

N° d'ordre : 605

50 376
1 9 83
281

50376
1983
281

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques BARBILLAT

**ETUDE D'UNE SECONDE GENERATION DE
MICROSONDE OPTIQUE A EFFET RAMAN
METTANT A PROFIT LES AVANTAGES DE LA
DETECTION MULTICANALE**



Soutenu le 2 Décembre 1983 devant la Commission d'Examen

MM.	M.	DELHAYE	Président et Rapporteur
	J.	BADOZ	Rapporteur
	P.	PINEAU	Rapporteur
	E.	DA SILVA	Rapporteur
	R.	TIXIER	Examineur
	J.L.	RIVAIL	Examineur
	J.	PAQUET	Examineur
	M.	BRIDOUX	Examineur
	P.	DHAMELINCOURT	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACE,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertziennne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.P 2641) sous la direction de Monsieur M. DELHAYE, Directeur d'institut au C.N.R.S. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour m'avoir proposé ce sujet de recherche original et passionnant et pour l'intérêt soutenu qu'il a toujours manifesté à l'égard de ce travail.

La réalisation de ce travail est le résultat d'une étroite collaboration avec la société DILOR dirigée par Monsieur E. da SILVA. Je remercie chaleureusement Messieurs M. DELHAYE et E. da SILVA de m'avoir donné l'occasion de prendre une part active dans cette collaboration et je leur exprime ma profonde reconnaissance pour cette marque de confiance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs P. PINEAU, Professeur à l'Université de BORDEAUX et J. BADOZ Directeur scientifique à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je prie Messieurs J.L. RIVAIL, Professeur à l'Université de NANCY, R. TIXIER, Directeur des recherches à l'Etablissement Technique Central de l'Armement, J. PAQUET, Professeur à l'Université de LILLE I et M. BRIDOUX, Directeur de l'I.U.T de BETHUNE qui ont accepté d'examiner ce travail, de trouver ici l'expression de mes sincères et respectueux remerciements.

Je remercie P. DHAMELINCOURT qui m'a initié aux techniques de microanalyse Raman, pour l'expérience et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens enfin à rendre hommage à tous les membres de l'équipe industrielle de la société DILOR, avec qui j'ai pris un très grand plaisir à travailler, pour leur accueil sans réserve et leur collaboration efficace à cette oeuvre commune.

SOMMAIRE

	<i>page</i>
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE PREMIER : MICROANALYSE LOCALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN .</u>	<u>5</u>
1.1. - PRINCIPALES METHODES PHYSIQUES DE MICROANALYSE LOCALE ..	5
1.1.1. - <i>Excitation électronique</i>	6
1.1.2. - <i>Excitation ionique</i>	6
1.1.3. - <i>Excitation par des particules chargées issues d'accélérateurs</i>	6
1.1.4. - <i>Excitation photonique</i>	7
1.2. - MICROANALYSE LOCALE PAR EFFET RAMAN	9
1.2.1. - <i>Evolution des techniques d'analyse locale par spectroscopie Raman</i>	9
1.2.2. - <i>Caractéristiques</i>	12
1.2.3. - <i>Efficacité du montage microsonde</i>	16
1.2.4. - <i>Limitations</i>	17

1.3. - REALISATIONS INSTRUMENTALES	18
1.3.1. - Première génération de microsonde Raman : MOLE	18
1.3.1.1. - Modes de fonctionnement	18
1.3.1.2. - Limites de l'instrument	21
1.3.2. - Deuxième génération : Microdil 28	22
1.4. - PRINCIPES DE L'ANALYSE SPECTRALE	23
1.4.1. - Analyse spectrale monocanale	23
1.4.2. - Analyse spectrale multiplex	24
1.4.3. - Analyse spectrale multicanale	25
1.5. - ANALYSE SPATIALE MULTICANALE	27
1.5.1. - Eclairage global du champ du microscope	27
1.5.2. - Eclairage selon une ligne	28
1.5.3. - Eclairage ponctuel	31
1.6. - DETECTEURS MULTICANAUX	32
1.6.1. - Emulsion photographique	32
1.6.2. - Détecteurs photoélectriques	33
1.6.2.1. - Intensificateurs d'images	33
1.6.2.2. - Tubes analyseurs de télévision	33
1.6.3. - Détecteurs à semi-conducteur	34

CHAPITRE II : DETECTEURS MULTICANAUX INTEGRES	37

2.1. - BARRETTE DE PHOTODIODES	38
2.1.1. - Description	38
2.1.2. - Fonctionnement en régime d'intégration	40
2.1.3. - Réponse spectrale	43
2.1.4. - Rémanence	45
2.1.5. - Sources de bruit et bruits associés	45
2.1.5.1. - Courant d'obscurité	45
2.1.5.2. - Signaux de commutation	46
2.1.5.3. - Bruit de recharge des capacités associées	
aux photodiodes	47
2.1.5.4. - Bruit d'amplification	47
2.1.5.5. - Estimation du bruit total	47
2.1.6. - Dynamique	48
2.1.7. - Rapport signal sur bruit	48
2.2. - BARRETTE DE PHOTODIODES INTENSIFIEE	49
2.2.1. - Intensificateur d'images à galette de microcanaux	50
2.2.1.1. - Fonctionnement de l'intensificateur	52
2.2.1.2. - Gain	53
2.2.1.3. - Résolution spatiale	57
2.2.1.4. - Fonction obturation	60
2.2.2. - Couplage de l'intensificateur à une barrette de	
photodiodes	60

2.2.2.1. - Couplage optique	60
2.2.2.2. - Couplage par fibres optiques	61
2.2.3. - Rapport signal sur bruit d'une photodiode intensifiée	64
2.2.4. - Dynamique de la barrette intensifiée	67
2.3. - CONCLUSION	68
CHAPITRE III : INSTALLATION DE MICROANALYSE LOCALE PAR EFFET RAMAN	71

3.1. - OPTIQUE DU DISPERSEUR	72
3.1.1. - Association de deux monochromateurs	72
3.1.1.1. - Montage additif	73
3.1.1.2. - Montage soustractif	73
3.1.1.3. - Taux de lumière parasite	74
3.1.2. - Principaux montages de monochromateurs	76
3.2. - COUPLAGE D'UN SYSTEME DISPERSIF AVEC UN MICROSCOPE	79
3.2.1. - Illumination de l'échantillon par le faisceau laser	80
3.2.1.1. - Focalisation du faisceau laser	80
3.2.1.2. - Conséquence de la focalisation	83
3.2.2. - Exploration de l'échantillon par le faisceau laser	84
3.2.2.1. - Dispositif d'exploration point par point	84
3.2.2.2. - Exploration suivant une ligne	88
3.2.3. - Correction d'astigmatisme du monochromateur	89

3.3. - OPTIQUE DE COUPLAGE ENTRE LE MICROSCOPE ET LE SYSTEME DISPERSIF	91
3.3.1. - Rôle de l'optique de couplage	91
3.3.2. - Calcul de l'optique de couplage	93
3.3.2.1. - Taille et position des pupilles	93
3.3.2.2. - Optique à deux lentilles	94
3.3.2.3. - Optique à trois lentilles	95
3.4. - PROFONDEUR DE CHAMP	100
3.4.1. - Flux diffusé par une tranche de matériau située dans le plan de netteté de l'objectif	100
3.4.2. - Flux diffusé par une tranche de matériau située à la distance Δ du plan de netteté de l'objectif	104
3.4.3. - Variations du flux	109
3.5. - DESCRIPTION DU MICRODIL 28	112
3.5.1. - Optique d'entrée	112
3.5.1.1. - Microscope	112
3.5.1.2. - Sécurité laser	114
3.5.1.3. - Dispositif d'exploration de l'échantillon	116
3.5.2. - Système dispersif	117
3.5.2.1. - Prémonochromateur	117
3.5.2.2. - Fonctionnement monocanal	119
3.5.2.3. - Spectrographe	120

3.5.3. - Détection multicanale	122
3.5.3.1. - Tête de détection	122
3.5.3.2. - Electronique de lecture	123
3.5.4. - Système d'acquisition et de traitement	125
3.6. - DEVELOPPEMENTS DU MICRODIL 28	131
3.7. - AUTRES MICROSONDES MULTICANALES	134
3.7.1. - Microsonde du laboratoire central Mc Clellan	134
3.7.2. - Microsonde SPEX	135
3.7.3. - Microsonde du laboratoire national Lawrence Livermore	136
CHAPITRE IV : RESULTATS	139

4.1. - ANALYSE SPECTRALE PONCTUELLE	139
4.1.1. - Remarque	140
4.1.2. - Gain de la détection multicanale	144
4.1.2.1. - Comparaison avec la détection monocanale.	144
4.1.2.2. - Gain dû à l'intensificateur	145
4.1.3. - Analyse d'une inclusion fluide	147
4.1.3.1. - Identification du contenu d'une inclusion	147
4.1.3.2. - Apport de la microanalyse Raman pour l'étude des inclusions fluides	150

4.1.4. - Analyse d'échantillons faiblement diffusants ou sensibles à la radiation laser	151
4.1.4.1. - Test du carbone	152
4.1.4.2. - Spectre Raman des phthalocyanines	154
4.1.5. - Spectres de basses fréquences	157
4.2. - ANALYSE SPATIALE : MICROSCOPIE RAMAN	160
4.2.1. - Exploration point par point	160
4.2.2. - Exploration ligne par ligne	162
CONCLUSION	165
BIBLIOGRAPHIE	167

INTRODUCTION

Historiquement l'analyse a toujours été à la base de la Chimie. Le chimiste d'autrefois et d'aujourd'hui a toujours cherché, par des moyens appropriés, à connaître avec plus de précision la composition des produits qui l'entourent. Au côté des méthodes traditionnelles de la chimie analytique se développent de plus en plus des méthodes physiques d'analyse qui, dans bien des cas, leur sont préférables. Outre qu'elles améliorent la précision et la sélectivité des mesures analytiques, ces méthodes ont permis de gagner en résolution spatiale c'est à dire d'analyser des volumes extrêmement faibles d'échantillon. Une gamme étendue de microsondes destinées à la microanalyse locale (électronique, ionique, Raman, laser, nucléaire, ...), conçues au cours des trente dernières années, permet à l'heure actuelle d'étudier des quantités de matière voisines du picogramme (10^{-12} g).

Assez paradoxalement, la microanalyse locale par effet Raman est une technique récente datant d'une dizaine d'années alors que le principe physique sur lequel elle repose, à savoir la diffusion de la lumière par les molécules, a été mis en évidence il y a plus de 50 ans. C'est que la très faible intensité de la diffusion Raman a pendant très longtemps présenté un obstacle à l'analyse d'échantillons de faibles dimensions.

L'apparition des lasers, permettant de concentrer une énergie importante sur un très petit volume, a profondément modifié cette situation et depuis une succession d'améliorations technologiques a engendré des progrès considérables dans le domaine de la spectrométrie Raman. Ces progrès ont permis de pousser la résolution spatiale des spectromètres jusqu'à la limite imposée par la diffraction et ainsi d'étudier des échantillons de taille microscopique de l'ordre du micromètre.

- 2. Introduction

Une première génération d'instrument mise au point au L.A.S.I.R. par P. DHAMELINCOURT, appelée Microsonde Moléculaire par analogie avec les sondes électronique et ionique, a clairement démontré les larges possibilités de cette technique qui la rendent complémentaire des autres méthodes physiques d'analyse locale dans la mesure où les informations obtenues caractérisent sans ambiguïté, de manière non destructive, tout édifice polyatomique et permettent d'en déterminer la structure.

Malgré les perspectives offertes par cette méthode d'analyse, la majorité des travaux se limite à l'enregistrement ponctuel de spectres de microéchantillons. La possibilité d'obtenir des images micrographiques filtrées, en isolant une raie Raman caractéristique d'une espèce chimique donnée, qui donnent la distribution spatiale d'un composé à la surface d'un échantillon, est encore peu exploitée en raison du manque de sélectivité dans le fonctionnement en microscope Raman.

Poursuivant les travaux de P. DHAMELINCOURT dans le domaine de la microanalyse et de la microscopie Raman, nous avons, dans le cadre d'une collaboration avec une Société d'Instrumentation, participé à la réalisation d'une nouvelle génération de Microsonde Moléculaire dont une des originalités réside dans la nature du détecteur de rayonnement qui est une barrette de photodiodes intensifiée. Ce détecteur qui analyse simultanément, en un temps très court, tous les éléments spectraux qui constituent le spectre Raman représente un progrès pour l'analyse de microéchantillons puisqu'il permet de réduire les risques de dégradation en limitant la durée d'exposition sous le faisceau laser. La sensibilité élevée des photodiodes intensifiées associée à la possibilité d'intégrer le signal lumineux pendant une longue période peut être mise à profit pour détecter des signaux peu intenses ou pour abaisser la puissance d'excitation en deçà du seuil de décomposition dans le cas d'échantillons absorbants fortement la radiation laser.

L'instrument comprend également un dispositif d'exploration "optique" de l'échantillon, point par point ou ligne par ligne, destiné au tracé de profils d'intensité et à la reconstruction d'images sélectives de la préparation à partir de raies Raman caractéristiques avec l'aide d'un système informatique associé à l'appareil.

Nous rappelons, dans une première partie, le principe et les performances de la microanalyse locale par effet Raman. Après une description des installations de microanalyse Raman existantes, nous présentons les possibilités nouvelles offertes par l'analyse multicanale pour l'enregistrement de spectres de microéchantillons et pour la microscopie Raman qui ont conduit à la réalisation d'une nouvelle génération de microsonde.

Dans une seconde partie, nous décrivons le fonctionnement et les caractéristiques des détecteurs multicanaux à barrette de photodiodes utilisés dans cette installation.

Puis, dans une troisième partie, nous présentons les différents éléments d'une installation de microanalyse Raman et les solutions qui ont été retenues pour la réalisation du prototype industriel.

Enfin, dans la quatrième partie, nous présentons quelques résultats obtenus avec cet instrument, qui illustrent les progrès réalisés.

CHAPITRE PREMIER

LA MICROANALYSE LOCALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

1.1. - PRINCIPALES METHODES PHYSIQUES DE MICROANALYSE LOCALE

Il apparaît de plus en plus évident qu'un matériau ne peut plus être caractérisé uniquement par ses propriétés macroscopiques telles que la taille des grains qui le constituent ou son analyse chimique globale. Ces informations doivent être complétées par des investigations à l'échelle microscopique ou plus précisément à diverses échelles microscopiques. Ce besoin de caractérisation à l'échelle microscopique explique le développement prodigieux au cours des vingt dernières années de méthodes physiques d'investigation permettant d'explorer la microstructure d'un échantillon, de déterminer localement sa composition atomique ou sa composition moléculaire, d'identifier ses différents constituants, d'étudier ses couches superficielles.

Le fait que les instruments de microanalyse soient équipés pour la plupart d'un microscope (optique ou électronique) est significatif et montre bien que la caractérisation d'un matériau nécessite que toute analyse soit effectuée en relation étroite avec sa microstructure.

Les différentes méthodes physiques de microanalyse locale associent un microscope à un système d'analyse par spectroscopie qui permet d'étudier les signaux caractéristiques émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau de particules ou de radiations. Selon le mode d'excitation utilisé, on peut classer ces méthodes en plusieurs catégories :

- 6. Microanalyse locale par spectrométrie Raman

1.1.1. - Excitation électronique

Les signaux émis au point d'impact d'une sonde électronique sont très nombreux et sont à l'origine de techniques variées d'examination ou de micro-analyse d'échantillons¹. Ce sont, d'une part, des électrons :

- secondaires
- rétrodiffusés
- Auger
- transmis élastiquement (à l'origine de la technique de diffraction des électrons)
- transmis inélastiquement (à l'origine de la spectroscopie des pertes d'énergie)

d'autre part des photons :

principalement les rayons X utilisés dans la microsonde de Castaing

- des photons visibles qui font l'objet de la cathodoluminescence.

Les microsondes à source d'excitation électronique bénéficient de la résolution spatiale élevée du microscope électronique mais nécessitent une préparation spéciale de l'échantillon (métallisation) et l'analyse doit être effectuée sous vide.

1.1.2. - Excitation ionique

L'idée de base de la microanalyse ionique est d'appliquer les techniques de la spectrométrie de masse à l'étude de surface. C'est ce qui est réalisé avec la microsonde de Slodzian qui utilise l'émission secondaire ionique pour caractériser la nature de l'échantillon.²

1.1.3. - Excitation par des particules chargées issues d'accélérateurs type Van de Graff

C'est le cas de la microsonde nucléaire qui permet l'excitation atomique

(émission du rayonnement X caractéristique), l'étude de la diffusion élastique des projectiles incidents et l'étude des réactions nucléaires induites par ces derniers³.

1.1.4. - Excitation photonique

Elle donne lieu à des techniques purement optiques incluant l'absorption UV-visible, la fluorescence, les spectroscopies infrarouge et Raman et des techniques hybrides telles que la sonde laser (LAMMA) ou l'ESCA.

Le tableau 1 résume les principales caractéristiques de ces différentes techniques de microanalyse locale.

Selon la technique employée, la surface et la profondeur concernées par l'analyse varient de plusieurs ordres de grandeur, de même les sensibilités s'échelonnent de quelques % à la ppb. Parmi les méthodes présentées dans ce tableau, l'analyse ionique et la sonde laser se distinguent des autres par le fait qu'elles sont destructives par nature. En effet, on analyse les ions produits par les atomes de l'échantillon. Un atome ne peut être interrogé qu'une fois contrairement à ce qui se passe avec les autres méthodes où un atome ou une molécule peut être excité et peut se desexciter en émettant un rayonnement ou une particule caractéristique autant de fois que l'on veut.

La plupart des méthodes physiques de microanalyse et en particulier celles basées sur l'excitation électronique ne donnent accès qu'à la composition élémentaire des échantillons et fournissent seulement des informations indirectes sur la manière dont sont liés les atomes et sur les structures polyatomiques présentes dans l'échantillon. Pour étudier plus en détail les compositions moléculaires et les structures polyatomiques cette approche ne suffit pas, en particulier dans le domaine des composés organiques. En effet, dire qu'un échantillon contient du carbone, de l'oxygène et de l'azote (et on peut supposer de l'hydrogène) n'est pas suffisant pour préciser de quel composé organique il s'agit.



Caractéristiques des principales techniques de microanalyse locale
Tableau 1

Caractéristiques principales / Méthodes d'analyse	Excitation	Rayonnement utilisé pour l'analyse	Nature de l'information obtenue	Dimension de la zone analysée	Résolution spatiale	Profondeur analysée	Limite de détection	Obtention d'images	Destruction de l'échantillon
Microsonde Castaing	Electrons	Rayons X	Elémentaire $Z > 5$	50 - 100 Å	3 à 4 Å	-	10^{-16} - 10^{-19} g	oui	Faible
Perte d'énergie		Electrons transmis	Elémentaire	300 Å	20 Å	300 Å	-	oui	Faible
Electrons Auger		Electrons Auger	Elémentaire	< 20 µm	0,5 µm	5 - 20 Å	$\approx 10^{-16}$ g	Possible	Faible
Diffraction des électrons		Electrons diffractés	Elémentaire Structurale	< 20 µm	-	1 à 2 monocouches	-	non	Faible
Microsonde Slodzian	Ions	Ions secondaires	Elémentaire et moléculaire	100 - 300 µm	2 µm	monocouche	$\approx 10^{-19}$ g	oui	Importante
Diffraction des ions primaires		Ions primaires	Elémentaire	2 µm	2 µm	1 à 2 monocouches	-	-	Importante
Electrons secondaires (ESCA XPS)	Photons	Photoélectrons	Elémentaire et moléculaire	quelques mm	1 mm	5 - 20 Å	$\approx 10^{-9}$ g	Possible	Très faible
Ions secondaires		Ions émis	Elémentaire	quelques µm	quelques µm	-	$\approx 10^{-8}$ - 10^{-10} g	non	oui
Absorption Infra-Rouge		Photons	Moléculaire	quelques dizaines à quelques centaines de µm	≈ 20 µm	-	10^{-12} g	Possible	non
Fluorescence		Photons	Moléculaire	1 µm à quelques centaines de µm	≈ 1 µm	≈ 10 µm	10^{-19} g	oui	non
Microanalyse Raman		Photons diffusés	Moléculaire	1 µm à quelques centaines de µm	≈ 1 µm	≈ 10 µm	10^{-12} g	oui	non

A ce stade, la microanalyse par effet Raman apporte des informations complémentaires très utiles car le spectre Raman est directement lié aux vibrations moléculaires qui caractérisent les liaisons chimiques, les structures moléculaires et les groupements fonctionnels. La comparaison du spectre Raman d'un microéchantillon avec des spectres de référence permet d'identifier de manière unique cet échantillon. Même en l'absence de spectre de référence, il est possible de mettre en évidence la présence de groupements d'atomes à partir des fréquences de vibrations relevées sur le spectre et d'avoir ainsi une idée de la composition et de la structure de l'échantillon analysé.

1.2. - MICROANALYSE LOCALE PAR EFFET RAMAN

1.2.1. - Evolution des techniques d'analyse locale par spectroscopie Raman

C'est avec l'avènement des sources de rayonnement laser, dans les années 60, qu'apparaît la possibilité d'employer la spectroscopie Raman pour l'analyse de petits volumes d'échantillon. Les premières applications des lasers dans le domaine de la spectroscopie Raman furent effectuées sans concentrer le faisceau laser.

En 1964, M. DELHAYE et M. MIGEON proposèrent une nouvelle méthode pour l'illumination de l'échantillon basée sur la focalisation du faisceau laser à l'intérieur de l'échantillon^{4,5}. Le principe de cette méthode est maintenant repris sur toutes les installations de spectrométrie Raman car elle apporte un gain considérable en intensité (résultat qui n'était pas évident à priori) et permet de réduire le volume et la quantité de matière analysée.

Depuis cette étape importante, les techniques d'analyse de petits échantillons se sont fortement développées et la quantité de matière analysée n'a cessé de diminuer régulièrement à la suite des perfectionnements apportés aux installations de spectrométrie Raman (Fig. 1).

En 1970, T. HIRSCHFELD^{6,7}, le premier, envisage la possibilité d'observer le spectre Raman d'un microéchantillon dont le volume n'excéderait pas un microncube mais il ne concrétise pas son idée.

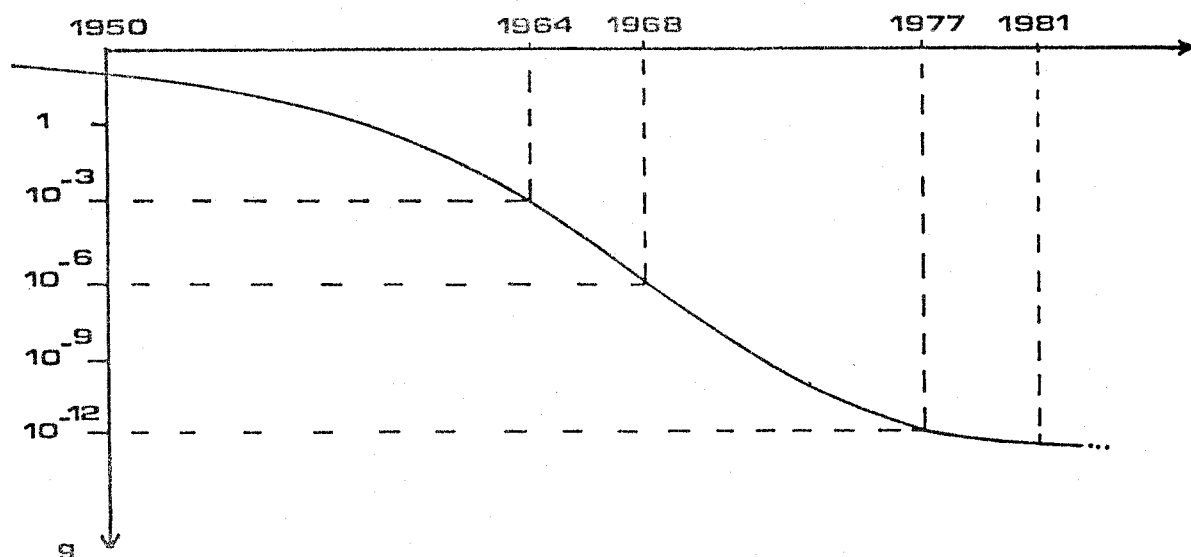


Fig. 1 : Evolution des techniques d'analyse locale par spectrométrie Raman

C'est en 1974 que se réalise la prédiction d'HIRSCHFELD avec la présentation à la quatrième Conférence Internationale de Spectroscopie Raman, de deux communications décrivant les premières tentatives couronnées de succès d'analyse locale par effet Raman d'échantillons de taille microscopique ($\sim 1 \mu\text{m}$) :

- G.J. ROSASCO au N.B.S. avait modifié un spectromètre Raman pour l'adapter à l'analyse de microparticules ;
- M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT, au L.A.S.I.R., partant de l'outil du microscopiste - le microscope optique - concevaient une véritable microsonde capable non seulement de fournir le spectre d'un petit volume choisi dans l'échantillon mais encore de donner, sous forme d'images micrographiques sélectives, la répartition d'une substance donnée⁹. Ce résultat était l'aboutissement d'une longue série d'études concernant notamment l'éclairage de l'échantillon, les systèmes de détection à bas niveau et la possibilité d'utiliser un monochromateur pour transmettre des images (Tableau 2).

Travaux du L.A.S.I.R. dans le domaine de la spectrométrie multicanale BRIDOUX et coll.	Collaborations industrielles	Travaux du L.A.S.I.R. dans le domaine de la microanalyse par effet Raman DELHAYE et coll.
1962 : Introduction des tubes intensificateurs d'images en tant que détecteurs multicanaux. (récepteur secondaire : plaque photographique).		1964 : Focalisation du faisceau laser dans l'échantillon
1965 : Couplage intensificateur d'image - tube analyseur de télévision Montages de laboratoire		1969 : Définition du principe de la microanalyse locale et de la microscopie par effet Raman Tests de faisabilité
	CODERG	
1971 : Prototypage industriel	spectromètre électro-optique	
	Industrialisation Commercialisation	
	UF 76	
Applications physico-chimiques (Résolution temporelle milliseconde, microseconde, nanoseconde)	I.S.A. Jobin Yvon Lirinord	1973 : Brevet ANVAR (DELHAYE, DHAMELINCOURT, MOSCHETTO)
1975 : Spectroscopie picoseconde	Brevet ANVAR (DELHAYE, DHAMELINCOURT, DA SILVA)	1974 : Prototypage de laboratoire
1977 : Application à la spectrométrie Raman résolue dans l'espace ($\Delta x = 1 \text{ mm}$) dans le temps ($\Delta t = 20 \text{ ns}$)	Prototypage industriel de la M.O.L.E. Présérie de 5 appareils Commercialisation M.O.L.E. Applications physicochimiques Premières Journées M.O.L.E.	1976 : Brevet ANVAR (DELHAYE, DHAMELINCOURT, DA SILVA) 1977 : Prototypage industriel de la M.O.L.E. 1979 : Premières Journées M.O.L.E.
	DILOR	Thèse DHAMELINCOURT
1979 : Etude de nouveaux détecteurs multicanaux à barrette de photodiodes Montage de laboratoire	Brevet ANVAR (DELHAYE, DA SILVA, DHAMELINCOURT, BARBILLAT)	
1981 : Prototypage industriel spectromètre OMARS	Prototypage industriel microspectromètre MICROMARS	1981
	Industrialisation Commercialisation	
	OMARS MICRODIL 28	

Tableau 2

Historique des techniques de microanalyse locale par spectrométrie Raman



12. - *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

Une collaboration efficace avec les milieux industriels intéressés aux études d'instrumentation a conduit à la création d'un prototype industriel (1976) puis à la commercialisation d'instruments de série dénommés M.O.L.E. (1977).

Cet instrument démontrait clairement les possibilités uniques de la microanalyse Raman. A la suite du succès de cette réalisation (dont la diffusion cessa en 1981) et pour profiter des possibilités nouvelles offertes par l'évolution récente des techniques de spectrométrie multicanale, une seconde génération de microsonde (dont la réalisation fait l'objet du présent mémoire) fut mise à l'étude en collaboration avec une Société d'Instrumentation (D.I.L.O.R.). Le prototype de cet instrument (MICRODIL 28) a été présenté, pour la première fois, en 1981 à l'occasion du Salon de la Physique.

A l'heure actuelle, plusieurs équipes étudient à titre expérimental des installations de microanalyse multicanale comparables.

La microanalyse Raman multicanale, plus avantageuse que la technique conventionnelle à balayage, est donc appelée à se développer rapidement dans les années à venir.

1.2.2. - Caractéristiques

Cette technique récente a donc pour origine le développement d'un instrument appelé microsonde moléculaire¹⁰⁻¹², par analogie avec les microsondes électronique et ionique. La microsonde moléculaire ressemble quelque peu dans son principe (Fig. 2) à la microsonde de Castaing. La surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau de photons générés par un laser. Une partie des photons est transmise, absorbée ou réfléchi et une fraction bien plus faible est diffusée dans n'importe quelle direction. Parmi les photons diffusés, la plupart est diffusée élastiquement sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh) (Fig. 3) et ce rayonnement peut être employé pour former des images micrographiques en microscopie classique.

