Thèse de doctorat

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE 521

Institut de Recherche XLIM-UMR 7252 – Département Photonique

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline: Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Spécialité : Photonique

Présentée et soutenue par

Farid El Bassri

Le 08/12/2014

Sources lasers déclenchées nanoseconde : applications à la spectroscopie Raman cohérente sous champ électrique

Thèse dirigée par : Dominique Pagnoux et Vincent Couderc

JURY :

Président du jury

M. François Reynaud, Professeur des Universités, Xlim, Limoges

Rapporteurs

M. Frédéric Druon, Directeur de Recherche CNRS, Institut d'optique, Palaiseau

M. Bernard Dussardier, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire LPMC, Nice

Examinateurs

M. Alain Jalocha, Ingénieur de Recherche, CILAS, Orléans

M. Dominique Pagnoux, Chargé de Recherche CNRS, Xlim, Limoges

M. Vincent Couderc, Directeur de Recherche CNRS, Xlim, Limoges

Invités

M. Marco Andreana, Chercheur Post Doctoral, NRC, Ottawa, Canada

Université de Limoges

A mes parents, à mon frère

Remerciements

Les travaux que j'ai menés et qui sont décrits dans cette thèse ont été réalisés au sein du département photonique de l'institut Xlim dans la cadre d'une convention CIFRE (Convention Industrielle de Formation par la Recherche) avec la société CILAS et soutenu par l'ANRT (Agence Nationale de Recherche Technologique).

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes remerciements aux différents membres du jury, en commençant par Bernard Dussardier et Frédéric Druon, respectivement directeur de recherche CNRS au LPMC et à l'Institut d'Optique, pour avoir jugé mon travail de thèse. Mes remerciements s'adressent également au président du jury, François Reynaud, ainsi qu'à Marco Andreana. Je remercie ensuite Alain Jalocha, expert photonique de la société CILAS, pour les différents échanges que nous avons eus tout au long de cette thèse.

Enfin je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse d'Xlim, Vincent Couderc et Dominique Pagnoux pour leurs riches conseils, leurs grandes expériences et leurs soutiens et qui m'ont permis d'avancer tout au long de ma thèse. Dominique, Vincent : un très grand merci !!!!

Je souhaite saluer tout le personnel d'Xlim et plus particulièrement Nathalie pour sa gentillesse et sa disponibilité durant ces années au laboratoire.

J'adresse un grand merci à monsieur Jean -Thomas pour tous les bons moments passés ensemble au laboratoire ainsi que les belles soirées entre potes : merci pour ton soutien, ton honnêteté et tes conseils. Je remercie aussi Guillaume (« duc » pour les intimes) pour toutes les pauses cafés prises ensemble et pour toutes les inoubliables soirées. Maintenant, duc, tu sais comment je me tiens lorsque je suis en soirée (ahhh le fameux pied de la table !!!!). Un grand merci à Ludovic, pour les pauses cafés, les soirées, les discussions qu'on a eues. Un grand merci à monsieur Romain Baudoin : et vive le Powerpoint !!!! Je tiens à remercier également mes collègue de bureau Lionel et Hayat pour tous les bons moments passés avec eux. Je n'oublierai jamais cette phrase de Lionel: « Comment allez-vous cher impétrant ? ».

Pour finir je souhaite remercier mes parents et mon frère qui m'ont toujours soutenu durant ces années de thèse.

Sommaire

Remerciements ii
Sommaire iv
Introduction 1
Chapitre 1 : Les lasers et les microlasers impulsionnels : quels besoins pour le LIDAR, la cytométrie en flux, la spectroscopie CARS ? 5
I. Les lasers impulsionnels 6
1. Les lasers déclenchés 7
a. Principe général de fonctionnement en régime déclenché 7
b. Déclenchement actif 9
c. Déclenchement passif 10
2. Les lasers en régime de commutation du gain 12
3. Les lasers à verrouillage de mode 15
a. Principe général du fonctionnement en verrouillage de modes 15
b. Modulation active 16
c. Modulation passive 17
II. Les microlasers, ou « lasers microchips » 18
1. Microlaser en régime continu 19
2. Microlaser en régime impulsionnel 20
a. Fonctionnement en régime de commutation du gain 20
b. Déclenchement par modulation active d'une cavité couplée 21
c. Déclenchement par modulation passive 24
i. Déclenchement par absorbant saturable à base d'ions chrome Cr^{4+} 24
ii. Déclenchement par miroir absorbant saturable semi-conducteur 26
III. Définitions des besoins en microlasers impulsionnels pour quelques applications .. 29
1. Cas du LIDAR 29
2. Cas de la cytométrie en flux 34
3. Cas de la spectroscopie CARS 37
a. La spectroscopie Raman spontanée 37
b. La spectroscopie CARS 38
i. Les processus d'interactions mises en jeu dans la spectroscopie CARS 38
ii. Les principales configurations des microscopes CARS 41
c. La spectroscopie M-CARS 45
Chapitre 2 : Etude d'une méthode de réduction de la gigue temporelle des microlasers passivement déclenchés, et recherche d'un fonctionnement à haute cadence de répétition 57
I. La gigue temporelle des lasers déclenchés 58
1. Généralités sur la gigue temporelle 58
a. Définition et mesure de la gigue temporelle 58
b. Causes de la gigue temporelle dans les lasers déclenchés 59
2. Quelques techniques existantes pour réduire la gigue temporelle 61
II. Etudes théoriques de sources lasers faible gigue à double cavité 63
1. Source laser à double cavité 64
a. Principe de fonctionnement 64
b. Comparaison entre simulations et expériences 66
c. Les limites à repousser 72
2. Source laser à double cavité avec une double modulation 73
a. Principe de fonctionnement 73
b. Comparaison entre simulations et expériences 81

Chapitre 3 : Source laser miniature à fibre en régime impulsionnel par commutation du gain pour applications à la spectroscopie CARS et à la cytométrie en flux 83
I. Les lasers miniatures à fibres 85
1. Les lasers à réflecteurs de Bragg répartis 85
2. Micro lasers DBR en régime continu 85
3. Modélisation d'un laser à fibre en régime de commutation du gain 87
II. Réalisation de microlasers à fibre dopée Ytterbium 97
1. Microlaser à fibre en régime continu 97
a. Mise en œuvre expérimentale 97
i. Choix de l'émission à 1030 nm 97
ii. Caractéristique du milieu amplificateur 99
iii. Description de la cavité laser 100
b. Résultats expérimentaux 102
i. Cavité de 0,5 cm de longueur 102
ii. Cavité de 2 cm de long 103
c. Conclusion 105
2. Génération d'impulsions par commutation du gain 106
a. Mise en œuvre expérimentale 106
b. Résultats expérimentaux 106
i. Durée des impulsions en fonction de la longueur de la cavité 106
ii. Durée des impulsions en fonction du temps de pompage 108
iii. Durée des impulsions en fonction de la puissance de pompe (Frep : 50 kHz) 110
iv. Etude du temps de création de l'impulsion (PCD) et du temps de pompage en fonction de la fréquence du modulateur 113
v. Gigue temporelle des impulsions en fonction de la fréquence du modulateur 114
vi. Dynamique de construction des impulsions 115
Chapitre 4 : Mise en œuvre expérimentale d'un système de spectroscopie CARS multiplex en régime nanoseconde secondé par une électrostimulation micro-onde 119
I. Eléments de théorie sur les interactions lumière-matière 120
1. Propagation linéaire dans les fibres optiques 121
a. Absorption et pertes 121
b. Dispersion chromatique 122
c. Biréfringence 123
2. Propagation non linéaire d'ordre II $\chi(\mathbf{2})$ 124
a. Somme et différence de fréquences à trois ondes 124
b. La rectification optique 125
3. Propagation non linéaire du troisième ordre $\chi(\mathbf{3})$ - génération de supercontinuum 125
a. L'automodulation de phase (SPM) 126
b. La modulation de phase croisée (XPM) 127
c. L'auto-raidissement (SS) 128
d. Le mélange à 4 ondes (FWM) 128
e. Instabilités de modulation 129
f. Effets solitoniques 130
i. Les solitons temporels: définition 130
ii. Fission soliton 130
iii. Autodécalage soliton 131
II. Introduction aux effets d'un champ électrique sur la matière 131
1. Effet Stark 132
2. Exemple de modifications des propriétés des matériaux par application d'un champ externe 132

III. Mise en place de l'expérience d'électro-CARS en régime multiplex 135
1. Spectroscopie M-CARS en régime nanoseconde 135
2. La source laser utilisée 136
a. Le microlaser 136
b. L'amplificateur multipassage 136
3. Génération de l'onde Stokes - génération de continuum 138
4. Synchronisation temporelle des faisceaux pompe et Stokes 143
5. Transport des impulsions pompe et Stokes jusqu'à l'échantillon 144
a. Utilisation d'une fibre à large aire modale 144
b. Distorsions induites par l'onde pompe seule (automodulation de phase) 146
c. Distorsions induites par la superposition des deux ondes pompe et Stokes..... 148
d. Optimisation du recouvrement sptatio-temporel des faisceaux 150
6. Mesures de spectres CARS d'éléments chimiques 156
a. Echantillon de méthanol - CH3OH 157
b. Echantillon comportant des billes de polystyrènes 159
c. Mesure CARS d'autres composés chimiques 160
d. Evolution des signaux CARS en fonction de la puissance et de la polarisation 162
7. Influence d'une excitation électrique sur les signaux CARS 164
a. Principe de fonctionnement du générateur optoélectronique 165
b. Mesure de spectres CARS sous excitation électrique continue 169
i. Polarisation électrique parallèle aux champs optiques 170
ii. Polarisation électrique perpendiculaire aux champs optiques 172
c. Systeme Electo-CARS en régime d'excitation pulsé 182
8. Applications en biologie 188
9. Applications en granulométrie 192
Conclusion 201
Bibliographie 209
Table des illustrations 219
Table des tableaux 226

Introduction

Depuis leur invention dans les années 60, les lasers n'ont cessé de se développer et ont trouvé un intérêt croissant dans de nombreuses applications dans le secteur de la recherche et de l'industrie comme par exemple l'usinage de matériaux, les télécommunications, l'imagerie biomédical, ou encore la télédétection. Leur grande diversité leur permet aujourd'hui d'être considérés comme des outils familiers que l'on retrouve dans la vie de tous les jours (lecteur de DVD et de code barre, imprimantes…). D'un point de vue industriel, le laser est notamment utilisé comme un outil fondamental dans les systèmes d'analyse à distance. On peut citer par exemple les systèmes de type LIDAR (Light Detection And Ranging) qui permettent d'analyser les paramètres physiques de l'atmosphère telles que la densité, la température, le vent mais également de mesurer la concentration des constituants et polluants qui y sont présents. Ces dispositifs nécessitent l'emploi de sources lasers impulsionnelles. Pour pouvoir être intégrés dans des systèmes embarqués, ils doivent être fiables, robustes et ils ne doivent requérir qu'une faible consommation électrique. En 1989, Zayhowsky a démontré pour la première fois le principe des microlasers solides déclenchés (lasers "microchips"). Ce type de source compacte, de technologie très simple, peu coûteuse, émettant des impulsions brèves (de durée subnanoseconde) avec des puissances crêtes de plusieurs kilowatts est particulièrement bien adapté aux systèmes d'analyses à distance. Mais le besoin croissant en dispositifs portatifs à faible coût et le développement de nouvelles applications nécessitent de rechercher des solutions pour améliorer les performances de ces sources dans de nombreuses directions (puissance, cadence de répétition, gigue…). Cette thèse s'inscrit dans le contexte de cette recherche et vise aussi à explorer le potentiel d'une nouvelle technique d'analyse (electro-CARS) que nous avons mise au point grâce à l'utilisation d'un microlaser déclenché.

Le premier chapitre de ma thèse décrira tout d'abord les différentes techniques de générations d'impulsions lasers : déclenchement passif ou actif, commutation du gain, verrouillage de modes. Puis je focaliserai plus particulièrement mon attention sur les microlasers en réalisant un état de l'art sur ces sources compactes et potentiellement peu coûteuses. Ce travail aura pour but d'identifier les performances accessibles et les aspects qui nécessitent d'être améliorés en fonction des applications visées. Je présenterai en détail trois de ces applications dans lesquelles les sources lasers impulsionnelles sont utilisables, ainsi que les besoins correspondants: le LIDAR, la cytométrie en flux et la spectroscopie CARS.

Actuellement, le diagnostic cellulaire réalisé par cytométrie de flux exploite la fluorescence linéaire de marqueurs greffés sur des cellules d'intérêt. Plusieurs sources lasers fonctionnant en régime continu sont utilisées afin d'exciter simultanément un grand nombre d'entre eux. Une mesure multiparamétrique basée sur l'analyse de plusieurs types d'émission de fluorescence mais aussi sur la diffraction et la mesure d'impédance permet d'identifier les principales populations cellulaires et ainsi de réaliser un diagnostic. L'arrivée sur le marché des sources à large bande spectrale ouvre de nouvelles potentialités dans le domaine de la cytométrie avec par exemple le remplacement de l'ensemble des sources monochromatiques par une seule émettant toutes les longueurs d'onde utiles. Mais le principe de base qui permet d'obtenir un spectre large à partir d'une source monochromatique repose sur une interaction non linéaire laser-matière et nécessite l'utilisation d'impulsions avec des puissances crêtes élevées. L'une des possibilités réside dans l'exploitation de microlasers compacts et puissants produisant des impulsions à des fréquences de quelques kilohertz pour développer des continuums spectraux au sein de fibres microstructurées non linéaires. Au-delà de l'obtention d'un spectre large, il est indispensable de synchroniser le passage des cellules à caractériser dans une fenêtre d'analyse avec l'émission de la source. Il est ici très important de noter que le passage aléatoire des cellules au niveau de cette fenêtre impose un fonctionnement de la source laser dans un régime temporel similaire à celui de l'écoulement fluidique, c'est-à-dire aléatoire. Si les techniques de déclenchement des lasers ont largement été étudiées dans le passé, il faut noter qu'aucune d'entre elle ne permet à l'heure actuelle de satisfaire les besoins de la cytométrie de flux en termes de stabilité temporelle, stabilité d'amplitude, largeur spectrale, et respect d'un coût limité. L'objet des deuxième et troisième chapitres de cette thèse sera de proposer des solutions innovantes pour réaliser des sources à base de microlasers déclenchés, à faible gigue et à haute cadence de répétition.

Le deuxième chapitre s'intéressera plus particulièrement aux méthodes de réduction de la gigue des microlasers déclenchés passivement. Après avoir discuté des causes de la gigue dans les lasers en régime de déclenchement passif, je présenterai une technique de déclenchement actif/passif basée sur l'utilisation d'une double cavité incluant un microlaser et permettant de réduire de façon significative cette gigue. Je me focaliserai ensuite sur une nouvelle source à cavités imbriquées, basée sur une double modulation de la puissance de l'onde de pompe et des pertes intracavités afin de monter en cadence en conservant une gigue réduite. Un modèle de simulations numériques, développé pour permettre de calculer la gigue temporelle de la source laser hybride, sera également décrit.

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera dédié à une étude préliminaire de microlasers à fibre en régime de fonctionnement continu puis en régime impulsionnel par commutation du gain. La cavité sera un court tronçon de fibre dopée terre rare fermée par deux miroirs de Bragg photoinscrits dans le cœur. Le but est d'évaluer les performances de ces micolasers pour envisager leur utilisation future dans des systèmes d'analyse à distance. Après un bref état de l'art, je présenterai les résultats expérimentaux que j'ai obtenus au laboratoire. Une étude du régime impulsionnel portant sur la durée des impulsions en fonction de la longueur du milieu à gain et de la fréquence de répétition sera présentée.

L'avènement du laser a permis d'initier les débuts de l'optique non linéaire. En 1965, Maker et Terhune ont mis en évidence les effets non linéaires du troisième ordre dont le mélange à quatre ondes résonnant, qui sera ensuite à l'origine de la spectroscopie CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy). Les systèmes de spectroscopie CARS utilisent majoritairement des sources femtosecondes. En 1982, Duncan fut le premier à associer la spectroscopie CARS à la microscopie grâce à l'utilisation d'un laser à colorant en régime picoseconde. Cependant, comme cela sera précisé dans l'étude bibliographique du chapitre 1, la spectroscopie CARS basée sur l'emploi de ce type de source ne permet d'identifier qu'un seul type de liaison à la fois. L'excitation sélective de différentes liaisons au sein de l'édifice moléculaire n'est possible qu'en ajustant la longueur d'onde de pompe et/ou Stokes ce qui nécessite un équipement spécialisé lourd. Afin de résoudre ce problème, la spectroscopie CARS multiplex nanoseconde exploite, comme la cytométrie en flux, un continuum spectral engendré dans une fibre microstructurée par des impulsions provenant d'un microlaser déclenché. Ce continuum produit un faisceau Stokes polychromatique qui permet d'exciter simultanément un ensemble de liaisons différentes. Le principe du CARS multiplex a été initié en 2007 par Okuno et al. et débouche aujourd'hui sur des produits commerciaux distribués par des industriels reconnus dans le domaine de la spectroscopie Raman (Horiba Scientific).

Dans le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit, je présenterai un nouveau système CARS-multiplex basé sur l'utilisation d'une source laser unique sub-nanoseconde permettant d'une part de produire les impulsions pompe et Stokes, d'autre part de créer des impulsions électriques pour l'excitation des échantillons sous test, synchrones des impulsions optiques. L'objectif premier de ce système sera de permettre de s'affranchir de deux inconvénients des systèmes CARS usuels : l'existence d'un bruit de fond non résonnant et

leur mauvaise résolution spectrale. Ce système "électro-CARS" sera aussi exploité dans le cadre d'une analyse détaillée des effets des champs électriques statiques ou impulsionnels sur les molécules analysées. Nous montrerons comment les résultats de cette étude pourront être exploités par la suite en biologie, pour la microdosimétrie de champs dans des expériences d'électrostimulation cellulaire. Enfin, dans d'autres registres d'applications, j'étudierai la capacité de ce système CARS-multiplex à pouvoir être utilisé pour l'identification cellulaire par implantation de marqueurs Raman spécifiques d'une part, pour la granulométrie dans le domaine nanométrique d'autre part.

Chapitre 1 : Les lasers et les microlasers impulsionnels : quels besoins pour le LIDAR, la cytométrie en flux, la spectroscopie CARS ?

Introduction

De nombreuses techniques d'analyse à distance nécessitent la mise en œuvre de sources lasers impulsionnelles pour éclairer un milieu à caractériser. Parmi elles, le LIDAR (LIght Detection And Ranging) analyse du point de vue temporel et spectral les impulsions rétrodiffusées par l'atmosphère pour en déduire des paramètres physiques (densité, température, vent, turbulence…) mais également pour mesurer la concentration de certains constituants de cette atmosphère. La durée des impulsions et leur puissance crête conditionnent respectivement la résolution longitudinale et la portée des systèmes.

Dans un tout autre domaine, la cytométrie en flux est une technique d'analyse biologique qui vise à caractériser individuellement des particules (cellules biologiques, bactéries…) en suspension dans un fluide en écoulement rapide. Comme on le précisera plus loin, cette caractérisation se fait pour partie sous excitation lumineuse polychromatique intense, qui peut être obtenue grâce à des continuums spectraux engendrés dans des fibres optiques non linéaires par des faisceaux lasers impulsionnels.

Pour sa part, la spectroscopie CARS (Coherent AntiStokes Raman Spectroscopy) est une technique basée sur une interaction laser/matière qui a pour finalité de détecter et d'identifier les modes vibrationnels spécifiques de liaisons chimiques au sein d'un échantillon. Par un processus non linéaire du troisième ordre, un signal cohérent appelé signal "CARS" (signature d'un mode vibrationnel) est engendré lorsque deux faisceaux lasers, respectivement appelés "faisceau pompe" et "faisceau sonde (ou Stokes)", interagissent sur l'échantillon avec une différence de fréquences entre eux correspondant à la fréquence de résonance de ce mode. Comme on le précisera plus loin, le niveau de la raie CARS est proportionnel à la puissance de l'onde Stokes et au carré de la puissance de pompe. Cela explique le besoin d'utiliser ici des sources impulsionnelles à forte puissance crête. En outre,

pour une détection simultanée de plusieurs modes de vibrations (CARS multiplex ou M-CARS), le signal Stokes doit posséder un large spectre. Comme pour la cytométrie en flux, ce peut être un continuum spectral créé par un faisceau impulsionnel dans une fibre non linéaire.

On constate que les trois techniques d'analyse évoquées ci-dessus nécessitent, pour des raisons différentes, l'utilisation de sources lasers impulsionnelles. Bien sûr, les caractéristiques et performances requises (longueur d'onde d'émission, cadence et durée des impulsions, puissance crête, énergie par impulsion…) seront fonction de l'application visée.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons d'abord rappeler les modes d'obtention d'impulsions lumineuses dans des lasers, et les caractéristiques typiques des impulsions qu'ils permettent de produire. Dans un deuxième temps, nous mettrons l'accent sur le cas des microlasers impulsionnels qui, à condition d'offrir les performances requises, présentent de nombreux avantages : simplicité, robustesse, faible encombrement, faible coût. Nous reviendrons ensuite sur les trois applications présentées plus haut (LIDAR, cytométrie en flux, CARS) pour en donner une description plus détaillée, dresser un état de l'art succinct et préciser leurs besoins respectifs en termes de sources lasers impulsionnelles. Au regard des capacités des microlasers existants, nous pourrons alors identifier les caractéristiques à améliorer pour permettre de les utiliser dans ces applications. C'est à ce travail d'amélioration des performances des microlasers que la première partie de cette thèse est consacrée.

I. Les lasers impulsionnels

Les lasers impulsionnels sont classés, suivant leur mode de fonctionnement, en deux grandes familles : les lasers déclenchés (soit par modulation des pertes soit par commutation du gain), et les lasers à verrouillage de modes, autrement appelés "lasers à modes bloqués". Nous allons maintenant décrire ces modes de fonctionnement, et les moyens de les mettre en œuvre.

1. Les lasers déclenchés

a. Principe général de fonctionnement en régime déclenché

Le principe des lasers fonctionnant en régime déclenché (Q-switching en anglais) repose sur la modulation du facteur de qualité Q de la cavité. Ce régime de fonctionnement est obtenu en modulant périodiquement les pertes intra-cavité à l'aide d'un modulateur. Dans un premier temps, ce modulateur maintient un niveau de pertes élevé tandis que le pompage optique du milieu à gain permet d'emmagasiner de l'énergie en augmentant l'inversion de population. Lorsque celle-ci atteint son niveau de saturation, autrement dit lorsque l'apport d'énergie (pompage) dans le milieu amplificateur ne permet plus à l'inversion de population de croître, le modulateur abaisse brutalement le niveau des pertes dans la cavité. L'émission laser démarre alors sur le bruit d'émission spontanée, se traduisant par la création d'une ou plusieurs impulsions.

En régime déclenché, la durée des impulsions dépend de plusieurs paramètres, en particulier le temps de vie d'un photon dans la cavité et le coefficient de réflexion du coupleur de sortie. Elle est donnée par la relation suivante [1] :

$$\tau_P = \frac{r\eta(r)}{r-1-\ln(r)}\tau_C = \frac{r\eta(r)}{r-1-\ln(r)}\frac{T}{2\alpha l+\ln(R^{-1})} \qquad (1)$$

où r est le rapport entre l'inversion de population juste avant la commutation du modulateur et l'inversion de population au seuil laser.

$\eta(r)$ est l'efficacité d'extraction de l'énergie définie par le rapport entre l'énergie moyenne à la sortie du laser et l'énergie de pompe incidente.

τ_C est le temps de vie d'un photon dans la cavité donné par le rapport $\frac{T}{2\alpha l+\ln(R^{-1})}$ avec T le temps d'aller-retour dans la cavité.

Les pertes totales dans la cavité sont définies par les termes $2\alpha l$ correspondant aux pertes internes et $\ln(R^{-1})$, R étant le coefficient de réflexion du coupleur de sortie.

D'après la relation (1), la durée des impulsions est directement proportionnelle au temps de vie dans la cavité et par conséquent à la longueur L de cette cavité. La réduction de la longueur de la cavité conduit donc à une réduction de la durée des impulsions. Cette relation montre également que la durée des impulsions diminue lorsque le niveau d'inversion de population augmente c'est-à-dire lorsque le gain augmente.

Concernant les expressions de l'énergie E et de la puissance crête P_m des impulsions, elles peuvent être déterminées sous réserve de connaitre le profil temporel de ces impulsions, fonction du mode particulier de déclenchement considéré. Un exemple de ces expressions est donné ci-dessous en considérant un absorbant saturable de type Cr^{4+} :YAG [2]. Quant à la fréquence de récurrence de la source laser, elle est directement proportionnelle à la puissance de l'onde de pompe ce qui est tout à fait compréhensible du fait de l'évolution linéaire de la courbe d'énergie extraite en fonction de la puissance fournie au laser (voir les expressions ci-dessous)

$$P_m = \frac{\pi\omega_L^2 h\nu}{4\sigma\gamma T}\left[\ln\left(\frac{1}{R}\right) + \ln\left(\frac{1}{T_0^2}\right) + L\right]\ln(\frac{1}{R})\phi_m \quad (2)$$

$$E = \frac{\pi\omega_L^2 h\nu}{4\sigma\gamma}\ln(\frac{1}{R})\phi_{integ} \quad (3)$$

avec :

ω_L : le rayon du mode laser

γ : le facteur de réduction de l'inversion de population, induite par l'émission stimulée provoquée par un photon unique

σ : la section efficace d'émission stimulée

T : le temps d'aller-retour de la lumière dans la cavité

$h\nu$: l'énergie d'un photon

$T_0 = \exp(-\sigma_{gsa} n_{s0} l_S)$: le coefficient de transmission petit signal de l'absorbant saturable

ϕ_m est la valeur maximale de la densité de photons $\phi(0,\tau)$ et $\phi_{integ} = \int_0^{infini} \phi(0,\tau) d\tau$

où τ est le temps normalisé tel que $\tau = \frac{t}{T}\left[\ln\left(\frac{1}{R}\right) + \left(\frac{1}{T_0^2}\right) + L)\right]$

Le modulateur peut être piloté par un signal externe (déclenchement actif) ou être commandé par le flux lumineux intra-cavité (déclenchement passif).

b. **Déclenchement actif**

Les dispositifs opto-mécaniques de type "chopper", miroir inclinable, ou miroir tournant ont été les premiers moyens utilisés pour moduler les pertes dans la cavité en bloquant (fortes pertes) ou en laissant passer (faibles pertes) périodiquement la lumière au sein de cette cavité. Ils sont aujourd'hui obsolètes et ne sont quasiment plus utilisés en raison notamment de leurs instabilités mécaniques mais aussi à cause de leur long temps de déclenchement. Ils sont remplacés par des modulateurs acousto-optiques ou électro-optiques dont nous allons maintenant rappeler brièvement le fonctionnement.

Un modulateur acousto-optique repose sur la génération d'une onde acoustique dans un cristal induisant un changement périodique de l'indice de réfraction du matériau. Il en résulte la création d'un réseau de Bragg au sein du cristal qui diffracte la lumière incidente suivant plusieurs ordres de réfraction. Inséré dans une cavité laser, ce modulateur permet de modifier rapidement (en quelques ns) et périodiquement la direction du faisceau, induisant une modulation des pertes intra-cavité. Ce type de dispositif est très souvent utilisé pour générer des impulsions dans des lasers solides [3] ou dans des lasers à fibres [4].

Les pertes intra-cavité peuvent aussi être modulées en exploitant l'effet Pockels qui est un effet électro-optique existant dans certains cristaux sans symétrie axiale tels que le KDP, soumis à un champ électrique externe. Cet effet se traduit par l'apparition d'une biréfringence proportionnelle au champ appliqué. Le cristal se comporte alors comme une lame de phase pour un faisceau lumineux traversant la cellule perpendiculairement à ce champ (cellule de

Pockels). En plaçant la cellule entre polariseurs croisés, on construit finalement un modulateur de pertes qui peut être utilisé pour le déclenchement de lasers. Il faut noter que ce type de déclenchement nécessite l'utilisation d'une source externe capable de délivrer de fortes tensions (jusqu'à 5 kV) alors que les modulateurs acousto-optiques ne nécessitent, quant à eux, que de faibles tensions (quelques volts). La vitesse de commutation d'un modulateur électro-optique est de l'ordre de 10 ps à 100 ps [5], celle d'un modulateur acousto-optique est de quelques ns.

Lorsqu'un laser démarre, on note un fonctionnement en régime relaxé dans lequel on observe temporellement des impulsions amorties qui tendent vers un régime continu. En régime activement déclenché, la possibilité de réduire autant que nécessaire le temps d'ouverture du modulateur permet de supprimer toutes ces oscillations de relaxation au-delà de la première, en vue d'obtenir une seule et unique impulsion. Les modulateurs actifs offrent donc la possibilité de contrôler de manière optimale les différents paramètres du laser : le niveau des pertes et la fréquence de répétition des impulsions émises. Cependant, ils présentent deux inconvénients majeurs : en premier lieu ils nécessitent d'être commandés par un signal électrique externe ce qui augmente la complexité, l'encombrement et le coût de la source laser. D'autre part, leur insertion dans une cavité impose à celle-ci une longueur minimale, ce qui s'oppose a priori à l'obtention d'impulsions très brèves (voir la relation (1)). Mais ce verrou peut être levé en augmentant le gain. Par exemple, Limpert a développé une source laser à fibre microstructurée déclenchée activement, de longueur de cavité d'environ 70 cm, délivrant des impulsions aussi courtes que 7 ns grâce à un gain élevé obtenu dans un cœur de fibre de gros diamètre (35 µm) fortement dopé [6].

Les lasers fonctionnant en régime activement déclenché délivrent typiquement des impulsions de quelques nanosecondes à quelques centaines de nanosecondes à des fréquences de répétition allant jusqu'à quelques centaines de kHz et avec une énergie par impulsion de l'ordre du microjoule jusqu'au millijoule [6], [7], [8].

c. **Déclenchement passif**

Par opposition aux techniques de modulation active dans lesquelles les pertes sont commandées par un signal externe, la modulation passive est réalisée sans intervention extérieure et les pertes intracavités sont modulées par le flux incident. La technique la plus

utilisée repose sur l'insertion dans la cavité d'un matériau possédant des propriétés d'absorption non linéaire fonction de l'intensité lumineuse qu'il reçoit (absorbant saturable).

Lorsque l'absorbant saturable est soumis à une faible intensité lumineuse, son coefficient de transmission est minimal permettant alors de bloquer le signal lumineux et donc d'introduire de fortes pertes dans la cavité pendant que le pompage du milieu amplificateur permet au gain de croître. A partir d'une certaine puissance absorbée correspondant au blanchiment de l'absorbant saturable, le coefficient de transmission de celui-ci augmente rapidement et atteint une valeur maximale laissant ainsi passer le signal lumineux. Il en résulte une diminution brutale des pertes dans la cavité. L'énergie emmagasinée pendant le blocage du signal (état absorbant) est subitement libérée ce qui se traduit par la création d'une impulsion. Un tel matériau absorbant saturable est caractérisé par sa profondeur de modulation ΔR qui est définie comme la différence de transmission entre son état initial d'absorption et son état de saturation. Par exemple, la Figure 1 montre l'évolution du coefficient de transmission de différents cristaux en fonction de la densité de puissance. On verra par la suite comment la durée des impulsions des lasers déclenchés passivement dépend de la valeur de cette profondeur de modulation.

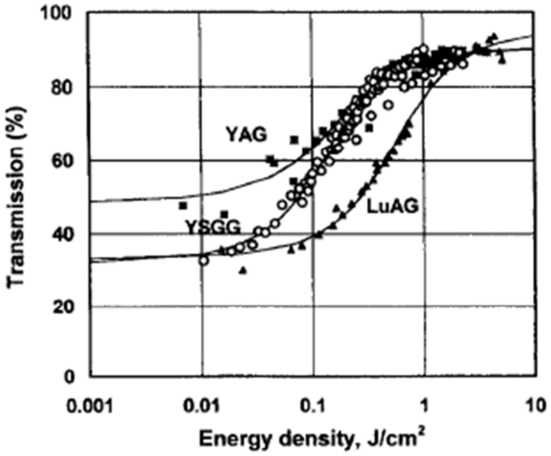

Figure 1. Transmission de cristaux absorbant saturable (Cr^{4+}) en fonction de la densité d'énergie [9]

Il existe principalement deux familles d'absorbants saturables : ceux à base de cristaux et ceux faits de miroirs semi-conducteurs (appelés SESAM pour SEmiconductor Saturable Absorber Mirror). Parmi les cristaux absorbants saturables les plus communs, citons le YAG

dopé au chrome [10] [11] pour travailler entre 900 nm et 1200 nm, et le YAG dopé au cobalt [12] [13] fonctionnant autour de 1,55µm. Les SESAMs [14] sont constitués d'un miroir de Bragg réalisé à partir d'un empilement de couches semi-conductrices et d'une couche d'absorbant saturable à puits quantiques [15] [16]. Nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre que ces deux familles de modulateurs passifs peuvent être utilisées pour générer des impulsions subnanosecondes dans des microlasers. A noter que des fibres dopées en ions absorbants saturables, Holmium [17] ou Thulium [18], ont aussi été proposées comme composants absorbants saturables distribués dans des lasers à fibre. Mais ce type de modulateur passif fibré est très rarement utilisé en raison de la faible différence de transmission entre l'état absorbant et l'état saturé qui conduit à la génération d'impulsions longues (quelques centaines de nanosecondes).

Par rapport à la modulation active, la modulation passive apporte des avantages en termes de simplicité d'utilisation, de compacité et de coût. Cependant la fréquence de répétition est difficilement contrôlable par l'absorbant saturable. On peut néanmoins agir sur celle-ci en ajustant la puissance de pompe. Le principal inconvénient de ce type de déclenchement est la forte fluctuation des intervalles de temps entre deux impulsions successives, appelée "gigue temporelle" du laser. Dans les lasers déclenchés passivement, celle-ci est typiquement de l'ordre de quelques microsecondes. Elle est liée à l'incertitude sur le temps que met l'inversion de population à atteindre un niveau suffisant pour franchir le seuil d'émission laser. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous verrons en quoi cette gigue constitue un sévère obstacle à l'utilisation des microlasers dans certaines applications comme la cytométrie en flux ou le LIDAR. Je présenterai au chapitre 2 des techniques que nous avons expérimentées pour la réduire.

2. Les lasers en régime de commutation du gain

De façon générale, la commutation du gain repose, non plus sur la modulation des pertes dans la cavité, mais sur la modulation de la puissance de pompe. Dans un premier temps, une faible puissance permet de pomper le milieu à gain en dessous de son seuil d'émission laser de façon à ce qu'aucune impulsion ne soit émise. Dans un second temps, la puissance de pompe est commutée vers un niveau plus élevé afin d'augmenter brusquement le gain dans la cavité ce qui permet de franchir le seuil d'émission laser. Il en résulte la création

d'une impulsion. La pompe est alors ramenée à son niveau initial, avant d'entamer un nouveau cycle.

La génération d'impulsions par commutation du gain nécessite l'élimination des impulsions amorties caractéristiques du régime transitoire du laser afin de ne maintenir que la première impulsion. L'émission d'une impulsion unique est donc conditionnée par un niveau suffisant de puissance de pompe et par l'ajustement du temps de pompage entre chaque impulsion. La Figure 2 montre le principe de la génération d'impulsions par commutation du gain.

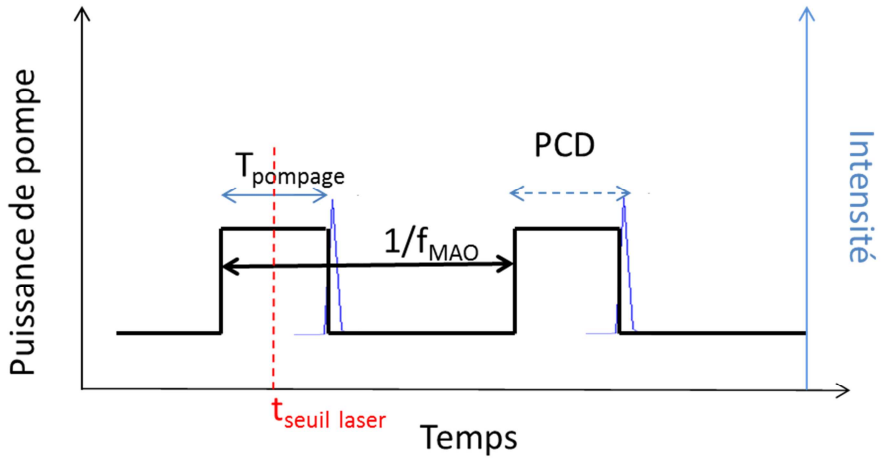

Figure 2. Principe de génération d'impulsion par commutation du gain. f_{MAO} est la fréquence du modulateur acousto-optique (MAO); le cycle de pompage et l'impulsion laser sont représentés respectivement en noir et en bleu ; le PCD (Pulse Creation Delay) est le temps de création de l'impulsion

Il existe plusieurs méthodes pour générer des impulsions par commutation du gain. La première consiste à utiliser une diode laser modulée temporellement pour pomper le milieu amplificateur. La modulation du signal optique de la diode est effectuée par l'intermédiaire d'un signal électrique de commande. A titre d'exemple le courant de la diode de pompe peut être modulé afin de délivrer deux niveaux de puissance pour pomper un cristal Nd :YAG [19]. Cette technique nécessite une alimentation spécifique permettant une modulation du courant de la diode ce qui accroît la complexité de la source. Une mise en œuvre avec deux diodes temporellement synchronisées délivrant respectivement une faible et une forte puissance a aussi été proposée [20]. Cette méthode requiert une synchronisation électronique des deux

diodes couplées à un système de détection de l'impulsion émise afin de commuter le niveau de pompage vers son niveau bas. La complexité de ce dispositif est bien évidemment un inconvénient notoire.

Au sujet de la diode de pompe, il faut noter que la modulation du courant électrique de commande engendre des sauts de modes longitudinaux durant la création de l'impulsion de pompe, ce qui provoque automatiquement la perte du caractère monomode longitudinal de cette impulsion. Ceci a pour conséquence de provoquer des variations d'amplitude du signal de pompe modulé et conduit à des instabilités d'amplitudes et temporelles des impulsions du laser pompé. En outre, ce type de modulation entraine une diminution de la puissance moyenne de la diode laser de pompe. On a donc recours à des systèmes d'amplification en sortie de celle-ci, ce qui accroît la complexité et le coût de la source impulsionnelle finale.

Pour éviter les problèmes liés à la modulation du courant de la diode de pompe, une solution est de placer un modulateur actif (modulateur acousto-optique ou modulateur électro-optique) en sortie de celle-ci afin d'effectuer un découpage temporel du signal continu qu'elle émet. Associé à un générateur de fonctions, le modulateur permet d'ajuster la forme et la durée de l'impulsion de pompe afin d'optimiser les performances de la source finale (énergie par impulsion, puissance crête…) tout en conservant le caractère monomode longitudinal de l'onde de pompe.

Enfin, la diode de pompe modulée peut être remplacée par un laser impulsionnel pour pomper le milieu actif : par exemple, Zayhowski utilise un laser Ti :Al_2O_3 pour pomper un cristal Nd :YAG [21]. La durée des impulsions de pompe ainsi que la fréquence de répétition étant fixées par le laser impulsionnel, ces paramètres ne sont pas ajustables, ce qui constitue un inconvénient de cette technique.

La technique de commutation du gain a été utilisée dans des lasers solides et a permis la génération d'impulsions picosecondes [22], [23] et nanosecondes [19] avec des fréquences de répétition ajustables allant de quelques centaines de Hertz jusqu'au Mégahertz [24]. Des lasers à fibre fonctionnant en régime impulsionnel obtenu par commutation du gain ont également été développés, permettant l'émission d'impulsions d'une durée comprise entre quelques dizaines de nanosecondes et plusieurs centaines de nanosecondes [25], [26], [27]. Mais comme cela a déjà été souligné plus haut, la commutation du gain nécessite un système

électronique de contrôle de la puissance de la diode de pompe rendant cette méthode complexe et onéreuse, ce qui explique qu'elle reste peu utilisée.

3. Les lasers à verrouillage de mode

a. Principe général du fonctionnement en verrouillage de modes

Une cavité optique se comporte comme un filtre spectral permettant seulement à certaines fréquences discrètes d'exister : celles correspondant aux longueurs d'onde qui sont des sous-multiples entiers d'une distance égale à un aller-retour dans la cavité. Ces fréquences permises représentent les modes longitudinaux. L'écart fréquentiel entre chaque mode longitudinal est égal à l'intervalle spectrale libre (ISL) de la cavité défini par :

$$ISL = \frac{c}{2L} \tag{4}$$

avec c la vitesse de la lumière dans le milieu et L la longueur optique de la cavité.

Dans un laser fonctionnant en régime libre (c'est dire sans modulateur permettant d'introduire des pertes dans la cavité), il n'y a pas de raison pour que les modes longitudinaux soient en phase sans aucune intervention extérieure. En ce sens, tous les modes longitudinaux oscillent de manière indépendante les uns des autres et ont des relations de phase aléatoires au cours du temps. En revanche, si une relation de phase est établie entre les modes, le laser fonctionnera dans un régime particulier dit "à verrouillage de modes". Cela peut être obtenu en utilisant un modulateur intra cavité dont la fréquence de modulation est ajustée pour être égale à l'intervalle spectral libre de cette cavité. La fréquence de répétition des impulsions, correspondant alors à l'inverse du temps de parcours de la lumière dans la cavité (voir relation (5)), peut être ajustée en modifiant la longueur de cette cavité.

$$f_{rep} = \frac{c}{2L} \tag{5}$$

Dans un laser, pour une largeur spectrale de bande de gain donnée, plus la cavité est longue, plus l'écart spectral entre deux modes est faible et plus le nombre de modes pouvant osciller est important. Ainsi, dans les lasers à verrouillage de modes, le nombre N de modes mis en phase augmente avec la largeur spectrale de la bande de gain du matériau choisi et

avec la longueur de la cavité. La durée des impulsions étant inversement proportionnelle au nombre de modes mis en phase et à l'écart fréquentiel $\Delta\nu$ entre deux modes longitudinaux (relation (6)), la génération d'impulsions ultra courtes est favorisée par l'utilisation d'un matériau disposant d'une large bande de gain. Par exemple, pour des impulsions émises avec un profil temporel gaussien, cette durée est définie par la relation suivante:

$$t_p = \frac{0.44}{N\Delta\nu} \tag{6}$$

Je vais maintenant décrire très brièvement les méthodes actives et passives de verrouillage de modes permettant la génération d'impulsions brèves.

b. **Modulation active**

Comme cela a déjà été dit plus haut, l'établissement d'une relation de phase entre les modes longitudinaux d'un laser peut s'effectuer en modulant les pertes de la cavité à une fréquence équivalente à l'écart fréquentiel entre deux modes longitudinaux successifs. Cette modulation des pertes est possible grâce à l'utilisation d'un modulateur actif, d'amplitude ou de phase.

En effet, la modulation d'amplitude à la fréquence ω d'un mode de référence à la fréquence ω0 entraine l'apparition de bandes latérales aux fréquences ω0+p.ω et ω0-p.ω (avec p entier), les deux principales étant ω0+ω et ω0-ω. Si ces fréquences correspondent aux modes longitudinaux adjacents au mode de référence, alors les modes sont verrouillés en phase. Les ondes aux fréquences ω0+ω et ω0-ω étant aussi modulées par le modulateur cela engendre principalement les bandes latérales de fréquences ω0+2ω et ω0-2ω qui seront deux modes couplés en phase aux trois premiers. Par ce processus, tous les modes longitudinaux se couplent entre eux de proche en proche ce qui permet de verrouiller leurs phases respectives.

La modulation de phase est aussi exploitable en insérant dans la cavité un modulateur dont l'indice de réfraction est modulé à la fréquence de l'ISL de la cavité. Cette modulation d'indice fait également apparaitre des bandes latérales qui vont permettre de verrouiller de proche en proche les modes en phase.

c. Modulation passive

Parmi les techniques les plus répandues de verrouillage passif de modes longitudinaux on peut citer la rotation non linéaire de polarisation et l'emploi d'un absorbant saturable à semi-conducteur (SESAM).

La rotation non linéaire de polarisation (RNLP) est un phénomène reposant soit sur l'effet Kerr soit sur un effet non linéaire du second ordre. L'état de polarisation d'une impulsion traversant un milieu non linéaire tel qu'une fibre optique varie de manière non linéaire au cours de la propagation. La partie centrale de l'impulsion subit une plus forte rotation de polarisation que les ailes. En positionnant le milieu non linéaire entre deux polariseurs judicieusement orientés, il est possible d'éliminer la partie de l'impulsion ayant subi la plus faible rotation de polarisation afin de ne conserver que la partie la plus énergétique (son centre). La rotation non linéaire de polarisation permet de filtrer de manière récurrente les pics d'intensités maximales au détriment des autres pics, menant à un verrouillage passif efficace des modes longitudinaux. Des impulsions particulièrement brèves peuvent alors être obtenues. Par exemple, par cette technique, Hofer et al ont développé un laser à fibre dopée néodyme à verrouillage de modes permettant la génération d'impulsions de 38 fs [28].

Une atténuation différentielle entre le sommet et le pied de l'impulsion peut aussi être obtenue par l'emploi d'un absorbant saturable, ce qui permet, comme dans le cas précédent, de réaliser un verrouillage de modes. En effet, de par ses propriétés non linéaires d'absorption en fonction du flux incident le traversant, l'absorbant saturable transmet la partie la plus énergétique du flux lumineux (sommet de l'impulsion) et bloque la partie la moins énergétique (les ailes). Contrairement à l'absorbant saturable utilisé dans la technique du Q-switching, celui employé pour obtenir le régime de verrouillage de modes doit posséder une très faible profondeur de modulation ΔR (de l'ordre de 1 %) et un temps de relaxation court (de l'ordre de la picoseconde) [29].

Les lasers à verrouillage de modes permettent d'obtenir des impulsions brèves dont la durée est comprise entre quelques femtosecondes et quelques centaines de picosecondes à des fréquences de répétition allant de 1 MHz à plus de 150 MHz, avec une puissance crête de l'ordre du kW. En cas de nécessité, il est possible de réduire la cadence de répétition en

augmentant la longueur de la cavité. Dans le cas des lasers à fibres, ceci est fait très facilement en augmentant la longueur de fibre, sans problèmes d'alignement ou de stabilité. Néanmoins, les effets non linéaires engendrés par l'augmentation de la longueur de fibre imposent une limite à la puissance crête des impulsions. Par ailleurs, la dispersion chromatique peut induire une augmentation de la durée des impulsions. Des dispositifs de compensation de dispersion peuvent être utilisés mais cela accroît le coût et la complexité des lasers à verrouillage de modes [30].

Onéreux, complexes et encombrants, les lasers à verrouillage de modes ne répondent pas aux besoins des systèmes d'analyses compacts à faible coût. Pour convenir, les lasers à mettre en œuvre doivent être beaucoup plus simples. C'est le cas des microlasers que je vais décrire dans la prochaine partie et dont je souhaite évaluer les potentialités et les limites en vue de leur utilisation dans des systèmes d'analyse de type spectroscopie CARS ou de cytométrie en flux.

II. Les microlasers, ou « lasers microchips »

En 1989, Zayhowski a démontré pour la première fois le concept du laser miniature ou microlaser, encore appelé "laser microchip" [31]. Pour cela, il a utilisé un cristal de YAG dopé au néodyme de longueur inférieure au millimètre en tant que milieu amplificateur et deux miroirs diélectriques directement déposés sur les faces de ce milieu à gain pour obtenir une émission laser monomode longitudinale en régime continu. La petite quantité d'éléments utilisés ainsi que la simplicité de fabrication a immédiatement suscité l'intérêt puisque cela permet potentiellement de produire ce type de laser en masse et à faible coût. Sous réserve que leurs performances répondent au besoin, ces microlasers apparaissent comme les sources idéales pour la génération de continuums spectraux dans des fibres microstructurées. Les applications telles que la spectroscopie en cytométrie en flux ou la spectroscopie M-CARS pourraient tirer bénéfice de telles sources à travers le développement de systèmes d'analyse plus compacts et meilleur marché.

Un microlaser se caractérise en particulier par la très courte longueur de sa cavité (de l'ordre de 1 mm), ce qui limite les techniques utilisables pour le faire fonctionner en régime impulsionnel. On peut bien sûr exploiter la modulation du gain par une modulation de la

puissance de pompe, ou procéder à un déclenchement passif avec un modulateur intra-cavité de petite taille (absorbant saturable ou SESAM). En revanche, il n'est plus possible d'inclure dans la cavité des modulateurs volumineux de type acousto-optique ou electro-optique. Une modulation de type "actif" peut néanmoins être mise en œuvre avec un modulateur installé à l'extérieur du microlaser, dans une cavité couplée, comme cela sera décrit au § 2.2.2. Enfin, il faut noter que, toujours à cause de la courte longueur de la cavité, le nombre de modes longitudinaux est très faible, interdisant la mise en place d'un système de "mode-locking".

Dans la suite de ce paragraphe, je passerai d'abord en revue les caractéristiques et performances des microlasers en régime continu avant de m'intéresser à leur fonctionnement en régime déclenché : techniques et performances.

1. Microlaser en régime continu

Comme indiqué plus haut, un microlaser est constitué d'un milieu amplificateur solide (cristal) de très courte longueur, dans une cavité qui se compose de deux miroirs diélectriques (M1 et M2 sur la Figure 3). La longueur de la cavité est celle de milieu à gain. L'apport d'énergie nécessaire à l'inversion de population dans le milieu amplificateur s'effectue par un pompage longitudinal optique. L'émission monomode longitudinale des microlasers est obtenue en choisissant une cavité laser suffisamment courte pour que l'espacement entre deux modes longitudinaux soit plus grand que la largeur de la bande de gain du milieu amplificateur.

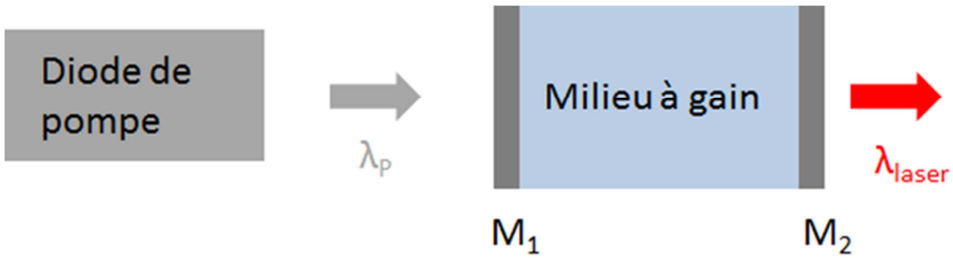

Figure 3. Schéma de principe d'un microlaser en régime continu

Les milieux à gain les plus utilisés dans les microlasers pour une émission autour de 1 µm sont les cristaux de YAG (Yttrium Aluminium Garnet), dopés en ions néodyme ou ytterbium, et les cristaux d'orthovanadate d'yttrium (YVO4) dopés en ions néodyme. Les

microlasers émettant à 1,55 µm utilisent des matériaux à base de verre phosphate avec un codopage erbium/ytterbium. Le Tableau 1 regroupe quelques matériaux amplificateurs utilisés dans les microlasers.

Matrice	Ion dopant	Longueur d'onde d'émission (nm)	références
YAG	Ytterbium	1030	[32]
YAG	Néodyme	1064	[24]
YVO_4	Néodyme	1064, 1034	[33] [34] [35]
LSB	Néodyme	1064	[36]
Verre phosphate	Codopage Erbium/ytterbium	Autour 1550	[37]
$YLiF_4$	Codopage Thulium/Holmium	Autour de 2000	[38]

Tableau 1. Différents matériaux amplificateurs utilisés dans les microlasers (liste non exhaustive)

2. Microlaser en régime impulsionnel

a. Fonctionnement en régime de commutation du gain

La technique de commutation du gain décrite au § I.2 peut bien sûr être employée pour faire émettre des impulsions par un microlaser. Le Tableau 2 montre quelques performances de microlasers en régime impulsionnel par commutation du gain.

Milieu à gain	L_G (µm)	τ_p	t_p	f_{rep}	références
Nd :YAG	635	36 ns	760 ps	4 kHz	[21]
$LiNdP_4O_{12}$	140	36 ns	80 ps	4 kHz	[21]
Nd :YVO_4	1000		16 ns	jusqu'à 25 kHz	[39]
Nd :YAG	1000	13 µs	32 ns	jusqu'à 1 MHz	[24]

Tableau 2. Exemples de performances de quelques microlasers en régime impulsionnel par commutation du gain. L_G, τ_p, t_p et f_{rep} sont respectivement la longueur du milieu à gain, la durée de pompage, la durée d'impulsion et la fréquence de répétition

En mode de commutation de gain, la cadence de répétition typique obtenue est de l'ordre du kHz à quelques dizaines de kHz. Cependant, à forte puissance de pompe, on peut accéder à des fréquences de répétition beaucoup plus élevées. Par exemple, un microlaser Nd :YAG pompé par une diode de 1,1 W modulée électroniquement peut émettre à une cadence atteignant 1 MHz [24]. Les caractéristiques de l'impulsion (durée, puissance crête)

émise sont déterminées par la puissance crête de la diode et par le temps de pompage. A basse fréquence de répétition (< 1 kHz), le rendement optique est inférieur à 1 %. A très haute fréquence (1 MHz), ce rendement est environ de 30 % [24]. Cela s'explique par le fait qu'à très haute cadence, lorsqu'une impulsion est émise, l'inversion de population diminue peu et reste proche du seuil d'émission laser. L'impulsion de pompe suivante permet donc de rapidement franchir le seuil laser.

b. **Déclenchement par modulation active d'une cavité couplée**

La première technique de déclenchement actif d'un microlaser, développée par Zayhowski en 1991, met en œuvre un système à deux cavités couplées (Figure 4) [22]. La première cavité est celle d'un microlaser (Nd :YAG) dont le miroir de sortie (M_2) est partiellement réfléchissant à la longueur d'onde laser (98,5 % à 1064 nm). La seconde cavité est constituée du miroir d'entrée M_1 du microlaser et d'un second miroir M_3 monté sur un support mobile commandé par un actionneur piézo-électrique. En appliquant une tension périodique (à la fréquence de 40 kHz) sur l'actionneur, on fait varier la longueur effective de la grande cavité. Un seul mode longitudinal vérifie les conditions d'oscillation à la fois dans la première et dans la deuxième cavité, pour une position particulière du miroir, et jamais pour les autres, ce qui conduit à l'émission d'une impulsion à l'instant correspondant. Par cette technique, il a été possible d'obtenir la génération d'impulsions de 6 ns à une cadence de répétition de 80 kHz. Cette technique est cependant limitée en termes de durée d'impulsions en raison du long temps de réponse de l'actionneur piézo-électrique. La génération d'impulsions plus courtes serait possible à condition de pouvoir commuter les pertes de la cavité plus rapidement.

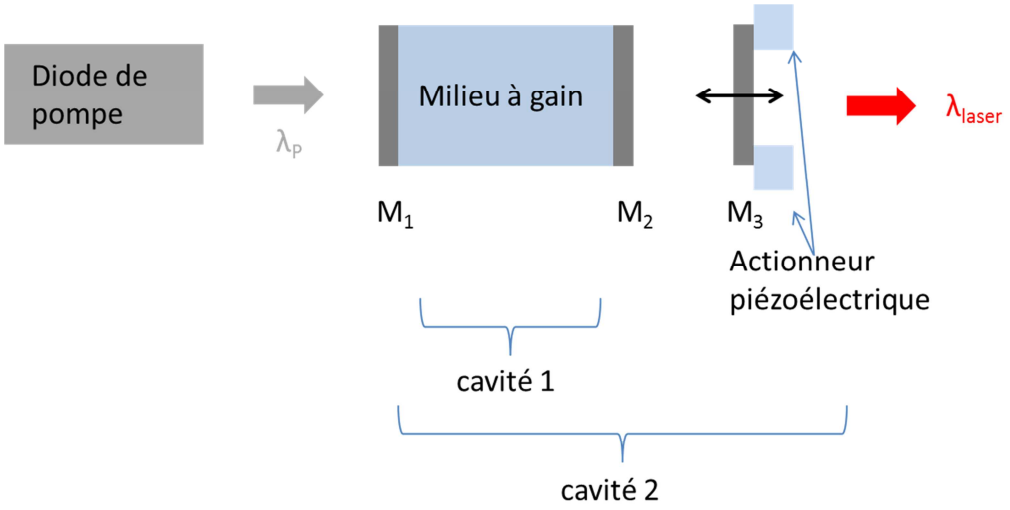

Figure 4. Schéma de principe d'une source déclenchée grâce à l'utilisation d'un miroir M_2 partiellement réfléchissant et d'un coupleur de sortie M_3 monté sur un actionneur piézoélectrique [22]

Dans un système similaire à celui décrit ci-dessus, le miroir de sortie du microlaser peut être remplacé par un coupleur de sortie à réflectivité variable constitué de deux miroirs partiellement réfléchissants (M_2 et M_3) entre lesquels est placé un modulateur (cristal de lantanate de lithium $LiTaO_3$) [40]. La longueur du modulateur est choisie de manière à être un multiple entier de la longueur du milieu à gain. L'application d'une tension sur le cristal de lantanate de lithium à une fréquence de répétition donnée permet de moduler périodiquement la réflectivité du coupleur de sortie et donc de moduler les pertes dans la cavité. La commutation des pertes est obtenue en appliquant des impulsions électriques de tension comprises entre 200 V et 800 V et de durée de 100 ns à des fréquences de répétition jusqu'à 500 kHz. Par cette technique, des impulsions subnanosecondes de durée inférieure à 300 ps à une fréquence de répétition de 5 kHz ont aussi été obtenues à partir d'un cristal Nd :YAG. D'autres impulsions plus longues (13,3 ns) de faibles puissances crêtes (7,5 W) ont été émises mais à des cadences beaucoup plus élevées (500 kHz). Cela s'explique par le fait qu'à haute cadence, l'inversion de population n'atteint pas sa valeur maximale ce qui se traduit par l'émission d'impulsions longues et moins énergétiques qu'à basse cadence. De manière générale, on constate que la durée des impulsions augmente linéairement avec la fréquence de répétition alors que la puissance crête diminue exponentiellement. La gigue temporelle des impulsions est inférieure à 0,5 ns.

En 1995, Zayhowski a utilisé un cristal de Nd :YVO4 dont les propriétés (coefficient d'absorption, section efficace d'émission) permettent d'obtenir un gain petit signal plus important que dans un cristal de Nd :YAG. Etant donné que la durée des impulsions est inversement proportionnelle au gain petit signal, des impulsions plus courtes ont été obtenues : 115 ps à 1 kHz avec une puissance crête de 90 kW [41]. Par ailleurs, un autre microlaser Nd :YVO4 a été développé pour fonctionner à très haute fréquence de répétition et a permis l'émission d'impulsions de 8,8 ns à 2,25 MHz [41] (Figure 5).

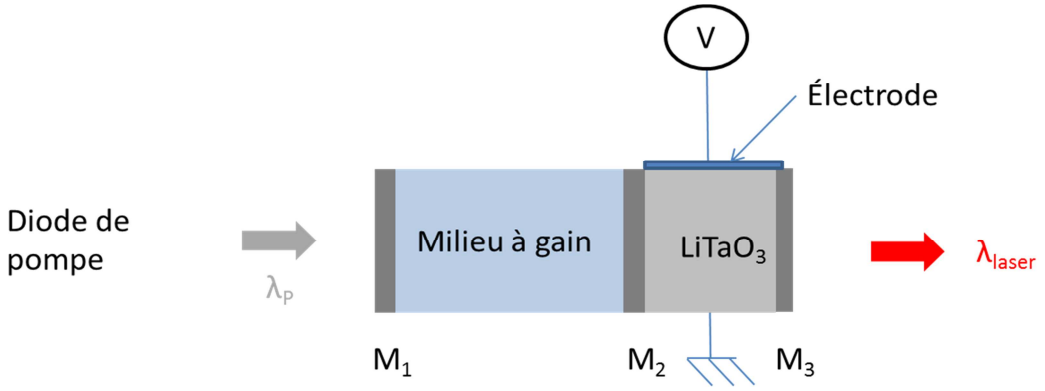

Figure 5. Schéma de principe d'une source à déclenchement actif basée sur l'utilisation d'un cristal de $LiTaO_3$ [41]

Un semi-conducteur électro-absorbant peut aussi être utilisé en tant que modulateur actif pour déclencher la cavité d'un microlaser [42]. L'application périodique d'un champ électrique perpendiculaire aux différentes couches semi-conductrices du modulateur induit une modification de leurs états électroniques ce qui permet de moduler l'absorption du matériau (effet Stark), et donc de moduler les pertes dans la cavité. Par cette méthode, un microlaser à base de verre codopé erbium-ytterbium a généré des impulsions de 34 ns à 20 kHz, de puissance crête d'environ 2,6 W. Par ailleurs, les impulsions sont émises avec une gigue temporelle de 300 ps, très en-dessous de la gigue des microlasers déclenchés passivement qui est généralement de l'ordre de quelques microsecondes, comme on le verra dans le paragraphe suivant.

Comme on vient de le voir, le déclenchement actif de microlasers permet d'obtenir des impulsions allant de la centaine de picosecondes à quelques nanosecondes, à des fréquences de répétition pouvant atteindre quelques centaines de kHz voire quelques MHz. Néanmoins, le long temps de réponse des modulateurs limite leurs performances. De plus, la modulation

active requiert l'utilisation de sources de tension et de contrôleurs de température ce qui accroît la taille, la complexité et le coût de la source laser.

c. Déclenchement par modulation passive

Comme dans les autres types de lasers, le déclenchement passif de microlasers est basé sur l'utilisation d'éléments optiques non linéaires intra-cavité permettant une transmission plus forte pour de hautes intensités. Deux types de modulateurs (les absorbants saturables à base de cristaux et les SESAMs), insérés dans la cavité, permettent, par exemple, l'obtention d'un régime impulsionnel.

i. Déclenchement par absorbant saturable à base d'ions chrome Cr^{4+}

Deux approches sont possibles pour réaliser les fonctions d'amplification et de déclenchement passif par absorption saturable au sein d'un microlaser. La première consiste à utiliser deux cristaux différents (Figure 6a), par exemple un cristal de YAG dopé en ions Cr^{4+} jouant le rôle de modulateur passif et un autre cristal comme milieu amplificateur (Nd :YAG [43], Nd :Al3(BO3)4 [44], Yb :YAG [45], Yb :LuAg [46]). La deuxième approche repose sur un codopage en ions amplificateurs et ions absorbants saturables afin de combiner les fonctions d'amplification et d'absorption saturable au sein du même cristal hôte (Figure 6b). Des microlasers Cr,Nd :YAG [47], ou Cr,Yb :YAG [48] ont ainsi été développés sur cette base. La suite de ce sous-chapitre analyse les avantages et inconvénients comparés des microlasers Cr,Yb :YAG (à un seul cristal) et des microlasers Cr :YAG/ Yb :YAG (comprenant deux cristaux distincts).

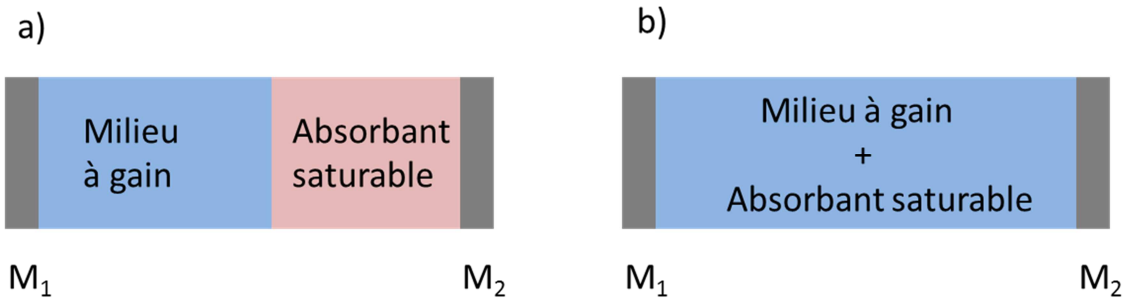

Figure 6. Schéma de principe d'un microlaser, (a) utilisation de deux cristaux distincts, (b) utilisation d'un seul cristal

Deux phénomènes aux conséquences indésirables interviennent dans un microlaser Cr,Yb :YAG. D'abord, les défauts engendrés lors de l'introduction d'ions chrome dans le cristal YAG dopé ytterbium induisent de fortes pertes intra-cavité. En conséquence, la puissance de pompe (autour de 940 nm) à déposer dans les ions Yb pour permettre l'effet laser doit être élevée. En deuxième lieu, l'onde de pompe est elle-même fortement absorbée par les ions chrome dont le spectre d'absorption couvre la bande [800 nm, 1300 nm] dans la matrice YAG. Autrement dit, l'insertion d'ions chrome dans une matrice YAG dopé ytterbium entraine une diminution de la puissance de pompe disponible pour les ions ytterbium, alors qu'elle en augmente le besoin [49]. Ceci limite fortement les performances des sources utilisant ce type de cristal.

Les microlasers déclenchés passivement qui utilisent deux cristaux différents (Yb :YAG et Cr :YAG) ne souffrent pas de cette situation. En effet, un cristal Cr :YAG collé au milieu à gain Yb :YAG du côté opposé à l'injection de l'onde de pompe provoque très peu de pertes additionnelles d'absorption de la puissance de pompe comme c'est le cas dans le cristal unique codopé Cr et Yb. Les microlasers, dont le milieu à gain et l'absorbant saturable sont séparés, permettent donc d'atteindre un meilleur rendement que ceux constitués d'un seul cristal, avec la génération d'impulsions plus brèves lorsque la cavité est suffisamment courte : l'efficacité typique d'un microlaser Cr,Yb :YAG est d'environ 18 % [48] alors qu'elle atteint 36 % pour un microlaser Yb :YAG / Cr^{4+} :YAG [45].

L'utilisation de deux cristaux distincts présente aussi l'avantage de permettre une optimisation individuelle de chaque cristal en termes de taux de dopage et de longueur afin de contrôler plus facilement les performances du laser déclenché (durée d'impulsions, puissance

crête). Plus précisément, les performances de ces microlasers dépendent à la fois des caractéristiques du milieu à gain (type de cristal, coefficient d'absorption, taux de dopage, longueur du cristal) et de celles de l'absorbant saturable (profondeur de modulation ΔR). Selon l'équation établie par Spühler, la durée des impulsions émises par un microlaser est proportionnelle à la longueur de la cavité et à l'inverse de la profondeur de modulation [15] :

$$t_{p=\frac{3.52T_R}{\Delta R}} \quad (7)$$

où T_R est le temps d'aller-retour dans la cavité et ΔR représente la profondeur de modulation de l'absorbant saturable.

Le Cr :YAG possède un temps de recouvrement de l'absorption de plusieurs centaines de nanosecondes. Les microlasers passivement déclenchés par cristaux absorbants saturables sont capables d'émettre des impulsions dont les durées sont comprises entre la centaine de picosecondes et quelques nanosecondes à des fréquences de répétition allant de quelques kilohertz à quelques dizaines de kilohertz avec une énergie par impulsion de plusieurs dizaines de microjoules [46] [50].

ii. Déclenchement par miroir absorbant saturable semi-conducteur

L'utilisation de SESAMs comme modulateurs passifs en fond de cavité dans les microlasers apporte de nombreux avantages par rapport aux cristaux absorbants saturables (Figure 7). D'abord, la longueur effective de pénétration de la lumière dans la structure du SESAM n'est que de quelques micromètres (contre 0,5 mm à 1 mm dans les cristaux absorbants saturables) ce qui permet de construire une cavité suffisamment courte pour favoriser l'émission d'impulsions très brèves (subnanosecondes). D'autre part, contrairement aux absorbants saturables solides de type Cr^{4+} :YAG dont la bande spectrale de fonctionnement est réduite (900 nm à 1200 nm) [50], les SESAMs peuvent être conçus afin de permettre une émission laser sur une large plage de longueurs d'onde (de 1 µm à 1,5 µm) suivant le milieu à gain utilisé. De ce fait, leur utilisation a permis de réaliser des microlasers avec des amplificateurs dans diverses matrices, dopées différemment, par exemple : Yb :YAG [32], Nd :LSB [36], Nd :YVO4 [34] [51], Er,Yb :verre [16] qui émettent

respectivement à 1030 nm, 1062 nm, 1064 nm et 1550 nm. Un autre avantage des SESAMs est leur très court temps de recouvrement de l'absorption, de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, très inférieur à celui des cristaux absorbants saturables (quasiment 1 µs) [52]. Cette caractéristique leur permet d'accéder à des hautes fréquences de répétition et à des durées d'impulsions inférieures à 100 ps [15] [51].

Figure 7. Schéma de principe d'un microlaser déclenché passivement par un SESAM, λ_P et λ_l sont respectivement la longueur d'onde de pompe et la longueur d'onde laser

La fréquence de répétition des impulsions, fonction du gain petit signal g_0 , de la profondeur de modulation ΔR et de la durée de vie de l'état excité de la transition laser τ_L , est définie par la relation (8) ci-dessous [34]:

$$f_{rep}=\frac{g_0}{2\Delta R\tau_L} \tag{8}$$

La relation précédente montre que la fréquence de répétition des impulsions augmente lorsque la profondeur de modulation du SESAM diminue. Ainsi, les caractéristiques du SESAM (profondeur de modulation) peuvent être ajustées de manière à optimiser le fonctionnement du microlaser en termes de durées d'impulsions ou de fréquences de répétition. En diminuant le coefficient de réflexion (à la longueur d'onde laser) du miroir de fond de cavité, la profondeur de modulation augmente ce qui permet d'obtenir des impulsions de durées plus courtes et plus énergétiques [15]. Par exemple, dans ses expériences, Braum a utilisé trois SESAMs différents dont les profondeurs de modulation ΔR sont respectivement 1 %, 3 % et 10 % correspondant à un coefficient de réflexion du miroir de Bragg respectivement de 75 %, 50 % et 25 %. Chacun de ces SESAMs a été utilisé comme modulateur passif et comme miroir de fond de cavité dans un microlaser dont le milieu à gain est un cristal Nd :YVO_4 de longueur 200 µm. Les impulsions les plus courtes (56 ps) émises

dans cette série d'expériences l'ont été avec le SESAM ayant la plus grande profondeur de modulation (ΔR=10 %). Les performances obtenues sont résumées dans le Tableau 3.

N° SESAM	ΔR (%)	t_P (ns)	f_{rep}	E_P (µJ)
1	1	3	3 MHz	0,04
2	3	0,5	1,5 MHz	0,07
3	10	0,056	30 kHz	0,15

Tableau 3. Performances de microlasers Nd :YAG passivement déclenchés par différents SESAMs, obtenues pour une puissance de pompe de 700 mW ; t_P, f_{rep}, et E_p sont respectivement la durée d'impulsion, la fréquence de répétition et l'énergie par impulsion

Avec un milieu à gain plus court (cristal de Nd :YVO4 de longueur 185 µm) et une profondeur de modulation du SESAM plus élevée (ΔR de 13 %), des impulsions encore plus brèves peuvent être obtenues (37 ps, fréquence de répétition = 160 kHz) [15].

En résumé, pour obtenir des impulsions les plus courtes possibles avec un microlaser déclenché passivement par un SESAM, il faut réduire au maximum la longueur de la cavité (jusqu'à environ 200 µm, voire moins) et utiliser un SESAM à grande profondeur de modulation ΔR. D'un autre côté, comme la fréquence de répétition est inversement proportionnelle à ΔR, celle-ci sera d'autant plus élevée que ΔR sera petite. Un compromis sur le choix de ΔR sera donc à faire afin d'obtenir des impulsions courtes à des cadences de répétitions suffisamment élevées.

Le principal inconvénient des SESAMs est leur faible seuil d'endommagement. Celui-ci est atteint lorsque la fluence sur la couche absorbante dépasse typiquement 10 $mJ.cm^{-2}$. On peut cependant repousser cette limite en utilisant des couches de diélectriques hautement réfléchissantes. Enfin, il faut souligner la présence éventuelle d'une couche d'air entre les différents éléments constituant le microlaser [16]. Ce film d'air, dont l'épaisseur dépend de la pression mécanique exercée pour aligner les composants, contribue à augmenter la longueur de la cavité. Il en résulte un allongement de la durée des impulsions et une réduction de l'énergie par impulsion [32]. Ce défaut a été résolu par la mise au point d'une technique de collage entre les différents matériaux utilisant de la glue capable de résister à de très fortes intensités lumineuses (20 $GWcm^{-2}$) [51].

Les performances citées ci-dessus ont été obtenues en laboratoire. Cependant les microlasers sont désormais développés et commercialisés par de nombreux fabricants, avec des performances similaires. Par exemple, la société allemande Batop commercialise toute une gamme de SESAMs permettant une émission allant de 800 nm à 2400 nm. Elle développe des microlasers Nd :YAG passivement déclenchés émettant à 1064 nm des impulsions de 90 ps, avec une fréquence de répétition pouvant aller de 100 kHz à 800 kHz selon le type de SESAM employé, avec une énergie par impulsion d'environ 10 nJ.

