

Interaction d'impulsions VUV intenses avec les solides luminescents

A. Belsky¹, B. Carré², N. Fedorov¹, E. Feldbach³, J. Gaudin⁴, S. Guizard⁴, G. Geoffroy⁴, M. De Grazia², M. Kirm³, P. Martin¹, H. Merdji², V. Nagirnyi³, G. Petite⁴ et A. Vasil'ev⁵

¹ Laboratoire CELIA, Université de Bordeaux I, CEA-CNRS, 351 cours de la Libération, 33400 Talence, France

² Service des Photons Atomes et Molécules, CEA/Drecam, 91191 Gif-sur-Yvette, France

³ Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

⁴ Laboratoire des Solides Irradiés, CEA/DRECAM, CNRS and École Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

⁵ Department of Optics and Spectroscopy, Moscow Lomonosov University, 11234 Moscow, Russia

Résumé. Nous présentons les résultats d'études de luminescence résolue en temps émise par des cristaux sous excitation par des photons VUV issus de la génération d'harmoniques d'ordre élevé. L'utilisation d'un laser Ti-Sa PLFA à Saclay, qui délivre des impulsions d'une énergie de 13 mJ et d'une durée de 35 fs à 1 KHz, pour la génération des harmoniques dans l'Argon et la microfocalisation du faisceau VUV nous ont permis de faire varier la densité du rayonnement sur la cible dans une large gamme. Nous avons étudié l'effet de la densité d'excitation VUV sur la luminescence intrinsèque de cristaux à large bande interdite (CdWO_4 et BaF_2). En fonction de la densité d'excitation VUV nous avons observé les modifications des spectres d'émission et de la cinétique de la luminescence excitonique. Quand la densité d'excitation VUV croît, le rendement de la luminescence diminue et apparaissent dans la cinétique de luminescence des composantes rapides. Le profil de la courbe de déclin devient alors complexe avec une forte déviation de la loi exponentielle dans sa partie initiale.

1. INTRODUCTION

Les progrès récents dans le développement des sources de rayonnements ionisants femtosecondes marquent une nouvelle étape dans les études fondamentales de l'interaction d'un photon VUV-X avec la matière. Le nombre de photons dans une impulsion harmonique d'ordre élevé est au moins 1000 fois supérieur au nombre de photons dans une impulsion de rayonnement synchrotron. Compte-tenu de la focalisation de cette impulsion sur la surface de cristal et de la très courte profondeur d'absorption pour les photons VUV, on peut ainsi atteindre une distance moyenne entre les excitations comparable à la distance d'interaction. Pour la première fois ces effets de forte densité créée par une impulsion des harmoniques VUV ont été observés par la modification de la cinétique de la luminescence [1].

Dans les cristaux luminescents les phénomènes qui entrent en jeu dans la zone de grande densité des excitations électroniques sont contrôlés essentiellement par l'interaction dipôle-dipôle entre les excitons. Cette interaction se manifeste par la diminution de rendement de luminescence des excitons accompagnée de la modification du profil de la courbe de déclin où apparaissent des composantes rapides. La présence dans le cristal de plusieurs types d'excitations électroniques rend les interactions plus complexes. Un autre phénomène amplifié par la forte densité des excitations électroniques est la création des défauts ; ces défauts peuvent jouer le rôle de pièges en retardant la liaison d'une paire électron trou en un exciton.

Nous présentons les résultats de mesures de la cinétique du déclin de luminescence pour deux cristaux luminescents différents excités par un faisceau microfocalisé de rayonnement harmoniques

d'ordres élevés. Le premier, CdWO_4 , est connu pour sa forte résistance aux radiations ionisantes, et possède donc une très faible concentration de défauts pouvant jouer le rôle de centres de piégeage. Son spectre de luminescence comporte une seule bande centrée autour de 450 nm. Cette luminescence est attribuée à l'émission des oxyanions excités (WO_4^{2-})*, ou, autrement dit à un exciton moléculaire. Le déclin de cette émission a un caractère exponentiel avec un temps caractéristique proche de 15 μs . Le second cristal, BaF_2 , est un scintillateur très prometteur à cause de sa luminescence ultra violette ultra brève. Cette luminescence connue sous le nom de « crossluminescence (CL ») ou « Auger free luminescence », possède un déclin exponentiel avec un temps caractéristique de 0.9 ns. Son origine est liée à la particularité de la structure électronique du BaF_2 ; en effet, dans ce cristal, le processus Auger est interdit pour un trou créé dans la couche de cœur 5p du Ba ; ainsi pour ce trou il ne reste qu'une seule voie de relaxation possible, radiative. Dans le spectre de luminescence du BaF_2 est aussi présente la bande d'émission des excitons auto piégés, qui a son maximum près de 300 nm et un temps caractéristique de déclin à la température ambiante proche de 600 ns.