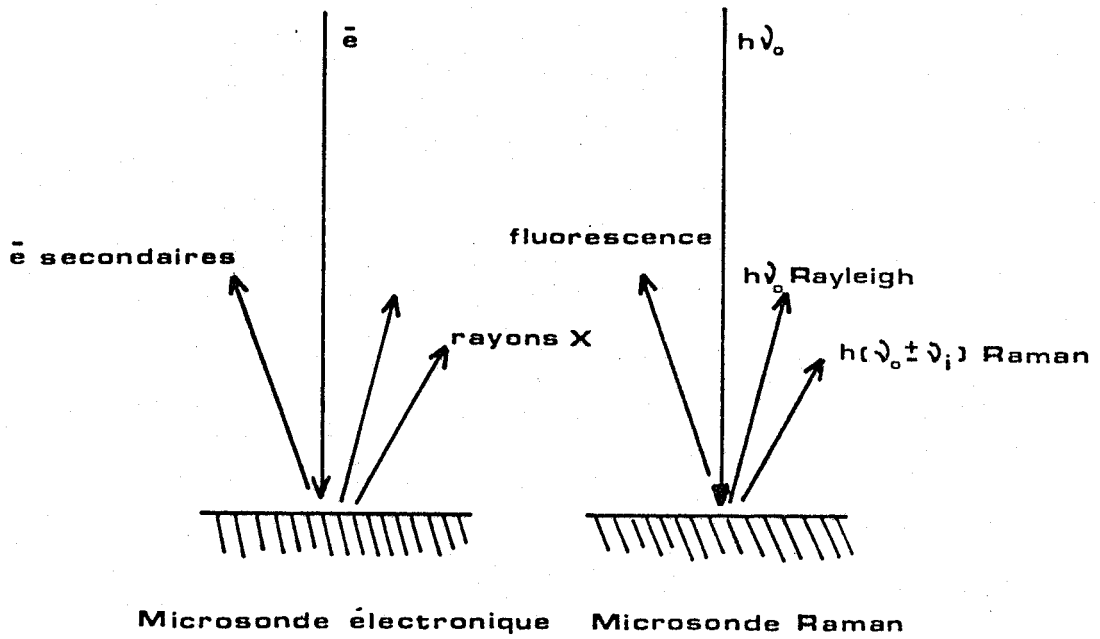


Fig. 2 : Principe de la Microsonde Electronique et de la Microsonde Moléculaire

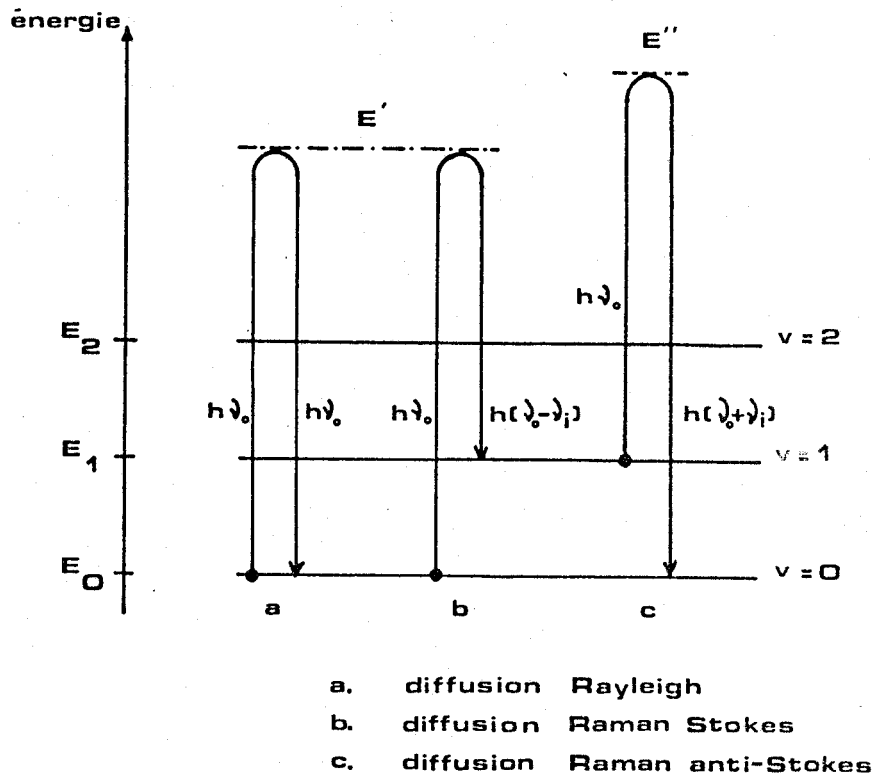


Fig. 3 : Mécanisme de la diffusion Raman

- 14. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

Les photons peuvent aussi, mais avec une probabilité beaucoup plus faible, être diffusés de manière inélastique avec changement de fréquence par rapport à la radiation incidente et cela correspond à l'effet Raman. Les écarts de fréquence observés sont caractéristiques des molécules constituant le milieu diffusant et ne dépendent pas du choix de la radiation excitatrice. On montre que ces écarts sont égaux aux fréquences des mouvements de vibration des molécules. La microanalyse Raman utilise cette lumière diffusée avec changement de fréquence qui contient de nombreuses informations non plus sur les éléments comme dans le cas de l'excitation électronique mais sur les édifices polyatomiques présents dans l'échantillon au point d'impact du faisceau laser. Les raies Raman, filtrées par un spectromètre qui les sépare des radiations réfléchies ou diffusées élastiquement, sont utilisées pour caractériser chacune des espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

La technique permet même d'aller plus loin et d'obtenir des images micrographiques sélectives donnant la répartition spatiale de ces espèces dans l'échantillon avec un pouvoir séparateur de l'ordre du micromètre. On obtient des images Raman grâce à des systèmes d'imagerie sélective qui isolent dans le spectre Raman les radiations liées à un mode de vibration choisi pour caractériser sans ambiguïté une espèce chimique (Fig. 4).

Quelques caractéristiques spécifiques font de cette technique un outil unique pour l'investigation de microéchantillons très divers :

- Dans des conditions normales d'éclairage, cette technique n'est pas destructive.
- Elle peut s'appliquer à des régions microscopiques situées à l'intérieur d'un matériau transparent.
- Dans la plupart des cas, elle ne nécessite aucun traitement particulier de l'échantillon.
- L'analyse peut être menée à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée et dans des conditions de température et de pression qui peuvent être modifiées à volonté.

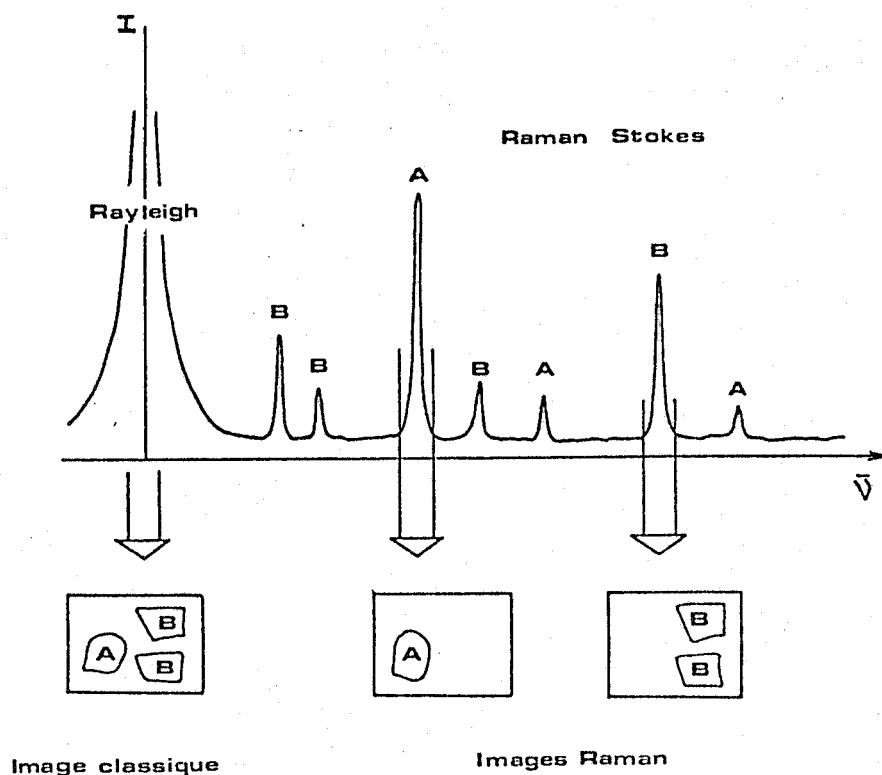


Fig. 4 : Principe de la localisation des constituants

Il a par ailleurs été démontré que les spectres Raman obtenus à partir de particules de taille micrométrique sont absolument identiques à ceux obtenus sur des quantités plus importantes de matière avec un appareillage conventionnel¹³.

Dans ces conditions, des spectres Raman de bonne qualité, utilisables à la fois pour des études qualitatives d'identification et pour des études quantitatives de mesure de concentrations relatives peuvent être obtenus couramment à partir de petites particules ou d'inclusions dont la masse est comprise entre 10^{-9} et 10^{-12} g.

Dans certains cas la sensibilité est encore augmentée lorsque la fréquence de la radiation excitatrice est voisine d'une bande d'absorption électronique du composé étudié. Dans ces conditions, la section efficace de diffusion qui est d'ordinaire très faible pour la diffusion Raman spontanée, peut s'accroître de plusieurs ordres de grandeur. C'est l'effet Raman de résonance qui permet d'exalter l'intensité de certaines raies Raman. Dans ce cas particulier, la microanalyse par spectrométrie Raman peut devenir une méthode d'analyse extrêmement sensible autorisant l'observation des spectres à partir d'une épaisseur très faible d'une substance à forte absorption ou bien à partir de solutions à faible concentration.

1.2.3. - Efficacité du montage microsonde

On peut montrer que l'efficacité du montage microsonde par rapport au montage conventionnel est liée d'une part à l'éclairement local beaucoup plus intense de l'échantillon et d'autre part au très grand angle solide du faisceau diffusé collecté par l'objectif de microscope.

En effet, supposons un échantillon en forme de lame à faces parallèles (Fig. 5), d'épaisseur "d" placé au point de focalisation d'un faisceau laser dirigé perpendiculairement aux faces. On observe la diffusion Raman à 180° du laser en collectant la lumière par un objectif à grande ouverture d'angle de collection Ω (on suppose que l'image du point de focalisation est comprise dans la fente d'entrée et que l'étendue du faisceau dans l'appareil conserve Ω). Le flux collecté par l'instrument est :

$$d\phi = \text{cste} \cdot I_0 \cdot S_0 \cdot d \cdot (1 - \cos \Omega) \quad (1) \text{ (cf. § 3.4)}$$

$$I_0 \text{ irradiance, } S_0 \text{ surface éclairée} = \pi \cdot \omega_0^2$$

Si l'on fait varier, à puissance constante, le diamètre ω_0 de la tache de focalisation en modifiant la focale de la lentille de focalisation, le volume analysé varie comme ω_0^2 (à condition de supposer l'épaisseur "d" de l'échantillon inférieure au paramètre confocal du faisceau laser) et l'irradiance varie comme $1/\omega_0^2$ donc le flux reste constant.

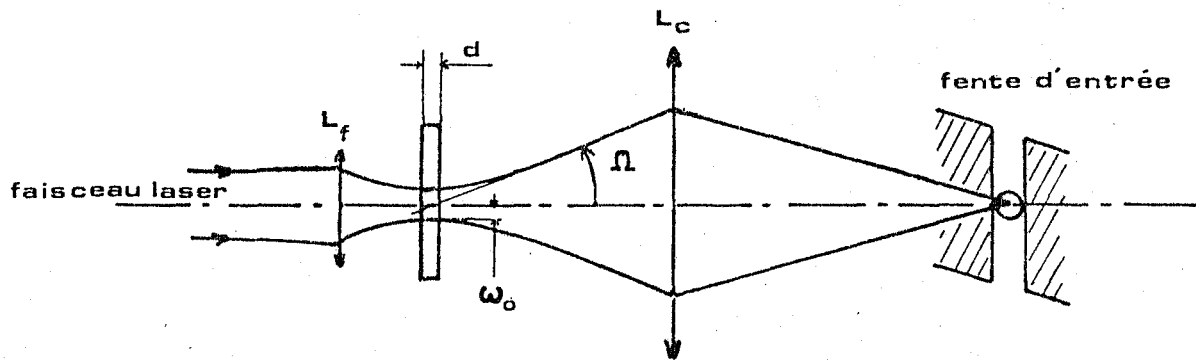


Fig. 5

Mais l'image de la tache de focalisation sur la fente est maintenant plus petite que la largeur de la fente. Les caractéristiques du spectromètre restant inchangées, on peut modifier la lentille de collection et augmenter le grandissement (en maintenant l'image de la tache de focalisation dans la fente). Il en résulte une augmentation de l'angle de collection Ω d'où un accroissement du flux collecté. La concentration du faisceau laser augmente très fortement la densité de puissance et les risques de dégradation de l'échantillon deviennent importants. On doit alors réduire la puissance du faisceau, ce qui compense en partie l'augmentation du flux.

1.2.4. - Limitations

Les limitations de la microanalyse Raman sont les mêmes que celles rencontrées en spectrométrie Raman conventionnelle mais elles interviennent de manière plus critique en raison des faibles quantités de matière mises en jeu. Elles sont principalement de deux ordres :

- 18. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

- La faible intensité de la diffusion Raman spontanée qui rend la détection du spectre de vibration parfois difficile dans le cas d'échantillon de très petites dimensions.

Le fait d'augmenter la puissance d'excitation ne représente pas toujours une solution avantageuse car cette puissance accrue peut entraîner la destruction ou une modification de l'échantillon par échauffement local trop intense.

- La fluorescence de la préparation, qui dans certains cas masque partiellement ou totalement le spectre Raman, et ne permet pas de l'exploiter correctement. Une discrimination spatiale efficace, au moyen d'un diaphragme de champ, combinée à une exposition prolongée sous le faisceau laser peut atténuer le rayonnement de fluorescence collecté par l'instrument et provenant des régions entourant la zone effectivement analysée. Malgré ces dispositions, il arrive néanmoins que des échantillons d'origine naturelle ou industrielle demeurent inexploitable par cette technique tant le niveau de fluorescence est élevé.

1.3. - REALISATIONS INSTRUMENTALES

1.3.1. - Première génération de microsonde Raman : M.O.L.E.

La première réalisation industrielle réunissant dans le même instrument tous les éléments nécessaires pour assurer les fonctions d'analyse locale et d'imagerie Raman, date de 1976, date à laquelle fut présenté au Congrès I.C.O.R.S. de Fribourg le prototype de la microsonde moléculaire M.O.L.E.¹⁴

1.3.1.1. - *Modes de fonctionnement*

Cet instrument, dont le schéma optique est donné sur la Fig. 6, remplit trois fonctions complémentaires :

- Observation de l'échantillon grâce à un microscope photonique offrant diverses possibilités d'éclairage en lumière blanche et d'éclairage en lumière monochromatique par laser. A cela s'ajoute l'analyse d'images micrographiques monochromatiques obtenues grâce à un monochromateur double à réseaux holographiques concaves et à un système de télévision à bas niveau.
- Enregistrement de spectres moléculaires (Raman, fluorescence, luminescence) (Fig. 6. a) d'un très petit volume de matière éclairé ponctuellement par un faisceau laser focalisé dans le champ du microscope en un spot de 1 μm environ de diamètre avec une puissance suffisamment faible pour réduire les risques de dégradation de la zone analysée.

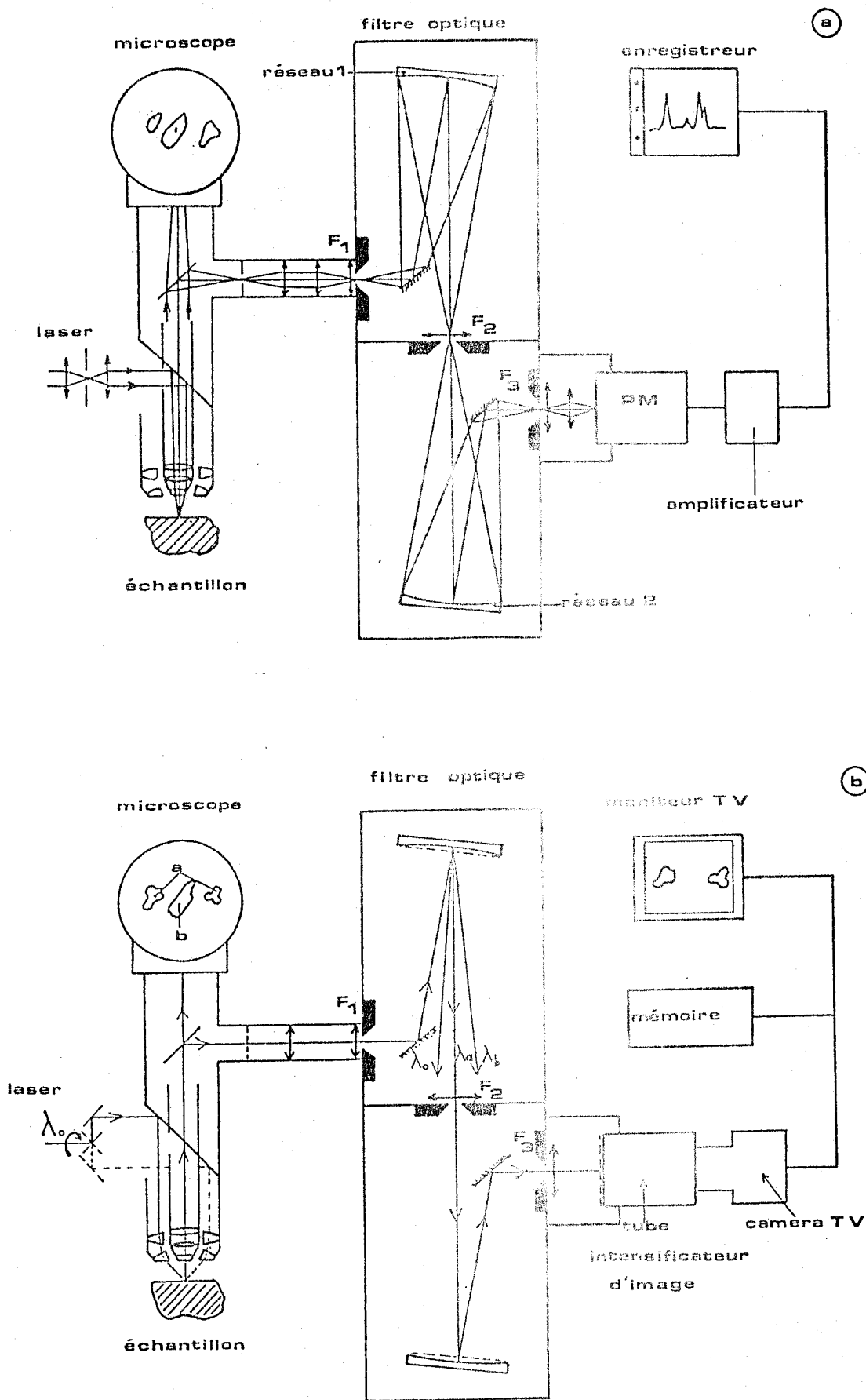
L'enregistrement du spectre Raman est obtenu, soit par balayage et mesure des intensités grâce à un photomultiplicateur, soit par photographie électronique d'un large domaine spectral au moyen d'un dispositif de détection multicanale.

- Observation d'images micrographiques filtrées (Fig. 6. b) obtenues en isolant dans le spectre Raman une raie caractéristique d'une espèce chimique et qui donnent directement la distribution de cette espèce moléculaire à la surface de l'échantillon.

Dans ce mode de fonctionnement, dénommé microscopie Raman, un dispositif d'éclairage annulaire permet d'éclairer, avec le laser, une large zone de la préparation (300 μm). Un système optique placé entre le microscope et le monochromateur projette la lumière collectée par l'objectif du microscope sur la fente d'entrée du monochromateur (Fig. 7). L'image de la préparation donnée par l'objectif, est reformée à la surface des réseaux du filtre optique. Cette image agrandie de la préparation est ensuite projetée sur le système de détection.

Cette image, dont l'intensité est très faible, ne peut être visualisée et enregistrée que grâce à des détecteurs photoélectriques multicanaux couplés à un système de télévision à haute sensibilité de type S.E.C.

Cet appareil offre donc de larges possibilités qui le rendent complémentaire des autres instruments de microanalyse locale.



BUS
LILLE

Fig. 6 : Schéma optique de la microsonde M.O.L.E.
a) mode spectre b) mode image

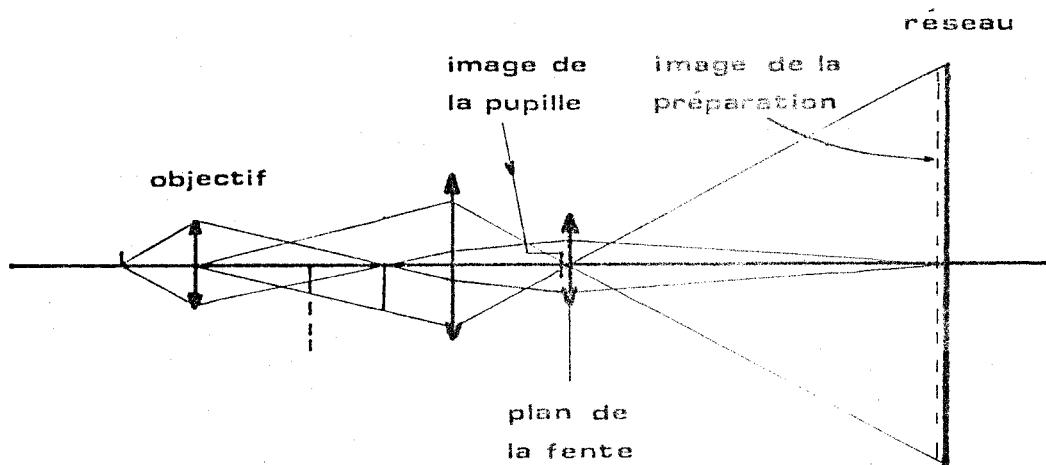


Fig. 7 : Couplage optique utilisé pour le fonctionnement en microscope Raman

Les nombreuses applications explorées depuis la diffusion de cet instrument¹⁵ et qui concernent l'analyse d'objets de forme et de taille très diverses tels que minéraux, composants électroniques, coupes histologiques de tissus animaux ou végétaux, matières plastiques, poussières ou particules d'aérosols, fibres optiques, ... démontrent clairement la possibilité d'utiliser cette technique non destructive d'analyse locale dans de nombreux domaines que ce soit pour des applications industrielles ou des recherches purement académiques.

1.3.1.2. - Limites de l'instrument

Néanmoins il ressort de ces applications qu'il est nécessaire d'améliorer encore le mode de fonctionnement en microscope Raman. En effet, l'obtention d'images sélectives suffisamment contrastées est actuellement difficile, voire impossible lorsqu'on se trouve en présence d'un fond continu important telle que la fluorescence souvent rencontrée lors de l'analyse d'échantillons d'origine naturelle ou industrielle. Cela est dû à la technique utilisée pour former ces

- 22. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

images qui consiste à projeter la pupille de l'objectif sur la fente d'entrée du monochromateur et l'image de la préparation sur la surface des réseaux. Dans ces conditions, la résolution spatiale, la résolution spectrale et le taux de lumière parasite ne sont pas indépendants. En particulier, si l'on veut conserver le pouvoir séparateur du microscope et observer des détails, on doit choisir une largeur de fente compatible avec la dimension de la pupille de l'objectif afin de ne pas limiter les faisceaux admis par le filtre optique. On doit alors se contenter d'une faible résolution spectrale et d'un contraste médiocre.

Remarque :

En dehors de cet instrument, d'autres montages de laboratoire ou industriels ont été proposés pour l'analyse locale de microéchantillons par spectroscopie Raman. Mais il convient de souligner que si tous ces montages permettent d'enregistrer des spectres, ils ne réalisent pas pour autant les autres fonctions intégrées dans la M.O.L.E., en particulier l'imagerie et l'étude de la distribution spatiale d'espèces chimiques dans l'échantillon.

1.3.2. - Deuxième génération de microsonde Raman : MICRODIL 28

L'objectif recherché avec ce nouvel instrument est un accroissement de sensibilité, tant pour l'enregistrement des spectres que pour la microscopie Raman, pour limiter les risques de dégradation d'échantillons fragiles et réduire l'irradiation de la zone analysée.

C'est pourquoi cet appareil est conçu suivant le principe de la spectrométrie multicanale qui permet de diminuer considérablement la durée d'enregistrement et donc le temps d'exposition au faisceau laser.

Sa réalisation fait appel à des techniques radicalement différentes de celles utilisées dans la version précédente ; l'élément principal du système de détection multicanale est une barrette de photodiodes dans laquelle le silicium joue le rôle d'un excellent photodétecteur.

Ce choix implique l'optimisation de l'ensemble de la partie optique, y compris le dispositif d'exploration spatiale de l'échantillon, pour tenir compte de la géométrie particulière des réseaux linéaires de photodiodes (qui entraîne la décomposition de l'image en éléments discrets) et profiter pleinement des avantages de la technique multicanale autant pour l'enregistrement des spectres que pour l'obtention d'images sélectives.

Un système informatique, associé à l'instrument, facilite l'acquisition des spectres et leur traitement ultérieur (calibration, lissage, addition, soustraction, ...) et permet l'amélioration du rapport signal sur bruit par accumulation. Il pourra ultérieurement servir au contrôle des principales fonctions de l'appareil (positionnement des réseaux, commande des fentes, exploration spatiale de l'échantillon).

1.4. - PRINCIPES DE L'ANALYSE SPECTRALE

Afin de démontrer tout l'intérêt d'utiliser une détection multicanale à la place du traditionnel photomultiplicateur, nous allons maintenant résumer les principaux avantages de l'analyse multicanale par rapport à l'analyse monocanale. Mais rappelons tout d'abord ce qui différencie ces deux techniques :

1.4.1. - Analyse spectrale monocanale

L'analyse de la lumière diffusée se fait avec un spectromètre, c'est à dire un appareil dispersif muni d'un détecteur de flux (photomultiplicateur) (Fig. 8. a). Le disperseur fournit, de la fente d'entrée F_1 du spectromètre, une série d'images réelles (raies Raman) caractéristiques de la substance étudiée. Ces raies sont projetées dans le plan focal du spectromètre sur la fente de sortie F_2 .

Le rôle de la fente de sortie est d'isoler dans le spectre dispersé par le réseau, un élément spectral de largeur $\Delta\sigma$ qui est ensuite détecté par le photomultiplicateur placé derrière la fente de sortie. Le flux ϕ transporté par cet élément spectral est mesuré par le récepteur photoélectrique qui fournit directement un signal électrique proportionnel à ϕ .

- 24. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

Pour explorer l'ensemble du spectre (que nous supposons constitué de N éléments spectraux), il est nécessaire de déplacer régulièrement le centre de la bande spectrale isolée par la fente de sortie. Dans ce but, on fait tourner le disperseur et au cours de cette exploration on enregistre le signal délivré par le photomultiplicateur.

Ainsi l'exploration monocanale du spectre se fait dans le temps : les N éléments spectraux sont reçus successivement par le récepteur. Si la durée disponible pour l'enregistrement complet du spectre est limitée au temps t , chacun des N éléments spectraux n'est reçu par le détecteur que pendant le temps t/N .

Cette technique, qui est limitée à la mesure d'un seul élément spectral à la fois, conduit donc à une perte d'information importante. En effet, à chaque instant un seul élément spectral éclaire le récepteur et le reste du spectre, soit $N-1$ éléments spectraux, est rejeté. Donc $N(N-1)$ informations spectrales sont perdues pendant le temps total, t , consacré à la mesure.

1.4.2. - Analyse spectrale multiplex

Plutôt que d'acquérir le spectre élément par élément, une autre solution consiste à réaliser l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux avec un seul détecteur monocanal. Cela se fait avec succès dans le domaine infrarouge avec la spectroscopie par transformée de Fourier. Malheureusement, dans le domaine visible et UV, on ne bénéficie plus de l'avantage de Fellgett (gain en \sqrt{N} sur le rapport signal sur bruit, N nombre d'éléments spectraux analysés simultanément).

En effet, l'avantage de l'analyse simultanée ne se manifeste que si le bruit de fond est indépendant de la grandeur du flux mesuré, c'est à dire si c'est le récepteur qui est à l'origine du bruit. Cette situation se rencontre dans l'infrarouge mais non dans les parties visible ou ultraviolette du spectre ; pour ces dernières, le bruit dû au récepteur (photomultiplicateur) est négligeable devant les fluctuations du flux lumineux incident (bruit de photons).

Cependant, P. JACQUINOT a montré que la spectrométrie par transformée de Fourier restait malgré tout intéressante dans le visible et l'UV, bien qu'on ne

bénéficie plus de l'avantage de Fellgett. Cela est dû à la valeur élevée de l'angle solide du faisceau admis par l'instrument. Donc, à résolution égale, la luminosité d'un interféromètre est beaucoup plus élevée que celle obtenue avec un réseau. Cependant, l'intervalle spectral libre est réduit et pour éviter la superposition de spectres d'ordre différent, on ne peut éclairer l'interféromètre que par un rayonnement contenu dans un domaine spectral étroit.

La solution consiste donc à enregistrer simultanément tous les éléments spectraux avec un dispositif équipé d'un grand nombre de canaux de mesure indépendants tel qu'un spectrographe. C'est la technique dite "multicanales".

1.4.3. - Analyse spectrale multicanale

Le spectrographe ne diffère du spectromètre précédemment décrit que par le remplacement du photomultiplicateur et de la fente de sortie par un récepteur d'images sur lequel est focalisé le spectre à analyser (Fig. 8. b).