Après ce tour d'horizon des lasers impulsionnels en général et des microlasers déclenchés en particulier, nous allons revenir sur les trois applications identifiées au début de ce chapitre comme nécessitant la mise en œuvre de sources d'impulsions lumineuses brèves : le LIDAR, la cytométrie en flux et les systèmes de caractérisation CARS et M-CARS. Nous allons décrire plus en détail les techniques en question, les principales performances obtenues et attendues et nous allons mettre l'accent sur les caractéristiques des sources lasers permettant de répondre à ces attentes. Au regard des performances des microlasers rapportées plus haut, nous pourrons identifier celles qui doivent être améliorées pour rendre ces sources bas coût les plus efficientes possibles pour ces applications. La recherche présentée dans les deux chapitres suivants portera justement sur l'amélioration de ces caractéristiques.

III. Définitions des besoins en microlasers impulsionnels pour quelques applications

1. Cas du LIDAR

Basée sur un principe similaire à celui du RADAR qui utilise un signal radio, la technique de LIDAR s'en distingue par l'emploi de la lumière comme signal d'excitation. Un système LIDAR se compose principalement d'un émetteur et d'un récepteur. L'émetteur est une source laser impulsionnelle générant des impulsions d'une durée de quelques dizaines de nanosecondes à une microseconde typiquement en fonction de la résolution spatiale demandée. Les longueurs d'onde d'émission de ces sources se situent dans le domaine de transparence de l'atmosphère, entre 0,3 µm et 10 µm. Elles sont choisies en fonction du paramètre à mesurer ou du/des constituant(s) de l'atmosphère à analyser, mais aussi du mode d'interaction lumière/matière auquel on s'intéresse : diffusion Rayleigh, diffusion Raman,

diffusion de Mie. Certains paramètres comme la densité ou la température sont mesurés en exploitant la diffusion élastique (Mie ou Rayleigh) alors que la concentration d'un gaz est déterminée grâce à la diffusion Raman. Le récepteur, constitué d'un ou plusieurs télescopes, collecte les photons rétrodiffusés. L'analyse spectrale du signal collecté permet d'accéder à des informations sur la composition et la concentration des différents constituants de l'atmosphère.

La majorité des éléments chimiques localisés dans l'atmosphère possèdent des raies d'absorption dans la gamme spectrale de l'infrarouge et plus particulièrement entre 3 et 5 µm et 8 à 12 µm. Ces deux régions spectrales et, dans une moindre mesure, celle allant de 1,5 à 1,9 µm correspondent à une transmission atmosphérique maximale, ce qui permet des mesures à longue portée. La Figure 8a montre le schéma de principe du LIDAR. La Figure 8b représente le diagramme de transparence de l'atmosphère, les raies d'absorption de certaines substances chimiques dont on souhaite détecter la présence dans cette atmosphère et indique les principaux lasers utilisés à cet effet.

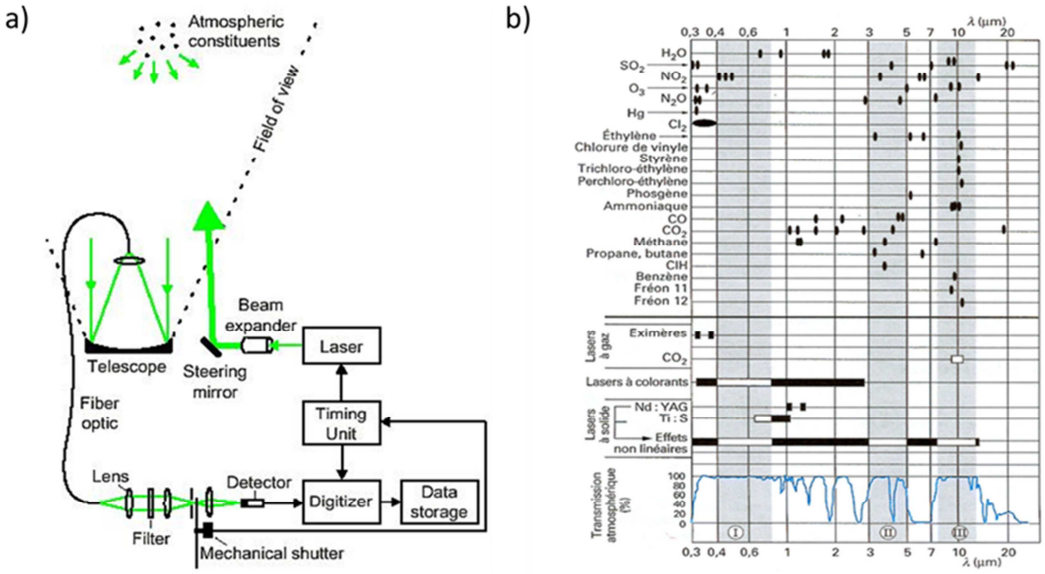

Figure 8. a) Schéma de principe du LIDAR ; b) diagramme de transparence de l'atmosphère, lasers généralement utilisés dans les lidars et raies d'absorption de substances chimiques présentes dans l'atmosphère [53]

De façon générale, les systèmes LIDAR utilisent des lasers délivrant des impulsions de 10 ns environ ce qui correspond à des résolutions spatiales de l'ordre de 3 m. Néanmoins, cette résolution n'est pas suffisante pour certaines applications comme la mesure très localisée de polluants dans l'atmosphère. C'est pourquoi des recherches ont été menées dans le but d'améliorer de façon significative la résolution spatiale des systèmes LIDAR en utilisant des sources lasers capables de générer des impulsions de durée inférieure à la nanoseconde. Ainsi, en 2006, Geiser et al. ont proposé une source laser émettant dans le moyen infrarouge, basée sur l'utilisation d'un microlaser Nd :YAG passivement déclenché par un cristal Cr^{4+} :YAG, générant des impulsions subnanosecondes (émission à 1064 nm, durée de 710 ps et énergie de 10 µJ), suivie d'un cristal de nobiate de lithium capable de convertir en fréquence les impulsions émises par la source compacte afin d'obtenir une émission à une longueur d'onde de 3 µm. Cette source laser a été utilisée pour mesurer la concentration du méthane avec une résolution spatiale de 8 cm [54]. Pour obtenir une résolution encore meilleure, Kaldvee et al. ont développé en 2009 un système LIDAR basé sur l'utilisation d'un laser Nd :YAG à verrouillage de modes, délivrant des impulsions de 30 ps à 1064 nm. Celui-ci permet d'atteindre une résolution spatiale de 4,6 mm, pour des applications de diagnostics de combustion dans les centrales nucléaires et dans les bruleurs industriels [55].

Divers systèmes LIDAR ont été mis au point pour la détection d'agents chimiques dans l'atmosphère. Nous allons maintenant décrire certains d'entre eux, choisis pour montrer la gamme typique des performances des sources nécessaires.

Un LIDAR a été développé par la société Laserdot dans le cadre d'une étude menée par la Direction Générale à l'Armement (DGA) afin de détecter des éléments toxiques localisés dans l'atmosphère à des distances de plusieurs kilomètres (LIDAR Mirela) [56]. Pour cela, la source laser doit émettre des impulsions énergétiques (donc potentiellement longues) afin que le signal rétrodiffusé par les particules soit mesurable. Il est nécessaire que la gamme spectrale soit bien adaptée en termes de transparence atmosphérique et de rétrodiffusion des éléments chimiques sondés. La source laser utilisée est un laser CO_2 impulsionnel possédant les caractéristiques suivantes :

- durée d'impulsion : < 200 ns
- énergie par impulsion : 100 mJ

- fréquence de répétition : 100 Hz
- gamme spectrale d'émission : 9,2 à 10,8 µm

Pour générer un rayonnement dans l'infrarouge moyen, une solution consiste à utiliser une source laser accordable constituée d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser Ti : Saphir déclenché activement par un modulateur électro-optique. Ce laser de pompe, accordable entre 700 nm et 900 nm émet des impulsions de durée 25 ns et d'énergie maximale 100 mJ à 800 nm, avec une fréquence de répétition comprise entre 1 et 20 Hz. A la sortie de l'OPO, on obtient des impulsions de 25 ns dans la gamme spectrale allant de 1 µm à 4 µm avec une énergie par impulsion de 6 mJ pour la mesure d'aérosols dans l'infrarouge [57].

D'autres mesures d'aérosols ont été réalisées à 400 nm en utilisant le même laser Ti : Saphir de pompe, doublé en fréquence par un cristal de KDP. L'énergie par impulsion à 400 nm en sortie du cristal doubleur est de 3 mJ pour 35 mJ à 800 nm délivrés par le laser de pompe [57].

Il faut noter que la mesure de concentrations d'aérosols (constituées de particules de tailles différentes) présents dans l'atmosphère est difficilement réalisable à partir de la technique de LIDAR basée sur l'utilisation d'un laser impulsionnel quasi-monochromatique. En effet, les particules de taille nanométrique diffusent moins bien le rayonnement infra-rouge (IR) que les particules micrométriques mais elles diffusent mieux les rayonnements ultra-violets (UV). Afin de détecter la présence de particules de tailles différentes (nanométriques et micrométriques), il est donc nécessaire de réaliser des systèmes de détection LIDAR multispectraux basés sur l'emploi de sources lasers accordables capables d'émettre un rayonnement à plusieurs longueurs d'onde.

L'association de deux sources lasers, l'une accordable dans la gamme spectrale de 1 à 4 µm et l'autre émettant une longueur d'onde fixe dans l'UV permet de réaliser une détection multispectrale UV-IR de particules de différentes tailles. Un tel système est complexe, onéreux et encombrant pour des applications de détections portables à faible coût. Une alternative consiste en une source laser émettant un rayonnement polychromatique de type supercontinuum. Des impulsions subnanosecondes émises par un microlaser déclenché puis

injectées dans une fibre non linéaire permettent la génération d'un tel rayonnement à large spectre. Ce type de source compacte présente les performances typiques suivantes :

- durée d'impulsion : environ 600 ps à 1 ns
- fréquence de répétition : quelques dizaines de kHz,
- énergie par impulsion : < 50 µJ
- puissance crête : quelques dizaines de kW

En terme de gamme spectrale d'émission, les sources de supercontinuum à base de microlasers impulsionnels, capable de générer un spectre allant de 400 nm à 2 µm, sont de bons candidats pour sonder des éléments chimiques dans des bandes de transparence de l'atmosphère comprises entre 1,5 et 1,9 µm. En revanche, l'énergie des impulsions (quelques µJ) est très faible comparée à celle émise par les sources à base d'OPO (quelques mJ) ou par les lasers CO_2 (100 mJ). Pour utiliser des microlasers dans des systèmes de détection LIDAR, il est donc nécessaire d'amplifier les impulsions délivrées. De même, une augmentation de la cadence de répétition serait souhaitable pour permettre une acquisition rapide d'images de la zone à analyser.

Le niveau de signal en retour sur les récepteurs des LIDARs est en général très faible, ce qui affecte le rapport signal sur bruit. Pour conserver un rapport signal sur bruit acceptable, il faut donc limiter le niveau de bruit sur les détecteurs, ce qui se fait par un fenêtrage temporel : le système de détection n'est activé que pendant un temps court, englobant l'intervalle de temps où il va recevoir le signal rétrodiffusé. Ce type d'opération nécessite une synchronisation entre la source laser et le système de détection afin de commander les instants d'ouverture et de fermeture du détecteur. Dans le cas d'une analyse à longue distance (plusieurs kms), il est facile de prélever une fraction de l'impulsion émise par la source (impulsion de déclenchement) pour déclencher le détecteur avec le retard voulu, car le temps d'aller-retour de l'impulsion jusqu'à la cible est relativement long (plusieurs dizaines de µs pour une cible située à 10 km). Mais pour une analyse à courte distance, ce temps est plus court que le temps nécessaire à l'impulsion de déclenchement pour activer le détecteur. Dans ce cas, le signal de commande ne peut plus être l'impulsion de déclenchement prélevée. La solution est alors de réaliser un déclenchement actif de la source impulsionnelle et d'utiliser le signal de déclenchement du laser pour commander aussi le détecteur. La condition est

maintenant que le temps de création de l'impulsion lumineuse (PCD) fluctue peu d'une impulsion à l'autre, afin que l'incertitude sur l'instant d'émission de l'impulsion soit suffisamment faible. Autrement dit, il faut utiliser un laser présentant une gigue temporelle réduite. En vue de permettre l'utilisation de microlasers dans des systèmes LIDARs à courte portée, nous avons étudié deux techniques innovantes de réduction de la gigue des microlasers impulsionnels basées sur l'utilisation d'une source à double cavité. Les travaux correspondants seront présentés dans le chapitre 2.

2. Cas de la cytométrie en flux

La cytométrie en flux est une technique de caractérisation de particules biologiques en suspension dans un fluide circulant à grande vitesse (5 à 10 m/s). Elle est en particulier très utilisée en hématologie pour la numération des cellules sanguines dans le but de détecter certaines pathologies (infections du sang, certains cancers). Une source laser éclaire les particules défilant dans le fluide et, par mesure de la diffraction, de la réflexion ou de l'absorption de la lumière par chacune de ces particules, il est possible d'obtenir des informations relatives à sa forme, son volume, ou sa structure interne (Figure 9). Par ailleurs, la mesure de la fluorescence endogène émise par une cellule biologique ou celle de marqueurs spécifiques d'une structure ou d'une fonction cellulaire (fluorochromes) est également utilisée comme outil d'analyse. Néanmoins, le marquage de cellules par différents fluorochromes implique d'utiliser de multiples sources lasers monochromatiques pour l'analyse, chacune émettant à une longueur d'onde compatible avec la longueur d'onde d'excitation d'un des marqueurs. Cela accroît considérablement la complexité et le coût du système d'analyse de cytométrie en flux.

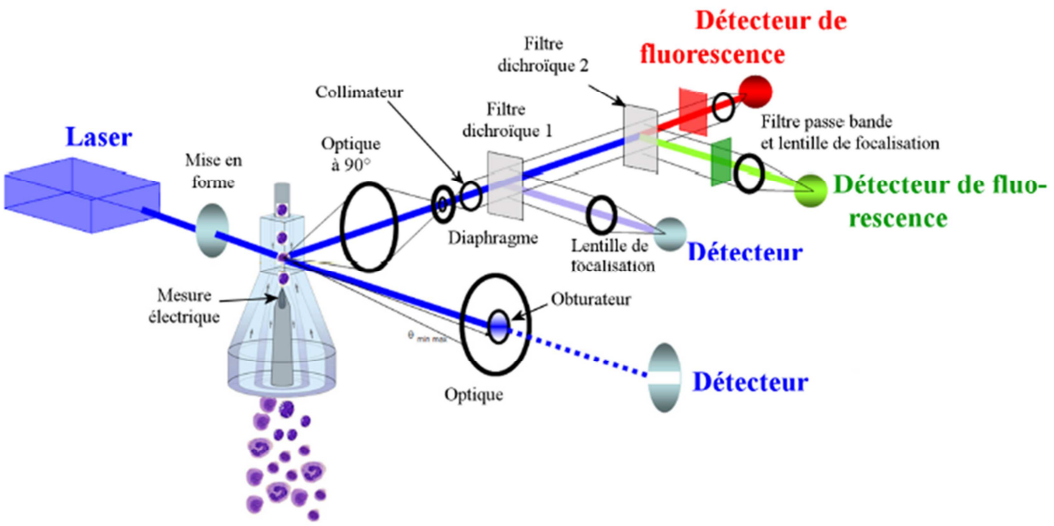

Figure 9. Schéma de principe d'un système de cytométrie en flux [58]

Afin de résoudre le problème posé par l'emploi de plusieurs lasers, on peut utiliser une source unique à large bande spectrale pour exciter simultanément les différents fluorophores. Pour obtenir une densité spectrale de puissance suffisante aux différentes longueurs d'onde nécessaires, une solution efficace est de réaliser un élargissement spectral d'un faisceau laser quasi-monochromatique intense dans un milieu non linéaire adapté. Les fibres microstructurées air/silice, dont on peut ajuster par conception la courbe de dispersion chromatique, se sont révélées d'excellentes candidates pour la génération de continuums spectraux répondant au besoin [59]. Les sources de pompe généralement utilisées pour réaliser ces élargissements spectraux sont des sources impulsionnelles générant des impulsions de forte puissance crête (lasers femtosecondes, picosecondes, nanosecondes) [60] [61] [62].

Parmi ces sources de pompe capables d'engendrer des supercontinuums, les microlasers présentent de nombreux avantages déjà soulignés en termes de compacité, de simplicité d'utilisation et de coûts. Les sources de continuum pompées par microlaser impulsionnel apparaissent donc comme très attractives pour être utilisées dans des dispositifs de cytométrie en flux pour des applications au diagnostic cellulaire.

Dans un cytomètre en flux, chaque particule est caractérisée individuellement lors de son passage devant une fenêtre d'analyse. Cela signifie que ce passage doit être rigoureusement synchrone avec l'émission d'une impulsion de la source de supercontinuum. Il

faut donc anticiper le déclenchement de l'impulsion pour permettre ce synchronisme. Pour cela, en amont de la fenêtre de mesure optique, le passage des particules est détecté dans une fenêtre de mesure électrique basée sur la modification d'impédance du fluide circulant entre deux électrodes. Le signal électrique produit au passage de la particule déclenche le processus d'émission d'une impulsion du laser qui interviendra après un délai correspondant au temps de création (PCD) nécessaire. La distance entre la fenêtre de détection électrique et la fenêtre de mesure optique est ajustée dans le cytomètre pour que le temps de transit de la particule entre ces deux fenêtres corresponde justement à ce PCD. Si le PCD fluctue d'une émission à l'autre, il se peut que l'instant d'arrivée de l'impulsion dans la fenêtre optique ne soit plus synchrone avec l'instant de passage d'une cellule. La vitesse de défilement des cellules dans le fluide étant d'environ 10 $m.s^{-1}$ et la fenêtre mesurant une centaine de microns, les fluctuations du PCD, correspondant à la gigue temporelle du laser, ne peuvent pas être supérieures à 10 µs. Il faut tenir compte également de l'incertitude sur la vitesse des particules, liée en particulier à leur forme et à leur taille. Pour cela, il faut viser une gigue encore plus faible, inférieure à 3 µs, typiquement [58]. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'utiliser des sources impulsionnelles présentant une gigue minimale. Les travaux rapportés au chapitre 2 visent à répondre à ce besoin en proposant de nouvelles sources polychromatiques à base de microlasers en régime impulsionnel, à gigue réduite.

En cytométrie en flux, le temps moyen séparant le passage de deux cellules successives à caractériser devant la fenêtre d'analyse, appelé temps intercellulaire, est d'autant plus court que la concentration de ces cellules dans le fluide porteur (nombre de cellules par µl) est élevée. La fréquence d'apparition des cellules dans la fenêtre correspond à l'inverse du temps intercellulaire. En théorie, pour analyser toutes les cellules, la fréquence de répétition du laser doit être égale à cette fréquence. Dans le chapitre II de sa thèse de doctorat, Nelly Rongeat indique le pourcentage de cellules qui peuvent être réellement analysées, en fonction de leur concentration et de la cadence de répétition du laser [58]. Elle montre par exemple que 97,1% des leucocytes passant devant la fenêtre optique peuvent être mesurés en utilisant un laser émettant de façon synchrone avec les cellules biologiques à la cadence de 18 kHz pour une gamme de sang normal (6 000 cellules biologiques / µl de sang circulant). Si la concentration en cellules augmente ou si le pourcentage de cellules à détecter est plus élevé, la cadence maximale d'émission du laser doit être accrue. On peut bien sûr utiliser un laser à verrouillage de modes dont la cadence répétition se situe dans la gamme du MHz à plusieurs

centaines de MHz mais, dans ce cas, seule une très faible fraction des impulsions émises est utile, les autres tombant sur la fenêtre en l'absence de cellule à mesurer. De plus, la complexité des lasers à modes bloqués augmente de manière rédhibitoire le coût des analyseurs sanguins, interdisant leur implantation dans des systèmes d'analyse cytométrique. On voit ici l'intérêt des microlasers fonctionnant à très haute cadence de répétition. C'est à la recherche d'une solution à cette problématique qu'est consacré le chapitre 3 de cette thèse.

3. Cas de la spectroscopie CARS

Il existe différentes techniques de spectroscopie non linéaire, dont l'une des plus communes est la spectroscopie Raman qui peut être mise en œuvre avec des lasers continus peu puissants. En revanche, pour les spectroscopies CARS et M-CARS, l'emploi de sources impulsionnelles à forte puissance crête est indispensable. Dans ce paragraphe, nous allons rapidement rappeler le principe de ces différentes formes de spectroscopie et nous mettrons l'accent sur la spectroscopie M-CARS, qui permet l'identification simultanée de plusieurs modes vibrationnels au sein d'un échantillon à analyser. Nous pourrons, par la suite, dresser le cahier des charges des sources idéales pour la mise en œuvre de cette technique. Nous identifierons des pistes d'amélioration de sources à base de microlasers qui justifieront une partie des travaux présentés dans le chapitre 4.

a. La spectroscopie Raman spontanée

Considérons une molécule possédant un niveau d'énergie fondamental (V=0) et un niveau excité (V=1), en interaction avec un photon d'énergie $E_p = h\frac{\omega_P}{2\pi}$, h étant la constante de Planck et ω_p la pulsation de l'onde lumineuse. Si la molécule se trouve initialement sur son état fondamental, le photon incident lui cède de l'énergie par diffusion inélastique, engendrant un décalage Raman vers les grandes longueurs d'onde (diffusion Stokes à la pulsation ω_S). Si elle se situe initialement dans son état excité, elle peut se désexciter en cédant de l'énergie au photon. Il en résulte un décalage Raman vers les courtes longueurs d'onde (diffusion anti-Stokes à la pulsation ω_{AS}). Les diagrammes d'énergie décrivant ces processus sont schématisés sur la Figure 10.

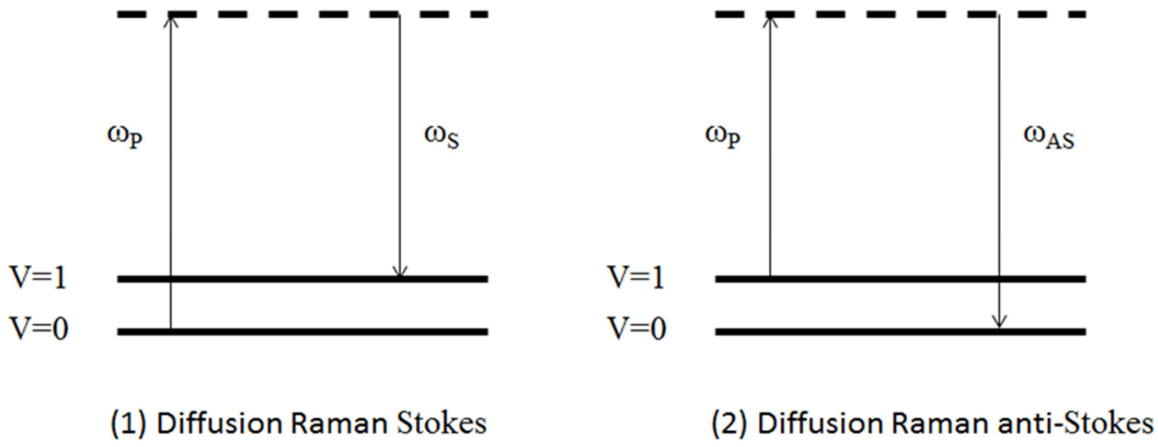

Figure 10. Diagramme d'énergie dans un processus de diffusion Raman spontanée. (1) Diffusion Raman Stokes ; 2) Diffusion Raman anti-Stokes

b. La spectroscopie CARS

i. Les processus d'interactions mises en jeu dans la spectroscopie CARS

Comme indiqué dans le préambule de ce chapitre, la spectroscopie CARS (Coherent AntiStokes Raman Spectroscopy) est une technique d'analyse non linéaire permettant de détecter les modes vibrationnels spécifiques de liaisons chimiques au sein d'un échantillon. Cette technique repose sur l'utilisation de deux ondes monochromatiques appelés « pompe » et « Stokes », respectivement aux fréquences ω_P et ω_S, spatialement et temporellement superposées sur un échantillon. Si la différence de fréquence entre ces deux ondes (« décalage spectral ») est exactement égale à la fréquence de vibration Ω_R d'une des liaisons chimiques présentes au sein de l'édifice moléculaire, alors les molécules ayant ce mode vibrationnel peuvent entrer en résonance et vibrer de manière collective et cohérente, passant de leur état fondamental d'énergie (V=0) à leur état excité (V=1) par diffusion Raman stimulée (signal CARS résonnant) (Figure 11) :

$$\omega_P - \omega_S = \Omega_R \tag{9}$$

Une seconde onde à la pulsation ω_P est utilisée pour sonder les molécules excitées (V=1). Il en résulte la génération d'une onde anti-Stokes à la pulsation ω_S selon un processus non linéaire d'ordre 3 de mélange à quatre ondes :

$$2\omega_P - \omega_S = \omega_{AS} \tag{10}$$

Finalement, la détection d'une raie à ω_{AS} est la signature de l'existence d'une vibration moléculaire à la pulsation $\Omega_R = \omega_{AS} - \omega_P$. Cette pulsation est communément exprimée en nombre d'ondes (en cm^{-1}) et vaut $\frac{1}{\lambda_{AS}} - \frac{1}{\lambda_P}$, λ_{AS} et λ_P étant respectivement les longueurs d'onde, exprimées en cm, associées aux pulsations anti-Stokes et pompe.

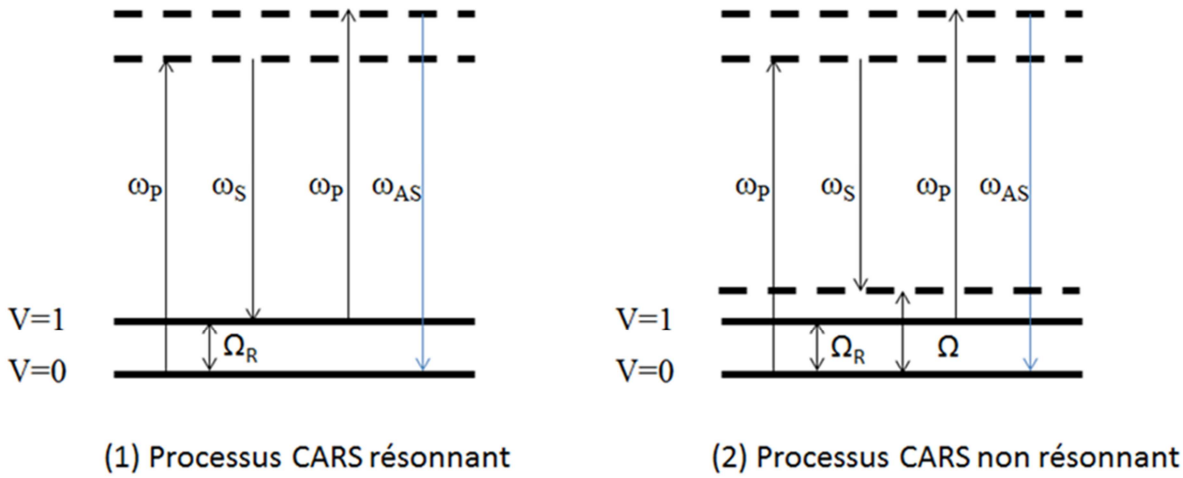

Figure 11. Diagramme d'énergie dans un processus CARS. (1) CARS résonnant ;
(2) CARS non résonnant

Plus précisément, le processus CARS est lié à la susceptibilité du troisième ordre χ^3 du milieu sondé. L'excitation de l'échantillon par les champs incidents pompe et Stokes, d'amplitudes respectives E_P et E_S, induit une polarisation de troisième ordre dont l'expression s'écrit :

$$P^{(3)}(\omega_{AS}) = \epsilon_0\, \chi^{(3)}\ {E_P}^2(\omega_P\ )E_S\ (\omega_S) \tag{11}$$

La susceptibilité du troisième ordre χ3, elle-même somme des contributions résonante $\chi_r^{(3)}$ et non résonante $\chi_{nr}^{(3)}$, s'écrit :

$$\chi^{(3)} = \chi_r^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)} \tag{12}$$

La polarisation du troisième ordre résultant de l'interaction entre les champs optiques incidents pompe et Stokes est donc constituée :

- d'une partie résonnante fonction de la réponse Raman de l'échantillon et qui est spécifique d'un mode vibrationnel

- d'une partie non résonnante, d'origine électronique

Comme le processus CARS décrit ci-dessus est un processus cohérent, il en résulte que l'amplitude du champ engendré est beaucoup plus grande que celle du champ obtenu par diffusion Raman spontanée (dans un rapport de l'ordre de 10^6). Cette amélioration très sensible du niveau du signal est cependant contrecarrée par l'existence d'un bruit de fond non résonnant qui provient des contributions électroniques de la susceptibilité du troisième ordre de l'échantillon analysé ou du solvant dans lequel il se trouve. Nous verrons plus loin qu'il existe diverses stratégies pour s'affranchir plus ou moins efficacement de ce fond non résonnant.

Afin de générer l'effet non linéaire (mélange à quatre ondes) à l'origine de la génération de l'onde anti-Stokes, il est indispensable que le faisceau pompe dispose d'une forte puissance crête. Or les sources continues génèrent des puissances insuffisantes. Par conséquent, la diffusion CARS requiert l'utilisation de sources lasers impulsionnelles (femtosecondes, picosecondes, ou nanosecondes) [63] [64] [65]. Comme le signal CARS est proportionnel au carré de l'intensité du faisceau pompe, on peut être tenté d'utiliser un laser femtoseconde délivrant des impulsions à fortes puissances crêtes, en tant que source de pompe. Mais dans ce cas, les impulsions brèves mises en jeu possèdent un spectre plus large que la largeur des raies Raman à mesurer, ce qui affecte la résolution spectrale de la mesure. En outre, une large part de l'énergie apportée par l'impulsion contribue à générer le bruit de fond non résonnant indésirable. A l'opposé, les impulsions subnanosecondes possèdent une largeur spectrale inférieure à la largeur des raies Raman. En conséquence, l'utilisation d'impulsions dans cette gamme de durées pour le signal de pompe permet d'obtenir une meilleure résolution spectrale. Les microlasers impulsionnels nanosecondes sont donc de bons candidats potentiels pour engendrer ces impulsions de pompe, sous réserve que leurs autres caractéristiques (cadence de répétition, puissance crête, etc…) conviennent.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter plus précisément quelques mises œuvre de la spectroscopie CARS en insistant sur la nature des sources utilisées et sur les différentes configurations expérimentales proposées.

ii. **Les principales configurations des microscopes CARS**

Le premier microscope CARS a été mis au point au Naval Research Laboratory à Washington par l'équipe de M. D. Duncan en 1982, en utilisant deux lasers à colorant à verrouillage de modes en régime picoseconde afin de générer les faisceaux pompe et Stokes [66]. Ces sources lasers permettent d'atteindre des décalages spectraux allant de 1900 à 2700 cm^{-1}. Dans ce premier dispositif les lasers émettent dans le visible, ce qui engendre un fort bruit non résonnant à cause de l'absorption à deux photons dans les liaisons chimiques. De plus, les faisceaux sont non colinéaires ce qui est plus difficilement gérable d'un point de vue de la mise en œuvre et ce qui entraine une résolution spatiale longitudinale plus forte sur l'échantillon.

Pour éviter ces inconvénients, Zumbusch et al ont développé en 1999 un microscope CARS basé sur l'utilisation de deux sources lasers femtosecondes Ti : Saphir émettant dans le proche infra-rouge, avec une configuration de faisceaux colinéaires [63]. Mais, on peut noter une diminution de l'efficacité et de la résolution des images CARS, à cause de la largeur de bande trop importante de l'onde de pompe.

Dans le but de détecter les vibrations des liaisons CH, OH et NH, il est nécessaire de pouvoir accéder à des décalages Raman dans la région d'empreinte digitale allant de 500 à 1800 cm^{-1}. C'est pourquoi en 2000, Haschimoto et al ont utilisé une source laser picoseconde constituée d'un amplificateur paramétrique optique (OPA) pour générer le faisceau Stokes, couplé à un amplificateur régénératif (pour le faisceau pompe). Ce microscope CARS permet ainsi d'observer des décalages spectraux couvrant la région 900 – 1750 cm^{-1}, avec une résolution spectrale de 30 cm^{-1} [67].

Il est important de noter que l'utilisation de deux sources lasers indépendantes pour générer respectivement les faisceaux pompe et Stokes requiert un système de synchronisation temporelle des impulsions. La gigue temporelle entre les impulsions pompe et Stokes provoque des fluctuations du signal CARS ce qui induit une diminution de la qualité des

images obtenues. Pour résoudre ce problème, Potma et al ont utilisé deux oscillateurs temporellement synchronisés par une horloge externe [68].

Lorsque les faisceaux pompe et Stokes sont colinéaires et focalisés dans l'échantillon, le signal CARS peut être généré dans le sens de propagation des faisceaux incidents et/ou dans le sens opposé, en fonction de la taille des échantillons, relativement à la longueur d'onde d'excitation. Plus précisément, lorsque la taille de l'échantillon est grande devant les longueurs d'onde des champs incidents pompe et Stokes, le signal CARS est émis uniquement vers l'avant, c'est-à-dire dans le sens de propagation des faisceaux incidents. Au contraire, lorsqu'elle est petite par rapport aux longueurs d'onde pompe et Stokes, le signal CARS de l'échantillon est émis vers l'avant et vers l'arrière. Concernant le signal CARS du solvant, il est généré seulement vers l'avant car il est constructif seulement dans la direction des faisceaux incidents. Il existe donc plusieurs configurations pour la détection du signal CARS comme le montre la Figure 12, suivant que l'on s'intéresse à l'émission vers l'avant ou vers l'arrière. Les techniques de détection du signal émis vers l'avant sont connues sous le nom de F-CARS (Forward-CARS). Dans ce cas, un filtre spectral placé en aval de l'échantillon permet de collecter le signal anti-Stokes. Pour des échantillons de petites tailles, il est préférable de mesurer le signal anti-Stokes émis vers l'arrière, à l'opposé du sens d'émission du signal CARS du solvant, ce qui permet d'obtenir un meilleur rapport signal à bruit [64]. La technique de détection du signal vers l'arrière, appelée E-CARS (pour Epi-CARS), est aussi illustrée sur la Figure 12.

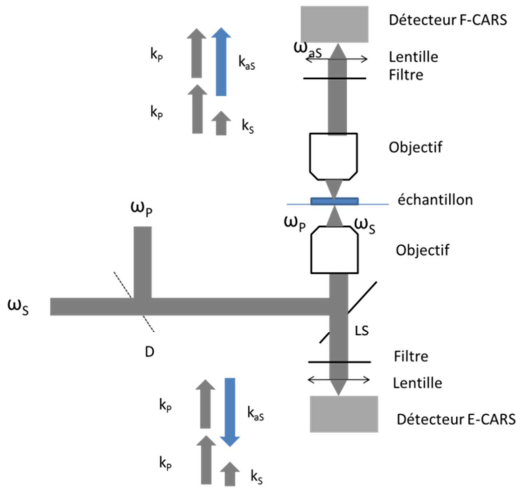

Figure 12. Schéma de principe de la détection vers l'avant (F-CARS) et vers l'arrière (E-CARS) du signal CARS. Les faisceaux pompe et Stokes sont colinéaires. D : Miroir dichroïque, LS : Lame séparatrice

Pour réduire le bruit de fond non-résonnant susceptible de masquer le signal CARS résonnant (dégradation du contraste des images obtenues, limitation de la sensibilité de détection de la technique), différentes techniques discriminantes ont été proposées depuis une dizaine d'années : P-CARS, C-CARS, T-CARS… Nous allons maintenant, brièvement, présenter le principe de ces techniques.

CARS résolu en polarisation (P-CARS) :

Dans leurs travaux précurseurs publiés en 1979, Oudar et al. ont étudié la direction de la polarisation des contributions résonnante et non-résonnante du signal CARS, en fonction de la direction de la polarisation des ondes pompe et Stokes [69]. Ces travaux montrent que si les faisceaux Stokes et pompe sont linéairement polarisés, alors les deux contributions au signal CARS sont elles aussi linéairement polarisées, mais pas exactement dans la même direction. La direction de polarisation de chacune d'elle dépend en effet de l'angle ϕ entre les polarisations des faisceaux Stokes et pompe, mais aussi des composantes du tenseur des susceptibilités du troisième ordre $\chi_{NR}^{(3)}$ pour ce qui concerne la contribution non-résonnante, ou $\chi_{R}^{(3)}$pour ce qui concerne la contribution résonnante. En plaçant un polariseur entre l'échantillon et le détecteur, orienté perpendiculairement à la polarisation de la contribution non résonnante, on élimine totalement le fond non résonnant. On atténue aussi fortement le

signal résonnant, mais le rapport signal sur bruit reste très nettement amélioré. La Figure 13 représente un microscope P-CARS (Polarisation-CARS), mis en œuvre par Cheng, et dans lequel les faisceaux pompe et Stokes sont en configuration colinéaire [70].

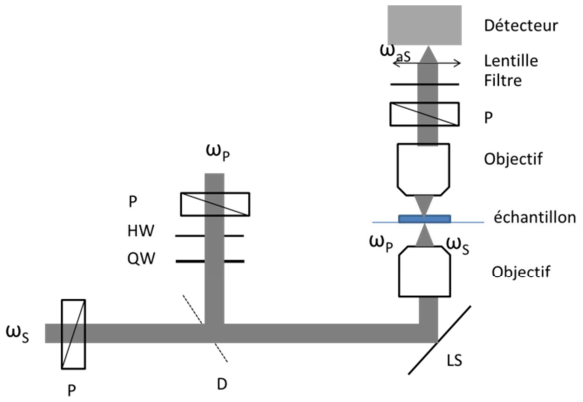

Figure 13. Schéma représentant le principe du microscope P-CARS en configuration colinéaire. P : Polariseur, HW : Lame λ/2, QW : Lame λ/4, D :Miroir , LS : Lame séparatrice

CARS utilisant des ondes contrapropagatives (C-CARS) :

Comme cela a déjà été dit, le signal CARS du solvant est constructif uniquement dans la direction des faisceaux excitateurs, celui de l'échantillon est généré dans le sens de propagation du faisceau pompe. Ainsi, en utilisant des faisceaux contrapropagatifs, le fond non résonnant du solvant est donc supprimé par les interférences destructives des ondes pompe et Stokes [71].

CARS résolu en temps (T-CARS) :

Le processus non résonnant d'origine électronique est quasi instantané, tandis que le processus résonnant qui correspond à une vibration moléculaire a un temps de relaxation de plusieurs centaines de femtosecondes. Si on excite le milieu d'intérêt avec des impulsions pompe et Stokes très brèves et que l'on sonde ensuite ce milieu avec une impulsion sonde retardée d'un temps τ suffisant pour que le signal non résonnant soit déjà relaxé, alors le signal anti-Stokes que l'on récoltera sera uniquement dû à la contribution résonnante. C'est ce principe que Volkmer et al ont développé dans une technique appelée T-CARS pour supprimer le fond non résonnant (Figure 14) [72]. Par exemple, dans le cas de l'analyse de

billes de polystyrène, le rapport entre signal résonnant et fond non résonnant est de 3 lorsque $\tau = 0$, mais il atteint 35 lorsque $\tau = 484$ fs, les impulsions pompe, Stokes et sonde, produites à partir d'un laser Ti:saphir, ayant une durée d'environ 100 fs.

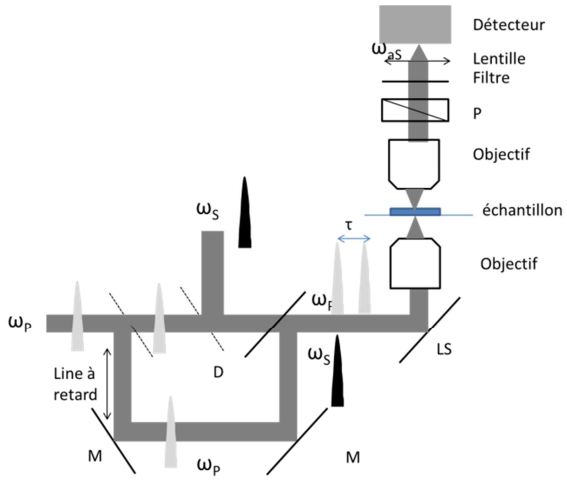

Figure 14. Schéma de principe du microscope résolue en temps, appelée T-CARS ; τ est le délai temporel entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde, LS : lame séparatrice, M : miroir

c. La spectroscopie M-CARS

La détection par spectroscopie CARS d'un mode vibrationnel donné d'une liaison moléculaire suppose que l'écart fréquentiel entre les ondes pompe et Stokes d'excitation correspond exactement à la fréquence de ce mode. Par conséquent, pour détecter d'autres modes vibrationnels à des fréquences différentes, il faut changer la longueur d'onde de pompe et/ou la longueur d'onde Stokes : soit on change de laser pour chaque liaison à analyser, ce qui n'est pas réaliste compte tenu du coût et de la complexité de mise en œuvre que cela engendrerait, soit on fait varier la longueur d'onde d'émission de l'une des sources ce qui signifie que la détection de plusieurs modes vibrationnels ne peut pas se faire de manière simultanée.

Une solution pour pouvoir détecter simultanément plusieurs modes vibrationnels est d'utiliser un faisceau « pompe » monochromatique à la pulsation ω_P et un faisceau « Stokes » polychromatique. Cette technique, permettant de sonder le milieu par une excitation multi longueurs d'onde, est appelée CARS Multiplex (M-CARS). Ce processus est décrit par le diagramme d'énergies représenté à la Figure 15. Par cette technique, l'enregistrement d'un

spectre unique donne une information plus complète sur les différents types de liaisons moléculaires présentes au sein d'un milieu.

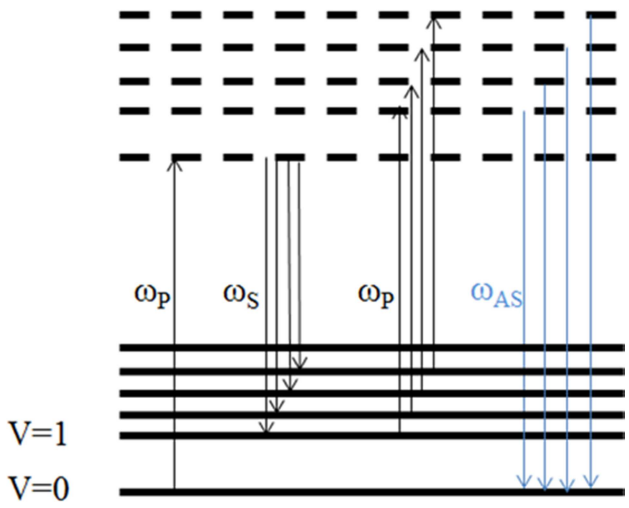

Figure 15. Diagramme d'énergie du processus M-CARS

Le faisceau Stokes polychromatique à large bande spectrale peut être un continuum engendré dans une fibre non linéaire monomode, ce qui présente l'avantage d'offrir une densité spectrale de puissance appréciable dans un mode spatial unique uniphase. Pour engendrer ce continuum, la puissance lumineuse doit être suffisamment élevée, ce qui explique que l'on fasse appel à des sources impulsionnelles. La source de pompe devant elle aussi être de type impulsionnel (voir la justification plus haut), il se pose alors le problème de la synchronisation des temps d'arrivée des impulsions pompe et Stokes sur l'échantillon. Pour garantir le synchronisme voulu, la solution est d'utiliser une source impulsionnelle unique pour fournir le signal de pompe et engendrer le continuum. Le faisceau émis est donc divisé en deux, une partie étant utilisée en tant qu'onde de pompe, l'autre étant injectée dans une fibre non linéaire microstructurée afin d'obtenir un signal Stokes à large bande spectrale de type continuum. On trouve dans la littérature de nombreux exemples de microscopes M-CARS dont on présente ci-dessous quelques exemples en fonction de la durée des impulsions de la source.

- systèmes M-CARS à sources femtosecondes :

En 2003, Paulsen a mis au point un microscope M-CARS basé sur l'utilisation d'un laser Ti : Saphir à verrouillage de mode (50 fs, à 76 MHz, λ=795 nm et $\Delta\lambda$=50 nm) [73]. Une

fibre microstructurée de longueur 40 mm permet de générer un faisceau pompe large bande par auto-décalage en fréquence de solitons allant de 625 nm à 900 nm (avec un pic maximal à 643 nm) tandis qu'une partie du faisceau incident à 795 nm est utilisée comme faisceau Stokes. En changeant la longueur d'onde du laser, il est possible d'exciter d'autres modes vibrationnels et d'atteindre une large gamme spectrale (de 1000 à 3000 cm^{-1}).

Dans un montage proposé par Kee, on n'utilise plus une fibre non linéaire uniforme le long de l'axe, mais une fibre amincie de type « taper » de longueur 9 mm. Ce dispositif permet de générer un faisceau Stokes large bande, allant de 500 nm à 1000 nm à partir d'impulsions issues également d'un laser Ti : Saphir [74]. On peut alors exciter simultanément les modes vibrationnels sur une large gamme spectrale allant jusqu'à 2500 cm^{-1}. D'autres configurations basées aussi sur l'utilisation de ce type de laser femtoseconde ont été imaginées, pour coupler différentes techniques CARS. Par exemple, dans un système proposé par Kano et al., la technique du CARS résolue en temps (T-CARS) est associée au CARS multiplex afin de supprimer le bruit de fond non résonnant en choisissant judicieusement le délai temporel entre les deux photons de pompe [75]. Les impulsions de pompe et Stokes ont respectivement une énergie de 120 pJ et 140 pJ. La gamme spectrale accessible est de 2500 cm^{-1}. La Figure 16 représente le schéma de principe de ce microscope M-CARS.

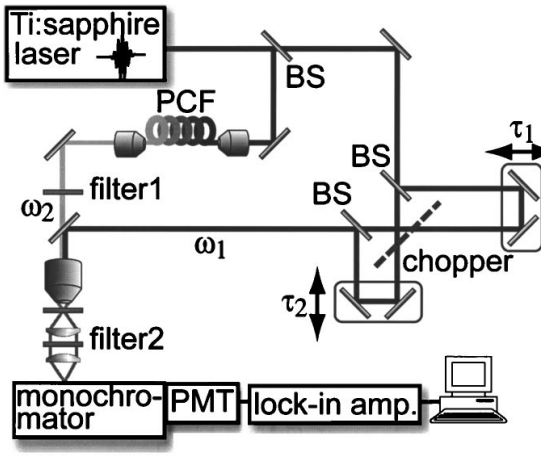

Figure 16. Schéma de principe d'un microscope combinant les techniques M-CARS et T-CARS [75]

- systèmes M-CARS à sources picosecondes :

En 2005, Petrov a utilisé un oscillateur Nd :YAG générant à 1064 nm des impulsions picosecondes dont une partie est injectée dans une fibre silice dopée GeO_2 afin de produire un supercontinuum allant de 1064 nm à 1300 nm destiné à jouer le rôle de faisceau Stokes. Comme la bande spectrale du supercontinuum est plus étroite que celle obtenue dans les fibres microstructurées, la gamme des décalages spectraux accessibles se trouve réduite (de 800 à 1700 cm^{-1}) [76]. Plus récemment, en 2011, Sébastien Michel a utilisé un laser picoseconde Nd : Vanadate émettant à 1064 nm des impulsions de 6 ps, à 34,7 MHz [77]. Une partie du faisceau émis est couplé dans une fibre PCF (1 m). Le faisceau Stokes obtenu en sortie s'étend de 750 à 1150 nm, c'est-à-dire sur une plage plus large que dans le dispositif de Petrov. L'autre partie du faisceau émis est utilisée comme faisceau de pompe. L'énergie par impulsion et la puissance moyenne pour les faisceaux pompe et Stokes sont respectivement 3 nJ (105 mW) et 2 nJ (70 mW). Dans de telles conditions, la gamme spectrale accessible est élargie, de 600 à 2000 cm^{-1}.

Dans les exemples ci-dessus, les impulsions utilisées sont très courtes, ce qui affecte à la fois la résolution spectrale du système et le rapport signal sur bruit, comme cela a été expliqué précédemment. C'est pourquoi l'emploi de sources nanosecondes ou sub-nanosecondes apparait plus judicieux.

- systèmes M-CARS à sources nanosecondes :

Le premier microscope large bande M-CARS en régime nanoseconde a été proposé par Okuno et al. en 2007. Ce dispositif mettait en jeu un microlaser Nd :YAG passivement déclenché délivrant des impulsions de 1 ns à 1064 nm à la cadence de 6,6 kHz, avec une énergie par impulsion de 8 µJ suivi d'un doublage de fréquence par un cristal de LBO. Une fraction du résidu de l'onde fondamentale à 1064 nm est prélevée pour servir d'onde de pompe, le reste ainsi que la seconde harmonique étant couplés dans une fibre microstructurée afin de générer un faisceau Stokes ultralarge bande. Le double pompage permet d'obtenir un supercontinuum plus homogène que dans le cas du simple pompage à 1064 nm en raison de la suppression de l'effet Raman stimulé autour de 532 nm. L'excitation vibrationnelle est alors permise dans une très large gamme spectrale comprise entre 800 et 3000 cm^{-1}. Les impulsions pompe et Stokes ont toutes les deux une énergie de 150 nJ. La Figure 17 montre le dispositif

expérimental du microscope M-CARS développé par Okuno ainsi que des spectres de cyclohexane obtenus dans deux gammes spectrales différentes, avec un temps d'exposition de 1 mn [78].

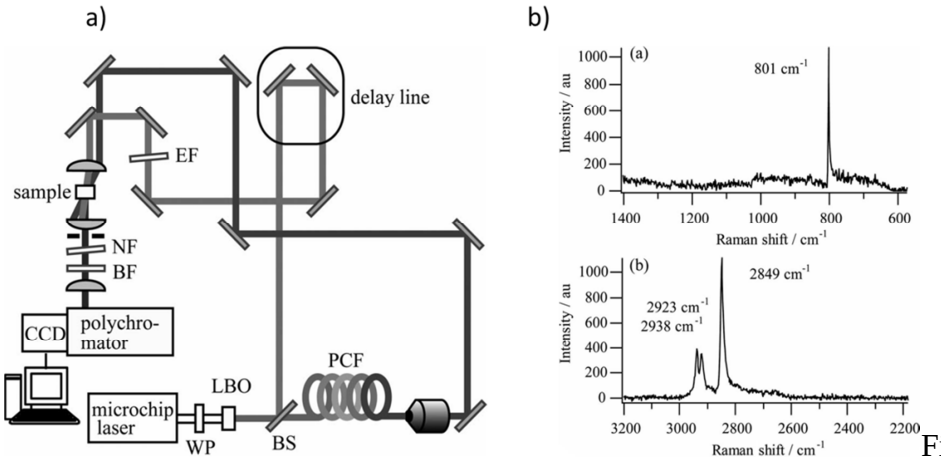

Figure 17. a) Schéma du microscope M-CARS développé par Okuno, utilisant une fibre PCF pour la génération du supercontinuum ; b) Spectres M-CARS du cyclohexane dans les gammes spectrales 600-1400 cm^{-1} et 2200-3200 cm^{-1} [78]

Dans un montage similaire, avec le même microlaser mais sans doublage de fréquence, l'énergie des impulsions du faisceau de pompe est de 800 nJ [79]. L'intérêt du simple pompage dans la fibre non linéaire est d'obtenir un faisceau pompe plus énergétique (800 nJ) que dans le cas du double pompage (150 nJ). Cela permet de réduire le temps d'acquisition des spectres d'échantillons : ainsi, des spectres de billes de polystyrène ont été mesurés avec un temps d'exposition de 1 s. La Figure 18 montre un spectre d'une cellule de tabac (Nicotiana tabacum) et une image CARS du décalage Raman à 2902 cm-1 due à la vibration de la liaison C-H. L'étroite largeur spectrale de l'impulsion de pompe permet l'obtention d'une haute résolution (< 1 cm-1). L'augmentation de la vitesse d'acquisition des spectres est également possible en utilisant un microlaser Nd :YAG avec une fréquence de répétition plus élevée (33 kHz). Des temps d'enregistrements de quelques dizaines de millisecondes ont ainsi été obtenus [65].

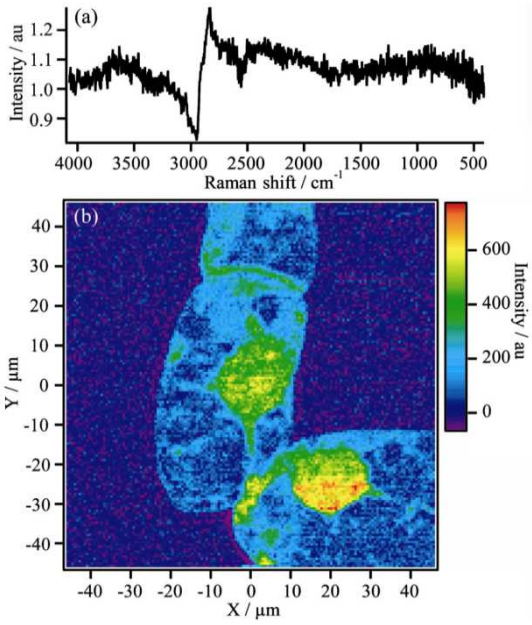

Figure 18.a) Spectre CARS d'une cellule de tabac (Nicotiana tabacum) ; b) Image CARS du décalage Raman à 2902 cm^{-1} due à la vibration de la liaison C-H, le temps d'exposition pour chaque pixel est de 300 ms [79]

Récemment, Hiramatsu et al ont développé une technique combinant M-CARS et P-CARS, pour déterminer la chiralité d'une molécule [80]. Dans cette technique appelée CARS ROA (pour CARS Raman Optical Activity) le bruit de fond achiral peut être supprimé en exploitant la polarisation du signal CARS (P-CARS) car la polarisation du signal CARS des molécules chirales est orthogonale à la polarisation correspondant au bruit de fond des molécules achirales. Par cette technique, le rapport signal chiral sur bruit achiral peut être significativement amélioré.

La spectroscopie CARS peut être utilisée pour de très nombreuses applications dont voici quelques exemples :

- détermination de la composition moléculaire dans des cellules vivantes. La spectroscopie CARS peut aussi être combinée avec d'autre moyen d'analyse non linéaire tels que la SHG (Second Harmonic Generation), la THG (Third Harmonic Generation), ou la TSFG (Third Sum Frequency Generation) [81]. La SHG est une technique d'imagerie permettant de sonder les tissus cellulaires comme par exemple les fibres de collagènes tandis que la TSFG permet de différencier les interfaces au sein d'une cellule.

- obtention d'informations sur l'orientation des molécules présentes dans des structures particulières telles que des cheveux par l'exploitation de la polarisation résolue en temps du signal CARS [82].
- étude de la dynamique d'absorption de tensioactifs dans des cellules vivantes par la technique de la spectroscopie CARS résolue en temps [83].

Le Tableau 4 ci-dessous indique les énergies par impulsion pompe et Stokes utilisées dans quelques systèmes de microspectroscopie M-CARS femtoseconde, picoseconde et nanoseconde, ainsi que la résolution spectrale obtenue et la gamme spectrale accessible.

Source Laser	τ_{pulse}	f_{rep}	E_P	E_S	Résolution spectrale	Gamme spectrale accessible	Référence
Ti :Saphir	100 fs	80 MHz	120 pJ	140 pJ	24 cm^{-1}	825 à 3650 cm^{-1}	[75]
Nd : Vanadate	6 ps	34.5 MHz	3 nJ	2 nJ	Non renseigné	600 à 2000 cm^{-1}	[77]
Nd :YAG	1 ns	33 kHz	4.5 µJ	Non renseigné	0. 1 cm^{-1}	1000 à 3000 cm^{-1}	[65]

Tableau 4. Caractéristiques des sources lasers utilisées en spectroscopie M-CARS. τ_{pulse} est la durée des impulsions, f_{rep} la fréquence de répétition des impulsions, E_P l'énergie par impulsion pompe, E_S l'énergie par impulsion Stokes

La bibliographie montre que le faisceau émis par un microlaser Nd:YAG impulsionnel nanoseconde permet d'engendrer des faisceaux pompe et Stokes (continuum spectral développé dans une fibre non linéaire) présentant les caractéristiques suivantes, adaptées à la microspectroscopie M-CARS:

- un faisceau Stokes supercontinuum allant de 1100 à 1800 nm avec une énergie par impulsion d'environ 150 nJ,
- un faisceau pompe à 1064 nm, avec une énergie par impulsion (focalisée sur l'échantillon) d'environ 800 nJ pour une fréquence de répétition de 33 kHz
- un décalage spectral accessible de 3000 cm^{-1}
- une résolution spectrale meilleure que 1cm^{-1}.

L'amélioration de l'efficacité de génération du signal CARS est conditionnée par une bonne superposition spatiale des faisceaux pompe et Stokes sur l'échantillon. Dans les différents dispositifs de spectroscopie M-CARS décrits précédemment, les faisceaux incidents colinéaires se propagent en espace libre jusqu'à l'échantillon. Une technique assurant une superposition parfaite des faisceaux consiste à les injecter tous les deux dans une même fibre optique monomode (Single Mode Fiber = SMF). En 2006, Wang a utilisé dans un premier temps une fibre SMF (diamètre de mode de 5µm, longueur de 1 m) et dans un second temps une fibre à large aire modale (Large Mode Area = LMA) de diamètre de cœur égal à 16 µm et de longueur identique [84]. Dans la fibre SMF, l'automodulation de phase (self phase modulation = SPM) entraîne une modification du profil spectral de l'impulsion de pompe (distorsion) ce qui réduit significativement l'efficacité du signal CARS. Combiné à l'effet de dispersion chromatique, le profil temporel de l'impulsion pompe est également modifié ce qui affecte son recouvrement spatial avec l'impulsion Stokes et contribue à une diminution de l'efficacité du signal CARS. En revanche, dans la fibre LMA, les effets de SPM sont négligeables et l'excellent recouvrement spatial des faisceaux permet d'obtenir un signal CARS avec une bonne résolution spatiale (0,80 µm). Cette excellente superposition spatiale des deux faisceaux sur l'échantillon, obtenue grâce au déport dans une fibre unique, a cependant un coût en termes de puissance disponible à cause des pertes de couplage inévitables à l'entrée de cette fibre. Pour une mise en œuvre performante, des efforts devront être consentis pour limiter ces pertes autant que possible. A plus long terme, une telle configuration ouvre la voie vers le développement d'un système endoscopique M-CARS pour des caractérisations in-vivo in-situ.

Cet état de l'art succinct sur la spectroscopie M-CARS montre que l'obtention d'une haute résolution spectrale est parfaitement compatible avec l'utilisation de sources subnanosecondes de type microlaser passivement déclenché. Comme pour les applications au LIDAR ou à la cytométrie en flux, certaines performances de ces sources doivent cependant être maximales, en particulier en ce qui concerne la puissance crête des impulsions. Plus largement, c'est l'ensemble des sources pompe et Stokes qui doit être optimal en présentant le meilleur synchronisme et le meilleur recouvrement spatial sur l'échantillon. Ce travail d'optimisation constituera la partie préliminaire des travaux rapportés au chapitre 4.

Conclusion

Nous avons dans un premier temps décrit les différents types de lasers permettant la génération d'impulsions : les lasers déclenchés activement et passivement, les lasers à commutation du gain et les lasers à verrouillage de modes. Les lasers à déclenchement actif génèrent des impulsions de durée allant de la centaine de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes à des cadences pouvant atteindre quelques centaines de kHz. Leur principal atout réside dans la potentialité de synchroniser leur déclenchement avec une source externe et d'autres équipements optiques ou électroniques. Les impulsions émises par les lasers déclenchés passivement ont des durées généralement plus courtes (jusqu'à une trentaine de picosecondes) avec des cadences généralement inferieures à la centaine de kilohertz, avec l'inconvénient d'être potentiellement affectées par une forte gigue temporelle. On note également une variation forte du temps de construction de l'impulsion en fonction de la cadence d'émission de la source. Qu'ils soient à déclenchement actif ou passif, ces lasers ont la capacité à émettre des impulsions à puissances crêtes élevées permettant leur utilisation dans les applications basées sur l'exploitation d'effets non linéaires (conversion de couleur, génération de continuum pour l'imagerie cellulaire...).

Pour leur part, les lasers à verrouillage de modes permettent l'émission d'impulsions de durée très courtes (picoseconde, femtoseconde) à des fréquences de répétition très élevées pouvant atteindre plusieurs mégahertz. La puissance crête émise est également très forte avec plusieurs centaines de kilowatts voire une centaine de mégawatts pour les sources pompées par lampe flash. Néanmoins, ce type de source présente les inconvénients d'être encombrantes et onéreuses. Elles ne sont donc pas adaptées pour être utilisées dans des systèmes d'analyse compacts à faible coût comme des analyseurs de sang portables pouvant réaliser un tri cellulaire.

Enfin, nous avons décrit quelques techniques d'analyse ou de détection nécessitant l'utilisation de sources lasers en régime impulsionnel. Dans le domaine du LIDAR, l'obtention de hautes résolutions longitudinales passe par la mise en œuvre de sources émettant des impulsions brèves (sub-nanosecondes), avec une faible gigue temporelle (inférieure à la microseconde). Pour les systèmes embarqués ces sources doivent être compactes, robustes, de faible coût et économes en énergie. Pour la cytométrie en flux, la synchronisation du passage

d'une cellule devant la fenêtre de détection avec l'émission d'une impulsion permet en minimisant les coûts, d'utiliser des sources lasers polychromatiques mais impose l'utilisation de sources impulsionnelles déclenchées avec une faible gigue temporelle et une bonne stabilité en amplitude à toutes les longueurs d'onde (fluctuations inferieures à 6%).

Les microlasers impulsionnels répondent à la plupart des critères énoncés ci-dessus, à l'exception de celui relatif à la gigue qui demeure trop importante dans ce type de source (quelques microsecondes). L'éligibilité des microlasers pour ces applications passe donc par la réduction de la gigue temporelle des impulsions. Le chapitre 2 de cette thèse présentera les travaux que j'ai réalisés sur deux sources impulsionnelles à deux cavités comportant un microlaser, en vue de réduire significativement la gigue temporelle des impulsions émises.

Une autre problématique relative aux sources impulsionnelles pour certaines applications la cadence de répétition des impulsions. En cytométrie en flux cette cadence doit être supérieure à un seuil limite pour détecter un pourcentage suffisant de cellules dans un flux à forte concentration. La réalisation d'images en spectroscopie M-CARS nécessite aussi l'utilisation de sources à haute fréquence de récurrence afin de limiter le temps d'acquisition. Dans le chapitre 3, je présenterai une étude préliminaire sur des microlasers à fibre, de structure très simple, que j'ai conçus pour émettre à une cadence dépassant de plusieurs ordres de grandeur la cadence des microlasers classiques (quelques MHz au lieu de quelques dizaines de kHz habituellement).

Les microlasers impulsionnels nanosecondes ont aussi prouvé leur intérêt pour générer les signaux pompe et Stokes pour la spectroscopie M-CARS. Certes, les sources femtosecondes ou picosecondes présentent l'avantage d'émettre des impulsions à plus forte puissance crête, ce qui favorise l'obtention d'une plus forte puissance du signal CARS. Mais le spectre des impulsions est souvent trop large, ce qui nuit à la résolution spectrale du système et augmente le niveau de signal non-résonnant indésirable. Des sources nanosecondes à spectre plus étroit sont donc préférables à condition que leur puissance crête soit suffisante.

Dans le chapitre 4 de cette thèse, je présenterai les travaux que j'ai effectués pour mettre au point une source d'excitation performante pour la spectromètrie M-CARS, à partir d'un microlaser sub-nanoseconde. J'y présenterai aussi les résultats qu'elle m'a permis d'obtenir concernant la réponse spectrométrique de divers types d'échantillons analysés sous

champ électromagnétique impulsionnel, ce champ étant lui-même produit grâce au déclenchement de photoconducteurs commandé par la même source laser que celle servant à faire le système d'analyse CARS.

Chapitre 2 : Etude d'une méthode de réduction de la gigue temporelle des microlasers passivement déclenchés, et recherche d'un fonctionnement à haute cadence de répétition

Introduction

Nous avons présenté, dans le premier chapitre, différentes applications de mesures à distance utilisant des sources lasers impulsionnelles. Certaines d'entre elles, comme le LIDAR à courte portée ou la cytométrie en flux, exigent de maitriser l'instant d'émission des impulsions. Pour cela, il est nécessaire non seulement de minimiser les fluctuations du temps de création de ces impulsions (pulse creation delay = PCD) mais aussi de minimiser la gigue temporelle qui se rajoute à la variation du PCD. La somme de ces deux contributions constitue donc les fluctuations totales de l'instant d'émission de l'impulsion correspondant à la gigue temporelle de la source.

Dans ce deuxième chapitre, je rappellerai les causes de la gigue temporelle, et je présenterai un état de l'art concernant les différentes techniques existantes pour réduire la gigue des lasers déclenchés passivement. Je décrirai en particulier un type de source imaginé au laboratoire dans le cadre de travaux antérieurs, basée sur l'utilisation de deux cavités imbriquées, et fonctionnant sur un principe de déclenchement hybride actif/passif. Après avoir analysé ses performances, je présenterai une version plus élaborée sur laquelle j'ai travaillé, conçue pour permettre une augmentation de sa cadence maximale de répétition. J'exposerai à cette occasion le modèle de simulations numériques que j'ai développé pour calculer la gigue des impulsions émises.

I. La gigue temporelle des lasers déclenchés

1. Généralités sur la gigue temporelle

a. Définition et mesure de la gigue temporelle

La gigue temporelle d'un laser impulsionnel traduit l'incertitude sur l'instant d'émission d'une impulsion. Elle est expérimentalement évaluée grâce à la mesure répétitive de l'écart temporel entre deux impulsions consécutives. Pour la mesurer, on détecte à l'aide d'une photodiode rapide les impulsions émises par le laser et on adresse le signal électrique produit sur une des voies de mesure d'un oscilloscope. Si le laser est déclenché activement, c'est le signal externe de déclenchement du laser qui sert à déclencher l'oscilloscope (voie trigger). Pour un laser déclenché passivement, ce signal externe de référence n'existe pas, et ce sont les impulsions elles-mêmes qui servent au déclenchement de l'oscilloscope. La gigue temporelle se traduit par une variation de la fréquence de récurrence de la source.

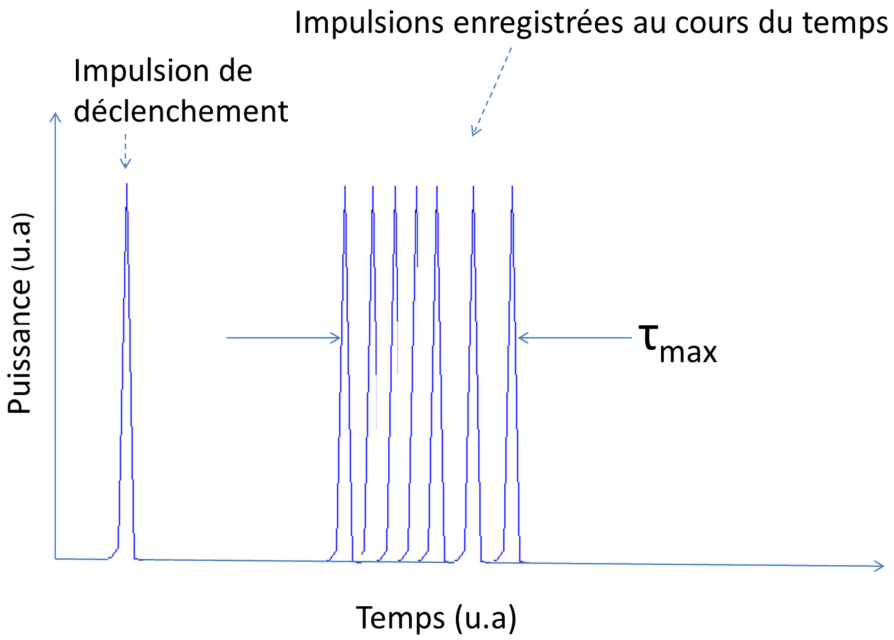

Figure 19. Mesure de la gigue temporelle totale τ_{max} sur un train de N impulsions

La gigue temporelle totale τ_{max} sur N impulsions est définie comme la valeur maximale de la gigue, c'est à dire la différence entre le plus grand et le plus petit délai mesurés entre deux impulsions successives, dans ce paquet de N impulsions (Figure 19).

La gigue temporelle moyenne τ_{moy}, est mesurée en tenant compte de la statistique sur les instants d'émission des impulsions, par rapport à l'émission de l'impulsion précédente. Pratiquement, on trace, sur l'oscilloscope déclenché comme décrit précédemment, l'énergie cumulée des N impulsions en fonction de leur instant d'arrivée. τ_{moy} est la largeur à mi-hauteur de la courbe (Figure 20).

La gigue relative totale (resp. moyenne) est le rapport entre la gigue totale (resp. moyenne) et la période moyenne T d'émission du laser.

$$gigue\ relative\ totale\ (resp.moyenne) = \frac{gigue\ absolue\ totale\ (\text{resp.}moyenne)}{T} \quad (13)$$

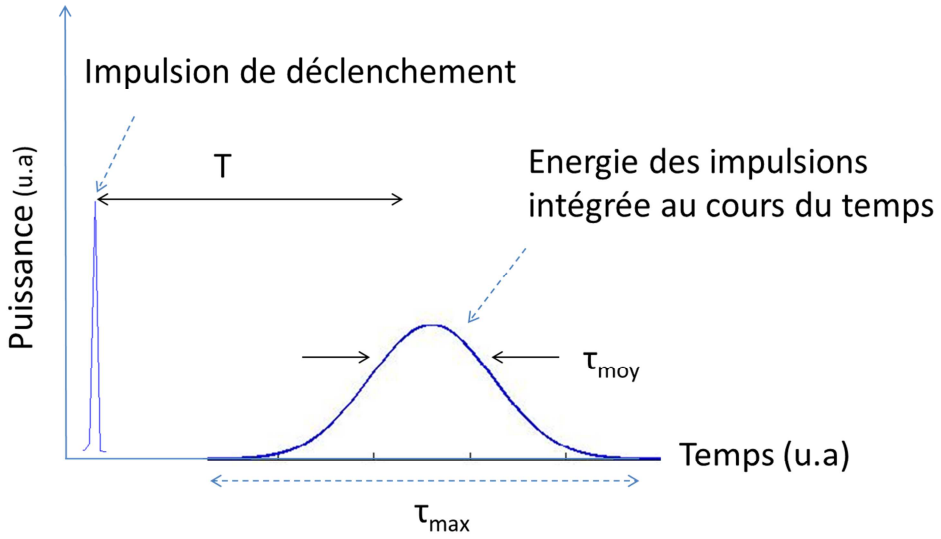

Figure 20. Mesure de la gigue moyenne τ_{moy} des impulsions émises par un laser impulsionnel ; T est la période de récurrence moyenne

b. **Causes de la gigue temporelle dans les lasers déclenchés**

La gigue temporelle des lasers déclenchés est inhérente au processus statistique d'émission spontanée à partir duquel l'émission laser commence à se construire. De ce fait,

les lasers déclenchés émettent des impulsions avec une gigue inévitable. Le caractère aléatoire du bruit d'émission spontanée a pour conséquence que le seuil d'émission laser n'est pas une valeur fixe mais est plutôt défini comme une limite basse en dessous de laquelle l'émission laser ne peut avoir lieu [20]. Au-dessus de ce seuil (à l'instant t1 sur la Figure 21a), l'émission stimulée permet à l'impulsion de se construire plus ou moins rapidement, en fonction du gain dans la cavité. La fenêtre d'inversion de population à l'intérieur de laquelle l'émission laser peut démarrer, représentée en gris, s'étale sur un temps δT dont la durée est l'incertitude absolue sur l'instant d'émission de l'impulsion. Cette durée, qui conditionne l'ampleur de la gigue de la source, sera d'autant plus faible que la pente de l'inversion de population sera forte, autrement dit que la puissance de pompe sera élevée (Figure 21b).

