

Lasers UV accordables compacts et efficaces

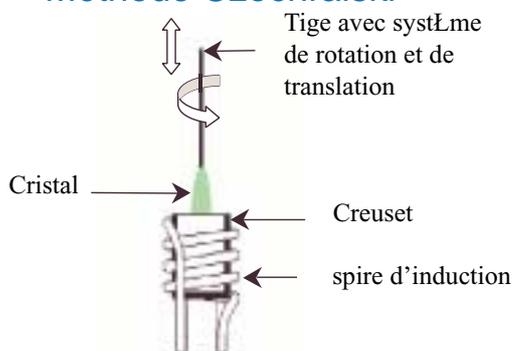
L'équipe Matériaux et Instrumentation Laser du Centre Interdisciplinaire de Recherches Ions Lasers (CIRIL) fabrique et étudie différents types de cristaux dopés par des ions de terres rares afin de pouvoir délivrer des rayonnements laser accordables dans le proche ultraviolet.

Le développement de sources laser accordables (ou non) en longueur d'onde dans l'ultra-violet représente un enjeu important pour des applications telles que la détection et le contrôle de polluants atmosphériques gazeux, l'étude de la combustion dans les moteurs à explosion, le micro-usinage et la photolithographie, la spectroscopie des semi-conducteurs à large bande interdite (GaN, SiC) ou dans les domaines de la médecine et de la biologie (soin des tissus en ophtalmologie et dermatologie, ...).

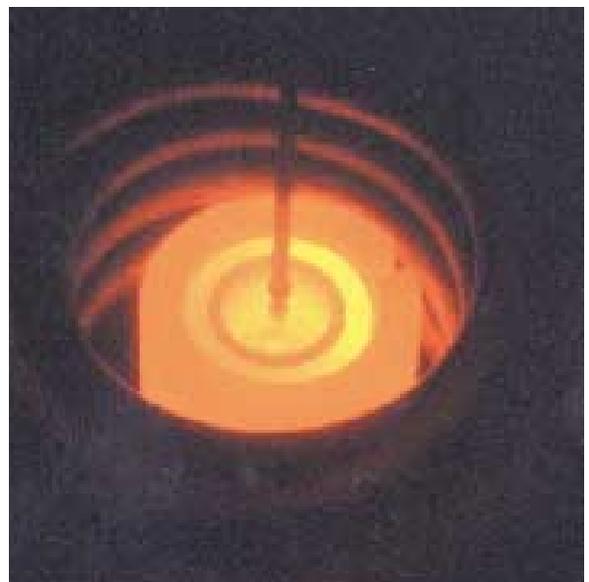
Actuellement, le choix des sources laser UV disponibles commercialement est restreint à a) des sources fonctionnant à longueur d'onde fixe : laser YAG : Nd en régime impulsionnel, triplé ou quadruplé en fréquence et laser à excimères ; b) des sources accordables en longueur d'onde : Ti : Saphir doublé ou triplé en fréquence, dont la qualité de faisceau, la flexibilité en longueur d'onde et la finesse spectrale sont obtenues au prix de solutions souvent complexes et onéreuses.

Une approche plus récente consiste à créer directement le rayonnement UV en utilisant les transitions $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ d'ions de terres rares dilués dans des cristaux à large bande interdite. Ces systèmes sont caractérisés par de nombreuses transitions vibroniques permises qui les rendent largement accordables. Le domaine spectral d'émission dépend de l'ion considéré et de la matrice d'accueil. Les systèmes laser actuels utilisent l'ion cérium Ce^{3+} dans différentes matrices cristallines fluorées telles que $LiSrAlF_6$ ou $LiCaAlF_6$, mais aussi $LiYF_4$ ou plus récemment $LiLuF_4$ (fig. 1). Ce dernier

Méthode Czochralski



La méthode Czochralski est une technique de synthèse de monocristaux par tirage à partir d'un bain en fusion. Cette méthode a pour avantage de permettre la croissance de cristaux de grande dimension et de très bonne qualité optique. Le four, conçu et réalisé dans notre laboratoire, est équipé d'un système de chauffage par induction et permet un contrôle visuel lors de la synthèse.



matériau est particulièrement prometteur puisqu'il présente des performances laser inégalées (rendement, seuil, tenue au flux UV, concentration possible en ion Ce^{3+} et plage d'accord complémentaire de celles du $LiCaAlF_6$ et du $LiSrAlF_6$).

