped YAG at 2  $\mu\text{m}$  », in *Advanced Solid State Lasers*, p. DD1, Optical Society of America, 1989.
- [291] G. ARMAGAN, A. BUONCRISTIANI, W. EDWARDS, A. INGE et B. DIBARTOLO, « Spectroscopic characterization of dynamical processes for Tm, Ho :YAG lasers », in *Advanced Solid State Lasers*, p. ML5, Optical Society of America, 1990.
- [292] J. T. THOMAS, M. TONELLI, S. VERONESI, E. CAVALLI, X. MATEOS, V. PETROV, U. GRIEBNER, J. LI, Y. PAN et J. GUO, « Optical spectroscopy of  $\text{Tm}^{3+}$  : YAG transparent ceramics », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 46, no. 37, p. 375301, 2013.
- [293] Y. K. VORON'KO, S. GESSEN, N. ES' KOV, A. KIRYUKHIN, P. A. RYABOCHKINA, A. A. SOBOL, V. M. TATARINTSEV, S. N. USHAKOV et L. TSYMBAL, « Interaction of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in calcium-niobium-gallium and yttrium-aluminum garnet laser crystals », *Quantum Electronics*, vol. 23, no. 11, p. 958, 1993.
- [294] C. LI, J.-C. SOURIAU et R. MONCORGE, « Fluorescence dynamics and energy transfer processes in various solid-state laser materials based on  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions », in *Journal de Physique IV Colloque*, vol. 1, p. C7–371, 1991.
- [295] A. DEMIDOVICH, A. KUZMIN, N. NIKEENKO, A. TITOV, M. MOND et S. KUECK, « Optical characterization of Yb, Tm :KYW crystal concerning laser application », *Journal of Alloys and compounds*, vol. 341, no. 1-2, p. 124–129, 2002.
- [296] F. GÜELL, X. MATEOS, J. GAVALDÀ, R. SOLE, M. AGUILÓ, F. DIAZ et J. MASSONS, « Blue luminescence in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals », *Journal of luminescence*, vol. 106, no. 2, p. 109–114, 2004.
- [297] W. B. FOWLER et D. L. DEXTER, « Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids », *Phys. Rev.*, vol. 128, p. 2154–2165, Dec 1962.
- [298] W. KRUPKE, « Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 10, p. 450–457, April 1974.
- [299] B. AULL et H. JENSSEN, « Vibronic interactions in Nd :YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 18, no. 5, p. 925–930, 1982.
- [300] P. LE BOULANGER, J.-L. DOULAN, S. GIRARD, J. MARGERIE et R. MONCORGÉ, « Excited-state absorption spectroscopy of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YVO}_4$ , and phosphate glass », *Physical Review B*, 1999.
- [301] Y. RALCHENKO, A. KRAMIDA, J. READER *et al.*, « NIST atomic spectra database », *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*, 2008.
- [302] D. MCCUMBER, « Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra », *Physical Review*, vol. 136, no. 4A, p. A954, 1964.
- [303] S. RENARD, *Synthèse, spectroscopie sélective et fonctionnement laser de  $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  sous forme massive et en couches minces*. Thèse doctorat, 2005.
- [304] M. QING-LEI, Z. NAN, X. SHI-YONG, Y. FENG, G. YA-DING, X. JIA-LIN, B. YONG, P. QIN-JUN, C. DA-FU et X. ZU-YAN, « Q-switched Tm :YAG laser intracavity-pumped by a 1064 nm laser », *Chinese Physics Letters*, vol. 26, no. 12, p. 124211, 2009.