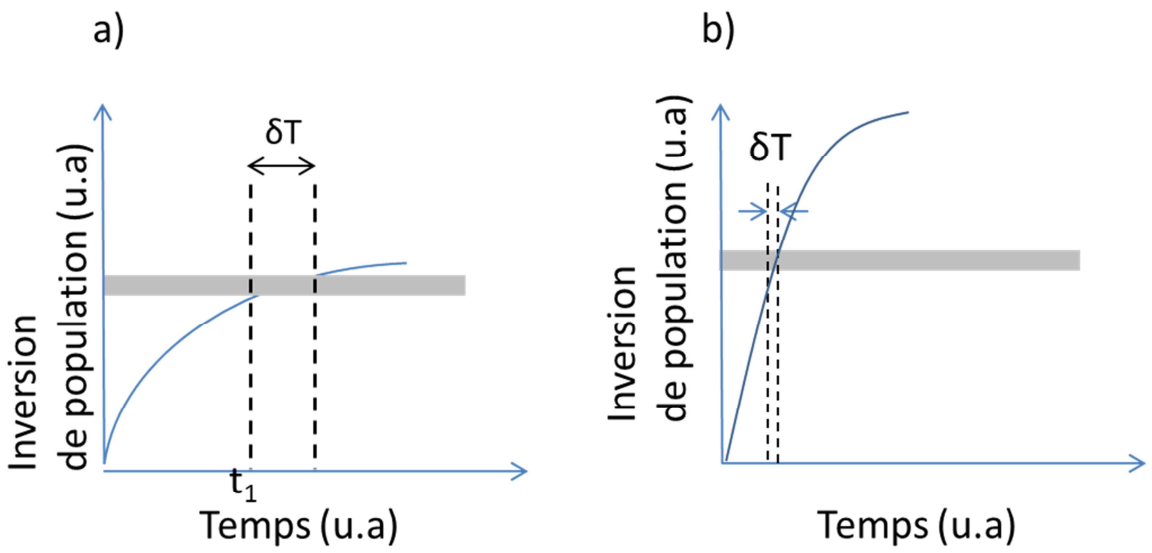

Figure 21. Schéma représentant l'inversion de population en fonction du temps : a) pour une faible puissance de pompe ; b) pour une forte puissance de pompe

Le travail présenté dans ce chapitre traite des techniques de réduction de la gigue des lasers déclenchés passivement qui présentent l'inconvénient d'émettre des impulsions avec une gigue temporelle importante, de l'ordre de quelques microsecondes.

2. Quelques techniques existantes pour réduire la gigue temporelle

Comme cela a déjà été explicité dans le chapitre précédent, la technique de commutation du gain consiste à moduler la puissance de la diode de pompe entre deux niveaux : un niveau bas et un niveau haut comme le montre la Figure 22. Lorsque la diode délivre une faible puissance, le milieu amplificateur est pompé de manière telle que l'inversion de population augmente lentement sans que le seuil d'émission laser soit atteint. Lorsque la puissance de la diode est commutée vers un fort niveau, l'apport d'énergie dans le milieu à gain entraine une brutale augmentation de l'inversion de population ce qui permet d'atteindre très rapidement le seuil d'émission laser. Le processus de création de l'impulsion est donc contrôlé activement en commutant la puissance de la diode de pompe de son niveau bas vers son niveau haut.

Afin de réduire la gigue temporelle d'un laser solide Nd :YAG déclenché passivement, Khurgin a proposé, en 2002, un système de modulation du gain dans lequel deux diodes générant des impulsions rectangulaires sont utilisées pour pomper le milieu amplificateur [20]. La première diode délivre une puissance faible pendant 500 µs permettant de pomper le laser juste en dessous de son seuil d'émission laser. La deuxième diode génère une forte puissance pendant 1 µs. Par ce système de double pompage synchronisé, une réduction de la gigue absolue a pu être obtenue passant de 6 µs en fonctionnement libre (microlaser pompé par une diode non modulée) à 0,5 µs, soit une réduction d'un facteur 12.

Plus récemment, Shalatof a eu recourt à cette technique pour réduire la gigue temporelle d'un laser Nd :CGGG passivement déclenché par un absorbant saturable Cr :YAG [85]. Pompé de façon continue, le laser émet des impulsions avec une gigue absolue de 22 µs. En modulant la puissance de la diode de pompe, on réduit la gigue absolue des impulsions émises jusqu'à 3 µs.

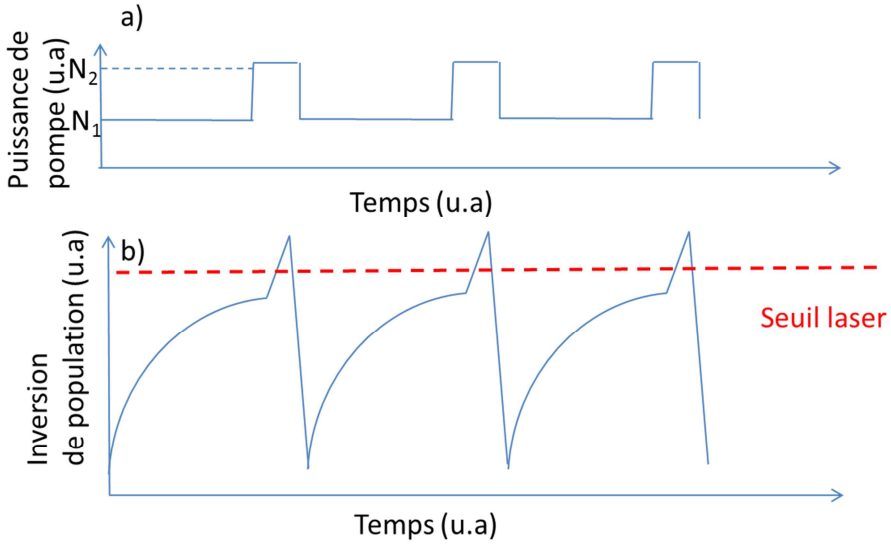

Figure 22. Commutation de la puissance de pompe d'un niveau bas (N_1) vers un niveau haut (N_2) (a) ; et inversion de population associée en fonction du temps (b)

Il est aussi possible de réduire la gigue temporelle des lasers passivement déclenchés en associant dans la cavité un modulateur actif et un absorbant saturable. Ce déclenchement hybride permet de combiner les avantages des techniques actives et passives. Wang a utilisé un modulateur acousto-optique placé dans la cavité d'un microlaser dont le cristal YAG est codopé en ions amplificateurs néodyme (Nd^{3+}) et en ions absorbants saturables chrome (Cr^{4+}) [86] [87]. Une comparaison des performances des lasers en régime de déclenchement passif, actif et hybride actif/passif montre que la gigue la plus forte (298 µs) est obtenue en régime de déclenchement passif. Une gigue minimale de 210 ns a été mesurée en régime de déclenchement actif. En déclenchement hybride, la gigue obtenue est de 400 ns. Dans la configuration proposée, l'insertion du modulateur acousto-optique (de longueur 53,3 mm) dans la cavité impose à celle-ci d'avoir une longueur minimale, ce qui implique la génération d'impulsions longues, de durée égale à environ 15 ns.

En 2010, Steinmtz a proposé une technique passive permettant de réduire de façon drastique la gigue temporelle d'un microlaser en régime passivement déclenché [88]. Dans cette technique, une petite partie de l'impulsion émise par le microlaser est prélevée, injectée dans une ligne à retard fibrée, puis réinjectée dans la cavité laser (Figure 23). Un réseau de Bragg possédant une haute réflectivité à la longueur d'onde laser (1064 nm), inscrit à l'extrémité de la fibre, permet de réfléchir l'impulsion prélevée. Ensuite, cette impulsion est

réinjectée dans la cavité du microlaser juste avant l'émission de la prochaine impulsion. Par cette technique d'auto-injection, la gigue a été réduite d'un facteur 500, passant de quelques ns à 20 ps ; les impulsions émises ont des durées de 200 ps. Cette méthode qui ne requiert aucun dispositif électronique de contrôle présente de nombreux avantages en termes de simplicité et de coût. Son principal inconvénient est que la fréquence de répétition du laser, fixée par la longueur de la ligne à retard fibrée, ne peut en aucune manière être ajustée.

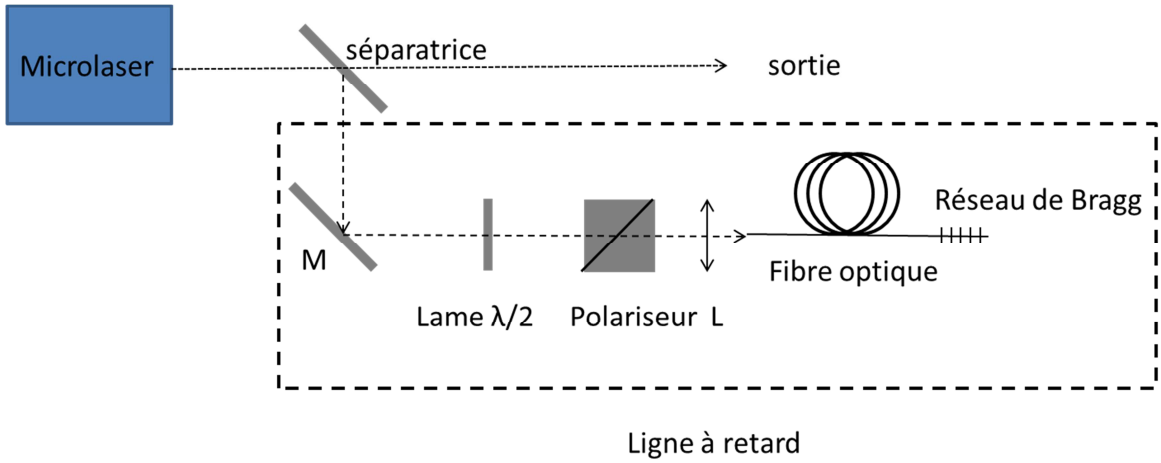

Figure 23. Schéma de principe d'un dispositif de réduction de la gigue par une technique d'auto-injection

Pour réduire la gigue d'un laser Nd :YAG passivement déclenché Cole a développé une technique basée sur le blanchiment d'un absorbant saturable intracavité [89]. Le pompage externe de cet absorbant saturable est effectué par une diode émettant des impulsions de 15 µs à 1036 nm afin de faire chuter les pertes dans la cavité. Par ce moyen, la gigue a été réduite d'un facteur 12, passant de 241 ns en régime libre à 20 ns.

II. Etudes théoriques de sources lasers faible gigue à double cavité

Nous venons de passer en revue différentes techniques de réduction de la gigue des lasers passivement déclenchés. Parmi elles, la combinaison d'une modulation passive et d'une modulation active au sein de la cavité permet une réduction significative de cette gigue. Néanmoins, comme nous l'avons souligné, l'insertion d'un déclencheur actif impose une longueur minimale à la cavité ce qui, d'une part, induit la génération d'impulsions longues

(plusieurs nanosecondes), et d'autre part est défavorable à une émission longitudinale monomode. De plus, l'utilisation d'une modulation active implique un contrôle en température de la cavité afin d'éviter tout changement de la dynamique d'émission laser [90]. Afin d'obtenir une émission monomode longitudinale d'impulsions courtes (nanosecondes, voire subnanosecondes) avec une faible gigue temporelle (< 1 µs), un système à cavités couplées a été réalisé par Florent Doutre à Xlim, dans le cadre de sa thèse [91]. J'ai repris ces travaux pour modéliser le fonctionnement de cette source via un modèle analytique approprié. L'objectif est d'utiliser les résultats des modélisations afin d'améliorer ses performances (augmentation de la cadence de répétition accessible tout en conservant une gigue faible.)

Dans cette partie, je vais tout d'abord rappeler le principe de fonctionnement de la source laser à cavités couplées. Ensuite je décrirai le modèle analytique que j'ai développé afin de modéliser son fonctionnement et je comparerai les performances théoriques calculées avec celles obtenues expérimentalement.

1. Source laser à double cavité

a. Principe de fonctionnement

Cette source laser repose sur l'utilisation de deux cavités couplées. La cavité 1 est celle d'un laser microchip Nd :YAG (longueur du cristal Nd :YAG l=4 mm), passivement déclenché par un cristal absorbant saturable de type Cr :YAG (de longueur l_{as}=2,5mm). La cavité est fermée par deux miroirs diélectriques M_1 et M_2 dont les réflectivités sont respectivement 100 % et 60 % à la longueur d'onde d'émission laser (1064 nm). Etant donné que les deux cristaux sont collés l'un sur l'autre et que les miroirs sont directement déposés sur les faces des cristaux, la cavité est de courte longueur. Par conséquent, ce microlaser émet des impulsions monomodes longitudinales dont la durée est inférieure à la nanoseconde (600 ps). La cavité 1 est placée dans une cavité beaucoup plus longue (cavité 2, de longueur environ 2 m). Celle-ci, fermée par le miroir commun M_1 et un miroir de sortie M_3 (de réflectivité 100 % à 1064 nm), inclut un modulateur actif et un élément non linéaire. Plus précisément, le faisceau émis par le microlaser est injecté dans une fibre monomode (longueur de fibre L=1m, ouverture numérique NA=0,2) ce qui permet de réaliser un filtrage spatial dans le but d'assurer une émission monomode transverse. Cette fibre est connectée à un

modulateur acousto-optique fibré, lui-même connecté à une fibre hautement non linéaire afin de générer un signal à large bande spectrale. Le schéma expérimental de cette source laser à double cavité imbriquée est montré à la Figure 24.

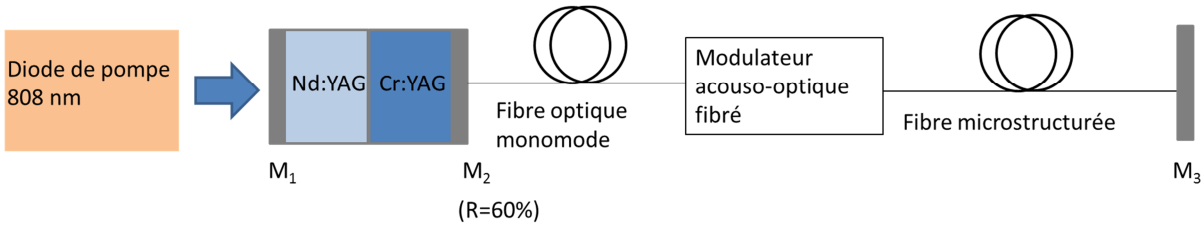

Figure 24. Schéma de principe de la source à double cavité, M_3 est le coupleur de sortie

Le processus de création de l'impulsion à partir de cette source laser se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le microlaser (cavité 1) est pompé en dessous du seuil laser afin d'éviter l'émission d'une impulsion. Pendant ce temps, le modulateur actif introduit de fortes pertes dans la deuxième cavité. Dans ces conditions, les pertes totales (des deux cavités) sont nettement supérieures au gain ce qui empêche toute émission laser. Puis le modulateur actif est commuté (à l'instant t_1) pour faire diminuer brutalement les pertes dans la deuxième cavité (Figure 25b). Cela permet aux photons d'émission spontanée issus du microlaser de se propager dans la deuxième cavité jusqu'au miroir M_3, puis d'être réfléchis et réinjectés dans le microlaser. Dès lors, le processus de création de l'impulsion peut s'amorcer si le signal de retour dans la première cavité est supérieur au seuil d'émission du microlaser. Par cette technique de double cavité à déclenchement hybride actif/passif, l'impulsion est entièrement construite dans la cavité 1 et possède par conséquent les caractéristiques propres à celles émises par un microlaser : durée d'impulsion subnanoseconde et émission monomode longitudinale. De plus, la chute brutale du seuil d'émission du laser à l'instant t_1 réduit l'incertitude sur l'instant d'émission de l'impulsion : ainsi, la gigue temporelle de cette source hybride est significativement réduite par rapport à celle du microlaser en régime libre.

Nous avons affaire ici à deux oscillateurs couplés. Or de tels oscillateurs couplés possèdent une surtension importante à la longueur d'onde fondamentale. Cette caractéristique est particulièrement gênante pour une extraction de puissance lumineuse de la source à la longueur d'onde d'oscillation laser. Mais elle ne l'est plus si la source intègre une conversion

non linéaire par fibre ou par cristaux (génération de continuum, génération de second ou de troisième harmonique). Ce type d'opération sera réalisé dans la cavité externe de la source.

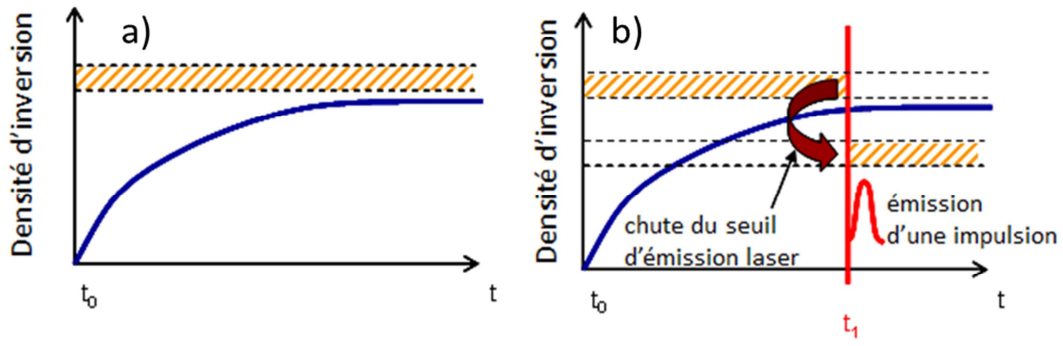

Figure 25. Evolution de la densité d'inversion de population a) dans le cas d'un microlaser ; b) dans le cas de la source hybride à double cavité

b. **Comparaison entre simulations et expériences**

Dans un premier temps, nous avons mesuré expérimentalement la gigue temporelle des impulsions émises par le microlaser en régime passivement déclenché grâce à l'utilisation d'une photodiode ultrarapide connectée à un oscilloscope (Tektronix CSA 8000) (figure 26). Nous constatons que, comme attendu, la gigue diminue lorsque la puissance de pompe augmente, puisque la pente de la densité d'inversion est accrue. Il en résulte une diminution de la gigue temporelle d'une valeur de 30 µs (obtenue à 2 kHz) à 7 µs (7 kHz). La gigue relative reste proche de 6.10-2. J'ai modélisé le fonctionnement du microlaser en régime de déclenchement passif en utilisant les équations couplées (14) à (16) dans lequel l'absorbant saturable est décrit par un système à 4 niveaux.

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi}{t_r}\left(2\sigma N l - 2\sigma_f N_f l_{as} - 2\sigma_e N_e l_{as} - \ln\left(\frac{1}{R}\right) + L\right) + \varphi_{sp} \tag{14}$$

$$\frac{dN}{dt} = w_p - 2c\sigma N\varphi - \frac{N}{\tau} \tag{15}$$

$$\frac{dN_f}{dt} = \frac{N_e}{\tau_{as}} - 2c\sigma_f N_f \varphi \tag{16}$$

$N_e + N_f = N_{as,Total} = cst$; $\varphi_{SP} = \frac{\sigma N l}{A_{eff} t_r}$ est l'émission spontanée

où A_{eff} est le diamètre effectif du mode laser. La méthode de simulation et de résolution de ces 3 équations couplées est basée sur l'utilisation d'un solveur numérique à pas variable ODE (Ordinary Differential Equation) et reposant sur la méthode de Runge Kutta (ODE 45). Les paramètres utilisés dans les équations (14) à (16) sont définis dans le Tableau 5. Les valeurs numériques sont les valeurs expérimentales dans nos expériences.

Paramètres	noms	valeurs
vitesse da la lumière	c	3.10^8 m/s
longueur du milieu à gain	l	*4* mm
longueur de l'absorbant saturable	l_{as}	*2,5* mm
réflectivité des miroirs M_1 et M_2	R	100 % et 60 %
section efficace d'émission stimulée	σ	$6{,}6.10^{-23}$ m^2
section efficace d'absorption de l'absorbant saturable dans son état d'énergie fondamental	σ_f	$4{,}3.10^{-22}$ m^2
section efficace d'absorption de l'absorbant saturable dans son état d'énergie excité	σ_e	$8{,}2.10^{-23}$ m^2
temps de vie de l'état excité du milieu à gain	τ	*230* µs
temps de vie de l'état excite de l'absorbant saturable	τ_{as}	*4* µs
pertes non saturables lors d'un aller-retour dans la cavité	L	*2* %
taux de pompage ($m^{-3}s^{-1}$)	w_p	$\frac{P_p(1-\exp(-2\alpha l)\lambda_p}{hcA_p l}$
longueur d'onde de pompe	λ_p	*808* nm
absorption de la pompe	α	*600* m^{-1}
aire effective du faisceau de pompe	A_p	$2.5\ 10^{-8}$ m^2
puissance de pompe	P_p	*0 - 5* W
temps d'aller-retour dans la cavité (s)	t_r	$2n_{YAG}\ (l + l_{as})/c$
indice de réfraction du YAG @ longueur d'onde de pompe	n_{YAG}	1,82
densité de photons intracavité (m^{-3})	φ	Paramètres variables au cours du temps
émission spontanée ($m^{-3}s^{-1}$)	φ_{sp}	
densité d'inversion de population instantanée (m^{-3})	N	
densité de population de l'absorbant dans son état fondamental (m^{-3})	N_f	
densité de population de l'absorbant dans son état excité (m^{-3})	N_e	

Tableau 5. Paramètres utilisés dans les équations (14) à (16)

La gigue temporelle des lasers déclenchés passivement est principalement due aux fluctuations de la puissance de pompe, et aux instabilités thermiques et mécaniques dans la

cavité. Afin de simuler le fonctionnement de ce type de laser, nous avons arbitrairement choisi d'exprimer toutes les causes de la gigue par des fluctuations aléatoires de la puissance de pompe induisant des fluctuations du taux de pompage w_p autour d'une valeur moyenne. Ainsi, la valeur constante w_p dans l'équation (15) est remplacée par une valeur aléatoire w'_p fixée entre $(1-\eta)W_p$ et $(1+\eta)W_p$, où η est le taux de fluctuation de w_p. Dans les calculs, les changements aléatoires de la puissance de pompe sont supposés se produire à des instants aléatoires, séparés par environ quelques dizaines de microsecondes. Dans les simulations, la gigue de 30 µs mesurée expérimentalement à une fréquence de répétition de 2 kHz a été retrouvée pour une valeur de $\eta = 3\%$. Dans la suite des simulations, ce taux de fluctuation sera maintenu pour des puissances de pompe plus élevées. Les gigues temporelles calculées pour des cadences entre 2 kHz et 12 kHz sont, dans tous les cas, très proches de celles mesurées expérimentalement ce qui permet de valider notre modèle (Figure 26).

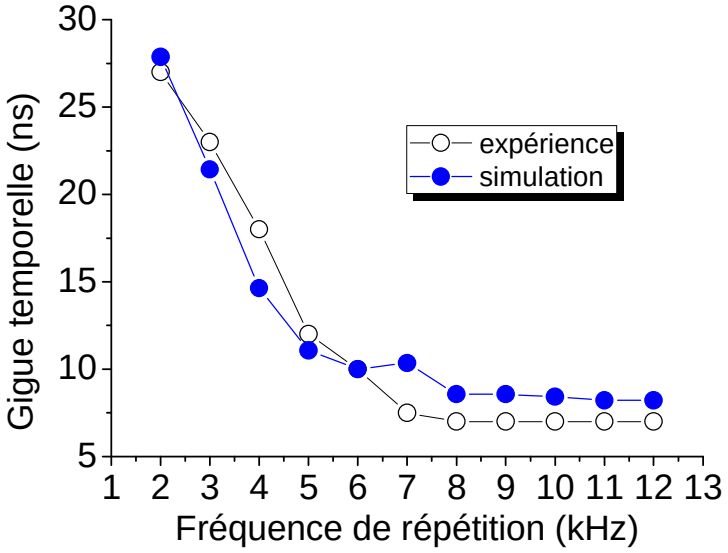

Figure 26. Gigue temporelle du microlaser passivement déclenché obtenue par notre modèle numérique (courbe bleue) et mesurée expérimentalement (courbe noire) en fonction de la fréquence de répétition

Nous considérons maintenant la source à déclenchement hybride décrite à la Figure 24. Les pertes d'insertion du modulateur acousto-optique dans la deuxième cavité sont de 6 dB et 0,7 dB respectivement en mode de fortes et de faibles pertes. La puissance de pompe est fixée à une valeur légèrement inférieure au seuil d'émission lorsque le modulateur

introduit de fortes pertes dans la deuxième cavité. En commutant périodiquement le modulateur à la fréquence choisie pour être la fréquence de répétition de la source, la réflectivité effective du miroir M2 est périodiquement modulée de R2low à R2high, une impulsion étant émise à chaque transition de R2low vers R2high.

Dans ces conditions, nous avons mesuré la gigue temporelle (Figure 27) et le temps de création de l'impulsion (Figure 28) pour différentes fréquences de répétition allant de 100 Hz à 4 kHz. La gigue temporelle a été mesurée avec un oscilloscope rapide (CSA 8000) en mesurant le délai temporel entre toutes les impulsions émises pendant 5 s. Elle n'excède pas 80 ns (à 4 kHz) et se situe autour de 50 ns en dessous de 3 kHz ce qui correspond à une réduction d'un facteur 500 par rapport au fonctionnement en régime libre. La gigue relative reste inférieure à 3.10-4 quelle que soit la fréquence de répétition. La valeur la plus petite, environ de 5.10-6, a été obtenue pour une faible fréquence de répétition (100 Hz). Le temps de création de l'impulsion est inférieur à 900 ns (Figure 28).

Pour modéliser cette source à déclenchement hybride, j'ai considéré qu'elle était équivalente à un unique microlaser déclenché passivement dans lequel la réflectivité du miroir de sortie M2 est alternativement commutée entre une faible et une forte valeur. Ainsi, nous avons adapté le système d'équations (14) à (16) et nous avons utilisé une faible puissance de pompe (1 W) avec les mêmes fluctuations de ± 3 % que celles utilisées pour le microlaser seul. Les résultats sont reportés à la figure 27 et sont en accord avec les mesures expérimentales concernant les hautes fréquences de répétition tandis que la gigue calculée numériquement en dessous de 3,5 kHz (30 ns) est un peu plus faible que celle mesurée (45ns). Cette légère différence peut être due à une sous-estimation des fluctuations de la puissance de pompe.

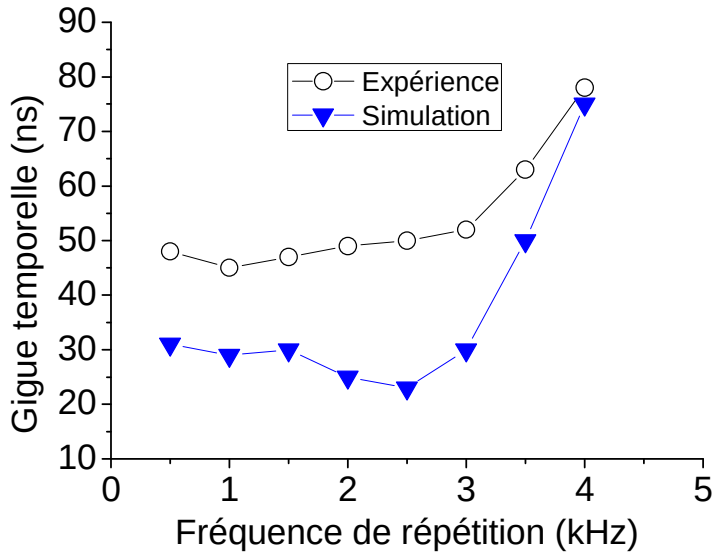

Figure 27. Gigue temporelle de la source hybride à double cavité, mesurée expérimentalement (courbe noire) et calculée par notre modèle numérique (courbe bleue) en fonction de la fréquence de répétition

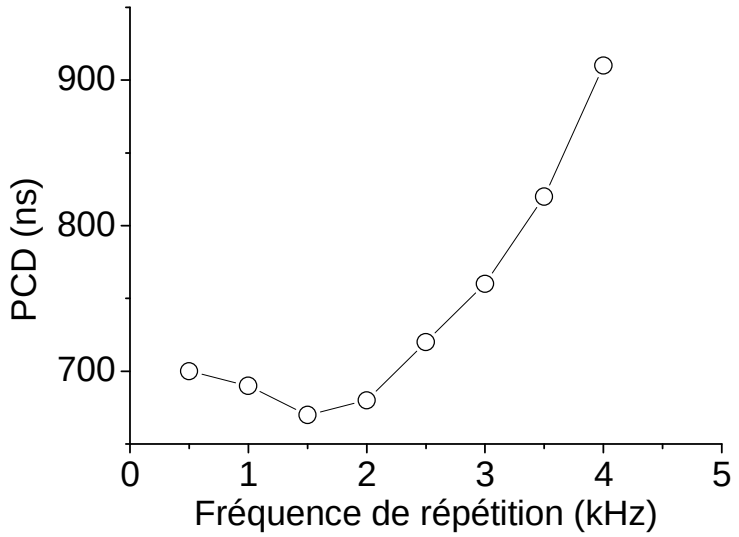

Figure 28. Mesure expérimentale du temps de création de l'impulsion (PCD) en fonction de la fréquence de répétition

Comme attendu, le profil temporel des impulsions émises par cette source est identique à celui des impulsions émises directement par le microlaser passivement déclenché, avec une durée d'impulsion 0,6 ns, comme le montre la mesure présentée Figure 29.

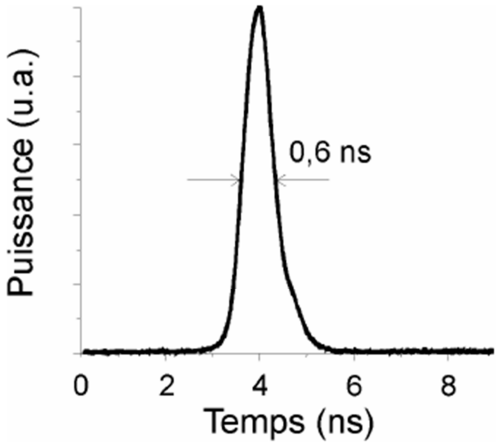

Figure 29. Profil temporel d'une impulsion émise par la source laser à double cavité

Comme cela a été spécifié plus haut, cette source à faible gigue doit inclure une étape non linéaire de conversion de fréquence. Dans ce contexte, Florent Doutre a démontré qu'il était possible de générer un supercontinuum dans une fibre microstructurée à deux cœurs concentriques placée dans la cavité 2, dont une image de la section droite obtenue au microscope électronique à balayage est montrée à la Figure 30. Les principaux paramètres opto-géométriques de cette fibre sont : diamètre du cœur central dopé Germanium de 4,5 µm, différence d'indice avec la silice pure Δn de 15,3 ×10-3, diamètre des trous de 1,4 µm, écart moyen entre les trous d'air de 2,8 µm.

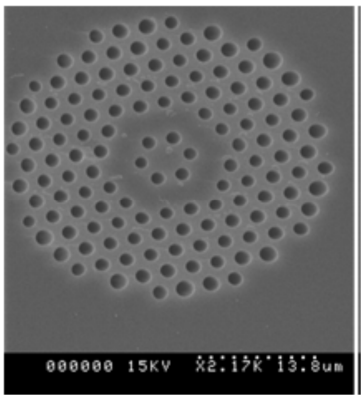

Figure 30. Image de la section droite de la fibre microstructurée à double cœur utilisée pour réaliser un élargissement spectral de l'impulsion de pompe au sein de la cavité 2 de la source

Cette source laser est capable d'émettre des impulsions à large bande spectrale, le profil spectral des impulsions émises s'étendant de 700 nm à 1700 nm (Figure 31). La fréquence de répétition est ajustable jusqu'à 4 kHz. A cette cadence, la puissance moyenne

détectée à la sortie est de 12 mW (mesurée après le coupleur de sortie : miroir M_3), correspondant à une puissance crête des impulsions de 5 kW, celles-ci étant émises avec une très faible gigue temporelle (<80 ns).

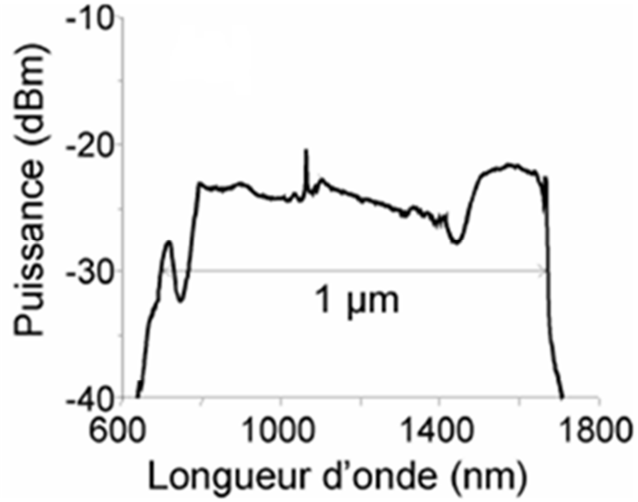

Figure 31. Profil spectral de l'impulsion émise par la source laser à double cavité

c. **Les limites à repousser**

Le principal défaut de cette source laser à déclenchement hybride est la faible fréquence de répétition accessible. Cela est dû à la puissance de pompe utilisée qui doit rester inférieure au seuil d'émission du microlaser laser en régime de déclenchement passif. En conséquence, la fréquence de répétition ne peut pas excéder 4 kHz. Pour certaines applications comme la cytométrie en flux nécessitant l'utilisation de sources laser capables d'émettre des impulsions à des cadences d'environ 18 kHz, il est nécessaire de travailler sur l'augmentation de la cadence de répétition tout en gardant des impulsions courtes à faible gigue. Pour résoudre ce problème, j'ai développé une nouvelle source laser à déclenchement hybride active/passive. Elle est basée sur une technique de double modulation permettant toujours l'émission d'impulsions brèves mais à des cadences de répétition bien plus importantes.

2. Source laser à double cavité avec une double modulation

a. Principe de fonctionnement

La source laser proposée est basée sur une double cavité comme la source précédente à la différence que la diode de pompe est alimentée alternativement par un courant faible (I=1400mA) et par un courant fort (I=3800mA) afin de générer deux niveaux de puissance (Figure 32) permettant de pomper le microlaser, respectivement en dessous du seuil et très haut dessus de celui-ci. Pour obtenir une émission d'impulsions à haute cadence avec une faible gigue temporelle, une synchronisation est nécessaire entre l'instant de commutation de la diode de pompe et celui du modulateur acousto-optique (MAO).

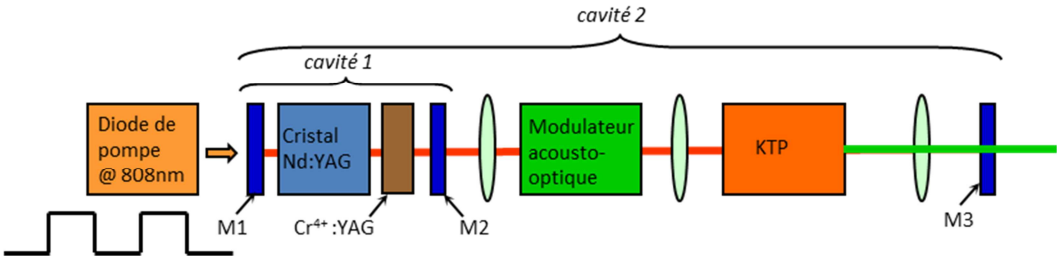

Figure 32. Schéma de principe de la source hybride à double cavité et à double modulation

La Figure 33 montre la chronologie des commutations du MAO et de la diode de pompe dans ce système à double modulation. Le modulateur et la diode de pompe sont, l'un et l'autre, modulés en créneaux, à la même cadence. L'instant de référence t_0 est l'instant de commutation du modulateur de son état non diffractant à son état diffractant. Pour obtenir l'émission d'impulsions à faible gigue, on procède en deux étapes. Dans la première on maintient de fortes pertes dans la cavité 2 avec le modulateur en mode diffractant. D'autre part, la diode de pompe est alimentée par un courant faible (I=1400mA) permettant un pompage du microlaser, mais en dessous de son seuil d'émission laser (faible pompage), La deuxième étape consiste d'une part à augmenter le gain dans la cavité 1 en commutant (à l'instant t_1) le courant d'alimentation de la diode de pompe vers son niveau fort (I=3800mA, fort pompage) puis, un instant plus tard (instant t_2), à diminuer brutalement les pertes dans la cavité 2 en commutant le modulateur acousto-optique vers son mode non diffractant (faibles pertes). Le delai entre les instants t_1 et t_2 est noté Rmod sur la Figure 33. Dans ces conditions, la majeure partie de l'énergie est amenée par l'augmentation du niveau de pompage juste

avant la fermeture de la cavité 2 qui précipitera la création de l'impulsion. Le pompage à forte puissance avant chaque émission d'impulsion permet une montée en fréquence de la cadence de la source.

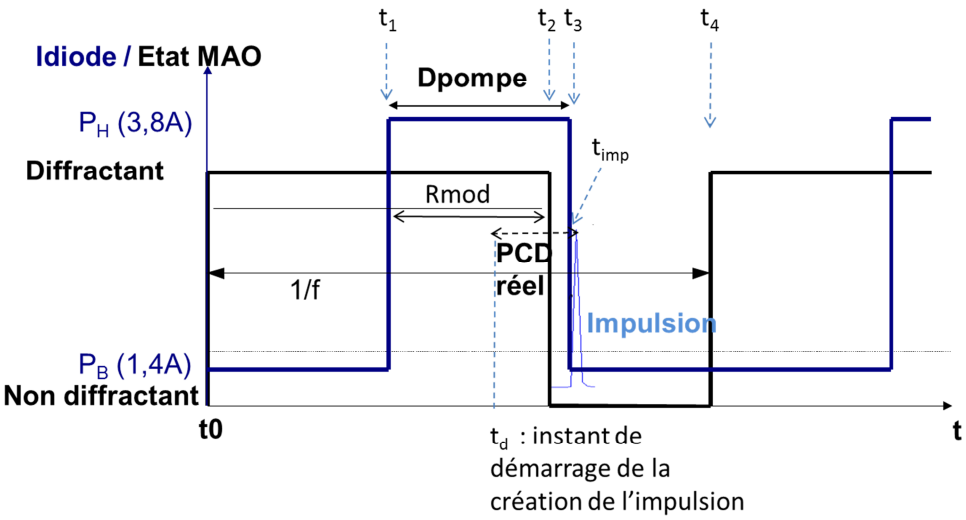

Figure 33. Schéma de principe de la synchronisation entre la modulation de la diode et celle du modulateur acousto-optique (MAO); Dpompe: durée du pompage, f : fréquence de répétition de la source laser, Rmod: retard de déclenchement du modulateur par rapport au déclenchement de la diode, PCD : délai de création de l'impulsion (le trait bleu clair vertical représente le départ de construction de l'impulsion)

La création de l'impulsion démarre à un instant indéterminé (t_d), après la commutation du courant de la diode vers son niveau haut (t_1). Le PCD étant le délai entre cet instant et l'instant d'émission du pic de l'impulsion (t_{imp}), il est lui-même difficile à quantifier (Figure 33). Cependant, nous ne chercherons pas à connaitre sa valeur exacte, mais à limiter ses fluctuations d'une impulsion à l'autre pour réduire la gigue de la source. Dans ces conditions, le PCD sera par la suite mesuré par rapport à un instant de référence fixe, arbitraire, qui pourra par exemple être l'instant t_1 ou l'instant t_2.

Il faut remarquer que, à une fréquence de répétition donnée, les fluctuations du PCD sont minimisées si le PCD lui-même est le plus court possible. Le retard Rmod entre l'instant de commutation de la diode (t_1) et celui du modulateur (t_2) est donc ajusté pour minimiser le PCD. Pour cela, on règle le retard Rmod de sorte que le modulateur soit commuté juste avant qu'une impulsion soit émise par la cavité 1 sous le seul effet du fort pompage par la diode. Puis le courant de la diode est commuté vers son niveau bas (instant t_3) suffisamment tôt pour

que seule une impulsion soit émise à chaque cycle. Pour commander cette commutation (choix de l'instant t_3), on prélève en sortie de source une très faible fraction du signal émis : le franchissement d'un seuil signale qu'une impulsion est émise et une commande est alors adressée à la source de courant de la diode de pompe pour la faire basculer sur son niveau bas (à l'échelle du chronogramme de la Figure 33, les instants t_{imp} et t_3 apparaissent quasi confondus). Enfin, le commutateur est rebasculé à son état diffractant (instant t_4) à l'entame d'un nouveau cycle ($t_4 = t_0$ du nouveau cycle).

Cette technique associant une modulation duale et désynchronisée (mais coordonnée) de la diode et du modulateur acousto-optique permet de contrôler la fréquence de répétition des impulsions et d'obtenir l'émission d'impulsions à faible gigue sur une large plage, entre 1 kHz et 30 kHz (Figure 34).

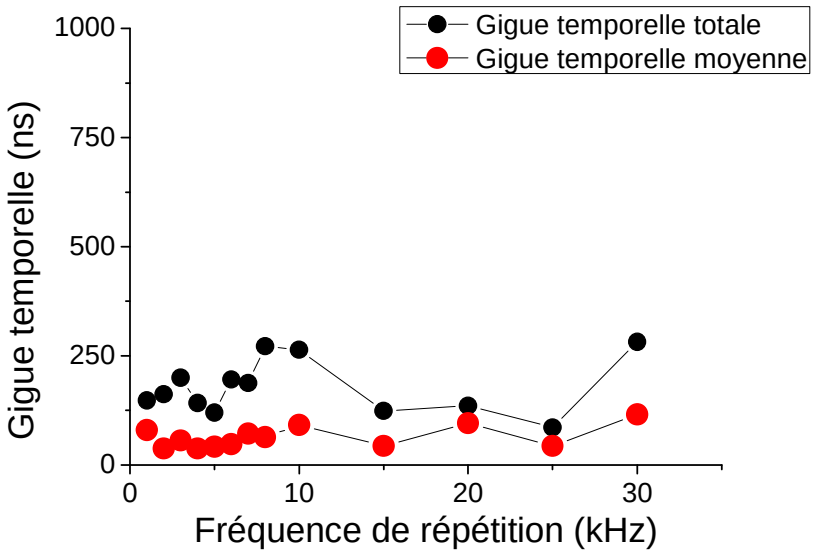

Figure 34. Gigue temporelle totale (courbe noire) et moyenne (courbe rouge) des impulsions émises par la source hybride à double modulation

La gigue temporelle moyenne obtenue avec cette double modulation est d'environ 50 ns, de 0 à 30 kHz. Elle est comparable à celle qui avait été obtenue précédemment en utilisant seulement la modulation par le modulateur acousto-optique, mais sur la plage de cadences de répétition limitée à [0 - 4 kHz]. Cela prouve que le système à double cavité apporte un

bénéfice notable en permettant un fonctionnement de la source à des cadences beaucoup plus élevées.

Il est important de noter que le changement des conditions de pompage lors de l'ajustement de la fréquence de répétition modifie la quantité d'énergie déposée dans le cristal, ce qui agit sur la focale thermique au sein de la cavité laser à miroirs plans parallèles et affecte fortement sa stabilité. Un changement de la focale thermique induit une modification du gain laser sur un aller et retour dans la cavité ce qui influe directement sur le temps de création de l'impulsion. La conséquence de ceci est que le temps de pompage doit être optimisé pour chaque cadence de répétition pour rendre le PCD, et donc la gigue, minimal. Nous avons représenté Figure 35 le temps de pompage optimal permettant d'obtenir la gigue la plus faible, en fonction de la cadence de répétition. On constate qu'il est multiplié par un facteur 2,5 (de 12 µs à 30 µs) lorsque la cadence est multipliée par 30 (de 1kHz à 30 kHz). Cet ajustement est significatif, traduisant une augmentation des pertes intracavité à cause des changements de la focale thermique, lorsque la cadence augmente. La fraction du temps à fort pompage, quant à elle, croit logiquement beaucoup plus vite avec la cadence, passant de 0,012 à 1kHz à 0,48 à 20 kHz et à 0,9 à 30 kHz.

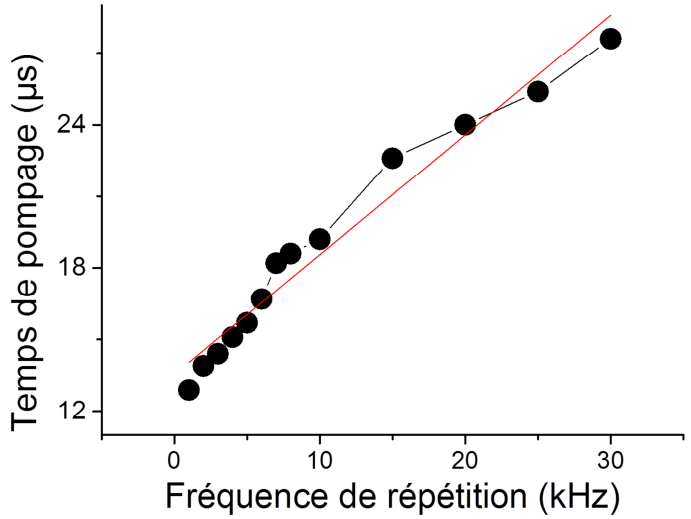

Figure 35. Durée du pompage en fonction de la fréquence de répétition (courbe noire); la courbe rouge représente une approximation linéaire de la courbe noire

En ce qui concerne le PCD, il ne peut pas être mesuré dans l'absolu puisque l'instant de démarrage de l'impulsion n'est pas connu. Mais comme ce sont ses fluctuations qui nous intéressent, nous allons les évaluer à partir d'un instant arbitraire (par exemple t_3). L'évolution du PCD en fonction de la fréquence de répétition a également été mesurée (Figure 36) sur le nouveau système laser. Celui-ci montre une stabilité autour de 900 ns avec un écart moyen de plus ou moins 200 ns.

Au-delà de la limitation de la gigue temporelle, il apparait que l'effet de variation principal lié à l'apparition d'une impulsion laser est majoritairement introduit par l'évolution de la fréquence de déclenchement de la source, c'est à dire à la variation dans le temps du taux de pompage moyen. Celui-ci induit directement, dans la cavité laser, une variation de la focale thermique et donc une modification des conditions de stabilité transverse entrainant une évolution du temps de construction de l'impulsion. Malgré une prise en compte de cette variation (modification du retard de déclenchement entre le MAO et l'onde de pompe) la gigue totale de la source pour des fréquences comprises entre 0 et 30 kHz est de l'ordre de 1µs.

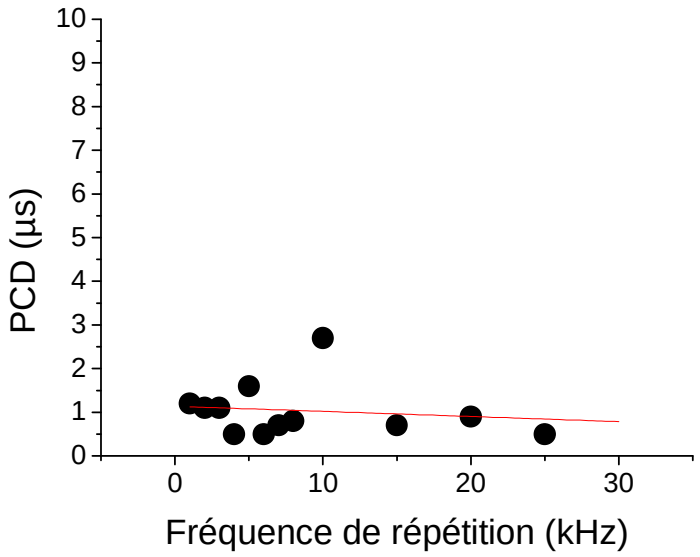

Figure 36. Evolution du PCD (points noirs) en fonction de la fréquence de répétition et de son interpolation linéaire représentée en rouge

Dans ces expériences, je me suis principalement intéressé à l'onde émise à 1064nm qui, du fait que les miroirs M1 et M3 sont fortement réfléchissants à cette longueur d'onde, subit une oscillation récurrente au sein de la plus grande cavité laser. Il en résulte un signal formé de plusieurs impulsions d'amplitudes décroissantes (Figure 37). Elles ont une durée de l'ordre de 1,2 ns avec un écart entre elles de 5 ns. Dans des applications comme la cytométrie flux, un signal multi-impulsions n'est pas un inconvénient. L'important est que ce signal soit temporellement stable tir à tir et qu'il possède une énergie globale uniforme au cours de son utilisation.

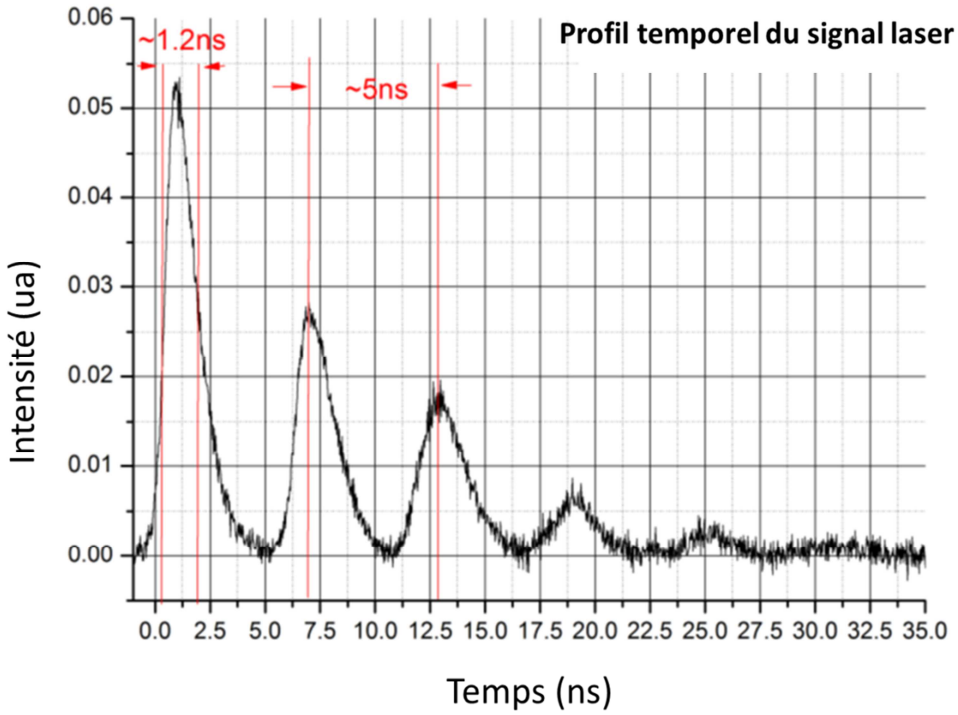

Figure 37. Profil temporel du signal laser émis à 1064 nm

Etant donné que cette source a été conçue afin de produire un rayonnement à une longueur d'onde plus courte que celle émise par le microlaser, la conversion de fréquence a par exemple été réalisée avec une fibre optique microstructurée [91] mais peut également être obtenue avec un cristal non linéaire. J'ai donc étudié l'influence d'un tel élément placé au sein de la cavité 2 sur la stabilité temporelle de la source laser.

La génération de second harmonique (SHG) est obtenue grâce à l'insertion d'un cristal de KTP de type II dans la cavité 2. J'ai relevé le temps de pompage ainsi que la gigue temporelle totale et moyenne pour des fréquences comprises entre 0 et 30 kHz. Comme on peut le voir sur les Figures 38 et 39 aucune influence de la SHG sur l'évolution de la gigue n'est visible. Ceci s'explique par le fait que la conversion de fréquence à l'harmonique 2 est obtenue après la création de l'impulsion. Le démarrage de la source, basé uniquement sur la faible énergie produite par l'émission spontanée, n'est absolument pas affecté par la présence du convertisseur non linéaire.

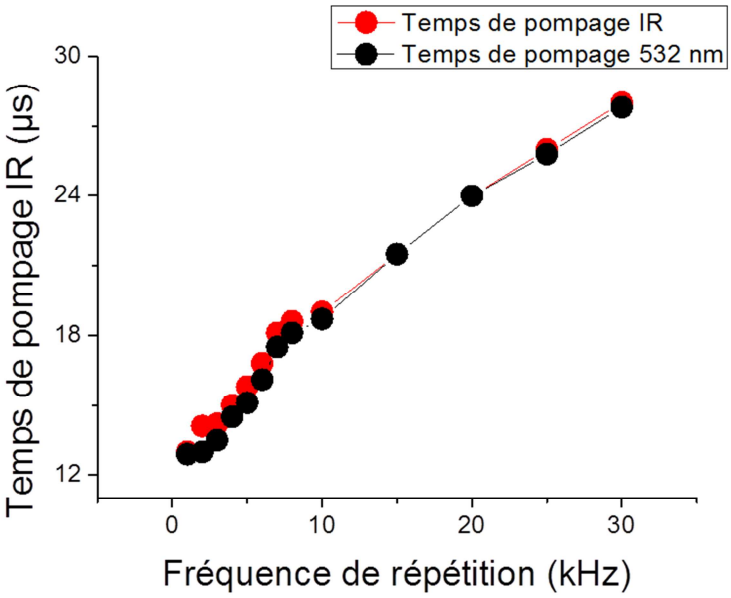

Figure 38. Evolution du temps de pompage pour une émission laser infrarouge (courbe rouge) et à 532 nm (courbe noire) en fonction de la fréquence de répétition

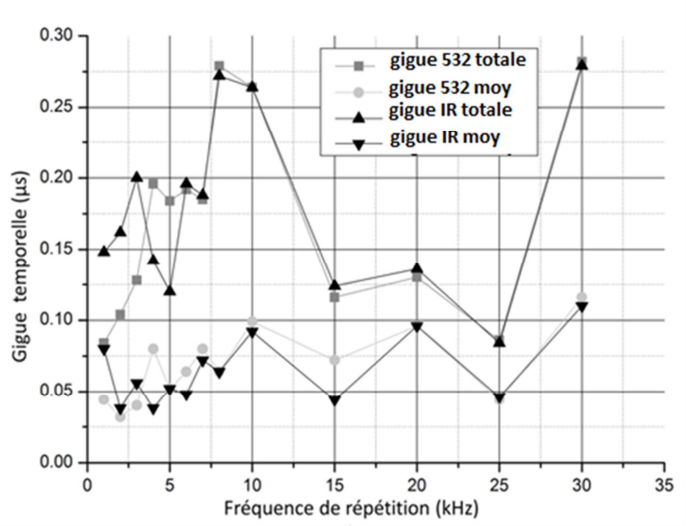

Figure 39. Evolution des gigues temporelles totales et moyennes IR et à 532 nm en fonction de la fréquence de répétition

b. Comparaison entre simulations et expériences

J'ai modélisé le fonctionnement de cette source hybride à double modulation en adaptant le modèle numérique utilisé pour calculer la gigue de la source décrite dans la partie II.1.a, afin de pouvoir tenir compte de la modulation de la puissance de la source de pompe. Les résultats numériques sont présentés à la Figure 40 et sont en très bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

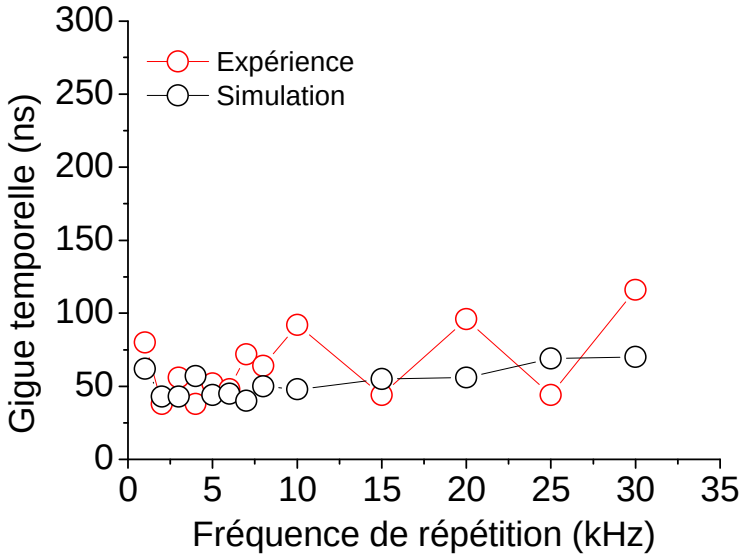

Figure 40. Comparaison de la gigue temporelle moyenne mesurée expérimentalement (courbe rouge) et calculée par notre modèle (courbe noire)

Cette nouvelle source hybride à double modulation diode/MAO permet de générer des impulsions nanosecondes à des fréquences de répétition jusqu'à 30 kHz avec une gigue temporelle moyenne ne dépassant pas 120 ns (minimum = 40 ns en dessous de 10 kHz). Cependant, pour obtenir ces performances, il est indispensable de synchroniser les instants de commutation de la diode et du MAO, et de réviser cette synchronisation pour chaque fréquence du modulateur. Evidemment, il est également nécessaire d'augmenter la fraction du temps de pompage à fort niveau lorsque la cadence de répétition augmente. Ces ajustements augmentent légèrement la complexité du dispositif mais sont peu contraignants si l'on souhaite travailler à cadence de répétition fixe entre 0 et 30 kHz.

Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai d'abord présenté un modèle numérique que j'ai développé pour calculer la gigue temporelle des impulsions émises par une source laser à cavités couplées et à déclenchement hybride, conçue à partir d'un microlaser pompé en dessous de son seuil d'émission par une diode délivrant une puissance continue. Le microlaser déclenché passivement par un absorbant saturable est inclus dans une cavité déclenchée activement par un modulateur acousto-optique (MAO). La gigue des impulsions de cette source est inférieure à 120 ns à une fréquence de répétition ajustable de 500 Hz à 4 kHz. Les résultats numériques fournis par les simulations sont en quasi accord avec ceux obtenus expérimentalement, sur toute la plage de fréquences de répétition.

Le principal point faible de cette source réside dans la faible fréquence de répétition accessible en raison du faible niveau de pompage du milieu à gain. Pour des applications en cytométrie en flux, la vitesse de défilement des particules dans le fluide impose que la source laser émette des impulsions à une fréquence de répétition d'environ 18 kHz [58]. Pour accroitre la fréquence maximale de répétition accessible, nous avons remplacé le pompage continu par un pompage commuté périodiquement entre deux niveaux distincts (l'un en dessous du seuil d'émission, l'autre sensiblement supérieur). La commutation de la diode de pompe du niveau de faible pompage vers le niveau de fort pompage est synchronisée avec le déclenchement du MAO. Ceci a permis de réduire la gigue des impulsions (gigue minimale de 40 ns à 25 kHz) mais surtout d'accéder à des cadences de répétition allant jusqu'à 30 kHz, ce qui répond aux besoins pour la cytométrie en flux. Cependant, nous avons montré que les délais entre les instants de commutation de la diode de pompe et du MAO permettant de minimiser la gigue sont fortement fonction de la cadence de répétition choisie. Autrement dit, pour un fonctionnement optimal de la source, le synchronisme des commutations doit être révisé à chaque changement de la cadence de répétition.

Chapitre 3 : Source laser miniature à fibre en régime impulsionnel par commutation du gain pour applications à la spectroscopie CARS et à la cytométrie en flux

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la réduction de la gigue dans des sources impulsionnelles fonctionnant par commutation du gain. Nous avons montré que pour une fréquence de répétition fixée (régime de fonctionnement "statique"), le PCD est quasi invariant et que la gigue résulte donc de l'incertitude sur l'instant d'émission au-delà du seuil laser. On peut trouver des paramètres optimaux de pompage (durées et niveaux bas et haut du signal de pompe) permettant d'obtenir une émission d'impulsions avec une gigue minimale. Mais il existe des applications pratiques dans lesquelles la cadence de répétition du laser doit être ajustée en temps réel. C'est en particulier le cas en cytométrie en flux, où le déclenchement du laser est commandé par le passage d'une cellule devant une fenêtre de détection, le temps intercellulaire variant d'une cellule à l'autre. Pour agir sur la cadence de fonctionnement du laser, on modifie les paramètres de pompage, c'est-à-dire l'énergie déposée à chaque instant dans le cristal amplificateur. Or, dans ce cristal, une fraction de l'onde de pompe absorbée est restituée de manière non radiative, ce qui se traduit par un échauffement local du cristal et par l'apparition, entre autres, d'effets de lentille thermique. La focale de cette lentille varie avec la température, et donc avec la puissance de pompe. La cavité des microlasers classiques étant en général constituée de deux miroirs plans, c'est-à-dire en limite de stabilité, les changements de la focale thermique modifient fortement les conditions de stabilité de la cavité et ont une influence sur la dynamique de création de l'impulsion, et donc sur le PCD.

Pour limiter les fluctuations du PCD résultant des variations de la focale thermique il faut donc réduire l'influence de celle-ci sur le fonctionnement du laser. Une solution consiste à remplacer l'un des deux miroirs plans par un miroir concave dont le rayon de courbure R est sensiblement plus petit que la focale thermique moyenne F_T. En effet, la focale résultante F_R sera donnée par $\frac{1}{F_R} = \frac{1}{R} + \frac{1}{F_T}$ et une forte modification de F_T n'induira qu'une modification

limitée de F_R si R<<F_T . Cependant, je ne me suis pas intéressé à cette solution car ceci est un problème de constructeurs de microlasers. Par contre, je me suis focalisé sur la conception de microlasers de géométries différentes constitués d'un milieu amplificateur fibré, et dont la cavité est composée de deux miroirs photo-inscrits directement dans la fibre (réseaux de Bragg).

La dissipation thermique au sein du milieu amplificateur est d'autant plus aisée que le volume pompé est faible et que la surface de contact avec l'extérieur grande. C'est la situation que l'on rencontre dans les fibres amplificatrices où la section du cœur dopé n'excède pas la dizaine de microns. Outre la réduction des effets thermiques, les lasers à fibres bénéficient d'autres avantages importants : simplicité, compacité, robustesse, et surtout émission d'un faisceau d'excellente qualité spatiale (M^2 proche de 1) grâce au mode engendré par le guidage intracavité (pas d'influence d'une éventuelle focale thermique). Sous réserve que la puissance émise soit suffisante, ils peuvent donc offrir une alternative sérieuse aux lasers massifs généralement utilisés pour des applications décrites dans le chapitre 1.

Pour toutes ces raisons, j'ai cherché à évaluer le potentiel de microlasers à fibre en régime impulsionnel pour l'émission d'impulsions courtes, à hautes cadences de répétition en vue de leur utilisation potentielle dans des systèmes de spectroscopie M-CARS ou de cytométrie en flux. Ces microlasers sont simplement constitués d'une courte cavité (quelques mm à quelques cm de long) créée au sein d'une fibre active dopée aux terres rares (Yb), entre deux miroirs photoinscrits ("Distributed de Bragg Reflector (DBR)" ou simplement "miroirs de Bragg"). Compte tenu du très petit volume du milieu à gain, il faut s'attendre à ce que la puissance moyenne extraite soit très faible mais une amplification pourra être effectuée dans le tronçon de fibre active, dès la sortie de la cavité.

Dans la suite de ce chapitre, après un bref état de l'art concernant les lasers courts à DBR et quelques considérations théoriques, je décrirai la source miniature à fibre que j'ai conçue au laboratoire. J'exposerai ensuite les résultats expérimentaux que j'ai obtenus en régime continu et en régime impulsionnel par commutation du gain.

I. Les lasers miniatures à fibres

1. Les lasers à réflecteurs de Bragg répartis

Un réflecteur de Bragg est un miroir distribué constitué d'une succession périodique de couches de milieux transparents, d'indices de réfraction alternativement hauts et bas. Ce type de miroir, chromatiquement sélectif, permet de réaliser un filtrage en longueur d'onde dont la sélectivité augmente avec le nombre de couches et avec le contraste d'indice. Une illumination transversale d'une fibre optique dopée au germanium par des franges d'interférences ultra-violettes permet de photo-inscrire un réseau de Bragg au sein même du cœur de cette fibre [92].

Comme indiqué dans la partie introductive de ce chapitre, un laser à fibre DBR est constitué d'une cavité formée par deux réseaux de Bragg photo-inscrits, soit directement dans la fibre active, soit dans deux tronçons de fibre passive soudés par la suite aux deux extrémités de la fibre active. Lorsque la cavité est suffisamment courte, l'intervalle spectral libre entre les modes longitudinaux peut devenir supérieur à la bande spectrale du milieu à gain et l'on peut obtenir un régime de fonctionnement monomode longitudinal.

2. Micro lasers DBR en régime continu

Cette partie a pour but de faire un bref état de l'art sur les microlasers DBR en régime continu et d'identifier les moyens de réaliser des lasers efficaces afin de les utiliser en régime impulsionnel.

Le premier micro laser à fibre a été proposé en régime continu par Zyskind et al. en 1992, en soudant des miroirs de Bragg aux deux extrémités de tronçons (2cm et 1cm) de fibre en silice dopée erbium [93]. Les performances obtenues sont résumées dans le Tableau 6. Les rendements des lasers sont très faibles (pente d'efficacité < 1 %) en raison des très courtes longueurs de milieu à gain et du faible coefficient d'absorption des fibres utilisées (20 dB/m à 980 nm).

Afin d'augmenter le rendement de tels lasers tout en gardant une cavité courte (< 2 cm), il faut une cavité très surtendue avec une grande pente d'efficacité, ces deux conditions dépendant de la composition physico-chimique de la fibre. Pour surtendre fortement la cavité,

il faut utiliser des miroirs de Bragg courts, de forte réflectivité, qui ne peuvent être inscrits que dans le cœur de fibres à grande photosensibilité (forte concentration en Germanium). Simultanément, l'accroissement de la pente d'efficacité sera rendu possible grâce à une très forte absorption à la longueur d'onde de pompe dans le milieu à gain qui devra donc être fortement dopé en ions de terres rares mais exempt de phénomènes de désexcitation néfastes ("quenching"). Par exemple, des pentes d'efficacité de 25 % ont été obtenues grâce à l'utilisation d'une fibre silice codopée erbium/ytterbium dont l'absorption est de 230 dB/m à la longueur d'onde de pompe [94]. Avec une matrice hôte en verre de germanate ou de phosphate, la concentration en ions actifs peut être encore augmentée, pour accroître le rendement de conversion.

Milieu à gain	λ_P (nm)	L_{fibre} (cm)	$\alpha_{P\ (dB/m)}$	Pente d'efficacité (%)	P_{Ps} (mW)	P_p (mW)	P_{max} (µW)	réf
Erbium	1480	2	20	0,44	5	34	122	[93]
Erbium	980	2	20	0,33	5	61	181	[93]
Erbium	980	1	20	0,1	5	70	57	[93]
Erbium	980	1	20	Non indiqué	2	40	138	[95]
Erbium/Ytterbium	980	0,01	300	0,86	1		90	[96]
Erbium/Ytterbium	980	1 cm	230	25	4	112	4 mW	[94]

Tableau 6. Caractéristiques et performances de quelques lasers à fibre DBR ; L_{fibre} est la longueur de la cavité, α_P le coefficient d'absorption de la fibre à la longueur d'onde de pompe λ_P, P_{Ps} la puissance de pompe seuil, Pp la puissance de pompe et P_{max} la puissance maximale du laser

Par exemple, dans une fibre en verre de phosphate fortement dopée Er/Yb, présentant un très fort gain linéique (5 dB/cm), des pentes d'efficacité de 27,5 % et de 24.3 % ont été obtenues [97] [98]. Par ailleurs, une pente d'efficacité de 35 % a été mesurée dans 2 cm de fibre germanate dopée thulium permettant une émission monomode à 1893 nm [99]. Les réseaux de Bragg étant en général inscrits dans des fibres silice, il faut prévoir des soudures à ces fibres de verre, ce qui est difficile compte tenu des grandes différences entre les températures de fusion. Les fortes pertes engendrées (1,6dB à 1310nm pour les deux soudures de la ref. [99]) limitent le rendement de conversion du laser.

Un moyen simple d'augmenter la puissance du signal laser utilisable est d'ajouter un étage amplificateur en sortie du laser DBR. On peut ainsi injecter le résidu de pompe et le

signal laser dans une fibre amplificatrice en aval, de manière à réaliser un amplificateur injecté, ("MOPA" pour Master Oscillator Power Amplifier). Par cette technique, un laser à fibre erbium DBR de 2 cm, amplifié, présente une pente d'efficacité de 24 % [100] [101]. Par comparaison, les lasers miniatures réalisés par Zyskind (voir tableau 6) présentent une pente d'efficacité inférieure à 0,5 %. De même, un laser à fibre codopée erbium-bismuth, de longueur identique au cas précédent, alimente une fibre active de 60 cm de longueur permettant d'obtenir une pente d'efficacité de 23 % ; celle-ci étant de 0,01 % sans amplification [102].

Une autre configuration basée sur l'utilisation d'un double pompage, co et contra-propagatif, permet d'augmenter la puissance de sortie de la source laser. La première diode est utilisée pour pomper le laser DBR. Le résidu de pompe est ensuite injecté dans une fibre amplificatrice (19 m de longueur) dont le gain petit signal est de 2,8 dB/m. Une deuxième diode est utilisée pour pomper la fibre amplificatrice dans le sens contra-propagatif. Dans ces conditions, un tel laser a atteint une pente d'efficacité de 41 % [103] alors qu'elle est de 0,44 % sans aucune amplification [93].

En raison de la courte longueur du milieu amplificateur (quelques centimètres) et des coefficients de réflexion élevés des réseaux de Bragg (100 % et 90 % respectivement pour à l'entrée et à la sortie), le gain est très faible et les pentes d'efficacité également (< 1 % pour la plupart de ces lasers). L'utilisation de fibres très fortement dopées permet d'atteindre des pentes d'efficacité de 25 %. Cependant, un moyen efficace pour augmenter de façon notable la pente d'efficacité est d'utiliser une fibre amplificatrice en sortie directe du laser (cf paragraphe précédent). Cette technique simple d'amplificateur injecté permet de réaliser des sources fibrées ultra compactes. C'est celle-ci que j'ai choisi d'utiliser pour réaliser mes microlasers à fibres en régime continu puis en régime impulsionnel. Je présenterai leur mise en œuvre expérimentale dans la deuxième partie de ce chapitre.

3. Modélisation d'un laser à fibre en régime de commutation du gain

Nous avons vu dans le premier chapitre les principaux types de génération d'impulsions et plus particulièrement le déclenchement par modulation active et/ou passive des pertes. Etant donné que nous souhaitons réaliser des sources lasers très compactes dont les cavités sont constituées de réseaux de Bragg inscrits directement dans le cœur de la fibre

dopée (ytterbium), il est impossible d'insérer dans la cavité un modulateur de pertes. C'est pourquoi nous avons choisi la commutation du gain pour générer des impulsions à partir de sources laser entièrement fibrées.

Comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce chapitre, la modulation du gain sera effectuée grâce à l'utilisation d'un modulateur actif externe qui a pour but de commuter temporellement la puissance de pompe. L'évolution de la durée d'impulsion en fonction de la longueur du milieu à gain sera, entre autres, étudiée. Mais pour bien comprendre cette évolution, il est nécessaire de savoir quels sont les différents paramètres qui entrent en jeu dans l'expression théorique de la durée des impulsions obtenues par commutation du gain et quelles sont les différences avec celle obtenue par modulation des pertes.

Au démarrage d'un laser destiné à fonctionner en régime continu, la réponse du milieu amplificateur à un échelon de pompe se traduit d'abord par une augmentation de l'inversion de population jusqu'au seuil laser, puis par l'émission d'un train d'impulsions relativement courtes et amorties comme le montre la Figure 41. L'intensité de ces impulsions décroit exponentiellement au cours du temps jusqu'à tendre vers le régime de fonctionnement continu. Ce phénomène physique d'oscillations de relaxation, appelé « spiking », dépend de la puissance de pompe, du milieu à gain, de la longueur de la cavité et est dû à l'interaction entre le rayonnement dans la cavité et l'énergie emmagasinée par le milieu amplificateur. Le temps d'amortissement est proportionnel au temps de fluorescence du milieu à gain. La période de ces impulsions est proportionnelle à la racine carrée du temps de vie des photons dans la cavité [104].

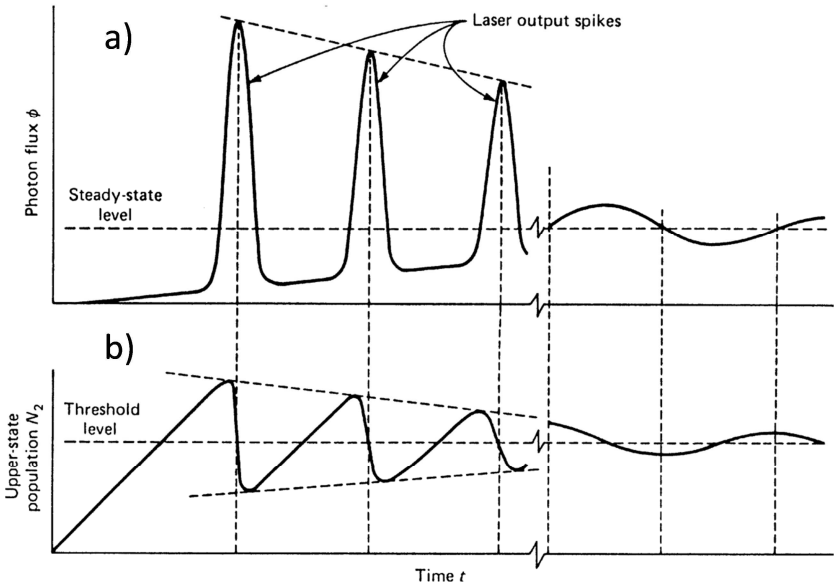

Figure 41. Phénomène de "spiking" d'un laser lors du régime transitoire. a) Emission d'oscillations de relaxation et b) Evolution de l'inversion de population suite à l'excitation du milieu à gain par un échelon de puissance de pompe [105]

La dynamique de construction des impulsions en régime de commutation du gain peut être décrite en plusieurs étapes. Dans un premier temps, il n'y a pas d'inversion de population et, bien sûr, aucune émission laser n'est permise. Le pompage du milieu amplificateur commence et l'inversion de population peut s'établir au cours du temps. Les photons provenant de l'émission spontanée se propagent dans la cavité. L'inversion de population augmente de façon linéaire en fonction du temps durant le pompage (de durée t_{on}) et l'amplification de l'émission spontanée va initier le début de l'effet laser. L'augmentation de la puissance optique dans la cavité débouche sur l'émission d'une impulsion concomitante avec une brutale déplétion de l'inversion de population. Celle-ci repasse alors en dessous du seuil d'émission laser. A cet instant, le pompage est stoppé afin de ne pas générer d'autres impulsions. Les caractéristiques de l'impulsion émise (durée t_o , puissance crête P_{peak}) dépendent des conditions de pompage, en particulier de la puissance de pompe P_{pump}, comme cela sera explicité plus en détail par la suite). Puis un nouveau cycle de pompage peut commencer afin d'obtenir l'émission de l'impulsion suivante. La Figure 42 montre le fonctionnement d'un laser en régime de commutation du gain dans lequel un modulateur acousto-optique associé à un générateur de fonction est utilisé pour moduler le temps de pompage du milieu amplificateur.