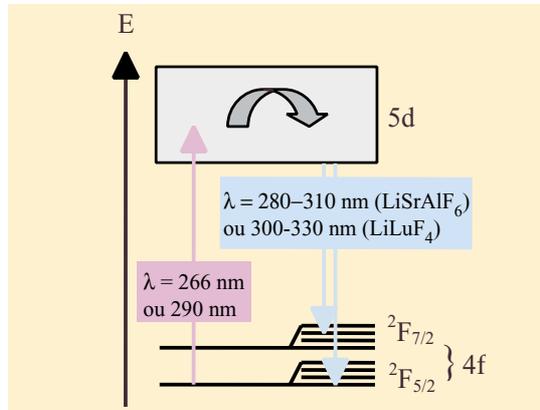


Figure 1 : Schéma des niveaux d'énergie du Ce^{3+} et du fonctionnement laser dans le $LiSrAlF_6$ ou le $LiLuF_4$.

Les cristaux de $Ce : LiLuF_4$ initialement synthétisés à l'Université du Mans (J.Y. Gesland) sont maintenant fabriqués au CIRIL à l'aide d'un bâti spécialement conçu pour la synthèse des cristaux de fluorure et fonctionnant selon la méthode dite de Czochralski (voir encadré). Ces cristaux, gage de leur qualité optique, ne souffrent pas des effets de solarisation (création de centres colorés induits par les rayonnements UV) néfastes aux émissions laser, et ceci même pour des fluences de pompage très élevées. Un système compact et portable constitué de deux cavités laser en cascade a ainsi été mis au point (fig. 2). La première cavité contient un cristal de $Ce : LiSrAlF_6$ pompé par un laser Nd : YAG quadruplé en fréquence afin d'émettre dans l'UV ($\lambda = 266$ nm). La cavité suivante utilise un cristal de $Ce : LiLuF_4$. L'accord en longueur d'onde de chacune des cavités est obtenu à l'aide de prismes de Brewster placés intra-cavité. Le laser $Ce : LiSrAlF_6$ présente un rendement de 27 % et est accordable entre 285 et 310 nm. A ce jour, nous avons obtenu avec le laser $Ce : LiLuF_4$ un rendement de 37 % (près de 50 % sans prisme intracavité) et une plage d'accord complémentaire qui s'étend de 304 à 333 nm.

L'excellente qualité du faisceau de sortie de la cavité $Ce : LiSrAlF_6$ nous a également permis d'utiliser ce système comme source de pompage d'une mini-cellule Raman à hydrogène, et d'obtenir ainsi deux raies accordables anti-Stokes autour de 240 et 260 nm et quatre raies accordables Stokes autour de 335, 390, 465 et 590 nm. Grâce à cette expérience, nous envisageons maintenant un ensemble laser très compact obtenu en combinant le Nd : YAG comme pompe et

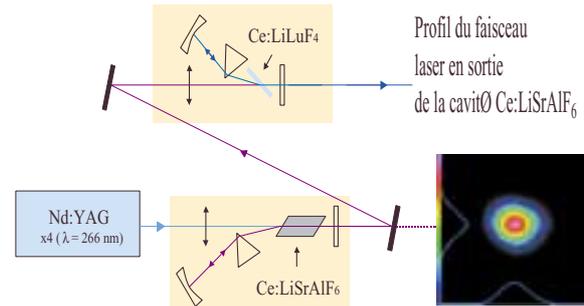


Figure 2 : Cavités laser en cascade $Ce : LiSrAlF_6$ et $Ce:LiLuF_4$, pompées par minilaser Nd : YAG pompé par diode ($\lambda = 266$ nm, $E = 5$ mJ, durée d'impulsion $t = 8$ ns, taux de répétition de 20 Hz).

les différents éléments $Ce : LiSrAlF_6$, $Ce : LiLuF_4$ et la cellule Raman. Ainsi, des impulsions nanosecondes couvrant un domaine spectral allant d'environ 235 à 730 nm seraient délivrées.