2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les expériences ont été réalisées sur l'installation PLFA (Plate -Forme Laser Femtoseconde Accordable) du CEA à Saclay. Ce laser Ti-Sa amplifié délivre à la cadence de 1 kHz et à une longueur d'onde de 800 nm des impulsions d'une durée de 35 fs et d'une énergie de 13 mJ. La ligne de génération d'harmoniques d'ordres élevés est composée de trois chambres.

Dans la première enceinte, dite chambre de génération, le faisceau IR est focalisé par une lentille de 4 m de focale dans une cellule de 4 cm de longueur contenant un gaz rare, Argon ou Xénon. L'interaction du faisceau laser avec le gaz génère les harmoniques impaires d'ordre élevé. Ce processus de génération d'harmoniques, qui est en compétition avec l'ionisation du milieu générateur, est optimisé en changeant plusieurs paramètres : la pression du gaz dans la cellule, la focalisation, l'énergie et l'ouverture du faisceau. Pour plus de détails sur les mécanismes de génération, sur les modèles théoriques et les propriétés des harmoniques, voir l'article de revue et ses références. [2]. Nous utilisons en général une énergie de 5 à 9 mJ et une ouverture de faisceau de 25 mm.

Les deux faisceaux sont colinéaires d'où la nécessité d'un système optique pour les séparer. Cette séparation est réalisée dans la seconde enceinte, dite chambre de sélection. Le faisceau VUV est réfléchi par deux lames en silice qui sont transparentes et traitées anti-reflet pour le faisceau IR à 800 nm. Finalement le faisceau IR résiduel est éliminé au moyen d'un filtre mince (épaisseur 70 nm) d'Aluminium qui est transparent pour les harmoniques d'ordre supérieur à 13 (énergie de photons supérieures à 20 eV). Ainsi aucun rayonnement IR n'est détecté dans la chambre d'interaction au cours des expériences. Le spectre des harmoniques n'a pas été mesuré au cours de cette expérience. Dans

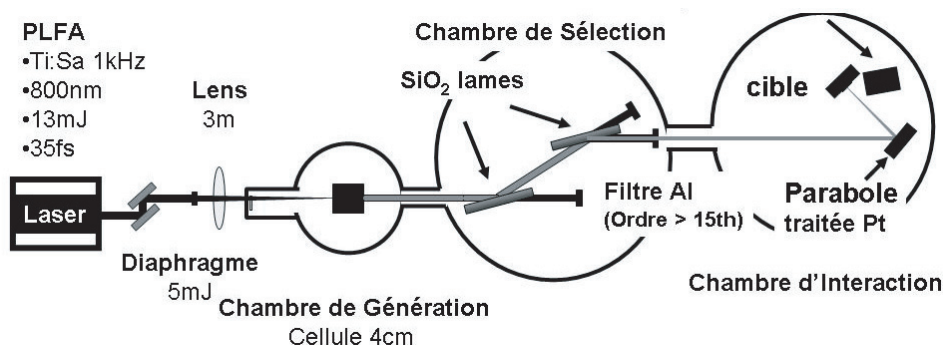


Figure 1. Schéma de la chaîne de génération et de la sélection des harmoniques d'ordre élevé.