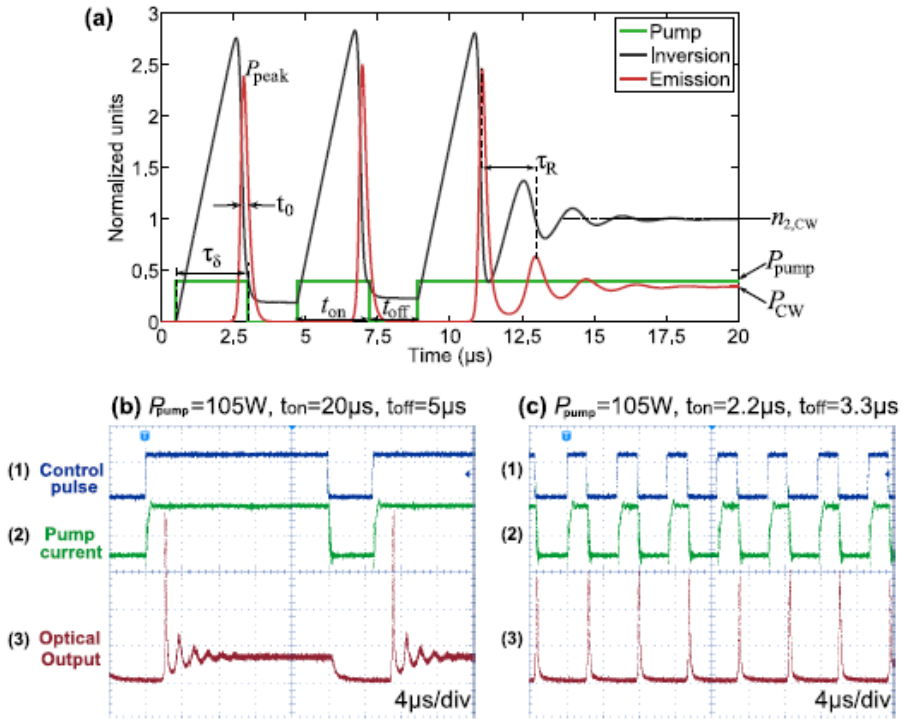

Figure 42. Fonctionnement d'un laser en régime de commutation du gain. a) évolution de la puissance de pompe, de l'inversion de population et de l'émission laser en fonction du temps ;b) évolution des oscillations de relaxation lorsque le temps de pompage t_{on} est largement supérieur au temps de création de l'impulsion τ_s,c) évolution de l'émission laser lorsque t_{on} est équivalent à τ_s; t_{off} est le temps de fermeture du modulateur correspondant à un pompage nul ; τ_R est la période des oscillations de relaxation [104]

Un modèle de simulation des lasers à commutation du gain, réalisé par Larsen, est basé sur la résolution des équations couplées du niveau fondamental et du niveau excité de la transition laser [104]. L'inversion de population et la densité de photons sont supposées être réparties de manière homogène tout le long de la cavité. Dans ce modèle, l'évolution des populations des niveaux pour un milieu à gain à 4 niveaux est considérée. La densité d'inversion de population et la densité de photons dans la cavité sont respectivement données par les relations (17) et (18) :

$$\Pi(t) = V^{-1} \int N_2(r,t)dr \tag{17}$$

$$\phi = V^{-1} \int (p_\omega^+ + p_\omega^-)dr \tag{18}$$

$$\text{avec } V = \int_{cavité} dr = AL \tag{19}$$

V est le volume du cœur de la fibre, A représente la surface du cœur et L la longueur de la cavité.

$N_2(r,t)$ représente la densité de population à l'état excité

p_ω^+ et p_ω^- sont les puissances optiques respectivement dans les directions copropagatives et contrapropagatives.

La densité en ions actifs est donnée par :

$N_0(r) = \widehat{N_0}\varphi(r_{transverse})$

où $\varphi(r_{transverse})$ est la fonction de distribution transverse

et $\widehat{N_0}$ est la densité en ions actifs donnée à la position $r_{transverse}$

Les équations couplées régissant l'évolution de la densité de l'inversion de population et l'évolution de la densité de photons en fonction du temps sont :

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\Gamma c\sigma_e \Pi(t)\phi(t) - \frac{n(t)}{\tau_2} + p \quad (20)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \Gamma c\sigma_e \Pi(t)\phi(t) - \frac{\phi(t)}{\tau_c} + S - c\phi(t)\delta \quad (21)$$

Où $\Gamma = \int \varphi\Phi dS$ est le recouvrement effectif de mode et de la surface dopée,

$c = c_0/n$ est la vitesse de la lumière dans le milieu à gain,

σ_e est la section efficace à la longueur d'onde d'émission

$p = \frac{P_{abs}}{V\hbar\omega_p}$ est la densité des photons de pompe absorbés, P_{abs} est la puissance de pompe absorbée, ω_p est la pulsation à la longueur d'onde de pompe et h la constante de Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

$\tau_c$est le temps de vie d'un photon dans la cavité et τ_2 est le temps de vie du niveau excité.

S est la source de photons due à l'émission spontanée et δ représente les pertes. Par la suite, le terme correspondant aux pertes sera négligé car on considère que les pertes sont faibles dans un laser entièrement fibré.

La puissance instantanée de sortie du laser est donnée par la relation suivante :

$$P_{out}(t) = \hbar\omega_e V\phi(t)/\tau_c \tag{22}$$

Le problème peut être réduit à une équation différentielle linéaire du second ordre après quelques étapes algébriques [105] :

$$\frac{d^2\phi_1}{dt^2} + \left(\Gamma c\sigma_e\phi_s + \frac{1}{\tau_2}\right)\frac{d\phi_1}{dt} + (\Gamma c\sigma_e)^2\Pi_s\phi_s\phi_1 = 0 \tag{23}$$

avec$\Pi_1(t) = \Pi(t) - \Pi_s$ (25) et $\phi_1(t) = \phi(t) - \phi_s$ (24)

$\Pi_s = p_s\tau_2$ (25) est la densité d'inversion de population

$\phi_s = \tau_c(p - p_s)$ (26) est la densité de photons

avec $p_s = \frac{1}{(\Gamma c\sigma_e\tau_e\tau_2)}$ (27) la puissance de pompe seuil

Etant donné que τ_2 est plus long (centaine de microsecondes) que τ_c (nanosecondes) pour le cas des ions terres rares, il est facile de montrer que l'équation (23) est dominée par le dernier terme $(\Gamma c\sigma_e)^2\Pi_s\phi_s\phi_1$.

La résolution de l'équation (23) permet de déterminer la période de relaxation des oscillations dont l'expression est la suivante [106]:

$$\tau_R = 2\pi\sqrt{\tau_2\tau_c}\left(\frac{p}{p_s} - 1\right)^{-1/2} \approx 2\pi\left(\frac{n_{SiO_2}AL}{C_0\Gamma\sigma_e}\frac{h\nu_p}{P_{abs}}\right)^{1/2} \tag{28}$$

Cette expression est obtenue en supposant que le laser fonctionne bien au-dessus de son seuil d'émission ($\frac{p}{p_s} \gg 1$) c'est-à-dire que la puissance de sortie du laser est très supérieure à la puissance de pompe seuil.

La puissance de pompe absorbée dépend de la longueur de fibre dopée (milieu à gain) et s'écrit :

$$P_{abs} = pV\hbar\omega_p = P_{pompe}(1 - exp\{-0.23\alpha_{dB}L_{Yb}\}) \quad (29)$$

où α_{dB} représente le coefficient d'absorption de la pompe.

L_{Yb} est la longueur de la fibre active.

P_{pompe} est la puissance de pompe incidente.

Dans ce modèle de simulation, la cavité est constituée par deux réseaux de Bragg inscrits chacun sur un tronçon de fibre passive et soudés aux extrémités de la fibre active. La longueur de la cavité est la somme des longueurs de fibres actives (milieu à gain) et passives telle que : $L = L_{fibre\ passive} + L_{fibre\ active}$. La longueur de fibre passive équivaut à la longueur entre l'extrémité du réseau de Bragg et l'extrémité de la fibre qui est soudée à la fibre active.

La période des oscillations de relaxation est fondamentale dans l'obtention d'un régime impulsionnel par commutation du gain. Ce sont ces périodes d'oscillations qui vont déterminer l'échelle de temps de la dynamique des impulsions.

Dans une étude, Zenteno a déterminé théoriquement la durée t_0 des impulsions émises par un laser à fibre dopée en ions néodyme en régime de commutation du gain. Cette durée, directement proportionnelle à la période de relaxation des oscillations τ_R, est exprimée par la relation (30) :

$$t_0 = \frac{\tau_R}{\pi^2} = \frac{2\left(\frac{n_{SiO_2} AL\ h\nu_p}{C_0 r \sigma_e\ \ P_{abs}}\right)^{1/2}}{\pi} \quad (30)$$

Cette durée est proportionnelle à la racine carrée du rapport entre le volume de gain et la puissance de pompe absorbée.

Agrez a également montré que cette durée d'impulsion est inversement proportionnelle à la racine carrée de la puissance de pompe [107] à condition que le temps de vie du niveau excité soit très supérieur au temps de vie des photons dans la cavité:

$$t_0 \propto \frac{1}{P_p^{1/2}} \tag{31}$$

Dans ces conditions, la réduction de la durée des impulsions passe donc par une augmentation de la puissance de pompe.

Agrez a également déterminé l'expression théorique du temps de pompage t_p. Ce temps requis pour que l'impulsion apparaisse, pour une puissance de pompe donnée et à une fréquence de répétition donnée, est typiquement de l'ordre de quelques microsecondes. Il est beaucoup plus petit que le temps de vie du niveau excité de l'ion ytterbium qui est égal à 940 µs [107] : $t_p \ll \tau_2$. Le nombre de photons ϕ_{th} engendrés dans la fibre avant l'apparition de l'impulsion est égal au produit du taux d'émission spontanée $\beta N_{th}/\tau_2$ par le temps de pompage t_p, et s'écrit :

$$\phi_{th} = \beta N_{th} t_p / \tau_2 \tag{32}$$

où β représente la fraction d'émission spontanée. N_{th} est la densité de population d'ions excités avant que l'effet laser ne commence. $N_{th} = W\, t_p$ et est égal au produit entre W le taux de pompage et t_p le temps de pompage. La relation (32) devient alors : $\phi_{th} = \beta t_p^2/\tau_2$.

On peut en déduire l'expression théorique du temps de pompage en fonction du taux de pompage W:

$$t_P^2 = \phi_{th} \frac{\tau_2}{\beta W} \tag{33}$$

La relation (33) montre que le temps de pompage théorique est inversement proportionnel au taux de pompage, c'est-à-dire à la puissance de pompe. On peut alors écrire :

$$t_p \propto \frac{1}{P_p^{1/2}} \tag{34}$$

Expérimentalement, le temps de pompage est choisi de sorte à obtenir la génération d'une seule impulsion (la plus courte) pour chaque fréquence de répétition. Cela implique que le rapport entre le temps de pompage et la durée d'un cycle de pompage diffère pour chaque cadence de répétition choisie. Par conséquent la puissance moyenne de pompe à l'entrée de la

fibre devra être ajustée en fonction de cette cadence. La partie (II.2.b.iii) sera consacrée à l'étude de la durée des impulsions et du temps de pompage en fonction de la puissance de pompe.

La durée des impulsions peut également s'écrire [104]:

$$t_0 \propto \left(\frac{AL}{1-exp\{-N_0\sigma_a \Gamma AL_{fibre\ active}/A_{gaine}\}}\right)^{1/2} \quad (35)$$

Avec N_0 la densité de dopants, σ_a la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe, A_{gaine} la surface de la gaine, dans le cas d'un pompage par la gaine.

Finalement, les relations (31) et (35) montrent que, en régime de commutation de gain, l'obtention d'impulsions courtes passe par le choix d'une fibre possédant un cœur dopé de faible diamètre avec une forte densité de dopants et une grande section efficace d'absorption. Dans le cas de l'emploi d'une fibre à double gaine, on veillera aussi à choisir une gaine interne de petite section pour accroitre la densité de puissance de pompe. Une fois la fibre choisie, la durée des impulsions pourra être réduite en construisant une cavité courte et en utilisant une forte puissance de pompe.

On trouve dans la littérature des simulations de lasers à fibre (dopée ytterbium) en régime de commutation du gain effectuées afin d'étudier la durée des impulsions en fonction de la longueur de la fibre dopée (jusqu'à 8 m) et du diamètre du cœur (de 5 µm à 20 µm) [104]. Les calculs montrent que les impulsions les plus courtes sont obtenues pour la fibre dont le cœur a le plus petit diamètre (5 µm) : la durée minimale des impulsions est alors d'environ 58 ns pour une longueur de fibre de 1,5 m (Figure 43). Pour les grandes longueurs de fibre, la durée des impulsions augmente avec la longueur de la cavité, avec une pente proportionnelle au rayon du cœur, en accord avec la relation (35). Pour les très courtes longueurs de fibre, le volume de gain est très faible et la puissance de pompe absorbée est donc elle-même très faible, ce qui explique l'augmentation de la durée des impulsions, en accord avec la relation (34).

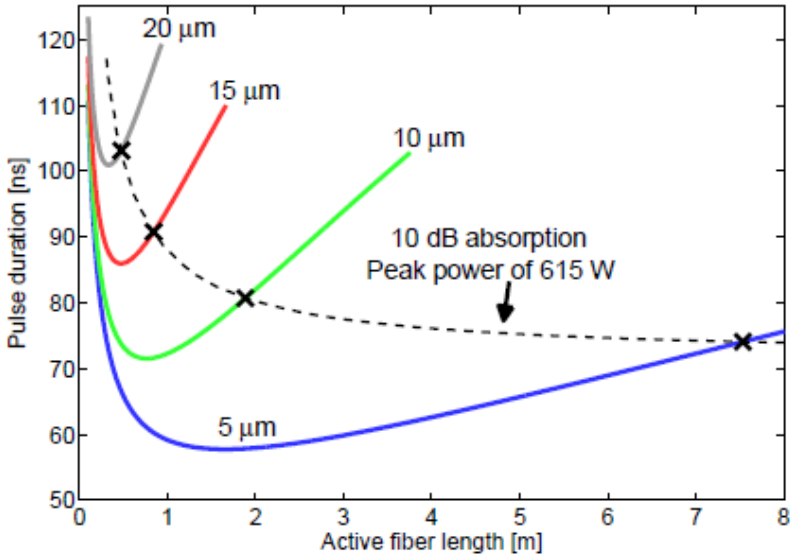

Figure 43. Simulation de la durée des impulsions en fonction de la longueur de la fibre active dopée ytterbium et pour différents diamètres de cœur. Les « × » correspondent à une puissance crête de sortie de 615 W pour 75 W de pompe [104]

Dans toute la modélisation de cette source laser à fibre par commutation du gain, nous avons fait l'hypothèse que les pertes intracavités sont constantes et négligeables. C'est la raison pour laquelle aucun terme correspondant à la réflectivité du coupleur de sortie n'apparait dans l'expression de la durée d'impulsion (relation 30). Néanmoins, comme dans le cas des lasers à déclenchement passif, la durée des impulsions émises dépend en réalité des pertes de la cavité. Pour une puissance de pompe fixe, la variation de la réflectivité du coupleur de sortie induit une modification du flux de photons dans la cavité se traduisant par une modification du profil temporel de l'impulsion.

Il est également important de noter que la gestion de l'apport d'énergie dans le temps, permet d'obtenir un fonctionnement impulsionnel avec une variation faible du flux de photon dans la cavité. Dans ces conditions une oscillation rapide autour du seuil laser peut être obtenue sans systématiquement induire une déplétion importante de l'inversion de population. Une reconstitution ultrarapide du gain favorise alors un déclenchement à forte fréquence de récurrence (>1MHz) [24] [108] [109].

Pour conclure, cette première partie nous a permis :

- d'établir l'expression théorique t_0 de la durée des impulsions en considérant que les pertes sont négligeables
- de déterminer que t_0 est inversement proportionnel à la racine carrée de la puissance de pompe
- d'analyser l'évolution de t_0 en fonction de la longueur de la cavité
- de déterminer l'expression théorique du temps de pompage à utiliser.
- Obtenir des fréquences de récurrence très élevées grâce à la commutation par le gain

Dans la suite de cette étude, je vais dans un premier temps réaliser des microlasers en régime continu. Puis à partir de ces sources miniatures, je vais focaliser mon étude sur l'obtention d'impulsions par commutation du gain dans plusieurs cavités de longueurs différentes, en exploitant les éléments théoriques rappelés plus haut.

II. Réalisation de microlasers à fibre dopée Ytterbium

Dans cette partie, je vais présenter une étude réalisée au laboratoire, portant sur le fonctionnement et les performances d'une source laser miniature à fibre en régime impulsionnel basé sur une modulation du gain. La cavité est constituée par deux réseaux de Bragg photoinscrits directement dans une fibre active dopée ytterbium, Trois cavités de longueurs différentes (0,5 cm, 1 cm et 2 cm) ont été réalisées pour fabriquer des sources ultra compactes. L'étude portera d'abord sur le fonctionnement de ces lasers miniatures en régime continu, puis en régime impulsionnel. Une étude précise des paramètres du laser (durée d'impulsion, temps de création de l'impulsion, gigue temporelle, énergie par impulsion et puissance crête) sera réalisée en fonction de la fréquence de répétition choisie.

1. Microlaser à fibre en régime continu

a. Mise en œuvre expérimentale

i. Choix de l'émission à 1030 nm

Nous avons choisi notre source en fonction de ses applications potentielles. En effet, l'objectif est de réaliser une source ultra compacte entièrement fibrée destinée à remplacer les

microlasers passivement déclenchés émettant dans le proche infrarouge et plus particulièrement les microlasers Nd:YAG généralement utilisés dans les systèmes de spectroscopie M-CARS nanoseconde. Un autre but est d'obtenir une source simple pouvant être déclenchée de manière aléatoire sans pour autant être limitée par la gigue temporelle et la variation du temps de création de l'impulsion à cause des effets thermiques. Une minimisation de ces effets peut être obtenue dans les fibres optiques. Notre choix s'est porté sur un milieu amplificateur à fibre dopée Ytterbium.

Le spectre d'absorption de l'ion ytterbium dans une matrice hôte en silice montre l'existence de deux pics, l'un à 915 nm, l'autre à 975 nm, la section efficace d'absorption du premier étant plus de trois fois plus petite que celle du second (Figure 44). Concernant son spectre d'émission, l'ion ytterbium présente un pic à 975 nm qui se superpose au deuxième pic d'absorption, ainsi qu'une large bande allant de 1000 nm à 1100 nm avec un maximum autour de 1030 nm. Ainsi, le pompage à 915 nm permet d'obtenir une émission à 975 nm mais avec des rendements très faibles, d'autant plus que ce signal sera réabsorbé à cause du deuxième pic d'absorption à cette longueur d'onde. Pour obtenir le maximum de gain en vue de réaliser des lasers courts, il faut donc opter pour un pompage à 975nm permettant une émission à 1030 nm.

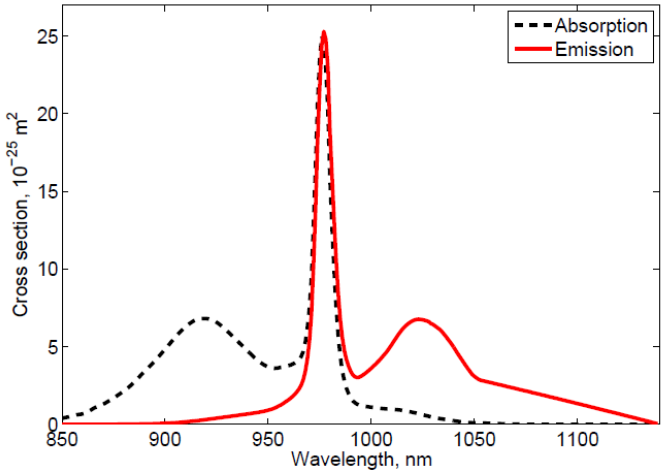

Figure 44. Sections efficaces d'absorption (pointillé en noir) et d'émission (trait plein en rouge) de l'ion ytterbium en fonction de la longueur d'onde [104].

ii. Caractéristique du milieu amplificateur

Nous cherchons à réaliser un microlaser entièrement fibré, court, pompé à 975 nm pour émettre à 1030nm. Le caractère "tout fibre" de la structure sera garanti avec des miroirs de fond de cavité constitués de Bragg photoinscrits dans le cœur des fibres. Pour une efficacité maximale, les pertes intracavité doivent être réduites le plus possible. Pour éviter celles qui existent inévitablement lorsque l'on soude des fibres passives portant les miroirs de Bragg à la fibre active, ces miroirs seront directement photoinscrits dans le cœur de la fibre amplificatrice. Ces conditions imposent le cahier des charges suivant pour le choix de la fibre :

- le pompage du cœur monomode doit être le plus efficace possible sur une très courte longueur. Pour cela, un pompage direct dans ce cœur par une diode puissante, monomode spatialement, est le plus indiqué. On choisira alors une fibre à simple gaine qui sera pompée directement dans le cœur par une diode monomode spatiale, plutôt qu'une fibre à double gaine pompée par une diode multimode ;

- l'absorption linéique devra être maximale à la longueur d'onde de pompe, ce qui signifie que le taux de dopants actifs (Yb) dans le cœur devra être le plus élevé possible ;

- pour permettre la photoinscription des réseaux de Bragg, le cœur de la fibre devra être photosensible, ce qui signifie qu'il devra être dopé suffisamment en Germanium. A noter que l'accroissement du dopage en germanium a aussi pour effet d'augmenter l'indice du cœur.

Ceci impose une limite maximale au diamètre de ce cœur pour conserver le caractère monomode de la propagation dans la fibre.

Notre choix s'est porté sur une fibre dopée ytterbium, à simple gaine, avec un dopage indiciel du cœur au germanium, fabriquée par la société canadienne CorActive (modèle YB 118). L'absorption dans le cœur est de 75 dB/m à la longueur d'onde de 915 nm et environ 230 dB/m à 975 nm (à noter qu'il existe, dans le commerce, des fibres dopées ytterbium beaucoup plus absorbantes à ces longueurs d'onde, mais celles-ci ne sont pas dopées en Germanium). Dans la fibre choisie, le dopage du cœur induit un saut d'indice conduisant à une ouverture numérique relativement élevée (= 0,22). Dans ces conditions, le diamètre du champ de mode à 1060 nm est de 4 µm.

iii. **Description de la cavité laser**

Comme déjà signalé plus haut, j'ai choisi une architecture de cavité entièrement fibrée, constituée de deux réseaux de Bragg directement inscrits dans la fibre dopée ytterbium. Etant donné la courte longueur de cavité des lasers que l'on souhaite concevoir, le gain est très faible. Il est donc nécessaire d'amplifier le signal émis. C'est pourquoi j'ai choisi de réaliser les cavités laser à une extrémité d'un tronçon de plusieurs mètres de la fibre dopée Ytterbium, le signal émis pouvant ainsi être amplifié dans la fibre active en aval (Figure 45). Trois tronçons de fibre ont été utilisés, pour réaliser 3 cavités de longueurs différentes :

- cavité 1 : longueur L_c = 0,5 cm, longueur de fibre amplificatrice en aval : L_A = 0,5 m

- cavité 2 : longueur L_c = 1 cm, longueur de fibre amplificatrice en aval : L_A = 4 m

- cavité 3 : longueur L_c = 2 cm, longueur de fibre amplificatrice en aval : L_A = 4 m

Nous avons choisi une longueur de fibre amplificatrice L_A suffisamment importante (4 m) afin que le résidu de pompe non absorbé par la longueur L_C de la cavité laser (cavités 2 et 3) soit ensuite totalement absorbé dans l'étage amplificateur. Néanmoins, pour la cavité 1 de longueur L_c = 0,5 cm, nous avons volontairement pris une fibre amplificatrice plus courte afin de quantifier le résidu de pompe non absorbé à la sortie.

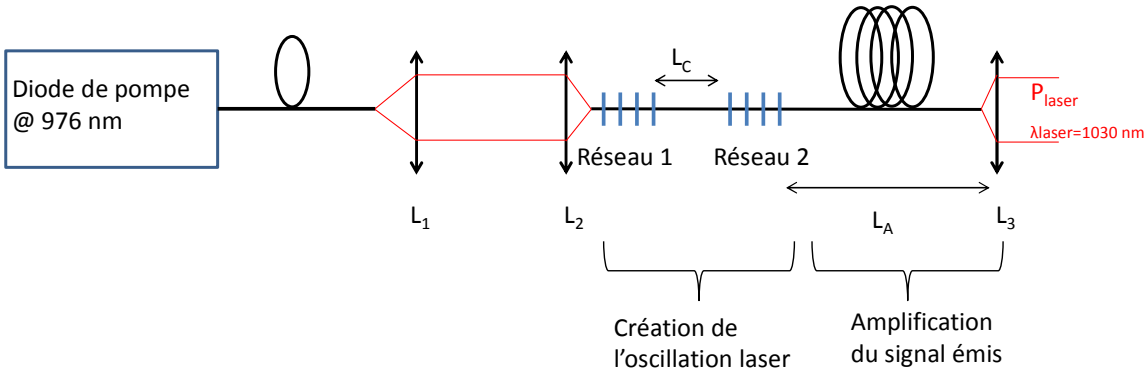

Figure 45. Schéma de la source laser dopée ytterbium à réseaux de Bragg photo-inscrits dans la fibre ; avec L_C la longueur de la cavité et L_A la longueur de la fibre amplificatrice

Pour éviter qu'une émission laser ne se produise entre une face du tronçon de fibre et le réseau de Bragg le plus proche (cavité parasite), il faut éviter que les réflexions sur les faces d'entrée et de sortie de la fibre amplificatrice puissent être rétroguidées. Pour cela, elles sont clivées pour faire un angle de 8° avec le plan perpendiculaire à l'axe.

Etant donné la courte longueur de milieu à gain, j'ai choisi de réaliser une cavité très surtendue (par rapport à un laser à fibre). Pour cela, la réflectivité (R1) à 1030nm du réseau de Bragg placé du côté de l'arrivée de l'onde de pompe (Réseau 1 sur la Figure 45), et celle (R2) du réseau à l'opposé jouant le rôle de coupleur de sortie (Réseau 2) sont respectivement de : R1 = 99% et R2 = 90%.

L'inscription des réseaux de Bragg a été effectuée par la société iXFiber (Lannion). La largeur spectrale est de 0,7 nm pour le premier réseau de Bragg et 0,2 nm pour le second. La faible largeur de bande spectrale de chaque réseau de Bragg combinée à une courte longueur de cavité a pour but de favoriser une émission monomode longitudinale.

Le pompage est effectué par une diode laser monomode à 976 nm possédant une sortie fibrée, et émettant en régime continu une puissance maximale de 450 mW. Le faisceau de pompe émis en sortie de la fibre de la diode est collimaté par une lentille L1 (de focale f1=6 mm) puis focalisé dans la fibre amplificatrice par une lentille L2 (f2=4 mm), comme illustré Figure 45.

b. Résultats expérimentaux

i. Cavité de 0,5 cm de longueur

Dans un premier temps, j'ai travaillé avec le tronçon de fibre incluant la cavité de 5 mm (Lc = 5 mm, L_A = 50 cm). Le premier réseau (RdB1 transparent à 976 nm et de coefficient de réflexion R1= 99 % à 1031,14 nm, mesure faite par Ixfiber) est localisé à 5 mm de l'extrémité d'entrée de la fibre.

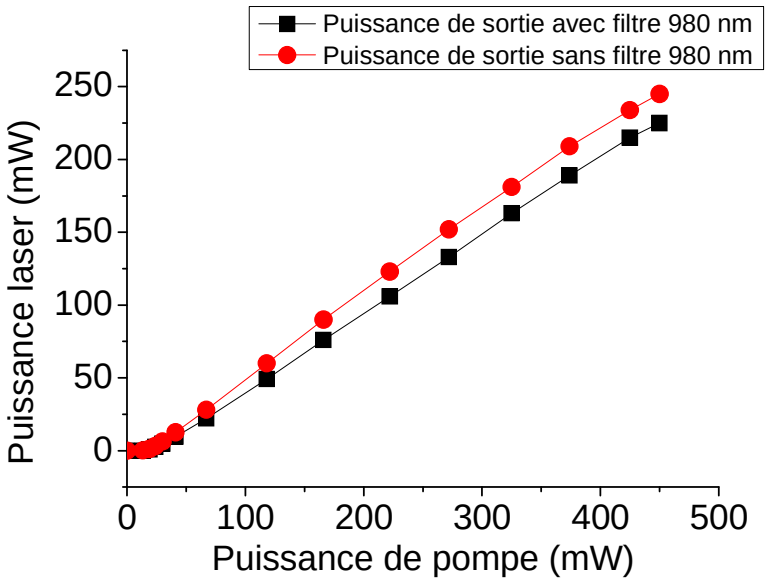

Figure 46. Puissance de sortie du laser en fonction de la puissance de pompe avec et sans filtrage à 980 nm

L'émission laser est initiée à partir d'une puissance de pompe seuil d'environ 13,5 mW et la pente d'efficacité est de 52 %. La puissance maximale du signal laser est de 225 mW pour une puissance de pompe à l'entrée de la fibre de 450 mW (Figure 46). Ces performances sont supérieures à celles des microlasers à fibre décrits dans le paragraphe I.2 grâce à l'utilisation d'une fibre de plus forte absorption à la longueur d'onde de pompe.

ii. Cavité de 2 cm de long

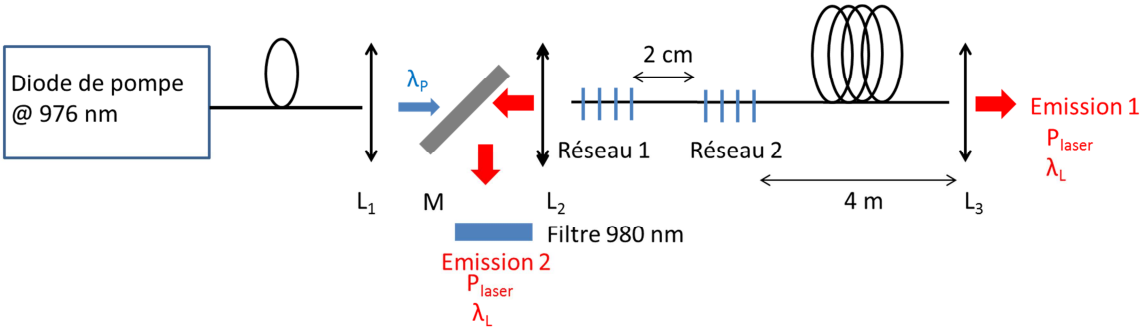

Figure 47. Schéma de la source laser miniature amplifiée, avec un espacement de 2 cm entre les deux réseaux de Bragg, M est un miroir dichroïque hautement transparent à la longueur d'onde pompe (976 nm) et hautement réfléchissant à la longueur d'onde laser (1030 nm) lorsqu'il est positionné à 45° par rapport à la direction de propagation des faisceaux. Le filtre 980 nm est un filtre passe haut qui coupe à 980 nm. Le coefficient de réflexion du réseau 1 est de 99 % à 1029,71 nm (mesure Ixfiber)

La même expérience est réalisée avec le tronçon de fibre incluant la cavité de 2 cm de long (Figure 47). Comme dans le cas précédent, le tronçon de fibre en aval du Réseau 2 (d'une longueur de 4 m ici) absorbera le résidu de pompe et servira à amplifier le signal laser. Le spectre mesuré en sortie montre le pic laser à 1030 nm mais aucune raie à la longueur d'onde de 976 nm, ce qui indique que l'onde de pompe est entièrement absorbée après 4 m de fibre (Figure 48b). L'évolution de la puissance de sortie à la longueur d'onde laser en fonction de la puissance de pompe à l'entrée de la fibre est présentée à la Figure 48a (émission 1). La puissance de pompe seuil, également mesurée à la sortie de la diode, permettant l'initiation de l'oscillation laser est environ de 10 mW. Une puissance de pompe de 450 mW permet d'obtenir une puissance maximale de 288 mW mesurée en sortie du tronçon de 4 m de la fibre active. En raison de l'utilisation d'une fibre amplificatrice plus longue et d'une cavité laser plus grande que dans le cas précédent (L_A=50 cm et L_c=0,5 cm), le volume de gain est donc supérieur et entraine une augmentation de la puissance maximale accessible à la longueur laser avec une pente d'efficacité supérieure atteignant quasiment 69 %. Il en résulte également plus de modes longitudinaux. Pour comparer les performances des deux lasers, on suppose que le rendement d'injection, qui n'a pas été mesuré, est le même dans les deux cas.

Cette source laser miniature amplifiée présente une excellente pente d'efficacité en comparaison avec les sources lasers similaires décrites dans la première partie de ce chapitre, dont les pentes d'efficacité étaient de 25 % au maximum.

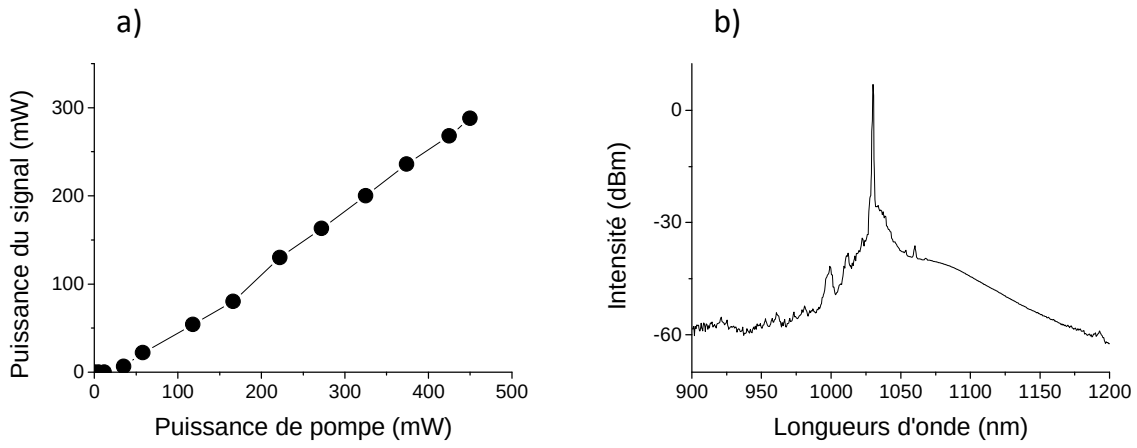

Figure 48. a) Evolution de la puissance du signal laser à 1030 nm en fonction de la puissance de pompe, pour la cavité de 2 cm, à la sortie des 4 m de fibre amplificatrice ; b) Spectre d'émission de la source laser fonctionnant en régime continu, en configuration émission 1.

Il est également possible de mesurer la puissance du signal laser directement en sortie du microlaser, c'est-à-dire l'émission à l'arrière (Emission 2 sur la figure 47). Pour cela, un miroir dichroïque (M) transparent à la longueur d'onde de pompe et hautement réfléchissant à la longueur d'onde laser est placé avant la lentille L_2 afin de dévier le signal laser émis vers l'arrière en direction d'une photodiode. Un filtre passe haut coupant à 980 nm permet de réfléchir la longueur de pompe et de filtrer le signal laser. L'évolution de la puissance du signal laser en fonction de la puissance de pompe est montrée à la Figure 49. La puissance maximale mesurée est d'environ 2,7 mW pour 375 mW de pompe à l'entrée de la fibre, avec un niveau de seuil de 10mW. La pente d'efficacité, quant à elle, est d'environ 0,74 %.

Cependant, étant donné que ces mesures ont été effectuées dans des conditions différentes que précédemment (émission laser à l'arrière, coefficient de réflexion du miroir de sortie de 99 %), et que la pente d'efficacité est fonction de la valeur du coefficient de réflexion du miroir de sortie, il est donc difficile de comparer les performances de ce laser avec celles des lasers de cavité 0,5 cm et 2 cm (émission à l'avant) ou avec celles décrites dans la première partie de ce chapitre (Tableau 6 du paragraphe I.2).

Il est aussi particulièrement difficile de tenter une comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans la littérature. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, les performances des microlasers étudiés dépendent fortement d'une multitude de paramètres (nature, volume, longueur du milieu à gain, coefficients de réflexion des miroirs, etc…) et ceux associés aux sources décrites dans la littérature sont différents de ceux correspondant aux lasers que j'ai réalisés. Néanmoins, les pentes d'efficacité que j'ai obtenues sont parmi les meilleures.

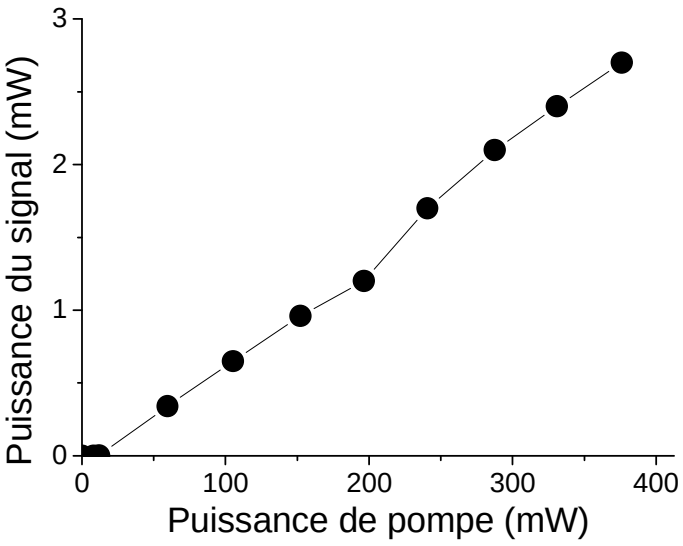

Figure 49. Evolution de la puissance de sortie du microlaser (émission par l'arrière) en fonction de la puissance de pompe

c. **Conclusion**

J'ai développé des sources laser compactes grâce à l'utilisation d'une seule fibre dans laquelle l'effet laser est construit dans une cavité miniature à réseaux de Bragg, le signal émis étant ensuite amplifié dans cette même fibre active pompée par le résidu de pompe. Aucune mesure n'a été réalisée avec la cavité de 1 cm. L'objectif de ces premiers tests étant d'étudier le fonctionnement en régime continu de microlasers à fibre, j'ai limité mon étude à la cavité la plus courte (0,5 cm) et à la plus longue (2 cm). Des pentes d'efficacité de 52 % et 69 % ont été atteintes respectivement pour la cavité de 0,5 cm suivie de 0,5m de fibre amplificatrice et pour la cavité de 2 cm suivie de 4 m de fibre amplificatrice. Après cette étude du fonctionnement en régime continu, je vais maintenant me focaliser sur la génération d'impulsions à partir de ces cavités miniatures.

2. Génération d'impulsions par commutation du gain

a. Mise en œuvre expérimentale

Afin de moduler temporellement le signal continu délivré par la diode de pompe, j'ai utilisé un modulateur acousto-optique couplé à un générateur de signaux, intercalé entre la sortie de la diode de pompe et l'entrée du microlaser à fibre (Figure 50). Le principal avantage de cette technique est la possibilité de fixer précisément les temps d'ouverture et de fermeture du modulateur acousto-optique afin d'optimiser le temps de pompage du milieu amplificateur. Le faisceau émis par la diode est collimaté par la lentille L_1 (de focale 6 mm) puis focalisé dans le cristal acousto-optique par la lentille L_2 (focale de 125 mm). En sortie du cristal, la lentille L_3 (focale de 150 mm) permet de collimater le faisceau diffracté, lequel est ensuite injecté dans la fibre dopée par la lentille L_4 (focale de 4 mm). Les focales des lentilles L_1 et L_2 ont été choisies de manière à ce que le diamètre du faisceau soit inférieur à la dimension du cristal acousto-optique.

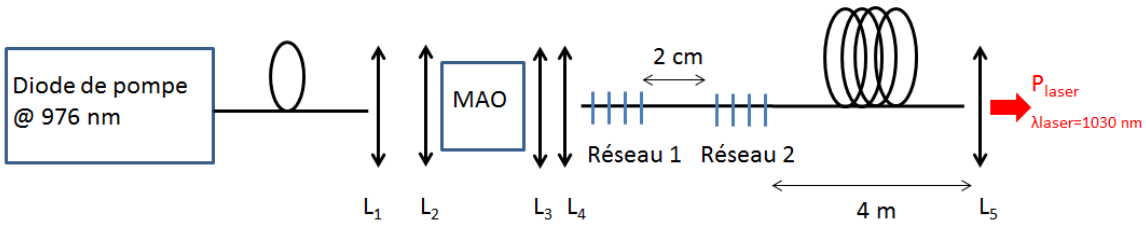

Figure 50. Dispositif expérimental de la source miniature à fibre en régime impulsionnel par commutation du gain, pour une cavité de 2 cm

b. Résultats expérimentaux

i. Durée des impulsions en fonction de la longueur de la cavité

En régime de commutation du gain, il est indispensable de choisir des conditions de pompage optimales (temps de pompage, puissance…) afin que, pour chaque cycle de pompage, on obtienne l'émission d'une impulsion laser unique, la plus courte possible et avec la puissance crête la plus importante possible.

Dans un premier temps, j'ai mesuré avec une photodiode la durée des impulsions émises par les trois cavités à une fréquence de répétition donnée (Figure 51). A 50 kHz, ces

durées sont de 74ns, 608ns et 1µs à la sortie des microlasers de respectivement 2 cm, 1 cm et 0,5 cm. Cette fréquence de répétition est beaucoup plus élevée que dans les microlasers impulsionnels usuels. La dynamique de construction des impulsions à basse et haute fréquence sera précisément l'objet d'une étude dans la suite de ce chapitre et permettra d'expliquer la possibilité d'obtenir un fonctionnement à très haute cadence. La mesure de la durée des impulsions pour chaque cavité a été effectuée dans les mêmes conditions de pompage, à savoir même puissance de pompe à la sortie de la diode (450 mW), à une fréquence de répétition identique (50 kHz). On voit que les impulsions les plus courtes ont été obtenues avec la cavité la plus longue (courbe noire figure 52). Cependant, il est important de préciser que le temps de pompage, ajusté de manière à obtenir l'impulsion la plus courte, diffère suivant la cavité utilisée et diminue lorsque la longueur de la cavité augmente (courbe bleue Figure 52). Ainsi, pour une puissance de pompe identique à la sortie de la diode, le temps de pompage est de 9 µs (rapport cyclique de 45 %) pour la cavité de 0,5 cm, de 4,2 µs (rapport cyclique de 21 %) pour la cavité de 1 cm et de 1 µs (rapport cyclique de 5 %) pour la cavité de 2 cm. Par conséquent, la puissance de pompe à l'entrée de la fibre est de 202,5 mW, 94,5 mW et 22,5 mW respectivement pour les cavités de 0,5 cm, 1 cm et 2 cm. En considérant que le rendement d'injection est le même dans les trois configurations, ces résultats montrent qu'il est nécessaire de pomper plus longtemps les milieux amplificateurs les plus courts nécessitant alors de plus grandes puissances moyenne de pompe à l'entrée de la fibre pour obtenir l'impulsion la plus courte possible pour une fréquence de répétition donnée.

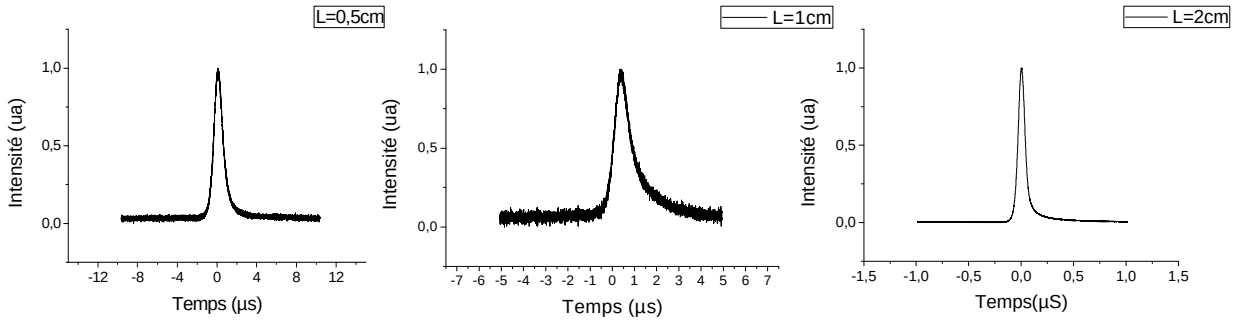

Figure 51 : Profil temporel des impulsions les plus courtes émises pour trois longueurs de cavités différentes (L_c=0,5 cm/1cm/2cm) à une cadence de 50 kHz

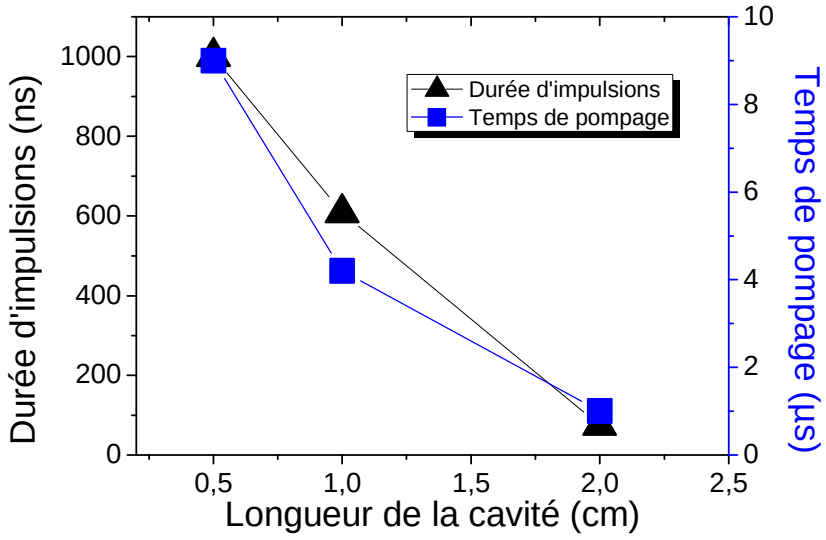

Figure 52. Durée d'impulsion les plus courtes obtenues en fonction de la longueur de la cavité à une cadence de 50 kHz (courbe noire) ; Evolution du temps de pompage en fonction de la longueur de la cavité (courbe bleue)

Notons ici que le paramètre qui joue le plus sur la durée de l'impulsion laser est le gain et non la longueur de la cavité comme dans les microlasers massifs déclenchés par modulation des pertes (voir chapitre 1 (relation (1)). Dans ces conditions une augmentation de la longueur du résonateur se traduit par une augmentation significative du gain permettant de surpasser l'effet de longueur.

J'ai étudié, en fonction de la fréquence de répétition imposée grâce à la modulation de la pompe par le modulateur acousto-optique, les caractéristiques suivantes du microlaser de 2 cm : durée des impulsions, temps de création des impulsions (PCD), temps de pompage, gigue temporelle, énergie par impulsion et puissance crête.

ii. **Durée des impulsions en fonction du temps de pompage**

La durée et la puissance crête de l'impulsion dépendent de la puissance délivrée par la diode de pompe et du temps de pompage. Plus la puissance de la diode est importante et plus l'augmentation de l'inversion de population est importante. Pour chaque fréquence du modulateur, le temps de pompage doit être réajusté afin de n'obtenir qu'une impulsion unique par cycle de pompe. Pour une puissance de 450 mW et une fréquence du modulateur de 50 kHz, j'ai tracé la durée de l'impulsion émise en fonction du temps de pompage (Figure 53).

Lorsque celui-ci est trop court (0,58 µs), l'inversion de population n'a pas atteint sa valeur maximale ce qui se traduit par l'émission d'une impulsion longue (296 ns). Ainsi, les impulsions les plus courtes (86 ns) ont été obtenues en pompant le milieu à gain pendant 1,28 µs, ce qui correspond, compte tenu de la période de 20µs, à un rapport cyclique de 0,064, soit une puissance moyenne à l'entrée de la fibre de 28,8 mW pour une puissance moyenne à la longueur d'onde laser de 5,2 µW. Le rendement de conversion est alors égal à 0,018 % ce qui est très faible comparé à celui obtenu en régime continu (66,6 %).

Cette différence s'explique par le fonctionnement à haute cadence de récurrence de la source. En Effet, le temps de fluorescence de l'Ytterbium étant plus long que l'intervalle de temps entre chaque cycle de pompage, il en résulte d'une part que l'inversion de population n'a pas le temps de décroître suffisamment et d'autre part que le cycle de pompage suivant permet à nouveau de franchir rapidement le seuil d'émission laser. Cela se traduit donc par un gain très faible et par un rendement de conversion limité par rapport au régime continu. La puissance crête correspondante est de 1,2 mW et l'énergie par impulsion est de 0,1 nJ.

Il est à noter qu'un temps de pompage plus important (supérieur à 1,28 µs) se traduit dans un premier temps, par la génération d'une impulsion plus longue. Par exemple, pour des durées de pompage de 1,38 µs, 1,48 µs et de 1,58 µsdes impulsions de 100 ns, 108 ns et 116 ns ont été obtenues. Dans un second temps, pour des durées de pompage plus importantes (> 1,78 µs), plusieurs impulsions moins énergétiques sont émises. Un exemple de ce genre d'émission est représenté Figure 53 avec deux impulsions de 132 ns et 176 ns.

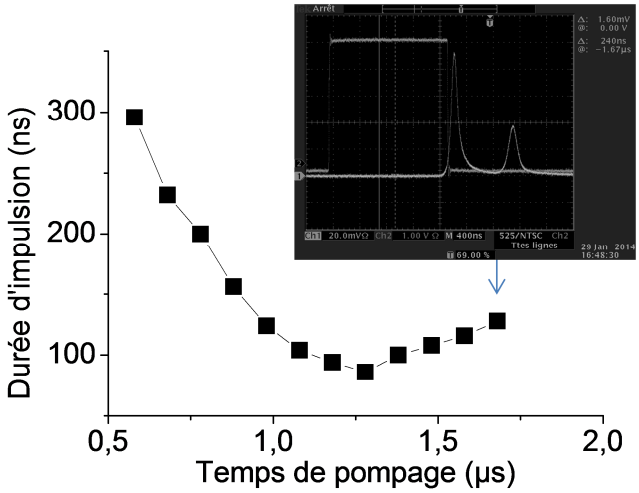

Figure 53. Evolution du la durée d'impulsion en fonction du temps de pompage

iii. Durée des impulsions en fonction de la puissance de pompe (Frep : 50 kHz)

Pour chaque puissance de pompe, le temps de pompage est ajusté de manière à obtenir l'impulsion la plus courte. La Figure 54 a) montre l'évolution de la durée d'impulsion en fonction de la puissance de sortie de la diode de pompe pour une fréquence de répétition de 50 kHz. La courbe b) représente l'évolution de la durée d'impulsion en fonction de l'inverse de la racine carrée de la puissance de pompe. Conformément à l'équation (35) la durée d'impulsion varie en fonction de la puissance de pompe absorbée (voir partie I.3).

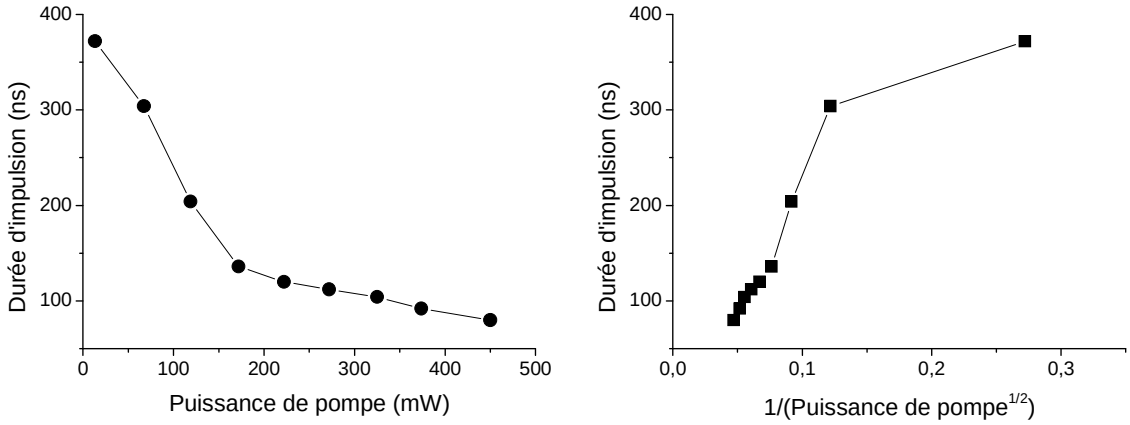

Figure 54. a) Evolution de la durée d'impulsions (courbe noire) en fonction de la puissance pompe de la diode pour une fréquence du modulateur de 50 kHz ; b) durée d'impulsion en fonction de l'inverse de la racine carrée de la puissance de pompe

De la même manière, on vérifie que pour les impulsions les plus courtes, le temps de pompage optimal évolue de manière exponentielle en fonction de la puissance de pompe [107] (voir Figure 55).

Cependant, dans les travaux d'Agrez, les longueurs des fibres dopées ytterbium (diamètre du cœur : 14 µm) sont plus importantes. Le gain était alors supérieur ce qui explique que pour une même fréquence de récurrence que la nôtre (50 kHz), les durées d'impulsions étaient plus faibles (50 ns).

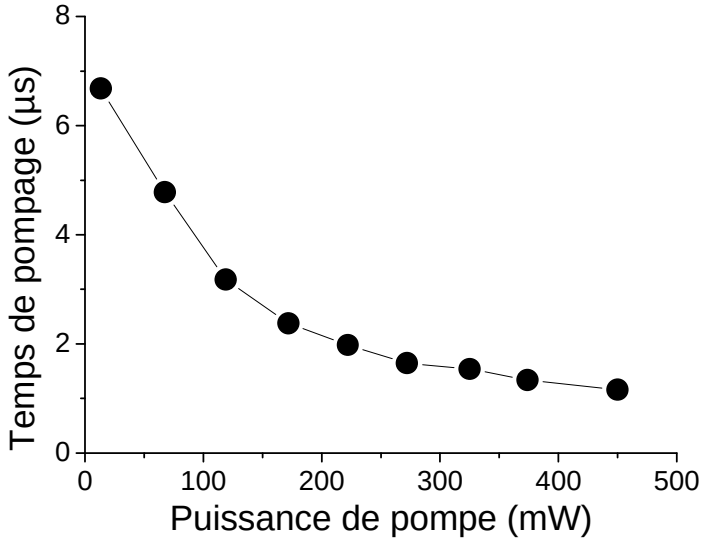

Figure 55. Evolution du temps de pompage en fonction de la puissance pompe de la diode, permettant l'émission d'une impulsion unique la plus courte par cycle, pour une fréquence du modulateur de 50 kHz

Dans mes expériences, pour une puissance de pompe maximale de 34,2 mW (rapport cyclique de 7,6 %), la puissance moyenne extraite est de 2,9 µW, soit un rendement de conversion de seulement 0,0085 % (énergie par impulsion 0.1 nJ). Ces valeurs peuvent s'expliquer d'une part, par la très faible énergie présente au sein du résonateur miniature et d'autre part, par la non saturation du gain lors de la propagation dans le reste des 4 m de fibre servant d'amplificateur.

Etude du microlaser en fonction de la cadence de répétition du MAO :

L'une des particularités de la commutation de gain est la capacité à permettre d'obtenir une très forte cadence de récurrence. J'ai donc étudié la durée des impulsions en fonction de la fréquence du modulateur acousto-optique (Figure 56) pour une puissance de pompe de 450 mW à la sortie de la diode. La durée d'impulsion la plus courte (72 ns) a été mesurée pour une fréquence de 100 kHz. A partir de cette fréquence, la durée des impulsions augmente pour atteindre 360 ns à 750 kHz. Une durée d'impulsion de 268 ns a été mesurée à très haute cadence (à 2 MHz). Lorsque la fréquence de répétition augmente, la durée entre deux impulsions de pompe successives est trop courte pour que l'inversion de population atteigne sa valeur maximale. De ce fait, l'impulsion se construit à partir d'un gain non maximal ce qui se traduit par la génération d'impulsions longues à hautes fréquences. De

plus, dans ce type de fonctionnement, la quantité de photons intracavités n'est jamais très basse ce qui favorise un redémarrage ultrarapide de l'oscillation laser grâce à un apport périodique de l'énergie de pompe. A basses fréquences, l'inversion de population a le temps d'atteindre sa valeur maximale ce qui permet d'obtenir la génération d'impulsions avec des durées les plus courtes. Cette source laser permet d'accéder à un fonctionnement à très haute fréquence de répétition, jusqu'à 2 MHz. En comparaison, les microlasers passivement déclenchés ont une fréquence de répétition maximale accessible limitée à quelques centaines de kHz.

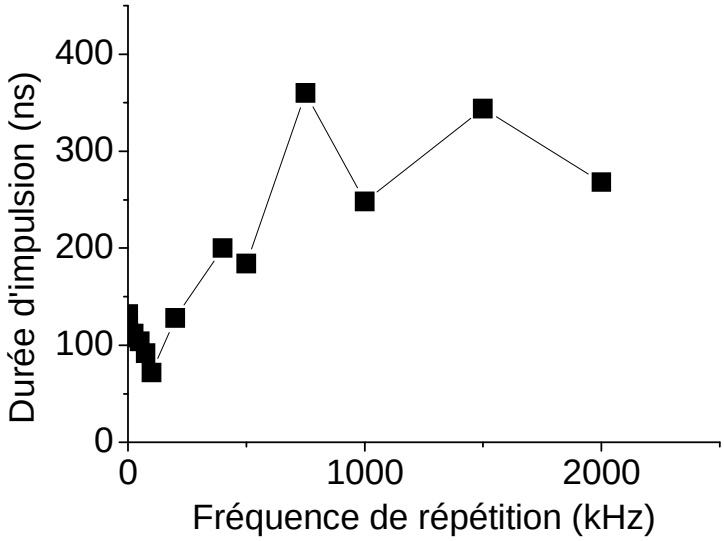

Figure 56. Durée d'impulsion en fonction de la fréquence de répétition du MAO

Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, (très courte longueur de la cavité), les puissances moyennes extraites sont très faibles. Ainsi, les puissances crêtes ne dépassent pas 100 mW (Figure 57). A 100 kHz, le rapport cyclique est de 12 %, soit une puissance de pompe à l'entrée de la fibre de 54 mW. La puissance moyenne à la longueur d'onde laser est de 60 µW, soit un rendement de conversion très faible de 0,11 %. A 1 MHz, la puissance moyenne de sortie est de 27 mW pour une puissance de pompe à l'entrée de la fibre de 192 mW (rapport cyclique de 42,6 %), soit un rendement de 14,06 % deux ordres de grandeurs plus élevés qu'à 100 kHz. Ces différences de rendement s'expliquent logiquement par un rapport cyclique bien plus élevé à 1 MHz qu'à 100 kHz d'où une amplification plus importante lors du passage dans la fibre amplificatrice.

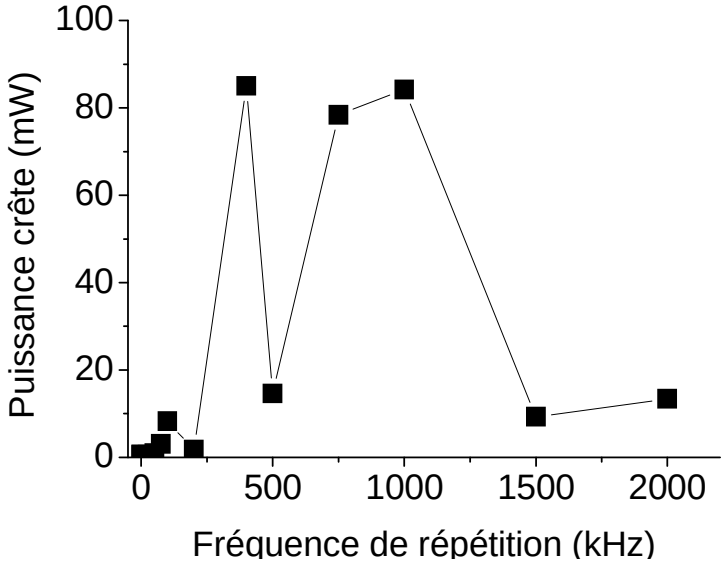

Figure 57. Puissance crête des impulsions mesurée en fonction de la fréquence du modulateur acousto-optique

iv. Etude du temps de création de l'impulsion (PCD) et du temps de pompage en fonction de la fréquence du modulateur

Toutes les mesures sont effectuées pour une puissance de pompe à la sortie de la diode de 450 mW. Comme d'habitude, pour chaque fréquence de répétition, le temps de pompage est ajusté afin d'obtenir la durée d'impulsion la plus courte possible. Le temps de création de l'impulsion (PCD) est mesuré comme étant le retard entre l'instant de déclenchement du modulateur acousto-optique et l'instant correspondant au sommet de l'impulsion. La Figure 58a montre l'évolution du PCD en fonction de la fréquence de répétition du modulateur. On observe deux fonctionnements différents selon la cadence du modulateur :

- A basses cadences : la durée entre deux impulsions de pompe est relativement longue. Après l'émission d'une impulsion, l'inversion de population diminue de manière significative et il est donc nécessaire de pomper plus longtemps afin que le seuil d'émission laser soit franchi à nouveau (Figure 58b). Il en résulte un long temps de création de l'impulsion.
- A hautes cadences : la durée entre deux impulsions de pompe est plus courte. Après l'émission d'une impulsion, l'inversion de population n'a pas le temps de diminuer significativement avant que l'impulsion de pompe suivante apporte un gain suffisant pour franchir à nouveau le seuil laser. Autrement dit, l'inversion de

population se situe juste en dessous du seuil laser après qu'une impulsion soit émise. Cela se traduit donc par un temps de création de l'impulsion court et constant.

En pratique, on mesure que le PCD chute très rapidement passant de 8 µs à 1,5 µs jusqu'à 75 kHz. Puis, à partir de cette fréquence, le PCD est constant autour d'une valeur moyenne de 1,5 µs.

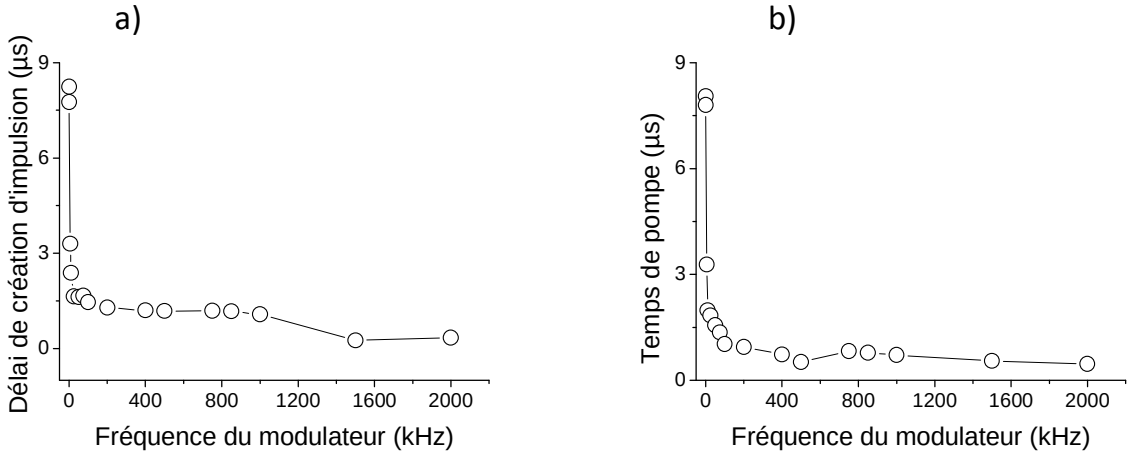

Figure 58. a) Délai de création de l'impulsion et b) Temps de pompage en fonction de la fréquence de répétition du modulateur

v. Gigue temporelle des impulsions en fonction de la fréquence du modulateur

L'affichage à l'oscilloscope, déclenché par le signal électrique du modulateur acousto-optique, des différentes impulsions émises par le microlaser permet de mesurer expérimentalement la gigue temporelle des impulsions, à une fréquence de répétition donnée. La Figure 59a montre l'exemple d'un tel enregistrement à la cadence de 50 kHz.

La gigue des impulsions est inférieure à 800 ns quelle que soit la fréquence du modulateur comme le montre la Figure 59b. Pour comparaison, les microlasers massifs passivement déclenchés par absorbant saturable émettent des impulsions avec une gigue de quelques microsecondes (voir chapitre 2).

La gigue minimale mesurée, d'environ 250 ns, est sensiblement supérieure à celle obtenue par les méthodes à double cavité (50 ns) que j'ai présentées au chapitre 2. Ceci est dû

au fait que, dans la source hybride, le niveau bas du pompage est réglé pour maintenir l'inversion de population juste en dessous du seuil du microlaser, alors que dans le microlaser à fibre à commutation du gain, la puissance de pompe est nulle sur le niveau bas, ce qui veut dire que l'inversion de population descend beaucoup plus bas après l'émission de chaque impulsion. Le temps de pompage pour franchir à nouveau le seuil est donc beaucoup plus important.

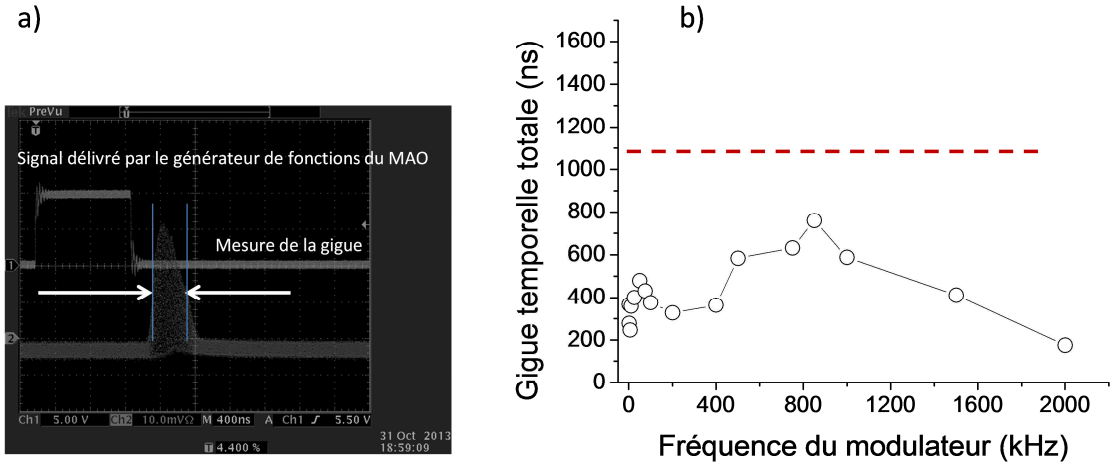

Figure 59. a) Exemple de mesure de la gigue pour une fréquence de 50 kHz ; b) Gigue temporelle des impulsions en fonction de la fréquence du modulateur acousto-optique

vi. **Dynamique de construction des impulsions**

J'ai ensuite focalisé mon étude sur la dynamique de construction des impulsions à basses et à hautes fréquences de répétition. La puissance de pompe en sortie de la diode est de 450 mW. Pour cela, j'ai étudié le processus de création de l'impulsion juste après la première impulsion de pompe.

A basse fréquence (500 Hz), la première impulsion est émise dès la première impulsion de pompe (Figure 60). Le temps de pompage de 11,7µs est suffisamment long pour que l'inversion de population augmente et atteigne sa valeur maximale, menant à l'émission d'une impulsion en réponse au premier échelon de pompe.

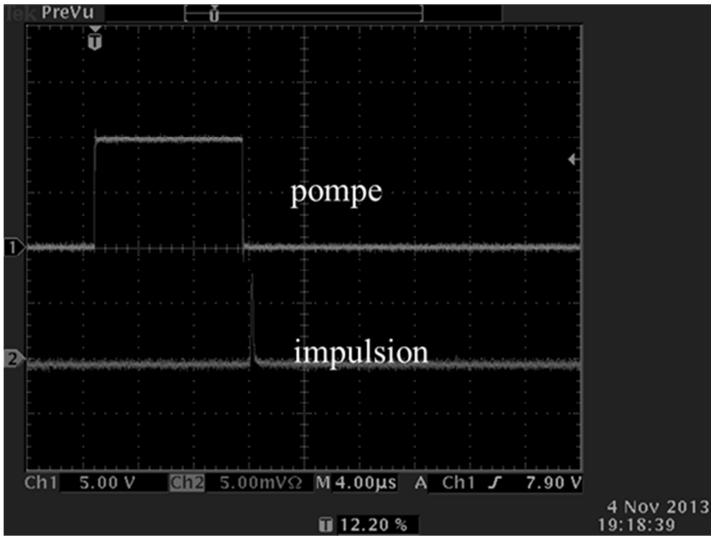

Figure 60. Observation de l'émission d'une impulsion dès le premier cycle de pompage, à basse cadence (fréquence de répétition de 500 Hz et temps de pompage de 11,7µs)

A hautes fréquences, la dynamique de construction est différente, comme le montre la Figure 61. On observe tout d'abord que les cycles de pompage sont irréguliers pendant les premiers instants (120 µs environ). Ceci correspond au temps que met le modulateur à atteindre son régime de fonctionnement stable.

Après un certain temps de pompage (~ 160 µs), on observe un régime de fonctionnement transitoire caractérisé par l'apparition d'impulsions dont l'intensité augmente progressivement en fonction du temps jusqu'à l'établissement d'un régime de fonctionnement stable dans lequel les impulsions ont des intensités semblables. Au début du processus de construction, le très court temps de pompage à chaque cycle ne permet pas à la population des ions ytterbium excités d'être suffisante pour que l'inversion de population soit réalisée : par conséquent le seuil d'émission laser n'est pas atteint et aucune impulsion n'est émise. Cependant, étant donné que le temps de fluorescence de l'ytterbium est très long par rapport à la durée d'un cycle de pompage, la population des états excités diminue peu entre deux cycles et, globalement, cette population croit. Après plusieurs cycles de pompage, le seuil laser est enfin franchi et une toute première impulsion est émise sans pour autant vider, de manière, significative le gain laser. Par la suite, chaque impulsion se construit à partir de la population excitée créée par le cycle de pompage correspondant qui s'ajoute à celle qui n'a pas été consommée lors de l'émission de l'impulsion précédente. Cela se traduit par l'apparition d'impulsions dont l'intensité augmente au cours du temps jusqu'à l'établissement du régime stable.

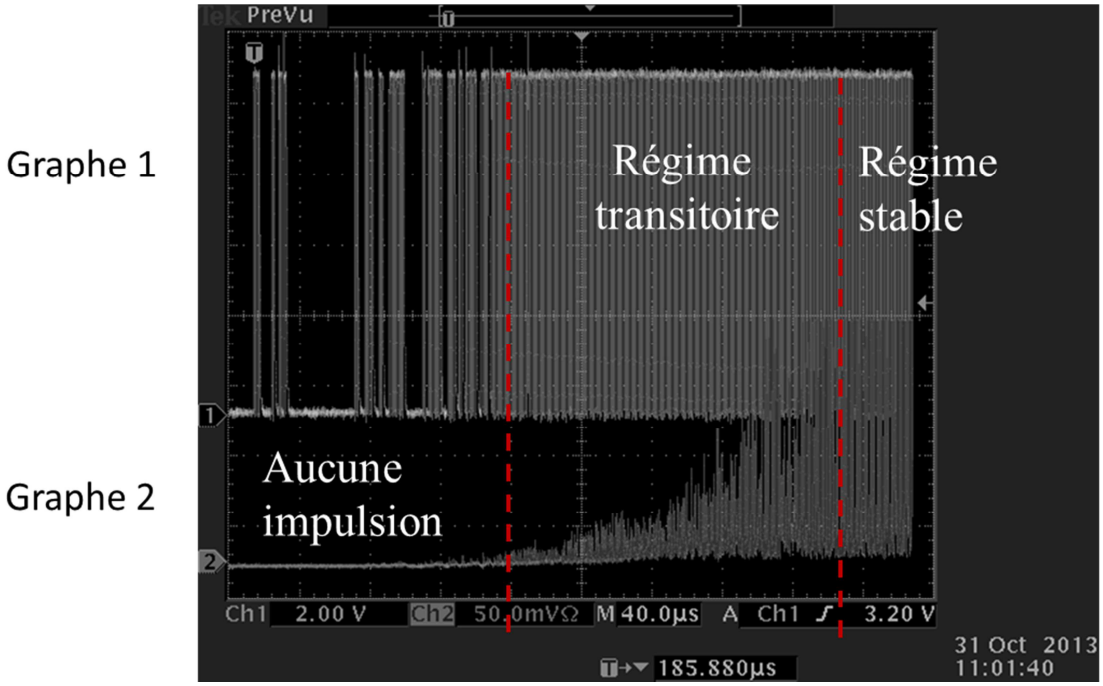

Figure 61. Cycle de pompage à la fréquence de 1 MHz (Graphe 1) et dynamique de construction des impulsions à haute fréquence répétition (Graph 2) avec un temps de pompage de 715 ns

Conclusion

J'ai développé des sources lasers miniatures fibrées associant au sein d'une même fibre les fonctions de création de l'effet laser (cavité miniature) et d'amplification du signal (fibre amplificatrice) ce qui permet d'obtenir une source compacte. En régime de fonctionnement continu, ces sources laser atteignent des pentes d'efficacité de 69 % et 52 % respectivement pour les cavités de 0,5 cm et de 2 cm. Ces pentes sont supérieures à celles obtenues par des lasers Er/Yb (25 %) [94].