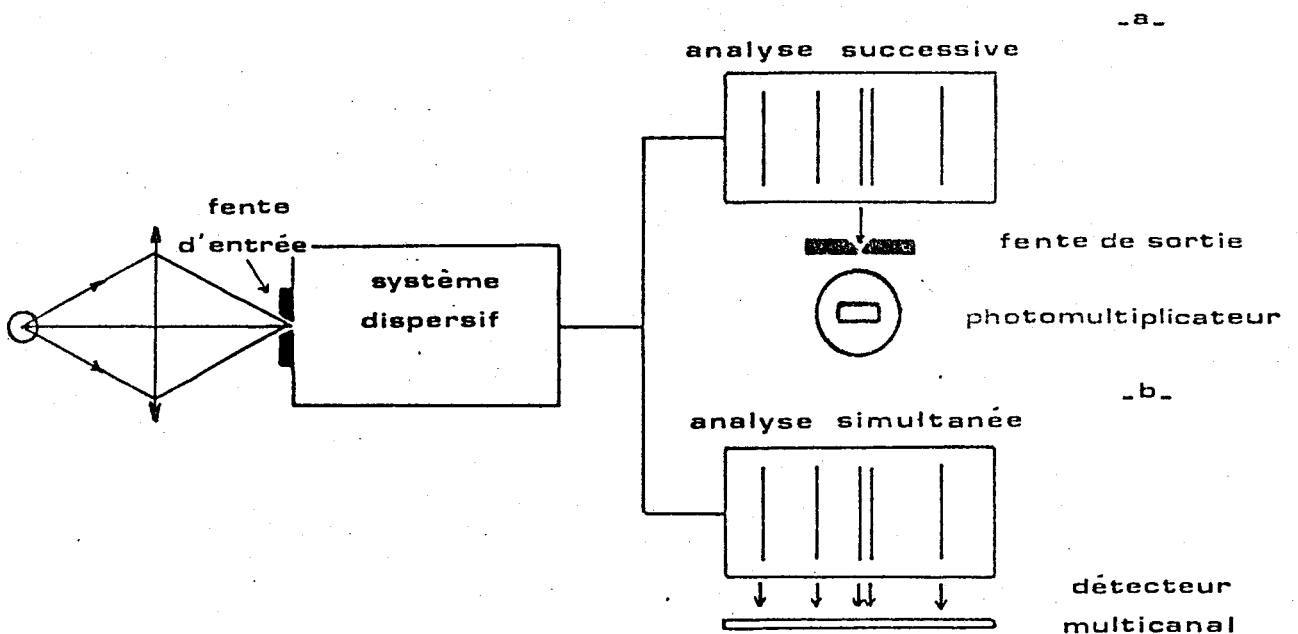


Fig. 8 : Analyse spectrale a) successive b) simultanée

Néanmoins, il existe une différence fondamentale entre les appareils dispersifs munis d'un récepteur de flux (spectromètre) et ceux munis d'un récepteur d'images (spectrographe). Les premiers, comme nous l'avons remarqué précédemment, explorent le spectre dans le temps. Avec les seconds, au contraire, l'exploration a lieu dans l'espace et tous les éléments qui composent le spectre agissent simultanément sur le récepteur pendant tout le temps de la mesure.

De ce fait, l'énergie lumineuse émise par la source est beaucoup mieux utilisée par les spectrographes que par les spectromètres.

Le gain obtenu par la mesure simultanée des intensités de N éléments spectraux peut se traduire de plusieurs façons :

1°) Pour une durée d'analyse et une résolution déterminée, cela se traduit par une amélioration du rapport signal sur bruit de l'enregistrement obtenu. En effet, on sait que pour un spectre constitué de N intervalles élémentaires, la mesure simultanée, pendant le temps t , des intensités de ces N éléments peut procurer un gain de l'ordre de \sqrt{N} sur le rapport signal sur bruit par rapport à l'exploration séquentielle du spectre pendant la même durée t .

Mais ce gain, dû au fait que le temps consacré à la mesure de l'intensité de chaque élément spectral est N fois plus grand dans le premier cas (analyse simultanée) que dans le second (analyse séquentielle), n'est effectivement obtenu que lorsque les mesures sont indépendantes. Il faut, en effet, que le rapport signal sur bruit correspondant à un élément spectral ne soit pas perturbé par les éléments voisins. Cette condition est évidemment satisfaite lorsque les flux lumineux correspondant aux divers éléments spectraux sont reçus par des récepteurs différents ou par des régions indépendantes d'un même récepteur.

2°) Pour un rapport signal sur bruit et une résolution donnés, la durée de la mesure est divisée par N par rapport à la mesure effectuée avec une installation conventionnelle à balayage.

1.5. - ANALYSE SPATIALE MULTICANALE

Si la technique multicanale s'avère très avantageuse pour l'analyse spectrale, elle présente également un grand intérêt pour l'obtention d'images sélectives reproduisant les variations spatiales de composition chimique d'une petite zone de l'échantillon. Pour obtenir ces images, on peut envisager plusieurs méthodes qui diffèrent principalement par la manière dont on éclaire l'échantillon et par le nombre de points de la préparation ou d'éléments spectraux analysés simultanément mais aussi par la qualité des images obtenues.

1.5.1. - Eclairement global du champ du microscope

C'est à priori la méthode la plus attrayante puisqu'elle consiste à projeter directement l'image de la préparation donnée par l'objectif, après l'avoir convenablement filtrée, sur un détecteur multicanal à deux dimensions (Fig. 9). On obtient ainsi en une seule opération l'ensemble des informations spatiales pour une fréquence déterminée, c'est à dire la distribution d'une espèce moléculaire donnée dans l'échantillon.

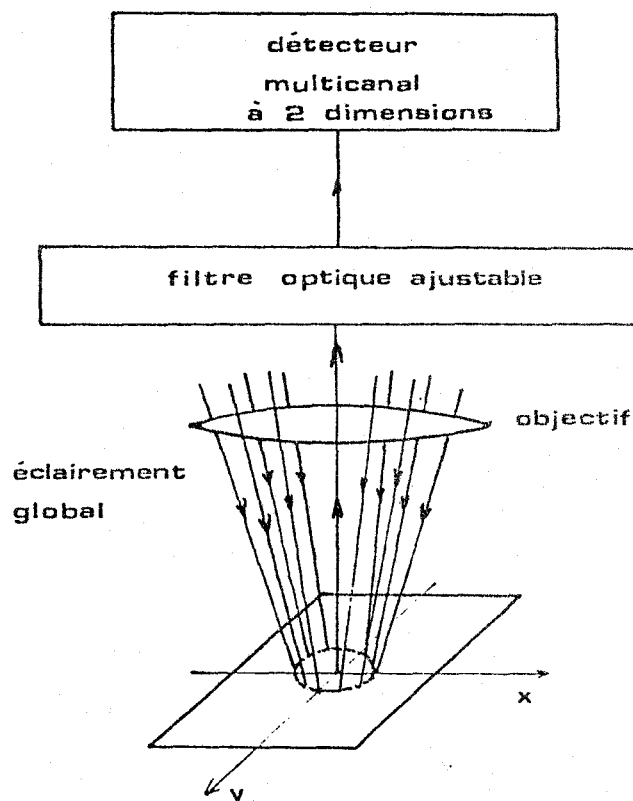


Fig. 9 : Eclairement global du champ du microscope

- 28. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

C'est la méthode qui a été retenue pour le mode image de la M.O.L.E. dans laquelle tout le champ du microscope est éclairé par un faisceau laser puis focalisé au travers d'un double monochromateur à réseaux holographiques concaves sur une caméra de télévision à haute sensibilité et enfin visualisé en temps réel ou après intégration sur un moniteur de télévision.

Cependant, pour conserver le pouvoir séparateur de l'objectif de microscope d'un bout à l'autre de l'instrument, il est indispensable de travailler avec des fentes dont l'ouverture est au minimum de l'ordre de 2 mm. Ceci a pour conséquences :

- D'une part, d'augmenter de manière importante le taux de lumière parasite et donc de diminuer la possibilité de détecter des espèces faiblement diffusantes. En effet, le seuil de détection dépend de l'intensité du signal obtenu et surtout de la possibilité de distinguer le signal caractéristique du fond qui l'accompagne.
- D'autre part, il en résulte une résolution spectrale réduite, de l'ordre d'une vingtaine de cm^{-1} , qui limite la spécificité de cette méthode qui augmente avec la capacité du spectromètre à séparer des raies voisines.

Cette méthode d'analyse globale d'un échantillon fournit donc très rapidement (quelques secondes) des images de qualité moyenne qui peuvent servir pour une première exploration de l'échantillon.

1.5.2. - Eclairement selon une ligne

Dans ce cas, le faisceau laser est focalisé dans le champ du microscope selon une ligne optiquement conjuguée des fentes du filtre optique (Fig. 10). Cette ligne est obtenue par déflexion rapide du faisceau laser ou par un dispositif anamorphoseur et son image est projetée par l'objectif du microscope sur la fente d'entrée du filtre optique dont la pupille reste conjuguée de celle de l'objectif. Etant donné la géométrie et les dimensions de la zone irradiée ($1 \mu\text{m}$ x plusieurs dizaines de μm), l'analyse selon une ligne peut se faire avec

des fentes étroites ce qui améliore les conditions d'enregistrement, en ce qui concerne la résolution spectrale et la lumière parasite. D'autre part, le balayage de la préparation par le faisceau laser assure une protection efficace contre les phénomènes de décomposition photochimique ou thermique de l'échantillon.

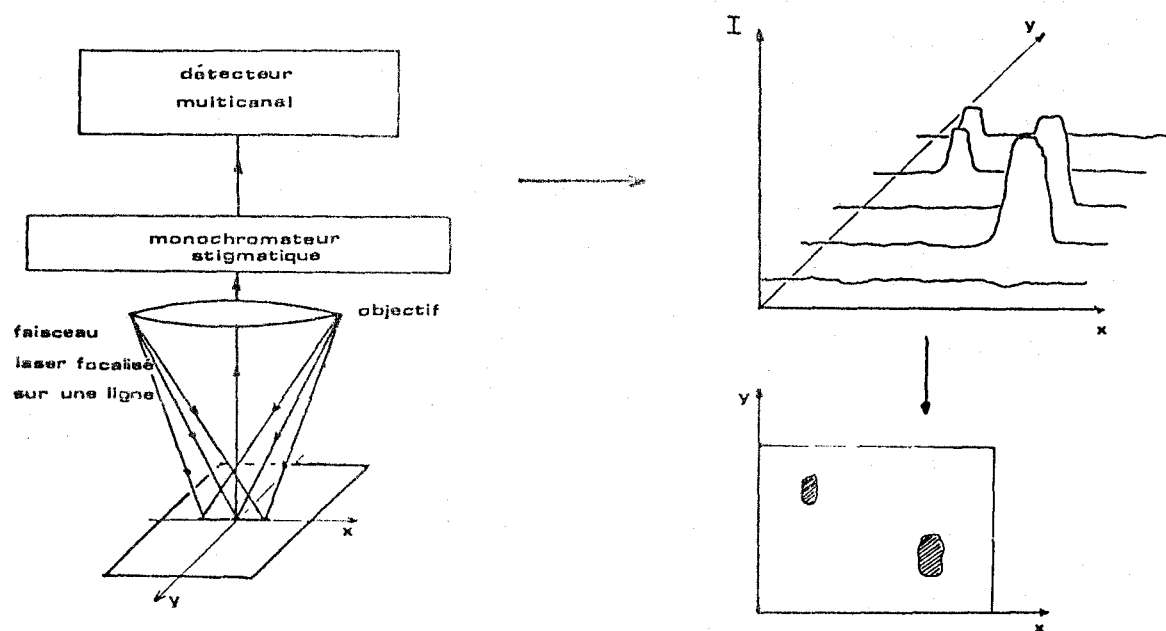


Fig. 10 : Eclairage selon une ligne

Le filtre optique étant calé sur une raie Raman caractéristique d'un des constituants de la préparation, on obtient dans ces conditions, au niveau du détecteur, un profil d'intensité qui reproduit la distribution spatiale de ce constituant le long de la ligne analysée à une fréquence déterminée.

L'extension de cette technique à deux dimensions, c'est à dire en déplaçant la ligne ou l'échantillon perpendiculairement au balayage du faisceau laser constitue un moyen pour reconstruire des images micrographiques filtrées de la préparation et pour obtenir la cartographie de ses différents constituants.

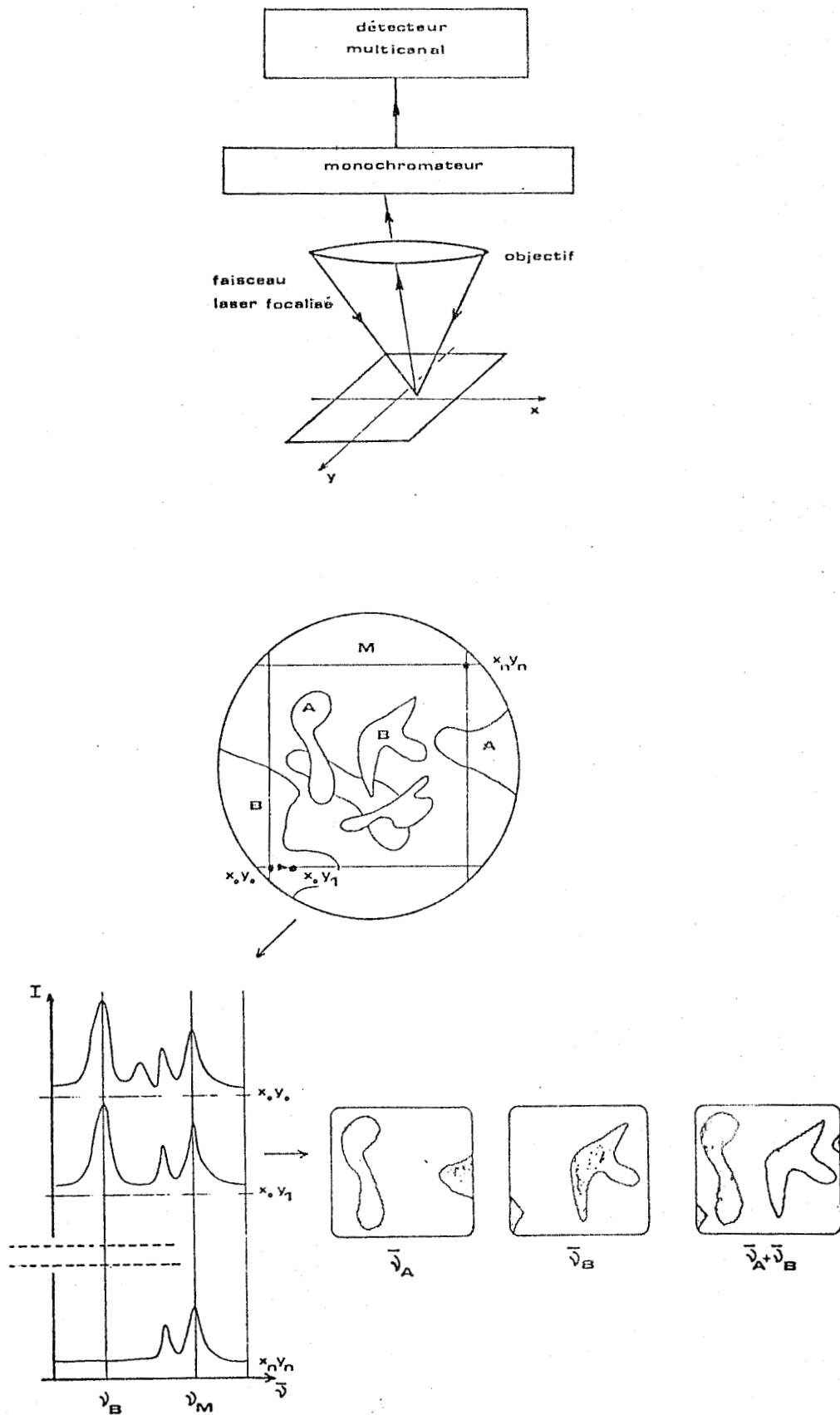


Fig. 11 : Eclairage ponctuel

Contrairement à l'analyse globale, cette technique est valable quel que soit le type de détecteur (monocanal ou multicanal). Le détecteur peut donc être un photomultiplicateur dont le signal de sortie, amplifié et filtré, sert à moduler le faisceau électronique d'un tube cathodique dont les dispositifs de déflexion horizontale et verticale sont parfaitement synchronisés avec le balayage du faisceau laser et le déplacement de la zone analysée.

Mais une fois encore, l'emploi d'un détecteur multicanal associé à un système informatique se révèle beaucoup plus intéressant puisqu'il autorise l'enregistrement simultané de l'ensemble des informations spatiales issues de la région analysée à condition toutefois que l'instrument soit dépourvu d'astigmatisme.

L'analyse ligne par ligne de la surface d'un échantillon offre d'intéressantes perspectives de développement de la microscopie Raman, grâce à l'emploi de technologies nouvelles au niveau des détecteurs de rayonnement multicanaux et à l'information plus poussée des instruments pour l'acquisition et le traitement des images.

1.5.3. - Eclairement ponctuel

L'exploration de l'échantillon se fait, dans ce cas, point par point et pour chaque impact du faisceau laser on enregistre, avec le détecteur multicanal, le spectre Raman complet d'un microvolume de matière (Fig. 11). On dispose donc, après un seul balayage de la préparation de toutes les informations spectrales qui sont stockées dans la mémoire d'un ordinateur.

On peut ainsi, pour chaque fréquence ν_n , reconstruire une image donnant la répartition de la vibration ν_n dans la préparation et de cette manière localiser avec précision les différents constituants de l'échantillon en un temps raisonnable.

Les techniques conventionnelles à balayage et détection monocanale nécessiteraient des durées d'enregistrement exorbitantes pour obtenir la même quantité d'information.

- 32. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

Par exemple, imaginons que l'on veuille analyser point par point une préparation microscopique avec une définition de 100 points x 100 points.

Avec un détecteur multicanal de 512 canaux, qu'on supposera aussi sensible qu'un photomultiplicateur, et une dispersion de 1 cm^{-1} par canal, il faudrait, en consacrant une seconde par point, 2 h. 3/4 pour enregistrer les 10.000 spectres reflétant la composition de l'échantillon.

Pour obtenir les mêmes informations avec un photomultiplicateur, la durée d'enregistrement serait de 58 jours !

1.6. - DETECTEURS MULTICANAUX¹⁶

Il est évident que pour bénéficier pleinement des avantages de la technique multicanale, décrits précédemment, il est nécessaire d'utiliser un détecteur d'images dont les performances sont au moins à peu près comparables à celles d'un photomultiplicateur : efficacité quantique élevée, dynamique importante, linéarité du signal de sortie, conversion directe du flux photonique en un signal électrique.

1.6.1. - Emulsion photographique

Pendant longtemps, le détecteur d'images le plus répandu fut de loin l'émulsion photographique. C'est en fait le premier détecteur multicanal connu qui a l'avantage de fournir en une seule exposition un enregistrement durable de toutes les informations spectrales et spatiales présentes dans le plan focal d'un spectrographe.

Cependant la faible sensibilité des émulsions photographiques, leur réponse non linéaire en fonction de l'éclairement, leur dynamique limitée mais surtout une exploitation et une lecture fastidieuses sont autant d'éléments qui, comparés aux performances des photomultiplicateurs actuels, ne permettent pas de bénéficier

avec les émulsions photographiques seules, des avantages présentés dans le paragraphe précédent. En effet, pour une même étendue spectrale et pour une même résolution, la durée d'enregistrement t' est en général bien supérieure à la durée t de l'analyse séquentielle de l'ensemble des éléments spectraux.

C'est pourquoi on a cherché à remplacer le détecteur photographique par un récepteur comportant lui aussi un grand nombre de canaux de mesure et dont les caractéristiques, en particulier le rendement quantique, soient suffisantes pour que la durée t' devienne inférieure à t .

1.6.2. - Détecteurs photoélectriques

1.6.2.1. - *Intensificateurs d'images*

Les travaux menés par M. BRIDOUX et son équipe, depuis une vingtaine d'années, ont montré qu'il était très avantageux d'utiliser comme détecteur un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé¹⁷. Celui-ci peut être simplement couplé à une émulsion photographique qui joue dans ce cas le rôle de récepteur secondaire. La faible sensibilité quantique des émulsions est en partie compensée par le gain photonique important apporté par le tube intensificateur et il est alors possible de diminuer le temps de pose t' . Néanmoins la dynamique de l'ensemble intensificateur + émulsion est plus faible que celle du tube seul et surtout l'exploitation des informations reste toujours tributaire des procédés de développement des émulsions photographiques.

1.6.2.2. - *Tubes analyseurs de télévision*

L'introduction des tubes analyseurs de télévision, comme récepteur secondaire à la sortie d'un tube intensificateur d'images, marque une nouvelle étape dans le développement de la spectrométrie multicanale.

D'une part, cela permet d'augmenter la sensibilité du système de détection puisque l'on bénéficie du gain propre au tube analyseur.

- 34. *Microanalyse locale par spectrométrie Raman*

D'autre part, cela apporte une grande souplesse d'utilisation puisqu'il est possible d'employer toutes les techniques de télévision, ce qui offre évidemment un intérêt considérable pour l'exploitation et le traitement des informations.

Quel que soit son type, un tube analyseur de télévision comprend trois parties distinctes :

- Un élément convertisseur qui transforme l'image photonique en image électronique latente reproduisant, sous forme de charges électriques, les caractéristiques géométriques et photométriques de l'image primaire.
- Un dispositif de stockage (et d'accumulation) des charges électriques.
- Enfin, un système de lecture (vidéo) de ces charges qui restitue une image sur une unité de visualisation (tube cathodique).

1.6.3. - Détecteurs à semi-conducteur

Depuis quelques années, la spectrométrie Raman multicanale est entrain de connaître un essor considérable à la suite de l'apparition, pour les besoins de la télévision, des capteurs optiques multicanaux à semi-conducteur^{18,19} : réseaux de photodiodes ; DTC (dispositifs à transfert de charge) parmi lesquels on distingue plusieurs catégories : CCD (charge coupled devices), CID (charge injection devices) ... Ces dispositifs sont réalisés avec la technologie des circuits intégrés et regroupent sur un même élément de silicium les trois fonctions indispensables : conversion, stockage et lecture.

Composés d'un grand nombre de photodétecteurs, de circuits de transfert et d'amplification sur la même "puce" de silicium, ils ont permis de construire des détecteurs de rayonnement multicanaux de dimensions réduites très performants et d'en augmenter la fiabilité, la précision et la dynamique.

Les capteurs à semi-conducteur sont maintenant disponibles sous forme linéaire avec plus de 4000 canaux indépendants et sous forme de matrice à deux dimensions composées de plusieurs dizaines de milliers de pixels.

Une des particularités de ces dispositifs réside dans leur fonctionnement en régime d'intégration. A basse température, le détecteur peut être exposé à des signaux lumineux très faibles pendant une période très longue en bloquant le dispositif de lecture jusqu'à ce que le nombre de charges accumulées soit suffisamment important pour délivrer un signal détectable avec un rapport signal sur bruit acceptable.

Enfin ce type de détecteur se prête particulièrement bien au couplage avec un ordinateur numérique qui facilite ainsi l'exploitation des informations spectrales ou spatiales.

Lorsqu'ils sont associés à des dispositifs optoélectroniques intensificateurs d'images, les capteurs à semi-conducteur forment des détecteurs très sensibles dont les performances sont proches de celles d'un photomultiplicateur. On peut donc espérer, en les couplant à une installation de spectrométrie multicanale, bénéficier des avantages de cette technique et obtenir des spectres avec moins de pertes d'information, un meilleur rapport signal sur bruit et en un temps plus court.

Mais les qualités de ces détecteurs ne seront correctement employées que si l'on adapte les différents éléments de la chaîne de détection (optique d'entrée, système dispersif) à la géométrie et aux caractéristiques particulières des capteurs à semi-conducteur.

En collaboration étroite avec le I.A.S.I.R., la Société D.I.L.O.R. développe, depuis quelques années, une tête de détection multicanale (dont l'élément central est une barrette de photodiodes Reticon) et une nouvelle gamme de spectromètres Raman spécialement adaptés à ce type de détecteur^{20,21}.

Dans le cadre de cette collaboration nous avons, pour notre part, participé à la mise au point d'un instrument spécifique pour faire de la microanalyse locale par spectrométrie Raman : le MICRODIL 26.

Avant de présenter les solutions retenues pour la réalisation de cet instrument, nous rappelons dans le chapitre suivant le principe de fonctionnement et les principales caractéristiques des dispositifs solides à semi-conducteur utilisés comme senseurs d'images en insistant plus particulièrement sur les dispositifs à réseaux de photodiodes employés dans le Microdil.

CHAPITRE II

DETECTEURS MULTICANAUX INTEGRES

Les recherches entreprises pour remplacer, dans les tubes images, le balayage de la cible par un faisceau d'électrons, ont donné naissance à toute une famille de détecteurs fondée sur la technologie des circuits intégrés au silicium monolithiques. Ceux-ci se sont imposés à la faveur du développement continu de l'industrie des circuits intégrés.

Ces dispositifs comportent, à la surface d'une pastille de silicium, une multitude de cellules élémentaires constituées par des jonctions semi-conductrices disposées en rangée ou sous forme de matrice. Chaque cellule élémentaire constitue un puits de potentiel destiné à stocker les charges électriques créées dans le semi-conducteur par l'absorption des photons incidents frappant le détecteur.

Les divers dispositifs proposés actuellement sur le marché ne diffèrent pas par la manière dont ils détectent l'absorption des photons mais par la manière dont cette information est transmise à l'utilisateur. Selon le mode de lecture des paquets de charge, on distingue plusieurs catégories de dispositifs :

- *Les dispositifs à transfert de charge (DTC) qui regroupent sous ce terme général les CCD (charge coupled device) et les CID (charge injection device).*

Les CCD sont ainsi appelés car ils permettent, grâce à une séquence appropriée d'impulsions électriques, de déplacer les paquets de charges d'une cellule

- 38. *Détecteurs multicanaux intégrés*

élémentaire à la cellule voisine jusqu'à une électrode de sortie (une diode) située à l'extrémité du dispositif.

Dans le cas des CID, chaque point de la matrice est constitué par une paire de capacités MOS et le transfert de charges s'effectue entre ces deux capacités puis les charges sont injectées dans le substrat de silicium où elles sont détectées sous forme d'un courant. Un des avantages de cet arrangement est que chaque élément photosensible peut être interrogé séparément plusieurs fois sans modifier son contenu.

- *Les barrettes ou matrice de photodiodes*

Dans ces dispositifs, les charges ne sont pas déplacées d'un puits de potentiel à un autre mais les photodiodes sont lues séquentiellement par l'intermédiaire d'interrupteurs constitués par des transistors à effet de champ. Ces dispositifs sont mieux adaptés, par leurs dimensions, aux besoins de la spectroscopie que les dispositifs à transfert de charge dont chaque cellule élémentaire ne dépasse pas une dizaine de microns.

2.1. - BARRETTES DE PHOTODIODES

2.1.1. - Description

La barrette de photodiodes Reticon^{22,23} est un circuit intégré à haute intégration fabriqué sur une pastille de silicium monocristallin. Sur cette pastille, sont implantés une rangée d'éléments photosensibles (jusqu'à 1024 photodiodes au silicium) et un circuit électronique destiné à la lecture séquentielle de ces diodes

Chaque élément photosensible (Fig. 12) est constitué par une jonction semi-conductrice P-N obtenue par diffusion d'une zone de type P sur un substrat de silicium de type N. Ces jonctions de 13 μm de large et 2500 μm de haut sont réparties régulièrement tous les 25 μm avec un espace de type N entre deux diodes consécutives. Cela correspond à une densité de 40 photodiodes/mm soit une longueur totale de 12,8 mm pour un détecteur de 512 diodes et 25,6 mm pour celui de 1024 diodes.

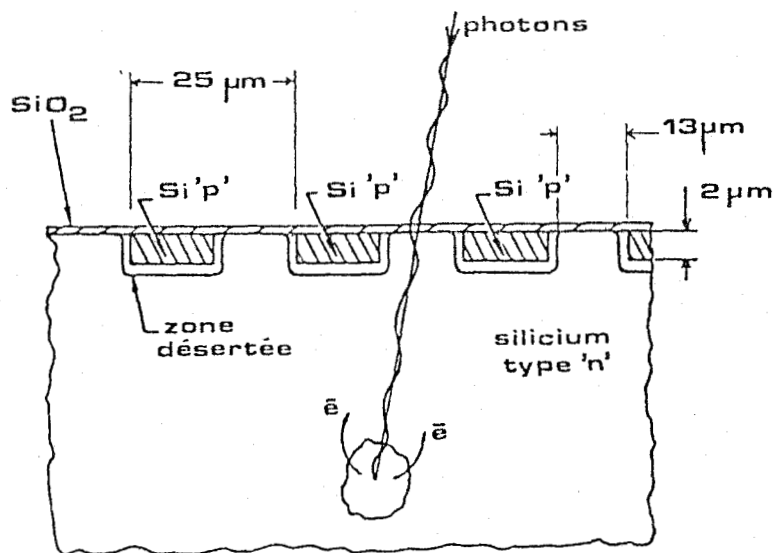


Fig. 12 : Coupe d'une barrette de photodiodes

Ce récepteur possède en plus une deuxième ligne de photodiodes identiques aux précédentes mais rendues optiquement inactives par un dépôt d'aluminium. Le rôle principal de ces diodes "aveugles" est d'éliminer par différence les signaux parasites qui apparaissent lors de la lecture séquentielle des diodes.

Chaque diode (active ou non) (Fig. 13) est reliée à une ligne de lecture (ligne vidéo) par l'intermédiaire d'un interrupteur MOS à effet de champ commandé par un registre à décalage lui-même piloté par une horloge externe. Un registre à décalage et deux lignes vidéo (une pour les diodes actives, une pour les diodes aveugles) sont communs à toutes les diodes de rang pair ; un autre registre et une autre paire de lignes vidéo sont communs à toutes les diodes de rang impair. Tous ces éléments sont implantés sur la même pastille de silicium que les diodes et font partie intégrante du détecteur. L'ensemble du circuit intégré est monté dans un boîtier standard en céramique à 22 broches. Celui-ci est fermé, soit par une glace d'entrée en quartz, soit par une fenêtre en fibres optiques.