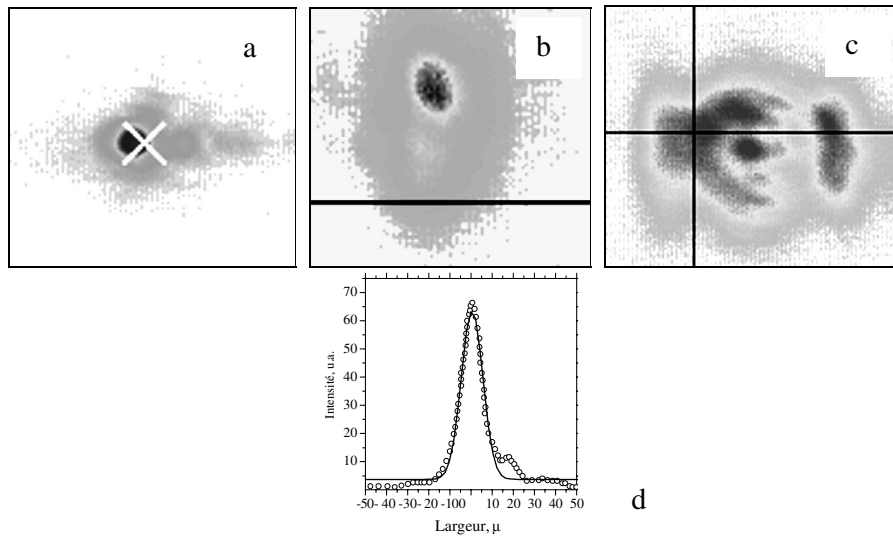


Figure 2. Images des « spots » du faisceau au foyer (a), à la distance de 0.5 mm du foyer (b) et à 1 mm (c). La figure 2d (points) présente la section horizontale qui passe par le maximum du « spots » mesuré au foyer (la ligne continue est un ajustement calculé par une courbe gaussienne).

le cas du Xénon, et compte tenu de nos conditions expérimentales on estime que les harmoniques jusqu'à l'ordre 25 sont générées. Le faisceau VUV incident sur l'échantillon se compose donc des harmoniques 13 à 25 (énergies de photons de 20, 15 eV à 38.75 eV) avec probablement un maximum pour les harmoniques 17 à 21. Enfin le système de focalisation, le porte échantillon et l'optique de détection de la luminescence sont situés dans la chambre d'interaction. Les harmoniques transmises par le filtre d'aluminium sont focalisées par un miroir parabolique hors-axe recouvert d'une couche de platine. Tous les déplacements – translations et rotations nécessaires au réglage du miroir parabolique et au positionnement de l'échantillon sont assurés par des platines motorisées sous vide, ce qui permet des positionnements précis et reproductibles. Le réglage de ce miroir parabolique, d'une focale de 10 cm, est ajusté en optimisant le foyer à 800 nm. Le meilleur foyer du faisceau, mesuré à 800 nm, a un diamètre total de $15 \mu\text{m}$ à $1/e$ (voir la figure 2). Nous supposons que le faisceau VUV présente les mêmes caractéristiques spatiales

La luminescence est collectée avec une lentille de 30 mm de focale qui focalise la luminescence à l'entrée d'une fibre optique qui assure le transport de la lumière jusqu'à la fente d'entrée d'un monochromateur. L'analyse des spectres de luminescence est réalisée à l'aide d'un monochromateur TRIAX190 (Jobin-Yvon) équipé de trois réseaux interchangeables pour couvrir le domaine spectral de 180 nm à 1000 nm avec différentes résolutions. Le TRIAX190 possède deux sorties équipées des détecteurs ; sur la première sortie du champ plan est installée une caméra CCD qui détecte une partie de spectre avec une largeur de 100 à 400 nm en fonction de la dispersion du réseau choisie. Sur l'autre sortie, équipée d'une fente variable, est installé un photomultiplicateur rapide. Pour l'enregistrement des courbes de déclin de la luminescence nous avons utilisé un « Picosecond Time-Analyzer » (ORTEC) avec une résolution ultime de 3 ps. La réponse du photomultiplicateur permet d'obtenir une résolution temporelle finale proche de 100 ps.

Le nombre de photons VUV sur la cible peut être estimé en connaissant l'énergie utilisée pour générer les harmoniques (5 à 10 mJ), et en utilisant un facteur de conversion pour la génération d'harmoniques dans Ar de 3×10^{-6} [3, 4]. Ceci conduit à une énergie de 15 – 30 nJ par harmonique à la source. Le nombre des harmoniques de plateau passant par le filtre est au moins 5, donc l'énergie à la source est proche de 100 nJ. Le rendement global du système optique (réflectivité des deux lames de