Le régime impulsionnel a été obtenu en effectuant une commutation du gain grâce à l'utilisation d'un modulateur acousto-optique. Par cette technique, les impulsions les plus courtes (72 ns) ont été mesurées pour la cavité la plus longue (2cm). La durée des impulsions est inversement proportionnelle à la racine carrée de la puissance de pompe. Cette source impulsionnelle permet la génération d'impulsions autour de 100 ns jusqu'à 100 kHz. Puis, la durée des impulsions augmente avec la fréquence de répétition et atteint 268 ns à 2 MHz. Les puissances crêtes maximales des impulsions ne dépassent pas 100 mW. Des rendements de

conversion de 0,018 %, 0,11 % et 14 % ont été obtenus respectivement à 50 kHz, 100 kHz et 1 MHz. Ces différences sont dues au rapport cyclique plus important à 1MHz (42,6 %) qu'à 100 kHz (12 %) et qu'à 50 kHz (6,4 %).

Le régime de commutation de gain à forte cadence de modulation impose un fonctionnement particulier. L'émission d'une impulsion dépend alors de la capitalisation progressive du gain laser grâce à l'apport de plusieurs cycles de pompe. Cela permet de construire des sources à très forte fréquence de récurrence autour de quelques mégahertz ce qui est impossible à obtenir avec des lasers à déclenchement passif et très difficilement atteignable par des sources à modes synchronisés [110].

Les limitations de ces sources apparaissent très clairement au niveau de la durée d'impulsion qui reste largement dans le domaine nanoseconde. Les puissances crête obtenues sont également très faibles en raison des très courtes longueurs de milieu à gain, et ce malgré la fibre amplificatrice.

La gigue temporelle à l'émission de ce genre de source est néanmoins beaucoup moins forte que pour celles déclenchées passivement et cela pour des fréquences de récurrences comprises entre 100 kHz et 2 Mhz.

L'utilisation d'une fibre plus fortement dopée ou avec un plus gros diamètre de cœur, l'optimisation de la réflectivité du réseau de Bragg jouant le rôle de coupleur de sortie peuvent être des solutions envisagées. Une autre solution intéressante consisterait à effectuer un pompage co et contra-propagatif de la fibre active afin d'augmenter de façon significative la puissance crête des impulsions.

Chapitre 4 : Mise en œuvre expérimentale d'un système de spectroscopie CARS multiplex en régime nanoseconde secondé par une électrostimulation micro-onde

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les deux inconvénients majeurs de la spectroscopie CARS utilisant des sources femtosecondes résident dans le bruit de fond non résonnant (qui masque le signal résonnant) et la mauvaise résolution spectrale. D'autre part, la technique classique de spectroscopie CARS ne permet pas d'exciter simultanément plusieurs liaisons moléculaires. Pour rechercher un autre type de liaison au sein de l'échantillon on doit en effet ajuster la longueur d'onde de pompe et/ou Stokes. Il est donc impossible de caractériser en une seule mesure l'ensemble des liaisons chimiques. Pour résoudre certains de ces problèmes, nous nous proposons de développer un système basé sur l'utilisation :

- d'une source impulsionnelle en régime nanoseconde pour obtenir une meilleure résolution spectrale ;
- d'une source supercontinuum afin d'identifier simultanément plusieurs liaisons chimiques présentes dans l'échantillon ;
- d'un champ électrique (continu ou impulsionnel) appliqué à l'échantillon afin de pouvoir soustraire le fond non résonnant, et améliorer ainsi le signal CARS en termes de rapport signal sur bruit. En biophysique, l'application de ce champ électrique (électrostimulation) permettra également l'étude des interactions entre les ondes électromagnétiques et les organismes vivants (cellules - tissus).

Dans notre dispositif, les impulsions pompe et Stokes seront générées par la même source (microlaser impulsionnel en régime nanoseconde) afin de s'affranchir de tout système électronique de synchronisation des impulsions généralement nécessaire dans le cas où les impulsions incidentes sont délivrées par deux sources distinctes. Dans le but de pouvoir mieux décrire notre expérience et de donner une vue la plus claire possible des effets

physiques utilisés dans notre montage, nous allons, dans un premier temps, passer en revue de manière succincte les mécanismes que nous rencontrerons par la suite.

I. Eléments de théorie sur les interactions lumière-matière

A l'échelle macroscopique, la réponse d'un matériau excité par un champ électromagnétique fort dépend linéairement ou non linéairement de la puissance instantanée de l'onde excitatrice. On parle alors de "polarisation" dont l'expression est :

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}.\vec{E} + \chi^{(2)}.\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}.\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots \chi^{(n)}.\vec{E}^{(n)})$$

où ϵ_O est la permittivité du vide et les $\chi^{(n)}$avec i=1,2,3… représentent les tenseurs de susceptibilité d'ordre n du matériau. Ceux-ci peuvent être calculés grâce à la description de l'effet d'un champ électromagnétique sur les constituants de la matière c'est-à-dire grâce à l'évaluation des contraintes engendrées localement sur les électrons et les noyaux. La plupart du temps, ces perturbations sont limitées au nuage électronique (déplacement et déformation). Mais elles peuvent aussi engendrer des déplacements d'atomes ou d'ions dans le matériau ou agir sur les orientations de particules ou d'ensembles de particules. Généralement plusieurs de ces effets apparaissent simultanément en interagissant les uns avec les autres.

Il est également important de noter que le champ macroscopique dans lequel baigne le matériau est différent du champ électrique à l'échelle de l'atome (le "champ local") qui agit sur les constituants élémentaires de la matière. La susceptibilité est donc décrite [111] comme une grandeur macroscopique dont la valeur est calculée sur un ensemble de particules constituant la matière (on parle alors de réseau de dipôles électriques oscillants). La polarisation peut donc être comprise comme le mouvement collectif d'un ensemble de particules mis en mouvement sous l'action d'un champ externe [111].

La composante linéaire du vecteur polarisation dépend de la susceptibilité $\chi^{(1)}$ tandis que les termes d'ordre supérieurs représentent la contribution non linéaire du vecteur polarisation. La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est nulle pour les matériaux centrosymétriques.

Dans notre cas, nous allons utiliser tour à tour les trois premiers ordres de la réponse du matériau. Les effets $\chi^{(1)}$ correspondent à la propagation linéaire des ondes dans les fibres optiques comprenant les effets de vitesse de groupe et de dispersion. Les effets de type $\chi^{(2)}$ seront utilisés dans la génération d'ondes électromagnétiques par rectification optique (commutation optoélectronique) tandis que l'ordre trois $\chi^{(3)}$ permettra de comprendre les élargissements spectraux obtenus dans une fibre microstructurée non linéaire. Il est à noter que l'effet Raman et donc l'effet CARS fait intervenir la susceptibilité non linéaire d'ordre trois et peut donc être interprété comme une modulation de l'indice de réfraction par les vibrations moléculaires [111].

1. Propagation linéaire dans les fibres optiques

a. Absorption et pertes

L'absorption d'une fibre correspond aux pertes de la puissance optique incidente au cours de la propagation dans la fibre. Les pertes sont fonction de la longueur d'onde et du matériau utilisé et s'expliquent par l'absorption et la diffusion Rayleigh.

La puissance transmise après propagation dans la fibre de longueur L est définie par :

$$P_T = P_0 e^{-\alpha L}$$

où P_0 est la puissance optique à l'entrée de la fibre,

α est le coefficient d'atténuation linéique, xprimé en dB/km, qui est défini par la relation suivante :

$$\alpha_{dB/km} = -\frac{10}{L}\log\left(\frac{P_T}{P_0}\right)$$

La courbe d'atténuation linéique d'une fibre silice monomode est montrée à la Figure 62. Les pertes les plus importantes se situent aux courtes longueurs d'onde et sont dues à la diffusion Rayleigh. Quant aux pertes aux grandes longueurs d'onde, elles sont induites par l'absorption. Plus particulièrement, les pertes se situant à 1400 nm sont causées par l'absorption du rayonnement par des radicaux hydroxyles OH^- dans la silice.. Le minimum de pertes, environ 0,2 dB/km, est obtenu autour de 1550 nm.

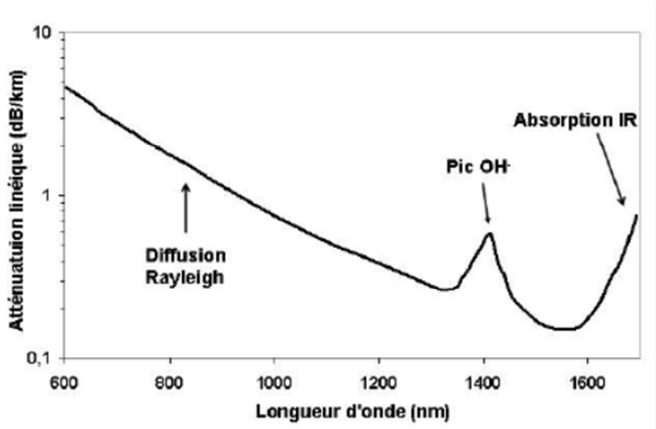

Figure 62. Atténuation spectrale d'une fibre SMF en silice [112]

b. **Dispersion chromatique**

La dispersion chromatique d'une fibre optique est, au premier ordre, la somme d'une contribution due à la nature du milieu de propagation (dispersion du matériau) et d'une contribution due au phénomène de guidage (dispersion du guide). Il est possible d'agir sur la dispersion chromatique en modifiant l'une ou l'autre contribution. On peut ainsi, à la marge, modifier la dispersion du matériau via le choix des dopants et, plus sensiblement, agir sur la dispersion du guide en en ajustant les paramètres opto-géométriques de la fibre. Le développement en série de Taylor de la constante de propagation $\beta(\omega) = n_e(\omega).\omega/c$ (n_e est l'indice effectif vu par le mode considéré), autour de la pulsation centrale ω_0 permet de définir les notions de vitesse de groupe et de dispersion de vitesse de groupe :

$$\beta(\omega) = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 + \cdots$$

Avec $\beta_m = \left[\frac{d^m\beta}{d\omega^m}\right]_{\omega=\omega_0}$ (m est un entier supérieur ou égal à zéro)

L'expression de β_1 est l'inverse de la vitesse de groupe v_g de l'onde optique tandis que β_2 est définie comme la dérivée, par rapport à la pulsation ω, de la vitesse de groupe v_g. Ce terme β_2 correspond à la dispersion de vitesse de groupe (et anglais GVD pour Group Velocity Dispersion).

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g} = \frac{1}{c}(n_e + \omega \frac{dn_e}{d\omega})$$

$$\beta_2 = \frac{1}{c}\left(2\frac{dn_e}{d\omega} + \omega \frac{d^2 n_e}{d\omega^2}\right)$$

La dispersion chromatique, appelée D_c et exprimée en ps/(nm.km), est proportionnelle au terme β_2 comme indiqué dans la relation suivante :

$$D_c(\lambda) = -\frac{2\pi c}{\lambda^2}\beta_2(\lambda)$$

La longueur d'onde, pour laquelle la dispersion de vitesse de groupe est nulle, est appelée longueur d'onde du zéro de dispersion (ou ZDW pour Zero Dispersion Wavelength). Il existe deux régimes de dispersion selon le signe du β_2.

Lorsque le facteur β_2 est positif, alors la dispersion chromatique est négative (régime de dispersion normal). Dans ces conditions, les hautes fréquences par rapport à la fréquence centrale (courtes longueurs d'onde) se propagent plus vite que les basses fréquences (grandes longueurs d'onde). Au contraire, lorsque $\beta_2$est négatif, la dispersion chromatique devient positive et ce sont les basses fréquences par rapport à la fréquence centrale qui se propagent plus vite que les hautes fréquences (régime de dispersion anormal).

La position de la longueur d'onde d'excitation de la fibre (longueur d'onde de pompe) par rapport à la longueur d'onde du zéro de dispersion joue un rôle déterminant sur la forme de la réponse non linéaire de la fibre optique. Par exemple, comme on le verra par la suite, l'obtention du régime solitonique requiert une excitation en régime de dispersion anormal.

c. **Biréfringence**

Dans le cas d'une onde se propageant suivant l'axe z, son état de polarisation en un point de cote z sur cet axe peut être décrit par la trajectoire de l'extrémité du vecteur champ électrique dans le plan (xOy). Toute onde se propageant dans une fibre monomode peut être vue comme la somme de deux modes propres polarisés rectilignement, orthogonaux, d'amplitudes Ex et Ey, déphasés de φ(z).

Les indices effectifs n_{ex} et n_{ey} des deux modes propres peuvent être différents, en raison de la structure asymétrique de la fibre et des contraintes appliquées sur celle-ci. La biréfringence de la fibre est définie comme la différence entre ces indices effectifs :

$$B = |n_{ex} - n_{ey}|$$

Le déphasage φ(z) étant donné par la relation $\varphi(z) = \frac{2\pi}{\lambda}.B.z$ il change au cours de la propagation, ce qui se traduit par une modification de la polarisation de l'onde guidée.

2. Propagation non linéaire d'ordre II $\chi^{(2)}$

a. Somme et différence de fréquences à trois ondes

La génération de somme de fréquences à trois ondes, illustrée à la Figure 63a, est un processus dans lequel deux ondes optiques aux pulsations ω_1 et ω_2 sont en interaction avec un matériau non linéaire afin de produire une troisième onde à la pulsation ω_3. Le processus de génération de somme de fréquences correspond à la relation suivante :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

Dans le processus de génération de différence de fréquences, la pulsation ω_3 du photon généré correspond à la différence entre les pulsations ω_1 et ω_2 des photons interagissant dans le cristal non linéaire (Figure 63b). Cela se traduit par la relation :

$$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$$

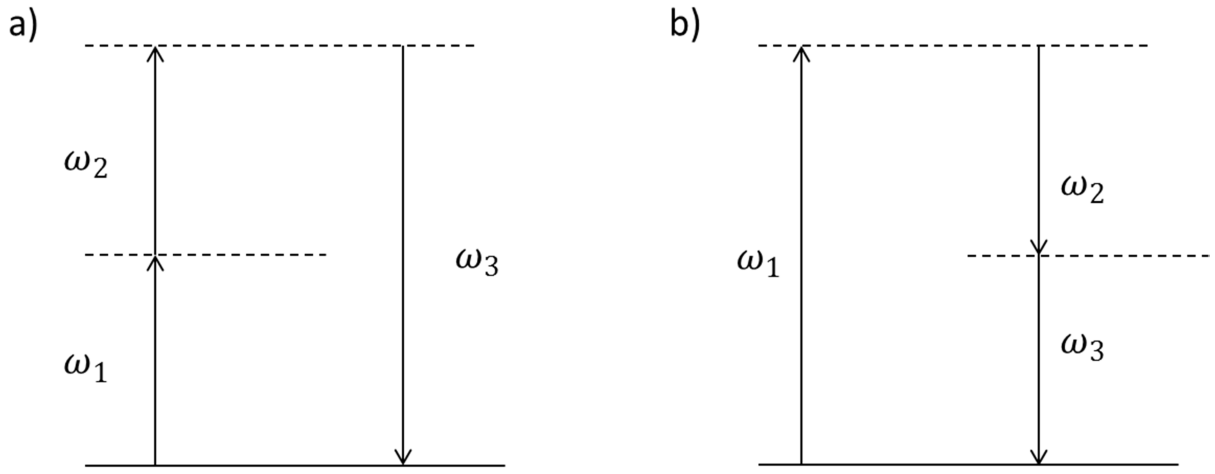

Figure 63. a) Niveaux d'énergie dans les processus : a) de génération de somme de fréquence à trois ondes ; b) et de différence de fréquence

Ce processus paramétrique est très sensible à la vitesse de propagation relative entre les ondes. La quantité d'énergie convertie à ω_3 dépend alors de la relation entre les vecteurs d'onde : $k(\omega_1) + k(\omega_2) = k(\omega_3)$.

b. **La rectification optique**

Au sein d'un matériau non centrosymétrique la polarisation non linéaire peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}EE^* + (\varepsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-i2\omega t} + c.c.)$$

L'expression de $P^{(2)}(t)$ comprend deux termes : le premier concerne une conversion vers une onde de fréquence nulle tandis que le second traduit une génération de second harmonique. Le processus physique décrit par le premier terme est connu sous le nom de rectification optique dans laquelle l'onde optique crée une onde électrique statique.

3. Propagation non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ - génération de supercontinuum

Sous l'action d'un champ intense se propageant dans une fibre optique, l'indice de réfraction du cœur peut être modifié. Il s'exprime alors de la manière suivante :

$$n(E) = n_L + n_{NL}I(t)$$

où $I(t)$ est l'intensité du champ optique exprimée en W.m-^{2}, n_L la composante linéaire de l'indice de réfraction et n_{NL} la composante non linéaire de cet indice en m^{2}.W^{-1}

L'indice non linéaire n_{NL} dépend de la susceptibilité d'ordre 3 et est défini par :

$$n_{NL} = \frac{3}{8n_L} Re(\chi^{(3)})$$

Les effets d'ordre 3 sont présents dans tous les milieux. Ils sont classés en deux catégories :

- les effets élastiques, dans lesquels aucun échange d'énergie n'est intervenu entre le champ optique et le matériau à l'issue de l'interaction. L'effet Kerr fait partie de cette catégorie.

- les effets inélastiques, où un échange d'énergie existe entre le champ optique et le milieu. La diffusion Raman, la diffusion Brillouin, ou encore l'auto décalage en fréquence de solitons (SSFS en anglais pour Soliton Self Frequency Shift) figurent parmi ces effets inélastiques. Je vais présenter maintenant les principaux effets permettant d'obtenir une génération de supercontinuum dans une fibre optique. Un tel continuum présente un grand intérêt pour mes travaux puisqu'il sera utilisé comme onde Stokes large bande au sein de mon montage expérimental.

a. **L'automodulation de phase (SPM)**

La variation de l'indice du milieu de propagation en fonction de l'intensité du champ induit un déphasage de l'onde optique (Figure 64) qui peut s'exprimer par la relation :

$$\phi = n(I).k_O.L$$

où $n(I)$ est l'indice fonction de l'intensité de l'onde.

$$\phi = (n_L + n_{NL}\big(I(t)\big).k_0.L$$

La composante non linéaire de la phase s'écrit :

$$\phi_{NL} = k_0.L.n_{NL}.I(t)$$

où $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde, n_{NL} la composante non linaire de l'indice de réfraction et L la longueur de propagation du milieu. Cette automodulation de la phase, appelée également SPM en anglais pour Self Phase Modulation, induit un élargissement fréquentiel défini par :

$$\Delta\omega(t) = -\frac{d\phi_{NL}}{dt}$$

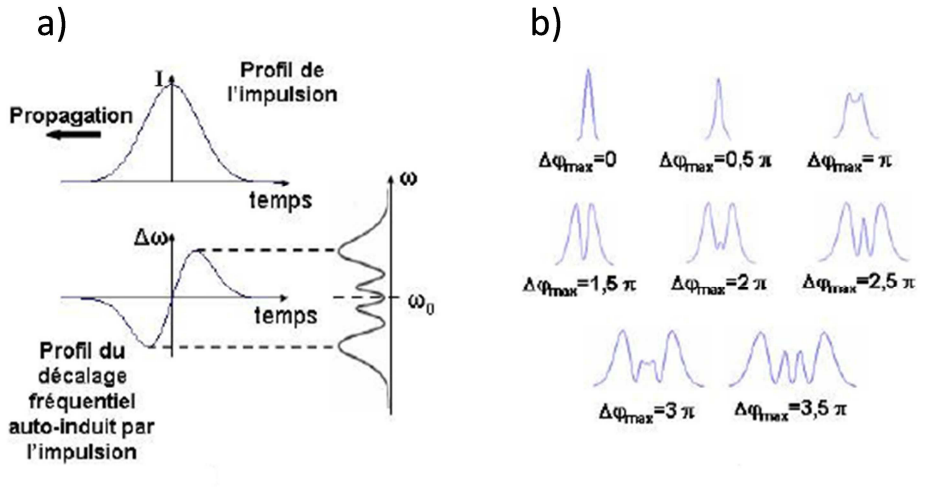

Figure 64. a) Effet de l'automodulation de phase à partir d'une impulsion gaussienne ; b) exemple de spectres d'une impulsion subissant les effets de la SPM pour différents déphasages [112].

b. **La modulation de phase croisée (XPM)**

La modulation de phase croisée (ou XPM pour Cross Phase Modulation), est un effet non linéaire résultant de l'effet Kerr et apparaissant seulement lors de la propagation simultanée de deux ondes optiques. L'indice de réfraction vu par une première onde est modifié par l'existence de la seconde lorsqu'elles se superposent spatialement et temporellement. La modulation de phase croisée d'une onde sur l'autre, lorsqu'elles sont polarisées parallèlement ou perpendiculairement, induit des déphasages respectivement égaux à :

$$\delta\phi_{XPM1} = 2n_{NL}k_0LI_2 \text{ (polarisations parallèles)}$$

$$\delta\phi_{XPM1} = \frac{2}{3}n_{NL}k_0LI_2 \text{ (polarisations perpendiculaires)}$$

où $\delta\phi_{XPM1}$ est le déphasage résultant de la modulation de la phase croisée sur la première onde par l'intensité I_2 de la seconde. Les autres paramètres ($n_{NL,}k_0$ et L) présents dans l'expression de $\delta\phi_{XPM1}$ ont été définis dans le paragraphe précédent.

c. **L'auto-raidissement (SS)**

L'auto-raidissement ("Self-Steepening"), est un phénomène qui apparait lors de la propagation dans un milieu non linéaire d'une impulsion de forte intensité. L'indice vu par le sommet de l'impulsion est plus fort que celui vu par le reste de l'impulsion c'est-à-dire par les ailes. Il en résulte que la vitesse du centre de l'impulsion est plus faible que celle du reste de l'impulsion ce qui se traduit par un raidissement du front arrière de l'impulsion (Figure 65).

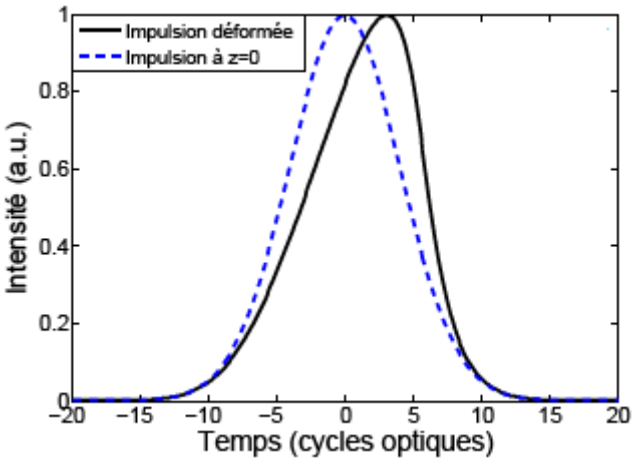

Figure 65. Illustration du phénomène d'auto-raidissement d'une impulsion [113]

d. **Le mélange à 4 ondes (FWM)**

Le mélange à quatre ondes, appelé FWM pour Four Wave Mixing, est un effet du troisième ordre résultant de la dépendance de l'indice de réfraction à l'intensité des ondes Ce processus est illustré à la Figure 66. Il consiste par exemple à combiner deux photons de

pompe de fréquences ω_1 et ω_2 pour créer deux autres photons aux fréquences ω_3 et ω_4 en respectant les conditions d'accord de phase et de conservation de l'énergie :

$$k_1 + k_2 = k_3 + k_4$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$$

où $k_i = (n_i \omega_i)/c$ et $n_i$est l'indice de réfraction de la silice à la pulsation ω_i.

Les deux ondes engendrées aux fréquences ω_3 et ω_4 sont respectivement appelées onde Stokes et onde anti-Stokes.

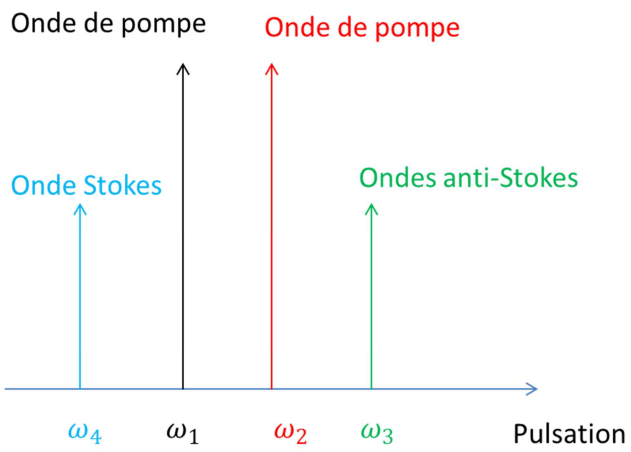

Figure 66. Schéma de principe du processus du mélange à quatre ondes

e. **Instabilités de modulation**

Le phénomène d'instabilité de modulation (IM) apparait lorsqu'une impulsion de forte intensité se propage dans un milieu dispersif et non linaire, menant dans le domaine temporel à la création de modulations ultrarapides. Des raies latérales symétriques apparaissent alors dans le spectre optique de l'impulsion autour de la longueur d'onde pompe (Figure 67).

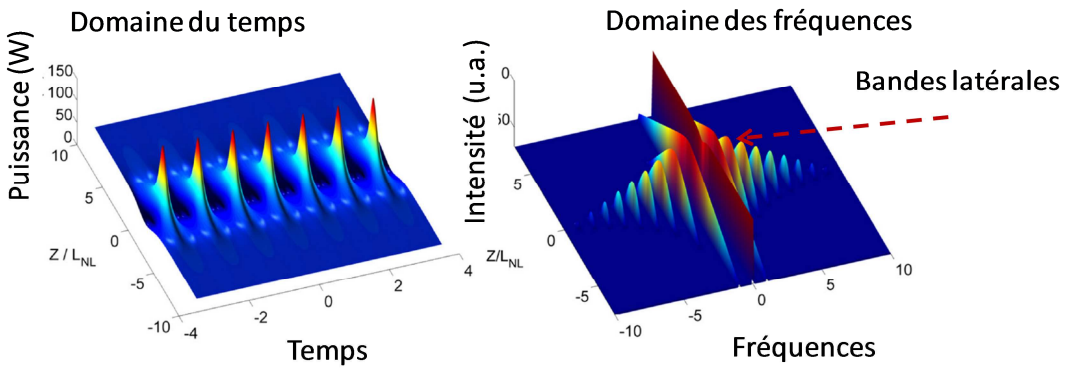

Figure 67. Instabilité modulationelle, représentée dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel [114]

f. Effets solitoniques

i. Les solitons temporels: définition

Le régime solitonique est obtenu lorsque l'effet de la non linéarité est exactement compensé par l'effet linéaire de dispersion. L'onde se propage alors sans déformation. Dans la silice, cette situation est obtenue lors d'une propagation en régime de dispersion anormal. Un soliton temporel est par exemple décrit par l'équation :

$A(T, z = 0) = Nsech(\frac{T}{T_0})$ où N est l'ordre du soliton et T_0 la largeur de l'impulsion

Le cas où N est supérieur ou égal à deux correspond aux solitons d'ordres supérieurs. On observe alors une évolution périodique, dans le temps, du profil de l'onde.

ii. Fission soliton

Lorsqu' une perturbation extérieure est appliquée au soliton, un éclatement de celui-ci peut être obtenu sous formes de multiples ondes pouvant elles aussi se reconvertir en solitons élémentaires (d'ordre 1). On appelle ce phénomène "fission solitonique". Généralement, dans les fibres optiques, les phénomènes donnant lieu à ce phénomène sont l'auto-raidissement, la diffusion Raman, et la dispersion d'ordres élevés.

iii. Autodécalage soliton

Lorsque la largeur spectrale des solitons est supérieure au décalage Raman du milieu non linéaire, un transfert d'énergie entre les composantes spectrales de l'onde solitonique est obtenu. La diffusion Raman stimulée induit alors un transfert de l'énergie des courtes longueurs d'onde du spectre vers la partie des plus hautes longueurs d'onde. Ce phénomène qui contribue à un décalage de la fréquence centrale du soliton est connu sous le nom de "Soliton Self Frequency Shift (SSFS)".

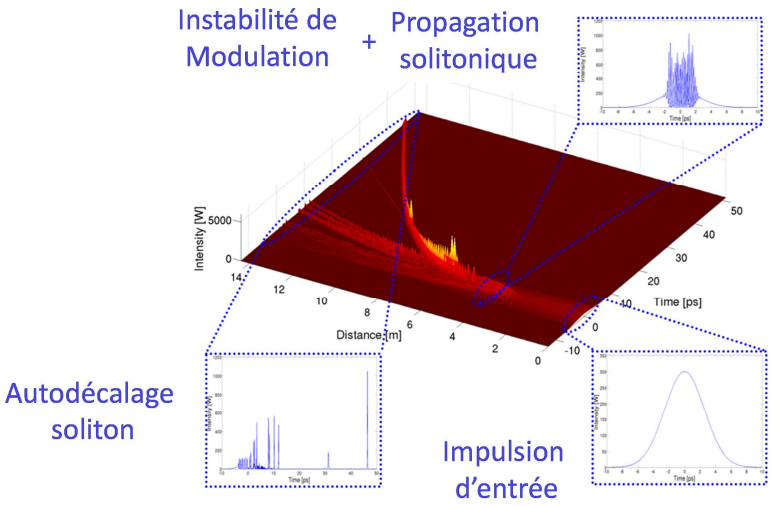

Figure 68. Simulations numériques de l'évolution temporelle d'une impulsion de 6ps dans une fibre microstructurée (Régime de dispersion anormale). Visualisation des effets de l'instabilité de modulation suivi de propagations solitoniques avec autodécalage en fréquence [115].

II. Introduction aux effets d'un champ électrique sur la matière

Comme nous venons de le voir, la polarisation (début du § I de ce chapitre) n'est autre que la description mathématique de la réponse du matériau à une échelle macroscopique. Dans le cas où un champ externe est suffisamment intense pour modifier le champ local (niveau atomique), les états électroniques du matériau ainsi que les propriétés macroscopiques qui en découlent sont modifiés. Les propriétés linéaires et non linéaires de la matière peuvent donc changer sous l'effet d'un champ électromagnétique microonde. On observe alors un

changement de la polarisation P mais aussi une évolution des propriétés d'absorption et d'émission de fluorescence. On parle alors d'effet Stark [116, 117, 118, 119].

1. Effet Stark

Il est largement admis que la matière est constituée d'atomes eux même constitués d'un noyau chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons chargés négativement. L'application d'un champ externe sur cette structure a pour effet de modifier les distances noyau-électrons et ainsi d'induire un éclatement et un décalage des raies spectrales liées à cet atome (décalage Stark) [118].

2. Exemple de modifications des propriétés des matériaux par application d'un champ externe

Les propriétés de photoluminescence d'un matériau peuvent être modifiées sous l'influence d'un champ électrique externe. Par exemple, Mendez a étudié en 1988 l'évolution du spectre de photoluminescence d'un semi-conducteur (GaAs-$Ga_{0.65}Al_{0.35}As$) en fonction d'un champ électrique continu [120]. Cette étude met en évidence une modification du profil spectral, avec une augmentation de l'intensité des spectres et un décalage vers les courtes longueurs d'onde (bleues) lorsque la tension électrique augmente (Figure 69).

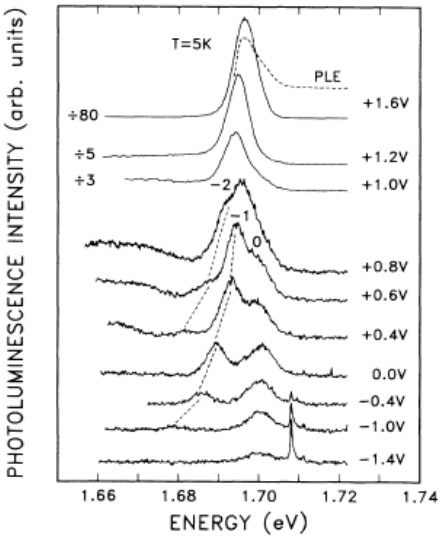

Figure 69. Spectre de photoluminescence d'un semi-conducteur (GaAs-$Ga_{0.65}Al_{0.35}As$) en fonction de la tension appliquée

L'application d'un champ peut également causer la modification des propriétés d'absorption d'un matériau. Bulutay et al. ont observé un décalage vers les basses énergies de l'absorption de nanocristaux de silicium soumis à un champ électrique [121], comme le montre la Figure 70.

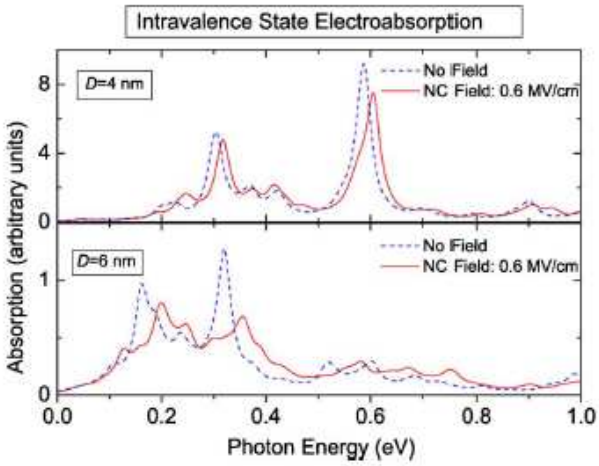

Figure 70. Evolution de l'absorption dans des nanocristaux de silicium soumis à un champ électrique [121]

Outre les modifications à l'échelle atomique (effet Stark), il est également possible qu'un champ électrique puisse induire des changements de propriétés au niveau moléculaire. On observe alors une modification de l'orientation des molécules et une évolution de leurs fréquences vibrationnelles (Figure 71).

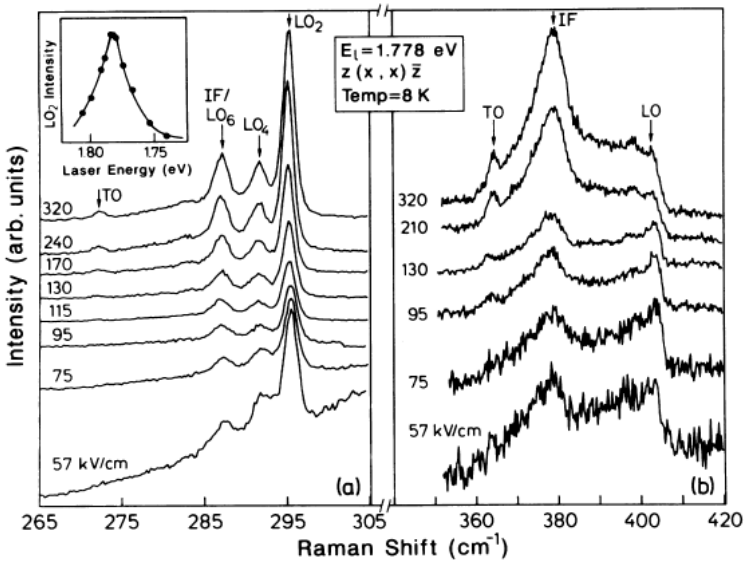

Figure 71. Evolution du spectre Raman d'un échantillon de GaAs (3,4nm)/AlAs (1,7 nm) en fonction du champ électrique continu appliqué [122]

Le champ électrique appliqué agit comme une force externe qui tend à contraindre les molécules à s'orienter et à vibrer différemment, se traduisant par un léger décalage de la fréquence de vibration [122] [119].

Conclusion partielle :

Nous avons passé en revue les principaux éléments théoriques qui vont nous permettre d'expliquer comment le système Electro-CARS va pouvoir être mis en place. Les trois premiers ordres de la décomposition en série de Taylor de la polarisation du matériau seront utilisés : les aspects linéaires pour la propagation dans les fibres optiques, l'ordre deux (rectification optique) pour la génération d'une onde microonde impulsionnelle synchrone avec l'onde de pompe et l'ordre trois pour la génération de l'onde Stokes large bande permettant d'induire l'effet CARS.

III. Mise en place de l'expérience d'électro-CARS en régime multiplex

1. Spectroscopie M-CARS en régime nanoseconde

Dispositif expérimental :

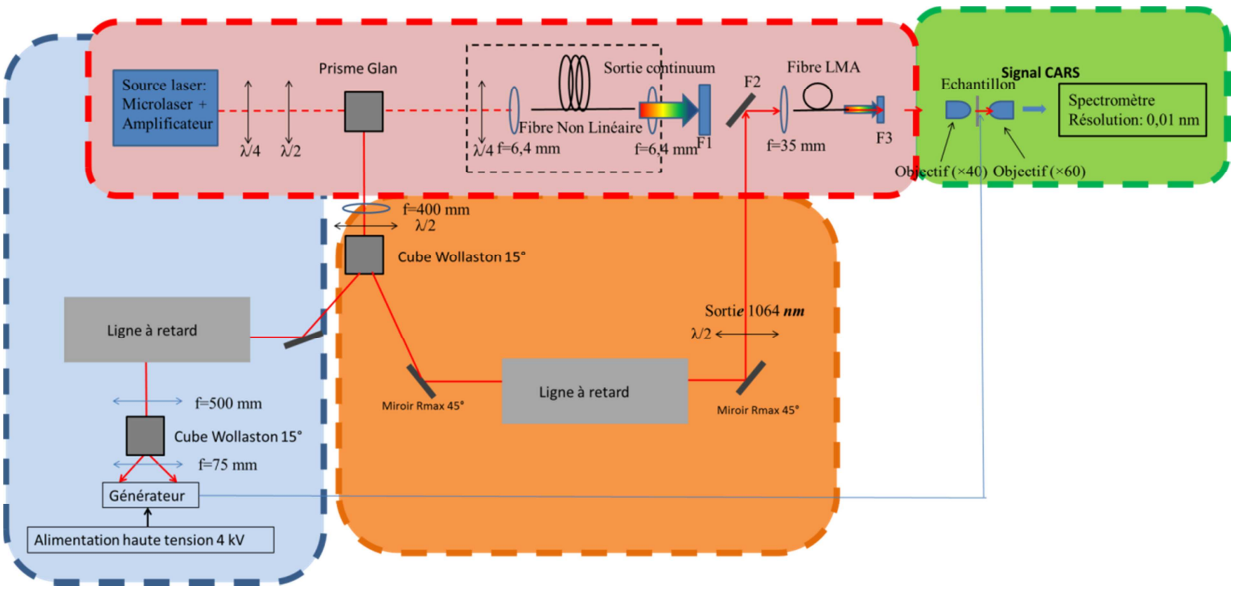

Figure 72. Schéma expérimental de notre dispositif de spectroscopie M-CARS, λ/2 : lames demi-onde, F1 : filtre passe-haut FEL 1100 (Thorlabs), F2 : filtre LP 1064 (Semrock), F3 : filtre passe-haut 1020 (Semrock)

Notre système Electro-M-CARS, dont le schéma est représenté à la Figure 72, est caractérisé par l'utilisation d'une seule source laser (un microlaser Nd :YAG impulsionnel) dont le faisceau émis est divisé en deux parties. La première est injectée dans une fibre microstructurée pour la génération de l'onde Stokes large bande (bloc en rouge). La seconde est utilisée comme onde de pompe et se propage en espace libre. Une ligne à retard constituée de deux miroirs mobiles montés sur un système de translation permet de synchroniser temporellement l'onde de pompe et le faisceau émergeant de la fibre microstructurée (bloc en orange). Les deux ondes sont superposées au niveau d'un filtre dichroïque ("mélangeur") et transportées par une fibre jusqu'au système d'exposition de l'échantillon.

En amont de la ligne à retard, une partie de l'onde de pompe est prélevée pour être adressée sur un générateur optoélectronique afin de produire une impulsion microonde (bloc en bleu). Un échantillon (milieu à analyser), installé sur un système d'exposition, est excité

optiquement par les impulsions pompe et Stokes. L'excitation de l'échantillon est effectuée à travers un microscope intégrant un système de focalisation et de visualisation confocal qui permet aussi de collecter le flux optique converti. Simultanément, l'échantillon reçoit l'impulsion électrique transportée jusqu'au système d'exposition par un câble coaxial. Un spectroscope affiche le spectre CARS émis par cet échantillon (bloc en vert).

2. La source laser utilisée

La source unique utilisée est un microlaser impulsionnel Nd:YAG émettant à 1064 nm, dont le rayonnement est amplifié dans un amplificateur multipassage. Le prototype de ce dispositif a été développé par L. Lefort au sein de l'entreprise Teem Photonics.

a. Le microlaser

Le microlaser impulsionnel est un oscillateur Nd :YAG passivement déclenché par un absorbant saturable de type Cr^{4+}:YAG, permettant de générer des impulsions de 900 ps à 1064 nm. Sa fréquence de répétition est de 33 kHz pour une puissance moyenne de 80 mW (2,7 kW crête). Le faisceau a une structure monomode spatiale de type TEM_{00}.

b. L'amplificateur multipassage

Etant donné que l'intensité du signal CARS est fonction du carré de l'intensité du faisceau pompe, et qu'elle dépend linéairement de l'intensité du faisceau Stokes, la génération efficace d'un signal CARS nécessite de disposer d'une source laser capable de délivrer de fortes puissances crêtes. Pour cela, un système d'amplificateur multipassage, dont le principe de fonctionnement repose sur les travaux de F. Druon et al., a été utilisé pour augmenter l'énergie des impulsions émises par le microlaser [123]. . Il est constitué d'un cristal Nd :YVO4 pompé par une diode dont on peut faire varier l'intensité afin d'ajuster le gain d'amplification. La grande section efficace d'émission du cristal amplificateur (25×10^{-19} cm^{-2}) à la longueur d'onde du microlaser Nd :YAG permet l'extraction d'une forte énergie en seulement quatre allers et retours. La Figure 73 montre le profil du faisceau de sortie enregistré par une caméra infrarouge ainsi que le profil temporel de l'impulsion.

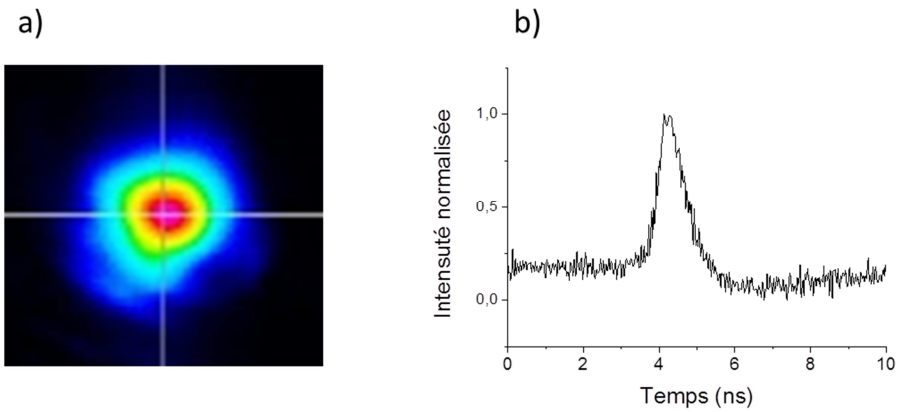

Figure 73. Profils spatial (a) et temporel (b) du faisceau après amplification

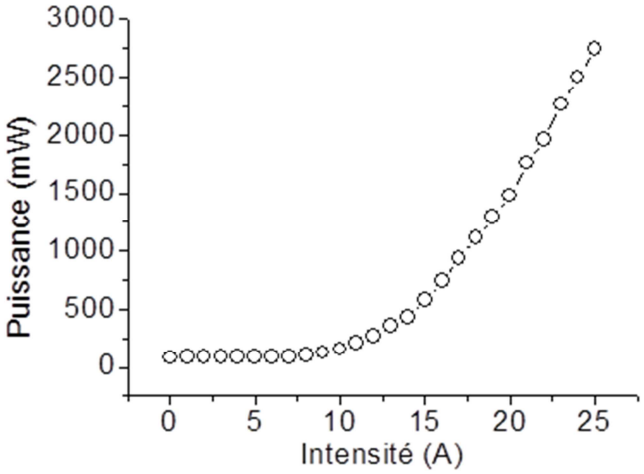

Figure 74. Puissance de sortie du microlaser amplifié en fonction de l'intensité de la diode de pompe de l'amplificateur. Fréquence de répétition 33 kHz, durée des impulsions (FWHM) de 900 ps

Une puissance moyenne d'environ 2,8 W a été mesurée à la sortie de l'amplificateur pour un courant de diode de 25 A, soit une puissance crête des impulsions émises de 94 kW (Figure 74). Cependant, il faut noter que l'amplification engendre une légère déformation du profil spatial du faisceau, ce qui pourrait affecter le rendement d'injection dans une fibre en aval (Figure 73). Le dispositif d'amplification des impulsions permet d'obtenir une réserve d'énergie importante et très largement supérieure à celle que nécessite notre système Electro CARS. Il est à noter que l'état de polarisation du faisceau en sortie de cette source est circulaire à cause du régime d'amplification 3D liée à un cristal amplificateur émettant, par nature, une onde linéairement polarisée (Nd : YVO4)

3. Génération de l'onde Stokes - génération de continuum

Le faisceau incident émis par le microlaser amplifié est divisé en deux par un système comprenant une lame λ/2 et un polariseur afin d'ajuster la distribution de puissance dans l'une ou l'autre voie. Une partie du faisceau joue le rôle de faisceau pompe et se propage en espace libre jusqu'à son injection dans une fibre à large cœur qui alimentera le microscope. Une ligne à retard composée de miroirs totalement réfléchissants à 1064 nm permet de compenser la différence de marche avec l'onde Stokes, et ainsi d'assurer la synchronisation nécessaire pour l'obtention d'un signal CARS. L'autre partie est injectée dans une fibre microstructurée en silice (que j'appellerai par la suite fibre non linéaire : NL), possédant un diamètre de cœur d'environ 3,2 µm, afin de générer un signal large bande infrarouge de type supercontinuum, qui constituera l'onde Stokes de notre système d'analyse CARS. Une image de la section droite de cette fibre est montrée à la Figure 75a, l'image de zone centrale réalisée par microscope électronique à balayage étant présentée Figure 75b. Le diamètre des trous d'air et leur espacement sont respectivement de 3,1 µm et 4µm. La longueur d'onde du zéro de dispersion de cette fibre ("Zero Dispersion Wavelength" = ZDW) pour le mode fondamental est proche de 1012 nm (Figure 75c). Cette fibre est également dopée avec des ions germanium ($\Delta n < 32.10^{-3}$) afin renforcer le confinement du champ, ce qui permet de décaler la longueur d'onde de dispersion nulle depuis 1,27µm (zéro de dispersion de la silice) en direction des plus courtes longueurs d'onde, et donc vers la longueur d'onde de pompe, tout en maintenant une largeur de cœur pouvant nous permettre de délivrer une énergie suffisante pour les mesures CARS.

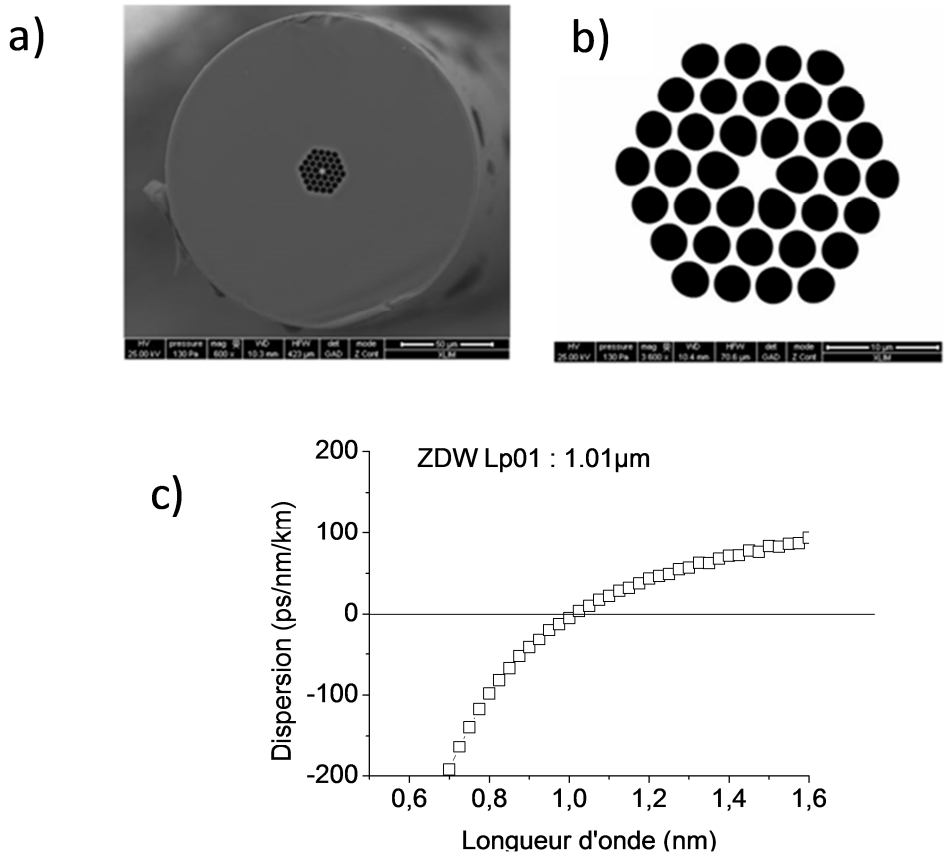

Figure 75. a) et b) Images montrant les photos MEB de la section droite de la fibre; c) Courbe de dispersion du mode fondamental LP01 en fonction de la longueur d'onde. ZDW = zero dispersion wavelength, longueur d'onde d'annulation de la dispersion.

Les impulsions nanosecondes, émises par le microlaser, sont injectées dans la fibre NL et se propagent en régime de dispersion anormale. Les fortes puissances crêtes des impulsions incidentes entraînent une modification de ses profils temporel et spectral. Le premier effet non linéaire ayant lieu est l'automodulation de phase (SPM). La combinaison de la SPM et de la dispersion chromatique mène à une modification du profil temporel de l'impulsion. On parle alors d'instabilité de modulation se traduisant par la création de modulations temporelles très rapides et conduisant à une propagation solitonique.

De manière simultanée, l'effet Raman affecte le spectre initial avec la création d'une raie Stokes unique située à 1118 nm. A cause de la structuration temporelle de l'onde (solitons) le gain Raman est rapidement utilisé pour décaler les ondes solitoniques (Soliton Self Frequency Shift) vers les hautes longueurs d'onde, limitant ainsi la création d'autres raies

Raman et menant à un élargissement quasi continu du spectre de l'impulsion initiale vers les longueurs d'onde infrarouges (jusqu'à 1700 nm).

Il est également possible d'observer la création d'un mélange à quatre ondes produisant des raies à 898 nm et 1305 nm à partir de l'onde de pompe à 1064 nm (Figure 76). Dans ces conditions, la partie basse du spectre est alimentée par des processus paramétriques (mélange à quatre ondes, ondes dispersives). A la sortie de la fibre, avec une puissance crête maximale des impulsions injectées de 3,3 kW et une longueur de fibre proche de 7 mètres, un supercontinuum allant de 500 à 1700 nm est obtenu.

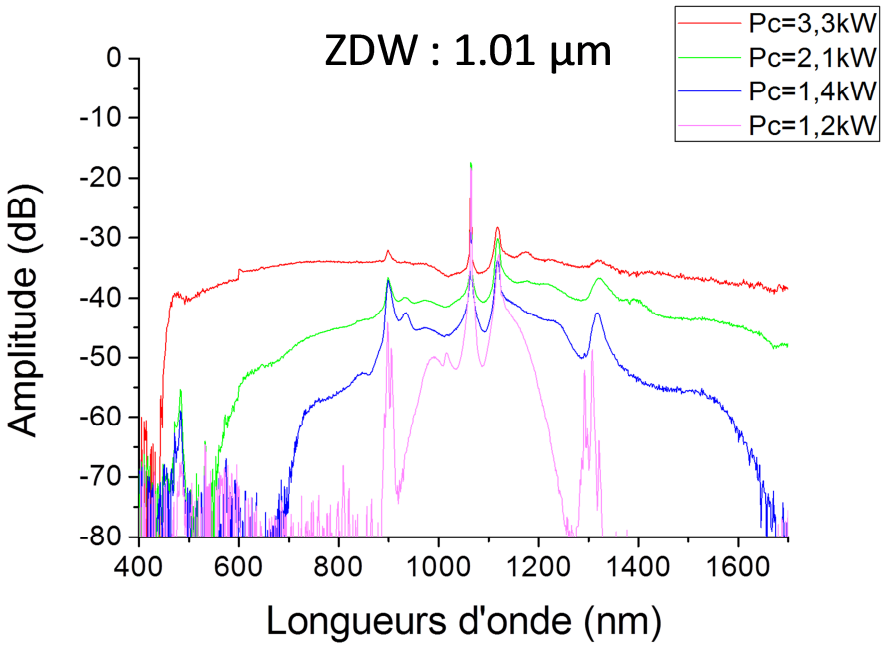

Figure 76. Spectre du faisceau Stokes à la sortie de la fibre NL obtenu pour différentes puissances crêtes (Pc) à l'entrée de la fibre

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 76 la quantité d'énergie transférée vers la partie utile du spectre (1100-1700) nm représente seulement 1/3 de l'énergie initiale. La présence d'un mélange paramétrique ainsi que la situation de la longueur d'onde de dispersion nulle près de la longueur d'onde de pompe ne permet pas de transférer majoritairement l'énergie de pompe dans la zone infrarouge proche. Afin de pallier cet inconvénient, j'ai utilisé une fibre optique réalisée à partir de la même préforme, mais fibrée à vitesse croissante de façon à obtenir une fibre amincie de manière adiabatique afin d'obtenir une variation continue

de ses principales caractéristiques linéaires. On peut voir sur la Figure 77 les photos MEB des faces d'entrée et de sortie de cette fibre. Le diamètre du cœur varie de 5,2 µm à 2,1 µm.

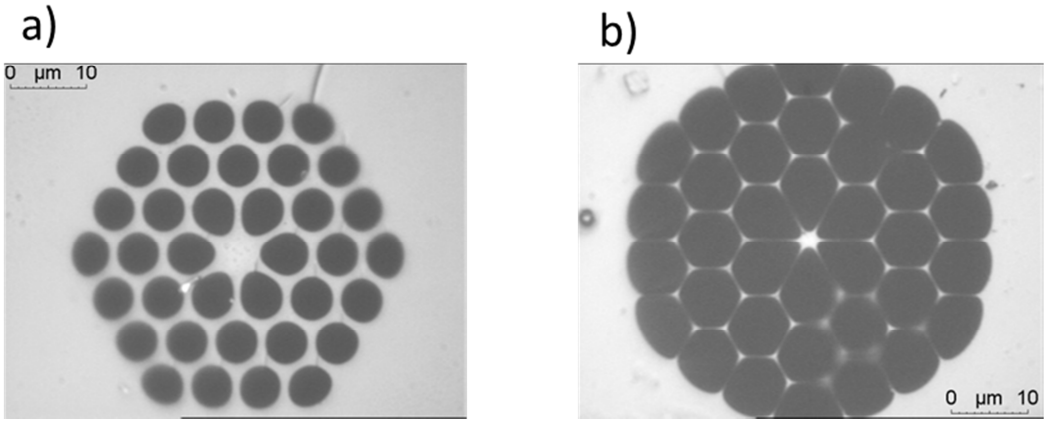

Figure 77. Images MEB de la section transverse de la fibre adiabatique; a) Face d'entrée, b) Face de sortie.

Après le test de plusieurs tronçons, j'ai identifié le plus efficace (Figure 78b), avec lequel une conversion de plus de 50 % de l'énergie de pompe dans la zone infrarouge comprise entre 1064 nm et 1600 nm peut être obtenue. Cette amélioration s'explique, d'une part par la suppression du mélange à quatre ondes qui transférait une large partie de l'énergie vers les basses longueurs d'onde, et d'autre part par l'exacerbation de l'instabilité modulationnelle obtenue en décalant légèrement (de 40 nm) la longueur de dispersion nulle vers de plus basses longueurs d'onde (Figure 78). La longueur optimale de ce tronçon de fibre est de 87 cm. Elle a été déterminée de sorte que la longueur d'onde la plus grande émise dans l'infrarouge se situe vers 1600 nm (Figure 79).

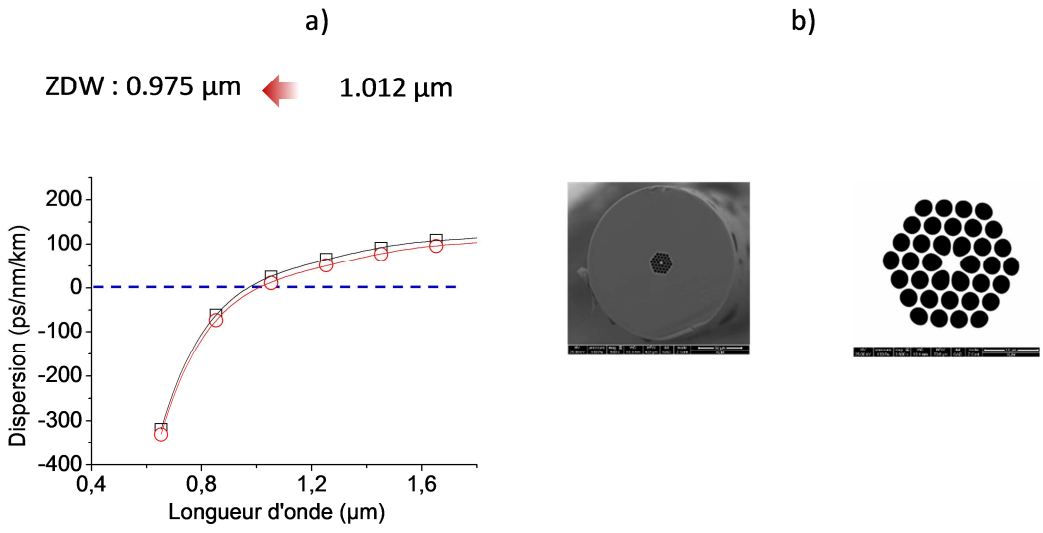

Figure 78. a) courbes de dispersion associées à la fibre non linéaire avant et après optimisation ; b) images MEB de la section transverse de la fibre

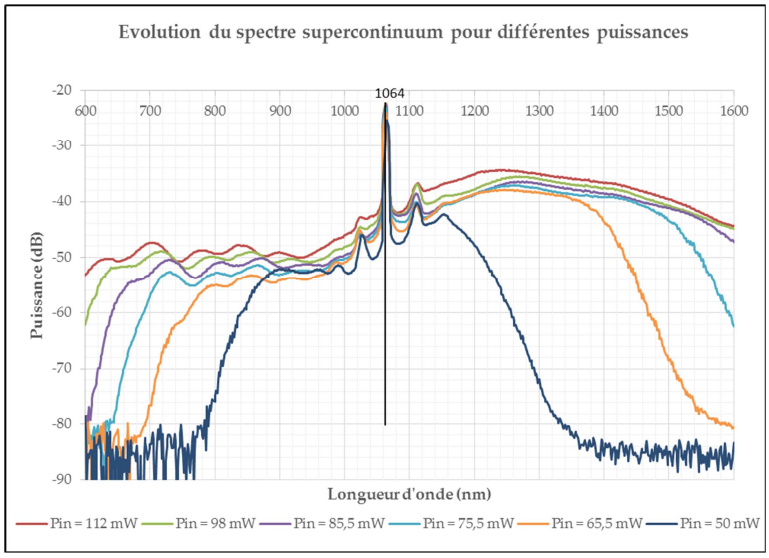

Figure 79. Spectres du faisceau Stokes à la sortie de la fibre NL obtenu pour différentes puissances moyennes à l'entrée de la fibre

Le spectre optimal de l'onde Stokes doit avoir une énergie nulle pour les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de pompe et une énergie maximale entre 1064 nm et 1700 nm. Dans notre cas, un filtrage de la partie basse du spectre sera réalisé avant d'envoyer l'onde Stokes sur l'échantillon sous test.

Il est également important de noter que la structure temporelle de l'onde de pompe est homogène avec une phase plane et une enveloppe temporelle subnanoseconde. Celle de l'onde Stokes est composée d'ondes solitoniques dont la phase et la structure temporelle sont particulièrement chahutées. L'enveloppe garde néanmoins une durée subnanoseconde, mais légèrement plus longue que celle de l'impulsion pompe à cause de la différence de vitesse de groupe lors de la propagation dans la fibre non linéaire mais aussi à cause des distorsions introduites par la propagation non linéaire qui agit comme un filtre d'amplitude de type transparent saturable. Le profil temporel est alors proche de celui d'une impulsion rectangulaire, voire super-Gaussienne, pour des longueurs d'onde proches de 1700 nm (Figure 80).

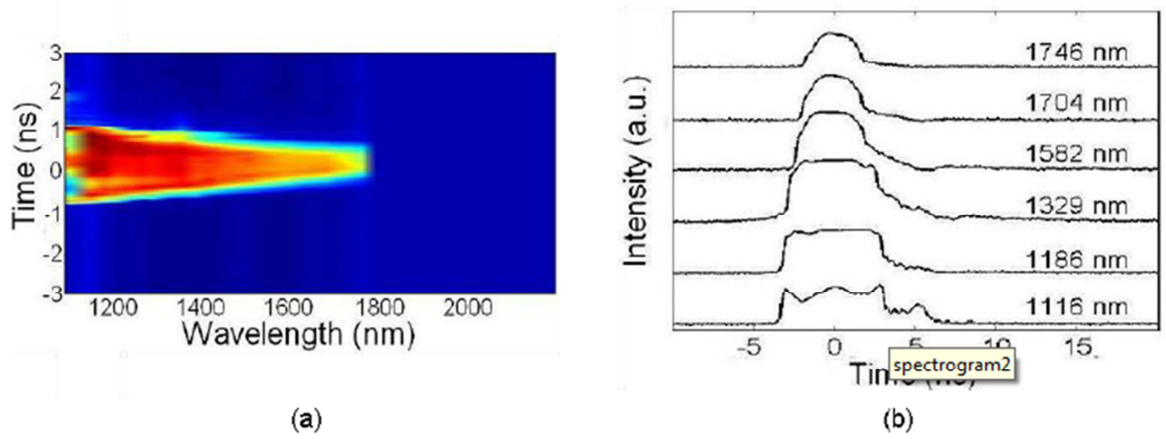

Figure 80. Evolution spectro-temporelle de l'onde Stokes enregistrée à la sortie de la fibre non linéaire ; a) Représentation en 2 D ; b) Représentation en 3 D [124]

4. Synchronisation temporelle des faisceaux pompe et Stokes

Dans notre dispositif, les faisceaux pompe et Stokes parcourent des chemins optiques différents. Le faisceau pompe se propage en espace libre jusqu'au mélangeur alors que le faisceau Stokes est créé dans la fibre non linéaire. Il est donc nécessaire d'égaliser les chemins optiques de ces deux ondes. Pour synchroniser temporellement les impulsions, j'ai utilisé une ligne à retard constitué de deux miroirs mobiles montés sur un système de translation et placé sur le chemin du faisceau pompe (Figure 81b). Une photodiode positionnée à la sortie du système permet de visualiser les profils temporels des impulsions pompe et Stokes comme le montre la Figure 81a.

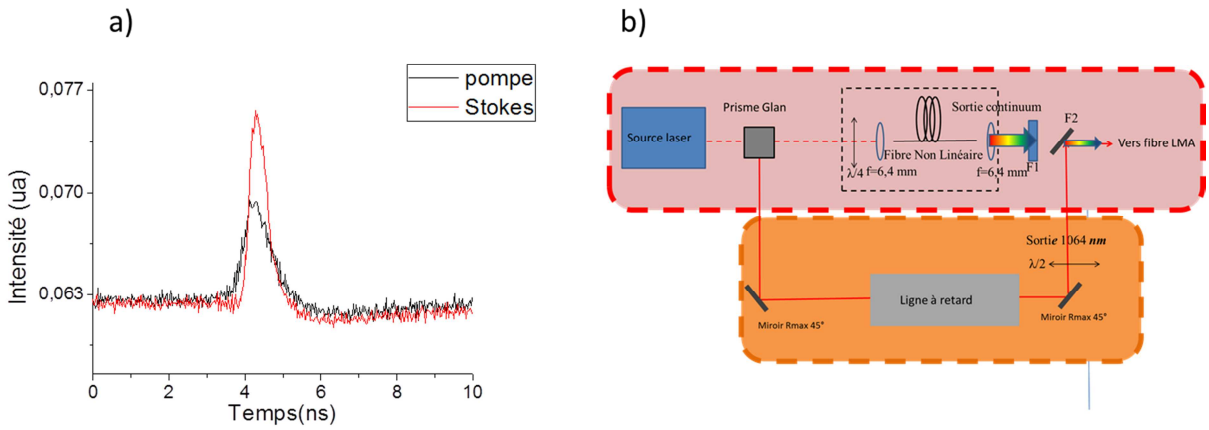

Figure 81. a) Synchronisation des impulsions pompe (courbe noire) et Stokes (courbe rouge) enregistrées par une photodiode et un oscilloscope rapide (10 GHz) ; b) Partie du dispositif incluant la génération de continuum et la ligne à retard de la pompe pour la superposition temporelle des impulsions.

5. Transport des impulsions pompe et Stokes jusqu'à l'échantillon

a. Utilisation d'une fibre à large aire modale

La résolution spectrale de mon dispositif de spectroscopie CARS multiplex est fixée par la largeur spectrale de l'onde de pompe et par la résolution du spectroscope (0,01 nm). Dans ces conditions, je dois disposer d'un faisceau pompe possédant une fine largeur spectrale. Le faisceau émis par le microlaser amplifié répond donc bien à ces exigences mais il ne doit pas subir de détérioration spectrale avant d'être envoyé sur l'échantillon sous test. De manière inverse, le faisceau Stokes doit posséder une très large bande afin de réaliser une excitation vibrationnelle simultanée sur un grand nombre de vibrations (de 100 cm^{-1} à plus de 4000 cm^{-1}). Dans les dispositifs actuels (notamment nanoseconde [78]), l'acheminement des deux ondes est réalisé par propagation en espace libre. Comparé à un déport par guide optique, cela évite le risque d'une modification spectrale ou temporelle de l'une ou de l'autre onde. Mais les réglages des éléments réflecteurs à placer sur le chemin des faisceaux sont délicats, surtout pour assurer une bonne superposition spatiale des deux faisceaux au niveau de l'échantillon.

Dans le cas de mon dispositif, j'ai choisi de tester une autre option utilisant une fibre optique microstructurée en silice possédant une large aire modale (Fibre LMA pour Large

Mode Area) pour transporter les faisceaux jusqu'à l'échantillon, le but étant de faire transiter les deux ondes pompe et Stokes dans cette même fibre. Par ce biais, une superposition parfaite des deux ondes sera assurée quelles que soient les conditions d'excitation de l'échantillon. Afin de vérifier que cet élément ne perturbe pas la structure spectrale de mes faisceaux, j'ai réalisé des tests préliminaires en régime de propagation non linéaire.

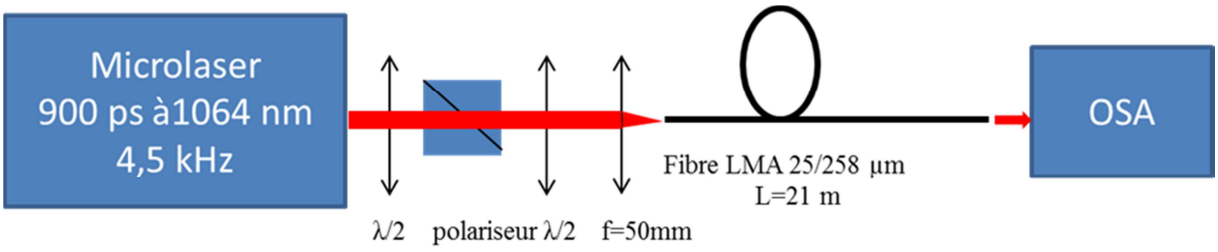

Figure 82. Schéma expérimental utilisé pour la caractérisation de la fibre LMA

La Figure 82 montre le dispositif permettant de caractériser la fibre LMA. J'ai utilisé un microlaser (Team Photonics) délivrant des impulsions de 600 ps à 1064 nm, avec une fréquence de répétition de 4,5 kHz, et une puissance moyenne de 30 mW. Un atténuateur variable constitué de deux lames λ/2 à 1064 nm et d'un polariseur permet de faire varier la puissance et l'orientation du vecteur polarisation de l'onde pompe à l'entrée de la fibre. Celle-ci est une fibre LMA-25, Single Mode 25 µm Core Fiber, fabriquée par NKT Photonics et distribuée par Thorlabs. Sa structure microscopique est montrée à la Figure 83. Elle possède les caractéristiques suivantes :

- diamètre du cœur : 25 µm
- diamètre de la gaine : 258 µm
- diamètre du mode à 1064 nm ($1/e^2$) : 20,9 µm
- ouverture numérique : 0,045
- longueur d'onde de dispersion nulle : 1240 nm

Pour assurer le couplage des deux faisceaux pompe et Stokes dans la fibre LMA, j'ai utilisé un filtre passe haut (modèle Semrock LP02-1064RU-25) monté sur un système de translation dans les trois directions (x,y,z) permettant d'une part de transmettre le supercontinuum issu de la fibre NL entre 1070 nm et 1700 nm et d'autre part de réfléchir le faisceau de pompe vers la fibre LMA. En raison de la très faible ouverture numérique de la

fibre LMA, le filtre doit être parfaitement orienté afin que les faisceaux soient superposés spatialement et dans l'axe de cette fibre. Le réglage angulaire du filtre constitue la principale difficulté de cette partie du dispositif de caractérisation CARS. La Figure 84 montre le schéma de principe utilisé.

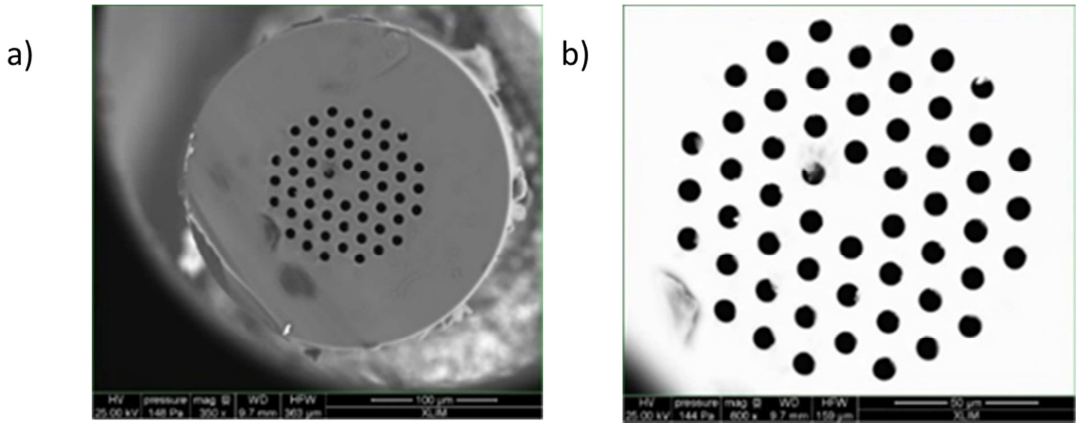

Figure 83. Images MEB : a) de la section transverse de la fibre; b) de la microstructure de la fibre

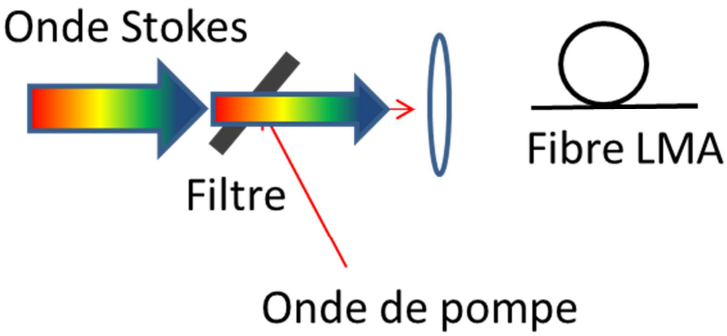

Figure 84. Schéma de principe du dispositif de couplage. Le filtre spectral utilisé est le modèle Semrock LP02-1064RU-25

Pour le couplage du rayonnement incident dans la fibre LMA, j'ai utilisé une lentille de focale 35 mm permettant de coupler 60 % de la puissance du faisceau pompe à 1064 nm et 45% de la puissance du faisceau Stokes.

b. **Distorsions induites par l'onde pompe seule (automodulation de phase)**

J'ai dans un premier temps, mesuré les distorsions spectrales affectant l'onde pompe et cela pour des puissances crêtes allant jusqu'à plus de 6 kW. La Figure 85 représente le spectre des impulsions après propagation dans la fibre LMA sur une longueur de 20 m, en fonction de

la puissance crête à l'entrée. A basse puissance, on observe deux raies centrées respectivement sur 1064,45 nm et 1064,65 nm correspondant aux deux modes longitudinaux du laser. Néanmoins, la puissance est principalement véhiculée par le mode centré à 1064,45 nm (89 % de la puissance totale). C'est donc lui qui subira principalement les premières distorsions induites par l'automodulation de phase et la modulation de phase croisée.