- [305] Y. CHEN, H. WANG, J. DONG, M. WANG, H. CHEN, Y. QIAN, G. ZHU, K. ALEKSE et X. ZHU, « Tm :YAG disk laser intra-cavity pumped by QCW 1  $\mu\text{m}$  Yb :YAG thin disk laser », *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 31, no. 14, p. 1139–1142, 2019.
- [306] A. BRUSHTSTEIN, « Hopping mechanism of energy transfer », *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 35, p. 882, 1972.
- [307] F. AUZEL, « Multiphonon-assisted anti-stokes and stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions », *Physical Review B*, vol. 13, no. 7, p. 2809, 1976.
- [308] B. M. WALSH, N. P. BARNES, M. PETROS, J. YU et U. N. SINGH, « Spectroscopy and modeling of solid state lanthanide lasers : Application to trivalent Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in YLiF<sub>4</sub> and LuLiF<sub>4</sub> », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 7, p. 3255–3271, 2004.
- [309] M. FALCONIERI, A. LANZI, G. SALVETTI et A. TONCELLI, « Fluorescence dynamics in Tm, Ho : YLF following 800 nm pulsed laser excitation », *Applied Physics B*, vol. 66, p. 153–162, Feb 1998.
- [310] P. LOIKO, R. SOULARD, G. BRASSE, J.-L. DOULAN, B. GUICHARDAZ, A. BRAUD, A. TYAZHEV, A. HIDEUR et P. CAMY, « Watt-level Tm : LiYF<sub>4</sub> channel waveguide laser produced by diamond saw dicing », *Opt. Express*, vol. 26, p. 24653–24662, Sep 2018.
- [311] S. SO, J. MACKENZIE, D. SHEPHERD, W. CLARKSON, J. BETTERTON et E. GORTON, « A power-scaling strategy for longitudinally diode-pumped Tm : YLF lasers », *Applied Physics B*, vol. 84, no. 3, p. 389–393, 2006.
- [312] R. SOULARD, M. SALHI, G. BRASSE, P. LOIKO, J.-L. DOULAN, L. GUILLEMOT, A. BRAUD, A. TYAZHEV, A. HIDEUR et P. CAMY, « Laser operation of highly-doped Tm : LiYF<sub>4</sub> epitaxies : towards thin-disk lasers », *Optics express*, vol. 27, no. 6, p. 9287–9301, 2019.
- [313] E. Y. PERLIN, A. TKACHUK, M.-F. JOUBERT et R. MONCORGE, « Cascade-avalanche up-conversion in Tm<sup>3+</sup> : YLF crystals », *Optics and Spectroscopy*, vol. 90, no. 5, p. 691–700, 2001.
- [314] P. LAPORTA, S. LONGHI, S. TACCHEO et O. SVELTO, « Analysis and modelling of the erbium-ytterbium glass laser », *Optics communications*, vol. 100, no. 1-4, p. 311–321, 1993.
- [315] A. BRAUD, P. TIGREAT, J. DOULAN et R. MONCORGÉ, « Spectroscopy and CW operation of a 1.85  $\mu\text{m}$  Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> laser », *Applied Physics B*, vol. 72, no. 8, p. 909–912, 2001.
- [316] A. RAPAPORT, J. MILLIEZ, F. SZIPÓCS, M. BASS, A. CASSANHO et H. JENSSEN, « Properties of a new, efficient, blue-emitting material for applications in up-conversion displays : Yb, Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> », *Applied optics*, vol. 43, no. 35, p. 6477–6480, 2004.
- [317] E. BOULMA, J. P. JOUART, M. BOUFFARD, M. DIAF, J.-L. DOULAN et R. MONCORGÉ, « Laser-induced, Er<sup>3+</sup> trace-sensitized red-to-blue photon-avalanche up-conversion in Tm<sup>3+</sup> : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> », *Optical Materials*, vol. 30, no. 7, p. 1028–1032, 2008.
- [318] H. Marconi da SILVA MD LINHARES, A. FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ, L. GOMES, L. CORONATO COURROL, S. LÍCIA BALDOCHI et I. MARCIA RANIERI, « Energy transfer rates and population inversion investigation of <sup>1</sup>G<sub>4</sub> and <sup>1</sup>D<sub>2</sub> excited states of Tm<sup>3+</sup> in Yb : Tm : Nd : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, p. 083533, 2011.