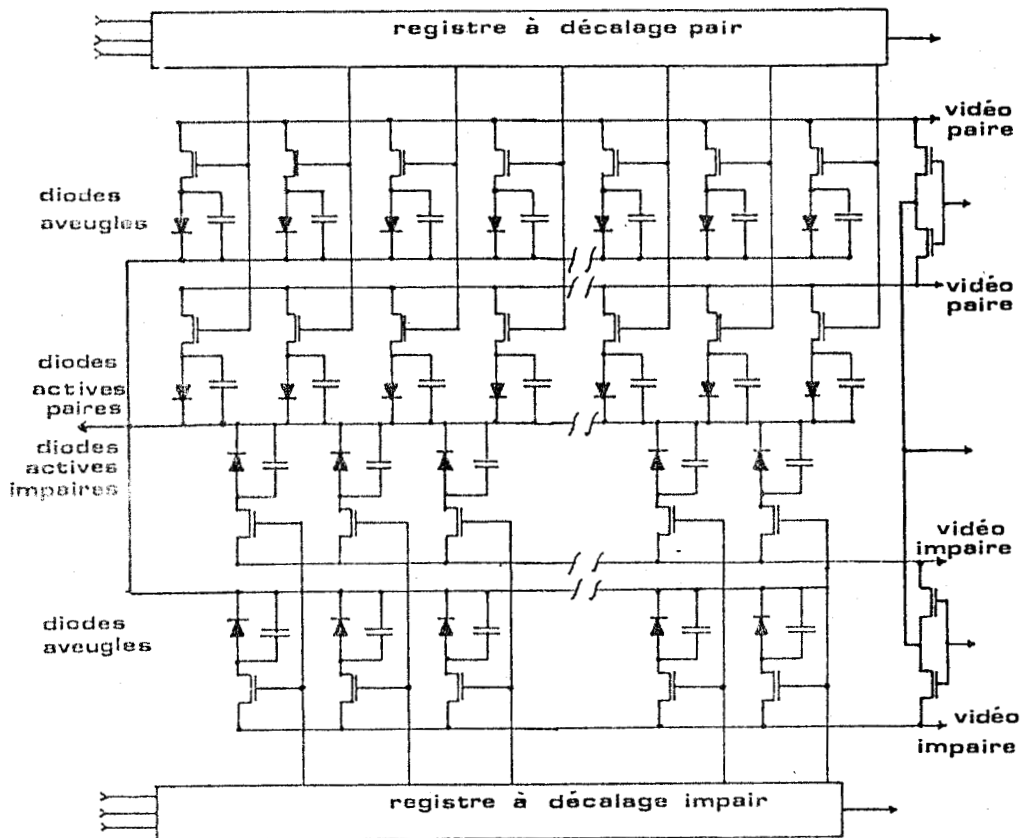


Fig. 13 : Schéma équivalent de la barrette de photodiodes

2.1.2. - Fonctionnement en régime d'intégration

Le cycle de fonctionnement de la barrette se compose d'une phase d'illumination de durée t , appelée durée d'intégration, pendant laquelle la barrette est exposée à la lumière puis une phase de lecture séquentielle du contenu de chaque diode.

Initialement chaque diode est polarisée par une tension inverse de 5 V en la connectant à la ligne vidéo. Cela a pour effet de stocker des charges électriques Q_{sat} au niveau de la capacité équivalente C_p associée à la jonction P-N.

Pendant la période d'illumination qui suit, chaque photon absorbé par le silicium au niveau d'une jonction P-N donne naissance à une paire électron-trou dans le semi-conducteur.

La migration, au travers de la jonction P-N, des porteurs de charge minoritaires ainsi créés, a pour effet de décharger progressivement la capacité équivalente associée à la photodiode.

Nous avons déjà noté que la surface de la barrette se présente comme une alternance de silicium de type P et de silicium de type N de période spatiale T_e . L'un et l'autre sont photosensibles si bien qu'un signal lumineux frappant la zone P d'une jonction crée des paires électron-trou qui vont contribuer à décharger la diode correspondante. De même, un signal lumineux tombant sur la zone N séparant deux diodes consécutives va donner naissance à des paires électron-trou mais celles-ci vont se répartir entre les deux diodes adjacentes et vont contribuer à décharger leur capacité équivalente. La réponse de la barrette se présente donc sous la forme d'un train de trapèzes isocèles de période T_e , égale à la période spatiale de la ligne de photodiodes (Fig. 14).

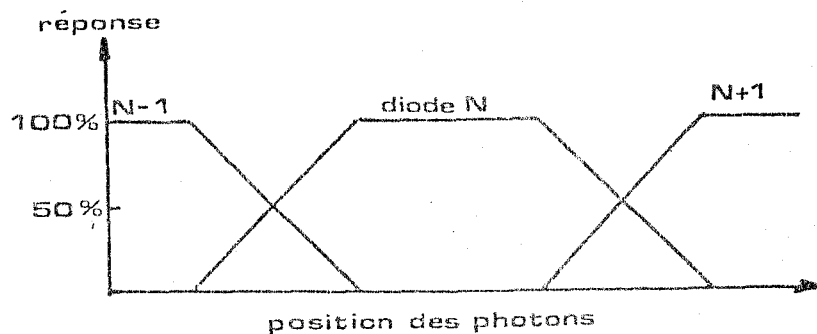


Fig. 14 : Réponse de la barrette

Parallèlement des paires électron-trou apparaissent spontanément dans le semi-conducteur à cause de l'agitation thermique et contribuent également à décharger la capacité même en l'absence de signal lumineux.

A la fin de la période d'illumination commence la phase de lecture pendant laquelle les photodiodes sont connectées séquentiellement à la ligne vidéo par l'intermédiaire d'un interrupteur MOS commandé par un multiplexeur. Cela a pour effet de recharger la capacité correspondante à sa valeur initiale Q_{sat} .

Pour chaque diode, le courant de recharge est donc la somme de deux composantes d'origines très différentes : le courant I_p correspondant aux charges induites par les photons incidents et qui est proportionnel à la quantité de lumière reçue par la diode pendant le temps séparant deux lectures ; le courant I_n ou courant d'obscurité dû à l'agitation thermique. Le courant d'obscurité peut être réduit de manière significative en abaissant la température de la barrette²⁴ (Fig. 15).

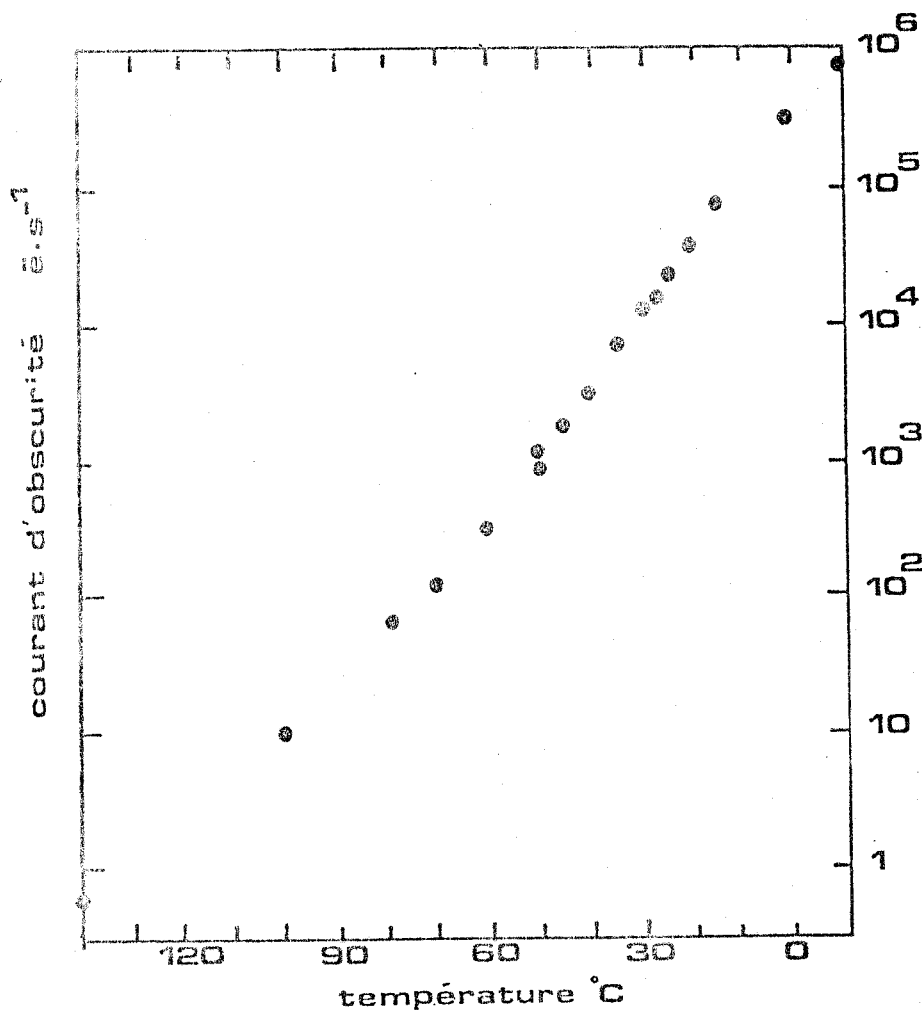


Fig. 15 : Evolution du courant d'obscurité en fonction de la température

Le courant de sortie qui apparait sur la ligne vidéo à chaque lecture d'une barrette composée de N photodiodes est donc un train de N impulsions très brèves, chacune étant proportionnelle (en première approximation) à la quantité de lumière reçue par la photodiode correspondante.

Le niveau du signal est toutefois extrêmement faible et nécessite une amplification. Pour cela les impulsions sont dirigées vers l'entrée d'un préamplificateur sensible à la charge dont le rôle est de traduire sous forme d'une variation de tension la variation de charge induite dans la ligne vidéo.

2.1.3. - Réponse spectrale

La supériorité des photodiodes au silicium est mise clairement en évidence sur la courbe représentant la variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde²⁵ (Fig. 16).

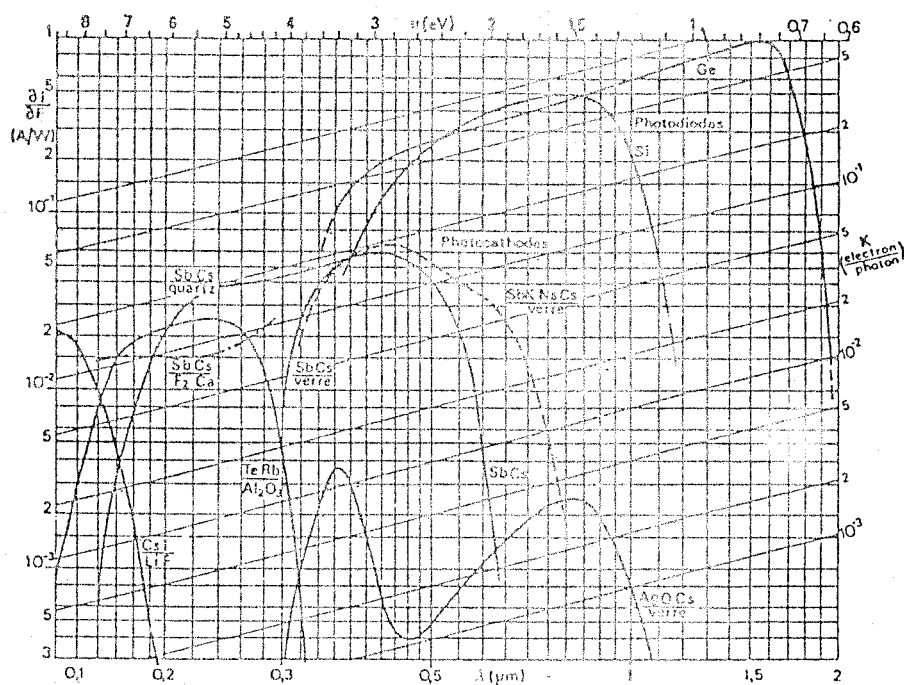


Fig. 16 : Rendement quantique K de quelques capteurs photoélectriques

Ce détecteur est en effet sensible dans tout le domaine s'étendant de 200 nm à 1100 nm avec un rendement quantique qui atteint presque 80 % à 700 nm. Dans la région 400-1100 nm, le rendement quantique est supérieur à celui de n'importe quelle photocathode qui ne dépasse pas, dans le meilleur des cas, quelques dizaines de %.

Comme il a été précisé dans le paragraphe précédent, un abaissement de la température permet de réduire le courant d'obscurité des photodiodes. Cependant on constate que le rendement quantique des diodes chute très rapidement dans le proche infrarouge au fur et à mesure que l'on abaisse la température. La diminution du rendement quantique est insignifiante dans le bleu mais devient de plus en plus importante à partir de 700 nm jusque dans le proche infrarouge. En particulier à 1100 nm, le fait de passer de -30°C à -130°C provoque une perte de sensibilité de près de 90 %²⁴ (Fig. 17).

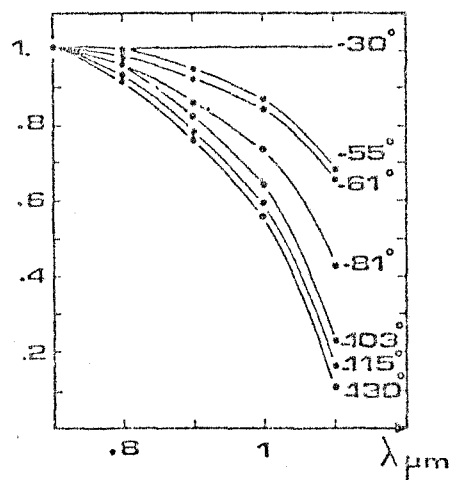


Fig. 17 : Variation du rendement quantique des photodiodes en fonction de la température

Les barrettes de photodiodes sont également d'excellents détecteurs d'électrons, avec un rendement meilleur que pour les photons, de l'ordre d'une paire d'électron-trou pour une énergie incidente de 3,6 eV. Cette propriété est mise

à profit dans un certain nombre de dispositifs optoélectronique dont le Digicon²⁶. Il s'agit d'un tube photoélectrique dont la cible est une barrette de photodiodes et dont le fonctionnement rappelle celui d'un tube SIT, la lecture de la cible mise à part.

2.1.4. - Rémanence

La rémanence est un phénomène souvent rencontré dans les tubes image à balayage électronique. Elle est due au fait que la lecture du signal emmagasiné sur la cible ne peut pas être réalisée complètement en un seul balayage si bien qu'une fraction du signal perturbe les lectures suivantes.

Ce phénomène apparaît également dans les dispositifs à transfert de charge (CCD, CID) en raison du mode de lecture de ces dispositifs.

Par contre, les barrettes de photodiodes sont pratiquement exemptes de rémanence. D'une lecture à l'autre, chaque diode est complètement rechargée. Dans le cas de signaux très intenses provoquant la saturation de la barrette, la rémanence ne dépasse pas 1 % du signal maximum²³ et ne concerne que la lecture qui suit ; aucune trace de signal résiduel n'apparaît à la troisième lecture.

2.1.5. - Sources de bruit et bruits associés

2.1.5.1. - Courant d'obscurité

Ce courant qui existe même en l'absence de lumière, est dû à la création de paires électron-trou, dans le semi-conducteur, par effet thermique et limite, à la température ambiante, les possibilités d'intégration puisqu'il provoque en quelques secondes la décharge de la capacité associée à la diode.

- 46. Détecteurs multicanaux intégrés

A la température T , la concentration de paires électron-trou induites thermiquement est donnée par la relation²⁷ :

$$N_T = 3,88 \cdot 10^{16} T^{3/2} \exp(-E_g/2KT) \text{ cm}^{-3} \quad (2)$$

où E_g représente l'énergie de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction ; pour le silicium intrinsèque $E_g = 1,12 \text{ eV}$.

A température ambiante, cela correspond à environ $N_T = 3 \cdot 10^7$ paires électron-trou par diode soit un courant d'obscurité $I_T = 5 \text{ pA}$. Comme l'indique la relation précédente, le courant d'obscurité peut être réduit de manière significative en abaissant la température. En effet, il décroît approximativement d'un facteur 2 chaque fois que la température baisse de 8° et à -20°C , le nombre de paires électron-trou n'est plus que de $2,5 \cdot 10^5$ par diode.

A température stabilisée, le courant d'obscurité peut être complètement "éliminé" par différence de deux lectures successives, l'une en présence de signal, l'autre dans le noir. Seules demeurent les fluctuations associées au courant d'obscurité. A -20°C la charge équivalente aux fluctuations du courant d'obscurité est de l'ordre de $\sqrt{N_T} = 500 \bar{e}$ pour un temps d'intégration de 1s.

2.1.5.2. - Signaux de commutation

Chaque impulsion de lecture d'une photodiode contient en plus des charges produites par le signal lumineux et le courant d'obscurité, une impulsion parasite. Cette impulsion de commutation apparaît par suite du couplage des circuits d'horloge et de la ligne vidéo par le biais de capacités parasites et correspond à l'injection d'environ $N_F = 10^{-6} \bar{e}$. La même impulsion apparaît dans le signal de lecture des diodes aveugles et devrait donc s'éliminer par soustraction.

En ajustant soigneusement la forme des signaux d'horloge et la disposition des circuits de manière à réduire les capacités parasites entre circuit d'horloge et ligne vidéo, on peut réduire de manière importante les signaux de commutation. Bien que ces signaux s'éliminent en partie par différence, leur fluctuation augmente le bruit du système d'un terme $N_F^{1/2}$. $N_F^{1/2}$ s'appelle le bruit de commutation.

2.1.5.3. - Bruit de recharge des capacités associées aux photodiodes

Ce bruit est lié à la recharge de la capacité de la diode à sa tension de fonctionnement. Il représente l'incertitude de recharger complètement la capacité et s'exprime de la manière suivante :

$$N_R = 1/q_e \cdot (k.T.C_d)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

avec q_e charge de l'électron, k constante de Boltzman et C_d capacité associée à la diode. A -20°C , il équivaut à environ 500 \bar{e} .

2.1.5.4. - Bruit d'amplification

Le bruit équivalent dû au préamplificateur s'exprime par la relation :

$$N_A = C_v/q_e \cdot (4 k.T.B.R)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

avec C_v capacité de la ligne vidéo, c'est à dire capacité de tous les interrupteurs FET en parallèle (24 pF), q_e charge de l'électron, B bande passante de l'échantillonnage des diodes, R résistance d'entrée du préamplificateur. On peut estimer la valeur de ce bruit à environ 650 \bar{e} .

Comme on le voit, ce bruit est directement fonction de la capacité des lignes vidéo et on aura donc intérêt à choisir une barrette disposant de plusieurs voies vidéo commandant chacune un petit nombre de diodes de manière à réduire la capacité de chaque ligne vidéo. Il est à noter que ce problème est l'un des inconvénients majeurs des barrettes de photodiodes au rapport au CCD.

2.1.5.5. - Estimation du bruit total

Comme nous l'avons vu, la meilleure manière d'éliminer le courant d'obscurité et les signaux de commutation consiste à faire deux mesures : l'une en éclairant la barrette avec le signal à détecter pendant le temps t , l'autre en laissant le détecteur dans le noir pendant la même durée t puis faire la différence des

- 48. Détecteurs multicanaux intégrés

signaux obtenus. D'autre part, le signal relatif à une diode est lui-même la différence de deux signaux : celui de la diode sensible et celui de la diode aveugle.

On peut donc faire une estimation du bruit associé à la lecture d'une diode telle que nous venons de la définir. Les sources de bruit étant indépendantes, les bruits s'ajoutent quadratiquement pour donner :

$$N^2 = 4 N_T \Delta t + 4 N_F + 4 N_R^2 + 4 N_A^2 = 4 N_T \Delta t + \sigma^2 \quad (5)$$

Δt temps d'intégration. Le terme $4 N_F + 4 N_R^2 + 4 N_A^2 = \sigma^2$ représente le bruit de lecture ; il est indépendant du temps d'intégration et dépend uniquement des caractéristiques électriques des circuits utilisés pour extraire le signal.

Pour un temps d'intégration de 1s et une température de -20°C , le bruit accompagnant la lecture d'une diode est voisin de $2,7 \cdot 10^3 \bar{e}$.

2.1.6. - Dynamique

La dynamique de la barrette de photodiodes est définie comme le rapport du signal le plus élevé que peut détecter une photodiode au bruit associé à la lecture de cette diode. Le signal le plus intense est celui qui provoque la saturation soit $8,8 \cdot 10^7 \bar{e}$; dans ces conditions, la dynamique vaut : $8,8 \cdot 10^7 / 2,7 \cdot 10^3 = 3,2 \cdot 10^4$ pour un temps d'intégration de 1s.

2.1.7. - Rapport signal sur bruit

Si l'on suppose la barrette éclairée par $N_S \Delta t$ photons par diode avec une fluctuation $\sqrt{N_S \Delta t}$, on obtient la valeur du rapport signal sur bruit d'une diode :

$$\text{SNR} = \frac{\eta_d \cdot N_S \cdot \Delta t}{\sqrt{\eta_d \cdot N_S \cdot \Delta t + 4 N_T \Delta t + \sigma^2}} \quad (6)$$

En fait les spectroscopistes expriment souvent le rapport signal sur bruit comme le rapport de l'intensité d'une raie aux fluctuations du fond au voisinage de cette raie ; ce qui peut s'écrire :

$$\text{SNR} = \frac{\eta_d \cdot N_s \cdot \Delta t}{\sqrt{4 N_t \cdot \Delta t \cdot \sigma^2}} \quad (7)$$

en admettant que le signal utile n'est pas perturbé par un fond parasite tel que de la fluorescence ou un fond continu dû à la lumière parasite. Dans ces conditions, pour un signal donné, ce rapport sera d'autant meilleur et le pic correspondant se détachera d'autant mieux de la ligne de base que le bruit propre du détecteur sera faible et que le taux de lumière parasite sera faible également.

2.2. - BARRETTE DE PHOTODIODES INTENSIFIEE

Afin d'étendre les possibilités de détection des détecteurs au silicium dans le domaine des faibles éclaircissements, il faut amplifier le signal incident avant qu'il n'atteigne les photodiodes. Deux méthodes sont utilisées pour réaliser cette intensification.

La première consiste à augmenter le signal photonique en couplant la barrette de photodiodes à un intensificateur d'images qui devient l'étage d'entrée du dispositif de détection. Ce couplage peut être réalisé simplement à partir d'éléments séparés disponibles commercialement.

La seconde méthode consiste à placer la barrette de photodiodes dans un tube photoélectrique et à la faire fonctionner en régime de bombardement électronique.

Cette manière de procéder peut être comparée à ce qui se fait avec les plaques photographiques dans la caméra électronique de Lallemend. Malheureusement un tel montage, qui ne peut être réalisé directement à partir d'éléments séparés, n'est pas à la portée de tout le monde et reste du domaine des industriels.

2.2.1. - Intensificateur d'images à galette de microcanaux

Afin d'obtenir un gain lumineux important, on utilise fréquemment des tubes électrostatiques à plusieurs étages d'intensification (1 à 4) couplés l'un à l'autre par fibres optiques et qui nécessitent une très haute tension pour leur fonctionnement (Fig. 18). Les performances de ces tubes permettent d'atteindre des gains très importants de 10^4 à 10^5 . L'inconvénient majeur de ces tubes réside dans leur encombrement.

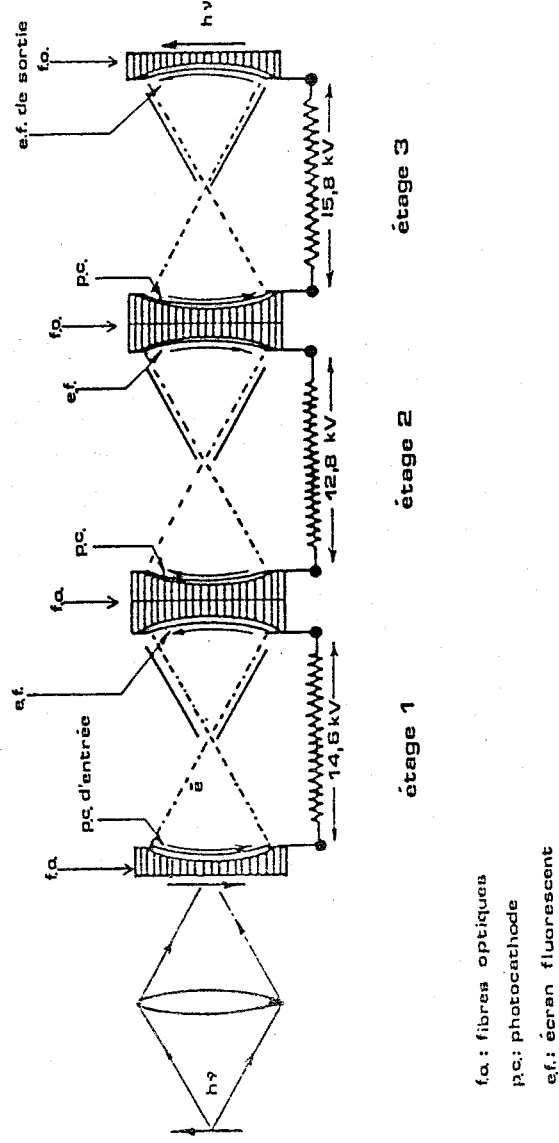


Fig. 18 : Tube intensificateur d'images électrostatique à 3 étages

Si l'on désire réaliser un détecteur qui respecte les faibles dimensions des dispositifs à semi-conducteur, une solution consiste à utiliser un intensificateur d'images à galette de microcanaux montée dans un tube à double focalisation de proximité. Ce type d'intensificateur est un composant, maintenant bien connu^{28,29} qui, sous un faible encombrement et avec une grande simplicité de mise en oeuvre permet d'atteindre des performances intéressantes pour l'observation de phénomènes lumineux peu intenses. En effet, les constructeurs sont en mesure de fournir des intensificateurs à galette de microcanaux dont le gain est du même ordre de grandeur que celui des tubes électrostatiques.

Rappelons les principaux avantages de ces dispositifs :

- Faibles dimensions.
- Simplicité d'alimentation.
- Gain réglable sans modification des qualités de l'image.
- Absence de distorsion.
- Résolution uniforme sur toute la surface utile.
- Possibilité d'utilisation en obturateur rapide.

Un tube intensificateur d'images à double focalisation de proximité comprend trois éléments actifs (Fig. 19) :

- La photocathode déposée sur une fenêtre de fibres optiques dont le choix dépend du domaine spectral étudié et qui convertit les photons incidents en photoélectrons.
- La galette de microcanaux qui assure la multiplication des photoélectrons. Elle est obtenue par assemblage d'un grand nombre de multiplicateurs tubulaires de $16\ \mu\text{m}$ de diamètre, au pas de $20\ \mu\text{m}$. L'épaisseur de la galette est fixée à $0,6\ \text{mm}$ ce qui correspond à un rapport longueur sur diamètre des canaux de 40, optimum pour le gain de la galette.
- L'écran luminescent qui assure la conversion électrons-photons et qui est déposé sur une fenêtre de fibres optiques.

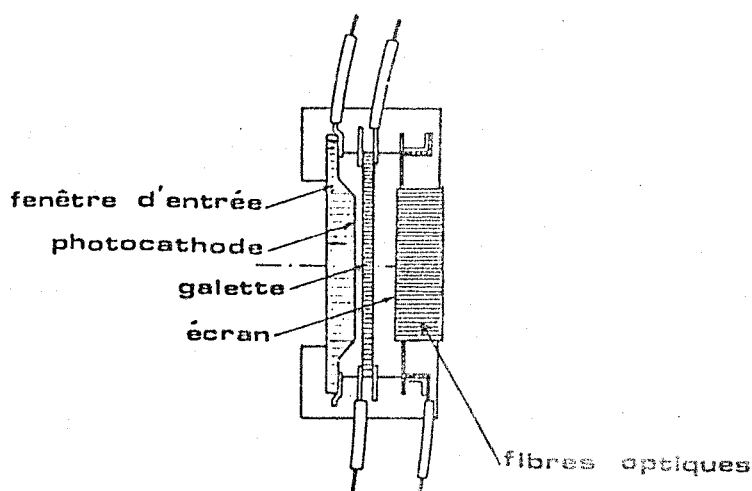


Fig. 19 : Tube intensificateur à galette de microcanaux à double focalisation de proximité.

Ces éléments sont placés très près les uns des autres et la focalisation des électrons entre la photocathode et la galette et entre la galette et l'écran est réalisée par proximité, ce qui permet d'obtenir un tube de très petites dimensions (diamètre extérieur avec enrobage de l'ordre de 40 mm et épaisseur de 25 mm) et surtout un système sans aucune distorsion.

2.2.1.1. - Fonctionnement de l'intensificateur

L'image de la source lumineuse à amplifier est focalisée sur la photocathode du tube. Celle-ci réalise la conversion de cette image optique primaire en une image électronique latente avec un rendement quantique de 10 à 20 % selon le matériau utilisé pour réaliser la photocathode et le domaine spectral étudié.

Les photoélectrons ainsi créés sont accélérés par un champ électrique et pénètrent dans la galette de microcanaux. Lorsqu'un électron pénètre dans un canal par l'extrémité portée à un potentiel négatif, il heurte la paroi intérieure et donne naissance par émission secondaire à un certain nombre d'électrons (Fig. 20).

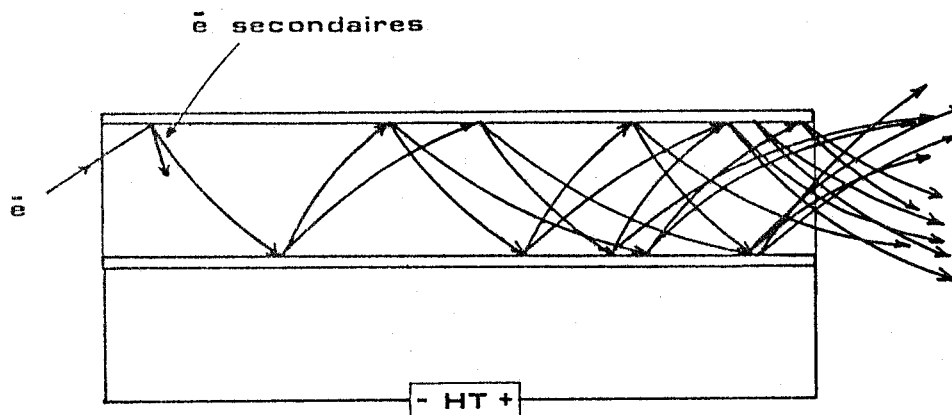


Fig. 20 : Mécanisme d'amplification dans un canal

Ceux-ci sont accélérés par le champ électrique appliqué entre les extrémités du canal et frappent à leur tour la paroi en donnant naissance à de nouveaux électrons secondaires. Ce processus se répète de nombreuses fois jusqu'au moment où finalement les électrons secondaires émergent de l'extrémité positive du canal.