On constate que l'augmentation de la puissance incidente induit un élargissement du spectre des impulsions. Ainsi, pour une puissance crête injectée de 6,6 kW la largeur à mi-hauteur de la raie à 1064,45 nm est de 0,15 nm, ce qui représente une augmentation d'un facteur de 3,3 par rapport à sa largeur initiale (0,04nm). Pour 20 m de propagation dans la fibre, l'élargissement devient perceptible à partir de 2,5 kW de puissance injectée. L'effet non linéaire conduisant à un élargissement spectral étant directement proportionnel à la longueur du milieu traversé, j'ai estimé qu'il était possible de faire propager, sans déformation notable du spectre, une puissance de 50 kW sur un mètre de fibre.

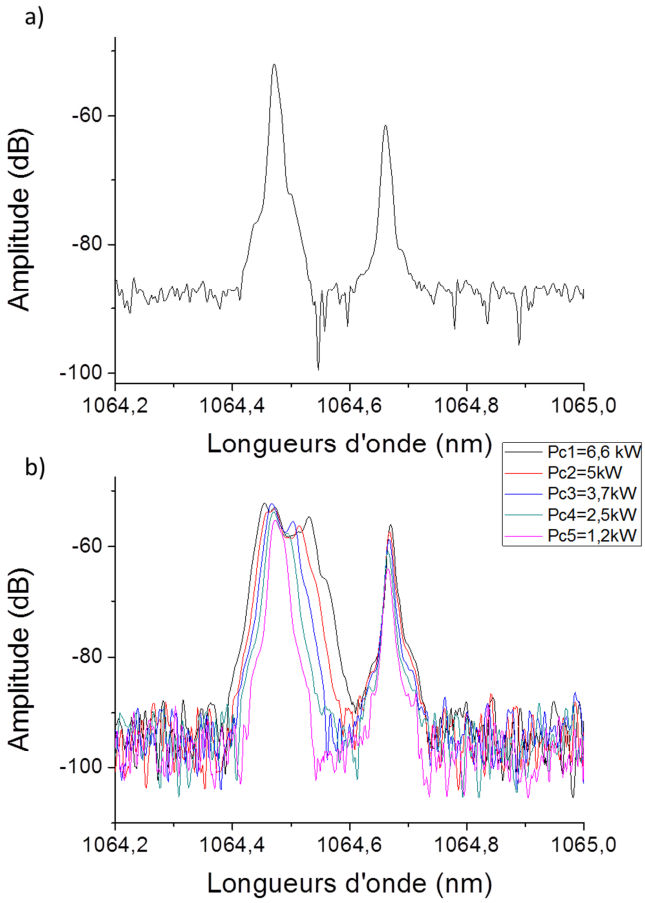

Figure 85. a) Spectre à la sortie du microlaser (Pc_microlaser = 7,4kW), la largeur à mi-hauteur de la raie autour de 1064,45 nm est de 0,0465 nm; b) Spectre des impulsions après propagation dans 20 m de fibre LMA en fonction de la puissance crête

c. **Distorsions induites par la superposition des deux ondes pompe et Stokes**

Dans un second temps, j'ai utilisé un tronçon de 1m de fibre LMA dans lequel j'ai injecté l'onde Stokes. Les aberrations chromatiques induites dans la lentille de focalisation font que chaque composante spectrale du faisceau Stokes est focalisée dans un plan différent, rendant l'injection de lumière difficile dans la fibre et occasionnant un filtrage sur le spectre initial.

La Figure 86 représente les spectres du faisceau Stokes filtré par le filtre Semrock à l'entrée de la fibre LMA (courbe rouge) et du spectre mesuré en sortie de la fibre LMA (courbe noire). On constate clairement une diminution significative du niveau de signal pour les longueurs d'onde proches de 1640 nm. Cet affaiblissement nous pénalisera donc forcément

pour les mesures nécessitant une onde Stokes entre 1,55µm et 1,7µm, c'est-à-dire celles destinées à mesurer des raies CARS entre 3000 et 3500 cm^{-1} (Pp @ 1064nm).

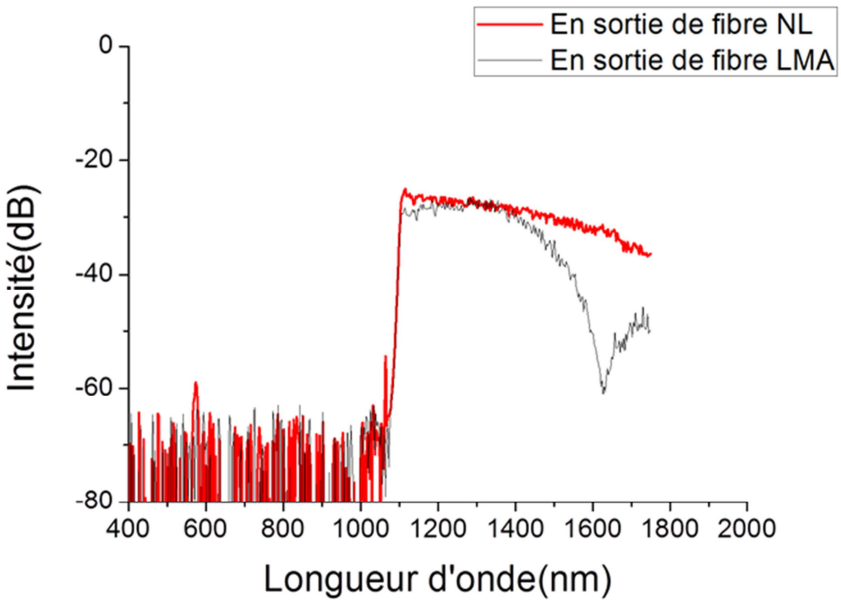

Figure 86. Spectre du faisceau Stokes en sortie de la fibre NL (courbe rouge) et après propagation dans un mètre de fibre LMA (courbe noire)

La propagation simultanée des deux ondes pompe et Stokes dans la fibre LMA induit une génération de longueurs d'onde en dessous de 1064 nm. Cette conversion non linéaire est due au fait que la dispersion de la fibre (annulation vers 1240 nm) permet d'accorder en phase les processus de mélange à quatre ondes impliquant l'onde de pompe à 1064 nm et l'onde Stokes large bande (Figure 87). On peut néanmoins constater que cette conversion (entre 800 nm et 1000 nm) reste faible ce qui ne déplète pas de manière significative les ondes initiales. Elle présente cependant l'inconvénient d'engendrer un signal parasite qui va se superposer avec le signal CARS que l'on souhaite détecter. Pour supprimer ce signal, un filtrage sera réalisé en sortie de fibre, c'est-à-dire avant irradiation de l'échantillon sous test, par un filtre passe haut coupant juste en dessous de la longueur d'onde de pompe.

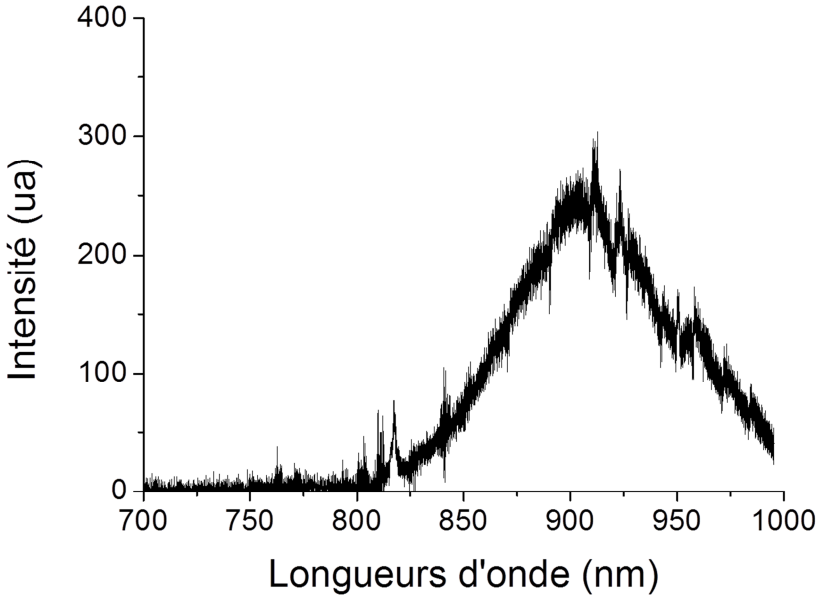

Figure 87. Elargissement spectral observé dans la fibre LMA

d. **Optimisation du recouvrement sptatio-temporel des faisceaux**

Afin d'analyser le rayonnement émis par l'échantillon, nous avons utilisé un microscope confocal (Figure 88). Celui-ci est constitué d'un bâti mécanique vertical et de deux objectifs de microscope amovibles placés tête-bêche, l'un pour focaliser le rayonnement incident sur l'échantillon (O_1), l'autre pour collecter la réponse émise (O_2). L'extrémité de la fibre LMA, connectée à un système de microlentilles de collimation, est positionnée dans un support fixé en dessous du microscope. Un filtre passe haut placé entre la face de sortie de la fibre et l'objectif de focalisation O_1 (×40) permet de supprimer les composantes spectrales créées par mélanges à quatre ondes lors de la propagation simultanée des faisceaux pompe et Stokes dans la fibre LMA (voir § III 5 c). L'échantillon est placé sur une lame de verre, elle-même étant installée sur une platine de translation XYZ, entre les deux objectifs. Le signal CARS émis par l'échantillon est extrait par une ouverture placée sur le haut du microscope puis dirigé vers un spectromètre par l'intermédiaire d'un miroir métallique plan (Au).

Pour détecter les signaux, nous avons utilisé un système d'analyse (Figure 89) comprenant un spectromètre (modèle iHR 320, Horiba Jobin Yvon) de résolution 0.01 nm, et une caméra refroidie (-100 °C) permettant un régime de détection bas flux en limite de comptage de photons.

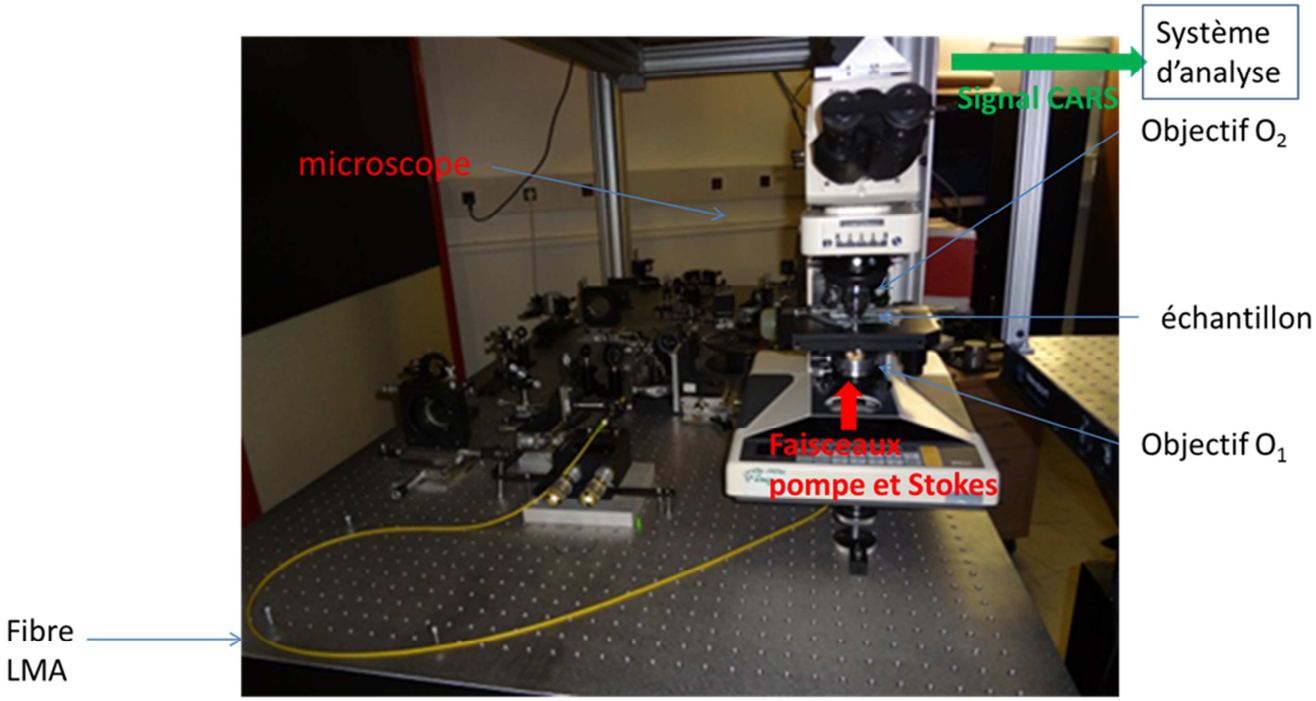

Figure 88. Photo du dispositif montrant le microscope, avec le système de focalisation des faisceaux sur l'échantillon par l'objectif O_1, et de collecte du signal CARS par l'objectif O_2

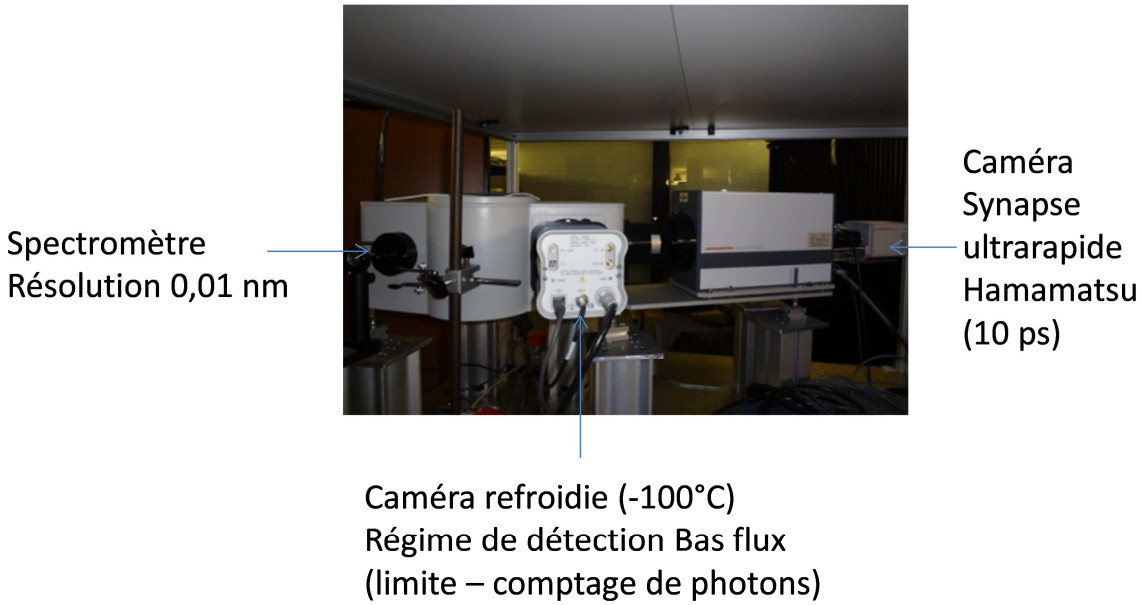

Figure 89. Photo du système d'analyse comprenant un spectromètre (iHR 320, Horiba Jobin Yvon), une caméra refroidie et une caméra ultrarapide (10 ps, Hamamatsu)

Avant de réaliser des mesures de signal CARS, il faut d'abord optimiser le recouvrement spatio-temporel des faisceaux pompe et Stokes ainsi que leur focalisation sur l'échantillon. Cette optimisation est réalisée en maximisant la conversion de fréquence dans un cristal de PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate) conçu pour la génération de second harmonique à partir de l'onde à 1064 nm et pour une température de 160 °C. Généralement, un tel cristal est utilisé dans une configuration telle que le faisceau injecté se propage dans une direction x colinéaire à celle de l'inversion périodique des domaines ferroélectriques, afin de permettre d'atteindre le régime de quasi-accord de phase. Dans notre expérience, le cristal de PPLN est utilisé de manière atypique en focalisant les ondes dans la direction z perpendiculaire au plan des domaines inversés, et à température ambiante (Figure 90). La génération de second harmonique est obtenue en exploitant la conversion de fréquence non colinéaire d'un faisceau de large ouverture numérique, comme cela est explicité dans le paragraphe suivant.

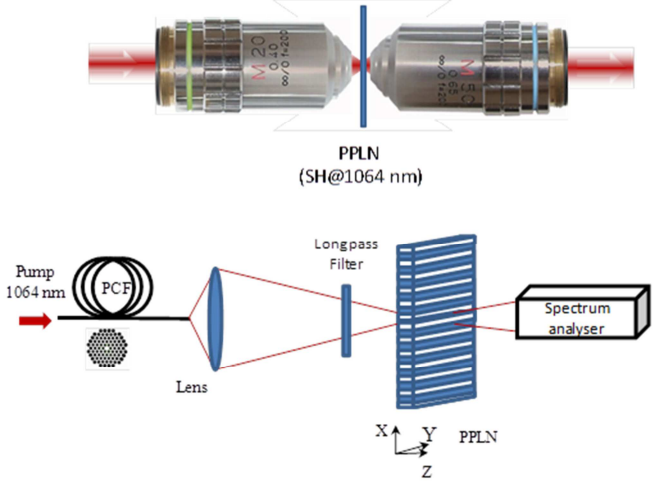

Figure 90. Position du cristal non linéaire doubleur de fréquence (PPLN) permettant de faire l'alignement du microscope dans le système CARS, réglage confocale (Haut);, expérience permettant une caractérisation fine des conversions non linéaires mises en jeux dans ce cristal suivant l'axe de propagation Z (Bas)

Conversion large bande non colinéaire dans les PPLN :

La génération de second harmonique est un processus non linéaire d'ordre 2 qui peut être obtenu de manière colinéaire ou non colinéaire avec trois types de cristaux (type 0, type I et type II) [125]. Dans le cas d'une utilisation classique des PPLN, deux ondes avec des

polarisations parallèles sont transformées en une onde à la fréquence double et avec une polarisation elle aussi parallèle à celle des ondes initiales, ce qui correspond à une configuration de type 0. L'accord des vitesses de phase est obtenu par une inversion périodique du signe de la non linéarité [126]. Dans ce cas les ondes se propagent de manière colinéaire entre elles et suivant la direction du réseau périodique. Les conversions obtenues son très fortes et peuvent dépasser 60% d'efficacité.

La génération de second harmonique a également été obtenue en régime non colinéaire dans les cristaux à inversion périodique et pour des directions de propagation parallèles aux axes cristallins X, Y, et Z. Dans ces cas, des accords de phase particuliers utilisant les effets de diffraction de type Cerenkov ou Raman-Nath peuvent être exploités [127, 128, 129] (Figure 91). En effet, pour une propagation perpendiculaire au réseau d'inversion périodique (axes Y et Z), des accords de phase longitudinaux et transverses sont possibles. Il est important de noter que l'analyse des multiples conversions non colinéaires dans les cristaux à inversion périodique a seulement été réalisée en régime d'excitation monochromatique. Aucun résultat sur des conversions large bande utilisant une modulation transverse du signe de la non linéarité n'a été publié.

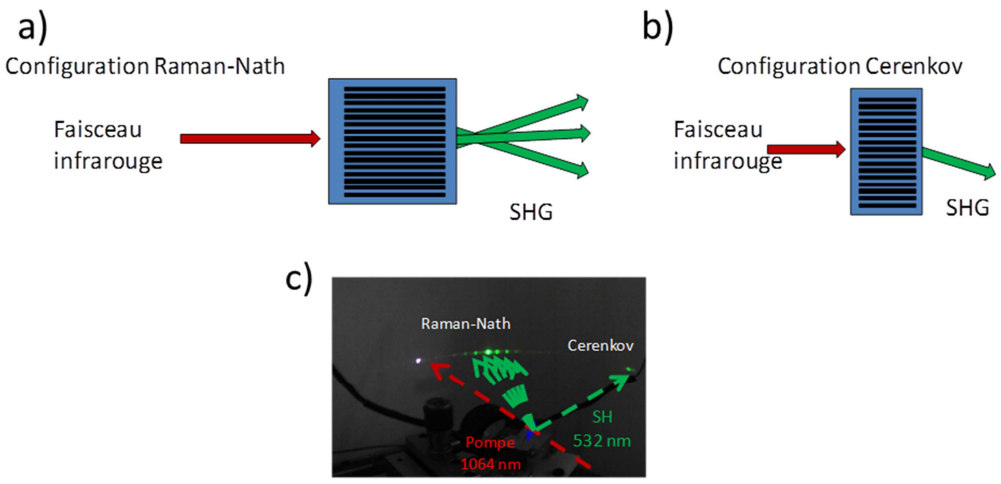

Figure 91. Représentation schématique des accords de phase de type Raman Nath (a), et Cerenkov (b). Vérification expérimental de ces accords de phase dans un PPLN dessiné pour la génération de second harmonique à 1064 nm (c)

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 92, nous avons vérifié et mis en évidence dans une expérience éclatée les processus de génération de second harmonique utilisant deux

types d'accord de phase [127]. Le premier, (Figure 92a) est un accord de phase de type Raman-Nath. Sa particularité est de permettre une émission vers de multiples directions non colinéaires à la direction de l'onde de pompe. Cet effet de diffraction dans un processus non linéaire du second ordre, est obtenu grâce à la modulation transverse du faisceau sous l'action de l'inversion périodique réalisée suivant la direction de l'axe X du cristal non linéaire. Le second (Figure 92b), plus classique, est également obtenu suivant une direction non parallèle à celle de la propagation l'onde de pompe mais en exploitant la biréfringence naturelle du milieu dans lequel l'onde se propage. Cette réorientation du faisceau converti permet alors de trouver une direction pour laquelle les vitesses des ondes pompe et second harmonique sont égales. On parle d'accord de phase de type Cerenkov [126, 127, 128, 129, 130]. Ces différentes directions d'émission dépendent bien évidement de la longueur d'onde initiale de la pompe. Il est donc potentiellement possible de convertir simultanément plusieurs longueurs d'onde.

Dans notre expérience CARS, où nous avons deux faisceaux incidents, l'un monochromatique à 1064 nm et l'autre large bande (1100 nm - 1500 nm), il semble envisageable d'identifier simultanément la génération de second harmonique associée à ces deux ondes (Figure 92). Dans ces conditions, l'optimisation de l'une et de l'autre nous permettra de positionner parfaitement nos points focaux qui sont, à cause de la chromaticité de l'objectif de microscope, différents pour les ondes pompe et Stokes. Dans un second temps, la somme de fréquence (à trois ondes) dans le cristal de PPLN entre ces mêmes ondes permettra de régler définitivement et finement le retard entre les deux radiations par l'intermédiaire de la ligne à retard placée sur le trajet de l'onde de pompe. La forte puissance utilisée permet de facilement visualiser le signal au second harmonique est donc d'aligner les éléments du microscope ainsi que le spectroscope d'analyse.

Dans le cas où les ondes Stokes et pompe sont temporellement séparées, il est possible d'obtenir un doublage de chaque onde initiale dans le cristal de PPLN. Pour l'onde de pompe, un signal monochromatique à 532 nm est obtenu (Figure 92a). Pour l'onde Stokes, l'ensemble des composantes du spectre infrarouge est converti à la fréquence double. Aucun filtrage introduit par le cristal non linéaire à cause d'un désaccord de phase n'est visible. J'ai représenté sur la Figure 92b le profil de l'onde Stokes infrarouge et son second harmonique. Une conversion entre 1075 nm et 1450 nm est obtenue, soit une conversion sur plus de 350 nm qui se répercute dans le domaine visible entre 538 nm et 725 nm. Du fait de la grande

largeur du spot laser (20 µm) vis-à-vis de la période d'inversion (6,54 µm) du cristal non linéaire, la position transverse du PPLN joue un rôle important et module légèrement le profil de l'onde convertie à cause des inhomogénéités dans le cristal. Cela explique les modulations observées entre les profils au second harmonique sur la Figure 92b.

De manière similaire, la propagation de l'onde pompe large bande suivant l'axe Y induit le même type de conversion. La seule différence notable est la forte modulation observée sur les spectres à cause de l'état de surface du PPLN. La modification de l'état de polarisation permet également d'accroître légèrement la bande spectrale obtenue (Figure 92c).

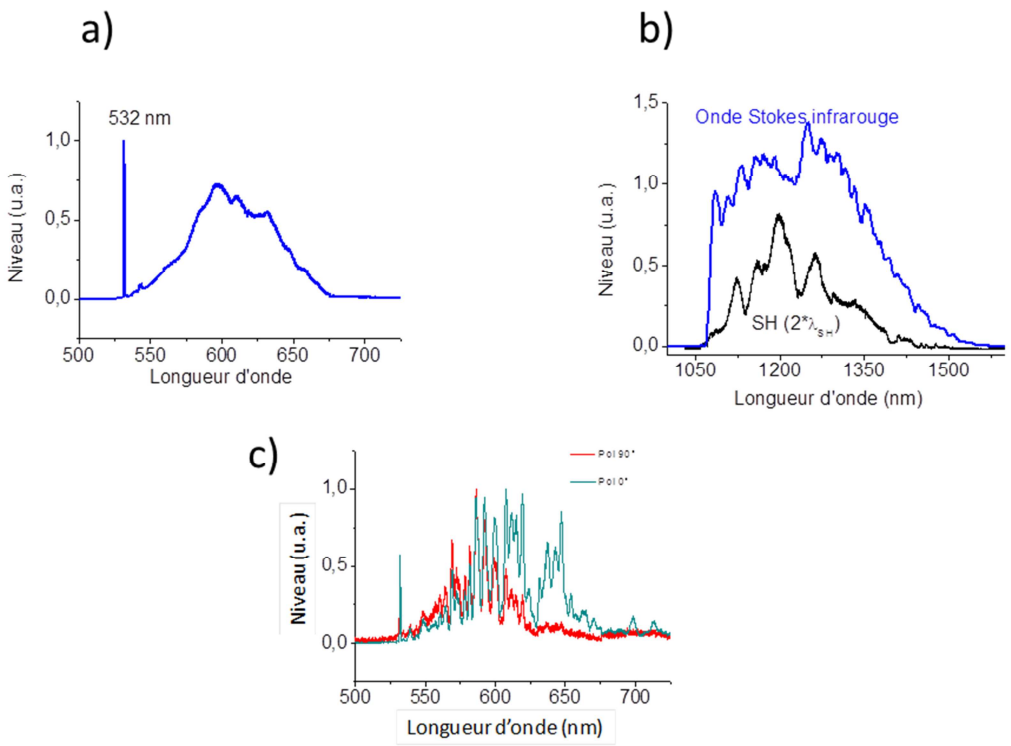

Figure 92. Génération de second harmonique dans un cristal de PPLN taillé pour l'accord de phase à 1064 nm et excité suivant l'axe de propagation transverse Z (a,b). Profil du spectre au second harmonique mesuré à la sortie du PPLN pour une propagation suivant l'axe Y et pour deux polarisations perpendiculaires donnant le minimum et le maximum de conversion en terme de bande spectrale (c) (période PPLN: 6,58mm, T: 20°C)

On montre sur la Figure 93 un exemple de spectre de somme de fréquences opérée dans le cristal lorsque les ondes pompe et Stokes sont temporellement synchrones. Ce spectre a une largeur de 35 nm seulement mais la recherche du maximum de sa puissance permet de

bien optimiser le recouvrement temporel entre les faisceaux, ainsi que l'état de polarisation de chaque onde.

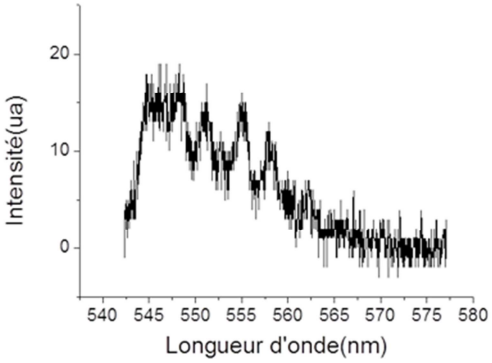

Figure 93. Exemple de spectre large bande représentant la somme de fréquences à trois ondes entre l'onde de pompe monochromatique et l'onde Stokes large bande, opérée dans le cristal

6. Mesures de spectres CARS d'éléments chimiques

Les puissances moyennes des faisceaux pompe et Stokes, à la sortie de la fibre LMA, sont respectivement de 20 mW et 7 mW, ce qui correspond à des puissances crêtes des impulsions de 0,74 kW et 0,26 kW. Une lame demi-onde à 1064 nm permet d'orienter la polarisation du faisceau pompe afin de maximiser le signal CARS. Dans le but de valider notre système de spectroscopie M-CARS, j'ai analysé des échantillons chimiques simples, qui ont déjà fait, par ailleurs, l'objet de mesures de type CARS ou Raman. Pour vérifier que le signal mesuré est réellement le signal CARS et qu'il évolue bien suivant les lois régissant les mélanges paramétriques à quatre ondes j'ai également réalisé plusieurs acquisitions en fonction de différents paramètres significatifs.

Une première mesure a été réalisée avec l'échantillon et les deux ondes (pompe et Stokes), une seconde en enlevant l'échantillon et une dernière en enlevant l'onde Stokes ce qui permet de mesurer le bruit de fond de notre système d'analyse. Des évolutions du signal CARS en fonction de la puissance de l'onde pompe et de l'orientation de son vecteur polarisation ont aussi été tracées. L'échantillon est placé sur une lame de verre d'épaisseur 5 mm et n'est pas recouvert d'une lame couvre objet.

a. Echantillon de méthanol - CH3OH

Le spectre CARS du méthanol présente deux pics dans la zone 2000 - 3000 cm^{-1}, l'un autour de 2940 cm^{-1}, et l'autre autour de 2825 cm^{-1}, correspondant respectivement aux liaisons asymétrique et symétrique C-H suivant un mouvement d'étirement [131]. La Figure 94 montre le spectre CARS (en noir) du méthanol que j'ai mesuré avec mon système, avec un temps d'acquisition d'une seconde. Comme attendu, j'observe deux raies centrées autour de 2847 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} avec des largeurs à mi-hauteur respectives de 21 cm^{-1} et 40 cm^{-1}. Comme on le voit sur la Figure 95, ces raies sont légèrement décalées (+20 cm^{-1} et +22 cm^{-1}) par rapport aux mesures rapportées dans la littérature par Knutsen et al. [131]. Cet écart peut être dû à un défaut de calibration du spectromètre qui sera corrigé ultérieurement. Malgré ce désaccord, ce premier enregistrement valide le fonctionnement du dispositif.

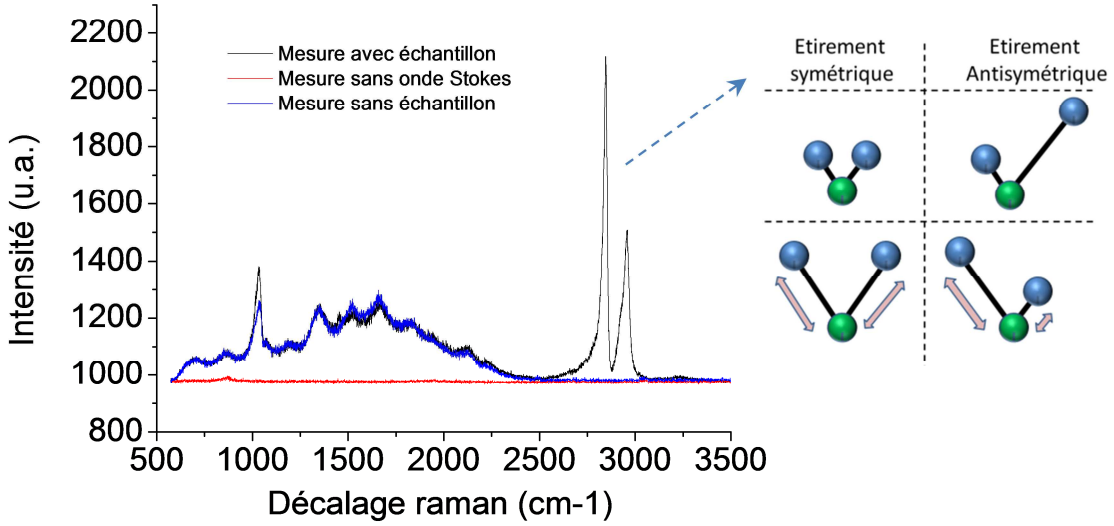

Figure 94. Spectre CARS du méthanol (courbe noire), spectre mesuré sans échantillon (courbe bleu), spectre mesuré sans onde Stokes (courbe rouge)

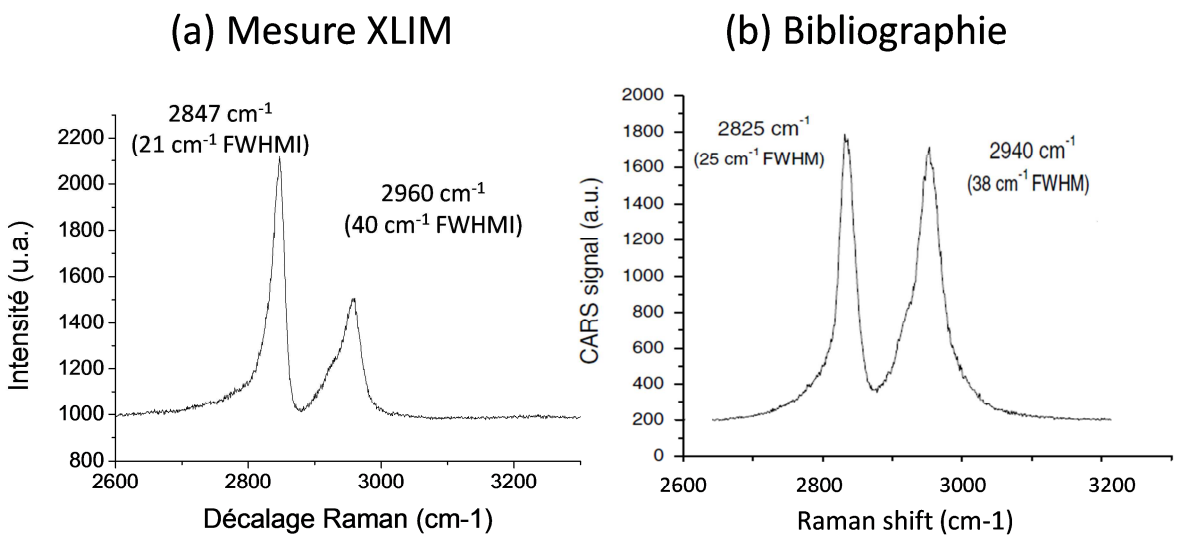

Figure 95. Comparaison des spectres CARS du méthanol entre 2600 et 3200 cm^{-1}obtenus à XLIM (a) et par Knutsen et al. [131] (b)

Au-delà des principales signatures CARS qui sortent particulièrement bien du bruit, on observe un signal large bande situé entre 500 et 2500 cm^{-1}. Celui-ci est toujours présent lorsque l'on retire l'échantillon en conservant la lame de verre, sans changer les réglages de focalisation des faisceaux pompe et Stokes (courbe bleue de la Figure 94). Il apparait donc clairement que ce signal correspond à la réponse du support et qu'il devra être soustrait pour obtenir la réponse de l'échantillon. Le signal de sortie mesuré en l'absence d'onde Stokes (courbe rouge Figure 94) correspond pour sa part au bruit de mon système de mesure.

A partir de tous ces enregistrements, j'ai pu extraire par soustraction les contributions de chaque élément (échantillon, lame de verre, bruit du système de mesure). Comme identifié plus haut, les composantes spectrales allant de 500 à 2500 cm^{-1} sont principalement dues à l'interaction entre les faisceaux incidents et la lame de verre. Ce signal large bande s'explique par des mélanges paramétriques à quatre ondes obtenus lors du passage au sein de la lame de silice. L'utilisation de lames en quartz devrait me permettre à l'avenir de minimiser ce signal parasite.

Dans le but d'obtenir le spectre complet du méthanol entre 500 cm^{-1} et 3600 cm^{-1}, j'ai soustrait le signal parasite introduit par la lame de verre. Dans ces conditions j'observe au-delà des liaisons C-H deux signaux centrés à 1034 cm^{-1} et 1448 cm^{-1} ainsi qu'un troisième vers 3300 cm^{-1}. La vibration centrée à 1034 cm^{-1} provient de la liaison d'étirement C-O tandis

que les raies à 1448 cm^{-1} et 3300 cm^{-1}sont respectivement représentatives des liaisons C-H planaire par fléchissement et de la liaison O-H par étirement (Figure 96).

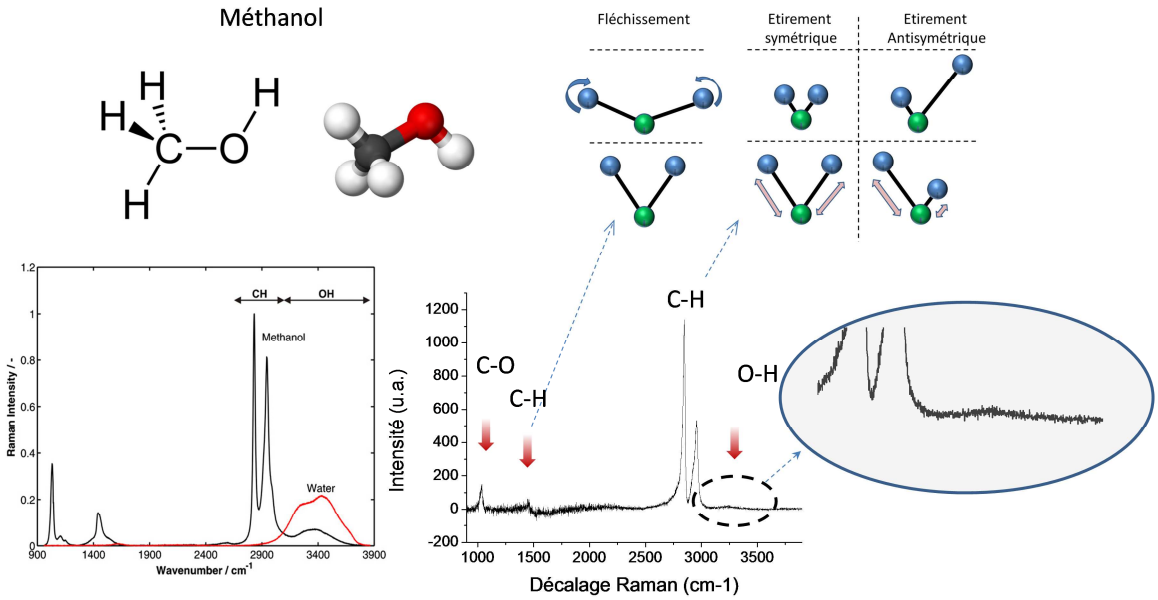

Figure 96. en haut : Formule et représentation de la molécule de méthanol (à gauche), dessins schématisant les types de vibrations (à droite) ; en bas : comparaison du spectre Raman du méthanol publié dans [132] (à gauche) avec le spectre CARS mesuré avec notre dispositif (à droite)

On note que, dans le spectre que j'ai mesuré, la liaison O-H (3300 cm^{-1}) est très peu visible par rapport aux autres. Cela peut s'expliquer par le profil du spectre de l'onde Stokes qui, à cause du moindre couplage des grandes longueurs d'onde dans la fibre LMA, possède très peu d'énergie aux longueurs d'onde proches de 1640 nm, nécessaires pour exciter la liaison à 3300 cm^{-1} (Figure 86). C'est un inconvénient de notre option qui vise à assurer la superposition spatiale de nos faisceaux pompe et Stokes par l'utilisation d'un guide commun à large cœur sur le trajet allant au microscope.

b. **Echantillon comportant des billes de polystyrènes**

Afin de valider davantage notre système de spectroscopie M-CARS, j'ai choisi de caractériser un échantillon présentant des décalages Raman multiples sur une large bande spectrale incluant la zone d'empreinte digitale des cellules biologiques, comme c'est le cas pour les billes de polystyrènes, dont un spectre a déjà été publié par Okuno et al. grâce à une mesure CARS multiplex en régime nanoseconde [79]. Le spectre que j'ai obtenu, très

similaire à celui d'Okuno (Figure 97), présente plusieurs raies distinctes. Les principales sont centrées à 1007, 2858, 2902 et 3065 cm^{-1} et sont représentatives respectivement des liaisons C-C, $C-H_2$ symétriques et antisymétriques et C-H. Le temps d'intégration du spectroscope dans le cas de cette mesure était d'une seconde.

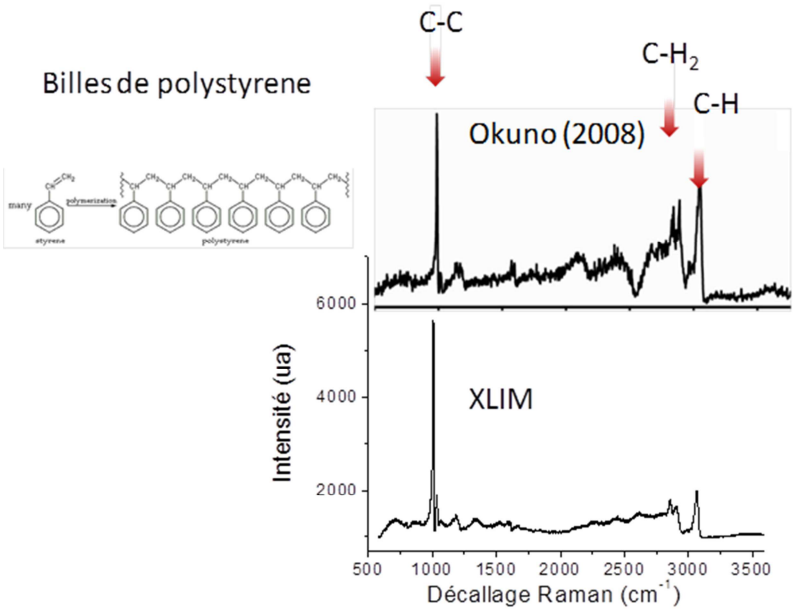

Figure 97. Comparaison du spectre CARS obtenu sur des billes de polystyrène avec les mesures d'Okuno publiées en 2008 [79]; temps d'intégration : 1s

c. Mesure CARS d'autres composés chimiques

Enfin, pour terminer notre paramétrage, j'ai également déterminé les spectres CARS de deux autres composés chimiques à savoir : la paraffine et le cyclohexane (Figure 98). Le spectre de la paraffine fait principalement apparaitre un groupe de pics très intenses entre 2800 et 3000 cm^{-1} représentant les modes de vibrations symétriques et anti-symetriques des liaisons C-H, $C-H_2$ et CH_3 [133, 134, 135] . De la même manière, le spectre du cyclohexane possède principalement un groupe de signatures relatif aux liaisons chimiques de type $C-H_i$ (i : 1.2.3) (2700 cm^{-1} – 2900 cm^{-1}).

Si les principales liaisons sont identifiées, il apparait clairement sur la Figure 98 que la mesure CARS du cyclohexane intègre un fond non résonnant important qui masque les raies de faibles amplitudes. C'est par exemple le cas pour les raies centrées vers 2664 cm^{-1} observées sur l'enregistrement du spectre Raman tiré de [136]. Cette situation ne se rencontre

pas dans une mesure de spectre par effet Raman spontanée [136]. En effet, le processus Raman a l'avantage de fournir des spectres avec une très forte dynamique d'amplitude, sans superposition de signaux parasites. En contrepartie, il nécessite une détection et un temps d'enregistrement très important du fait du faible flux lumineux émis. Dans le cas de notre mesure CARS-multiplex, l'émission est suffisamment énergétique pour être obtenue dans un temps d'intégration assez court (une seconde) mais elle est parasitée par un signal non résonant qui n'est que la manifestation des mélanges paramétriques à quatre ondes n'utilisant pas les résonances vibrationnelles.

Pour détailler plus avant la constitution chimique des composés caractérisés et analyser de façon plus précise l'origine des vibrations obtenues, on peut se reporter à la lecture des ouvrages indiqués dans les références [136, 137].

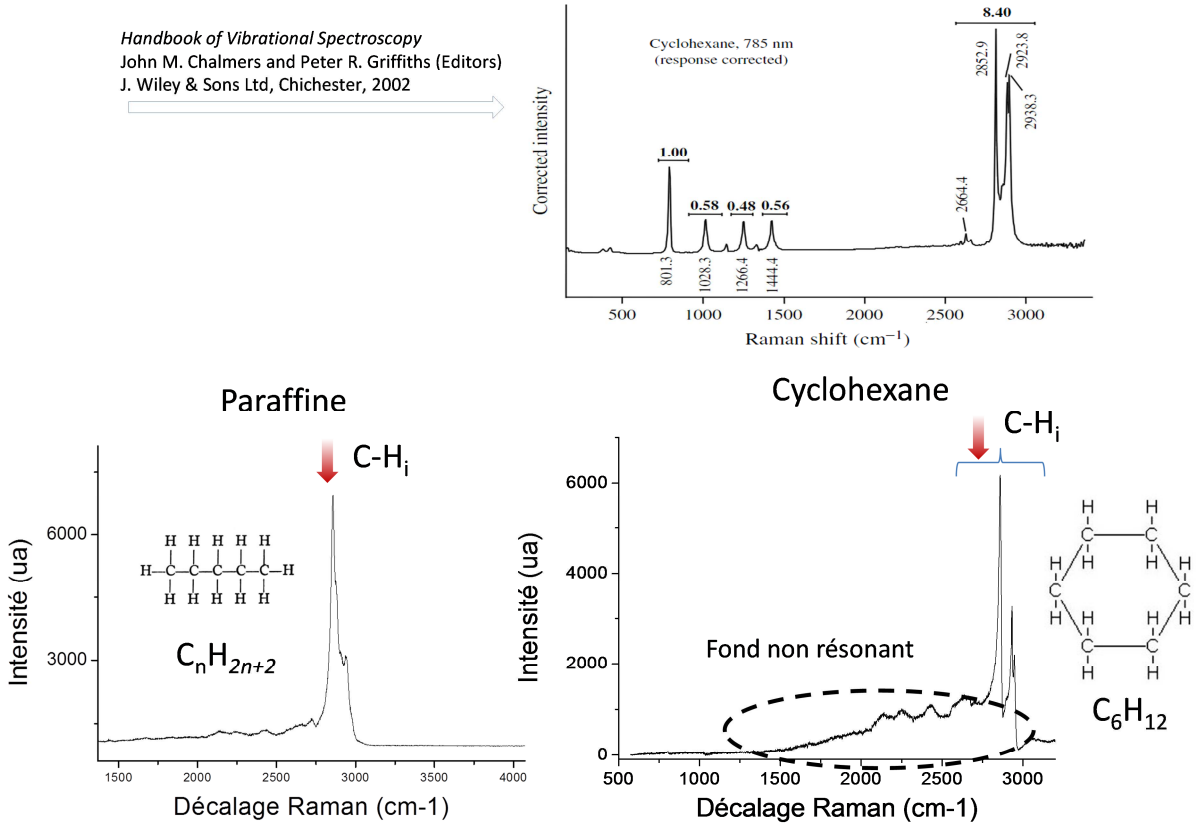

Figure 98. Spectres CARS de la paraffine et du cyclohexane obtenus avec notre montage CARS multiplex (en bas) ; pour comparaison, spectre du cyclohexane publié dans [136] (en haut)

d. **Evolution des signaux CARS en fonction de la puissance et de la polarisation**

Comme on a pu le montrer précédemment dans l'approche théorique sur les effets non linéaires, le signal CARS est obtenu par un mélange à quatre ondes dont l'intensité varie comme le carré de la puissance de l'onde de pompe. J'ai reporté Figure 99 la puissance du signal CARS mesurée en fonction de la puissance du faisceau pompe, et j'ai tracé la courbe d'interpolation parabolique permettant de vérifier cette évolution.

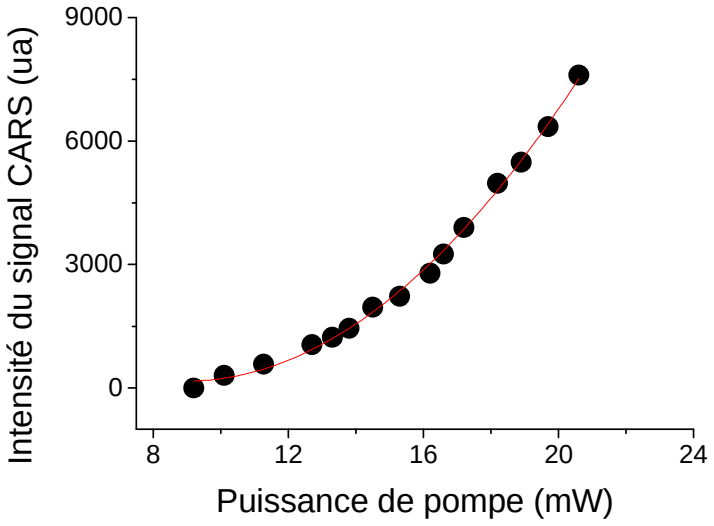

Figure 99. Evolution de l'intensité du signal CARS émise par la paraffine en fonction de la puissance de pompe (courbe noire) ; approximation par une parabole (courbe rouge) dont l'équation est $y=Ax^2$ (avec A une constante)

Le faisceau injecté dans la fibre NL pour produire le signal CARS et le faisceau de pompe transitant par la ligne à retard sont linéairement polarisés. J'ai étudié l'influence de l'orientation relative des polarisations des deux faisceaux sur l'intensité du signal CARS d'un échantillon de paraffine. Pour cela, on garde inchangée la polarisation du signal émergeant de la fibre NL et on agit sur l'orientation de la lame demi-onde placée sur le chemin optique du faisceau pompe. L'objectif premier est de maximiser l'intensité du signal CARS de l'échantillon. Il est important de vérifier que la propagation au sein de la fibre à large cœur, avant focalisation sur l'échantillon, ne modifie pas la polarisation de l'onde de pompe. De même, il est important de vérifier que la polarisation de l'onde Stokes est elle aussi en grande

partie maintenue après l'avalanche de conversions non linéaires subie lors de la propagation dans la fibre non linéaire qui n'est pas, a priori, dessinée pour maintenir la polarisation.

Après ajustement de la lame permettant d'obtenir un signal CARS maximal, on constate que les faisceaux pompe et Stokes sont polarisés suivant la même direction (angles entre les polarisations des deux faisceaux égaux à 0° ou 180° sur la Figure 100). Au contraire, lorsque la polarisation du faisceau pompe a tourné d'un angle de 90° par rapport à celle de l'onde Stokes, l'intensité du signal CARS est minimale. On constate également que le signal CARS n'est jamais nul quelle que soit la direction de la polarisation des faisceaux incidents. Le signal le plus faible représente alors 5 % du signal maximal. Cela montre que très peu de couplage vers la polarisation perpendiculaire à la polarisation incidente se produit pour le faisceau pompe et le faisceau Stokes lors de leurs propagations dans les fibres. Dans notre cas cet effet ne semble pas gênant mais pourrait le devenir si nous souhaitions faire une extraction du fond non résonant par polarisation ou analyser, par exemple, l'activité optique Raman [80]. La Figure 101 montre les spectres de la paraffine pour trois orientations de polarisation (0°,45° et 90°) du faisceau pompe.

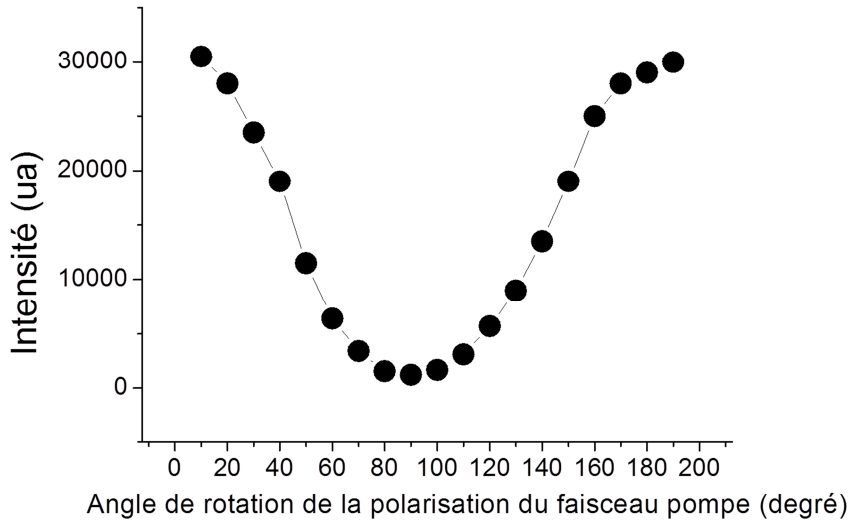

Figure 100. Mesure de l'intensité CARS de la paraffine en fonction de l'angle de rotation de la polarisation du faisceau pompe

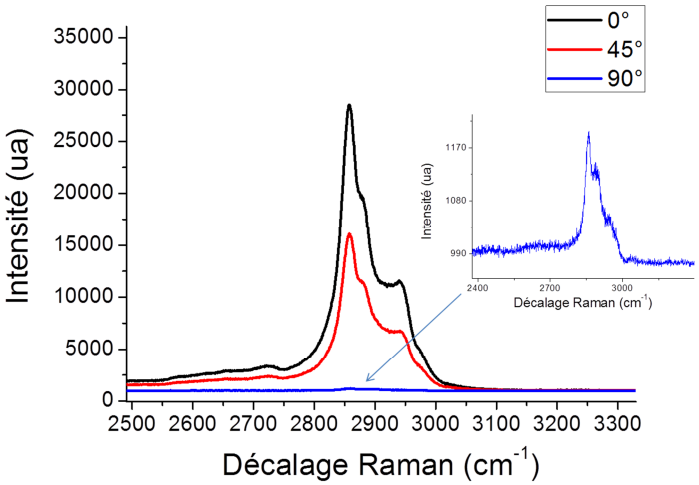

Figure 101. Spectre CARS de la paraffine en fonction de l'orientation de la polarisation du faisceau pompe

7. Influence d'une excitation électrique sur les signaux CARS

Mon but principal est de mettre en place un système optoélectronique permettant d'étudier l'impact des champs électriques sur des éléments chimiques, biologiques ou sur des tissus. Il est donc indispensable que je puisse coupler un système de diagnostic, ici la spectroscopie CARS, avec un moyen d'excitation électrique. Si la mise en place en régime continu (excitation par un champ continu) semble ne pas poser de problème, la synchronisation d'impulsions nanosecondes avec une mesures CARS est plus problématique. En outre, il est également important de maitriser le spectre de l'onde électrique d'excitation afin de contrôler la profondeur de pénétration du champ au sein de l'échantillon. Cela revient donc à maitriser le profil temporel de l'onde électrique et cela dans les domaines nanoseconde et subnanoseconde.

Comme nous l'avons évoqué par ailleurs, le niveau de champ nécessaire à une excitation significative permettant de modifier l'orientation moléculaire ou plus encore, de modifier légèrement le profil du nuage électronique est particulièrement élevé. Même dans le cas où notre système d'application serait suffisamment petit, l'amplitude des impulsions devra tout de même atteindre plusieurs kilovolts (> 2kV/mm). Pour réaliser le système d'excitation, je me suis appuyé sur des travaux antérieurs portant sur la mise au point de générateurs optoélectroniques pouvant engendrer des impulsions électriques courtes sans gigue temporelle (par rapport au faisceau optique excitateur).

a. Principe de fonctionnement du générateur optoélectronique

Le système que j'ai réalisé est basé sur le principe du générateur à onde gelée. Il est constitué d'une ligne de transmission de type microruban ou coaxiale et de deux semi-conducteurs placés aux deux extrémités de la ligne de transmission (Figure 102). L'une des extrémités est alors reliée au plan de masse tandis que l'autre sert de sortie et est connectée à la charge. La ligne de transmission est alimentée par une source de tension qui, dans notre cas, est limitée à la valeur maximale que peuvent supporter nos semi-conducteurs, c'est-à-dire 4 kV en polarisation statique. Parmi les technologies pouvant être utilisées (planaire ou coaxiale) j'ai choisi la technologie planaire plus facile à mettre en œuvre. Le principe de fonctionnement, que je vais présenter maintenant, est également décrit dans les travaux de thèse de Saad El Amari [138].

Dans un premier temps, la ligne de propagation centrale est chargée par la source de tension par l'intermédiaire d'une résistance de charge directement soudée sur la ligne. Les deux semi-conducteurs ne sont pas excités et présentent donc une forte impédance (>100MΩ) ce qui isole la ligne de propagation de l'extérieur. On peut alors considérer que deux ondes, l'une copropagative V+, l'autre contra-propagative V-, se propagent à travers la ligne générant ainsi une onde stationnaire entre les deux photocommutateurs. Si seul le commutateur de sortie est activé optiquement par un faisceau laser, sa résistance interne est fortement diminuée, passant de 100 MΩ à moins de 3 Ω. Le mécanisme engendrant ce changement de résistivité est connu sous le nom de « rectification optique » (voir §I.2.b.). Une autre approche basée sur l'optique quantique permet également d'expliquer ce phénomène : un photon est absorbé par le semi-conducteur et engendre une paire électron-trou, augmentant ainsi la conductivité du matériau et réduisant sa résistivité.

Après ce changement d'état électrique, l'onde copropagative V+ est libérée, suivie de l'onde contra-propagative V-. Il en résulte à la sortie une impulsion de tension dont la durée est égale à deux fois le temps de parcours de l'onde, dans la ligne de propagation (Figure 102). Ainsi, une ligne d'environ 10 cm permet de générer une impulsion de l'ordre de 2 ns. L'amplitude maximale en sortie est égale à la moitié de la tension de polarisation (Vout = V0/2) [138]. Les fronts de montée et de descente de l'impulsion électrique dépendent alors du front de montée de l'impulsion optique.

Si les deux commutateurs sont excités simultanément par un faisceau laser, les ondes co et contra-propagative V+ et V- sont libérées simultanément. La première (V+) engendre une impulsion similaire à la précédente tandis que l'autre onde est réfléchie par l'extrémité de la ligne qui est reliée à la masse et subit alors une inversion de sa polarité. On observe donc en sortie de montage la propagation d'une impulsion de type bipolaire (Figure 102).

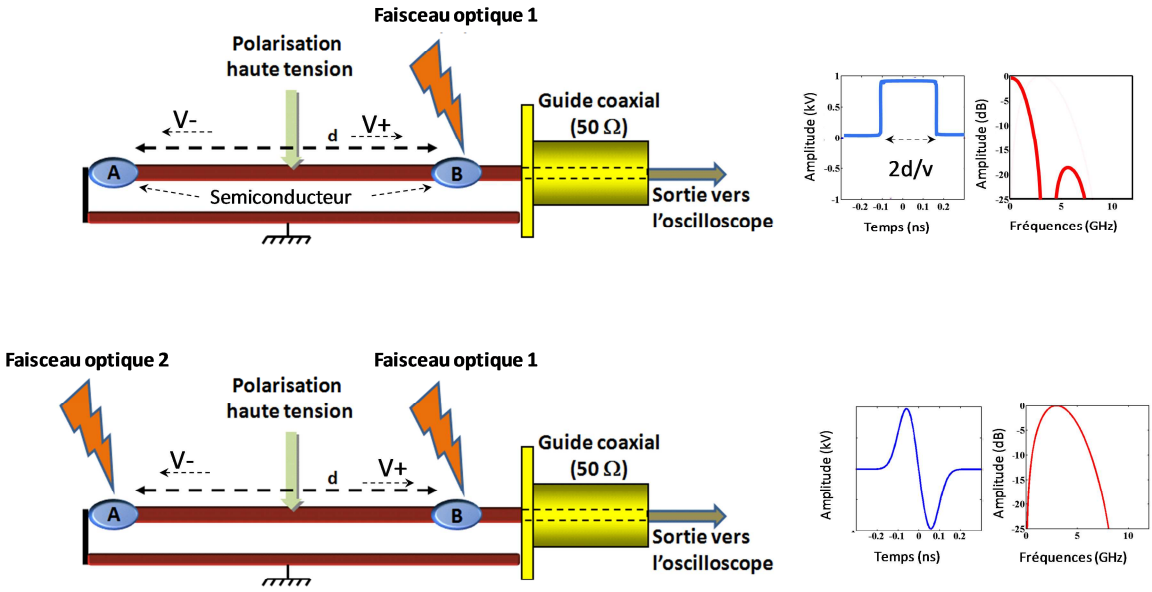

Figure 102. Principe de fonctionnement du générateur optoélectronique [124]. Exemples d'impulsions (et de spectres associés) avec l'excitation d'un seul ou des deux photocommutateurs.

Il est important de noter que les spectres engendrés par les impulsions monopolaires ou bipolaires sont très différents (Figure 102). En effet, ceci a une importance fondamentale lors de l'excitation d'objets de petite taille où la pénétration de l'onde électrique dépend fortement des fréquences véhiculées par les impulsions. Bien évidemment, ces impulsions ne possèdent pas de porteuse contrairement aux impulsions dans le domaine optique.

Une autre particularité de ce type de circuit réside dans le fait qu'un déséquilibre d'excitation optique entre les deux semi-conducteurs donne lieu à un déséquilibre en amplitude entre les parties positive et négative. Il est alors possible, par ce biais, de modeler le profil de l'impulsion et donc de contrôler son contenu spectral (Figure 103) [138].

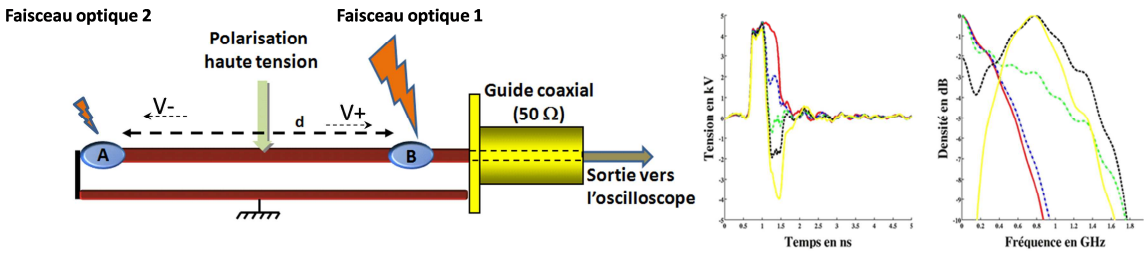

Figure 103. Illustration de la modification du contenu spectral de l'impulsion grâce à un déséquilibre d'excitation optique entre les semi-conducteurs (courbes issues de [138])

Je montre sur la Figure 104a la réalisation d'un commutateur optoélectronique ainsi que le schéma optique permettant de le commander. Ce circuit planaire est équivalent à un générateur à onde gelée. Les semi-conducteurs implantés en bouts de ligne sont des diodes rapides de type GP40. Le connecteur C1 permet de visser une ligne coaxiale pour augmenter à volonté la longueur de la ligne de propagation et donc la largeur de l'impulsion électrique produite.

Le schéma optique de commande est montré sur la Figure 104b. Une partie du faisceau de pompe est prélevé par l'intermédiaire d'un cube polariseur et d'une lame demi-onde à 1064 nm. Une ligne à retard formée de deux miroirs totalement réfléchissants à 45° permettent d'affiner la synchronisation entre l'impulsion électrique et les ondes pompe et Stokes. Enfin, un cube de Wollaston et une lame demi-onde permettent de diviser le faisceau en deux parties focalisées chacune sur un des photocommutateurs.

Grâce à ce montage, j'ai pu obtenir des impulsions de 4,2 ns de durée (Figure 105). L'énergie optique de commande pour chaque semi-conducteur était proche de 5 µJ. La fréquence de récurrence étant élevée pour ce type de composant (30 kHz), la puissance moyenne véhiculée à travers les diodes de commutation est importante, ce qui limite fortement la durée de vie du photoconducteur.

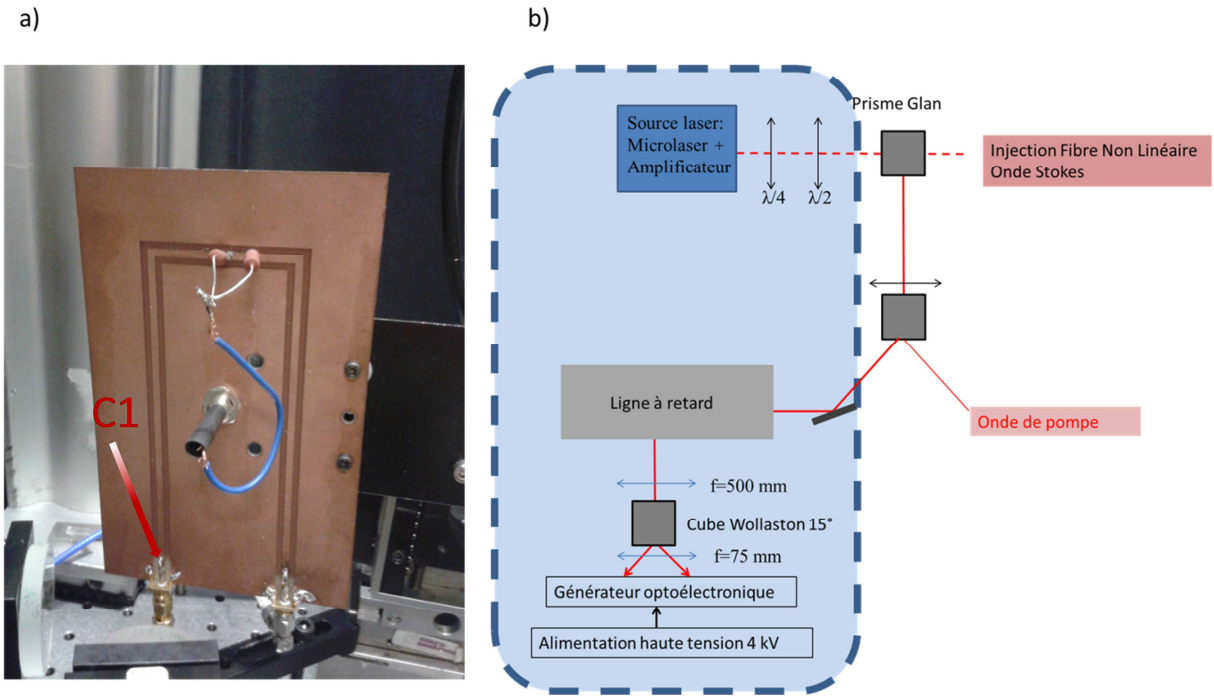

Figure 104. a) Image du photocommutateur optoélectronique utilisé dans mon dispositif ; b) Schéma optique de commande de ce photocommutateur

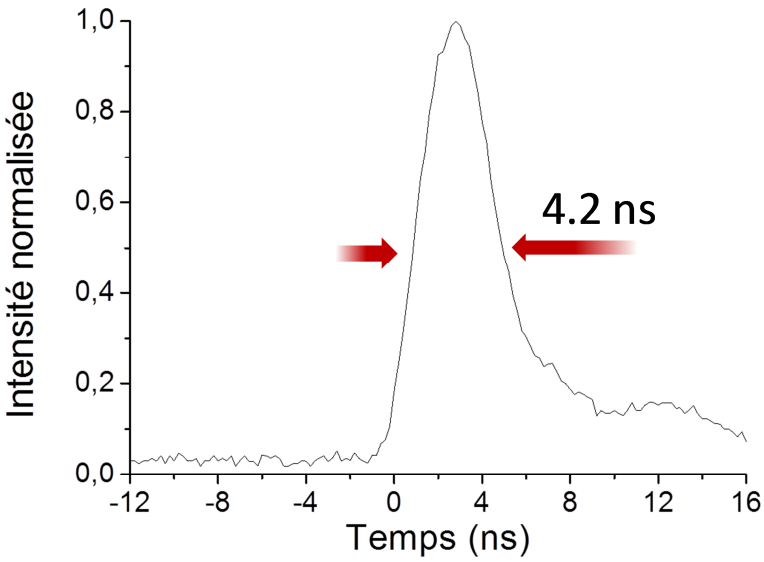

Figure 105. Exemple du profil temporel d'une impulsion obtenue avec le générateur optoélectronique

b. **Mesure de spectres CARS sous excitation électrique continue**

Après avoir validé notre système M-CARS par la mesure de spectre d'éléments chimiques connus, nous allons maintenant soumettre nos échantillons à un champ électromagnétique et mesurer l'évolution du spectre CARS. Dans un premier temps et afin de simplifier notre étude nous allons commencer par une excitation électrique en régime continu. Celle-ci est délivrée par une alimentation haute tension ajustable entre 0 à 4 kV. L'échantillon sous test est une goutte de paraffine liquide dont un spectre a été mesuré initialement (Figure 98). Ce composé chimique principalement caractérisé par des liaisons C-H possède des propriétés isolantes avec une résistivité de plus de 10^{15} Ω/m [139] et peut supporter une tension statique de plus de 60 kV/mm (permittivité relative proche de 2,3) [140]. La molécule de ce composé est également sensible à l'application d'un champ électrique ce qui devrait permettre d'agir sur son orientation par l'intermédiaire de la direction d'application de l'onde électrique. Le temps de relaxation de cette molécule est de l'ordre de ~20 ns (25°c).

Le système d'exposition est constitué de deux électrodes directement déposées sur une lame de microscope et taillées en pointe afin d'obtenir une forte densité de champ dans une région très localisée au sein de laquelle le signal CARS sera analysé. L'espacement entre ces électrodes est d'environ 500 µm (Figure 106a). L'acheminement du champ électrique est réalisé par un câble coaxial 50 Ω. Deux configurations différentes ont été testées permettant d'exciter l'échantillon avec une polarisation électrique parallèle à celle des champs optiques (pompe et Stokes) (Figure 106c) et avec une polarisation perpendiculaire.

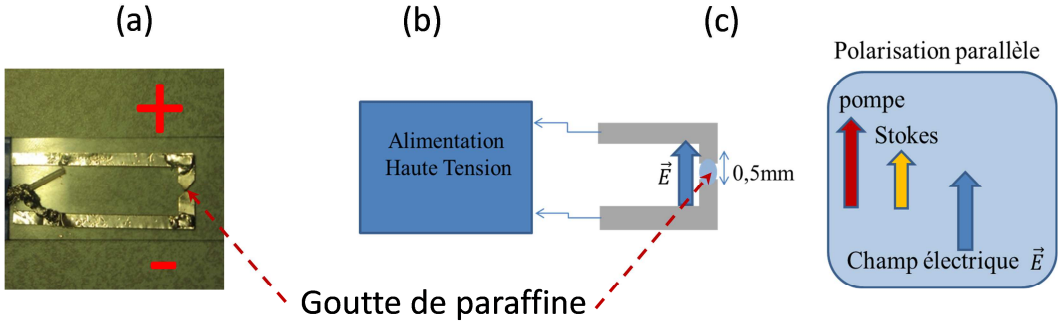

Figure 106. (a) Image du système d'exposition lame de verre + électrodes, (b) représentation schématique du montage électrique, (c) direction de polarisation de l'onde électrique parallèle à celle des champs optiques

i. Polarisation électrique parallèle aux champs optiques

Dans le cas d'une excitation avec une polarisation électrique parallèle, j'ai relevé les spectres CARS du composé sous test (paraffine) et j'ai tracé sur la Figure 107 l'évolution de l'intensité du signal à 2848,51 cm^{-1} (maximum du spectre) en fonction de la tension appliquée.

Sans action du champ électrique, le signal principal qui correspond aux modes d'étirements symétriques des liaisons C-H possède un niveau d'intensité 4,6 fois supérieur au bruit enregistré qui intègre à la fois le bruit du détecteur et celui du signal non résonnant (sur l'échelle de mesures du spectroscope, on relève : niveau de bruit = 980, niveau signal = 4508, voir Figure 107a). Pour une augmentation de la tension de polarisation jusqu'à 0,5 kV, l'accroissement de l'intensité du signal CARS se fait de manière non linéaire avec un profil légèrement parabolique. Puis pour des tensions comprises entre 0,5 et 1,7 kV l'augmentation est quasi linéaire (Figure 107b). A 1,8 kV la différence entre le bruit et le signal CARS enregistré atteint 9,3 soit un écart deux fois supérieur à celui obtenu sans polarisation électrique. En faisant le rapport entre deux courbes obtenues avec et sans tension appliquée, il est possible d'obtenir le gain total apporté par la polarisation électrique sur chaque longueur d'onde (Figure 107c). On constate alors que le pic du signal a subi un gain d'un facteur deux tandis que le bruit est resté quasiment inchangé.

