

Potentialités des sources à 10 eV

M.-C. Castex, L. Museur, C. Olivero et D. Riedel

Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris-Nord, 93430 Villetaneuse, France

Résumé : Les potentialités de sources cohérentes à 10 eV, obtenues par mélange de fréquences à quatre ondes dans un gaz rare (Xe, Kr) ou dans une vapeur de mercure à température ambiante sont présentées et discutées. Comparativement aux sources obtenues par troisième harmonique dans les gaz rares (Xe 118 nm et Kr 122 nm), la source au mercure à 125 nm est particulièrement intense (effet de double résonance sur la susceptibilité non linéaire) avec des impulsions d'environ 10 μJ d'une durée de 6 ns à la cadence de 10 Hz. D'une excellente stabilité, elle est, en outre, très simple dans la configuration qui est actuellement développée en collaboration avec Thomson CSF Laser / B.M.Industries et avec le soutien spécifique de la cellule des Ressources Technologiques du CNRS.

I. INTERET DES PHOTONS VUV (≈ 10 eV)

La région de l'ultraviolet lointain autour de 10 eV concerne un vaste champ d'applications car, à cette énergie, les photons interagissent efficacement avec la matière qu'elle soit sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ainsi, l'excitation autour de 10 eV permet d'atteindre différents états électroniques de petites molécules telles que H_2 , O_2 , CO, CO_2 dont le rôle est prépondérant pour la physico-chimie de l'atmosphère ou des milieux interstellaire. La fenêtre « Lyman α » (à 121.6 nm) qui correspond à un très faible coefficient d'absorption de O_2 (0.3 cm^{-1}), est bien connue des astrophysiciens [1]. Par contre, à la longueur d'onde du laser F_2 (157 nm) le coefficient d'absorption élevé de O_2 ($\approx 175 \text{ cm}^{-1}$) rend nécessaire l'utilisation d'un pompage.

Les applications fondamentales pouvant bénéficier d'une source laser pulsée autour de 10 eV sont nombreuses : spectroscopie à haute résolution [2], spectroscopie résolue en temps [3-4], photodissociation des molécules organiques [5-6], photoionisation à un photon [7-8], spectroscopie de photoélectron [9]. Pour transformer des matériaux (semi-conducteurs, cristaux, polymères...) l'utilisation de rayonnement VUV est maintenant largement reconnue (large coefficient d'absorption, effet de surface, excitation électronique). En particulier, des processus réactifs très efficaces peuvent être initiés au point de focalisation du laser (avec des densités d'énergie pouvant atteindre les J/cm^2) avec une résolution sub-micronique (limite imposée par la diffraction). Ainsi, l'intérêt d'une excitation VUV pour la photogravure du silicium en présence de XeF_2 est prouvé par des résultats récents obtenus avec le rayonnement synchrotron [10-11]. L'efficacité de la photogravure est multipliée par un facteur 10^3 en passant de 200 nm à 120 nm. Par ailleurs, un motif peut être gravé en surface avec une précision axiale sub-nanométrique (profondeur de pénétration du rayonnement VUV < 1 nm). Enfin, notons que la combinaison de faisceaux VUV + UV, en coïncidence ou décalés dans le temps, peut améliorer considérablement la gravure en vitesse et en qualité [12-13].

Ainsi la région spectrale de l'ultraviolet du vide (VUV : $105 < \lambda < 190$ nm) concerne un champ d'études très variées qui peut maintenant être exploré grâce à l'emploi de sources intenses, pulsées, polarisées, accordables ou non, telles que celles produites par des techniques d'optique non linéaire de mélange de fréquences à quatre ondes. En outre, la possibilité d'utiliser des cristaux transparents (coupure du LiF : 105 nm) permet d'exploiter au mieux les niveaux d'énergie et les résonances de différents milieux non linéaires (gaz rare, vapeur métallique, molécules telles que H_2 , NO ...) sans la contrainte du jet supersonique.

2. INGENIERIE DU « PHOTON HARMONIQUE »

Les progrès considérables réalisés au cours de ces dix dernières années sur les lasers (lasers injectés, excimères, oscillateur paramétrique optique (OPO) affiné, etc.), les cristaux non linéaires (BBO, LBO), les méthodes d'amplification large bande qui permettent la production d'impulsions de plus en plus courtes, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optique non linéaire. Les densités de puissance des lasers focalisés dans un milieu gazeux, atteignent aisément des valeurs $> 10^{10}$ W/cm² entraînant une réponse non linéaire de celui-ci : $P = \chi^{(1)} E_1 + \chi^{(2)} E_1.E_2 + \chi^{(3)} E_1.E_2.E_3 + \dots$ où les $\chi^{(i)}$ correspondent aux différents coefficients de susceptibilité électrique. Depuis la première publication [14] sur la production de rayonnement VUV à 118 nm (10.5 eV) par génération dans le xénon de la troisième harmonique d'un laser nano-seconde Nd :YAG triplé, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont permis de mieux contrôler les différents paramètres qui agissent sur la qualité et l'intensité du rayonnement VUV créé. Dans le cas le plus simple, celui du mélange à quatre ondes résonnant (somme ou différence), I_{VUV} peut s'exprimer par $I_{VUV} \propto N^2 |\chi^{(3)}|^2 F(b\Delta k) I_{UV}^2 I_{VIS}$ où $F(b\Delta k)$ représente un facteur d'accord de phase dépendant de N et des conditions de focalisation (b correspond au paramètre confocal et Δk représente le désaccord des vecteurs d'onde $\Delta k = k_{VUV} - (2k_1 \pm k_2)$).