Des études ont débuté pour comprendre et améliorer le fonctionnement des systèmes laser existants (optimisation des optiques et des cristaux, affinement spectral, ...) et pour en découvrir de nouveaux. Le premier axe concerne les matrices cristallines à travers une étude comparative théorique et expérimentale des propriétés optiques et des performances laser des deux isomorphes $LiYF_4$ et $LiLuF_4$. Elle est destinée à mieux appréhender le rôle bénéfique de l'ion Lu^{3+} . D'autre part, les ions Pr^{3+} et Nd^{3+} semblent intéressants en tant que dopant ou codopant du Ce^{3+} . Ces ions permettraient d'atteindre des rayonnements UV de plus courtes longueurs d'onde et pourraient être pompés par étapes (pompage multiphotons) à l'aide de rayonnements bleu-vert ou proche UV moins néfastes pour les matériaux.

Pour en savoir plus :

10 kHz continuously tunable $Ce:LiLuF_4$ laser, A.J.S. McGonigle, S. Girard, D.W. Coutts, R. Moncorgé, Electron. Lett. **35** (1999) 1640-1641 et références citées.

Spectroscopic investigations of the $4f5d$ energy levels of Pr^{3+} in fluoride crystals by excited-state absorption and two-step excitation measurements, M. Laroche, A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, R. Moncorgé, M. Thuau, J. Opt. Soc. Am. B **16** (1999) 2269-2277.

Contacts :

M. Laroche, S. Girard, 02 31 45 25 64
R. Moncorgé, moncorge@spalp255.ismra.fr

Une peinture moléculaire multicouche

Une équipe du Service de Chimie Moléculaire développe des procédés permettant de fabriquer des surfaces constituées de molécules organiques possédant des propriétés électriques ou optiques, tout en les ancrant à des substrats inorganiques.

Savoir préparer des films organiques constitués de macrocycles auto-assemblés semble une voie prometteuse pour obtenir une interface permettant des applications aussi diverses que les capteurs biologiques ou l'électronique moléculaire. Si la méthode la plus connue est la technique de Langmuir-Blodgett, les forces qui assurent dans ce cas la cohésion entre les couches constituantes sont faibles, limitant la stabilité de l'ensemble. Le but de ce travail est de remédier à cette faiblesse, grâce à la mise au point d'une méthode générale et modulable de greffage fort d'une part entre les couches et d'autre part à l'interface avec un substrat minéral.

Chaque couche, d'épaisseur mono-moléculaire, est formée de molécules macrocycliques conjuguées comme les porphyrines ou les phtalocyanines, et qui ont la propriété de complexer par les quatre atomes d'azote centraux des ions métalliques comme le Ruthénium II. Greffer ces macrocycles sur un substrat minéral requiert donc des molécules organiques d'une part aptes à se fixer perpendiculairement au substrat minéral et d'autre part capables de complexer l'ion métallique le long de l'axe orthogonal au plan formé par le macrocycle. Ce rôle de " colle moléculaire " peut être rempli par la molécule diisocyanobenzène (molécule 1, fig. 2) comportant deux groupements isocyanures (-NC) dont l'un se lie à la surface d'un substrat d'or ou de platine, tandis que l'autre peut servir de ligand de l'ion métallique.

Outre sa forte affinité pour la surface d'or et pour l'ion ruthénium II, le groupement isocyanure (-NC) présente l'avantage d'être aisément visible en spectroscopie infra-rouge. Les différentes étapes du greffage d'une monocouche de macrocycle peuvent

donc être suivies via la variation des fréquences des bandes de vibrations du -NC. La stoechiométrie du film hybride formé, déduite de l'analyse XPS (Xray Photoelectron Spectroscopy), est conforme à l'hypothèse de formation d'une monocouche compacte de macrocycle. Enfin, la microscopie à effet tunnel permet une visualisation directe du pavage quasi compact obtenu par cette méthode (fig. 1).