En augmentant encore la tension de polarisation électrique (jusqu'à 3,7 kV), le signal CARS commence à décroitre et perd près de 10% de sa valeur maximale (Figure 107b). Ce phénomène de diminution de l'amplitude du signal CARS, particulièrement intéressant, est commenté dans la partie "discussion", plus loin dans ce chapitre. Au-delà de la tension de 3,7 kV, un claquage au niveau des électrodes est observé ce qui ne permet pas d'augmenter encore la polarisation électrique. Ce claquage se produit au niveau de l'interface verre-paraffine qui semble être le point faible de notre montage en termes d'isolation électrique.

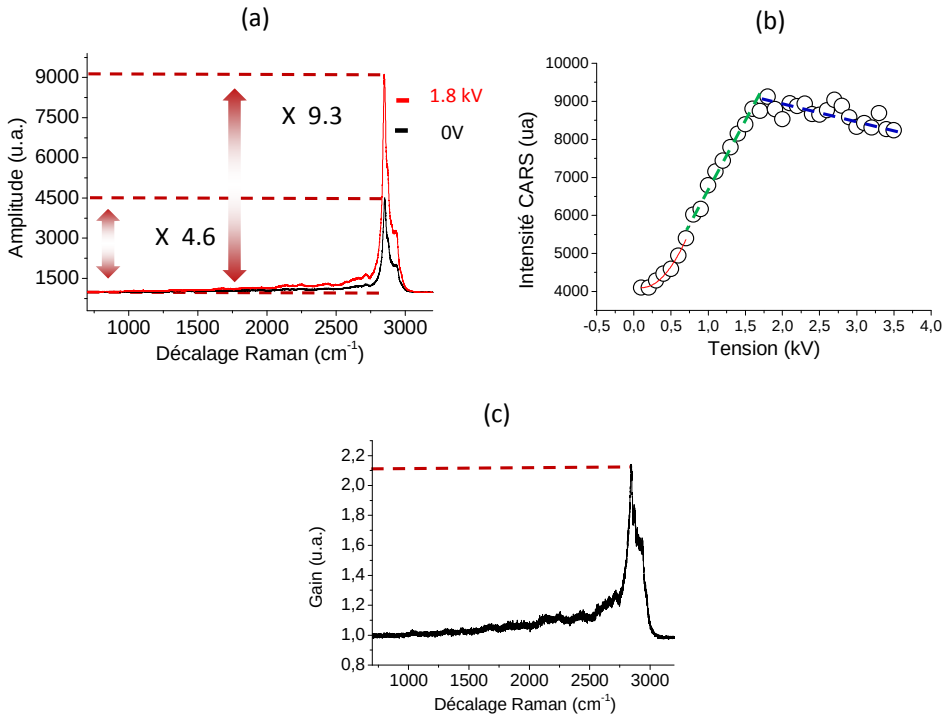

Figure 107. (a) profils du spectre CARS pour deux valeurs de la tension de polarisation électrique, (b) évolution de l'intensité du pic de la raie CARS autour de 2850 cm^{-1} en fonction de la tension de polarisation, (c) rapport entre deux traces CARS pour deux valeurs extrêmes de la polarisation électrique (0V-1,8kV) représentant le gain obtenu pour chaque nombre d'onde (mesure des signaux CARS avec 1s d'intégration)

J'ai également tracé sur la Figure 108 l'évolution de la largeur de la raie anti-Stokes et de sa longueur d'onde pic en fonction de la tension de polarisation électrique. On constate principalement une diminution progressive de la largeur de cette raie lorsque l'on augmente la tension de polarisation (courbe bleue Figure 108b). La position de la longueur d'onde pic évolue elle aussi, en commençant par croitre avant de diminuer à partir de 1,5 kV (courbe

noire Figure 108a). L'origine physique de ces évolutions est discutée en détail plus loin dans le manuscrit (§"discussion").

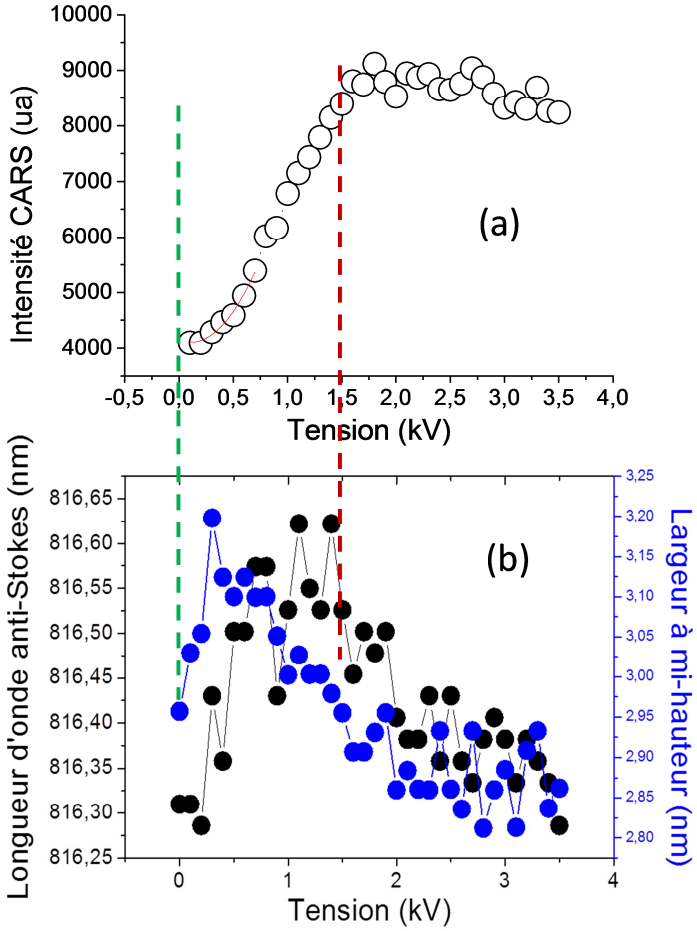

Figure 108. a) Evolution de l'intensité du signal CARS en fonction de la tension de polarisation; b) Evolution de la largeur et de la position de la raie CARS de plus forte intensité dans la paraffine, en fonction de la tension de polarisation (mesure des signaux CARS avec un temps d'intégration de 1 s)

ii. **Polarisation électrique perpendiculaire aux champs optiques**

J'ai réalisé les mêmes études que précédemment mais avec des polarisations croisées entre les ondes optiques et l'onde électrique. Pour obtenir une telle configuration, j'ai changé de circuit de polarisation en modifiant l'orientation des électrodes (Figure 109) mais en essayant de garder la même densité de champ au niveau de l'échantillon (même écart entre les électrodes).

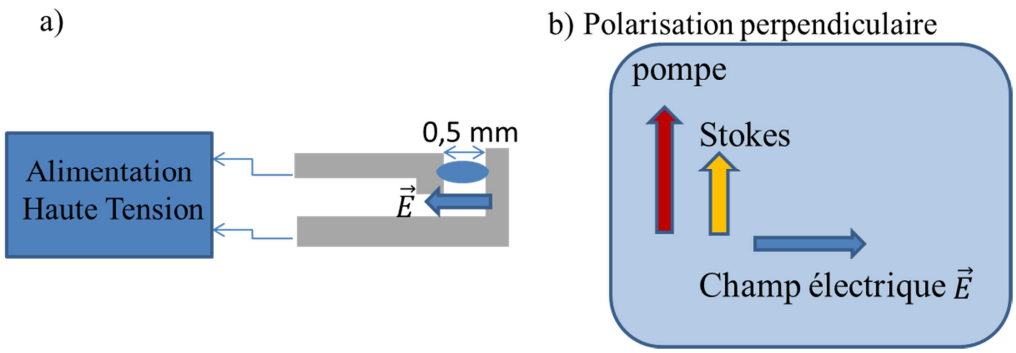

Figure 109. a) Représentation schématique du système d'exposition ; b) Orientations des champs pompe, Stokes et du champ électrique appliqués à l'échantillon de paraffine

J'ai tracé l'évolution du profil du spectre en fonction de la tension de polarisation en me focalisant sur l'intensité et la position de la longueur d'onde pic du signal CARS ainsi que sur sa largeur.

Comme avec la polarisation électrique parallèle aux champs optiques, on obtient un signal centré sur le nombre d'onde de 2848,51 cm^{-1}. Le rapport signal sur bruit est alors proche de 2,6. En augmentant la tension de polarisation, on constate une diminution très significative du signal CARS (Figures 110a et 110b). Pour une tension de 2 kV, la signature CARS est encore visible. Cela peut être dû à l'existence d'une composante optique perpendiculaire à la polarisation principale des signaux pompe et Stokes, engendrée par des effets de biréfringence lors de la propagation des faisceaux à travers les fibres non linéaire et à large cœur. Une autre explication à ce signal CARS est la présence de liaisons chimiques, en moins grand nombre, dont la direction d'oscillation est perpendiculaire à la direction des autres vibrations, ce qui est le cas dans la paraffine (Figure 111). Il est donc ici quasiment impossible de trouver une orientation moléculaire pour laquelle le signal CARS serait totalement nul.

Nous observons également une variation de la largeur à mi-hauteur de la raie anti-Stokes ainsi qu'une évolution de sa position, en fonction de la tension appliquée. Pour une tension maximale de 2 kV, un décalage de 1 nm de la longueur d'onde pic est observé vers les basses longueurs d'onde (accroissement du nombre d'onde pour le signal CARS). La largeur du spectre tend alors à augmenter, passant de 3,2 nm à 0 kV à 3,9 nm à 1,6 kV. Les mesures au-delà de 1,6 kV ne sont pas significatives du fait du trop faible rapport signal sur bruit. (Figure 110c).

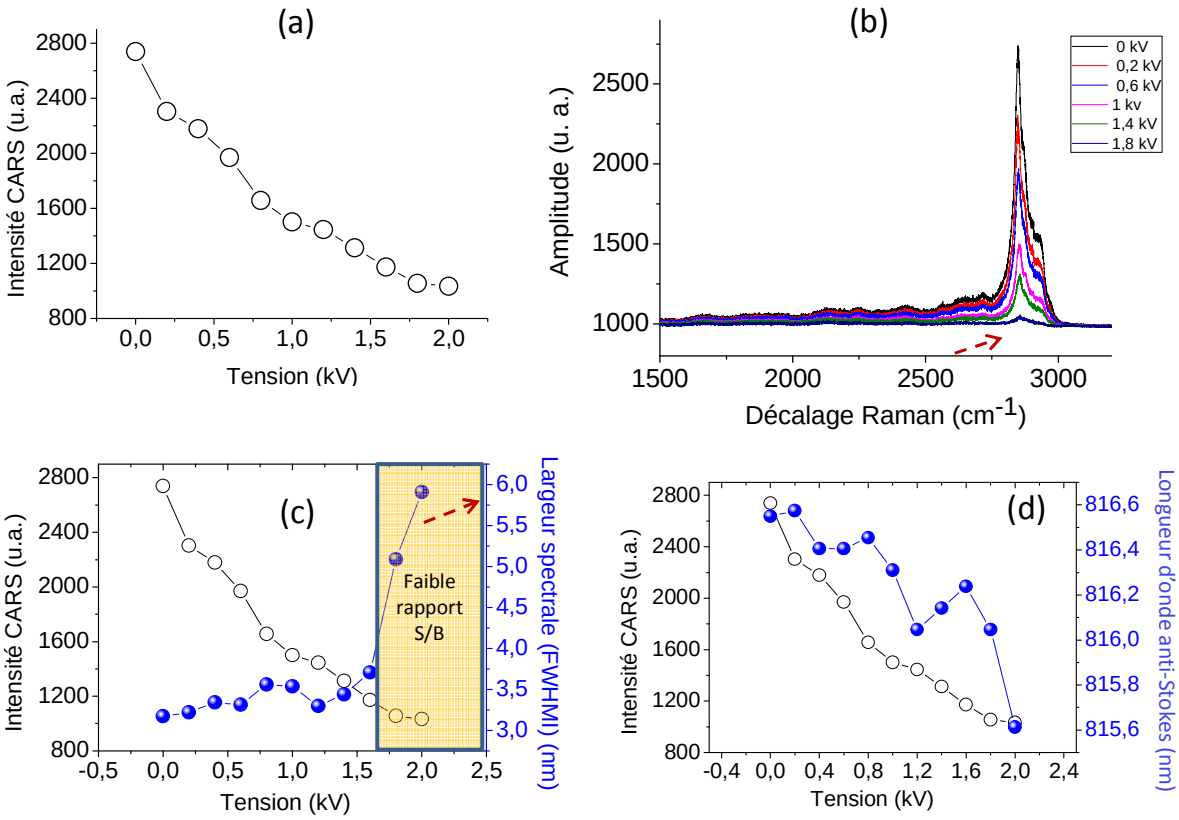

Figure 110. (a) Evolution de l'intensité de la raie principale du signal CARS dans la paraffine en fonction de la tension de polarisation, (b) profil du spectre CARS en fonction de la tension, (c) évolution de la largeur de la raie anti-Stokes en fonction de la tension, (d) évolution de la longueur d'onde centrale de cette raie en fonction de la tension (mesure des signaux CARS avec un temps d'intégration de 1 s).

- **Discussion :**

La molécule de l'huile de paraffine (C_nH_{2n+2}, n [8…19]) est électriquement neutre et ne possède pas naturellement un moment dipolaire. Lors de la mesure de la signature vibrationnelle CARS, le signal enregistré, centré autour de 2848,5 cm^{-1}, est principalement dû aux modes de vibration des liaisons entre les atomes de carbone et d'hydrogène. La répartition quasi-isotrope des molécules au sein de l'échantillon ainsi que le grand nombre de directions vibrationnelles potentielles dans cette structure a pour effet d'engendrer une raie spectralement large (émission sur de mulitples modes de vibration Δk ~ 50 cm-1 à mi-hauteur) (Figure 110b). Il est également important de noter que la mise en place de cette expérience de spectroscopie CARS, basée sur l'utilisation de champs optiques linéairement et parallèlement polarisés, contribue à engendrer dans le matériau des effets d'orientation

moléculaire plus ou moins importants. En d'autres termes, les ondes pompe et Stokes permettant d'analyser les vibrations moléculaires peuvent, elles-mêmes, contribuer à une modification du matériau, surtout si l'élément sous test possède une mobilité moléculaire importante comme dans les liquides. Ces effets de la saturation des transitions Raman sont notamment très importants lorsque des résonnances électroniques sont présentes dans le matériau [141, 142, 143]. Cela ne sera pas le cas dans de la paraffine mais l'orientation moléculaire dûe à la direction de polarisation des champs optiques aura une influence non nulle, même si le temps de relaxation de la paraffine (20 ns) est très supérieur à la durée de nos impulsions lumineuses (~1ns).

- **Rotation moléculaire :**

L'application d'un champ électrique statique a pour effet, dans un premier temps, de mettre en mouvement les charges les plus mobiles de la molécule. Ainsi, et du fait de l'électronégativité plus importante de l'atome de carbone (χ_C = 2,55) que celle de l'hydrogène (χ_H = 2,2), le champ électrique va induire un moment dipolaire global lié à la molécule. Sa direction est alors perpendiculaire à la chaine des atomes de carbone. Par l'intermédiaire de l'orientation du champ électrique on peut donc orienter la molécule vis-à-vis des champs optiques (Figure 111).

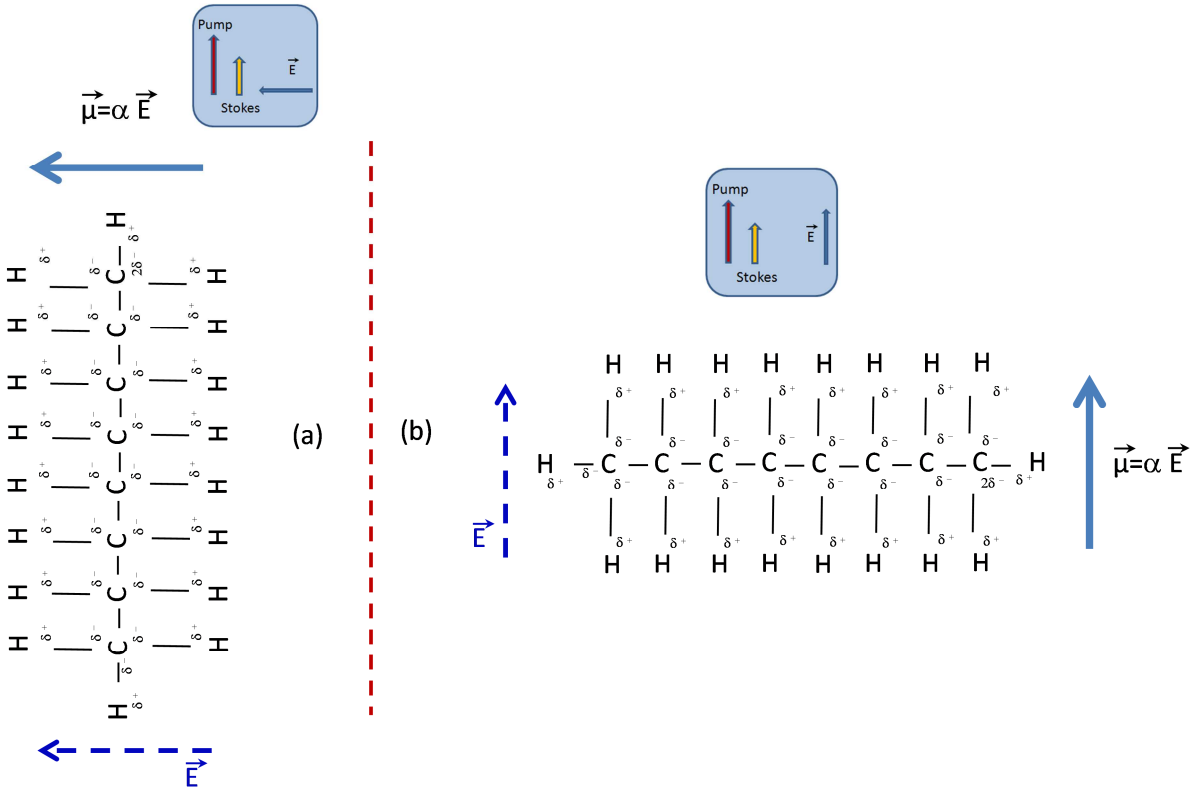

Figure 111. Représentation schématique de l'orientation de la molécule de paraffine (n=8) vis-à-vis du champ $\vec{E}$ et du moment dipolaire $\vec{\mu}$ pour des directions de polarisations croisées (a) et parallèles (b) entre les champs optiques et électrique

Dans un second temps, et toujours à cause du champ électrique appliqué, une rotation des molécules va avoir lieu permettant une organisation du matériau. Dans ces conditions, pour une configuration d'excitation parallèle (Figure 108a) un maximum de liaisons C-H se retrouvent parallèles à la direction de polarisation des ondes optiques, induisant alors une augmentation significative du signal CARS.

Cet effet de mise en mouvement se traduit, sur la première partie de la courbe de la Figure 108a, par la forme parabolique de l'évolution de l'intensité CARS. Celle-ci étant directement dépendante du carré du nombre de liaisons excitées, on peut supposer que le nombre de molécules parfaitement orientées est proportionnel au champ appliqué (relation définie par Müller [144]):

$$I_{CARS} \propto \left| \sum_k N_k \chi_k^{(3)} \right|^2$$

avec N_k le nombre de molécules k

$\chi_k^{(3)}$ la susceptibilité non linéaire du troisième ordre pour chaque espèce moléculaire

Dans ce premier cas, 2n liaisons C-H contribuent à engendrer le signal CARS pour chaque molécule. Le gain maximal en intensité du pic du signal CARS obtenu lors de l'application de la tension de polarisation est proche de 2,1.

Dans le cas d'une polarisation électrique orientée perpendiculairement aux directions de polarisation de nos champs optiques, nous obtenons une réduction de l'intensité du signal CARS d'un facteur 2,6 (Figure 110a). Dans ces conditions, ce ne sont que les deux liaisons extrêmes C-H de la molécule qui participent à engendrer le signal CARS (Figure 111a).

Si l'on compare maintenant ces deux cas, on peut conclure que, suivant que l'orientation de la polarisation électrique de l'échantillon est parallèle ou perpendiculaire à la polarisation des signaux optiques, respectivement 2n ou 2 liaisons C-H par molécule participent à générer le signal CARS. Il serait alors possible, à partir du rapport entre les intensités de la raie CARS mesurées dans les deux cas, de remonter à la formule exacte de notre paraffine. Ce calcul suppose néanmoins que l'ensemble des molécules soient correctement orientées, que les interfaces entre l'échantillon et les lames de verre n'aient aucune influence sur les fréquences de vibration des molécules périphériques et surtout que l'élément chimique soit parfaitement pur et constitué des mêmes molécules. Il est donc ici particulièrement difficile de mener à bien un tel calcul à cause de ces incertitudes mais cela pourrait néanmoins représenter une méthode de caractérisation moléculaire innovante.

- **Non affectation du signal non résonnant :**

Il est également important de noter que cette orientation moléculaire, donnant naissance à une organisation du matériau, ne permet pas ici d'obtenir une amélioration importante des conditions de dispersion. En d'autres termes, l'orientation moléculaire n'engendre pas une modification de la dispersion du matériau et ne permet donc pas d'obtenir un accord de phase pour les mélanges à quatre ondes à l'origine du fond non résonnant. On peut donc en conclure que la condition d'accord de phase préliminairement non satisfaite entre nos quatre ondes optiques (pompe, pompe, onde Stokes, onde anti-Stokes) n'est en rien

changée. Dans ces conditions, la contribution du fond non résonant n'est pas affectée par la rotation des molécules et donc par la polarisation de l'échantillon pour des tensions inferieures à 1,8kV. Seul un gain ou une atténuation sur le signal CARS est obtenu ce qui permet d'améliorer ou de dégrader le rapport signal sur bruit.

Un autre paramètre dont dépendent le signal CARS et le fond non résonnant est la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$. Celle-ci est divisée en deux parties distinctes, l'une contribuant à l'augmentation du fond non résonnant $\chi_{NR}^{(3)}$, l'autre contribuant au signal CARS $\chi_{R}^{(3)}$ [144].

$$\chi^{(3)} = \chi_{R}^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}$$

On peut ici se poser la question de savoir si la tension de polarisation à laquelle nous soumettons l'échantillon peut modifier la valeur de la susceptibilité non linéaire, et si oui si la variation entre ses composantes résonnante et non résonnante est différente. Pour obtenir une telle modification il faudrait que le champ externe appliqué soit au moins de l'ordre de grandeur du champ interatomique du matériau. Dans notre cas, le champ appliqué est au maximum de 7 à 8 kV/mm tandis que le champ de claquage dans la paraffine liquide est de l'ordre de 60 kV/mm [140]. On peut donc imaginer qu'une modification légère du profil du nuage électronique est obtenue bien avant cette limite. On peut donc considérer qu'une légère modification de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 est possible dans notre cas.

En résumé, si l'application d'un champ électrique à notre échantillon commence par modifier légèrement la position des électrons libres puis induit progressivement un moment dipolaire et donc une rotation de la molécule, une augmentation plus significative du champ peut modifier légèrement la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Ces 3 situations sont très clairement traduites par les évolutions de l'intensité visibles sur la Figure 107b et synthétisées par les lignes rouge (champ faible), verte puis bleue (champ fort). La modification la plus importante du nuage électronique est alors visualisée par la transition de la partie verte à la partie bleue correspondant à une saturation de la signature vibrationnelle CARS [141] puis à une lente diminution sous la contrainte électrique induite par l'action de la polarisation externe.

- **Rétrécissement du spectre vibrationnelle par orientation moléculaire**

Enfin, la dernière observation concerne l'évolution de la largeur du signal CARS en fonction de la tension appliquée. Une augmentation de celle-ci est obtenue lors d'une minimisation du signal CARS et une réduction est observée quand l'intensité du signal augmente. Il faut noter que ce changement est inférieur à 10 % de la largeur totale de la raie CARS et qu'il est partiellement masqué par la nature multimodale du spectre. Deux phénomènes principaux peuvent permettre d'expliquer cette évolution.

Le premier est l'homogénéisation de la fréquence de vibration grâce à l'orientation moléculaire. En effet, le tenseur Raman peut être décomposé en une somme de deux tenseurs, l'un isotrope, l'autre anisotrope, chacun associé à des fréquences de vibration légèrement différentes. Une organisation de l'élément chimique grâce à une orientation moléculaire revient donc à fixer, pour l'ensemble des molécules, une direction de vibration privilégiée vis-à-vis de l'excitation et donc à favoriser un rétrécissement du spectre lié aux fréquences vibrationnelles. Plus de détails sur ce phénomène peuvent être trouvés dans la référence [145].

Le second phénomène est l'augmentation quadratique de l'intensité CARS en fonction du nombre de liaisons rentrant en résonance. Dans notre cas, une excitation avec des champs parallèles revient à rendre maximal le nombre de liaisons en résonance, et donc à augmenter le gain sur chaque fréquence. Ce gain non uniforme modifie de manière non linéaire le profil de la raie vibrationnelle et change donc progressivement sa largeur à mi-hauteur (Figure 107c). De manière inverse, une minimisation du gain, grâce à des polarisations croisées contribue à augmenter la largeur à mi-hauteur de la signature CARS.

- **Refroidissement moléculaire :**

Mes mesures montrent aussi une modification de la position centrale de la réponse CARS de mon échantillon de paraffine en fonction de la tension de polarisation. Ce décalage apparait principalement après 1,5kV (Figures 107 et 108), lorsque toutes les molécules ont déjà subi une réorientation. Au-delà de cette valeur de tension, on distingue également une diminution progressive de l'intensité du signal CARS pouvant atteindre 10 % de sa valeur maximale (Figure 107). On peut imaginer que, dans cette situation, la force exercée par la polarisation électrique est de plus en plus intense, jusqu'à contraindre légèrement la structure

moléculaire et changer ainsi la valeur de la longueur d'onde pic de la vibration. Le sens de déplacement de la fréquence de vibration se fait alors vers les hautes valeurs du nombre d'onde ce qui correspond au même type de déplacement que celui induit par un refroidissement de l'échantillon. Il est important de souligner que ce décalage spectral a la même origine que la décroissance lente de l'intensité CARS entre 1,5 et 3,2 kV. En effet, dans les deux cas, c'est l'action du champ externe qui induit une contrainte physique sur les molécules et sur le nuage électronique (Figure 108). De cette observation nous déduisons qu'avec une contrainte électrique statique il semble possible de partiellement figer des molécules, réalisant ainsi un refroidissement moléculaire.

Le refroidissement de molécules par action d'un champ électromagnétique n'est pas nouveau en soi. Par exemple, dans un article publié en 2009 sur ce sujet par M. Zeppenfeld et al.,les auteurs montrent que l'application d'une onde électrique sur des molécules polaires peut se traduire par une contrainte sur la mobilité et la vitesse de ces molécules, ce qui engendre alors un changement local de la température [146]. Dans notre cas, nous avons non seulement une potentialité de soumettre des molécules à différents champs électriques mais nous disposons aussi d'une méthode synchrone pour mesurer in situ le décalage en température.

Il est néanmoins surprenant que la courbe d'évolution de la fréquence centrale du mode de vibration principale de la paraffine se décale dans un premier temps vers les basses valeurs du nombre d'onde pour une tension de polarisation inférieure à 1,5 kV avant que le sens de cette variation ne s'inverse après 1,5kV (Figure 108b). Cela voudrait donc signifier un changement de sens dans l'évolution de la température du composant. Un tel changement a déjà été observé dans d'autres structures moléculaires plus complexes comme du$YBa_2Cu_3O_7$ [147]. Concernant les études sur l'huile de paraffine, je n'ai pas trouvé de données me permettant d'aller plus loin dans mon analyse. Néanmoins, la valeur du décalage Raman et le rapport d'intensité entre les ondes Stokes et anti-Stokes [148] nous renseignent sur la température absolue de l'élément sous test, comme illustré Figure 112 [111].

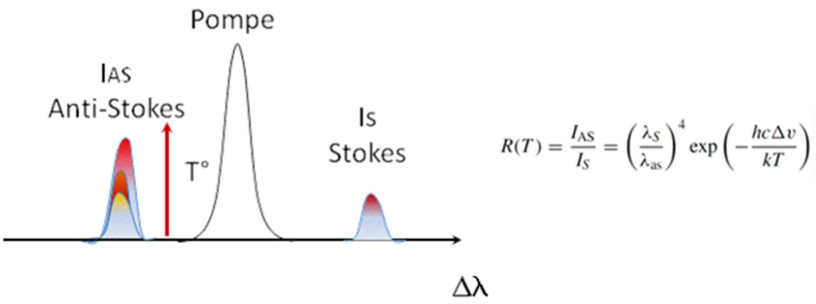

Figure 112. Représentation schématique de la dépendance du rapport entre les intensités des ondes Stokes et anti-Stokes en fonction de la température (h constante de Planck, c vitesse de la lumière, λs et λas : longueurs d'onde des ondes Stokes et anti-Stokes, T température, k constante de Bolzman, Δν écart fréquentiel entre la pompe et l'onde Stokes)

- **Conclusion partielle sur l'expérience d'électro-CARS en régime de polarisation statique:**

Au vu des résultats des expériences précédentes, il est possible de conclure que l'ajout d'une tension de polarisation sur un élément liquide polarisable comme la paraffine permet de faire évoluer fortement sa réponse CARS. L'effet principal de la polarisation électrique est l'orientation moléculaire qui permet d'accroitre le rapport signal sur bruit. Il est également important de noter que pour des valeurs faibles du champ dans la paraffine (< 3kV/mm), il n'y a pas de modification significative de la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois ($\chi^{(3)}$). Dans ces conditions, et du fait que l'orientation moléculaire ne change pas les conditions de propagation linéaire (dispersion) dans l'échantillon, on peut en déduire que la polarisation électrique peut permettre une soustraction du signal non résonant et ainsi résoudre l'un des points les plus critiques concernant la spectroscopie CARS.

Pour des tensions de polarisation élevées, la contrainte appliquée sur l'échantillon peut se traduire par une restriction de la mobilité moléculaire et ainsi induire localement un abaissement de la température [146]. Les principales observations nous permettant d'aboutir à ces conclusions sont : la modification de la position de la longueur d'onde centrale de la raie anti-Stokes, et la réduction du rapport d'intensité entre l'onde Stokes et l'onde anti-Stokes.

Cette manipulation atypique de substances couplée avec une mesure de spectroscopie moléculaire représente donc un outil particulièrement intéressant pour de nombreux champs de recherche. Par exemple, au vu des résultats obtenus, il semble possible de remonter à la

valeur du champ appliqué à l'échantillon grâce à la mesure de la modification de l'intensité CARS, ce qui représente une nouvelle méthode de microdosimétrie de champ. Un tel diagnostic est particulièrement important dans des organismes vivants afin d'améliorer la compréhension de différents phénomènes tels que la perméabilisation membranaire ou la pénétration des champs pulsés dans l'organisme [124] [149].

c. Systeme Electo-CARS en régime d'excitation pulsé

Actuellement l'une des directions privilégiées dans l'étude de l'interaction des ondes électromagnétiques avec le vivant concerne l'emploi d'impulsions électriques nanosecondes ou subnanosecondes permettant d'obtenir une excitation cellulaire ultrarapide. En fonction de leur forme temporelle, celles-ci peuvent présenter des spectres différents et ainsi se propager plus ou moins profondément dans les cellules et les tissus (Figure 113 [124]). Une étude systématique de la réponse du matériau en fonction des fréquences appliquées est toujours possible mais reste très longue et fastidieuse. L'une des possibilités est de faire évoluer le contenu fréquentiel d'une impulsion électrique courte permettant ainsi d'obtenir des excitations variées avec de fortes amplitudes.

Dans ce cadre, les commutateurs optoélectroniques que nous avons présentés précédemment sont particulièrement bien adaptés et fournissent des impulsions électriques parfaitement synchrones avec les impulsions optiques utilisées dans le système de spectroscopie CARS (régime de commutation linéaire) [150]. Cette synchronisation parfaite est rendue possible d'une part par le fait que l'on utilise le même train d'impulsion pour la mesure CARS et la commutation opto-électronique et d'autre part parce que celle-ci est réalisée en régime purement linéaire (résistivité du photocommutateur proportionnelle à l'énergie optique envoyée).

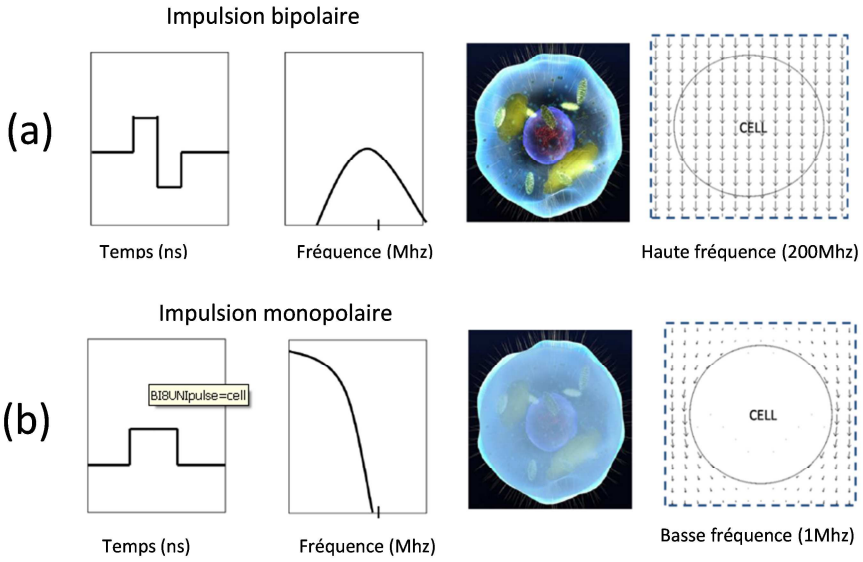

Figure 113. Illustration de la pénétration du champ électrique dans une cellule en fonction de sa fréquence. (a) Impulsion bipolaire, (b) impulsion unipolaire [124]

Mon but ici n'est pas de faire une étude systématique de l'impact des impulsions monopolaires ou bipolaires sur des échantillons mais seulement de montrer que l'analyse CARS nanoseconde secondée par une onde électrique pulsée est réalisable et peut conduire à un contrôle partiel de l'orientation de certaines molécules.

Pour cette étude, j'ai choisi de changer de milieu liquide et de prendre un échantillon de DMSO (Diméthylsulfoxyde de formule chimique C_2H_6OS) qui est un solvant polaire dont la constante de relaxation est bien plus courte que celle de la paraffine (200 ps) [151]. Le temps de réponse du DMSO est aussi sensiblement plus court que la durée des impulsions électriques nanosecondes que produit notre système, c'est-à-dire la durée de l'excitation. Sa conductivité électrique est basse (3. 10^{-8} Ω^{-1} cm^{-1}@ 20°C) ce qui va permettre d'augmenter la tension de polarisation sans qu'apparaisse de courant de fuite important. De plus la molécule de ce solvant possède un moment dipolaire non nul ce qui permettra d'agir sur son orientation à travers l'application d'une tension de polarisation (Figure 114a).

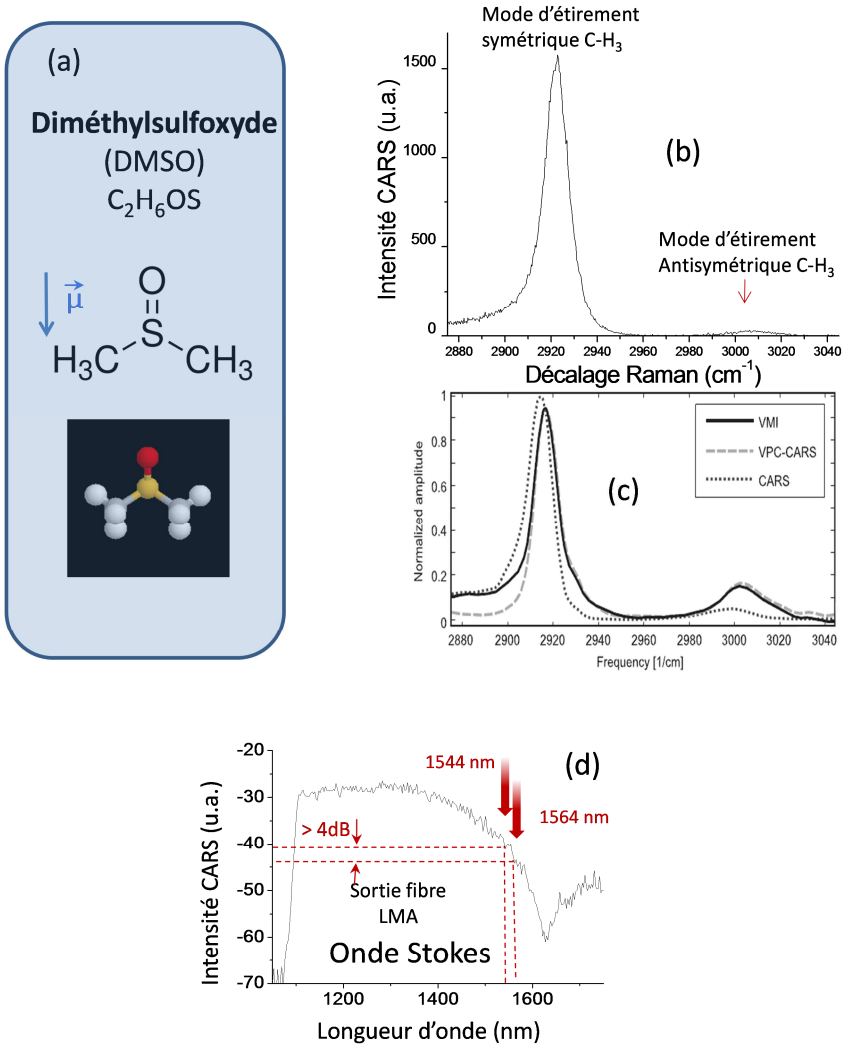

Figure 114. (a) formule du DMSO avec son moment dipolaire $\vec{\mu}$, (b) mesure CARS du DMSO sans polarisation électrique, (c) spectre du DMSO obtenu par 3 méthodes différentes: Vibrational Molecular Interferometry (VMI) ; background-free vibrational phase contrast (VPC) CARS ; forward-detected CARS [125]; (d) spectre du faisceau Stokes utilisé dans notre système CARS montrant un rapport de 4 dB entre la puissance à la longueur d'onde de 1544 nm engendrant la raie à 2920 cm^{-1} et celle à 1564 nm engendrant la raie à 3008 cm^{-1}

Je me suis concentré sur l'obtention de la signature CARS de la molécule de DMSO dans la région des grands nombres d'onde qui concernent principalement les liaisons C-H_3. J'ai obtenu la signature de ces liaisons avec les modes de vibration symétrique (raie à 2920 cm^{-1}) et antisymétrique (3008 cm^{-1}) (Figure 114b).

Ces enregistrements sont alors comparés à des résultats obtenus par d'autres laboratoires utilisant des méthodes d'analyse différentes (Figure 114c) [152]. On constate d'abord que les positions des raies vibrationnelles mesurées avec notre dispositif correspondent tout à fait à celles rapportées dans la littérature. La principale différence se situe au niveau de l'intensité entre les deux raies à 2920 cm^{-1}et 3008 cm^{-1}. Dans notre cas nous obtenons un rapport d'intensité de l'ordre de 50 alors qu'il n'est que d'un facteur 20 (Figure117c) sur l'enregistrement réalisé par E.T. Garbacik et al. avec un système CARS [152]. Cette différence s'explique par le profil du spectre de notre onde Stokes qui introduit une différence supplémentaire entre l'excitation des deux vibrations. En effet la longueur d'onde Stokes à 1544 nm permettant d'engendrer la raie à 2920 cm^{-1} est de l'ordre de 4 dB supérieure à celle à 1564 nm donnant naissance à la raie à 3008 cm^{-1}, soit une différence linéaire d'un facteur 2,5 (Figure 114. d). Dans le processus CARS, l'intensité de l'onde anti-Stokes étant directement proportionnelle à l'intensité de l'onde Stokes, nous retrouvons donc bien le rapport réel d'un facteur 50 (2,5x20).

Dans une seconde expérience, nous avons introduit une excitation impulsionnelle électrique dont la direction du champ est parallèle à celle des polarisations des ondes optiques. Le profil temporel de cette onde électrique, donné sur la Figure 115a, possède une largeur à mi-hauteur de 4,2 ns. Il est donc assez facile de synchroniser celle-ci avec les impulsions optiques de 900 ps. Il est également à noter que notre système d'exposition n'est pas électriquement adapté en terme d'impédance, ce qui se traduit par l'existence d'impulsions secondaires (Figure 115b). Cependant, celles-ci ne sont pas synchrones avec le signal optique et ces impulsions n'ont donc aucune incidence sur nos enregistrements. Il faut rappeler aussi que la fréquence de récurrence de la source laser est de 30 kHz ce qui laisse largement le temps aux molécules de relaxer entre deux excitations.

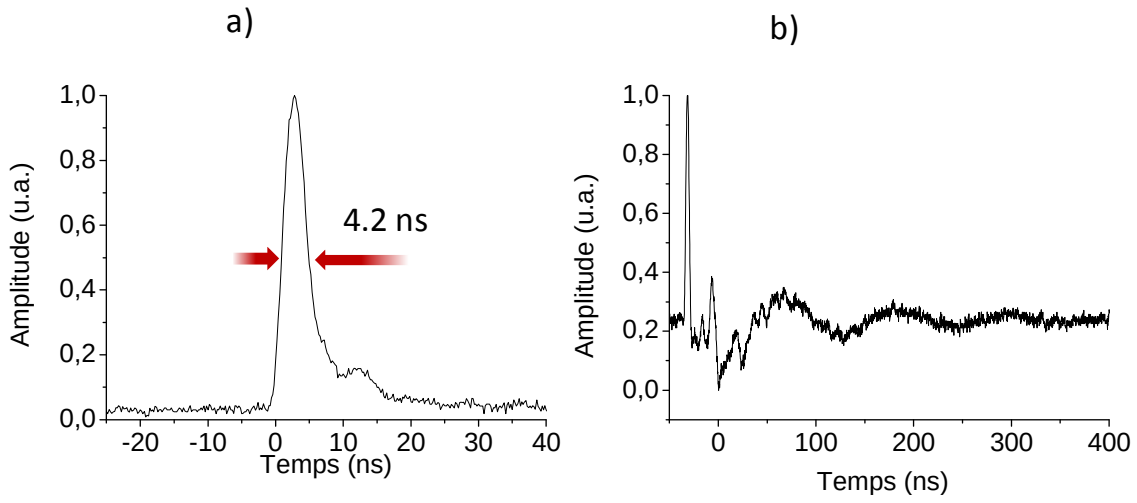

Figure 115. a)Profil de l'impulsion électrique photocommutée, b) profil du signal électrique distordu à cause des réflexions multiples entre le système d'exposition et le générateur optoélectronique

J'ai soumis l'échantillon de DMSO à une excitation électrique pulsée nanoseconde dans le but de mesurer la réponse CARS pendant cette excitation électrique. Les mesures ont été effectuées dans le cas d'une polarisation du champ électrique parallèle à la polarisation des champs pompe et Stokes avec une intégration du signal CARS sur une seconde. Les spectres CARS ont été relevés pour des tensions crêtes allant de 0 à 1,4 kV (polarisation du générateur 2,8 kV).

Au cours de ces expériences, on constate une très légère vibration de la surface de l'échantillon de DMSO placée entre les deux électrodes.. Cette instabilité semble être due à un léger effet de conduction donnant lieu à un effet thermique parasite. En dépit de multiples tentatives, je n'ai pas réussi à empêcher ce phénomène particulièrement dommageable puisqu'il provoque des fluctuations de l'intensité du signal anti-Stokes dans le temps. Pour cette raison, il a été impossible d'analyser convenablement l'évolution de l'intensité CARS en fonction de la tension de polarisation.

Je me suis donc concentré, dans un second temps, sur la mesure de la longueur d'onde pic de la vibration d'étirement symétrique à 2920 cm^{-1}. On observe un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde de la raie anti-Stokes, passant de 811,62 nm en l'absence d'excitation électrique à 811,89 nm avec une excitation par des impulsions de 1,4kV. Cela correspond à un décalage du spectre CARS de 4 cm^{-1} (de 2922,4 cm^{-1} à 2918,4 cm^{-1}). Ce décalage est

identique mais moins visible sur la liaison C-H_3 antisymétrique autour de 3008 cm^{-1} (Figure 116a). On constate aussi que cette évolution n'est pas linéaire avec la tension crête de l'impulsion électrique de polarisation (Figure 116b). En effet, un brusque glissement de la raie est observé pour une tension de 1,2 kV et au-delà, ce qui pourrait s'expliquer par une amorce de courant au sein de l'échantillon, conduisant alors à une élévation de température. Le sens du décalage de la raie vers les petits nombres d'onde est effectivement opposé à celui observé pour la paraffine (Figure 110d) et correspond bien à ce que l'on attend lors d'une élévation de température. Il faut noter que l'étalonnage du décalage spectral avec la température n'ayant pas été réalisé, nous ne pouvons pas évaluer l'ordre de grandeur de cette variation de température.

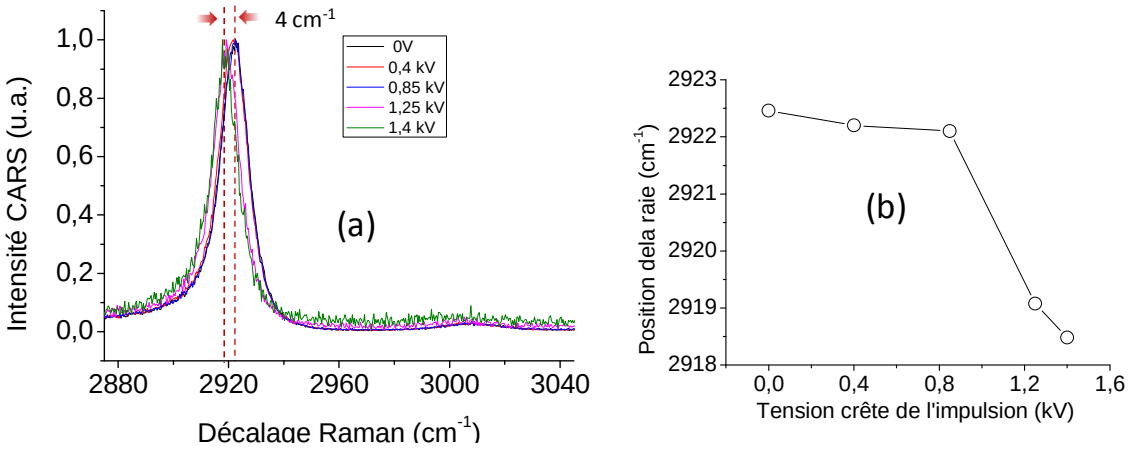

Figure 116. (a) profils des raies CARS autour de 2920 cm^{-1} et 3008 cm^{-1} en fonction de la tension crête des impulsions électriques polarisant l'échantillon de DMSO, (b) décalage des raies en fonction de la tension crête

Nous avons montré ici que la polarisation dynamique d'un échantillon de DMSO par une onde électrique était tout à fait réalisable et que la réponse du matériau peut être enregistrée avec une mesure CARS Multiplex. Par ce moyen, il est donc possible d'enregistrer et de détecter l'impact d'une onde électromagnétique courte (nanoseconde) sur des substances chimiques. Une application de ce principe à des cellules biologiques semble aussi tout à fait possible. La mesure des variations de la position centrale de la vibration et de son intensité en fonction d'un champ externe ouvre la porte à une nouvelle méthode de dosimétrie électrique innovante mais surtout elle permet un contrôle partiel de l'orientation

des molécules. Une étude dans le temps de ces mêmes variations devrait également permettre de quantifier la vitesse d'évolution de l'orientation moléculaire.

8. Applications en biologie

Dans la fin de ce chapitre, je vais présenter très succinctement des travaux que j'ai réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de Limoges. Le but est de montrer un exemple d'application innovante basée sur la reconnaissance d'une transition vibrationnelle atypique servant de marqueur cellulaire.

La spectroscopie CARS multiplex est une méthode d'analyse qui permet d'identifier simultanément de multiples liaisons moléculaires et elle peut donc, potentiellement, permettre de trier des cellules atteintes de certaines maladies. L'enjeu majeur est de détecter des vibrations moléculaires spécifiques, révélatrices à coup sûr de l'évolution de la maladie. Actuellement toutes les observations montrent, non pas l'apparition isolée d'une signature vibrationnelle unique clairement visible au sein de la zone d'empreinte digitale des cellules, mais une modification partielle d'un grand nombre de signatures. Dans ces conditions, l'identification d'une cellule malade passe par une comparaison fine de multiples points particuliers sur le spectre d'émission. On en déduit alors un portrait-robot des cellules ou tissus malades exprimant des modifications structurelles de leur empreinte spectrale (Figure 117) [153].

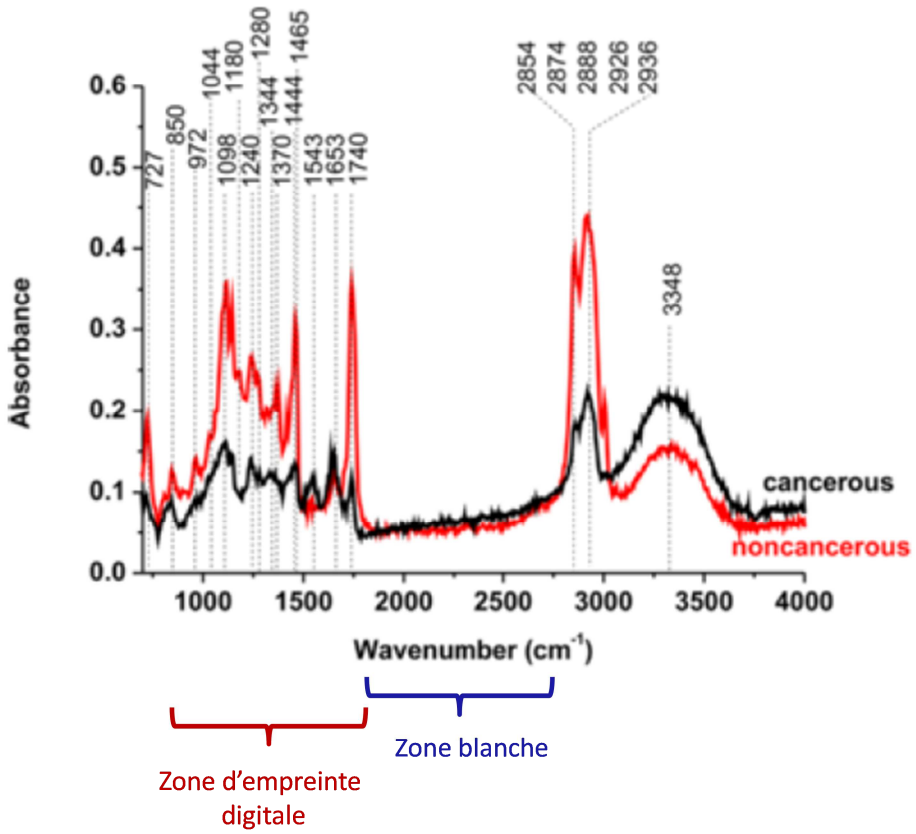

Figure 117. Exemple de comparaison entre des tissus cancéreux par spectroscopie infrarouge issu de [153]

L'une des alternatives pour contourner le problème posé par la forte densité de raies spectrales confinées dans la zone d'empreinte digitale de la cellule est de greffer chimiquement des marqueurs spécifiques pouvant exprimer une vibration dans la zone blanche (1700 cm-1 – 2700 cm-1) du spectre des liaisons vibrationnelles. Il est ainsi possible d'identifier facilement sa présence et surtout de multiplier les signatures.

Le marquage isotopique au deutérium de molécules est une technique utilisée pour marquer précisément une fonction d'une molécule d'intérêt. Cette méthode consiste à intégrer un marqueur au sein de la structure chimique d'une molécule qui viendra elle-même se greffer sur un objet biologique d'intérêt. L'identification du marqueur permettra ensuite de localiser cet objet biologique. Plus particulièrement, le marquage repose sur la substitution de certains atomes, par exemple les atomes d'hydrogène ou de carbone de la molécule, par des isotopes. Dans le cas précis du marquage au deutérium d'une molécule dont la structure chimique est composée d'une chaîne carbonée, il s'agit de remplacer les atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium. Cette opération n'est pas néfaste pour l'environnement biologique car le

deutérium est un isotope naturel de l'hydrogène. Ces liaisons chimiques CD_2 possèdent une vibration Raman autour de 2100 cm^{-1} qui est localisée spectralement dans la zone blanche de la cellule dans laquelle celle-ci présente peu de signatures Raman. Cette méthode de marquage trouve ainsi un fort intérêt pour des applications telles que l'imagerie de cellules vivantes ou encore l'étude in vivo de molécules actives.

Dans le cadre de cette approche par marquage, mon rôle a été de caractériser des composés purs, marqués, principalement en phase liquide et de détecter leur présence au sein de composés chimiques complexes.

La première mesure réalisée porte sur le DMSO deutérié (DMSO-d6) en phase liquide et à température ambiante dans lequel les atomes d'hydrogènes ont été remplacés par des atomes de deutérium. On peut observer une raie principale à 2114 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C-D (Figure 118a).

La deuxième mesure concerne un échantillon d'acétonitrile en phase liquide (appelé MeCN) (Figure 118b). Le spectre montre la présence de deux raies distinctes intenses vers 2250 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons C ≡ N et C – H. Ici la raie d'intérêt est celle obtenue à 2250 cm^{-1} qui devrait apparaitre de manière isolée lors de l'analyse CARS, après l'implantation de molécules d'acétonitrile sur des tissus ou cellules. Cette implantation peut par exemple être réalisée par « chimie click » [154] [155].

La troisième mesure a été effectuée sur une molécule synthétisée en phase liquide et à température ambiante au laboratoire LCSN (AcN3). Les raies observées à 2100 cm^{-1} et à 2930 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons N_3 et C-H (Figure 118c). Là aussi la seule liaison vraiment exploitable est située dans la zone (1700 cm^{-1} - 2700 cm^{-1}).

Enfin la Figure 118d présente le spectre CARS de la glycine qui est un acide aminé non naturel, sous forme de poudre dont la raie à 2107 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C ≡ C. L'obtention de ce spectre montre que notre dispositif est tout à fait capable de détecter et de caractériser des composés chimiques sous forme liquide mais aussi sous forme solide.

- C – D (carbone – deutérium)
- C ≡ N (nitride)
- C – H (alcyne)
- N_3 (azoture ou azide)

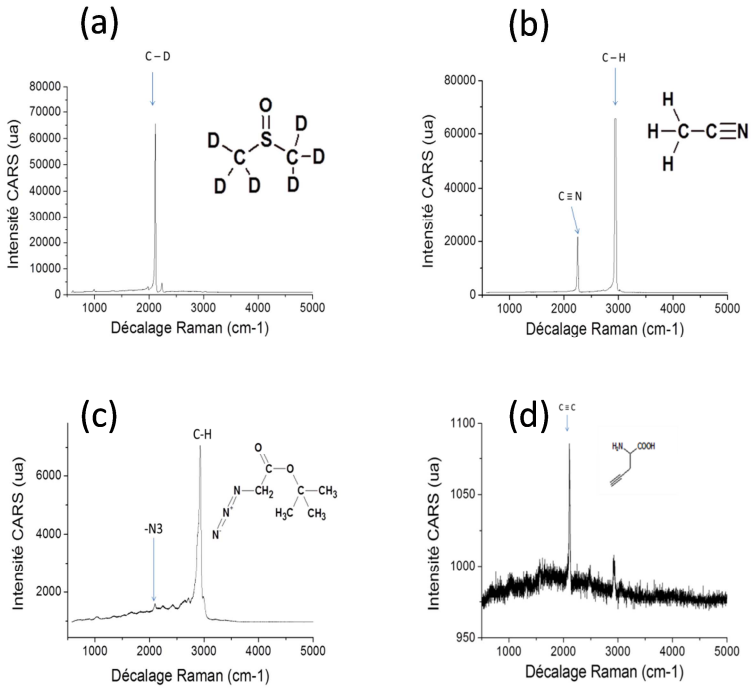

Figure 118. Spectres CARS d'échantillons : (a) de DMSO deutérié, (b) d'acétonitrile liquide, (c) d' AcN_3, (d) de glycine

Le marquage de cellules ou de tissus avec des molécules fonctionnalisées est une approche tout à fait intéressante si l'on dispose d'outils permettant d'identifier des liaisons atomiques non présentes naturellement dans la nature. Cette nouvelle approche est très différente de celle utilisée dans les systèmes de cytométrie en flux qui émettent une fluorescence à partir d'absorption monophotonique généralement très large dans la région du spectre visible. Dans ce cas, il est difficile de cumuler plusieurs signatures spectrales sans induire un recouvrement des longueurs d'onde ce qui est alors problématique pour l'obtention de mesures quantitatives. La Figure 119 montre un exemple de recouvrement de spectre obtenu avec des marqueurs actuellement utilisés pour le diagnostic hématologique [58]. L'identification de marqueurs par signature Raman ou CARS, plus discriminante spectralement, apparait donc comme une solution attractive.

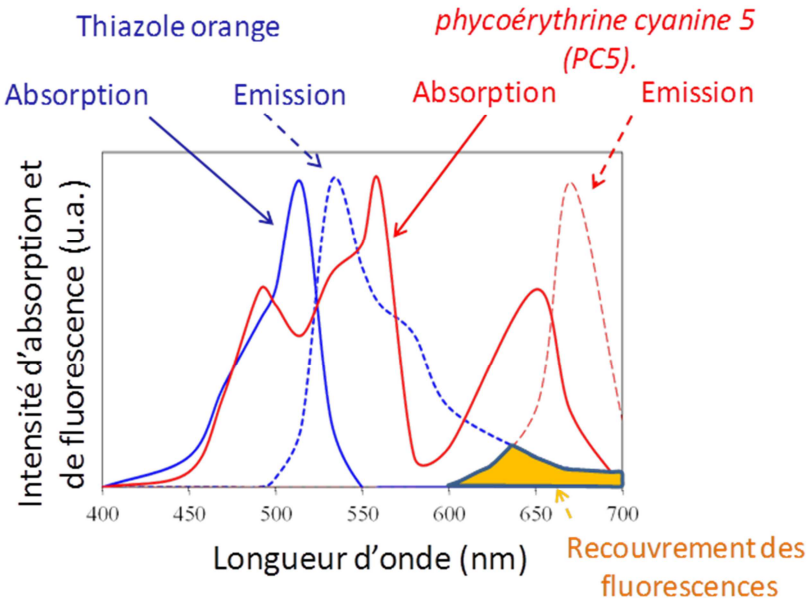

Figure 119. Illustration du recouvrement entre les émissions de fluorescence de marqueurs utilisés actuellement dans les analyseurs cellulaires en régime de cytométrie en flux

9. Applications en granulométrie

La société CILAS développe actuellement des granulomètres à diffraction laser permettant de caractériser la taille de particules en mesurant la variation de l'angle de la lumière diffusée quand un faisceau laser éclaire un ensemble de ces particules. Cette technique exploite la théorie de Mie afin de mesurer la distribution granulométrique des particules de tailles inférieures à 50 µm et la théorie de Fraunhofer pour celles de tailles supérieures à 50 µm. Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité de la lumière diffractée et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule (Figure 120) : plus la particule est grande, plus l'angle de diffraction est petit. La théorie de Mie, quant à elle, repose sur la résolution des équations de Maxwell en considérant que la lumière incidente est assimilée à une onde plane monochromatique, que la particule est de forme sphérique, homogène et isotrope, et enfin que le milieu est homogène [156].

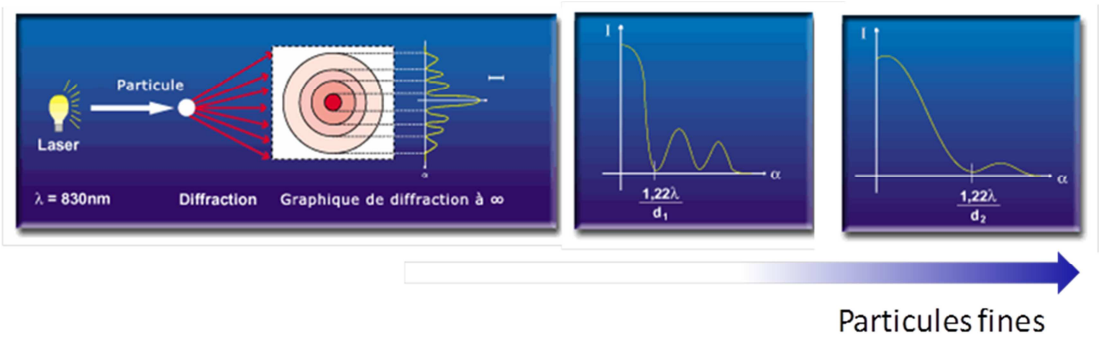

Figure 120. Illustration de la mesure de granulométrie basée sur la théorie de Fraunhofer [157]

Hormis via l'exploitation de l'effet de la diffraction, la caractérisation de la taille de particules peut se faire aussi en utilisant la réponse spectrale macroscopique d'un ensemble de ces particules excitées par un faisceau laser. C'est par cette technique que Nemanich a étudié la réponse Raman de microcristaux de nitrure de bore de différentes tailles dont les dimensions sont comprises respectivement entre 4,4 nm et 78,5 nm suivant la direction x (Lx), et entre 1,5 nm et 47,5 nm suivant la direction y (Ly) [158].

Grâce à l'analyse des spectres Raman de 9 microcristaux, deux effets ont été mis en évidence. Le premier concerne la largeur à mi-hauteur des raies Raman. Celle-ci augmente de manière linéaire en fonction de l'inverse de la taille du cristal. En d'autres termes, plus la taille de la particule diminue plus la largeur de la raie Raman augmente. On passe par exemple de 24 cm^{-1} à 36 cm^{-1} pour une taille qui évolue de 10 nm à 5 nm. On peut donc clairement voir que cette technique sera très sensible pour les petites particules de tailles inferieures au micron et beaucoup moins pour les particules micrométriques (Figure 121). Le second effet est un décalage de la raie Raman qui, lui aussi, évolue linéairement en fonction de l'inverse de la taille de la particule. Un décalage de 4 cm^{-1} est ainsi obtenu par Nemanich et al. pour une taille de particules qui passe de 10 nm à 5 nm [158]. Cette évolution est représentée sur la Figure 121.

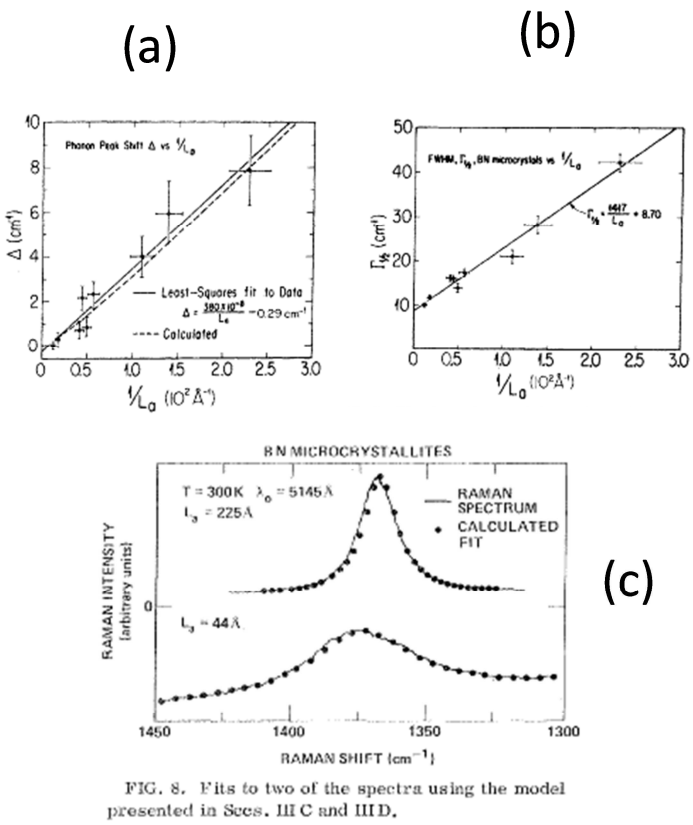

Figure 121. Evolution de la position du pic (a) de et de la largeur (b) de la raie Raman en fonction de l'inverse de la taille des particules ; (c) exemple de spectres pour des microcristaux de 22 nm et 4.4 nm de large ; image extraite de [158]

Dans le cadre de ma thèse, j'ai souhaité démontrer que mon système CARS multiplex nanoseconde pouvait permettre de différencier des objets de taille sub-micrométriques et nanométriques. Pour cela, j'ai utilisé des échantillons de formes sphériques. Ces différents échantillons, fournis par la société CILAS, sont des billes de latex dont les diamètres sont 20 nm, 50 nm, 100 nm et 5 µm. Ces échantillons sont conditionnés séparément, dans des tubes contenant un solvant (de l'eau).

Dans un premier temps, des mesures de la réponse Raman de billes de diamètres de 5 µm et 50 nm ont été effectuées à Xlim avec un spectromètre Raman. Les spectres obtenus présentent de multiples signatures dans la zone d'empreinte digitale (700 cm^{-1} à 1700 cm^{-1}) et dans la région autour de 3000 cm^{-1}. C'est dans cette dernière que nous avons réalisé notre étude et particulièrement sur la raie à 3052 cm^{-1} révélatrice des vibrations C-H en mode d'étirement (Figure 122).

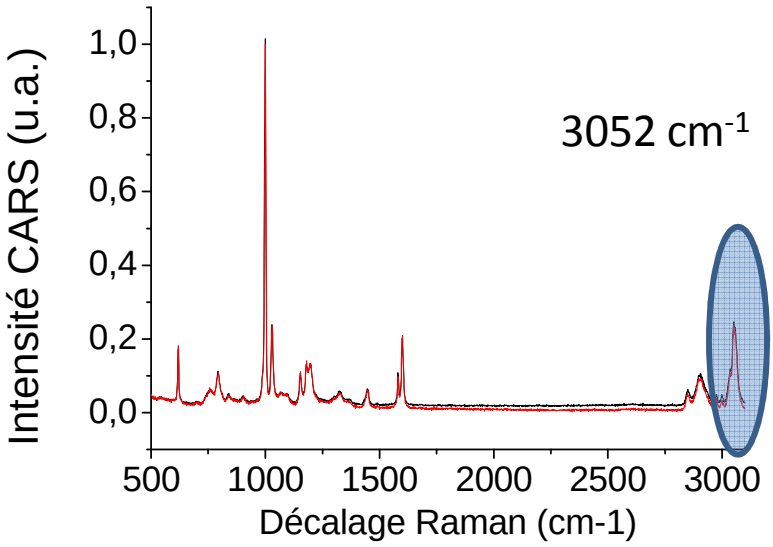

Figure 122. Spectres Raman normalisés de billes de latex de diamètres 5 µm (courbe noire) et 50 nm (courbe rouge), mesurés par un spectromètre Raman (modèle Horiba Jobin Yvon)

Dans un second temps, lors de la mesure avec mon système CARS, j'ai observé l'évolution de la raie spectrale précédemment citée (3052 cm^{-1}) en fonction de la largeur des billes de latex. J'ai alors mesuré un décalage spectral de la raie CARS vers les plus grands nombres d'onde lorsque la taille des billes diminuait. Il semble donc que ce décalage suive une évolution quasi-linéaire en fonction de l'inverse de la taille des particules, soit une évolution similaire à celle obtenue par Nemanich et al. sur des microcristaux avec un système de type Raman. Dans notre cas un décalage de 9 cm^{-1} est obtenu entre des billes de 5µm de diamètre et celles de 20 nm (Figure 123a et 123c).

De manière analogue, la largeur de la raie CARS évolue également en fonction du diamètre des billes. Une augmentation de celle-ci est observée lorsque le diamètre diminue (Figure 123b). Là aussi cette évolution est similaire à celle obtenue dans la référence [158].

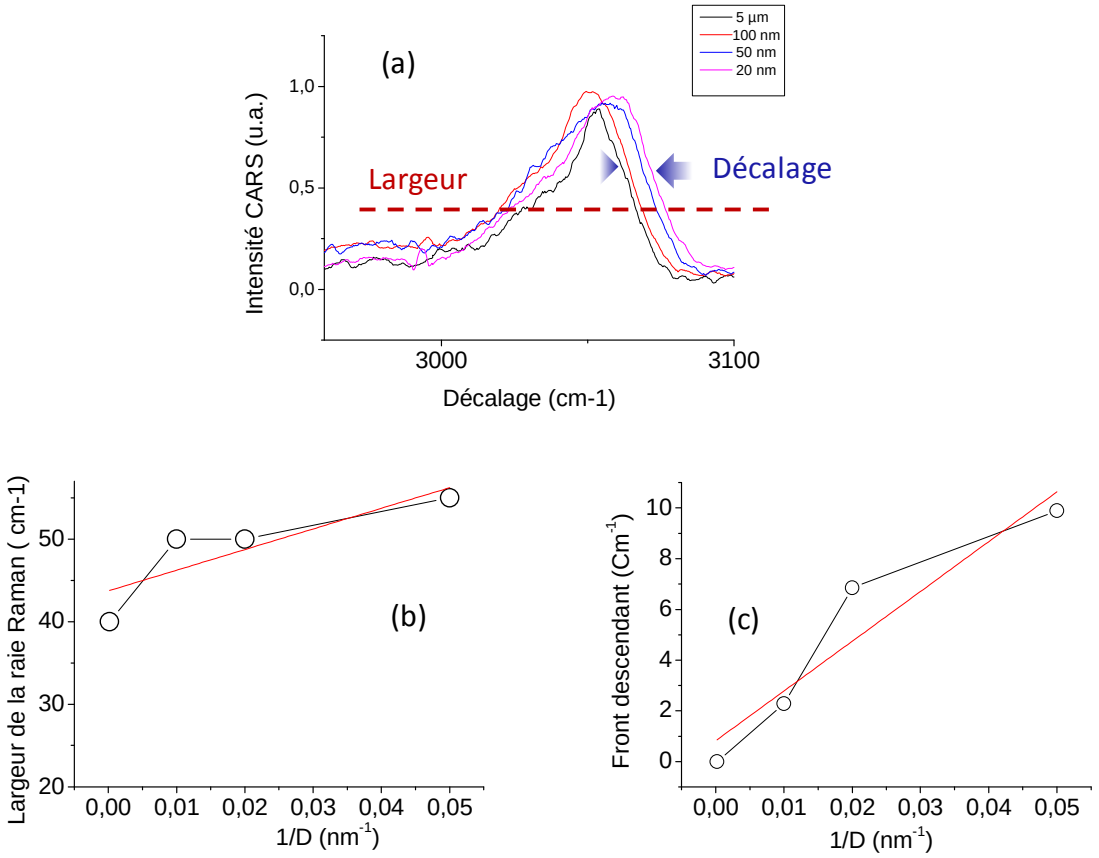

Figure 123. (a)Spectre CARS normalisé des billes de latex de diamètres 5 µm (courbe noire), 100 nm (courbe rouge), 50 nm (courbe bleue) et 20 nm (courbe mauve) ; (b) Evolution de la largeur de la raie Raman en fonction de l'inverse de diamètre de la bille ; (c) Evolution du front descendant en fonction de l'inverse de diamètre de la bille

Discussion :

Il est également important de noter que le milieu que nous avons testé était très différent de celui des microcristaux. En effet, la propagation phononique dans les cristaux suit des règles particulières directement dictées par l'arrangement atomique périodique. Dans le cas d'un système parfaitement organisé l'émission Raman est généralement non colinéaire avec une raie très fine [159] [160]. A contrario, les milieux désordonnés (comme dans notre cas) ne conservent pas ces particularités mais leur spectre vibrationnel semble néanmoins subir les mêmes variations lorsque la taille des éléments diminue.

Si l'explication des variations du spectre CARS semblent assez claires en fonction de la taille des particules, il est toutefois moins évident de comprendre pourquoi une diminution ou augmentation du diamètre des particules permet de changer la réponse Raman du matériau.

Cette explication est mathématiquement détaillée pour des microcristaux dans l'article [158]. Je donne ici juste une explication qualitative ne reprenant pas en détail le raisonnement explicité dans l'article de Nemanich et al.