- [319] M. CHEN, P. LOIKO, J. M. SERRES, S. VERONESI, M. TONELLI, M. AGUILO, F. DIAZ, S. Y. CHOI, J. E. BAE, F. ROTERMUND *et al.*, « Fluorite-type  $\text{Tm}^{3+} : \text{KY}_3\text{F}_{10}$  : A promising crystal for watt-level lasers at  $1.9 \mu\text{m}$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 813, p. 152176, 2020.
- [320] *Laser and laser-related equipment – Test methods for laser beam parameters – Beam widths, divergence angle and beam propagation factor*. ISO, 1999.
- [321] D. FINDLAY et R. CLAY, « The measurement of internal losses in 4-level lasers », *Physics Letters*, vol. 20, no. 3, p. 277–278, 1966.
- [322] Y. MAO, Y. GAO et L. WANG, « 254 W laser-diode dual-end-pumped  $\text{Tm} : \text{YAP}$  InnoSlab laser », *Applied Optics*, vol. 59, no. 27, p. 8224–8227, 2020.
- [323] A. ELLENS, S. SCHENKER, A. MEIJERINK et G. BLASSE, « Vibronic transitions of  $\text{Tm}^{3+}$  in various lattices », *Journal of luminescence*, vol. 69, no. 1, p. 1–15, 1996.
- [324] P. LOIKO, X. MATEOS, S. Y. CHOI, F. ROTERMUND, J. M. SERRES, M. AGUILÓ, F. DÍAZ, K. YUMASHEV, U. GRIEBNER et V. PETROV, « Vibronic thulium laser at 2131 nm Q-switched by single-walled carbon nanotubes », *JOSA B*, vol. 33, no. 11, p. D19–D27, 2016.
- [325] F. CORNACCHIA, D. PARISI, C. BERNARDINI, A. TONCELLI et M. TONELLI, « Efficient, diode-pumped  $\text{Tm} : \text{BaY}_2\text{F}_8$  vibronic laser », *Optics Express*, vol. 12, no. 9, p. 1982–1989, 2004.
- [326] M. SEGURA, X. MATEOS, M. C. PUJOL, J. J. CARVAJAL, M. AGUILÓ, F. DÍAZ, U. GRIEBNER et V. PETROV, « Diode-pumped  $2 \mu\text{m}$  vibronic ( $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) :  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  laser », *Applied optics*, vol. 51, no. 14, p. 2701–2705, 2012.
- [327] J. B. GRUBER, M. E. HILLS, R. M. MACFARLANE, C. A. MORRISON, G. A. TURNER, G. J. QUARLES, G. J. KINTZ et L. ESTEROWITZ, « Spectra and energy levels of  $\text{Tm}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  », *Physical Review B*, vol. 40, no. 14, p. 9464, 1989.
- [328] J. M. SERRES, P. LOIKO, X. MATEOS, K. YUMASHEV, U. GRIEBNER, V. PETROV, M. AGUILÓ et F. DÍAZ, «  $\text{Tm} : \text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  microchip laser Q-switched by a graphene-based saturable absorber », *Optics express*, vol. 23, no. 11, p. 14108–14113, 2015.
- [329] S. VATNIK, I. VEDIN, M. PUJOL, X. MATEOS, J. CARVAJAL, M. AGUILO, F. DÍAZ, U. GRIEBNER et V. PETROV, « Thin disk  $\text{Tm}$ -laser based on highly doped  $\text{Tm} : \text{KLu}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  epitaxy », *Laser Physics Letters*, vol. 7, no. 6, p. 435, 2010.
- [330] E. KIFLE, X. MATEOS, J. R. V. de ALDANA, A. RÓDENAS, P. LOIKO, S. Y. CHOI, F. ROTERMUND, U. GRIEBNER, V. PETROV, M. AGUILÓ *et al.*, « Femtosecond-laser-written  $\text{Tm} : \text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  waveguide lasers », *Optics letters*, vol. 42, no. 6, p. 1169–1172, 2017.
- [331] P. LOIKO, P. SEGONDS, P. INÁCIO, A. PEÑA, J. DEBRAY, D. RYTZ, V. FILIPPOV, K. YUMASHEV, M. PUJOL, X. MATEOS *et al.*, « Refined orientation of the optical axes as a function of wavelength in three monoclinic double tungstate crystals  $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{RE}=\text{Gd}, \text{Y}$  or  $\text{Lu}$ ) », *Optical Materials Express*, vol. 6, no. 9, p. 2984–2990, 2016.
- [332] S. GUY, *L'avalanche de photons : application à l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  dans différents matériaux*. Thèse doctorat, Université Lyon I, Villeurbanne, France, 1995.
- [333] M.-F. JOUBERT, S. GUY et B. JACQUIER, « Model of the photon-avalanche effect », *Physical Review B*, vol. 48, p. 10031–10037, Oct 1993.