La réalisation de multicouches par cette même méthode suppose que l'on puisse répéter le même procédé avec une efficacité constante quelle que soit l'épaisseur du film. Ceci est possible si la réactivité chimique du macrocycle déposé reste forte vis à vis des ligands potentiels de l'ion métallique central. En effet, c'est un ligand qui doit "ponter" deux ions métalliques successifs d'une monocouche de macrocycles à la suivante.

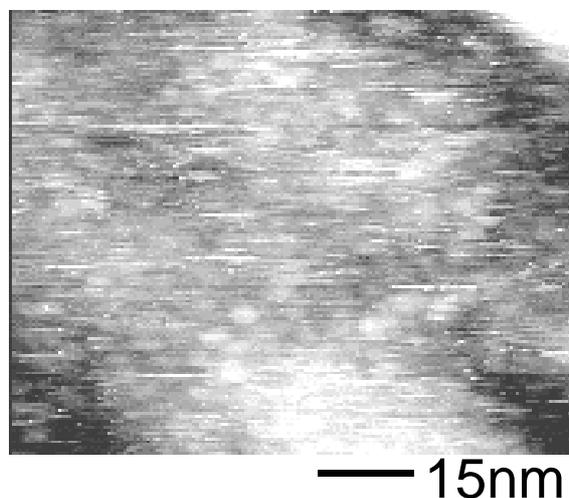


Figure 1 : Image du film hybride par microscopie à effet tunnel. Les objets circulaires clairs ont un diamètre moyen de 2 nm compatible avec la taille d'un macrocycle.

Les ressources de la chimie de coordination permettent de répondre à ce problème : il est en effet possible d'expulser un ligand d'un macrocycle par l'action d'un autre ligand placé sur la face opposée du complexe. Par exemple, l'accrochage (1) sur une monocouche d'isocyanures (-NC) d'une porphyrine de ruthénium (2) portant une molécule de CO conduit à l'expulsion spontanée du CO, ce qui libère un site de coordination pour un ligand formant une liaison plus stable, comme une bipyridine (3). Ainsi, une bicouche composée de

deux porphyrines de ruthénium pontées par une molécule de bipyridine (C) a été réalisée (fig. 2).

La figure 3, obtenue par spectroscopie infrarouge en réflexion, illustre l'étape clé de ce procédé : l'accrochage du macrocycle (2) sur le substrat d'or modifié provoque l'expulsion du ligand CO. Ainsi, le spectre de l'étape B ne présente