Ainsi, avec des milieux non linéaires modèles confinés en cellule tels que les gaz rares ou les vapeurs métalliques, la génération de rayonnement VUV cohérent (ns, ps et fs) peut être obtenue pratiquement à façon dans le domaine 6-11 eV. Par un choix judicieux des fréquences et des durées d'impulsion des lasers de pompe, des pressions et des mélanges de gaz (gaz de dispersion négative ou positive), une véritable ingénierie du « photon harmonique » permet toutes sortes de combinaisons : par exemple, création de rayonnement VUV accordable avec une extrême finesse spectrale (meilleure que 8×10^{-3} cm⁻¹) pour de la spectroscopie VUV à haute résolution [15], ou à longueur d'onde fixe, mais avec un rendement de conversion excellent atteignant le 1% [16] ou plus [17], production de rayonnement VUV pico-seconde avec des lasers solides [18-19] ou femto-seconde en utilisant des lasers à excimères KrF [20-22] ou ArF [23]. Il est à noter que les lasers à excimères KrF et ArF ont des fréquences d'émission qui, par coïncidence, permettent d'atteindre, à 2 photons, différents niveaux d'énergie de la configuration $np^5(n+1)p$ ou $np^5(n+2)p$ du Xe, Ar ou Kr. Cette particularité peut être mise à profit pour créer du rayonnement VUV accordable $\omega_{VUV} = 2\omega_1 - \omega_2$ en simplifiant l'arrangement des lasers [24] ou pour produire du rayonnement VUV femto-seconde en combinant impulsion UV nano-seconde et visible femto-seconde [25].

Toutefois, les sources VUV produites par mélange de fréquences restent encore des objets de laboratoire. Un certain nombre de difficultés instrumentales liées, soit à la création du VUV (accord de phase, finesse spectrale des lasers de pompe, compétition entre différents processus comme par exemple le troisième harmonique $\omega_{VUV} = 3\omega_{UV}$ ou l'oscillation paramétrique optique $2\omega_{UV} = \omega_1 + \omega_s$ créée sur du bruit, saturation, effet Kerr, etc.), soit à son utilisation (four heat pipe dans le cas des vapeurs métalliques, jet de gaz rare dans le cas du processus somme, stabilité, plage d'accordabilité) subsistent. Pour des applications de type industriel il est nécessaire de développer une source de configuration aussi simple que possible, intense et fiable.

3. UNE SOURCE VUV « TOUT SOLIDE » A 10 eV

Nous proposons ici une solution relativement simple pour obtenir du VUV autour de 10 eV avec un laser accordable de densité d'énergie modeste 10^{10} W/cm² dans le domaine nano-seconde [26]. Ce système (μ J et ns), essentiellement évolutif (possibilité d'énergie mJ et durée d'impulsion ps) et fiable, permet d'ores et déjà des applications très diversifiées, depuis la spectroscopie des agrégats de gaz rares [27] jusqu'au diagnostic et à la transformation sub-micronique de surfaces de Téflon [28] ou, encore, la mesure de la photoconductivité induite d'un film de diamant synthétique obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [29].

Notre source est basée sur des effets non linéaires de mélange de fréquences à quatre ondes dans une vapeur de mercure utilisée à température ambiante. Bien que la pression de vapeur soit très faible ($N_{\text{Hg}} \approx 4 \times 10^{13} \text{ at/cm}^3$) à 20 °C, le rayonnement VUV est produit avec un bon rendement de conversion (5×10^{-4}) grâce à un effet d'amplification par double résonance (Fig.1a) qui met en jeu, une résonance à deux photons ($6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$) et une résonance à trois photons ($6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$). Par balayage d'un seul laser accordable, doublé en fréquence, il est possible de créer, par le processus somme $\omega_{\text{VUV}} = 2\omega_{\text{UV}} + \omega_{\text{vis}}$ (où $\omega_{\text{UV}} = 2\omega_{\text{vis}}$), deux émissions à 125.140 nm et 125.046 nm (Fig.1b).