- [334] M.-F. JOUBERT, S. GUY, B. JACQUIER et C. LINARÉS, « The photon-avalanche effect : review, model and application », *Optical Materials*, vol. 4, no. 1, p. 43 – 49, 1994.
- [335] M.-F. JOUBERT, « Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials », *Optical Materials*, vol. 11, no. 2, p. 181 – 203, 1999.
- [336] J. S. CHIVIAN, W. CASE et D. EDEN, « The photon avalanche : A new phenomenon in  $\text{Pr}^{3+}$ -based infrared quantum counters », *Applied Physics Letters*, vol. 35, no. 2, p. 124–125, 1979.
- [337] W. LENTH et R. MACFARLANE, « Excitation mechanisms for upconversion lasers », *Journal of luminescence*, vol. 45, no. 1-6, p. 346–350, 1990.
- [338] M. E. KOCH, A. W. KUENY et W. E. CASE, « Photon avalanche upconversion laser at 644 nm », *Applied Physics Letters*, vol. 56, no. 12, p. 1083–1085, 1990.
- [339] T. HEBERT, R. WANNEMACHER, R. MACFARLANE et W. LENTH, « Blue continuously pumped upconversion lasing in  $\text{Tm} : \text{YLiF}_4$  », *Applied physics letters*, vol. 60, no. 21, p. 2592–2594, 1992.
- [340] S. GRUBB, K. BENNETT, R. CANNON et W. HUMER, « CW room-temperature blue upconversion fibre laser », *Electronics Letters*, vol. 28, no. 13, p. 1243–1244, 1992.
- [341] T. SANDROCK, E. HEUMANN, G. HUBER et B. CHAI, « Continuous-wave  $\text{Pr}, \text{Yb} : \text{LiYF}_4$  upconversion laser in the red spectral range at room temperature », in *Advanced Solid State Lasers*, p. PM1, Optical Society of America, 1996.
- [342] T. MY, P. GOLDNER, O. GUILLOT-NOËL, M. TONELLI et F. BRETENAKER, « Single-frequency operation of an orange avalanche upconversion laser for high-resolution laser spectroscopy », *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 42, no. 2, p. 121–124, 2008.
- [343] G. ANDROZ, M. BERNIER, D. FAUCHER et R. VALLÉE, « 2.3 W single transverse mode thulium-doped ZBLAN fiber laser at 1480 nm », *Optics express*, vol. 16, no. 20, p. 16019–16031, 2008.
- [344] M. DENNIS, J. DIXON et I. AGGARWAL, « High power upconversion lasing at 810 nm, in  $\text{Tm} : \text{ZBLAN}$  fibre », *Electronics Letters*, vol. 30, no. 2, p. 136–137, 1994.
- [345] L.-M. YANG, T. SOSNOWSKI, M. STOCK, T. NORRIS, J. SQUIER, G. MOUROU, M. L. DENNIS et I. N. DURLING, « Chirped-pulse amplification of ultrashort pulses with a multimode  $\text{Tm} : \text{ZBLAN}$  fiber upconversion amplifier », *Optics letters*, vol. 20, no. 9, p. 1044–1046, 1995.
- [346] B. BOURLIAGUET, F. EMOND, S. MOHRDIEK, A.-C. JACOB-POULIN, P.-Y. CORTES et J. LAUZON, « Thulium-doped fibre amplifier using 1055 nm laser diode pumping configuration », *Electronics Letters*, vol. 38, no. 10, p. 447–448, 2002.
- [347] T. KOMUKAI, T. YAMAMOTO, T. SUGAWA et Y. MIYAJIMA, « Efficient upconversion pumping at 1.064  $\mu\text{m}$  of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluoride fibre laser operating around 1.47  $\mu\text{m}$  », *Electronics Letters*, vol. 28, no. 9, p. 830–832, 1992.
- [348] P. LOIKO, L. GAUTHIER-MANUEL, G. BRASSE, A. BRAUD, A. BENAYAD et P. CAMY, « Efficient wavelength-tunable deep-diced ridge waveguide lasers in bulk  $\text{Yb}^{3+} : \text{CaF}_2$  crystal », *Optical Materials*, vol. 113, p. 110861, 2021.
- [349] E. KIFLE, P. LOIKO, L. GUILLEMOT, J.-L. DOUALAN, F. STARECKI, A. BRAUD, A. HIDEUR et P. CAMY, « Design and modelling of a passively  $q$ -switched diode-pumped thulium laser at 2.3  $\mu\text{m}$  », *Optics Communications*, p. 127219, 2021.