Dans un matériau donné, la longueur d'onde de diffusion Raman dépend systématiquement de la direction de propagation phononique et donc de la dispersion. Une modification de ce paramètre de dispersion est obtenue seulement à la surface du matériau. Pour un objet suffisamment grand, l'impact du rapport surface/volume peut être négligé. Par contre pour des nanoparticules, ce rapport n'est plus négligeable et une modification de la fréquence centrale de vibration moyenne peut être observée. De plus, comme nous l'avons mentionné précédemment l'intensité de l'onde CARS dépend du carré du nombre de liaisons moléculaires sondées. Pour un profil de type sécante hyperbolique ou gaussien, la diminution de l'intensité maximale s'accompagne d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur.

Conclusion sur la mise en place du nouveau système électro-CARS :

Nous avons développé un dispositif de spectroscopie CARS assisté par impulsions électriques. Ce nouveau système pompe-sonde électrique-optique est basé sur l'utilisation d'une source laser subnanoseconde unique, un microlaser amplifié à déclenchement passif, permettant de générer les faisceaux pompe et Stokes, mais aussi d'engendrer des impulsions électriques grâce à l'emploi de photocommutateurs. Le faisceau Stokes est créé dans une fibre microstructurée non linéaire à partir d'une interaction laser-matière permettant d'étendre son spectre initial (génération de continuum). Après optimisation du profil de la fibre, la largeur spectrale du faisceau sonde s'étend entre 1070 nm et 1550 nm ce qui permet d'exciter les vibrations moléculaires entre 0 et 3200 cm^{-1}. Le système de commutation optoélectronique est quant à lui basé sur un générateur à onde gelée permettant de façonner, à la demande, des ondes à profils variables. La synchronisation des impulsions optiques et électriques est parfaitement maintenue par des lignes à retard et par le type de commutation optoélectronique utilisé (régime linéaire).

Lors de l'alignement du système de microscopie nous avons utilisé un cristal de PPLN à pas fixe dessiné pour la génération de second harmonique à 1064 nm. Son utilisation atypique suivant ses axes Z et Y a permis, pour la première fois, d'obtenir une conversion

large bande entre 540 et 675 nm en utilisant des accords de phase non colinéaires de type Cerenkov et Raman Nath.

Dans un premier temps, nous avons validé notre système de spectroscopie CARS large bande par des mesures d'échantillons connus et sans aucune excitation électrique (billes de polystyrène, cyclohexane, Methanol). L'utilisation d'une source impulsionnelle subnanoseconde permet d'une part, d'obtenir une excellente résolution spectrale et d'autre part de garder synchrone toutes le composantes de l'onde stokes et ainsi d'obtenir simultanément les signatures vibrationnelle sur une large bande spectrale.

Après la validation de notre dispositif de spectroscopie M-CARS, nous avons soumis nos échantillons à une excitation électrique continue, puis impulsionnelle. Les composés sous test étaient des éléments chimiques simples (paraffine, DMSO) mais présentant tout deux des résistivités électriques importantes. L'application d'un champ électrique permet alors de polariser la matière et ainsi d'induire une rotation progressive des molécules. Il est possible d'obtenir, pour des tensions modérées, un contrôle partiel de chaque molécule et ainsi d'exacerber ou de minimiser l'intensité des signatures CARS. Une soustraction du fond non résonnant, porteur d'aucune information vibrationnelle, est alors possible.

Pour des tensions de polarisation plus importantes (> 1,5kV - paraffine), nous pouvons engendrer une contrainte électromagnétique plus forte sur les molécules. Celle-ci a pour effet d'imposer une contrainte sur le nuage électronique des molécules et ainsi de modifier certains niveaux d'énergie (effet Stark). Il en résulte une modification de la valeur centrale de la fréquence de vibration pouvant alors correspondre à un réchauffement ou un refroidissement moléculaire.

Cet outil d'excitation électrique et de mesure optique est tout à fait adapté pour l'étude de l'impact des ondes électromagnétiques sur des objets vivants (cellules, tissus). Il est par exemple possible de déterminer les quantités de champs pénétrant plus ou moins profondément dans des cellules (dosimétrie) mais aussi d'étudier les effets de perméabilisassions membranaires [149]. D'autres applications comme l'investigation de la nucléation des cristaux de glace en présence d'un champ électrique intense pourraient permettre de mieux appréhender la formation de glace au sein des orages [161] [162] [163].

Au-delà de l'étude sur le couplage entre un système CARS et une excitation électrique, j'ai également participé à deux études permettant de valider deux applications particulières. La première concernait l'implantation de signatures vibrationnelle non naturelles dans la zone blanche des tissus et cellules biologiques. Une identification plus aisée de ces nouveaux marqueurs est alors possible. La faible largeur des raies vibrationnelles obtenues permet également d'envisager l'utilisation simultanée d'un grand nombre de ces marqueurs

La seconde concerne la démonstration de la capacité de ces systèmes CARS à faire une mesure de granulométrie pour des objets de taille nanométrique. Dans notre cas il s'agissait de billes de latex avec des diamètres compris entre 20 nm et 5µm.

Conclusion

Le travail que j'ai réalisé durant ma thèse porte sur le développement et l'application de nouvelles sources lasers impulsionnelles à des systèmes d'analyse sans contact. Parmi les techniques concernées, je me suis focalisé plus particulièrement sur la cytométrie en flux et la spectroscopie CARS.

La recherche bibliographique synthétisée au chapitre 1 a montré que, du fait de la simplicité de leur structure, de leur compacité, de leur faible coût et de leur fiabilité, les microlasers déclenchés se présentent comme des sources très attractives pour être intégrées dans des cytomètres en flux ou des systèmes de spectroscopie CARS. Cependant, pour cela, ils doivent présenter des performances améliorées dans plusieurs domaines : en particulier, pour la cytométrie en flux, la gigue doit être inférieure à celle des microlasers déclenchés passivement et la cadence doit être proche de 20 kHz. Pour la spectroscopie « CARS multiplex », il faut un laser impulsionnel à bande spectrale étroite pour le signal de pompe, donc un fonctionnement en régime nanoseconde monomode temporellement, avec une puissance crête suffisante pour que les impulsions émises puissent aussi engendrer, dans une fibre non linéaire, un continuum spectral qui servira de signal Stokes.

Dans cette thèse, j'ai travaillé sur des techniques de réduction de la gigue des sources impulsionnelles à microlasers, sur la recherche de stratégies pour obtenir des émissions d'impulsions à haute cadence à partir de microlasers à fibre que j'ai conçus, et enfin sur un système de caractérisation CARS assisté par des impulsions électriques à l'aide duquel j'ai pu étudier la réponse CARS de diverses molécules et l'influence d'un champ électrique statique ou impulsionnel sur cette réponse.

La cytométrie en flux requiert une synchronisation entre le passage d'une cellule devant une fenêtre d'analyse et l'émission d'une impulsion. Pour cela, on doit utiliser des sources déclenchées capables d'émettre des impulsions à la demande avec une gigue temporelle inférieure à 1µs typiquement, soit 10 fois plus faible que celle d'un microlaser passivement déclenché. Pour remplir cette condition, j'ai contribué à développer une nouvelle source laser à cavités couplées et à déclenchement hybride actif/passif. Cette source émet des impulsions avec une gigue temporelle ne dépassant pas 120 ns avec une cadence ajustable de 500 Hz à 4 kHz.

Une autre exigence que doit satisfaire un microlaser utilisé en cytométrie en flux est de pouvoir fonctionner à une cadence de répétition suffisamment élevée. Celle-ci est conditionnée par la vitesse de défilement des particules dans le fluide et par la concentration de ces particules. La cadence minimale pour pouvoir détecter un taux suffisant de cellules dans un cytomètre classique est estimée autour 18 kHz dans les travaux de thèse de Nelly Rongeat, soit une cadence nettement supérieure à celle de ma première source. Pour atteindre cette performance, j'ai développé une source basée sur le même principe que celle décrite précédemment, mais en utilisant un pompage commuté périodiquement au lieu d'un pompage continu. Le synchronisme des opérations de commutation de la pompe et d'un modulateur optique a été étudié en détail en fonction de la cadence de répétition choisie, afin d'obtenir un fonctionnement optimal de la source. La technique de double commutation pompe/MAO que j'ai mise en œuvre permet d'accéder à des cadences de répétition jusqu'à 30 kHz, tout en conservant une faible gigue (environ 200 ns). Cette source laser présente donc des caractéristiques requises pour la cytométrie en flux. Une publication sur les derniers résultats obtenus est en cour de rédaction.

Toujours dans l'objectif d'obtenir l'émission d'impulsions brèves (nanosecondes), à haute cadence, j'ai étudié les potentialités des microlasers déclenchés à fibre par commutation du gain, constitués d'une cavité formée d'un court tronçon de fibre dopée Yb (0,5 cm, 1 cm, et 2 cm), fermée par des miroirs de Bragg photoinscrits à forte réflectivité. Au-delà du miroir de sortie, le signal laser est amplifié dans le reste de la fibre dopée pompé par le résidu de pompe. La commutation de la pompe dans la fibre, est réalisée par l'intermédiaire d'un MAO placé en amont du microlaser.

Une étude systématique a montré que l'évolution des caractéristiques des impulsions émises en fonction de la longueur de la cavité et de la cadence de répétition est sensiblement différente de celle observée dans les microlasers massifs. Ceci est dû au fait que dans les microlasers à fibre, la longueur du milieu à gain correspond à la longueur de la cavité Ainsi l'augmentation du gain prévôt sur l'augmentation de la longueur du résonateur. Dans le cadre de nos réalisations expérimentales, des impulsions proches de 70 ns ont été engendrées et des cadences atteignant 2 MHz ont été produites. On peut également souligner que dans ces sources miniatures, l'effet de la focale thermique est très peu marqué et que l'on observe une stabilisation de la gigue temporelle sur une très large plage de fréquence de récurrence allant de quelques dizaines de kilohertz à plus de 2 MHz. Le principal point faible de ces sources

est évidemment la faible puissance moyenne que l'on peut extraire à cause du petit volume de gain et du taux de dopage en terre rare limité dans la silice. Là aussi la valorisation de ces résultats est en cours sous forme d'une publication dans un journal international.

Dans une dernière partie, je me suis intéressé à un nouveau type de spectroscopie CARS. Afin de nous affranchir des problèmes liés à l'existence d'un bruit de fond non résonant et d'une résolution spectrale faible lors de l'utilisation de sources femtosecondes j'ai développé un système CARS large bande subnanoseconde assisté par excitation électrique haute tension. Ce système mélange alors de nombreux concepts de conversions non linéaires allant de la rectification optique aux effets de conversion de longueurs d'onde par non-linéarité du troisième ordre. Il est basé sur l'utilisation d'un microlaser unique, passivement déclenché et amplifié. Les impulsions de ce même microlaser servent aussi à engendrer un supercontinuum dans une fibre microstructurée non linéaire (signal Stokes dont le spectre s'étend de 1070 nm à 1700 nm après filtrage des longueurs d'onde plus courtes que la pompe). Ce signal Stokes large bande permet d'exciter et de détecter simultanément toute un ensemble de fréquences vibrationnelles (CARS multiplex ou M-CARS). Enfin, les mêmes impulsions servent à exciter des photocommutateurs pour engendrer des impulsions électriques destinées à polariser l'échantillon. La gigue temporelle entre les deux excitations optique et électrique est inférieure à la picoseconde ce qui en fait un système inédit pouvant être utilisé dans le domaine temporel pour, par exemple, mesurer le temps de relaxation moléculaire.

Afin de garantir le meilleur recouvrement spatial des ondes mises en jeu, et par conséquent accroître l'efficacité de génération du signal CARS, j'ai pris le parti d'utiliser une fibre à large aire modale (LMA) afin de guider les ondes pompe et Stokes jusqu'à l'échantillon sous test. Cela permet une excitation vibrationnelle des molécules entre 0 et 3200 cm^{-1}. Ce dispositif a été validé en comparant avec succès les spectres CARS mesurés sur des échantillons chimiques connus avec ceux publiés par ailleurs dans la littérature (paraffine, cyclohexane, méthanol, et billes de polystyrène) et ouvre la voie vers un système CARS endoscopique fonctionnant en régime nanoseconde.

Grace à ce système pompe-sonde électrique-optique, nous avons également mis en évidence un contrôle de l'intensité CARS grâce à une orientation moléculaire. La polarisation de la matière induite par le champ électrique permet de manipuler les molécules par induction d'un moment dipolaire. Ainsi, suivant l'orientation de la polarisation électrique appliquée par

rapport à celle des champs optiques d'analyse, il est possible d'amplifier (polarisations parallèles des champs optiques et électrique) ou de réduire (polarisations perpendiculaires) l'intensité des signaux CARS sans changer le bruit de fond non résonant. Le traitement différentiel des spectres mesurés dans les deux cas permet donc d'extraire et de soustraire le fond non résonnant.

La réponse de la molécule de paraffine a été étudiée en détail lorsqu'un champ électrique continu est appliqué. En particulier, nous avons pu montrer que l'application de champs forts (>1,5 kV/mm) agit sur le nuage électronique et crée une contrainte importante sur les molécules ce qui a pour conséquence de modifier la fréquence centrale de vibration et la largeur de la raie. Le décalage en fréquence vers les grands nombres d'onde que nous observons en présence de champ fort est interprété comme l'effet d'une diminution de la température locale. Il existe très peu de papiers traitant du refroidissement moléculaire par champ électrique (appelé en anglais electro-cooling) ce qui donne à nos investigations un relief particulier. Au vu des résultats obtenus dans cette étude, il semble possible de remonter à la valeur du champ appliqué à l'échantillon grâce à la mesure de la modification engendrée sur le spectre CARS (intensité, position et largeur des raies). Ceci représente une nouvelle méthode de microdosimétrie de champ, particulièrement utile dans des organismes vivants afin d'améliorer la compréhension de nombreux phénomènes comme la perméabilisation membranaire.

Par la suite, une étude en régime d'excitation électrique pulsée (monopolaire ou bipolaire) a été menée sur des échantillons de DMSO. La polarisation dynamique de l'échantillon par une onde électrique est réalisable et sa réponse peut être enregistrée avec une mesure CARS Multiplex. Nous avons donc montré que, par ce moyen, il est possible d'enregistrer et de détecter l'impact d'une onde électromagnétique courte (nanoseconde) sur des substances chimiques. La dimension temporelle liée à notre système d'électro CARS n'a pas été exploitée mais pourrait l'être très facilement grâce à un contrôle du retard entre excitation électrique et optique.

Pour confirmer l'intérêt applicatif de notre spectromètre M-CARS, nous l'avons mis en œuvre avec succès dans le cadre d'une collaboration avec un laboratoire de chimie pour identifier de nouveaux marqueurs qui seront implantés dans des cellules, et dont la signature vibrationnelle se situe dans la zone blanche de celles-ci (1700 cm^{-1}– 2700 cm^{-1}). Nous l'avons

aussi utilisé pour une mesure granulométrique d'objets nanométriques, où nous avons pu mettre en évidence la dépendance de la position du pic et de la largeur de la raie Raman de billes de latex, en fonction du diamètre de ces billes, entre 20nm et 5 µm.

De nombreux résultats innovants ont été démontrés dans cette étude. Ils seront très prochainement valorisés sous forme de publications dans des journaux spécialisés. D'un point de vue comptable, mes travaux de thèse ont permis de réaliser les publications et communications suivantes (voir page 207).

Publications:

Farid El Bassri, Florent Doutre, Nicolas Mothe, Lionel Jaffre, Dominique Pagnoux, Vincent Couderc, and Alain Jalocha ; "Hybrid Q-switched broadband laser source with low timing jitter"; Optics Express, Vol. 20 Issue 2, pp.1202-1212 (2012).

Vincent Couderc, Aurelian Crunteanu, Marc Fabert, Florent Doutre, **Farid El Bassri**, Dominique Pagnoux, Alain Jalocha; "Picosecond pulse deneration in a Hybrid Q-switched laser source by using a micro-electromechanical mirror"; Optics Express, Vol. 20 Issue 5, pp.5524-5529 (2012)

Conferences invitées

K. Krupa, A. Labruyère, B. Shalaby, A. Tonello, **F. El Bassri**, D. Pagnoux, P. Leproux, V. Couderc, "Spectral and temporal shaping of wide-band sub-nanosecond pulses for CARS imaging and biological diagnostic applications"; Workshop on spatio-temporal complexity in optical fibers, Como, Italy, 16-18 September 2013 (oral).

V. Couderc, Alexis Labruyere, Badr Shalaby, Katarzyna Hrupa, Alessandro Tonello, **Farid El Bassri**, Dominique Pagnoux, Philippe Leproux; « Sources lasers polychromatiques dans les matériaux vitreux et cristallins ». Conference invitée aux Journées nationales des cristaux pour l'optique (JNCO) Cherbourg 10-12 juin 2013.

Conférences

Lionel Jaffrès, **Farid El Bassri**, Vincent Couderc, Alexis Labruyère, Paul-Henri Pioger; "Hybrid Q-switch Laser Source With Low Frequency Jitter"; Poster : LASERS-6-P-6; Photonics North, Montréal, Canada, 6-8 juin 2012

F. El Bassri, L. Jaffres, A. Jalocha, D. Pagnoux and V. Couderc; "Hybrid Q-switched Laser SourceWith Timing Jitter Lower than 100 ns at High Repetition Rate (30 kHz), Poster CA-P.8 SUN, CLEO/Europe 2013, Munich, Allemagne 12-16 mai 2013.

F. El Bassri, A. De Angelis, D. Pagnoux, and V.Couderc. "Optimized Nanosecond Broadband Laser Source for Application in Nonlinear Imaging", Poster CD-P.18 TUE, CLEO/Europe 2013, Munich, Allemagne 12-16 mai 2013

Farid El Bassri, Dominique Pagnoux, Fabio Baronio, Katarzyna Krupa, Alessandro Tonello, Badr M. Shalaby, Alexis Labruyere, and Vincent Couderc, “Unconventional Broadband Conversion of Infrared Supercontinuum at the Second Harmonic Wavelengths”, Poster (JTu3A.34), Nonlinear Photonics, Barcelona, Spain, 27 - 31 July (2014).

Dominique Pagnoux, **Farid El Bassri**, Christophe Louot, Vincent Couderc, “Microwave assisted nanosecond CARS multiplex system”, Présentation orale SM3P. 4, CLEO/US - Laser Science to Photonic Applications, 8-13 Juin San Jose California USA (2014).

Lionel Jaffres, **Farid El Bassri**, Dominique Pagnoux, Vincent Couderc, Alexis Labruyère, Laurent Lefort, Paul-Henri Pioger, Alain Jalocha ; « Laser déclenché hybride à faible gigue et haute cadence de répétition pour application à la cytométrie en flux » ; Poster 46, 32ème journées nationales d’optique guidée, Lyon, 10-12 juillet (2012).

.

Bibliographie

[1] Siegman, Lasers, University Science Books, Sausalito, CA, 1986.

[2] X. Zhang, «Modeling of passively Q-switched lasers,» *J. Opt. Soc. Am. B,* vol. 17, p. 1166, 2000.

[3] X. Duan et al, «High efficient actively Q switched Ho:LuAG,» *Optics Express,* vol. 17, p. 21691, 2009.

[4] F. Ashraf et al, «High peak power operation of a Q swicthed Tm doped silica fiber laser operating near 2 µm,» *Optics Letters,* vol. 28, p. 22, 2003.

[5] F. Ashraf et al, «High energy high brightness Q-swicthed Tm doped fiber laser using an elctro optic modulator,» *Optics communications,* vol. 4, p. 337, 2003.

[6] J. Limpert et al, «High power Q-switched Yb doped photonic crystal fiber producing sub-10 ns pulses,» *Applied Physics B,* vol. 81, p. 19, 2005.

[7] O. Schmidt et al, «Millijoule pulse energy Q switched short lenght fiber laser,» *Optics Letters,* vol. 32, p. 1551, 2007.

[8] F. Ashraf et al, «High energy, high brightness Q switched Tm3+ doped fiber laser using an electro optic modulator,» *Optics. Communications,* vol. 218, p. 337, 2003.

[9] Y. Kalisky et al, «Cr4+ doped garnets: novel laser materials and non linear saturable absorbers,» *Optical materials,* vol. 8, p. 129, 1997.

[10] J. Y. Huang et al, «High power passively Q-switched Ytterbium fiber laser with Cr:YAG as a saturable absorber,» *Optics Express,* vol. 15, p. 473, 2007.

[11] L. Pan et al, «High peak power subnanosecond passively Q-switched Ytterbium doped fiber laser,» *Optics Letters,* vol. 35, p. 895, 2010.

[12] V. N. Philippov et al, «Advanced configuration of erbium fiber passively Q-switched laser with Co:ZnSe crystal as saturable absorber,» *IEEE Photonics Technology Letters,* vol. 16, p. 57, 2004.

[13] M. Laroche et al, «Compact diode pumped passively Q-switched tunable Er:Yb double clad fiber laser,» *Optics Letters,* vol. 27, p. 1980, 2002.

[14] R. Fluck et al, «Eyesafe pulsed microchip laser using semiconductor saturable absorber mirrors,» *Applied ¨Physics Letters,* vol. 72, p. 3273, 1998.

[15] G. J. Spühler et al, «Experimentally confirmed design guidelines for passively Q-swicthed microchip lasers using semiconductor saturable absorbers,» *Journal of the Optical Society of America B,* vol. 16, p. 376, 1999.

[16] R. Häring et al, «Passively Q-swicthed microchip laser at 1.5 µm,» *Journal of the Optical Society of America B,* vol. 18, p. 1805, 2001.

[17] A. S. Kurkov et al, «All fiber Q-switched Tb:Ho laser,» *IEEE Laser and Electro-Optics 2009 and the European Quantum Electronics Conference, CLEO Europe,* 2009.

[18] T. Tsai et al, «Passively Q-switched erbium all fiber lasers by use of thulium doped saturable absorber fibers,» *Optics Express,* vol. 18, p. 10049, 2010.

[19] A. Owyoung et al, «Gain switching of a monolithic single frequency laser diode excited Nd:YAG laser,» *Optics Letters,* vol. 10, p. 484, 1985.

[20] J. Khurgin et al, «Cost effective low timing jitter passively Q-switched diode pumped solid state laser with composite pumping pulses,» *Applied Optics,* vol. 41, p. 1095, 2002.

[21] J. J. Zayhowsk et ali, «Gain switched pulsed operation of microchip lasers,» *Optics Letters,* vol. 14, p. 1318, 1989.

[22] J. J. Zayhowski et al, «Q-switched operation of microchip lasers,» *Optics letters,* vol. 16, p. 575, 1991.

[23] Harter, «Digest of conference on lasers and electro-optics,» *Optical Society of America,* vol. 466, 1988.

[24] Y. Wang et al, «1 MHz repetiton rate single frequency gain switched Nd:YAG microchip laser,» *Laesr Physics Letters,* vol. 4, p. 580, 2007.

[25] K. S. Wu et al, «Gain switched holmium doped fibre laser,» *Optics Express,* vol. 17, p. 20872, 2009.

[26] R. Zhou et al, «All fiber Gain switched Thulium doped fiber laser pumped by 1.5558 µm laser,» *CHIN. PHYS. LETT,* vol. 29, pp. 064201-1, 2012.

[27] M. Jiang et al, «Stable 10 ns kilowatt peak power pulse generation from a gain switched Tm doped fiber laser,» *Optics Letters,* vol. 32, p. 1797, 2007.

[28] M. Hofer et al, «Characterization of ultrashort pulse formation in passively mode locked fiber lasers,» *Journal of Quantuum Electronics, IEEEl,* vol. 28, p. 720, 1992.

[29] U. Keller et al, «Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid state lasers,» *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics,* vol. 2, p. 435, 1996.

[30] H. Wang et al, «All fiber mode locked nanosecond laser employing intracavity chirped fiber gratings,» *Optics Express,* vol. 18, p. 7263, 2010.

[31] J. J. Zayhowski et al, «Single frequency microchip Nd lasers,» *Optics Letters,* vol. 14, p. 24, 1989.

[32] G. J. Spühler et al, «A passively Q-switched Yb:YAG microchip laser,» *Applied Physics B,* vol. 72, p. 285, 2001.

[33] R. Conroy et al, «Microchip Nd:vanadate lasers at 1342 and 671 nm,» *Optics Letters,* vol. 22, p. 1781, 1997.

[34] B. Braun et al, «56 ps passively Q switched diode pumped microochip laser,» *Optics Letters,* vol. 22, p. 381, 1997.

[35] T. Taira et al, «Single mode oscillation of laser diode pumped Nd:YVO4 microchip lasers,» *Optics Letters,* vol. 16, p. 1955, 1991.

[36] B. Braun et al, «Passively Q-switched 180 ps Nd:LaSc3(BO3)4 microchip laser,» *Optics Letters,* vol. 21, p. 405, 1996.

[37] P. Laporta et al, «Diode pumped microchip Er-Yb:glass laser,» *Optics letters,* vol. 18, p. 1232, 1993.

[38] G. L. Bourdet et al, «Theoretical modeling and design of a Tm, Ho:YLiF4 microchip laser,» *Applied Optics,* vol. 38, p. 3275, 1999.

[39] F. Sheng et al, «Controllable high repetition rate gain switched Nd:YVO4 microchip laser,» *Journal of Zhejiang University science,* vol. 6A, p. 79, 2005.

[40] J. J. Zayhowski et al, «Diode pumped microchip lasers electro-optically Q switched at high pulse repetition rates,» *Optics Letters,* vol. 17, p. 1201, 1992.

[41] J. J. Zayhowski et al, «Coupled-cavity electro-optically q-switched Nd:YVO4 microchip lasers,» *Optics Letters,* vol. 20, p. 716, 1995.

[42] B. Hansson et al, «Eye-safe actvely Q-switched microchip laser with an electro-absorbing semiconductor modulator,» *Optics Letters,* vol. 26, p. 1057, 2001.

[43] J. J. Zayhowski et al, «Short pulsed Nd:YAG/Cr4+:YAG passively Q-switched microchip lasers,» *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference, Technical Digest, Optical Society of America,* 2003.

[44] M. Montes et al, «Short pulses generation from a resonantly pumped NdAl3(BO3)4 microchip laser,» *Optics Letters,* vol. 30, p. 397, 2005.

[45] J. Dong et al, «Subnanosecond passively Q-swicthed Yb:YAG/Cr4+:YAG sandwiched microchip laser,» *Applied Physics,* vol. B, p. 513, 2006.

[46] J. Dong et al, «Efficient passively Q-switched Yb:LuAG microchip laser,» *Optics Letters,* vol. 32, p. 3266, 2007.

[47] S. Zhou et al, «Monolithic self Q-switched Cr,Nd;YAG laser,» *Optics Letters,* vol. 18, p. 511, 1993.

[48] J. Dong et al, «Stable laser diode pumped microchip sub-nanosecond Cr,Yb:YAG self Q-switched laser,» *Laser Physics Letters,* vol. 2, p. 387, 2005.

[49] J. Dong et al, «The effect of Cr concentration on emission cross section and fluorescence lifetime in Cr,Yb:YAG,» *Journal of Luminescence,* vol. 104, p. 151, 2003.

[50] L. Lv et al, «Diode pumped self Q swicthed single frequency 946 nm Nd, Cr:YAG microchip laser,» *Optics Letters,* vol. 26, p. 72, 2001.

[51] D. Nodop et al, «High pulse energy passively Q-swicthed quasi monolithic microchip lasers operating in the sub 100 ps pulse regime,» *Optics Letters,* vol. 32, p. 2115, 2007.

[52] A. Sennaroglu et al, Solid state lasers and applications, Alphan Sennaroglu, 2007.

[53] J. Cornillault, «Lidar de détection de pollution,» *Technqiues de l'ingénieur,* vol. référence E4315, 1997.

[54] P. Geiser et al, «A subnanosecond pulsed laser source for mid-infrared LIDAR,»

Applied Physics, vol. B 83, p. 75, 2006.

[55] B. Kaldvee et al, «Development of a picosecond LIDAR system for large scale combustion diagnostics,» *Applied Optics,* vol. 48, p. 65, 2009.

[56] P. Adam, «Detection and reconnaissance of polluant clouds by CO2 lidar (Mirela),» *Application of Lidar to current atmospheric, Proc. SPIE,* p. 212, 1997.

[57] D. Mondelain, «LIDAR linéaire et non linéaire dans l'infrarouge moyen,» *Thèse de Doctorat soutenue le 20 novembre 2001 à l'université Claude Bernard Lyon 1,* 2001.

[58] N. Rongeat, «Thèse de Doctorat "Utilisation de sources polychromatiques pour le diagnostic cytologique Application à l'hématologie",» Université de Limoges, le 6 septembre 2011.

[59] V. Tombelaine et al, «Ultra wide band supercontinuum generation in air-silica holey fibers by SHG induced modulation instabilities,» *Optics Express,* vol. 13, p. 7399, 2005.

[60] K. K. Ranka, «Visible continuum generation in air silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm,» *Optics Letters,* vol. 25, p. 25, 2000.

[61] S. Coen et al, «White light supercontinuum generation with 60 ps pump pulses in a photonic crystal fiber,» *Opt. Lett.,* vol. 26, p. 1356, 2001.

[62] L. Provino et al, «Compact brodband continuum source based on microchip laser pumped microstuctured fibre,» *Electron. Lett,* vol. 37, p. 558, 2001.

[63] A. Zumbusch et al, «Three dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering,» *Physical Review Letters,* vol. 82, p. 4142, 1999.

[64] J. Cheng et al, «An Epi detected coherent anti Stokes Raman scattering (E-CARS) microscope with high spectral resolution and high sensitivity,» *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 105, p. 1277, 2001.

[65] M. Okuno et al, «Quantitative coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a nanosecond supercontinuum light source,» *Optical fiber technology,* vol. 18, p. 388, 2012.

[66] M. D. Duncan et al, «Scanning coherent anti-Stokes Raman microscope,» *Optics Letters,* vol. 7, p. 350, 1982.

[67] M. Hashimoto et al, «Molecular vibration imaging in the fingerprint region by use of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a collinear configuration,» *Optics Letters,* vol. 25, p. 1768, 2000.

[68] E. O. Potma et al, «High sensitivity coherent anti Stokes Raman scattering microscopy with two tightly synchronized picosecond lasers,» *Optics Letters,* vol. 27, p. 1168, 2002.

[69] J. L. Oudar et al, «Poarization sensitive cohrent anti-Stokes Raman spectroscopy,» *Applied Physics Letters,* vol. 34, p. 758, 1979.

[70] J. X. Cheng et al, «Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy,»

Optics Letters, vol. 26, p. 1341, 2001.

[71] J. X. Cheng et al, «Theoretical and experimental characterization of coherent anti-stokes Raman scattering microscopy,,» *Journal Of The Optical Society Of America B-Optical Physics,,* vol. 19, p. 1363, 2002.

[72] A. Volkmer et al, «Time resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: imaging based on Raman free induction decay,» *Applied Physics Letters,* vol. 80, p. 1505, 2002.

[73] H. Paulsen et al, «Coherent anti-Stokes Raman scattering micrscopy with a photonic crystal fiber based light source,» *Optics Letters,* vol. 28, p. 1123, 2003.

[74] T. Kee et al, «Simple approach to one laser, broadband coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy,» *Optics Letters,* vol. 29, p. 2701, 2004.

[75] H. Kano et al, «Femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy using supercontinnum generated from a photonic crystal fiber,» *Applied physics Letters,* vol. 85, p. 4298, 2004.

[76] V. Petrov et al, «Enhancing red shifetd white light continuum generation in optical fibers for applications in nonlinear Raman microscopy,» *Optics Express,* vol. 13, p. 1299, 2005.

[77] M. e. al, «Polarized multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering using a picosecond laser and a fiber supercontinuum,» *Journal of Biomedical Optics,* vol. 16, pp. 021108-1, 2011.

[78] M. Okuno et al, «Ultrabroadband (>2000 cm-1) multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy using a subnanosecond supercontinuum ligth source,» *Optics Letters,* vol. 32, p. 3050, 2007.

[79] M. Okuno et al, «Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy and imaging using a subnanosecond supercontinuum light source in the deep near infrared,» *Optics Letters,* vol. 33, p. 923, 2008.

[80] K. Hiramatsu et al, «Observation of Raman optical activityby heterodyne detected polarization resolved Coherent anti-Stokes Rman scattering microspectroscopy,» *Physical Review Letters,* vol. 109, p. 083901_1, 2012.

[81] H. Segawa et al, «Label free tetra modal molecular imaging of living cells with CARS, SHG, THG and TSFG,» *Optics Express,* vol. 20, p. 9551, 2012.

[82] K. Bito et al, «Protein secondary structure imaging with ultrabroadband Multiplex Coherent anti-Stokes Raman scattering,» *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 116, p. 1452, 2012.

[83] M. Okuno et al, «Surfactant uptake dynamics in Mammalian cells elucidaded with quantitative Coherent anti-Stokes Raman scattering micrispectroscopy,» *PLoS ONE,* vol. 9, p. e93401, 2014.

[84] H. Wang et al, «Coherent anti Stokes Raman scattering imaging with a laser source delivered by a photonic crystal fiber,» *Optics Letters,* vol. 31, p. 1417, 2006.

[85] A. Shalatov et al, «Reduction of the pulse repetition period jitter of a diode pumped passively Q-swicthed solid state laser,» *Radiophys. And Quant. Electron.*, vol. 52, p. 305, 2009.

[86] X. Wang et al, «Timing jitter reduction and single frequency operation in an acousto-optic Q-switched Cr,Nd:YAG laser,» *Applied Optics,* vol. 45, p. 8477, 2006.

[87] X. Wang et al, «Timing jitter and pulse width reduction in a hybrid Q-swicthed Cr,Nd:YAG laser,» *Chin. Phys. Lett,* vol. 23, p. 1800, 2006.

[88] A. Steinmetz et al, «Reduction of timing jitter in passively Q-switched microchip lasers using self injection seeding,» *Optics Letters,* vol. 35, p. 2885, 2010.

[89] B. Cole et al, «Reduction of timing jitter in a Q-switched Nd:YAG laser by direct bleaching of a Cr4+:YAG saturable absorber,» *Optics Express,* vol. 17, p. 1766, 2009.

[90] B. Hansson et al, «Q-switched microchip laser with 65 ps timing jitter,» *Electronics Letters,* vol. 36, p. 1123, 2000.

[91] F. Doutre, Sources d'impulsions brèves basées sur des procédés de décoipe non linéaires au sein d'une fibre optique, nouvelles sources déclenchées à cavités couplées, Université de Limoges, thèse soutenue en 2010.

[92] Meltz, «Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method,» *Optics Letters,* vol. 14, p. 823, 1989.

[93] J. L. Zyskind et al, «Short single frequency erbium doped fibre laser,» *Electronics Letters,* vol. 28, p. 1385, 1992.

[94] L. Dong et al, «Efficient single frequency fiber lasers with novel photosensive Er/Yb optical fibers,» *Optics Letters,* vol. 22, p. 694, 1997.

[95] G. A. Ball et al, «Modelling of short single frequency fiber lasers in high gain fiber,» *IEEE Photonics Technology Letters,* vol. 5, p. 649, 1993.

[96] Y. Zhang et al, «Ultra short distributed Bragg reflector fiber laser for sensing applications,» *Optics Express,* vol. 17, p. 10050, 2009.

[97] C. Spiegelberg et al, «Compact 100 mW fiber laser with 2 kHz linewidth,» *Optical Fiber Communication Conference,* Mars 2003.

[98] C. Spiegelberg et al, «Low noise narrow linewidth fiber laser at 1550 nm,» *Journal of Ligthwave Technology,* vol. 22, p. 57, 2004.

[99] J. Geng et al, «Efficient operation of diode pumped single frequency thulium doped fiber lasers near 2 µm,» *Optics letters,* vol. 32, p. 355, 2007.

[100] V. Mizrahi et al, «Stable single mode erbium fiber grating laser for digital communication,» *Journal of Lightwave technology,* vol. 11, p. 2021, 1993.

[101] G. Bonfrate et al, «Single frequency MOPA Er DBR fiber laser for WDM digital telecommunication systems,» *IEEE Photonics Technology Letters,* vol. 10, p. 1109, 1998.

[102] Y. Q. Qiu et al, «Spectral characteristics of the erbium bismuth codeoped silica fibers

and ist application in single frequency fiber laser,» *Laser Physics,* vol. 20, p. 1418, 2010.

[103] G. Ball et al, «60 mW 1.5 µm single frequency low noise fiber laser MOPA,» *IEEE Photonics Technology Letters,* vol. 6, p. 192, 1994.

[104] C. Larsen, Gain switching all fiber lasers and quasi continuous wave supercontinuum generation, Technical University of Denmark, 2013.

[105] Koechner, Solid state laser engineering, Springer-Verlag, 2006.

[106] Zenteno, «Gain switching of a Nd3+ doped fiber laser,» *Optics Letters,* vol. 14, p. 671, 1989.

[107] V. Agrez et al, «Gain switching Yb doped fiber laser for micromprocessing,» *Applied Optics,* vol. 52, p. 3066, 2013.

[108] F. He et al, «Stable acousto-optics Q-switched Nd:YVO4 laser at 500 kHz,» *Laser Physics Letters,* vol. 4, p. 511, 2007.

[109] J. Dong et al, «Switchable pulses generation in passively Q switched multilongitudinal mode microchip laser,» *Laser Physiscs Letters,* vol. 4, p. 109, 2007.

[110] F. D. e. a. C. Gerhard, «Stable mode locked operation of a low repetition rate diode pumped Nd:GdVO4 laser by combining quadratic polarisation switching and a semiconductor saturable absorber mirror,» *Optics Express,* vol. 14, p. 7093, 2006.

[111] Boyd, Non linear Optics Third Edition.

[112] V. Tombelaine, Etude de rayonnements à large bande spectrale induits dans les fibres optiques microstructurées air-silice, Limoges: Thése de Doctorat - Université de Limoges, 2007.

[113] A. Malvache, Optique non-linéaire à haute intensité: compression d'impulsions laser Interaction laser-plasma, Thèse de Doctorat - Ecole polytechnique, 2011.

[114] B. Wetzel et al, «New analysis of an old instability,» *Optoelectronics & Communications SPIE Newsroom,* vol. 10.1117/2.1201104.003697.

[115] M. Andreana, «Soliton propagation in crystals and optical fibres,» *Thèse de Doctorat - Université de Limoges,* 2011.

[116] M. Leone et al, «A simulataneaous discovery : the case of Johannes Stark and Antonino Lo Surdo,» *Physics in Perspective (Springer),* vol. 6, p. 271, 2004.

[117] J. Stark et al, «Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spekrallinien I. Quereffekt (Observations of the effect of the electric field on spectral lines I. Transverse effect),» *Annalen der Physik,* vol. 43, p. 965, 1914.

[118] H. Friedrich, «Theoretical Atomic Physics (Stark effect for atoms),» *Springer - Verlag,* pp. ISBN 0-387-54179-9, 1990.

[119] H. W. Kroto, «Molecular Rotation Spectra (Stark effect for rotationg molecules),» pp. ISBN 0-486-67259-X, 1992.

[120] E. E. Mendez et al, «Stark localization in GaAs-GaAlAs superlattices under an electric field,» *Physical Review letters,* vol. 60, p. 2426, 1988.

[121] C. Bulutay et al, «Stark effect, polarizability, and electroabsorption in silicon nanocrystals,» *Physical Review B,* vol. 81, p. 125333, 2010.

[122] A. J. Shields et al, «Resonant Raman scattering in GaAs/AlAs superlattices under electric fields,» *Physical Review B,* vol. 46, p. 6990, 1992.

[123] F. Druon et al, «High repetition rate 300 ps pulsed ultraviolet source with a passively Q-switched microchip laser and a multipass amplifier,» *Optics Letters,* vol. 24, p. 499, 1999.

[124] A. Deangelis, Thèse de Doctorat "Electro-optical pump-probe system suitable for the investigation of electroporated biological cells", Université de Limoges, 2012.

[125] P. A. Franken et al, «Optical Harmonics and nonlinear phenomena,» *Rev. Mod. Phys.,* vol. 35, p. 23, 1963.

[126] M. M. Fejer et al, «Quasi phase matched second harmonic generation: tuning and tolerances,» *IEE J. Quantum Electron. QE,* vol. 28, p. 2631, 1992.

[127] S. M. Saltiel et al, «Multiorder nonlinear diffraction in frequency doubling process,» *Optics Letters,* vol. 34, p. 848, 2009.

[128] A. R. Tunyagi et al, «Noncollinear optical frequency doubling in Strontium Barium Niobate,» *Physics Review Letters,* vol. 90, p. 243901, 2003.

[129] S. M. Saltie et all, «Generation of second harmonic conical waves via nonlinear Bragg diffraction,» *Physics Review Letters,* vol. 100, p. 103902, 2008.

[130] M. Conforti et al, «Modeling of ultrabroadband and single cycle phenomena in anisotropic quadratic crystals,» *J. Opt. Soc. Am B,* vol. 28, p. 1231, 2011.

[131] K. P. Knutsen et al, «High spectral resolution multiplex CARS spectroscopy using chirped pulses,» *Chemical Physics Letters,* vol. 387, p. 436, 2004.

[132] F. M. Zehentbauser et al, «x-multiple parameter monitoring in a direct methanol fuel cell,» *Meas. Sci. Technol.,* vol. 23, p. 045602, 2012.

[133] H. Edwards, «Spectrochim. Acta PArt A 53,» 1997, p. 2685.

[134] J. t. K. Kalyanasundaram, *J. PHys. Chem.* , vol. 80, p. 1462, 1976.

[135] W. D. M. Zheng et al, «Phase behavior, conformations, thermodynamic properties, and molecular motion of multicomponent paraffin waxes: A Raman spectroscopy study,» *Vibrational Spectroscopy,* vol. 40, p. 219, 2006.

[136] P. G. J.M. Chalmers, Handbook of Vibrational Spectroscopy, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

[137] R. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley Chemical Analysis Series, New York: Winefordner, Wiley & Sons, Chapter 2, 2000.

[138] S. ElAmari, Développement et caractérisation de générateur optoélectronique d’impulsions de champ électrique nanoseconde et subnanoseconde de forte intensité:

application au domaine biomédical, Université de Limoges, 2011.

[139] K. a. Laby, Electrical insulating matarials, 1995 Retrieved 25 October 2013.

[140] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2003.

[141] M. Pealat et al, «Sensitivity of quantity vibrational coherent anti Stokes Raman spectroscopy to saturation and Stark shifts,» *Physical Review A,* vol. 38, 1988.

[142] H. Moosmuller et al, «Stark induced phase modulation in coherent Raman spectroscopy,» *Physical Review A,* vol. 38, 1988.

[143] A. Gierulski et al, «Pumped induced populations changes in broadband coherent anti Stokes Raman scattering,» *Optics Letters,* vol. 12, 1987.

[144] M. Müller et al, «Imaging the Thermodynamic State of Lipid Membranes with Multiplex CARS Microscopy,» *J. Phys. Chem. B,* vol. 106, p. 3715, 2002.

[145] V. Uversky et al, «Instrumental techniques for analyzingintrinsically disordered proteins,» *John Wiley & Sons,* p. 181, 2011.

[146] M. Zeppenfield et al, «Optoelectrical cooling of polar molecules,» *Physical Review A,* vol. 80, p. 041401R, 2009.

[147] R. M. Macfarlane et al, «Temperatue dependance of the Raman spectrum of the hight Tc superconductor YBa2Cu3O7,» *Solid State Communications,* vol. 63, p. 831, 1987.

[148] X. Zhou et al, «Simultaneous measurement of down hole pressure and distributed temperature with a single fiber,» *Meas. Sci. Technol.,* vol. 23, p. 085102, 2012.

[149] S. Kohler, «Contribution au développement et à la dosimétrie multi-échelles de dispositifs pour l'exposition de cellules biologiques à des impulsions électriques nanosecondes et subnanosecondes de haute intensité,» *Thèse de Doctorat, Université de Limoges,* 2013.

[150] B. Vergne, «Synthèse d'ondes électriques picosecondes de puissance par commutation optoélectronique : application aux radars à bande spectrale ultralarge,» *Thèse de Doctorat, Université de Limoges,* 2006.

[151] G. C. Corporation, DMSO Physical Properties, Bultin, 101, 2005.

[152] E. T. Garbacik et al, «Background free nonlinear microspectroscopy with vibrational molecular interferometry,» *PRL,* vol. 107, p. 253902, 2011.

[153] J. Surmacki et al, «Raman imaging at biological interfaces: applications in beast cancer diagnosis,» *Molecular Cancer,* vol. 12, 2013.

[154] H. C. Kolb et al, «Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions,» *Angewandte Chemie International Edition,* vol. 40, p. 2004, 2001.

[155] R. A. Evans et al, «The Rise of Azide Alkyne 1,3 Dipolar Click Cycloaddition and its Application to Polymer Science and Surface Modification,» *Australian Journal of Chemistry,* vol. 60, p. 384, 2007.

[156] A. Ungut et al, «Comparison between geometrical optics and Lorenz-Mie theory,»

Applied Optics, vol. 20, p. 2911, 1981.

[157] S. Cilas, «www.cilas.com,» [En ligne].

[158] R. J. Nemanich et al, «Light scatteing of boron nitride microcrystals,» *Physical Rewiew B*, vol. 23, p. 6348, 1981.

[159] A. Labruyère et al, «Simultaneous broadband Raman cascading and parametric conversion,» *Optics Express*, p. 38, 2013.

[160] M. Zhi et al, «Broadband coherent light generation in diamond driven by femtosecond pulses,» *Optics Express*, vol. 16, p. 12139, 2008.

[161] E. M. Choi et al, «Freezing transition of interfacial water at room temperature under electric fields,» *PRL*, vol. 95, p. 085701, 2005.

[162] Wilen, The energy density of water and ice nucleation; Science 259, 1469, 1993.

[163] M. Gavish, « The role of crystal polarity in alpha-amino acid crystals for induced nucleation of ice,» *Science*, vol. 256, p. 815, 1992.

Table des illustrations

Figure 1. Transmission de cristaux absorbant saturable (Cr^{4+}) en fonction de la densité d'énergie [9] 11
Figure 2. Principe de génération d'impulsion par commutation du gain. f_{MAO} est la fréquence du modulateur acousto-optique (MAO); le cycle de pompage et l'impulsion laser sont représentés respectivement en noir et en bleu ; le PCD (Pulse Creation Delay) est le temps de création de l'impulsion 13
Figure 3. Schéma de principe d'un microlaser en régime continu 19
Figure 4. Schéma de principe d'une source déclenchée grâce à l'utilisation d'un miroir M_2 partiellement réfléchissant et d'un coupleur de sortie M_3 monté sur un actionneur piézoélectrique [22] 22
Figure 5. Schéma de principe d'une source à déclenchement actif basée sur l'utilisation d'un cristal de $LiTaO_3$ [41] 23
Figure 6. Schéma de principe d'un microlaser, (a) utilisation de deux cristaux distincts, (b) utilisation d'un seul cristal 25
Figure 7. Schéma de principe d'un microlaser déclenché passivement par un SESAM, λ_P et λ_l sont respectivement la longueur d'onde de pompe et la longueur d'onde laser 27
Figure 8. a) Schéma de principe du LIDAR ; b) diagramme de transparence de l'atmosphère, lasers généralement utilisés dans les lidars et raies d'absorption de substances chimiques présentes dans l'atmosphère [53] 30
Figure 9. Schéma de principe d'un système de cytométrie en flux [58] 35
Figure 10. Diagramme d'énergie dans un processus de diffusion Raman spontanée. (1) Diffusion Raman Stokes ; 2) Diffusion Raman anti-Stokes 38
Figure 11. Diagramme d'énergie dans un processus CARS. (1) CARS résonnant ; 39
Figure 12. Schéma de principe de la détection vers l'avant (F-CARS) et vers l'arrière (E-CARS) du signal CARS. Les faisceaux pompe et Stokes sont colinéaires. D : Miroir dichroïque, LS : Lame séparatrice 43
Figure 13. Schéma représentant le principe du microscope P-CARS en configuration colinéaire. P : Polariseur, HW : Lame $\lambda/2$, QW : Lame $\lambda/4$, D :Miroir , LS : Lame séparatrice 44
Figure 14. Schéma de principe du microscope résolue en temps, appelée T-CARS ; τ est le délai temporel entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde, LS : lame séparatrice, M : miroir 45
Figure 15. Diagramme d'énergie du processus M-CARS 46
Figure 16. Schéma de principe d'un microscope combinant les techniques M-CARS et T-CARS [75] 47
Figure 17. a) Schéma du microscope M-CARS développé par Okuno, utilisant une fibre PCF pour la génération du supercontinuum ; b) Spectres M-CARS du cyclohexane dans les gammes spectrales 600-1400 cm^{-1} et 2200-3200 cm^{-1} [78] 49
Figure 18.a) Spectre CARS d'une cellule de tabac (Nicotiana tabacum) ; b) Image CARS du décalage Raman à 2902 cm^{-1} due à la vibration de la liaison C-H, le temps d'exposition pour chaque pixel est de 300 ms [79] 50
Figure 19. Mesure de la gigue temporelle totale τ_{max} sur un train de N impulsions 58
Figure 20. Mesure de la gigue moyenne τ_{moy} des impulsions émises par un laser impulsionnel ; T est la période de récurrence moyenne 59
Figure 21. Schéma représentant l'inversion de population en fonction du temps : a) pour une faible puissance de pompe ; b) pour une forte puissance de pompe 60

Figure 22. Commutation de la puissance de pompe d'un niveau bas (N_1) vers un niveau haut (N_2) (a) ; et inversion de population associée en fonction du temps (b) 62
Figure 23. Schéma de principe d'un dispositif de réduction de la gigue par une technique d'auto-injection 63
Figure 24. Schéma de principe de la source à double cavité, M_3 est le coupleur de sortie..... 65
Figure 25. Evolution de la densité d'inversion de population a) dans le cas d'un microlaser ; b) dans le cas de la source hybride à double cavité..... 66
Figure 26. Gigue temporelle du microlaser passivement déclenché obtenue par notre modèle numérique (courbe bleue) et mesurée expérimentalement (courbe noire) en fonction de la fréquence de répétition 68
Figure 27. Gigue temporelle de la source hybride à double cavité, mesurée expérimentalement (courbe noire) et calculée par notre modèle numérique (courbe bleue) en fonction de la fréquence de répétition 70
Figure 28. Mesure expérimentale du temps de création de l'impulsion (PCD) en fonction de la fréquence de répétition 70
Figure 29. Profil temporel d'une impulsion émise par la source laser à double cavité 71
Figure 30. Image de la section droite de la fibre microstructurée à double cœur utilisée pour réaliser un élargissement spectral de l'impulsion de pompe au sein de la cavité 2 de la source 71
Figure 31. Profil spectral de l'impulsion émise par la source laser à double cavité 72
Figure 32. Schéma de principe de la source hybride à double cavité et à double modulation. 73
Figure 33. Schéma de principe de la synchronisation entre la modulation de la diode et celle du modulateur acousto-optique (MAO); Dpompe: durée du pompage, f : fréquence de répétition de la source laser, Rmod: retard de déclenchement du modulateur par rapport au déclenchement de la diode, PCD : délai de création de l'impulsion (le trait bleu clair vertical représente le départ de construction de l'impulsion) 74
Figure 34. Gigue temporelle totale (courbe noire) et moyenne (courbe rouge) des impulsions émises par la source hybride à double modulation 75
Figure 35. Durée du pompage en fonction de la fréquence de répétition (courbe noire); la courbe rouge représente une approximation linéaire de la courbe noire..... 77
Figure 36. Evolution du PCD (points noirs) en fonction de la fréquence de répétition et de son interpolation linéaire représentée en rouge 78
Figure 37. Profil temporel du signal laser émis à 1064 nm..... 79
Figure 38. Evolution du temps de pompage pour une émission laser infrarouge (courbe rouge) et à 532 nm (courbe noire) en fonction de la fréquence de répétition..... 80
Figure 39. Evolution des gigues temporelles totales et moyennes IR et à 532 nm en fonction de la fréquence de répétition 80
Figure 40. Comparaison de la gigue temporelle moyenne mesurée expérimentalement (courbe rouge) et calculée par notre modèle (courbe noire)..... 81
Figure 41. Phénomène de "spiking" d'un laser lors du régime transitoire. a) Emission d'oscillations de relaxation et b) Evolution de l'inversion de population suite à l'excitation du milieu à gain par un échelon de puissance de pompe 89
Figure 42. Fonctionnement d'un laser en régime de commutation du gain. a) évolution de la puissance de pompe, de l'inversion de population et de l'émission laser en fonction du temps ;b) évolution des oscillations de relaxation lorsque le temps de pompage ton est largement supérieur au temps de création de l'impulsion τs,c) évolution de l'émission laser lorsque ton est équivalent à τs; $toff$ est le temps de fermeture du modulateur correspondant à un pompage nul ; τR est la période des oscillations de relaxation [104] 90

Figure 43. Simulation de la durée des impulsions en fonction de la longueur de la fibre active dopée ytterbium et pour différents diamètres de cœur. Les « × » correspondent à une puissance crête de sortie de 615 W pour 75 W de pompe [104] 96
Figure 44. Sections efficaces d'absorption (pointillé en noir) et d'émission (trait plein en rouge) de l'ion ytterbium en fonction de la longueur d'onde [104]. 99
Figure 45. Schéma de la source laser dopée ytterbium à réseaux de Bragg photo-inscrits dans la fibre ; avec L_C la longueur de la cavité et L_A la longueur de la fibre amplificatrice 101
Figure 46. Puissance de sortie du laser en fonction de la puissance de pompe avec et sans filtrage à 980 nm 102
Figure 47. Schéma de la source laser miniature amplifiée, avec un espacement de 2 cm entre les deux réseaux de Bragg, M est un miroir dichroïque hautement transparent à la longueur d'onde pompe (976 nm) et hautement réfléchissant à la longueur d'onde laser (1030 nm) lorsqu'il est positionné à 45° par rapport à la direction de propagation des faisceaux. Le filtre 980 nm est un filtre passe haut qui coupe à 980 nm. Le coefficient de réflexion du réseau 1 est de 99 % à 1029,71 nm (mesure Ixfiber) 103
Figure 48. a) Evolution de la puissance du signal laser à 1030 nm en fonction de la puissance de pompe, pour la cavité de 2 cm, à la sortie des 4 m de fibre amplificatrice ; b) Spectre d'émission de la source laser fonctionnant en régime continu, en configuration émission 1.104
Figure 49. Evolution de la puissance de sortie du microlaser (émission par l'arrière) en fonction de la puissance de pompe 105
Figure 50. Dispositif expérimental de la source miniature à fibre en régime impulsionnel .. 106
Figure 51 : Profil temporel des impulsions les plus courtes émises pour trois longueurs de cavités différentes (L_c=0,5 cm/1cm/2cm) à une cadence de 50 kHz 107
Figure 52. Durée d'impulsion les plus courtes obtenues en fonction de la longueur de la cavité à une cadence de 50 kHz (courbe noire) ; Evolution du temps de pompage en fonction de la longueur de la cavité (courbe bleue) 108
Figure 53. Evolution du la durée d'impulsion en fonction du temps de pompage 109
Figure 54. a) Evolution de la durée d'impulsions (courbe noire) en fonction de la puissance pompe de la diode pour une fréquence du modulateur de 50 kHz ; b) durée d'impulsion en fonction de l'inverse de la racine carrée de la puissance de pompe 110
Figure 55. Evolution du temps de pompage en fonction de la puissance pompe de la diode, permettant l'émission d'une impulsion unique la plus courte par cycle, pour une fréquence du modulateur de 50 kHz 111
Figure 56. Durée d'impulsion en fonction de la fréquence de répétition du MAO 112
Figure 57. Puissance crête des impulsions mesurée en fonction de la fréquence du modulateur acousto-optique 113
Figure 58. a) Délai de création de l'impulsion et b) Temps de pompage en fonction de la fréquence de répétition du modulateur 114
Figure 59. a) Exemple de mesure de la gigue pour une fréquence de 50 kHz ; b) Gigue temporelle des impulsions en fonction de la fréquence du modulateur acousto-optique..... 115
Figure 60. Observation de l'émission d'une impulsion dès le premier cycle de pompage, à basse cadence (fréquence de répétition de 500 Hz et temps de pompage de 11,7µs) 116
Figure 61. Cycle de pompage à la fréquence de 1 MHz (Graphe 1) et dynamique de construction des impulsions à haute fréquence répétition (Graph 2) avec un temps de pompage de 715 ns 117
Figure 62. Atténuation spectrale d'une fibre SMF en silice [112] 122
Figure 63. a) Niveaux d'énergie dans les processus : a) de génération de somme de fréquence à trois ondes ; b) et de différence de fréquence 125

Figure 64. a) Effet de l'automodulation de phase à partir d'une impulsion gaussienne ; b) exemple de spectres d'une impulsion subissant les effets de la SPM pour différents déphasages [112]. 127
Figure 65. Illustration du phénomène d'auto-raidissement d'une impulsion [113] 128
Figure 66. Schéma de principe du processus du mélange à quatre ondes 129
Figure 67. Instabilité modulationelle, représentée dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel [114] 130
Figure 68. Simulations numériques de l'évolution temporelle d'une impulsion de 6ps dans une fibre microstructurée (Régime de dispersion anormale). Visualisation des effets de l'instabilité de modulation suivi de propagations solitoniques avec autodécalage en fréquence [115]. 131
Figure 69. Spectre de photoluminescence d'un semi-conducteur (GaAs-$Ga_{0.65}Al_{0.35}As$) en fonction de la tension appliquée 132
Figure 70. Evolution de l'absorption dans des nanocristaux de silicium soumis à un champ électrique [121] 133
Figure 71. Evolution du spectre Raman d'un échantillon de GaAs (3,4nm)/AlAs (1,7 nm) en fonction du champ électrique continu appliqué [122] 134
Figure 72. Schéma expérimental de notre dispositif de spectroscopie M-CARS, λ/2 : lames demi-onde, F1 : filtre passe-haut FEL 1100 (Thorlabs), F2 : filtre LP 1064 (Semrock), F3 : filtre passe-haut 1020 (Semrock) 135
Figure 73. Profils spatial (a) et temporel (b) du faisceau après amplification 137
Figure 74. Puissance de sortie du microlaser amplifié en fonction de l'intensité de la diode de pompe de l'amplificateur. Fréquence de répétition 33 kHz, durée des impulsions (FWHM) de 900 ps 137
Figure 75. a) et b) Images montrant les photos MEB de la section droite de la fibre; c) Courbe de dispersion du mode fondamental LP01 en fonction de la longueur d'onde. ZDW = zero dispersion wavelength, longueur d'onde d'annulation de la dispersion. 139
Figure 76. Spectre du faisceau Stokes à la sortie de la fibre NL obtenu pour différentes puissances crêtes (Pc) à l'entrée de la fibre 140
Figure 77. Images MEB de la section transverse de la fibre adiabatique; a) Face d'entrée, b) Face de sortie. 141
Figure 78. a) courbes de dispersion associées à la fibre non linéaire avant et après optimisation ; b) images MEB de la section transverse de la fibre 142
Figure 79. Spectres du faisceau Stokes à la sortie de la fibre NL obtenu pour différentes puissances moyennes à l'entrée de la fibre 142
Figure 80. Evolution spectro-temporelle de l'onde Stokes enregistrée à la sortie de la fibre non linéaire ; a) Représentation en 2 D ; b) Représentation en 3 D [124] 143
Figure 81. a) Synchronisation des impulsions pompe (courbe noire) et Stokes (courbe rouge) enregistrées par une photodiode et un oscilloscope rapide (10 GHz) ; b) Partie du dispositif incluant la génération de continuum et la ligne à retard de la pompe pour la superposition temporelle des impulsions. 144
Figure 82. Schéma expérimental utilisé pour la caractérisation de la fibre LMA 145
Figure 83. Images MEB : a) de la section transverse de la fibre; b) de la microstructure de la fibre 146
Figure 84. Schéma de principe du dispositif de couplage. Le filtre spectral utilisé est le modèle Semrock LP02-1064RU-25 146
Figure 85. a) Spectre à la sortie du microlaser (Pc_microlaser = 7,4kW), la largeur à mi-hauteur de la raie autour de 1064,45 nm est de 0,0465 nm; b) Spectre des impulsions après propagation dans 20 m de fibre LMA en fonction de la puissance crête 148

Figure 86. Spectre du faisceau Stokes en sortie de la fibre NL (courbe rouge) et après propagation dans un mètre de fibre LMA (courbe noire) 149
Figure 87. Elargissement spectral observé dans la fibre LMA 150
Figure 88. Photo du dispositif montrant le microscope, avec le système de focalisation des faisceaux sur l'échantillon par l'objectif O_1, et de collecte du signal CARS par l'objectif O_2 151
Figure 89. Photo du système d'analyse comprenant un spectromètre (iHR 320, Horiba Jobin Yvon), une caméra refroidie et une caméra ultrarapide (10 ps, Hamamatsu)..... 151
Figure 90. Position du cristal non linéaire doubleur de fréquence (PPLN) permettant de faire l'alignement du microscope dans le système CARS, réglage confocale (Haut);, expérience permettant une caractérisation fine des conversions non linéaires mises en jeux dans ce cristal suivant l'axe de propagation Z (Bas) 152
Figure 91. Représentation schématique des accords de phase de type Raman Nath (a), et Cerenkov (b). Vérification expérimental de ces accords de phase dans un PPLN dessiné pour la génération de second harmonique à 1064 nm (c)..... 153
Figure 92. Génération de second harmonique dans un cristal de PPLN taillé pour l'accord de phase à 1064 nm et excité suivant l'axe de propagation transverse Z (a,b). Profil du spectre au second harmonique mesuré à la sortie du PPLN pour une propagation suivant l'axe Y et pour deux polarisations perpendiculaires donnant le minimum et le maximum de conversion en terme de bande spectrale (c) (période PPLN: 6,58mm, T: 20°C) 155
Figure 93. Exemple de spectre large bande représentant la somme de fréquences à trois ondes entre l'onde de pompe monochromatique et l'onde Stokes large bande, opérée dans le cristal 156
Figure 94. Spectre CARS du méthanol (courbe noire), spectre mesuré sans échantillon (courbe bleu), spectre mesuré sans onde Stokes (courbe rouge)..... 157
Figure 95. Comparaison des spectres CARS du méthanol entre 2600 et 3200 cm^{-1}obtenus à XLIM (a) et par Knutsen et al. [131] (b)..... 158
Figure 96. en haut : Formule et représentation de la molécule de méthanol (à gauche), dessins schématisant les types de vibrations (à droite) ; en bas : comparaison du spectre Raman du méthanol publié dans [132] (à gauche) avec le spectre CARS mesuré avec notre dispositif (à droite) 159
Figure 97. Comparaison du spectre CARS obtenu sur des billes de polystyrène avec les mesures d'Okuno publiées en 2008 [79]; temps d'intégration : 1s..... 160
Figure 98. Spectres CARS de la paraffine et du cyclohexane obtenus avec notre montage CARS multiplex (en bas) ; pour comparaison, spectre du cyclohexane publié dans [136] (en haut)..... 161
Figure 99. Evolution de l'intensité du signal CARS émise par la paraffine en fonction de la puissance de pompe (courbe noire) ; approximation par une parabole (courbe rouge) dont l'équation est $y=Ax^2$ (avec A une constante)..... 162
Figure 100. Mesure de l'intensité CARS de la paraffine en fonction de l'angle de rotation de la polarisation du faisceau pompe 163
Figure 101. Spectre CARS de la paraffine en fonction de l'orientation de la polarisation du faisceau pompe..... 164
Figure 102. Principe de fonctionnement du générateur optoélectronique [124]. Exemples d'impulsions (et de spectres associés) avec l'excitation d'un seul ou des deux photocommutateurs. 166
Figure 103. Illustration de la modification du contenu spectral de l'impulsion grâce à un déséquilibre d'excitation optique entre les semi-conducteurs (courbes issues de [138]) 167
Figure 104. a) Image du photocommutateur optoélectronique utilisé dans mon dispositif ; b) Schéma optique de commande de ce photocommutateur 168

Figure 105. Exemple du profil temporel d'une impulsion obtenue avec le générateur optoélectronique 168
Figure 106. (a) Image du système d'exposition lame de verre + électrodes, (b) représentation schématique du montage électrique, (c) direction de polarisation de l'onde électrique parallèle à celle des champs optiques 170
Figure 107. (a) profils du spectre CARS pour deux valeurs de la tension de polarisation électrique, (b) évolution de l'intensité du pic de la raie CARS autour de 2850 cm^{-1} en fonction de la tension de polarisation, (c) rapport entre deux traces CARS pour deux valeurs extrêmes de la polarisation électrique (0V-1,8kV) représentant le gain obtenu pour chaque nombre d'onde (mesure des signaux CARS avec 1s d'intégration) 171
Figure 108. a) Evolution de l'intensité du signal CARS en fonction de la tension de polarisation; b) Evolution de la largeur et de la position de la raie CARS de plus forte intensité dans la paraffine, en fonction de la tension de polarisation (mesure des signaux CARS avec un temps d'intégration de 1 s) 172
Figure 109. a) Représentation schématique du système d'exposition ; b) Orientations des champs pompe, Stokes et du champ électrique appliqués à l'échantillon de paraffine 173
Figure 110. (a) Evolution de l'intensité de la raie principale du signal CARS dans la paraffine en fonction de la tension de polarisation, (b) profil du spectre CARS en fonction de la tension, (c) évolution de la largeur de la raie anti-Stokes en fonction de la tension, (d) évolution de la longueur d'onde centrale de cette raie en fonction de la tension (mesure des signaux CARS avec un temps d'intégration de 1 s). 174
Figure 111. Représentation schématique de l'orientation de la molécule de paraffine (n=8) vis-à-vis du champ E et du moment dipolaire μ pour des directions de polarisations croisées (a) et parallèles (b) entre les champs optiques et électrique 176
Figure 112. Représentation schématique de la dépendance du rapport entre les intensités des ondes Stokes et anti-Stokes en fonction de la température (h constante de Planck, c vitesse de la lumière, λs et λas : longueurs d'onde des ondes Stokes et anti-Stokes, T température, k constante de Bolzman, Δν écart fréquentiel entre la pompe et l'onde Stokes) 181
Figure 113. Illustration de la pénétration du champ électrique dans une cellule en fonction de sa fréquence. (a) Impulsion bipolaire, (b) impulsion unipolaire [124] 183
Figure 114. (a) formule du DMSO avec son moment dipolaire μ, (b) mesure CARS du DMSO sans polarisation électrique, (c) spectre du DMSO obtenu par 3 méthodes différentes: Vibrational Molecular Interferometry (VMI) ; background-free vibrational phase contrast (VPC) CARS ; forward-detected CARS [125]; (d) spectre du faisceau Stokes utilisé dans notre système CARS montrant un rapport de 4 dB entre la puissance à la longueur d'onde de 1544 nm engendrant la raie à 2920 cm^{-1} et celle à 1564 nm engendrant la raie à 3008 cm^{-1} 184
Figure 115. a)Profil de l'impulsion électrique photocommutée, b) profil du signal électrique distordu à cause des réflexions multiples entre le système d'exposition et le générateur optoélectronique 186
Figure 116. (a) profils des raies CARS autour de 2920 cm^{-1} et 3008 cm^{-1} en fonction de la tension crête des impulsions électriques polarisant l'échantillon de DMSO, (b) décalage des raies en fonction de la tension crête 187
Figure 117. Exemple de comparaison entre des tissus cancéreux par spectroscopie infrarouge issu de [153] 189
Figure 118. Spectres CARS d'échantillons : (a) de DMSO deutérié, (b) d'acétonitrile liquide, (c) d' AcN_3, (d) de glycine 191
Figure 119. Illustration du recouvrement entre les émissions de fluorescence de marqueurs utilisés actuellement dans les analyseurs cellulaires en régime de cytométrie en flux 192

Figure 120. Illustration de la mesure de granulométrie basée sur la théorie de Fraunhofer [157] 193
Figure 121. Evolution de la position du pic (a) de et de la largeur (b) de la raie Raman en fonction de l'inverse de la taille des particules ; (c) exemple de spectres pour des microcristaux de 22 nm et 4.4 nm de large ; image extraite de [158] 194
Figure 122. Spectres Raman normalisés de billes de latex de diamètres 5 µm (courbe noire) et 50 nm (courbe rouge), mesurés par un spectromètre Raman (modèle Horiba Jobin Yvon).. 195
Figure 123. (a)Spectre CARS normalisé des billes de latex de diamètres 5 µm (courbe noire), 100 nm (courbe rouge), 50 nm (courbe bleue) et 20 nm (courbe mauve) ; (b) Evolution de la largeur de la raie Raman en fonction de l'inverse de diamètre de la bille ; (c) Evolution du front descendant en fonction de l'inverse de diamètre de la bille 196

Table des tableaux

Tableau 1. Différents matériaux amplificateurs utilisés dans les microlasers (liste non exhaustive) 20
Tableau 2. Exemples de performances de quelques microlasers en régime impulsionnel par commutation du gain. L_G, τ_p, t_p et f_{rep} sont respectivement la longueur du milieu à gain, la durée de pompage, la durée d'impulsion et la fréquence de répétition 20
Tableau 3. Performances de microlasers Nd :YAG passivement déclenchés par différents SESAMs, obtenues pour une puissance de pompe de 700 mW ; t_P, f_{rep}, et E_p sont respectivement la durée d'impulsion, la fréquence de répétition et l'énergie par impulsion... 28
Tableau 4. Caractéristiques des sources lasers utilisées en spectroscopie M-CARS. τ_{pulse} est la durée des impulsions, f_{rep} la fréquence de répétition des impulsions, E_P l'énergie par impulsion pompe, E_S l'énergie par impulsion Stokes 51
Tableau 5. Paramètres utilisés dans les équations (14) à (16) 67
Tableau 6. Caractéristiques et performances de quelques lasers à fibre DBR ; L_{fibre} est la longueur de la cavité, α_P le coefficient d'absorption de la fibre à la longueur d'onde de pompe λ_P, P_{Ps} la puissance de pompe seuil, Pp la puissance de pompe et P_{max} la puissance maximale du laser 86

<u>Titre</u>: Sources lasers déclenchées nanosecondes: applications à la spectroscopie Raman cohérente sous champ électrique

Résumé:

Du fait de leur compacité, leur robustesse et leur faible coût, les microlasers impulsionnels nanosecondes constituent des sources particulièrement attractives pour de nombreux systèmes de détection et d'analyse, en particulier les cytomètres en flux ou les dispositifs pour la spectroscopie CARS (Coherent Raman Anti Stokes Scattering). Cependant, ces applications nécessitent des performances améliorées en ce qui concerne la gigue temporelle et la cadence de répétition accessible. Dans sa première partie, cette thèse propose des solutions originales pour atteindre les performances requises à partir de microlasers passivement déclenchés, grâce à la mise en œuvre d'une cavité hybride couplée, pompée par une onde modulée en intensité. Une cadence de répétition supérieure à 30 kHz avec une gigue demeurant inférieure à 200 ns est atteinte. Le potentiel de microlasers à fibres déclenchés par modulation du gain pour monter en cadence est aussi évalué, montrant que des impulsions à faible gigue, à une cadence de plus de 2 MHz peuvent être produites. Enfin, la dernière partie est consacrée à la mise au point et à l'exploitation d'un nouveau système de spectroscopie CARS assisté par une excitation électrique haute tension. Ce dispositif, réalisé à partir d'un microlaser amplifié, permet de s'affranchir du bruit de fond non résonnant des mesures et de réaliser une analyse spectroscopique fine de la réponse de différents milieux d'intérêt sous champ continu ou impulsionnel, pouvant conduire à une nouvelle méthode de microdosimétrie de champ. Diverses applications, dont la granulométrie à l'échelle micro ou nanométrique ou l'identification de marqueurs pour la biologie, sont démontrées.

Mots clés : [Sources lasers déclenchées, microlaser passivement déclenché, gigue temporelle, Multiplex CARS, supercontinuum, fibre à cristaux photoniques]

<u>Title</u>: Nanosecond pulsed lasers: applications of coherent Raman spectroscopy by electric field excitation

Abstract:

Thanks to their compactness, robustness and low cost, pulsed nanosecond microlasers are particularly attractive sources for different detection and analysis systems, particularly flow cytometers or devices for CARS (Coherent Anti Raman Stokes Scattering) spectroscopy. However, these applications require reduced time jitter and increased repetition rate. The first part of this thesis proposes novel solutions to achieve the required performance from passively Q-switched microlasers, which are based on an hybrid coupled-cavity and intensity-modulated pump wave. A repetition rate greater than 30 kHz with jitter remaining lower than 200 ns is reached. Pulsed fiber microlasers operating by gain switching are also studied, showing that pulses with low timing jitter, at a repetition rate of more than 2 MHz can be obtained. The last part is devoted to the development and the implementation of a new system of CARS spectroscopy assisted by a high-voltage electrical stimulation. This device, based on an amplified microlaser, allows to substract the non-resonant background noise in the measurements. Thus, a fine spectroscopic analysis of the response of different environments of interest in continuous or pulsed field can be achieved. It may lead to a new method for field microdosimetry. Various applications, including granulometry at the micro or nanometric scale and the identification of markers for biology, are shown.

Keywords: [pulsed lasers, passively Q-switched microlaser, timing jitter, Multiplex CARS, supercontinuum, photonic crystal fiber]