Ces électrons sont alors accélérés par un champ électrique et viennent frapper l'écran luminescent et leur impact sur le phosphore de sortie génère une impulsion lumineuse de largeur spectrale voisine de 100 nm. Il apparaît donc sur l'écran une image amplifiée qui reproduit très exactement, avec un grandissement de 1, les caractéristiques géométriques et photométriques de l'image primaire formée sur la photocathode.

2.2.1.2. - Gain

Le gain du tube est contrôlé par la tension appliquée entre les deux faces de la galette de microcanaux. Le gain de la galette (gain en électrons) varie entre 300 et 800 selon la tension appliquée qui ne doit pas excéder 900 V pour des galettes à canaux rectilignes de rapport longueur sur diamètre de 40.

En effet, pour des tensions plus élevées et bien que la pression résiduelle régnant à l'intérieur du tube soit faible, certains effets de réaction ionique peuvent apparaître. L'impulsion de sortie produite par l'arrivée d'un électron à l'entrée de la galette peut donner naissance à plusieurs ions gazeux chargés positivement. Ces ions remontent le champ électrique dans le canal pour venir frapper la paroi près de l'entrée et créer de nouveaux électrons qui vont à leur tour se multiplier par émission secondaire.

Pour éviter ce phénomène, on doit donc se contenter de travailler avec un gain réduit de l'ordre de 500 à 800. Un autre moyen consiste à courber chaque canal³⁰. En effet, la courbure des canaux limite la remontée des ions vers l'entrée en les obligeant à venir frapper la paroi avant qu'ils n'atteignent une énergie suffisante pour donner naissance à un processus d'avalanche parasite.

On obtient un résultat équivalent en associant deux galettes de microcanaux disposées en chevron (Fig. 21).

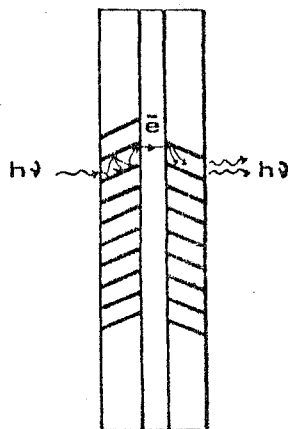


Fig. 21 : Association de deux galettes de microcanaux en chevron

- Gain photonique

En règle générale, les amplificateurs de brillance ne sont pas conçus en priorité pour un usage scientifique mais sont par contre largement utilisés à des fins militaires pour l'aide à la vision nocturne. Il en résulte que les paramètres employés pour rendre compte des performances de ces tubes sont liés à ce type d'applications et sont d'un intérêt très limité pour des besoins spectroscopiques.

En particulier le gain photonique, défini comme le rapport entre le flux photonique émis par l'écran fluorescent et le flux incident sur la photocathode, n'est jamais mentionné par le constructeur qui préfère utiliser la notion de gain en luminance. Celui-ci est défini comme le rapport de la luminance de l'écran (exprimée en Cd/m^2) à l'éclairement de la photocathode (exprimée en lux) lorsque celle-ci est éclairée uniformément par une lampe à filament de tungstène dont la répartition énergétique en fonction de la longueur d'onde correspond à une température de couleur de 2856°K . Le gain en luminance varie de 10^3 à 10^4 lorsque la tension appliquée entre les deux faces de la galette passe de 600 à 700 V.

Cependant pour une utilisation en lumière monochromatique, comme c'est souvent le cas en spectroscopie, cette définition du gain n'est pas d'un emploi commode. Pour estimer le gain apporté par le couplage de l'intensificateur d'images à la barrette de photodiodes, il serait plus utile de connaître le gain photonique du tube qui donne le nombre de photons libérés par l'écran fluorescent pour chaque photon incident.

- Calcul du gain photonique

Nous allons donc faire une estimation du gain photonique en considérant la contribution de chacun des éléments du tube. Cette estimation, même si elle n'est pas rigoureuse, aura au moins l'avantage de fournir un ordre de grandeur du gain photonique que l'on peut escompter.

L'expression générale donnant le gain de l'intensificateur est la suivante :

$$G_P = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) \cdot \Delta S \cdot \Delta t \cdot T_f(\lambda) \cdot \eta_c(\lambda) \cdot G_E \cdot V \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda) \cdot T'_f(\lambda) \cdot d\lambda' \right) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) \cdot \Delta S \cdot \Delta t \cdot d\lambda} \quad (8)$$

avec $\phi(\lambda)$ le nombre de photons incidents de longueur d'onde comprise entre λ_1 et λ_2 par unité de surface et par unité de temps.

ΔS la surface de la photocathode.

$\eta_c(\lambda)$ le rendement quantique de la photocathode.

G_E le gain électronique de la galette de microcanaux.

V la tension accélératrice entre galette et écran.

$P(\lambda)$ le rendement lumineux du phosphore en $\text{photon} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ pour une émission de λ_1' et λ_2' .

$T_f(\lambda)$, $T'_f(\lambda)$ la transmission des fibres optiques d'entrée et de sortie.

Si l'on admet pour le calcul un éclairement incident **monochromatique**, l'expression précédente devient :

$$G_p = T_f \cdot \eta_c \cdot G_E \cdot V \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda) \cdot T'_f(\lambda) \cdot d\lambda \quad (9)$$

Si l'on choisit pour le calcul $\lambda = 420 \text{ nm}$, qui est la **longueur d'onde** correspondant au maximum de sensibilité de la photocathode S 20, on a pour cette longueur d'onde une sensibilité de 64 mA/W.

L'efficiéce quantique de la photocathode est donnée par la relation :

$$\eta_c \% = 123,95 \cdot \frac{\sigma(\lambda)}{\lambda} \quad (10)$$

avec $\sigma(\lambda)$ sensibilité en mA/W et λ longueur d'onde en nm. On trouve $S = 19 \%$.

Soit un photoélectron émis par la photocathode : il pénètre dans la gallette de microcanaux et donne naissance à G_E électrons secondaires. La valeur moyenne de G_E est environ 500.

Les électrons sont ensuite accélérés sous une différence de potentiel $V = 5,8 \text{ kV}$ et chaque électron acquiert une énergie égale à 5800 eV.

Ces électrons, frappant l'écran fluorescent, vont donner naissance à un certain nombre de photons. L'écran luminescent étant de type P 20, son émission lumineuse est centrée sur 560 nm comme le montre la figure 22.³¹ Le rendement maximum de ce phosphore est de $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ photon} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$. D'après la courbe de la figure 22, on peut calculer le nombre total de photons émis par eV, on obtient $8 \cdot 10^{-2} \text{ photon} \cdot \text{eV}^{-1}$.

Pour un photoélectron émis par la photocathode, on obtient donc :

$$N = 500 \cdot 5800 \cdot 8 \cdot 10^{-2} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ photons}$$

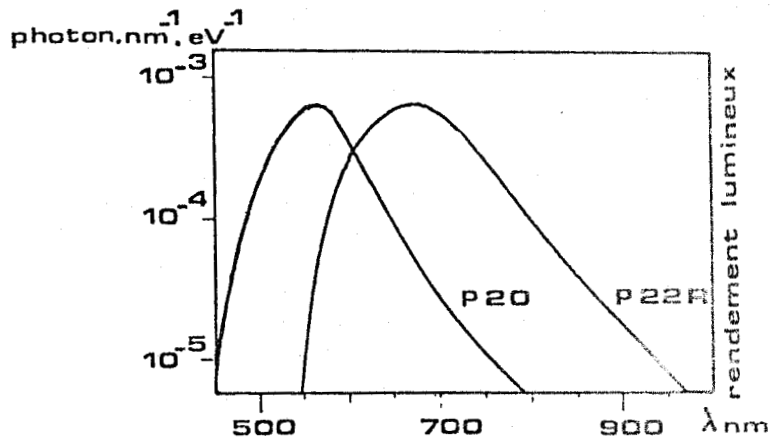


Fig. 22 : Rendement lumineux des phosphores d'écran

Un photoélectron émis par la photocathode correspond à l'impact de 5,2 photons incidents d'où :

$$G = 2,3 \cdot 10^5 / 5,2 = 4,5 \cdot 10^4$$

Compte-tenu de la transmission des fibres optiques d'entrée et de sortie, on peut estimer la valeur du gain photonique à :

$$G_p \approx 10^4$$

2.2.1.3. - Résolution spatiale

La qualité de l'image délivrée à la sortie du tube est caractérisée par la fonction de transfert de modulation (FTM) du tube complet. Celle-ci est égale au produit des FTM des différents étages intervenant dans le transfert d'images entre la face d'entrée et la face de sortie du tube.

La FTM représente la variation du contraste observé sur l'image d'une mire en fonction de la fréquence spatiale de cette mire. Elle se mesure en utilisant une mire constituée de barres alternativement transparentes et opaques avec différentes fréquences spatiales (Fig. 23). Le détecteur fournit de cette mire une image de même fréquence spatiale mais dont le contraste diminue à mesure qu'augmente cette fréquence. Le contraste de la mire est défini par la relation :

$$M_m = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}} \quad (11)$$

T_{\max} et T_{\min} étant la transmission des barres transparentes et opaques.

Le contraste de l'image est donné de façon similaire par l'expression :

$$M_i = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (12)$$

où I_{\max} et I_{\min} sont les illuminations des barres transparentes et opaques.

La fonction de transfert de modulation d'un système optique à la fréquence ν est définie par :

$$\text{FTM}(\nu) = \frac{M_i}{M_m} \quad (13)$$

Elle permet de connaître la limite de résolution du système optique. Habituellement, on appelle résolution limite la fréquence spatiale pour laquelle le contraste mesuré sur la FTM est égal à 3 %.

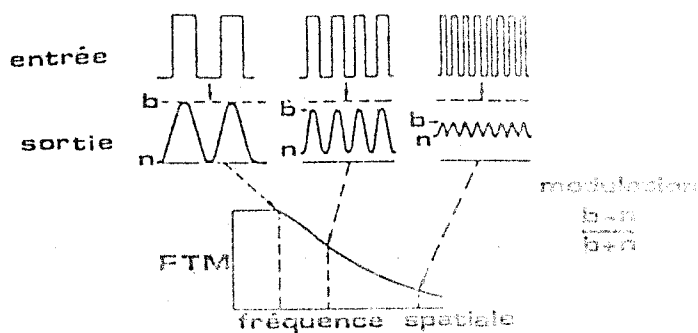


Fig. 23 : Définition de la fonction transfert de modulation

Cette définition n'est pas toujours applicable aux tubes images comportant une galette de microcanaux³². En effet, au delà d'une certaine fréquence spatiale on peut voir apparaître des effets de Moiré : dans certaines positions, les mires ayant une fréquence spatiale élevée sont parfaitement visibles alors qu'une orientation différente fait disparaître la mire réelle pour donner naissance à une mire "fantôme" de fréquence différente.

Pour cette raison, il est nécessaire de définir une résolution limite qui correspond à la fréquence spatiale la plus élevée que l'on puisse discerner quelle que soit l'orientation de la mire par rapport à la structure de la galette.

Pour une structure hexagonale, si l'on appelle D la distance centre à centre des canaux exprimée en microns, la limite se situe à une fréquence spatiale de $1000/1,732.D$ cycles/mm. Pour certaines orientations privilégiées, on peut arriver à distinguer des mires ayant une fréquence atteignant $1000/D$ cycles/mm. Pour l'intensificateur utilisé (RTC) le constructeur indique une résolution de 33 paires de lignes par mm et cette résolution reste constante sur toute la surface utile du tube, ce qui n'est pas le cas pour les tubes électrostatiques.

2.2.1.4. - Fonction obturation

Un tube à galette de microcanaux à focalisation de proximité peut être directement utilisé comme obturateur ultra-rapide. En effet, la présence de quatre électrodes (photocathode, entrée et sortie de la galette, écran) permet d'obtenir une fonction obturation en agissant sur la tension de l'une d'entre elles.

Le plus commode pour l'obtention de temps de pose très brefs (de l'ordre de la ns) est d'agir sur la tension entre la photocathode et l'entrée de la galette ; c'est en effet dans cet espace que la tension est la plus faible et que le temps de transit des électrons est le plus court. Pour maintenir le tube obturé, on applique à la photocathode une tension légèrement positive par rapport à la galette ce qui empêche les électrons de l'atteindre. Les autres électrodes restent polarisées normalement. L'ouverture de l'obturateur est obtenue en appliquant une impulsion de tension négative à la photocathode.

Une des principales caractéristiques du tube obturateur à galette de microcanaux réside dans l'opacité qu'il présente quand il est obturé. Cette opacité est obtenue par une couche mince d'aluminium déposée sur l'écran et qui présente une atténuation optique de 10^3 . De plus, compte tenu du rapport longueur/diamètre des canaux et de l'opacité du verre, la galette elle-même ne laisse passer que très peu de lumière. L'opacité globale du tube complet est de l'ordre de $3 \cdot 10^5$.

2.2.2. - Couplage de l'intensificateur à une barrette de photodiodes

2.2.2.1. - Couplage optique

Pour effectuer le couplage entre un intensificateur et une barrette de photodiodes, on peut envisager deux solutions. La première consiste à projeter l'image de l'écran fluorescent sur la barrette de photodiodes au moyen d'une optique à grande ouverture numérique avec un grandissement de 1 (Fig. 24). Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients. D'une part l'encombrement du dispo-

sitif de report d'images ne permet pas de réaliser un détecteur compact de dimensions réduites. Mais surtout l'efficacité est faible en raison du grand nombre de lentilles nécessaires à une bonne correction des aberrations et environ 10 % des photons émis par le tube sont effectivement transmis à la barrette.

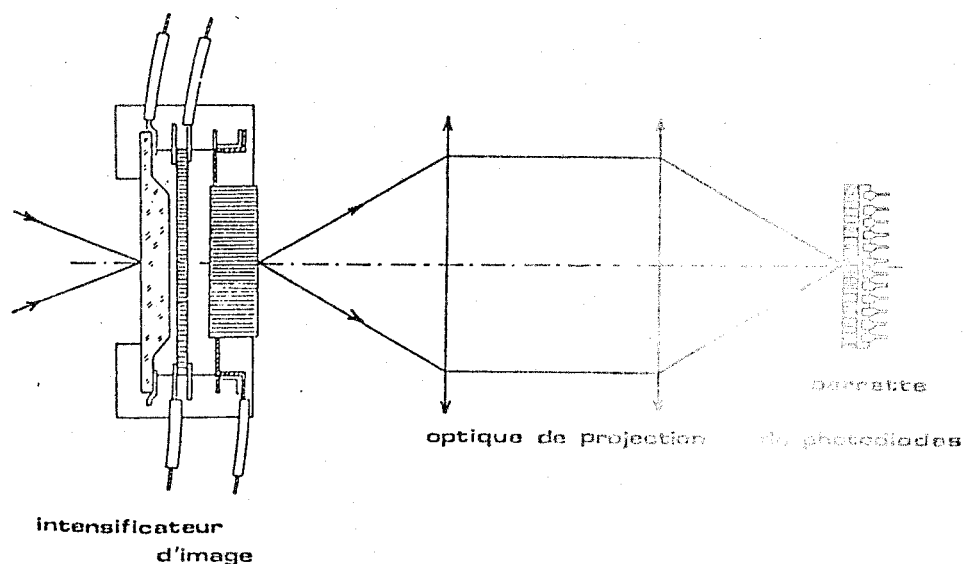


Fig. 24 : Couplage optique entre l'intensificateur d'images et la barrette de photodiodes.

2.2.2.2. - Couplage par fibres optiques

Il est beaucoup plus intéressant de coupler directement le tube intensificateur à la barrette en plaçant les deux composants au contact l'un de l'autre par leur fenêtre de fibres optiques (Fig. 25). Ceci évite l'emploi d'un objectif, réduit par l'encombrement du système et donne un niveau de lumière supérieur à l'entrée de la barrette puisque les pertes dans les fibres sont faibles.

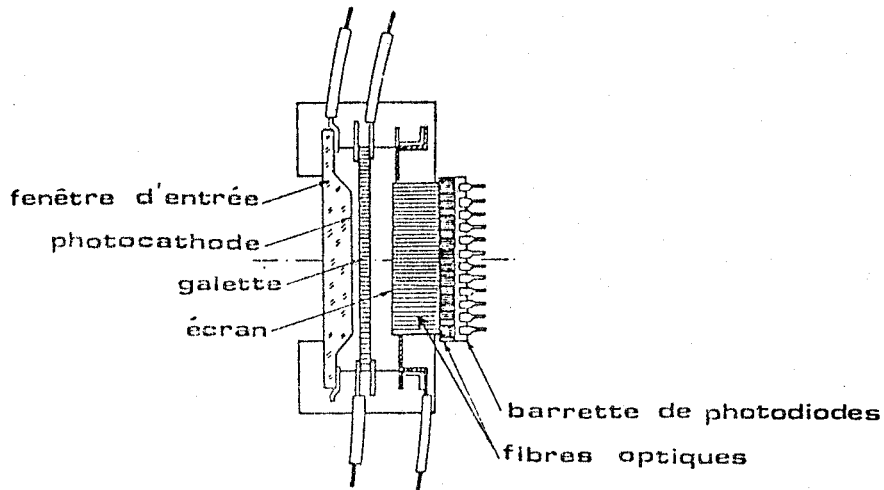


Fig. 25 : Couplage par fibres optiques

Les pertes introduites par le couplage ont deux causes principales :

- Le rapport entre les ouvertures numériques des fibres
- Les pertes par réflexion (pertes de Fresnel)

Le signal transmis d'une fibre à l'autre est proportionnel au rapport :

$$\left(\frac{\text{O.N fibre 1}}{\text{O.N fibre 2}} \right)^2 \quad (14)$$

L'ouverture numérique d'une fibre optique est définie par (Fig. 26) :

$$\text{O.N} = \sin \theta_a \quad (15)$$

θ_a , ou angle limite, est l'angle maximal par rapport à l'axe pour lequel tous les rayons sont intégralement réfléchis sur l'interface coeur-gaine. En dehors de l'indice de réfraction du milieu extérieur, l'angle limite dépend aussi des indices de réfraction n_1 et n_2 du coeur de la gaine.

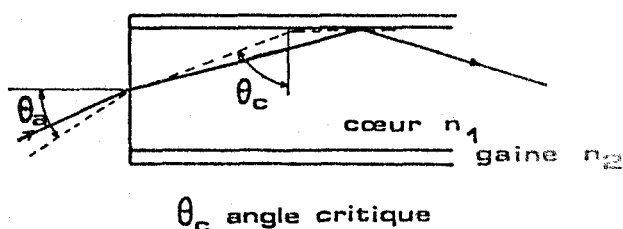


Fig. 26 : Ouverture numérique d'une fibre optique

Les fibres utilisées pour la fenêtre d'entrée de la barrette de photodiodes et pour la sortie de l'intensificateur d'images ont un nombre d'ouverture voisin de 1, ce qui correspond à un angle $\theta_a = 30^\circ$ et à une ouverture numérique de 0,5.

Les pertes par réflexion à l'extrémité d'une fibre sont dues au passage d'un milieu d'indice donné à un autre d'indice différent. Une partie du signal lumineux est réfléchi, une autre transmise. La transmission est donnée par la relation³³ :

$$t \% = \frac{400}{2 + n_x/n_y + n_y/n_x} \quad (16)$$

avec n_x et n_y indices de réfraction du milieu x et y respectivement (Fig. 27). L'équation montre que les pertes sont identiques dans les deux directions. Si deux fibres en regard (indice du cœur $n_y = 1,49$) sont séparées par une lame d'air (indice $n_x = 1$), la transmission d'une fibre à l'autre sera $T = (0,96)^2 = 0,92$, soit une perte de 8 %.

On peut réduire ces pertes par réflexion en éliminant la lame d'air au moyen d'un liquide d'immersion d'indice identique à celui du cœur des fibres³⁴.

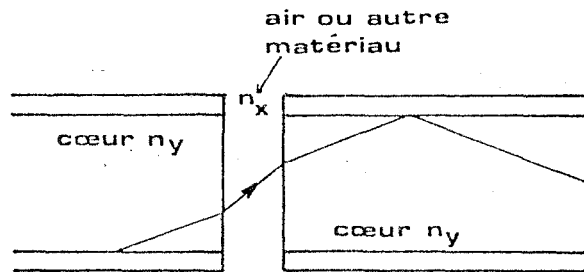


Fig. 27 : Couplage de deux fibres optiques

2.2.3. - Rapport signal sur bruit d'une photodiode intensifiée

Comme nous l'avons fait pour la barrette seule, nous pouvons maintenant faire une estimation du rapport signal sur bruit d'une photodiode intensifiée. Pour cela, nous devons évaluer le bruit introduit, au cours des étapes successives de l'amplification du signal photonique, par les différents étages du détecteur.

Soit : $N_S \cdot \Delta t$ le nombre de photons incidents

et : $(N_S \cdot \Delta t)^{\frac{1}{2}}$ la fluctuation correspondante

En tombant sur la photocathode, ces photons donnent naissance à $\eta_C \cdot N_S \cdot \Delta t$ photoélectrons (η_C : efficacité quantique de la photocathode) dont la fluctuation est : $(\eta_C \cdot N_S \cdot \Delta t)^{\frac{1}{2}}$. A ce stade de l'amplification viennent s'ajouter les photoélectrons, induits thermiquement, qui constituent le courant d'obscurité de l'intensificateur :

Soit : $N'_T \cdot \Delta t$ leur nombre et $(N'_T \cdot \Delta t)^{\frac{1}{2}}$ la fluctuation correspondante. Le nombre total de photoélectrons pénétrant dans la galette de microcanaux est $(\eta_C \cdot N_S + N'_T) \cdot \Delta t$

et sa fluctuation :

$$\left[(\eta_C \cdot N_S + N'_T) \cdot \Delta t \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

A la sortie de la galette, on retrouve un flux de :

$$G_E \cdot (\eta_C \cdot N_S + N'_T) \cdot \Delta t \quad (18)$$

photoélectrons (G_E gain électronique de la galette) dont la fluctuation peut s'exprimer par la relation :

$$\left[2 (\eta_C \cdot N_S + N'_T) \cdot \Delta t \cdot G_E^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

dans le cas, le plus fréquent, de multiplicateurs tubulaires fonctionnant au-dessous du régime de saturation. En effet, la distribution d'amplitude des impulsions de sortie ne correspond pas à une distribution de Poisson mais peut être décrite par une distribution exponentielle à coefficient négatif.

Lorsque le gain des canaux est augmenté, un phénomène de saturation intervient, qui modifie le calcul des fluctuations (augmentation d'un facteur $\sqrt{2}$ du rapport signal/bruit à la sortie des canaux).

Les électrons sortant de la galette sont accélérés sous une différence de potentiel V et frappent l'écran fluorescent en libérant :

$$P_E \cdot V \cdot G_E \cdot (\eta_C \cdot N_S + N'_T) \cdot \Delta t \quad (20)$$

photons (P_E rendement lumineux de l'écran) dont la fluctuation est :

$$\left[P_E^2 \cdot V^2 \cdot 2 (N_S \cdot \eta_C + N'_T) \cdot \Delta t \cdot G_E^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

en admettant que la conversion électron-photon n'introduit pas de bruit.

On peut exprimer le nombre de photons quittant le tube (N) et sa fluctuation (σ_N) en fonction du gain photonique $G_P = \eta_C \cdot G_E \cdot V \cdot P_E$:

$$N = G_P \left(N_S + \frac{N'_t}{\eta_C} \right) \cdot \Delta t \quad (22) \quad \sigma_N = \left[2 \cdot \frac{G_P^2}{\eta_C} \left(N_S + \frac{N'_t}{\eta_C} \right) \cdot \Delta t \right]^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

Ces photons atteignent les photodiodes et donnent naissance à :

$$\eta_d \cdot G_P \left(N_S + \frac{N'_t}{\eta_C} \right) \cdot \Delta t \quad (24)$$

paires électron-trou dont la fluctuation est :

$$\left[2 \frac{\eta_d^2}{\eta_C} \cdot G_P^2 \left(N_S + \frac{N'_t}{\eta_C} \right) \cdot \Delta t \right]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

A ce stade viennent s'ajouter le courant d'obscurité et les bruits de lecture des diodes. Le bruit total s'exprime donc par la relation :

$$B = \left[2 \frac{\eta_d^2}{\eta_C} \cdot G_P^2 \cdot N_S \cdot \Delta t + 4 \frac{\eta_d^2}{\eta_C^2} \cdot G_P^2 \cdot N'_t \cdot \Delta t + 4 N_t \cdot \Delta t + \sigma^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

et le rapport signal/bruit par :

$$S/B = \frac{\eta_d \cdot G_P \cdot N_S \cdot \Delta t}{B} \quad (27)$$

Dans la mesure où le gain G_P est suffisamment élevé, le bruit propre d'une diode devient négligeable et le rapport précédent se simplifie :

$$S/B = \frac{\eta_C \cdot N_S \cdot \Delta t}{\sqrt{(2 \eta_C \cdot N_S + 4 N'_t) \Delta t}} \quad (28)$$

Le rapport signal/bruit d'une diode intensifiée est donc plus faible que celui d'une diode seule et n'est limité que par le courant d'obscurité du tube intensificateur.

Le rapport signal/bruit mesuré sur le spectre s'exprime par la relation :

$$S/B = \frac{\eta_d \cdot G_P \cdot N_S \cdot \Delta t}{\sqrt{4 \frac{\eta_d^2}{\eta_C^2} \cdot G_P^2 \cdot N'_t \cdot \Delta t + 4 N_t \cdot \Delta t + \sigma^2}} \approx \frac{\eta_C \cdot N_S \cdot \Delta t}{\sqrt{4 N'_t \cdot \Delta t}} \quad (29)$$

qui montre que, dans les mêmes conditions d'éclairement, le signal observé se détache beaucoup mieux du fond que sur l'enregistrement obtenu avec une barrette non intensifiée.

2.2.4. - Dynamique de la barrette intensifiée

L'augmentation du bruit due à l'intensificateur d'images, provoque une réduction de la dynamique.

Si l'on admet comme valeur moyenne du courant d'obscurité de la photocathode : $I'_T = 0,05 \cdot 10^{-15} \text{ A/cm}^2$, on peut calculer le bruit accompagnant la lecture d'une diode intensifiée :

$$N = \left[4 \frac{\eta_d^2}{\eta_C^2} \cdot G_P^2 \cdot N'_t \cdot \Delta t + 4 N_t \cdot \Delta t + \sigma^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

En prenant comme valeurs : $\eta_d = 0,8$, $\eta_C = 0,2 \text{ électrons} \cdot \text{s}^{-1}$, $4 N_t \cdot \Delta t + \sigma^2 = 7,3 \cdot 10^6 \text{ électrons} \cdot \text{s}^{-1}$, $N'_t = 0,2 \text{ électrons} \cdot \text{s}^{-1}$ (courant d'obscurité correspondant à la surface d'une diode).

On obtient pour un temps d'intégration de 1 s et une température de -20°C :
 $N = 3,6 \cdot 10^4 \text{ électrons}$.

Dans ces conditions, la dynamique vaut :

$$8,8 \cdot 10^7 / 3,6 \cdot 10^4 = 2,5 \cdot 10^3$$

soit 13 fois moins que la dynamique de la barrette non intensifiée.

2.3. - CONCLUSION

Après avoir étudié les caractéristiques des barrettes de photodiodes, nous pouvons tenter de dresser un bilan des performances de ce type de détecteur.

Pour cela, nous devons définir au préalable quelques paramètres qui faciliteront les comparaisons :

- La puissance équivalente au bruit (NEP) représente la puissance du rayonnement incident pour laquelle la valeur du signal à la sortie est égale à la valeur du bruit engendré dans le détecteur et s'exprime en Watt.

La puissance équivalente au bruit peut constituer une estimation pratique de la puissance minimum détectable : la qualité d'un détecteur est d'autant meilleure que sa puissance équivalente au bruit est plus petite, toutes choses égales par ailleurs.

- Par définition, l'inverse de la puissance équivalente au bruit est la détectivité D (exprimée en Watt⁻¹).

Appliquons ces définitions à la barrette de photodiodes non intensifiée. Nous avons précédemment calculé le bruit engendré au cours de la lecture d'une photodiode : à -20°C et pour une durée d'intégration de 1.s, ce bruit est équivalent à $2,7 \cdot 10^3$ e⁻. La puissance équivalente au bruit (exprimée à 560 nm) vaut donc :

$$NEP_{560 \text{ nm}} = \frac{2,7 \cdot 10^3}{n_d} \cdot \frac{1,98 \cdot 10^{-25}}{0,56 \cdot 10^{-6}} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ W} \text{ et } D = 8,4 \cdot 10^{14} \text{ W}^{-1}$$

Pour un photomultiplicateur tel que ceux employés en spectroscopie, la puissance équivalente au bruit, dans les mêmes conditions, est de l'ordre de

$$\text{NEP} = 10^{-17} \text{ W} \quad \text{et} \quad \text{D} = 10^{17} \text{ W}^{-1}$$

Les photodiodes sont donc moins sensibles mais le grand nombre d'informations obtenu avec un assemblage linéaire compense en partie cette faiblesse. Mais surtout on peut profiter des possibilités d'intégration de ces dispositifs pour améliorer le niveau de détectivité. Avec une durée d'intégration de 9 s., la puissance équivalente au bruit devient :

$$\text{NEP} = 0,2 \cdot 10^{-15} \text{ W} \quad \text{et} \quad \text{D} = 4,7 \cdot 10^{15} \text{ W}^{-1}$$

Pour la barrette de photodiodes intensifiée, le bruit associé à la lecture d'une photodiode est : $3,6 \cdot 10^4 \bar{e}$ pour un temps d'intégration de 1 s. à -20°C . d'où :

$$\text{NEP}_{560\text{nm}} = \frac{3,6 \cdot 10^4}{n_d \cdot G_p} \cdot \frac{1,98 \cdot 10^{-25}}{0,56 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ W}$$

et

$$\text{D} = 6,2 \cdot 10^{17} \text{ W}^{-1}$$

et comme précédemment on peut encore améliorer ces valeurs en profitant des possibilités d'intégration.