- 
- [350] M. KOWALCZYK, L. GUILLEMOT, P. LOIKO, A. BRAUD, J.-L. DOUALAN, A. BENAYAD, A. HIDEUR, J. SOTOR et P. CAMY, « SESAM-mode-locked Tm : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> laser at 2340 nm », *in Laser Applications Conference*, p. JTh2A-15, Optical Society of America, 2020.



# Etude de la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ de l'ion $\text{Tm}^{3+}$ pour une émission laser moyen infrarouge (entre 2 et $3\mu\text{m}$ )

---

## Résumé

---

Cette thèse a porté sur l'étude de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de l'ion thulium pour la génération d'une émission laser autour de  $2,3\ \mu\text{m}$ .

Les lasers émettant dans le domaine spectral du moyen infrarouge suscitent un intérêt croissant pour de nombreuses applications dans le domaine de la détection de molécules, en particulier de molécules polluantes ou d'intérêt biologique. Nous passerons en revue les applications générales aux lasers moyen infrarouges ainsi que celles spécifiques aux lasers à  $2,3\ \mu\text{m}$ . Nous présenterons ensuite un état de l'art des sources existantes dans cette gamme spectrale.

Nous présenterons ensuite les spécificités de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  du thulium ainsi que les propriétés des matrices étudiées. Les mesures des paramètres spectroscopiques cruciaux pour cette transition seront présentées sur un large éventail de matériaux laser.

Enfin, les résultats laser obtenus seront exposés. Des puissances de l'ordre du watt et des rendements trois à quatre fois supérieurs à ceux rapportés dans l'état de l'art ont été obtenus grâce à une meilleure compréhension des phénomènes de transferts entre ions. De plus, un schéma de pompage original basé sur un phénomène d'avalanche de photons autour de  $1,05$  ou de  $1,45\ \mu\text{m}$  a été démontré. Ce nouveau schéma de pompage est particulièrement prometteur pour les architectures laser guidées ou pour les régimes impulsions. Une modélisation des systèmes laser proposés, prenant en compte les différents processus de transfert impliqués, est également présentée.

**Mots clés** : Lasers, Thulium, Moyen-Infrarouge, Fluorures, Oxydes, Spectroscopie.

---

# Study of the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ transition of $\text{Tm}^{3+}$ ion for Mid-Infrared Laser emission (between 2 and $3\mu\text{m}$ )

---

## Abstract

---

The aim of this thesis is to study the  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  transition of Thulium ion for  $2,3\ \mu\text{m}$  laser emission.

Such lasers emitting in the near mid-infrared domain are in high demand nowadays because of their applications in molecules sensing, especially pollutants or biological molecules.

The state of the art of the applications of  $2,3\ \mu\text{m}$  lasers is detailed, as well as a state of the art of reported lasers sources in this spectral range.

The specificities of the  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  transition of thulium ions and the properties of the studied materials will be presented. The measurements of key spectroscopic parameters for this transition are also presented.

Lasers experiments are carried out. Watt-level output powers and efficiencies three to four times higher than the ones reported in the literature are demonstrated thanks to a better comprehension of the energy transfers between ions. Furthermore, an original pumping scheme based on a photon-avalanche phenomenon around  $1.05\ \mu\text{m}$  or  $1.45\ \mu\text{m}$  is demonstrated. This pumping scheme is promising for waveguides lasers as well as for mode-locked oscillators. A modeling of the lasers systems under study, including ion transfers processes is also presented for a better understanding of the observed behaviors.

**Keywords** : Lasers, Thulium, Mid-Infrared, Fluorides, Oxides, Spectroscopy.