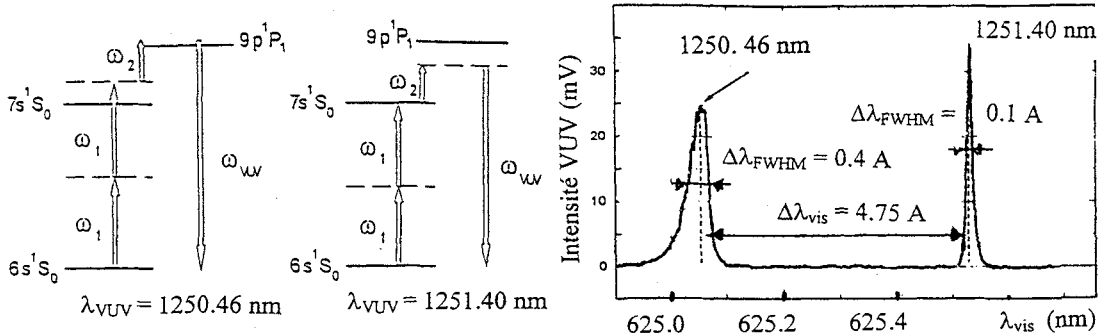


Figure 1 : (a) Diagramme d'énergie du mercure illustrant les résonances à 2 et 3 photons. (b) Emissions VUV créées par balayage du laser accordable (λ_{vis})

En utilisant un oscillateur paramétrique optique, affiné ($\Delta\nu < 0.2 \text{ cm}^{-1}$) et doublé en fréquence par un cristal de BBO (VEGA 102 pompé par un laser Nd :YAG, injecté et triplé en fréquence, de Thomson CSF laser/B.M.Industries), associé à un dispositif en zig-zag (Fig 2), constitué de deux miroirs dichroïques, de deux prismes et d'un achromat ($f=387 \text{ mm}$), nous disposons d'une source VUV « tout solide », pulsée (6 ns), intense ($10 \mu\text{J}/\text{impulsion}$ à 10 Hz), d'une extrême stabilité, et présentant, de plus, l'avantage d'une **grande simplicité d'utilisation**. Le zig-zag permet de contrôler l'intensité et l'état de polarisation (rectiligne ou circulaire) du faisceau VUV par introduction de lames de retard $\lambda/2$ et $\lambda/4$. Derrière la cuve au mercure, le faisceau VUV, collimaté par une lentille en fluorure de lithium (LiF), est séparé des faisceaux pompes, UV et visible, par un prisme de Pellin Broca en MgF_2 .

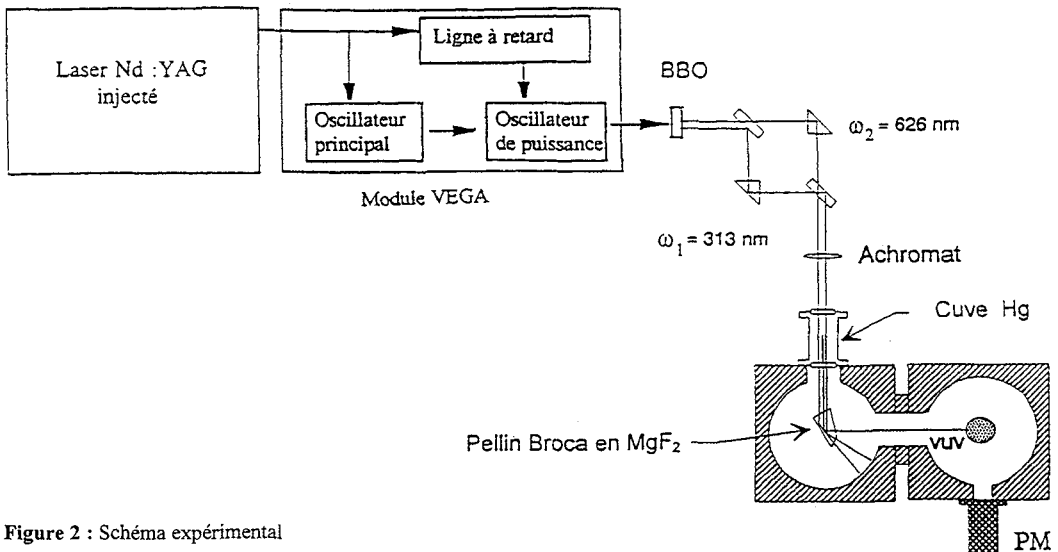
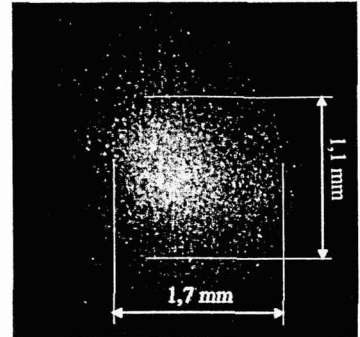