L'adjonction d'un intensificateur à une barrette de photodiodes permet donc d'atteindre des performances comparables à celle d'un photomultiplicateur avec l'avantage pour la barrette de détecter simultanément un très grand nombre d'éléments spectraux.

CHAPITRE III

INSTALLATION DE MICROANALYSE LOCALE PAR EFFET RAMAN

Pour bénéficier pleinement des avantages des détecteurs de rayonnement multicanaux précédemment décrits, il ne suffit pas de les placer derrière n'importe quel spectromètre. En effet, le couplage d'un détecteur multicanal à barrette de photodiodes avec un système dispersif, lui-même couplé à un microscope doit, pour tirer profit des qualités du détecteur, être réalisé très correctement.

Un spectromètre conventionnel construit pour travailler avec un photomultiplicateur résoud mal, lorsqu'il est couplé à un détecteur multicanal, les problèmes de champ, d'ouverture et même de résolution (limitée dans certains montages par la courbure des lignes spectrales hors du centre du spectre). Il est nécessaire de repenser l'instrument dans sa totalité de manière à optimiser chacun de ses éléments. Dans ce chapitre, nous passerons en revue les différents éléments qui interviennent dans la conception d'un microanalyseur Raman à détection multicanale à barrette de photodiodes.

3.1. - L'OPTIQUE DU DISPERSEUR

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'analyse spectrale multicanale se fait au moyen d'un spectrographe dont le rôle est de projeter simultanément sur le détecteur les différentes composantes du rayonnement incident.

Cependant l'utilisation d'un spectrographe à un seul étage dispersif se trouve rapidement limitée par le niveau élevé de lumière parasite. Il est en effet inévitable, dans un monochromateur simple, qu'un flux parasite diffusé par les diverses surfaces rencontrées par la lumière (diffusion par les miroirs, le réseau ou les supports) atteigne le détecteur. De composition spectrale différente de celle du rayonnement régulièrement transmis, cette lumière résiduelle qui apparaît tout le long du spectre est très gênante et limite sévèrement la détectivité de ces instruments. En particulier, l'enregistrement d'un spectre dans le domaine des basses fréquences devient vite inexploitable du fait de l'énorme intensité de la raie Rayleigh. Pour pallier ces inconvénients et rendre la quantité de lumière diffusée parasite négligeable, on a, en général, recours à l'utilisation d'un ou plusieurs étages dispersifs supplémentaires qui jouent le rôle de filtre optique passe bande.

Pour atténuer suffisamment l'intensité transmise à la longueur d'onde de la raie excitatrice, ce filtre doit comporter au moins deux étages monochromateurs en série.

3.1.1. - Association de deux monochromateurs

Ce double monochromateur est formé de deux monochromateurs simples identiques disposés à la suite l'un de l'autre, la fente de sortie du premier jouant le rôle de fente d'entrée pour le second. Deux dispositions sont possibles : la dispersion des deux étages s'ajoutant dans un cas (montage additif) et se retranchant dans l'autre (montage soustractif).

3.1.1.1. - Montage additif

A deux radiations incidentes dont les nombres d'onde différent de $\Delta\sigma$ correspondent dans le plan de la fente intermédiaire deux images de la fente d'entrée distantes de :

$$\Delta x = \frac{dx}{d\sigma} \cdot \Delta\sigma \quad (31)$$

$\frac{dx}{d\sigma}$ désignant la dispersion linéaire.

Dans le montage additif (Fig. 28.a), la dispersion due au second monochromateur s'ajoutant à celle du premier, l'écart devient $2 \Delta x$ dans le plan de la fente de sortie.

3.1.1.2. - Montage soustractif

Au contraire dans cette configuration (Fig. 28.b) la dispersion créée par le second étage se retranche de celle du premier de telle sorte que les images monochromatiques de la fente d'entrée qui sont distantes de Δx sur la fente intermédiaire se retrouvent superposées sur la fente de sortie.

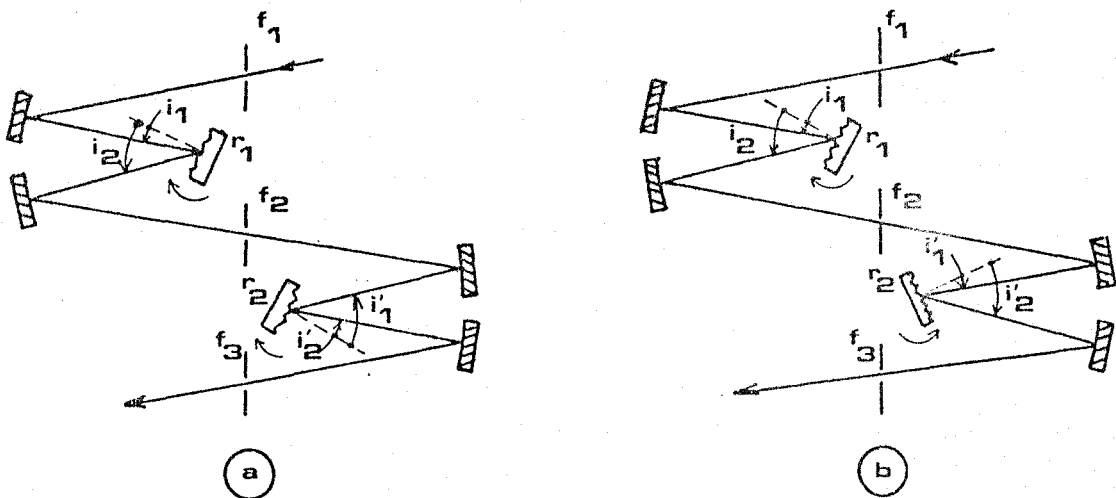


Fig. 28 : Association de deux monochromateurs : a) dispersion additive

b) dispersion soustractive

- 74. *Installation de microanalyse Raman*

Dans le montage soustractif avec fentes d'entrée et de sortie identiques le deuxième monochromateur n'intervient pas pour limiter la bande passante puisque les différentes radiations dispersées sur la fente intermédiaire se recombinaient sur la fente de sortie. La largeur de la bande passante est celle définie par le premier monochromateur.

Au contraire dans le cas du montage additif, on doit travailler avec des fentes intermédiaires et de sortie dont la largeur est liée à l'intervalle spectral exploré.

3.1.1.3. - *Taux de lumière parasite*

On peut, en supposant les deux monochromateurs identiques, faire un calcul en vue de comparer le taux de lumière parasite suivant le montage adopté (Fig. 35). On montre que le taux de lumière parasite est proportionnel au produit des surfaces des fentes :

$$\tau = k \cdot S_e \cdot S_i \cdot S_s \quad (32)$$

En fixant la valeur de S_e et la bande passante, nous pouvons calculer la valeur de τ dans les deux cas. Si l'on pose $S_e = l_1 h$, on peut écrire pour le montage additif :

$$\tau_+ = k \cdot h^3 \cdot l_1 \cdot l_2 \cdot 2 l_2 \quad (33)$$

et pour le montage soustractif :

$$\tau_- = k \cdot h^3 \cdot l_1 \cdot l_2 \cdot l_1 \quad (34)$$

ce qui donne finalement :

$$\frac{\tau_+}{\tau_-} = \frac{2 l_2}{l_1} \quad (35)$$

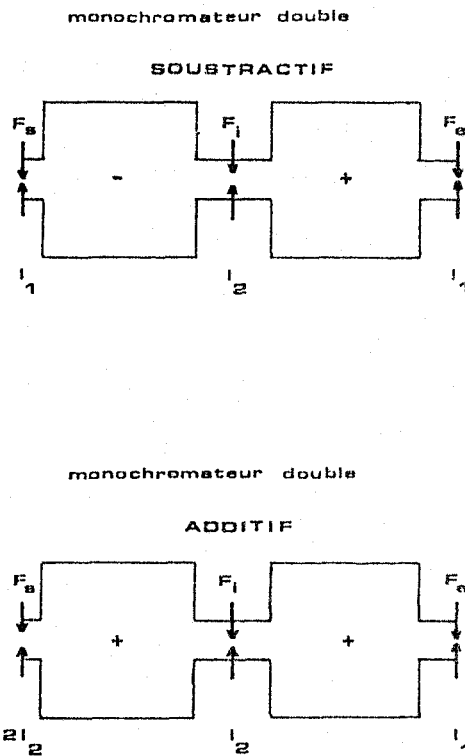


Fig. 29 : Taux de lumière parasite d'un double monochromateur a) additif
b) soustractif

L'utilisation d'un système soustractif donne donc, pour le même domaine spectral, un taux de lumière parasite plus faible et se trouve mieux adapté aux problèmes posés par la spectrographie Raman. C'est la disposition qui a été adoptée pour réaliser le système dispersif du Microdil.

La fente de sortie du prémonochromateur est utilisée comme fente d'entrée du spectrographe et ne laisse passer que l'information utile, c'est à dire le signal diffusé par l'échantillon dont on a éliminé la plus grande partie de la lumière correspondant à la raie laser et toutes les longueurs d'onde qui ne correspondent pas au domaine spectral de l'étude envisagée.

3.1.2. - Principaux montages de monochromateurs

Pour la construction des deux étages du prémonochromateur soustractif, on a le choix entre plusieurs montages. Parmi les montages les plus utilisés comportant des fentes et des miroirs sphériques, on peut citer les montages de : Littrow, Ebert, Czerny-Turner et Sergent-Rozey.

Dans le montage de Littrow, qui fonctionne en autocollimation, un seul miroir sert à la fois de collimateur et d'objectif (Fig. 30). Dans ce montage dissymétrique, les aberrations du "miroir d'entrée" ne sont pas compensées par le "second miroir" ce qui le rend peu intéressant.

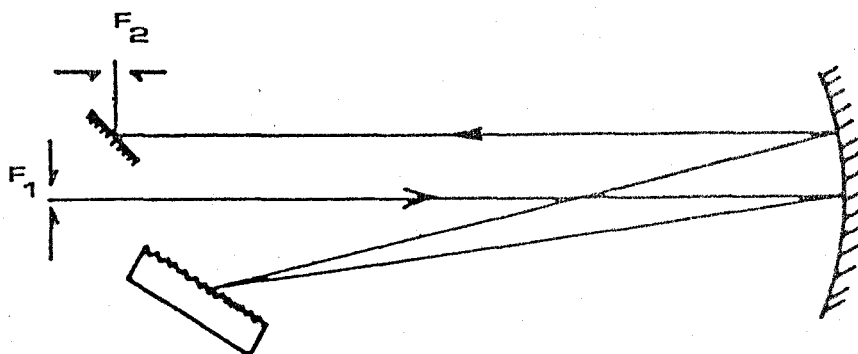


Fig. 30 : Montage de Littrow

Dans le montage d'Ebert (Fig. 31), deux portions différentes d'un seul miroir sphérique jouent le rôle de collimateur et d'objectif³⁶.

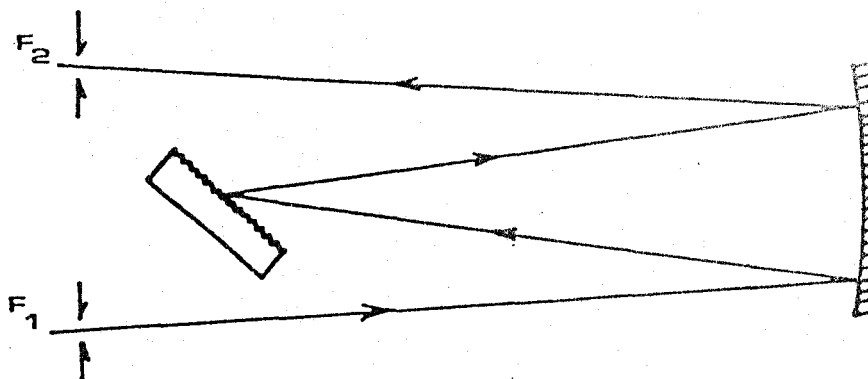


Fig. 31 : Montage d'Ebert

Le montage de Czerny-Turner³⁷ utilise deux miroirs séparés pour le collimateur et l'objectif (Fig. 32). Ce montage présente deux variantes selon que les faisceaux d'entrée et de sortie sont parallèles ou non.

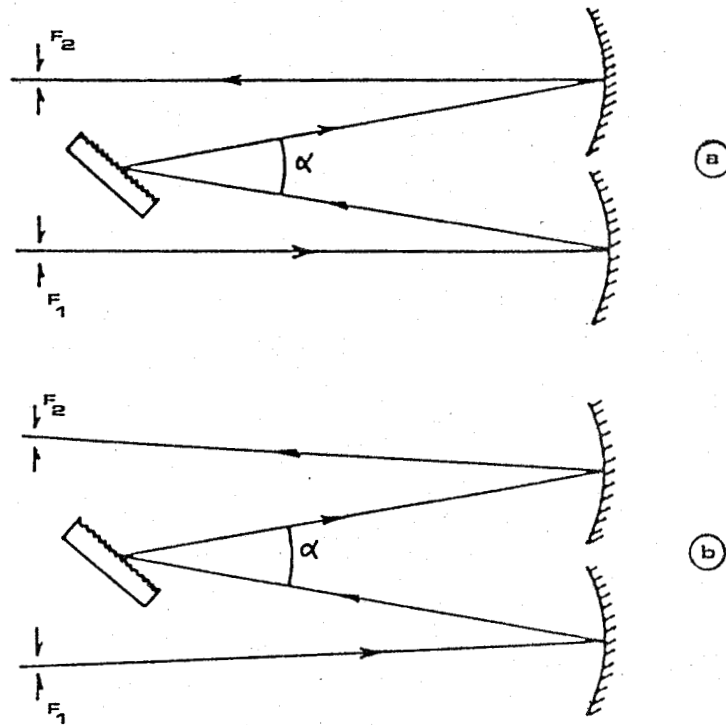


Fig. 32 : Montage de Czerny-Turner

Dans le montage de Sargent-Rozey^{38, 53} les fentes sont disposées au-dessus et au-dessous du réseau, c'est à dire dans la direction de l'axe de rotation du réseau (Fig. 33). Ce montage présente deux avantages principaux :

- La forme des raies : on obtient une image de la fente dont la répartition d'éclairement suivant la perpendiculaire à la fente est symétrique.
- La lumière parasite : le spectre se formant au-dessous du réseau, il n'y a

- 78. Installation de microanalyse Raman

pas de risque de réflexion parasite sur celui-ci, comme cela peut se produire dans les autres montages dans lesquels une partie du spectre se forme sur le réseau.

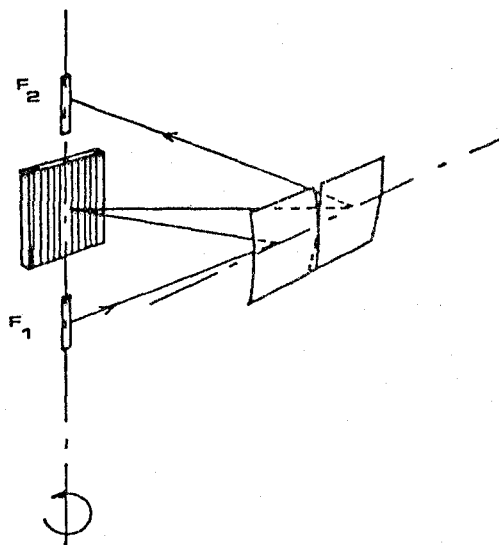


Fig. 33 : Montage de Sergent-Rozey

Enfin, on peut citer les monochromateurs à réseaux holographiques concaves³⁵ qui ne nécessitent pas d'autre pièce optique que les réseaux et les fentes mais qui présentent des problèmes d'astigmatisme importants (Fig. 34).

Le prémonochromateur du Microdil est équipé de deux étages type Czerny-Turner dont les faisceaux d'entrée et de sortie sont parallèles.

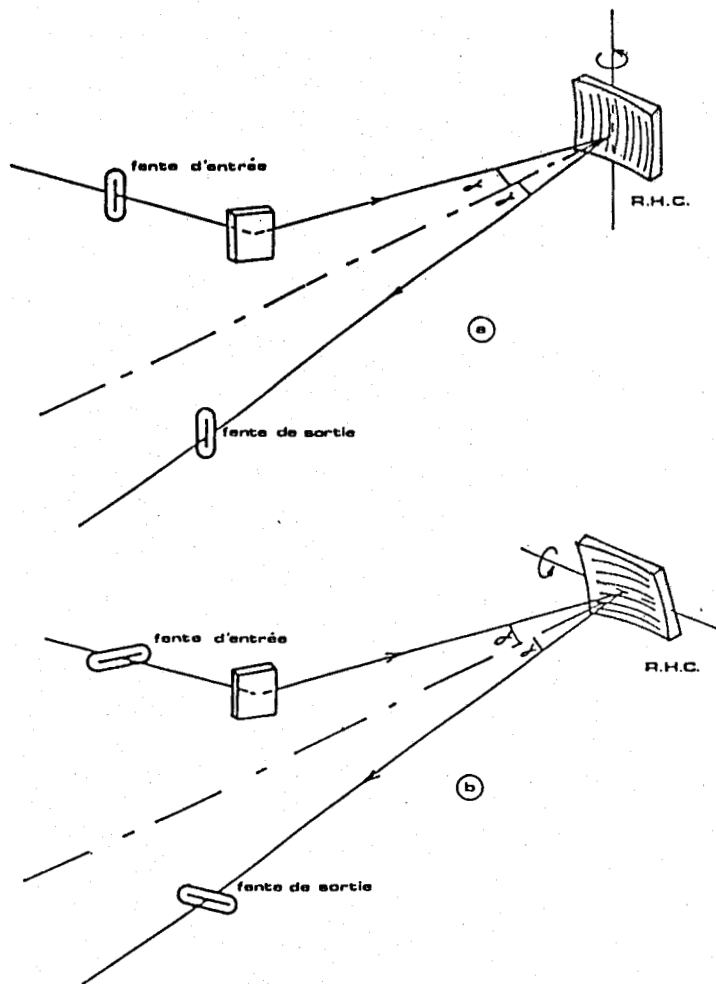


Fig. 34 : Monochromateurs à réseaux holographiques concaves

3.2. - COUPLAGE D'UN SYSTEME DISPERSIF AVEC UN MICROSCOPE

Un instrument destiné à l'analyse de microéchantillons par effet Raman doit être pourvu d'un dispositif de positionnement de l'échantillon qui doit permettre le repérage précis de la zone à analyser, son éclairage par le faisceau laser et l'extraction de la lumière diffusée par une optique à grande ouverture. Ce dispositif doit également répondre à trois critères : la stabilité, la fiabilité et la commodité d'emploi. Le meilleur système permettant d'assurer ces fonctions est encore le microscope optique qui permet, grâce à ces nombreux accessoires, d'observer la préparation en lumière blanche

(transmise, réfléchi, en fond clair ou en fond noir, ...) et d'irradier la zone analysée par le faisceau laser. Les objectifs de microscope sont des optiques à grande ouverture, très bien corrigées des aberrations et peuvent donc aussi bien servir à repérer la zone analysée qu'à collecter la lumière diffusée.

3.2.1. - Illumination de l'échantillon par le faisceau laser

3.2.1.1. - Focalisation du faisceau laser

Les propriétés de focalisation d'un faisceau laser ont été largement étudiées et le calcul montre qu'on peut concentrer l'énergie du faisceau sur une très petite surface de taille microscopique dont les dimensions sont voisines de la limite physique imposée par la diffraction. Théoriquement, seul le mode d'ordre le moins élevé (TEM₀₀) qui présente une surface d'onde uniphase et gaussienne peut être focalisé dans la limite de diffraction. Dans ces conditions, le diamètre minimum $2 r_0$ que peut atteindre la tache de focalisation est donné par l'expression³⁹ :

$$\frac{1}{r_0^2} = \frac{1}{r_\omega^2} \left(1 - \frac{z_1^2}{f^2}\right) + \frac{1}{f^2} \left(\frac{\pi \cdot r_\omega^2}{\lambda}\right)^2 \quad (36)$$

avec f distance focale de l'objectif et $2 r_\omega$ diamètre du faisceau au niveau du waist (Fig. 35). Le rayon r du faisceau gaussien est défini comme étant la distance par rapport à l'axe pour laquelle l'amplitude du champ électrique vaut E_0/e , E_0 étant la valeur du champ sur l'axe et e tel que $\ln e = 1$ (Fig. 36).

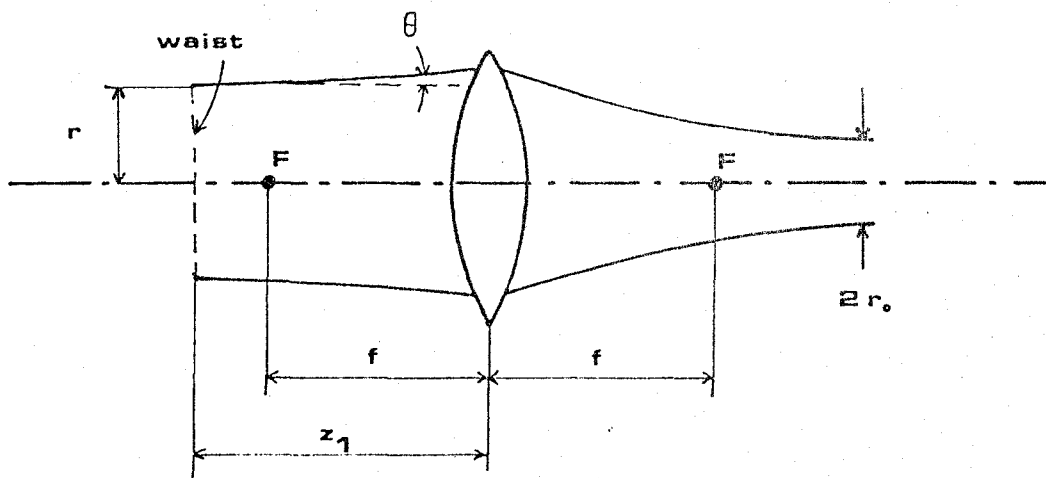


Fig. 35 : Focalisation d'un faisceau laser

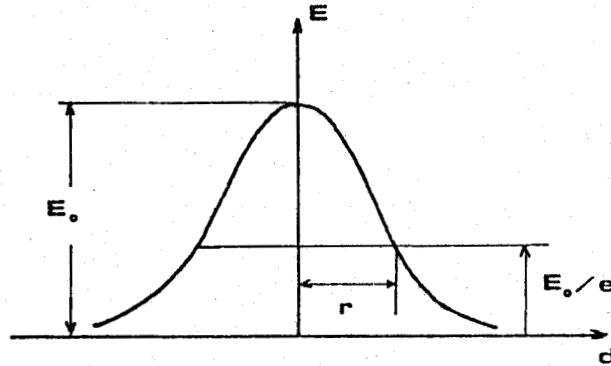


Fig. 36 : Distribution du champ électrique pour un faisceau gaussien

Pour connaître rapidement les dimensions de la tache de focalisation, on peut aussi utiliser la formule approchée : $r_0 = f \cdot \theta$ où f est la distance focale de la lentille et $\theta = \frac{\lambda}{\pi \cdot r_0}$ le demi angle définissant la divergence du faisceau incident.

Ainsi pour un objectif de grandissement 100, d'ouverture numérique 0,90, dont la pupille est totalement couverte par la radiation 514,5 nm d'un laser à argon ionisé, il est théoriquement possible d'obtenir une tache de focalisation de l'ordre de 0,5 μm . La latitude de mise au point est alors extrêmement faible. En effet, le diamètre de la tache de focalisation augmente très rapidement selon l'expression (Fig. 37) :

$$2 r_{\Delta} = 2 r_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda \cdot \Delta}{\pi \cdot r_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

avec Δ déplacement axial ; r_0 rayon minimum de la tache de focalisation. Pour reprendre l'exemple précédent, le diamètre du faisceau focalisé double pour un déplacement axial de 0,6 μm de part et d'autre du point de focalisation.

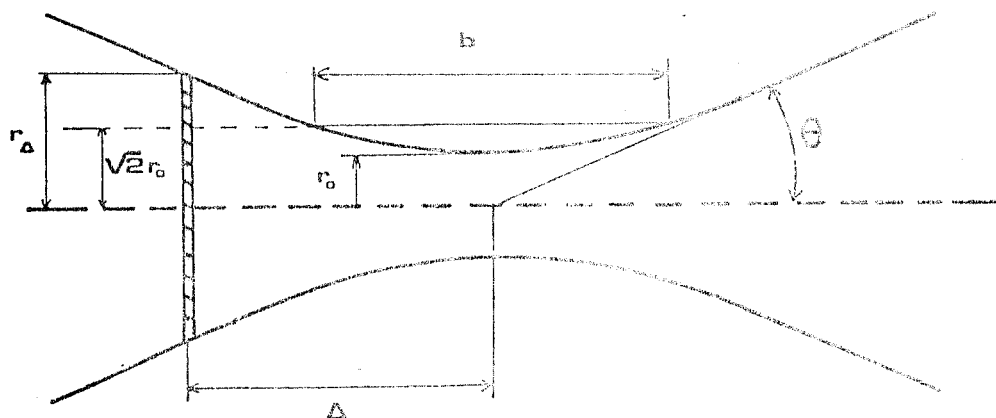


Fig. 37 : Forme du faisceau laser focalisé

Le microscope servant à la fois à observer la préparation et à focaliser le laser en un point de cette préparation, il est indispensable, compte-tenu de la faible latitude de mise au point, d'ajuster avec précision la focalisation du faisceau laser dans le plan de netteté de l'objectif.

Pour cela (Fig. 38), on focalise avec une lentille L_1 le faisceau laser dans le plan image du microscope. Dans ces conditions le faisceau reconverge au niveau de l'échantillon au point P_2 optiquement conjugué de P_1 .

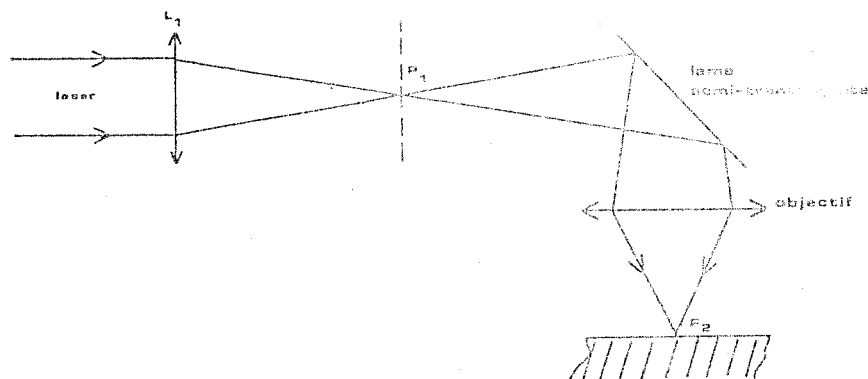


Fig. 38 : Eclairage de l'échantillon par le faisceau laser

Ainsi, quel que soit le milieu traversé, le point de focalisation est toujours situé dans le plan de netteté de l'objectif et il suffit de mettre au point sur la partie intéressante de l'échantillon pour être sûr de son éclairage correct.

Plutôt que de focaliser le faisceau laser en un point, on a parfois intérêt à le focaliser suivant une ligne optiquement conjuguée de la fente d'entrée du spectromètre. Pour cela on peut, soit utiliser une lentille cylindrique, soit déplacer rapidement le faisceau. L'utilisation d'une lentille cylindrique permet d'éclairer simultanément un grand nombre de points mais, étant donné la distribution gaussienne de l'intensité du faisceau laser, la répartition d'intensité le long de la ligne éclairée n'est pas uniforme.

3.2.1.2. - Conséquence de la focalisation

Avec ce type d'éclairage très localisé, il y a risque de dégradation de l'échantillon par échauffement local. En effet, l'irradiance au point de focalisation atteint des valeurs très élevées de plusieurs centaines de KW/cm^2 pour des puissances laser de quelques mW.

Il faut donc s'attendre à un échauffement très rapide des microéchantillons, surtout pour des composés absorbants ou fragiles. En réalité, l'échantillon n'est jamais totalement isolé. Le support sur lequel il est déposé ou le reste de l'échantillon qui n'est pas irradié joue le rôle de radiateur thermique et dissipe une partie de la chaleur dégagée sous l'effet du faisceau laser. Il s'établit donc un équilibre thermique qui limite l'échauffement de la zone analysée. Pratiquement il est très difficile d'évaluer avec précision l'élévation de température à l'endroit de l'impact du faisceau laser en raison de la forme souvent complexe de la plupart des échantillons. Notons simplement que, pour éviter les dégâts d'irradiation, il faut abaisser la puissance du faisceau laser lorsque la taille de l'échantillon diminue.

3.2.2. - Exploration de l'échantillon par le faisceau laser

Pour effectuer des mesures systématiques sur une préparation microscopique, on a le choix entre déplacer l'objet pas à pas, déplacer l'objectif ou utiliser des dispositifs déviant le faisceau laser d'analyse sur toute l'étendue du champ du microscope. Dans tous les cas, on enregistre à chaque pas un spectre complet de la zone éclairée par le faisceau laser. Etant donné les dimensions très petites des objets examinés au microscope, les déplacements de l'objet ou de l'objectif doivent se faire avec une très grande précision. Pour la plupart des microscopes, il existe des platines motorisées destinées au balayage du champ objet qui permettent d'explorer systématiquement la préparation avec un pas minimal de 0,5 μm suivant un programme préétabli. Cependant ce type de platine ne convient pas pour l'étude d'objets encombrants ou d'échantillons dont l'analyse nécessite des dispositifs spéciaux tels que des platines à température variable et atmosphère contrôlée. D'autre part, lorsque la pupille de l'instrument se déplace au cours de l'exploration (déplacement de l'objectif), cela peut se traduire par une mauvaise couverture de l'étendue de faisceau admise par le système de détection ce qui entraîne une perte d'énergie ou une perte de résolution.

3.2.2.1. - *Dispositif d'exploration point par point*

Nous avons étudié un dispositif optique permettant d'explorer la totalité du champ du microscope sans avoir à déplacer ni l'objet, ni l'objectif⁴⁰.