silice et de la parabole, transmission du filtre en Aluminium) qui a été mesuré égal à 1% nous amène à une énergie de 1 nJ sur l'échantillon, soit environ 2×10^8 photons par impulsion. Nous avons également mesuré le nombre de photons VUV au moyen d'une photodiode calibrée. Cette mesure donne un nombre de photons de 4×10^7 . Il est possible que le rendement de cette diode ait diminué ou que le rendement de génération des harmoniques soit inférieur à celui obtenu avec des intensités plus élevées (régime de saturation [3,4]). Le nombre réel est très certainement situé entre les valeurs estimée (2×10^8) et mesurée (4×10^7). Il est également utile d'estimer la densité d'excitations induite ; compte tenu de la taille du faisceau au foyer et de la profondeur de pénétration du rayonnement VUV (10 - 10 nm), nous obtenons $\sim 5 * 10^{19}/\text{cm}^3$.

Pour faire varier la densité du faisceau VUV sur la cible, cette dernière est déplacée du point focal de la parabole le long de l'axe optique. Ce déplacement introduit non seulement une diminution de la densité d'excitation, mais également une distorsion de la distribution de la densité (voir fig. 2). Si le profil d'éclairement mesuré au foyer est proche de la forme gaussienne (fig. 2d), quand la cible s'éloigne du foyer, la forme de la tâche sur la cible devient complexe et ne peut plus être approximé par une gaussienne. Ces déformations du profil du « spot » limitent la précision du calcul de la densité d'excitations pour chaque position de la cible. Il nous paraît évident tout de même que l'éclairement maximal dans le spot diminue avec l'augmentation de la distance cible-foyer. Pour cette raison nous indiquons cette position de la cible au lieu de la densité d'excitations.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus pour le cristal de CdWO_4 (fig. 3) montrent clairement l'effet de l'interaction des excitons, qui varie en fonction de la densité d'excitations. Les profils des courbes de déclin manifestent une forte accélération dans leur partie initiale. Cette accélération est plus importante pour la courbe mesurée au foyer. Nous constatons aussi que le rendement de luminescence diminue avec l'augmentation de la densité d'excitations. Il faut noter que, le système optique de collection de luminescence a été ajusté pour la position du cristal au foyer, donc son déplacement hors du foyer peut provoquer une partie de la diminution du signal mesuré. Cet effet ne change pas la tendance à la croissance du rendement de luminescence avec la diminution de la densité d'excitations. L'analyse détaillée de la cinétique de la luminescence de CdWO_4 est présentée dans notre deuxième article publié dans ce journal [5].

D'après les modèles que nous avons élaboré cette partie initiale devrait mettre en jeu une échelle picoseconde voire sub-picoseconde. Le détecteur que nous avons utilisé limite la résolution à une centaine de picosecondes. Malgré cette limitation, en se basant sur nos modèles de processus d'interaction et en tenant compte des paramètres du faisceau VUV et du cristal nous avons pu obtenir à partir des cinétiques mesurées l'estimation de la distance caractéristique de l'interaction dipôle-dipôle des excitons dans ce cristal.

Ces effets d'interaction ont été observés dans le BaF_2 de façon beaucoup plus marquée ; la déviation du profil de déclin exponentiel est en particulier très claire. On peut ainsi décomposer cette courbe de déclin présentée sur la figure 4a en trois phases. La première phase est caractérisée par un déclin cent fois plus rapide (~ 1 ns) que le temps caractéristique de recombinaison des excitons dans BaF_2 à la température ambiante (600 ns). Cette phase initiale est sûrement contrôlée par la destruction des excitons dans la zone de grande densité. Dans ce cristal coexistent deux types d'excitations électroniques responsables de deux types de luminescence : le premier type sont les excitons, le second type est bien spécifique de ce solide et correspond à des trous localisés sur un niveau de cœur 5p du Ba. Le trou seul recombine avec un électron de valence en émettant un photon de crossluminescence (à 220 nm) avec un temps caractéristique de 0.9 ns (son déclin est présenté par la figure 4b). La présence d'un exciton à une distance inférieure au rayon d'interaction fait que la relaxation Auger du trou devient possible ; ainsi les trous peuvent être considérés comme des « tueurs » efficaces des excitons. Étant donné que pour des énergies d'excitation de 20 à 50 eV la concentration des trous 5p du Ba est supérieure ou égale à la