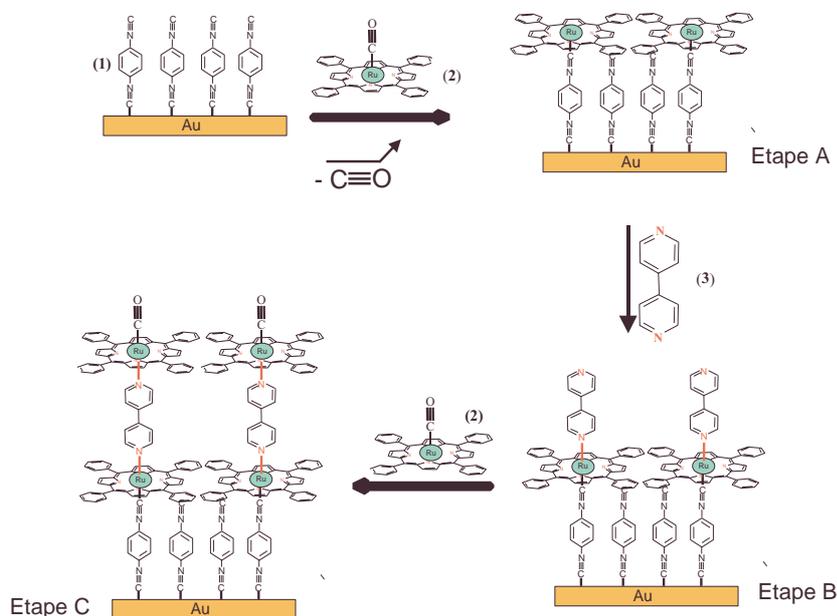


Figure 2 : Formation d'une bicouche : le macrocycle est une porphyrine de ruthénium carbonyle (2). A l'étape A, le CO est expulsé sous l'effet du diisocyanobenzène (1) situé sur l'autre face du macrocycle. La monocouche obtenue comporte des sites ruthénium pentacoordinés très réactifs (A). Après greffage d'une bipyridine (3), une seconde monocouche est formée (C). Cette fois, le CO n'est pas expulsé, la bipyridine n'a pas d'effet répulsif, et sert de sonde infrarouge.

aucun pic caractéristique de ce ligand vers 2000 cm^{-1} . Par contre, la seconde monocouche de porphyrines (Etape C), obtenue après occupation par des molécules

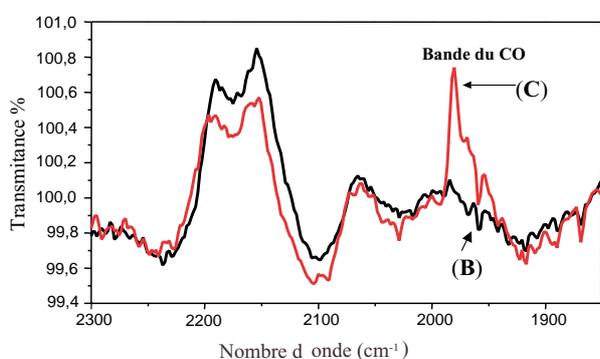


Figure 3 : Suivi infrarouge des étapes B et C de la séquence précédente. La bande du groupement carbonyle vers 2000 cm^{-1} , expulsé lors du greffage de la première monocouche, est absente du spectre (B); par contre, sa présence dans le spectre (C) valide le greffage de la seconde monocouche.

de bipyridine (3) des sites de coordination laissés vacants par le départ du CO, puis greffage du même macrocycle (2), comporte toujours un ligand CO (Fig. 3, spectre de l'étape C). En effet, la bipyridine (3) ne destabilise pas la liaison de coordination entre le Ruthénium et le CO.

Cette méthode de greffage de couches est très générale et ne nécessite aucune modification chimique fastidieuse du macrocycle lui-même. Elle est en outre adaptée à la réalisation de structures lamellaires hybrides composées d'un enchaînement prédéterminé de macrocycles de natures différentes. La voie est ainsi ouverte à des multicouches moléculaires sur-mesure présentant des propriétés électriques et photochimiques très intéressantes.

Pour en savoir plus :

Huc V., Bourgoïn J.-P., Bureau Ch., Valin F., Zalcer G., Palacin S. ; J. Phys. Chem. B 1999, **103**, 10489.
Huc V., Saveyroux M., Bourgoïn J.-P., Valin F., Zalcer G., Albouy P.-A., Palacin S. ; Langmuir 2000, **16**, 1770

Contacts :

Vincent Huc, Jean-Philippe Bourgoïn, Serge Palacin (SCM) 01 69 08 54 28 ;
palacin@drecam cea.fr

Phases magazine

La lettre du DRECAM et du SPHT

Directeur de la Publication : L. Laurent

Comité B de Rédaction :

S. Ayrault (LPS), N. Betz (LSI), H. Desvaux (SCM), Y. Sidis (LLB), O. Golinelli (SPHT), N. Herlin (SPAM), O. Klein (SPEC), H. Rothard (CIRIL)

Réalisation : L. Boyer, C. Fermon

Impression : Impact Graphic

ISSN N°1276-8650 Dépôt légal 4ème trimestre 1997.