- Principe et fonctionnement

Les différentes parties de l'échantillon situées dans le champ du microscope sont explorées par balayage du faisceau laser dans l'espace image du microscope. Ce dispositif comprend deux parties : l'une sert à dévier le faisceau laser, l'autre ramène le faisceau diffusé dans l'axe de l'instrument quelle que soit la position de la zone analysée dans le champ du microscope. Dans ces conditions, la zone éclairée par le faisceau laser reste conjuguée du détecteur pour tout point situé dans le champ du microscope.

Le faisceau laser focalisé dans le plan image du microscope par la lentille L_1 est dirigé par une lame semi-transparente vers l'objectif qui le reconcentre sur la préparation microscopique (Fig. 39). La déviation du faisceau laser est assurée par la translation de la lentille L_1 selon deux directions orthogonales dans un plan perpendiculaire au faisceau laser. Pour que la pupille de l'objectif reste correctement éclairée pendant le déplacement de L_1 , il faut que ces deux éléments soient optiquement conjugués l'un de l'autre. On doit donc ajouter sur le trajet du faisceau laser une lentille de conjugaison pupille-lentille L_c qui sera placée au niveau de l'image de la préparation pour ne pas modifier la focalisation du faisceau.

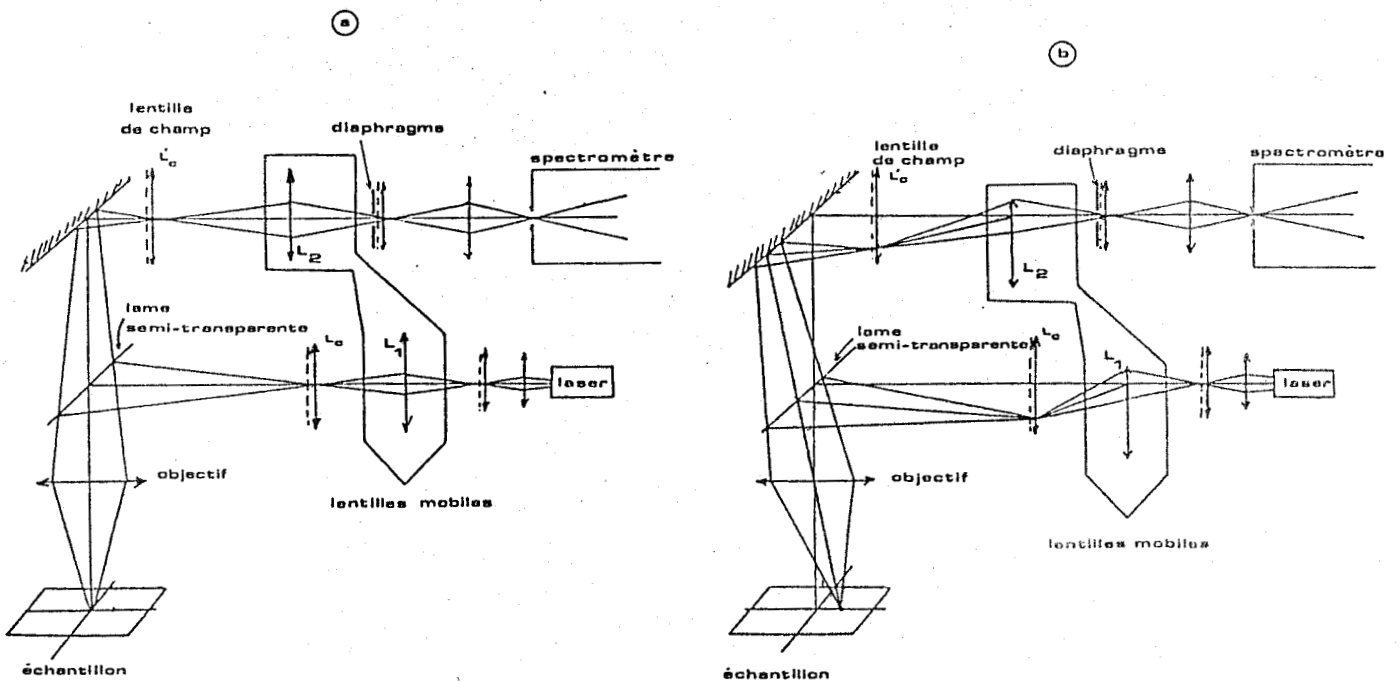


Fig. 39 : Exploration de la préparation par le faisceau laser
 a) faisceau centré b) faisceau hors de l'axe

Au cours de l'exploration de la préparation, le trajet du faisceau laser s'écarte de l'axe optique du microscope ce qui nécessite des optiques bien corrigées des aberrations pour éviter toute déformation du point de focalisation. Le même objectif de microscope recueille la lumière issue de la région éclairée par le laser. Après avoir traversé la lame semi-transparente, la lumière est dirigée par un répartiteur de faisceau vers une visée binoculaire ou vers la fente d'entrée du spectromètre. On peut donc suivre dans les oculaires le déplacement du faisceau sur la préparation et choisir avec précision la zone analysée.

Dans ces conditions, la lumière diffusée par les différentes régions de l'échantillon tombe à des endroits différents de la fente d'entrée du spectromètre. Le dispositif réalisé comprend donc un moyen ramenant sur l'axe optique principal le faisceau diffusé provenant d'un point quelconque du champ du microscope.

Une lentille L_2 placée à la sortie du microscope sur le trajet du faisceau diffusé reprend l'image de la préparation fournie par l'objectif. Cette lentille est mobile dans deux directions orthogonales dans un plan perpendiculaire à l'axe optique principal. Ses déplacements sont parfaitement synchronisés avec ceux de la lentille L_1 qui assure la déviation du faisceau laser. Pratiquement ces deux lentilles sont fixées sur un support unique. Pour maintenir fixe la pupille de sortie du microscope au cours de l'exploration, la lentille mobile L_2 doit être optiquement conjuguée de la pupille de sortie de l'objectif. C'est pourquoi on rajoute sur le faisceau diffusé une lentille de champ L'_c au niveau de l'image de la préparation donnée par l'objectif. Cette lentille assure la conjugaison pupille-lentille L_2 . Dans ces conditions, l'image de la zone analysée par le faisceau laser sera correctement ramenée sur l'axe de l'instrument si les trajets optiques du faisceau laser et du faisceau diffusé sont rigoureusement les mêmes. Les optiques interposées sur les deux faisceaux doivent donc être parfaitement identiques et seront déterminées lors du calcul de l'optique de couplage entre le microscope et le spectromètre.

- Avantages

Les avantages de cette technique d'exploration sont nombreux :

- . L'image de la zone analysée obtenue avec ce dispositif d'exploration demeure immobile au cours du déplacement du faisceau laser, si bien qu'on peut placer dans le plan de cette image un diaphragme qui élimine la lumière parasite qui provient des autres régions de l'échantillon.
- . Au cours de l'exploration, la pupille reste en permanence immobile. On obtient donc une bonne couverture de l'étendue géométrique de faisceau admise par le système dispersif.
- . Les seuls déplacements mécaniques sont ceux des éléments optiques déviateurs. Il faut insister sur le fait que ces déplacements se font dans une partie du microscope où les images sont fortement agrandies. Il en résulte que les déplacements des lentilles mobiles sont beaucoup plus importants que ceux du faisceau laser sur la préparation. Ainsi la commande mécanique de ces déplacements est considérablement simplifiée et la précision s'en trouve améliorée.

Le déplacement du faisceau laser sur la préparation est directement proportionnel au déplacement des lentilles mobiles. Compte-tenu du schéma optique (Fig. 40), ce déplacement s'exprime par la relation :

$$\Delta = \frac{D}{F_1} \cdot \frac{\Gamma_c}{\Gamma_m} \cdot \Delta' \quad (38)$$

avec Δ déplacement du faisceau laser sur la préparation

Δ' déplacement des lentilles

F_1 focale de la lentille L_1

Γ_m grandissement de l'objectif

Γ_c grandissement de la lentille de conjugaison L_c

D distance séparant L_1 du plan image de L_1

Ainsi pour l'objectif $\times 100$ (O.N 0,90) auquel correspond un champ de $160 \mu\text{m}$ environ, il faut déplacer les lentilles de 5 mm pour couvrir l'ensemble du champ. Si les lentilles sont actionnées par des moteurs pas à pas, il est facile de repérer la position du faisceau laser sur la préparation par comptage des impulsions de commande des moteurs.

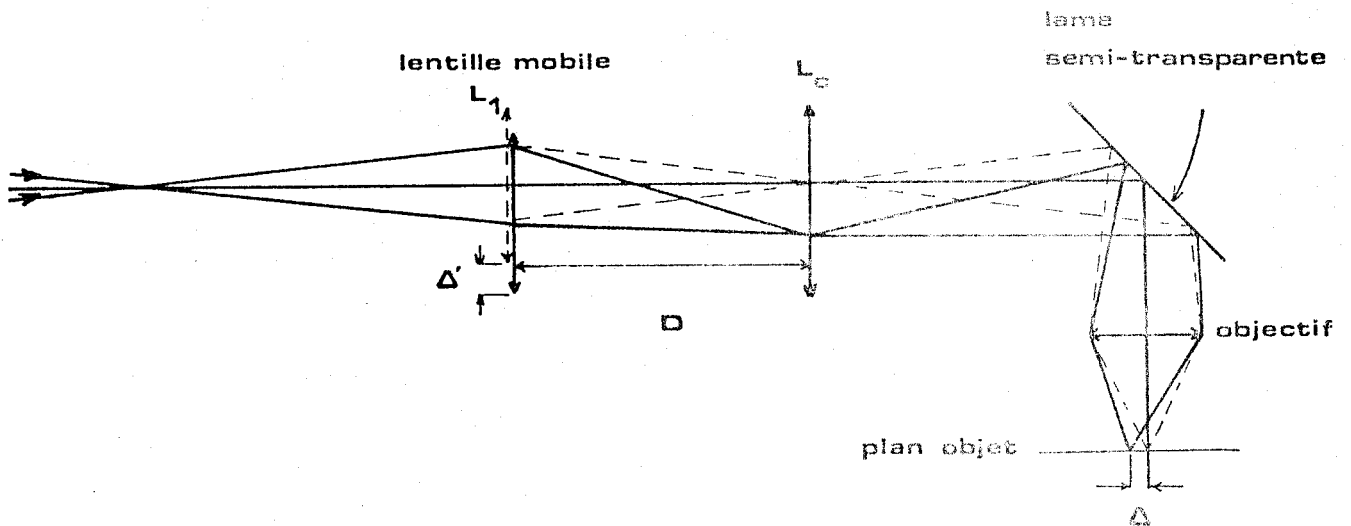


Fig. 40 : Déplacement du faisceau laser sur la préparation

Le déplacement du faisceau laser ayant lieu dans l'espace image du microscope, le fait de changer d'objectif ne fait que modifier le pas d'échantillonnage au niveau de la préparation. Le déplacement des lentilles nécessaires pour explorer l'ensemble du champ reste le même quel que soit l'objectif.

- . Ce dispositif autorise l'analyse d'objets encombrants puisqu'il permet de ne pas les déplacer.

3.2.2.2. - Exploration suivant une ligne

Comme précédemment, on peut remplacer l'éclairage ponctuel de l'échantillon et analyser une bande étroite située en n'importe quelle zone du champ du microscope et optiquement conjuguée de la fente d'entrée du spectromètre. Dans ce cas,

le faisceau laser est rapidement défléchi sur la préparation par un dispositif annexe conjugué de la pupille de l'objectif et la ligne analysée est projetée sur la fente d'entrée quelle que soit sa position dans le champ du microscope. Cette technique permet d'analyser simultanément un grand nombre de points pourvu que le système dispersif soit stigmatique.

3.2.3. - Correction d'astigmatisme du monochromateur

L'association d'un prémonochromateur et d'un spectrographe ne constitue pas en général un système optique stigmatique. Le spectrographe, pour être lumineux, nécessite des optiques à grande ouverture. Pratiquement seules des optiques à lentilles bien corrigées des aberrations sont utilisables si bien que le spectrographe ne présente pas d'astigmatisme (aux aberrations près du réseau qui sont en général faibles). Par contre, le prémonochromateur qui est réalisé avec des collimateurs à miroirs sphériques travaillant hors de l'axe est à l'origine de l'astigmatisme du système.

Un monochromateur, équipé de miroirs, fournit d'un point de la fente d'entrée non pas une image ponctuelle mais deux focales allongées contenues dans deux plans perpendiculaires (Fig. 41).

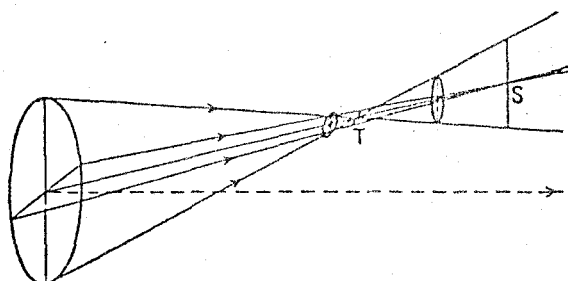


Fig. 41 : Astigmatisme du monochromateur

La focale sagittale S, dont le lieu est situé dans le plan focal du miroir de sortie, est parallèle à la dispersion du spectre et ne peut donc pas être utilisée pour l'analyse spectrale.

On place la fente de sortie au niveau de la focale tangentielle T qui est perpendiculaire à la dispersion du spectre.

La distance séparant ces deux focales sert à définir l'astigmatisme du système optique. Dans le cas d'un miroir sphérique concave, on peut calculer la position des focales à l'aide des formules suivantes⁴¹ (Fig. 42) :

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{2 \cos i}{r} \quad (39)$$

$$\frac{1}{t} + \frac{1}{t'} = \frac{2}{r \cos i} \quad (40)$$

où t, s, t', s' sont les distances au point d'incidence du rayon moyen des focales tangentielle et sagittale dans l'espace objet ou image ; r le rayon de courbure ; i et i' les angles d'incidence.

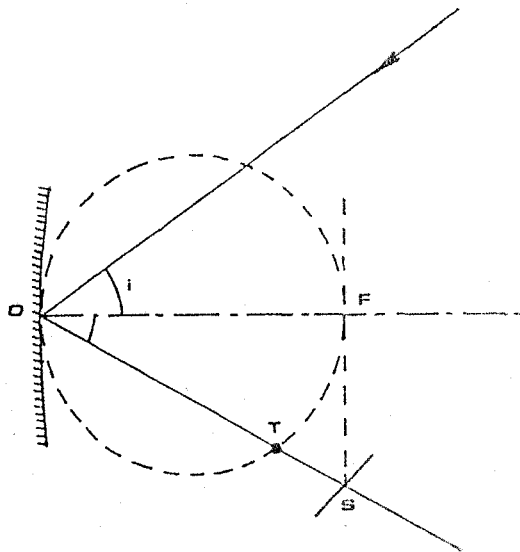


Fig. 42 : Focales d'un miroir sphérique

Pour connaître l'astigmatisme du prémonochromateur, on calcule la position des focales successives miroir par miroir à l'aide des formules précédentes. Pour le Microdil, on a : $r = 1000$ mm et $i = 4,42^\circ$, ce qui permet de calculer la distance séparant les deux focales : $\Delta \sim 12$ mm.

Pour corriger l'astigmatisme du prémonochromateur, on peut placer sur le trajet des faisceaux des lentilles sphérocyindriques qui amènent les deux focales en coïncidence. Ces lentilles sont placées, soit à l'entrée du prémonochromateur, soit à la sortie, soit une combinaison de ces deux positions si la correction est importante.

3.3. - OPTIQUE DE COUPLAGE ENTRE LE MICROSCOPE ET LE SYSTEME DISPERSIF

3.3.1. - Rôle de l'optique de couplage

Le rôle de l'optique de couplage consiste avant tout à adapter les ouvertures du microscope et du système dispersif. Elle permet ainsi de conserver l'étendue géométrique utile du faisceau définie par la géométrie du système dispersif. Elle doit permettre le transfert du flux entre le microscope et le détecteur avec le minimum de pertes.

La zone analysée ayant de très petites dimensions, se comporte comme une source quasi ponctuelle. Le couplage optique est réalisé au mieux en formant l'image de cette source sur la fente d'entrée du prémonochromateur et l'image de la pupille de l'objectif au niveau de la pupille d'entrée du système dispersif. Dans ces conditions, tout le flux collecté par l'objectif du microscope est intégralement transmis au spectromètre (Fig. 43).

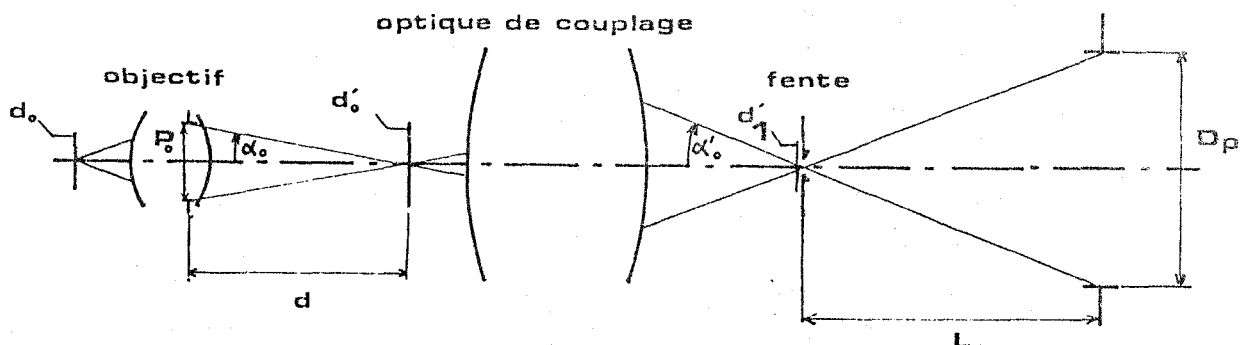


Fig. 43 : Couplage d'un microscope et d'un spectromètre

La relation de Lagrange appliquée à l'image de la préparation formée par l'objectif et à l'image projetée sur la fente permet d'écrire :

$$n \cdot \alpha_o \cdot d'_o = n' \cdot \alpha'_o \cdot d'_1 \quad (41)$$

L'ouverture des faisceaux étant faibles :

$$\alpha_o \approx P_o/d \quad \text{et} \quad \alpha'_o \approx D_p/L$$

soit :

$$n \cdot P_o \cdot d'_o/d = n' \cdot D_p \cdot d'_1/L$$

d'où la relation :

$$\frac{P_o \cdot L}{d \cdot D_p} = \frac{d'_1}{d'_o} = \Gamma_p \quad (42)$$

- α_o : demi-angle d'ouverture du faisceau dans l'espace image de l'objectif.
- α'_o : demi-angle d'ouverture du faisceau entrant dans le système dispersif.
- d_o : diamètre de la zone analysée.
- d'_o : diamètre de l'image de la préparation donnée par l'objectif.
- d'_1 : diamètre de l'image de la préparation projetée sur la fente d'entrée.
- P_o : diamètre de la pupille de l'objectif.
- D_p : diamètre de la pupille du système dispersif.
- d : distance séparant l'image de la préparation donnée par l'objectif et la pupille de l'objectif.
- L : distance entre la fente d'entrée et la pupille du système dispersif.
- Γ_p : grandissement de l'optique de couplage.

Cette relation exprime l'adaptation des ouvertures entre l'optique du microscope et le système dispersif. Elle montre que les caractéristiques de l'optique de transfert sont liées au choix de l'objectif pour un système dispersif donné. Cela signifie que le couplage ne pourra être conservé rigoureusement pour des objectifs de grandsissements différents. On a donc plusieurs possibilités :

- Prévoir pour chaque objectif une optique de transfert à grandissement fixe.
- Prévoir une optique de transfert à grandissement variable permettant de coupler parfaitement tout objectif de microscope quelles que soient ses caractéristiques optiques.

Ces solutions ont l'inconvénient d'être assez difficiles à mettre en oeuvre et nous avons adopté une solution intermédiaire qui consiste à utiliser une optique unique optimisée pour les objectifs de plus fort grandissement (X 40, X 100) qui sont le plus couramment employés en microanalyse Raman. La relation 42 montre qu'on doit calculer cette optique pour l'objectif X 40. En effet, si la pupille du spectromètre est entièrement couverte pour cet objectif, elle le sera moins pour l'objectif de plus fort grandissement qui a une pupille de sortie plus petite. C'est à dire qu'il n'y a pas de perte de flux autre que celle due à la transmission des optiques. La perte de résolution spectrale résultant de l'éclairage partiel du disperseur est négligeable.

La relation précédente montre que $\Gamma_p < 1$. Cette situation est favorable pour l'analyse spectroscopique puisqu'elle permet de travailler avec des fentes fines et d'avoir par conséquent une bonne résolution spectrale.

3.3.2. - Calcul de l'optique de couplage

3.3.2.1. - *Taille et position des pupilles*

Pour mener à bien le calcul de l'optique de couplage, il faut avant tout déterminer la valeur des paramètres P_o , d qui caractérisent la taille et la position de la pupille de sortie de l'objectif ainsi que D_p , L qui définissent la taille et la position de la pupille du système dispersif.

Dans les objectifs de fort grossissement, la pupille de sortie se trouve ordinairement au foyer postérieur de l'objectif. Ce foyer est en général à l'intérieur de l'objectif et dans tous les cas au voisinage de la monture de la dernière lentille. Le diamètre de cette pupille est donné par l'expression :

$$\phi = 2. n. f. \sin u \quad (43)$$

où f représente la distance focale de l'objectif et $n \cdot \sin u$ son ouverture numérique. Pour les objectifs X 40 (O.N 0,63) et X 100 (O.N 0,90), on trouve :

$$P_{ox40} = 6,8 \text{ mm} \quad P_{ox100} = 3,7 \text{ mm}$$

Pour déterminer la position de la pupille, il suffit de projeter son image sur un écran à l'aide de lentilles de focales connues. Des positions de l'écran et de la lentille, on déduit facilement la position de la lentille de sortie de l'objectif qui se trouve, dans le microscope Olympus, à la distance $d = 268 \text{ mm}$ du plan image de l'objectif.

Les paramètres D_p , L relatifs au système dispersif sont accessibles par le calcul. La pupille d'entrée est l'image du diaphragme d'ouverture donnée par la partie de l'instrument située en avant de ce diaphragme. Dans le cas du prémonochromateur, la pupille est l'image du réseau donnée par le premier miroir sphérique. Sa position et sa taille sont aisément déterminées connaissant les caractéristiques du prémonochromateur. C'est ainsi que pour le Microdil la pupille du prémonochromateur a un diamètre $D_p = 530 \text{ mm}$ et se trouve à $L = 5640 \text{ mm}$ de la fente d'entrée en direction du réseau.

3.3.2.2. - *Optique à deux lentilles*

Le système le plus simple que l'on puisse concevoir pour effectuer le couplage entre le microscope et le spectromètre est une optique à deux lentilles (Fig. 44). La première L_1 projette l'image de la préparation sur la fente d'entrée. La seconde, L_2 placée sur la fente d'entrée pour ne pas modifier l'image donnée par la lentille de projection, forme l'image de la pupille du microscope P_o au niveau de la pupille d'entrée du spectromètre.

La distance séparant le microscope du spectromètre étant fixée, il n'y a qu'une seule combinaison optique qui réponde au problème. Cette combinaison ne permet pas d'effectuer l'exploration de l'échantillon par le faisceau laser. En effet, comme nous l'avons vu dans un paragraphe précédent, on doit placer sur le trajet du faisceau diffusé une lentille mobile dont le déplacement compense la déviation du faisceau diffusé et ramène l'image de la source au centre de la fente d'entrée. Cette lentille doit être optiquement conjuguée de la pu-

pille de l'objectif pour ne pas modifier l'éclairement du spectromètre lors de l'exploration de l'échantillon. On voit que cette condition n'est pas remplie avec la combinaison précédente et que la pupille d'entrée du spectromètre ne sera correctement couverte que pour un point situé au centre du champ du microscope. Pour tout autre point analysé, il y aura perte de flux.

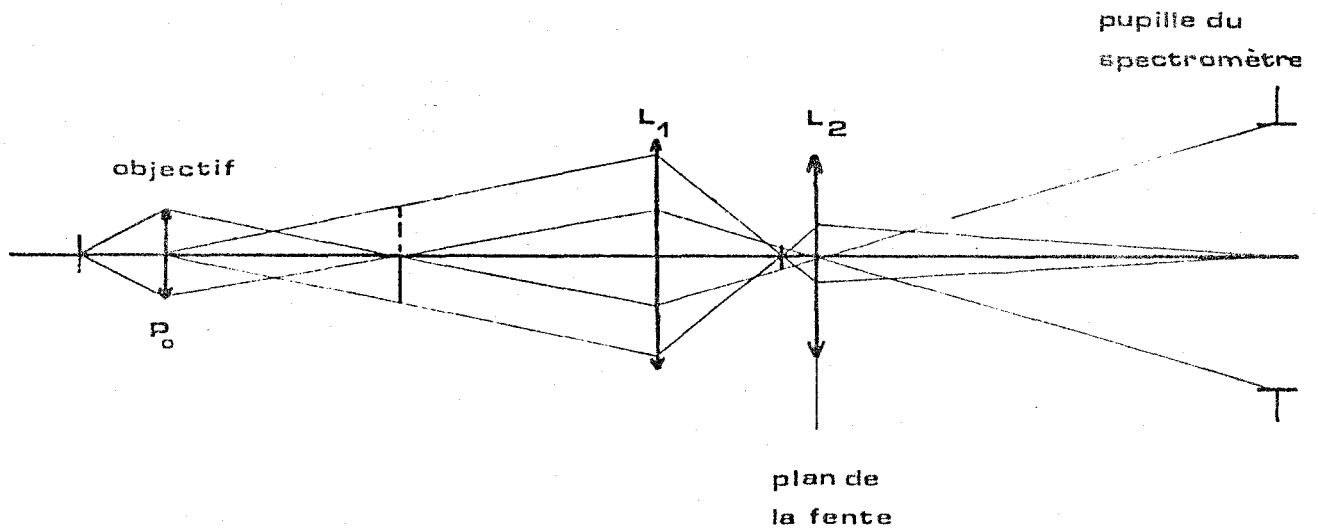


Fig. 44 : Optique de couplage à deux lentilles

3.3.2.3. - Optique à trois lentilles

Il convient donc de rajouter au schéma précédent une troisième lentille travaillant en verre de champ et donc située près de l'image de la préparation donnée par l'objectif. Cette lentille a pour but de reporter la pupille de l'objectif sur la lentille mobile (Fig. 45).

L'optique de transfert peut donc être divisée en deux parties dont les fonctions sont bien définies : une optique de projection de l'image de la préparation sur la fente d'entrée et une lentille de conjugaison des pupilles.

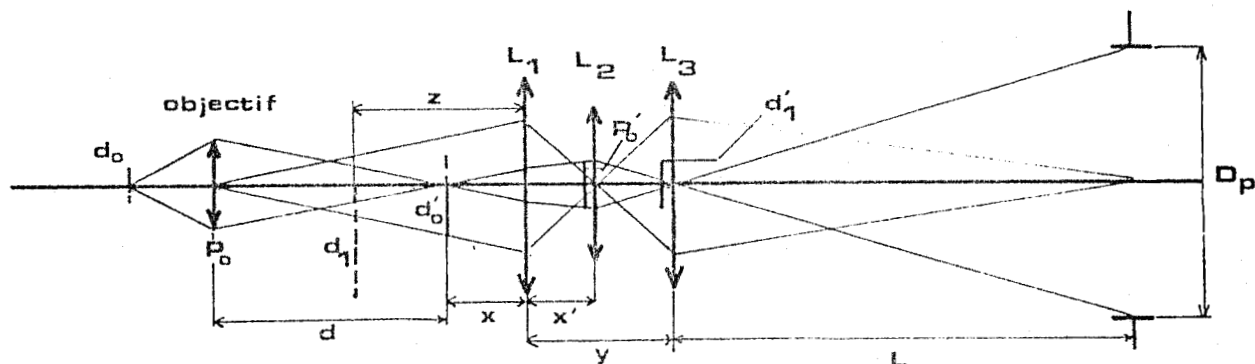


Fig. 45 : Optique de couplage à 3 lentilles

Exemple de calcul de l'optique de transfert.

Les données supplémentaires nécessaires pour ce calcul sont les suivantes :

d_1 : diamètre de l'image virtuelle de la préparation formée par la lentille de champ L_1 .

P'_0 : diamètre de l'image de la pupille formée sur la lentille L_2 .

X : distance séparant l'image de la préparation donnée par l'objectif et la lentille L_1 .

X' : distance séparant les lentilles L_1 et L_2 .

Y : distance de la lentille L_1 à la fente d'entrée.

Z : distance entre l'image virtuelle de la préparation et la lentille L_1 .

F_1 : distance focale de la lentille L_1 .

F_2 : distance focale de la lentille L_2 .

F_3 : distance focale de la lentille L_3 .

Les conditions à satisfaire sont les suivantes :

- Report de la pupille de l'objectif sur la lentille L_2

$$\frac{1}{X+d} + \frac{1}{X'} = \frac{1}{F_1} \quad (44) \quad \text{et} \quad \frac{X'}{X+d} = \frac{P'_O}{P_O} \quad (45)$$

- Formation d'une image virtuelle de la préparation

$$1/X - 1/Z = 1/F_1 \quad (46) \quad \text{et} \quad |Y_1| = Z/X = d_1/d'_O \quad (47)$$

- Transfert du point source sur la fente d'entrée

$$\frac{1}{Z+X'} + \frac{1}{Y-X'} = \frac{1}{F_2} \quad (48) \quad |Y_2| = \frac{Y-X'}{Z+X'} = \frac{d'_1}{d_1} \quad (49)$$

- Report de la pupille de l'objectif au niveau de la pupille d'entrée du spectromètre

$$\frac{1}{Y-X'} + \frac{1}{L} = \frac{1}{F_3} \quad (50) \quad \frac{D_P}{P'_O} = \frac{L}{Y-X'} \quad (51)$$

Des relations (44), (46), (48) et (50), on tire :

$$F_1 = \frac{X'(X+d)}{X'+(X+d)} \quad (52) \quad Z = \frac{F_1 X}{F_1 - X} \quad (53)$$

$$F_2 = \frac{(Z+X')(Y-X')}{Y+Z} \quad (54) \quad F_3 = \frac{L(Y-X')}{L+(Y-X')} \quad (55)$$

D'autre part, on sait que :

$$Y = \gamma_1 \cdot \gamma_2 = \frac{P_o \cdot L}{D_p \cdot d} \quad (56)$$

Les relations (45) et (51) permettent d'obtenir :

$$X' = Y \cdot \frac{D_p (X + d)}{P_o \cdot L + D_p (X + d)} \quad (57)$$

en reportant la valeur de X' dans (52), (54), (55), on détermine F_1 , F_2 , F_3 en fonction des paramètres X et Y .