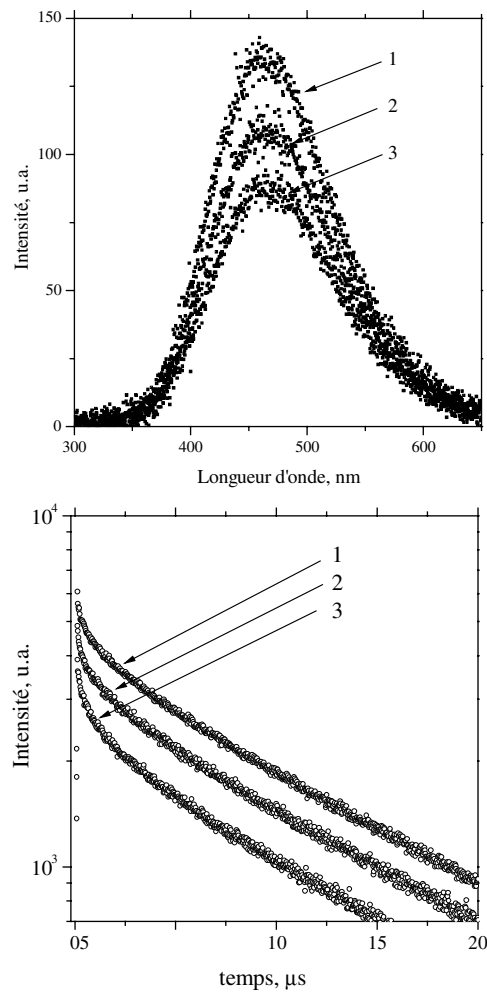


Figure 3. Spectre de luminescence (a) de CdWO₄ mesuré avec une CCD et cinétique de luminescence (b) à 450 nm mesurée avec un PM. Excitation par des impulsions d'harmoniques VUV d'éclairement variable : 3 – éclairement est maximal, le cristal est au foyer de miroir, 2 - hors du foyer de 0.5 mm, 1 - hors du foyer de 1 mm.

concentration des excitons durant la première nanoseconde, l'interaction des excitons avec les trous de niveau de cœur est donc vraisemblablement responsable de la forte décroissance du rendement lumineux des excitons pendant les premières nanosecondes. La durée de la première phase du déclin des excitons trouvée similaire à celle du déclin de la crossluminescence est en complet accord avec cette hypothèse.

La présence dans ce cristal d'une concentration non négligeable de pièges à électrons (lacune du fluor) contribue à la création de la partie montante de la courbe de déclin lors de la deuxième phase. Cette phase, clairement visible sur la courbe mesurée pour un éclairement maximal, voit sa contribution diminuer avec la baisse de la densité d'excitations. On peut supposer qu'à forte densité on crée d'avantage de défauts dans le cristal.

L'interaction entre les excitons, qui est le processus dominant dans le cristal de CdWO₄, est aussi observée dans BaF₂. La variation de temps caractéristique du déclin dans l'intervalle entre 100 ns et 500 ns, qui suit la phase de montée, est présentée sur la figure 4c. Cette variation est systématique, l'accélération est maximale au foyer, mais l'effet est moins visible que dans le cas de CdWO₄ ; dans BaF₂ c'est la troisième phase du déclin des excitons et elle subit naturellement l'influence des phases