Figure 2 : Schéma expérimental

Le rayonnement VUV peut alors être utilisé pour transformer [28] ou sonder par luminescence une surface (Fig. 3) de polymère. Les potentialités de la source VUV « tout solide » à 125 nm sont démontrées. Il est maintenant envisagé d'étudier diverses solutions (injection à travers un milieu excimère Ar₂^{*}, plasma de mercure) qui permettraient d'augmenter encore sa brillance. Par ailleurs, une étude est en cours sur la possibilité de créer du rayonnement VUV avec des faisceaux non paraxiaux [30]. Une telle solution permettrait de nous affranchir d'une optique de séparation des faisceaux VUV/UV/visible et donc de gagner encore en intensité.

Figure 3 : Image du faisceau VUV avec un seul tir laser ($\Phi \approx 2$ mm) en utilisant du polyéthylène naphthalate (PEN)



Référence

1. K. Watanabe, E. Inn and M. Zelikoff, *J. Chem. Phys.*, 21, 1026 (1953)
2. K. Yamanouchi and S. Tsuchiya, *J. Phys. B*, 28, 133 (1995)
3. M. Maeda and B.P. Stoicheff, *Laser Techniques in the VUV* (1984)
4. U. Berzinsh, L. Caiyan, R. Zerme and S. Svanberg, *Phys. Rev.A*, 55, 1836 (1997)
5. Th. Glenewinkel-Meyer, J.A. Bartz, G.M.Thorson and F.F. Grin, *J. Chem. Phys.*, 99, 5944 (1993)
6. R. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, H.R. Volpp, J. Wolfrum, R.K. Vatsa and H.S Yoo, *J. Chem Phys.* 107, 779 (1997)
7. M. de Vries, D. J. Elloway, H. R. Wendt and H. Hunziker, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 3321 (1992)
8. C.H. Becker, *Fres. J. Anal. Chem* 341, 3 (1991)
9. T. Munakata and T. Kasuya, *Jap. J. Appl. Phys.* 28, 1677 (1989)
10. U. Streller, B.Li, A. Kraabe and Schwentner, *App. Surf. Sci* 96-98, 448 (1996)
11. U. Streller, B. Li, H. Raaf and N. Schwentner, *Synchrotron Rad. News*, 10, 27 (1997)
12. J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashino, K. Toyoda and K. Midorikawa, *Appl. Surf. Sci.*, 127-129, 793 (1998)
13. J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, *Appl. Phys. A* 64, 477 (1997)
14. A.H. Kung, J.F. Young and S.E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* 28, 301 (1973)
15. H. Hilbig and R. Wallenstein, *Appl. Opt*, 21, 913 (1982)
16. C.H. Muller, D.D. Lowenthal, M.A. DeFaccio and A.V. Smith, *Opt. Lett*, 13, 651 (1988)
17. C. Dorman and J.P. Marangos, *Phys. Rev. A*, 58, 4121 (1998)
18. R.A. Ganaev and T. Usmanov, *Quantum Electronics*, 26, 903 (1996)
19. J. Kutzner and H. Zacharias, *Appl. Phys B*, 66, 571 (1998)
20. A. Tunnermann, K. Mossavi and B. Wellegehausen, *Phys. Rev. A.*, 46, 2707 (1992)
21. J.H. Glowina, D.R. Gnass and P.P. Sorokin, *J.O.S.A.B*, 11, 2427 (1994)
22. B. Wellegehausen, K. Mossavi, A. Egbert, B.N. Chichkov, H. Welling, *Appl. Phys. B* 63, 451 (1996)
23. A. Nazarkin, G. Korn, O. Kittelmann, J. Ringling and I.V. Hertel, *Phys. Rev. A*, 56, 671 (1997)
24. S. A. Meyer and G. W. Faris, *Opt. Lett*, 23, 204 (1998)
25. H.H. Fielding, Q. Hong, S. Solans, A.J. Langley, S. Schlorholz, W. Shaikh and P.F. Taday, *Opt. Comm.* 123, 129 (1996)
26. L. Museur, W.Q. Zheng, A. Kanaev and M.C. Castex, *IEEE J.of Sel.Topics in QEL*. 1, 900 (1995)
27. A.V. Kanaev, L. Museur and M.C. Castex, *J. Chem. Phys.*, 107, 4006 (1997)
28. D. Riedel and M.C. Castex, *SPIE « Laser Surface Processing »* vol 3404 p.234 (1997)
29. F. Foulon, P. Bergonzo, C. Borel, C. Jany, R.D. Marshall, A. Brambilla, D. Riedel, L. Museur, M.C. Castex and A. Gicquel, *J. of Appl Phys*, 84,5331 (1998)
30. D. Riedel (Thèse de l'Université Paris-Nord ,18 novembre 1998)