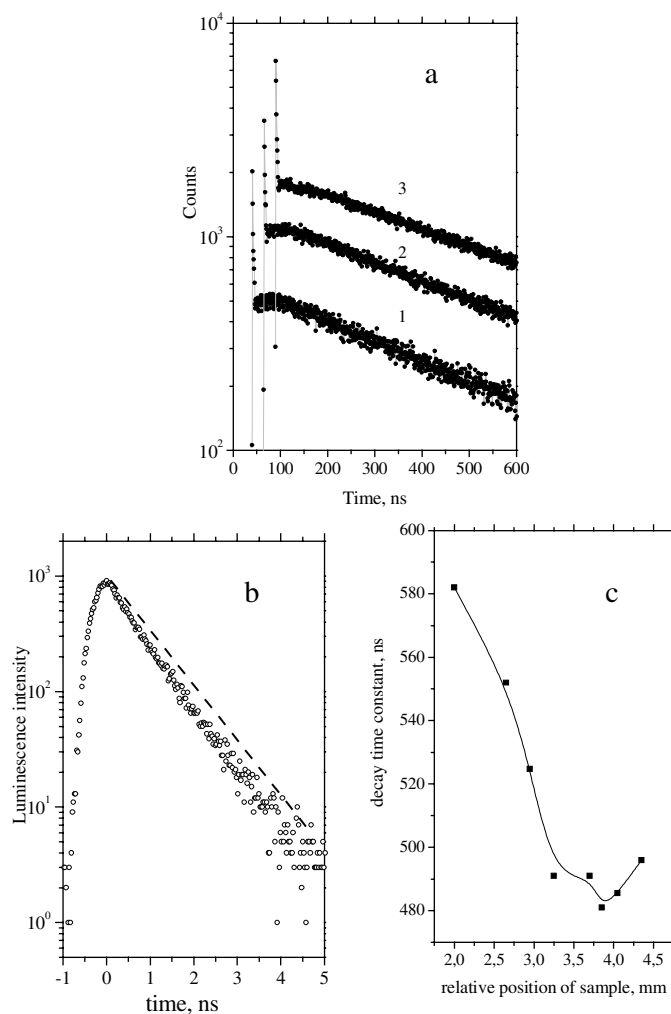


Figure 4. Courbes de déclin de la luminescence des excitons dans BaF_2 (partie (a)), mesurées au foyer (courbe 1, position relative 4 mm), hors du foyer de 0.5 mm (courbe 2, position relative 3.5 mm) et hors du foyer de 1 mm (courbe 3, position relative 3 mm). La partie (b) présente la cinétique du déclin de crossluminescence. La partie (c) montre la variation du temps caractéristique de déclin des excitons en fonction de la position du cristal par rapport au foyer.

précédentes. La distribution spatiale des excitons est contrôlée non seulement par la densité initiale des photons VUV, mais aussi par les deux processus précédents, qui tous les deux conduisent à une diminution de la densité des excitons.

4. CONCLUSION

Ces expériences marquent le début d'études systématiques des phénomènes de création, de relaxation et d'interaction des excitations électroniques dans les matériaux solides à large bande interdite excités par des impulsions VUV-X intenses et ultra brèves. La possibilité de disposer à l'heure actuelle d'impulsions VUV et XUV femtosecondes sélectionnées spectralement permet d'aborder les études dynamiques subs et ainsi d'avoir accès aux processus primaires de relaxation des excitations électroniques dans ces

milieux. L'observable luminescence permet avec l'aide de modèles adaptés d'obtenir des informations inédites sur les étapes de dégradation et de répartition de l'énergie dans ces milieux diélectriques au cours du temps. Nous avons obtenus de nouveaux résultats sur les interactions entre excitations électroniques et l'amélioration des techniques utilisées (génération des harmoniques, focalisation...) permet d'envisager l'observation d'effets nouveaux.

Remerciements

Cette étude a été en partie financée par le « MarieCurie Research Training Networks XTRA » (MRTN-CT-2003-505138) et le Initiative of Infrastructure LASERLAB-EUROPE (RII3-CT-2003-506350). Nous remercions vivement le personnel du groupe PLFA à Saclay pour son savoir faire, son efficacité et son amabilité de tous les jours.

Références

- [1] P. Martin, A.N. Belsky, E. Constant, E. Mével and F. Salin, IEEE Transactions. Nuclear Science 48 (2001) 1137-1142.
- [2] P. Salières, A. L'Huillier, Ph. Antoine et M. Lewenstein, Adv. Atom. Molec. Opt. Phys. **41**, 83-142 (1999).
- [3] J.-F. Hergott, M. Kovacev, H. Merdji, C. Hubert, Y. Mairesse, E. Jean, P. Breger, P. Agostini, B. Carré et P. Salières, Phys. Rev. A **66**, 021801 (2002).
- [4] Eiji Takahashi, Yasuo Nabekawa, Tatsuya Otsuka, Minoru Obara, and Katsumi Midorikawa, Phys. Rev. A, **66**, 021802(2002).
- [5] N. Fedorov, V. Nagirnyi, A. Vasil'ev, A. Belsky, B. Carré, E. Feldbach, J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, M. De Grazia, M. Kirm, P. Martin, H. Merdji et G. Petite, « Utilisation des matériaux luminescents pour la métrologie des faisceaux intenses UVX d'impulsions ultracourtes », cette issue.