Si l'on se fixe la position de la lentille de champ L_1 par rapport au microscope (X donné) la combinaison optique est entièrement déterminée par la valeur de Y qui fixe la position du microscope par rapport au spectromètre. Pour chaque position du microscope, il existe une seule combinaison optique qui permette de coupler parfaitement le microscope au spectromètre.

Pour réduire la lumière parasite collectée par la spectromètre, il serait utile de placer au niveau de l'image de la préparation projetée dans le plan de la fente d'entrée un diaphragme ajustable qui laisse passer uniquement la lumière provenant du point d'impact du faisceau laser.

Pour des raisons d'encombrement au niveau de la fente, cette disposition est difficilement réalisable. Pour dégager l'accès à ce diaphragme une solution consiste à reporter à une distance R en grandeur et en position l'image de la préparation et celle de la pupille de l'objectif (Fig. 46).

Une lentille L'_1 , placée dans le plan de l'image de la préparation formée par L_2 , projette au grandissement 1 l'image de la pupille de l'objectif sur une lentille L'_2 . On doit donc avoir :

$$F'_1 = \frac{Y - X'}{2} \quad (58)$$

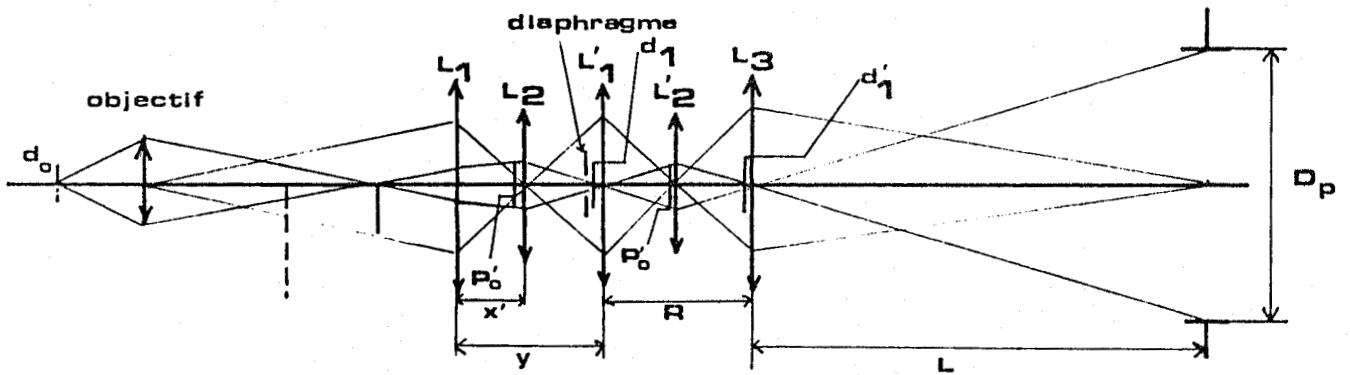


Fig. 46 : Optique de couplage à 5 lentilles

De même, la lentille L'_2 forme au grandissement 1 une image du point source sur la fente d'entrée sur laquelle se trouve toujours la lentille de conjugaison L_3 :

$$F'_2 = \frac{Y - X'}{2} \quad (59)$$



Le microscope se trouve maintenant à la distance

$$R + Y = 2 (Y - X') + Y \quad (60)$$

de la fente d'entrée du spectromètre.

3.4. - PROFONDEUR DE CHAMP

On peut définir la profondeur de champ de la microsonde comme étant l'épaisseur de matériau effectivement "vue" par le détecteur. La profondeur de champ est donc liée au flux issu des différentes couches de l'échantillon et capté par le détecteur.

Pour évaluer la contribution de chacune des tranches de matériau, nous calculons le flux reçu dans le plan focal du spectrographe en fonction de la distance Δ séparant la tranche analysée et le plan de netteté de l'objectif de microscope.

Nous admettrons que la radiation diffusée par l'échantillon est monochromatique et que le système microscope-spectrographe est optimisé pour que l'image finale du volume éclairé de l'échantillon corresponde, en lumière monochromatique, tout juste à la largeur d'un élément du détecteur.

3.4.1. - Flux diffusé par une tranche de matériau située dans le plan de netteté de l'objectif

Soit $S_0 = \pi r_0^2$ la surface de la tranche de matériau d'épaisseur dz située dans le plan de netteté de l'objectif (Fig. 47). Considérons un élément dS de cette source. L'intensité Raman diffusée par cette surface élémentaire à la longueur d'onde λ dans une direction faisant un angle α avec la normale à la surface est proportionnelle à la densité des molécules diffusantes et au volume diffusant et d'autre part à la densité des photons excitateurs I_0 :

$$I_d = K_\lambda \cdot I_0 \cdot \rho \cdot dS \cdot dz \quad (61)$$

où K_λ représente la section efficace moyenne de diffusion Raman du matériau à la longueur d'onde λ .

La luminance Raman en un point de dS dans la direction α est le quotient de l'intensité de l'élément dS par la section apparente de dS dans cette direction.

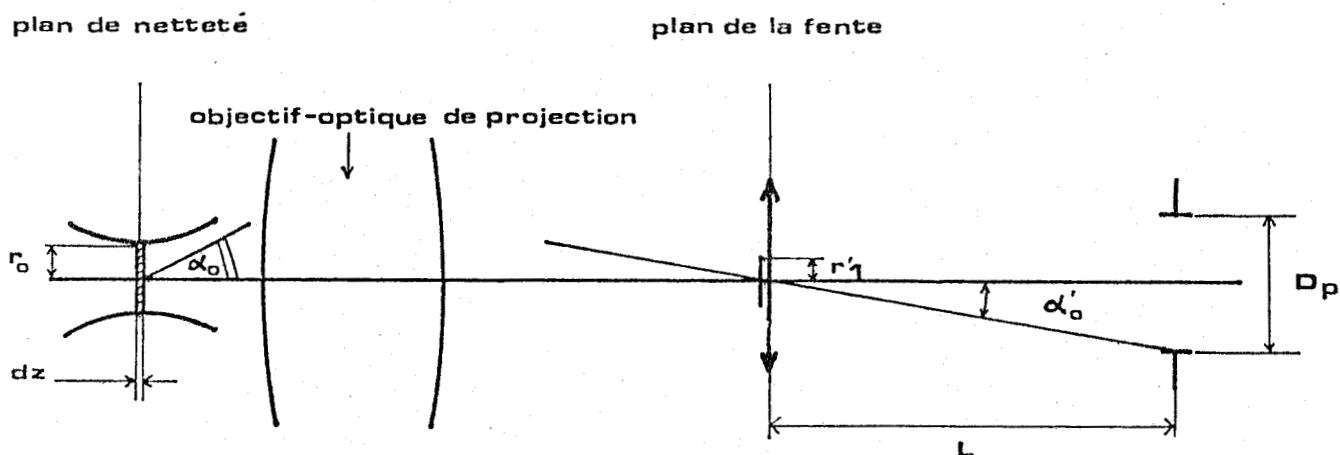


Fig. 47 : Position des images pour une tranche de matériau située dans le plan de netteté.

Soit :

$$L = I_d / dS \cdot \cos \alpha \quad (62)$$

et

$$L = K_\lambda \cdot I_o \cdot \rho \cdot dz / \cos \alpha \quad (63)$$

La luminance croît comme l'épaisseur de substance vue par l'instrument.

Le flux élémentaire diffusé par l'élément de surface dS s'exprime par la relation :

$$d^3 \phi_z^\circ = L \cdot d^2 u \quad (64)$$

qui représente simplement le produit de la luminance par l'étendue géométrique élémentaire :

$$d^2_u = dS \cdot \cos \alpha \cdot d\Omega \quad (65)$$

du faisceau d'angle solide $d\Omega$ défini par les cônes d'angle α et $\alpha + d\alpha$:

$$d\Omega = 2\pi \sin \alpha \cdot d\alpha \quad (66)$$

Le flux élémentaire s'écrit donc :

$$d^3\phi_z^o = 2\pi \cdot K_\lambda \cdot I_o \cdot \rho \cdot dS \cdot dz \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \quad (67)$$

Le demi-angle d'ouverture étant α_o , le flux diffusé par la tranche de matériau de surface S_o qui entre dans l'instrument vaut :

$$d\phi_z^o = 2\pi \cdot K_\lambda \cdot I_o \cdot \rho \cdot S_o \cdot dz (1 - \cos \alpha_o) \quad (68)$$

et en introduisant la puissance à l'échantillon $P_e = I_o \cdot S_o$:

$$d\phi_z^o = 2\pi \cdot K_\lambda \cdot P_e \cdot \rho \cdot dz \cdot (1 - \cos \alpha_o) \quad (69)$$

La relation des sinus d'Abbe appliquée à S_o et à son image sur la fente d'entrée permet d'écrire :

$$n \cdot r_o \cdot \sin \alpha_o = n \cdot r'_1 \cdot \sin \alpha'_o \quad (70)$$

Dans l'espace image, on peut écrire :

$$\sin \alpha'_o \approx D_p / 2 L \quad (71)$$

soit :

$$\sin \alpha_o = \Gamma_o \cdot D_p / 2 L \quad (72)$$

avec

$$\Gamma_o = \Gamma_m \cdot \Gamma_P \quad (73)$$

Γ_m grandissement de l'objectif et Γ_P grandissement de l'optique de transfert.

Le flux transporté par le faisceau diffusé dans l'espace image peut donc s'exprimer par :

$$d\phi_z^o = \tau_\lambda \cdot 2\pi \cdot K_\lambda \cdot P_e \cdot \rho \cdot dz \left[1 - \sqrt{1 - \frac{\Gamma_0^2 \cdot D_P^2}{4 L^2}} \right] \quad (74)$$

avec τ_λ transmission des optiques.

Cette expression suppose que rien ne vient diminuer l'étendue de faisceau dans l'espace image c'est à dire que la fente d'entrée du monochromateur est suffisamment ouverte pour laisser passer entièrement l'image de la zone éclairée par le faisceau laser. S'il n'en est pas ainsi, il y a perte de flux ce qu'on peut traduire par l'introduction d'un facteur de transmission au niveau de la fente d'entrée :

$$T_0 = \frac{\text{surface éclairée de la fente}}{\text{surface de la tache lumineuse dans le plan de la fente}} = \frac{A_0}{S'_1}$$

soit e la largeur de la fente d'entrée :

$$A_0 = \frac{S'_1}{\pi} \left[2 \text{Arc sin } \frac{e}{2 r'_1} + \frac{e}{r'_1} \sqrt{1 - \left(\frac{e}{2 r'_1}\right)^2} \right] \quad (75)$$

le flux arrivant sur le détecteur est donc :

$$d\phi_z^o = \frac{1}{\pi} \left[2 \text{Arc sin } \frac{e}{2 r'_1} + \frac{e}{r'_1} \sqrt{1 - \left(\frac{e}{2 r'_1}\right)^2} \right] \tau_\lambda \cdot 2\pi \cdot K_\lambda \cdot P_e \cdot \rho \cdot dz \left[1 - \sqrt{1 - \frac{\Gamma_m^2 \cdot P_0^2}{4 d^2}} \right] \quad (76)$$

3.4.2. - Flux diffusé par une tranche de matériau située à la distance Δ du plan de netteté de l'objectif

Si la tranche de matériau d'épaisseur dz ne se trouve plus exactement dans le plan de netteté de l'objectif mais à la distance Δ de ce plan, le flux diffusé entrant dans l'instrument devient (Fig. 48) :

$$d\phi_z^\Delta = 2\pi \cdot K_\lambda \cdot I_\Delta \cdot \rho \cdot S_\Delta \cdot dz (1 - \cos \alpha_\Delta) \quad (77)$$

I_Δ irradiancia de la tranche de matériau de surface $S_\Delta = \pi r_\Delta^2$ située à la distance Δ du plan de netteté de l'objectif, α_Δ demi-angle d'ouverture du faisceau collecté dans l'espace objet. Pour de petits écarts, on peut encore écrire :

$$n \cdot r_\Delta \cdot \sin \alpha_\Delta = n \cdot r_\Delta'' \cdot \sin \alpha_\Delta'' \quad (78)$$

avec dans l'espace image :

$$\sin \alpha_\Delta'' = D_p/2 (L \pm \Delta'') \quad (79)$$

Le signe plus se rapporte à la tranche de matériau située au delà du plan de netteté de l'objectif et le signe moins à la tranche située en deçà de ce plan en direction de l'objectif.

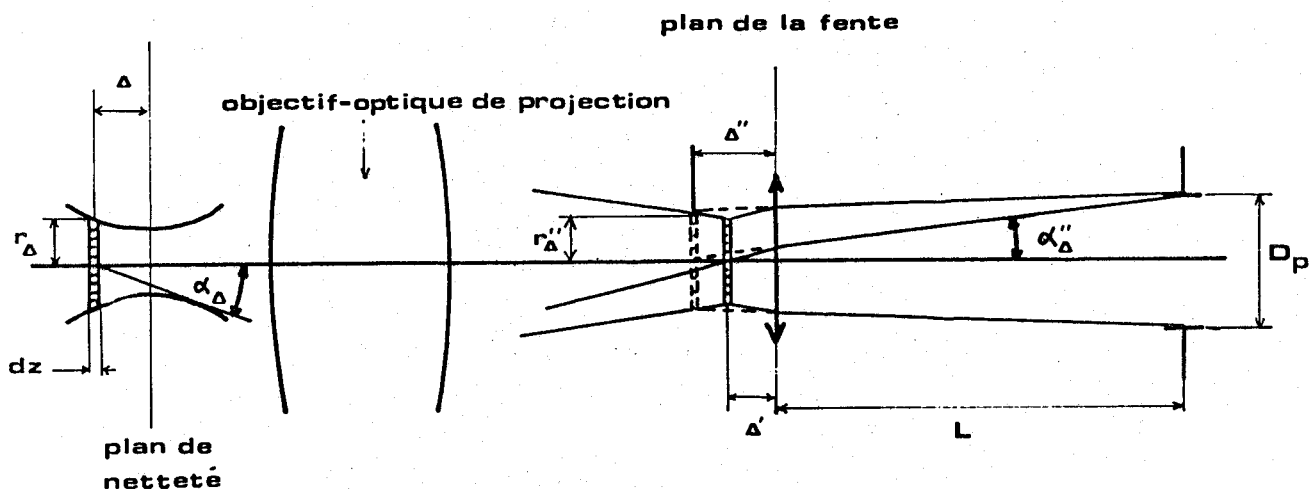


Fig. 48 : Position des images pour une tranche d'échantillon dz située à la distance Δ du plan de netteté de l'objectif.

On a donc :

$$\sin \alpha_{\Delta} = (r_{\Delta}''/r_{\Delta}) \cdot D_P/2 (L \pm \Delta'') \quad (80)$$

si Γ_L^{Δ} est le grandissement introduit par la lentille de conjugaison placée sur la fente d'entrée, on a alors :

$$\Delta'' = \Gamma_L^{\Delta} \cdot \Delta' \quad (81)$$

Δ' étant la distance qui sépare l'image de la tranche S_{Δ} de la fente d'entrée :

$$\Delta' = \Delta \cdot \Gamma_o \cdot \Gamma_o^{\Delta} \quad (82)$$

avec Γ_o^{Δ} grandissement global de la combinaison objectif-optique de projection pour la tranche située à la distance Δ . Γ_o^{Δ} est lié à Γ_o par la relation :

$$1/\Gamma_o^{\Delta} = 1/\Gamma_o \pm \Delta/F \quad (83)$$

où F est la distance focale de la combinaison objectif-optique de projection.

On obtient donc :

$$\sin \alpha_{\Delta} = \Gamma_L^{\Delta} \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot D_P/2 (L \pm \Delta \cdot \Gamma_o \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_L^{\Delta}) \quad (84)$$

et le flux diffusé projeté sur le détecteur devient :

$$d\phi_z^{\Delta} = T_{\Delta} \cdot \tau_{\lambda} \cdot 2\pi \cdot K_{\lambda} \cdot P_e \cdot \rho \cdot dz \left(1 - \sqrt{1 - \left[\frac{\Gamma_L^{\Delta} \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot D_P}{2 (L \pm \Delta \cdot \Gamma_o \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_L^{\Delta})} \right]^2} \right) \quad (85)$$

T_{Δ} ayant la même définition que T_o (Fig. 49) : $T_{\Delta} = \frac{S_{\Delta}'}{S_{\Delta}} = \frac{\text{surface éclairée de la fente}}{\text{surface de la tache lumineuse}}$

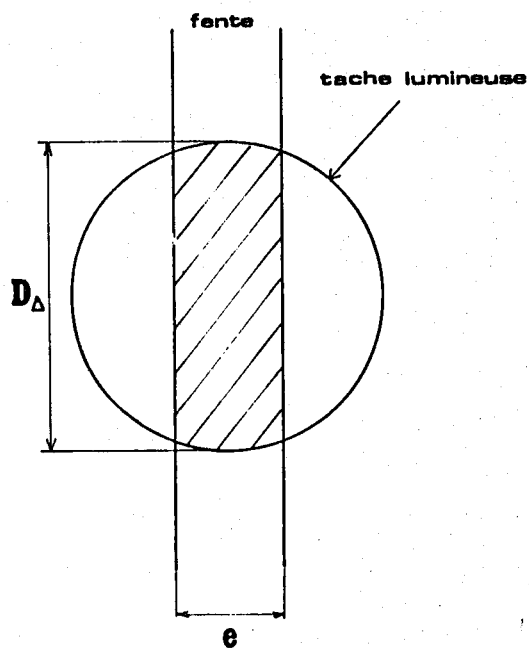


Fig. 49 : Eléments utilisés pour calculer la transmission au niveau de la fente.

$$T_{\Delta} = \frac{2}{\pi} \left[\text{Arc sin } \frac{e}{D_{\Delta}} + \frac{e}{D_{\Delta}} \sqrt{1 - \left(\frac{e}{D_{\Delta}}\right)^2} \right] \quad (86)$$

avec D_{Δ} diamètre de la tache lumineuse formée dans le plan de la fente d'entrée que l'on détermine à partir des grandeurs caractérisant le système optique (Fig. 50)

$$D_{\Delta} = \frac{2 \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_L^{\Delta} \cdot L \cdot r_{\Delta} + \Delta \cdot D_P \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_L^{\Delta}}{L \pm \Delta \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_o^{\Delta} \cdot \Gamma_L^{\Delta}} \quad (87)$$

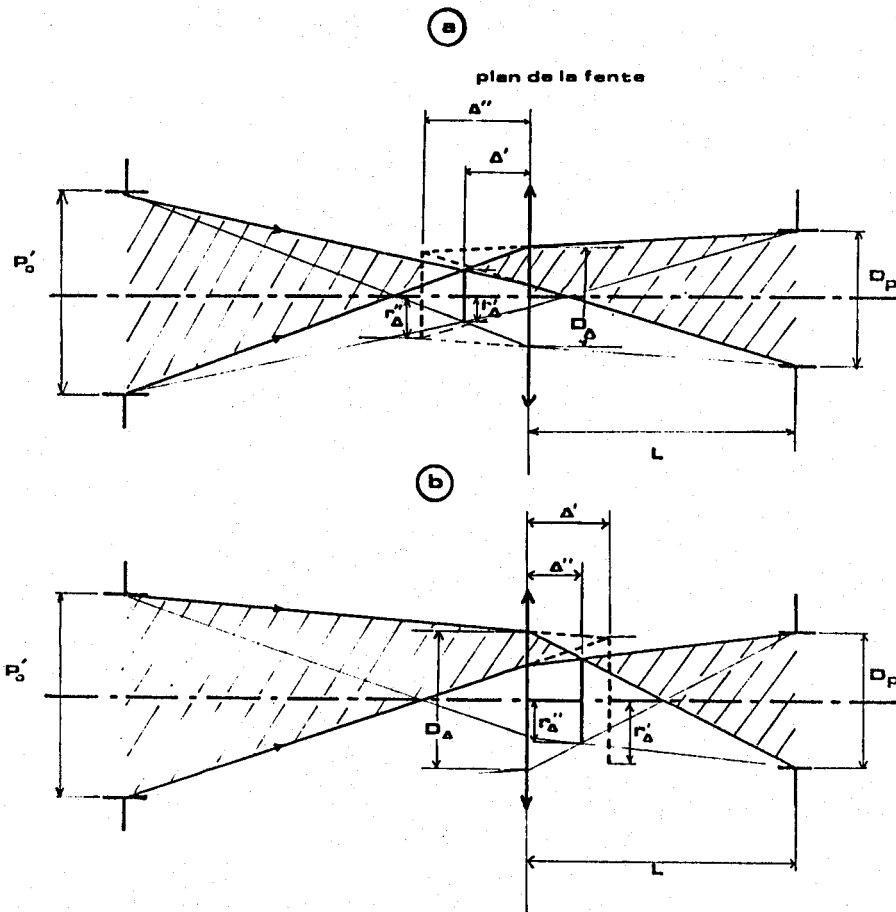


Fig. 50 : Détermination du diamètre de la tache lumineuse formée dans le plan de la fente d'entrée du filtre optique.

- a) Pour une tranche dz située au delà du plan objet
- b) Pour une tranche située en deçà du plan objet

r_{Δ} est le rayon de la tranche de matériau située à la distance Δ du plan de netteté de l'objectif et est relié à la géométrie du faisceau laser focalisé dans l'échantillon :

$$r_{\Delta} = r_0 \left[1 + \left(\frac{\Delta \lambda}{\pi r_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (88)$$

En présence d'un diaphragme de champ optiquement conjugué de la fente (Fig. 51), le flux collecté par le système dispersif diminue, ce qui peut se traduire par l'introduction d'un nouveau facteur de transmission T_d au niveau du diaphragme qui remplace T_Δ dans la formule 85 :

$$T_d = \frac{\text{surface éclairée de la fente}}{\text{surface de la tache lumineuse}}$$

$$T_d = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{D_d^2}{D_\Delta^2} \left[\text{Arcsin} \frac{e}{D_d} + \frac{e}{D_d} \sqrt{1 - \left(\frac{e}{D_d}\right)^2} \right] \quad (89)$$

avec D_d diamètre du diaphragme de champ.

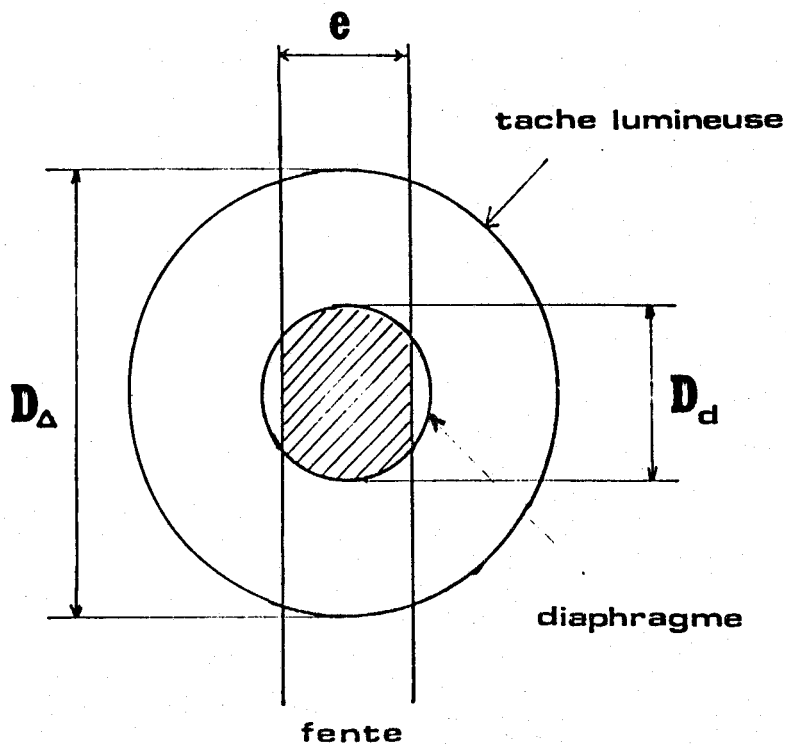


Fig. 51 : Eléments utilisés pour calculer la transmission au niveau du diaphragme.

3.4.3. - Variations du flux

La figure 52 représente les courbes donnant la valeur du flux élémentaire capté par le détecteur en fonction de la distance Δ séparant la tranche d'épaisseur dz et le plan de netteté de l'objectif, pour différentes ouvertures du diaphragme de champ. Les calculs ont été faits pour l'objectif X 40 pour lequel l'optique de couplage a été optimisée et en prenant $r_0 = 0,5 \mu\text{m}$.

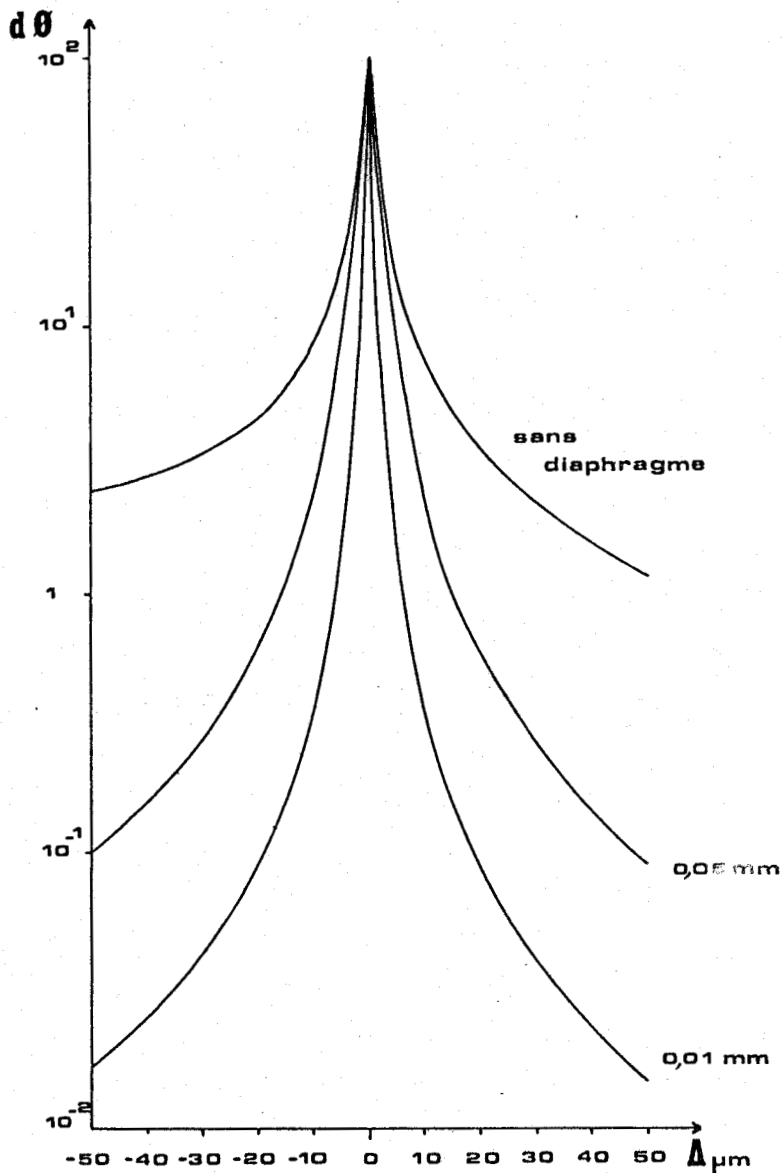


Fig. 52 : Variation du flux élémentaire reçu par le détecteur à partir d'une tranche d'échantillon dz située à une distance Δ du plan de netteté de l'objectif.

Ces courbes montrent que le flux au niveau du détecteur varie très rapidement dès qu'on s'éloigne du plan de netteté de l'objectif et d'autant plus vite que l'on réduit l'ouverture du diaphragme. Cela signifie que le diaphragme joue le rôle de filtre spatial et que la profondeur de champ peut être ajustée en modifiant l'ouverture de ce diaphragme.

La figure 53 représente, pour différentes ouvertures du diaphragme, la contribution au flux total issu d'un échantillon d'épaisseur 100 μm , des tranches de matériau d'épaisseur d centrées sur le plan de netteté. On constate que 90 % de la lumière collectée par l'instrument provient d'une tranche de matériau d'épaisseur :

$d = 64 \mu\text{m}$	sans diaphragme
$d = 27 \mu\text{m}$	pour $D_d = 0,1 \text{ mm}$
$d = 18 \mu\text{m}$	pour $D_d = 0,05 \text{ mm}$
$d = 8 \mu\text{m}$	pour $D_d = 0,01 \text{ mm}$

ce qui démontre bien que la profondeur de champ diminue rapidement lorsqu'on réduit l'ouverture du diaphragme.

Ce résultat est vrai si le détecteur (un élément photosensible) est plus grand que l'image finale du volume éclairé de l'échantillon, ce qui est précisément le cas des photodiodes dont la hauteur est beaucoup plus importante que la largeur.

Par contre, si l'image finale du volume éclairé correspond, en lumière monochromatique, tout juste aux dimensions d'un élément photosensible le flux élémentaire capté par le détecteur est indépendant de l'ouverture du diaphragme tant que celui-ci ne limite pas les faisceaux issus du plan de netteté de l'objectif. La profondeur de champ est alors imposée par les dimensions de l'élément photosensible qui joue le rôle de diaphragme fixe. Le détecteur se comporte donc comme un photomultiplicateur placé derrière une fente de sortie de dimensions fixes.

C'est une situation que l'on risque de rencontrer avec les détecteurs du type CCD dont les éléments photosensibles sont très petits.

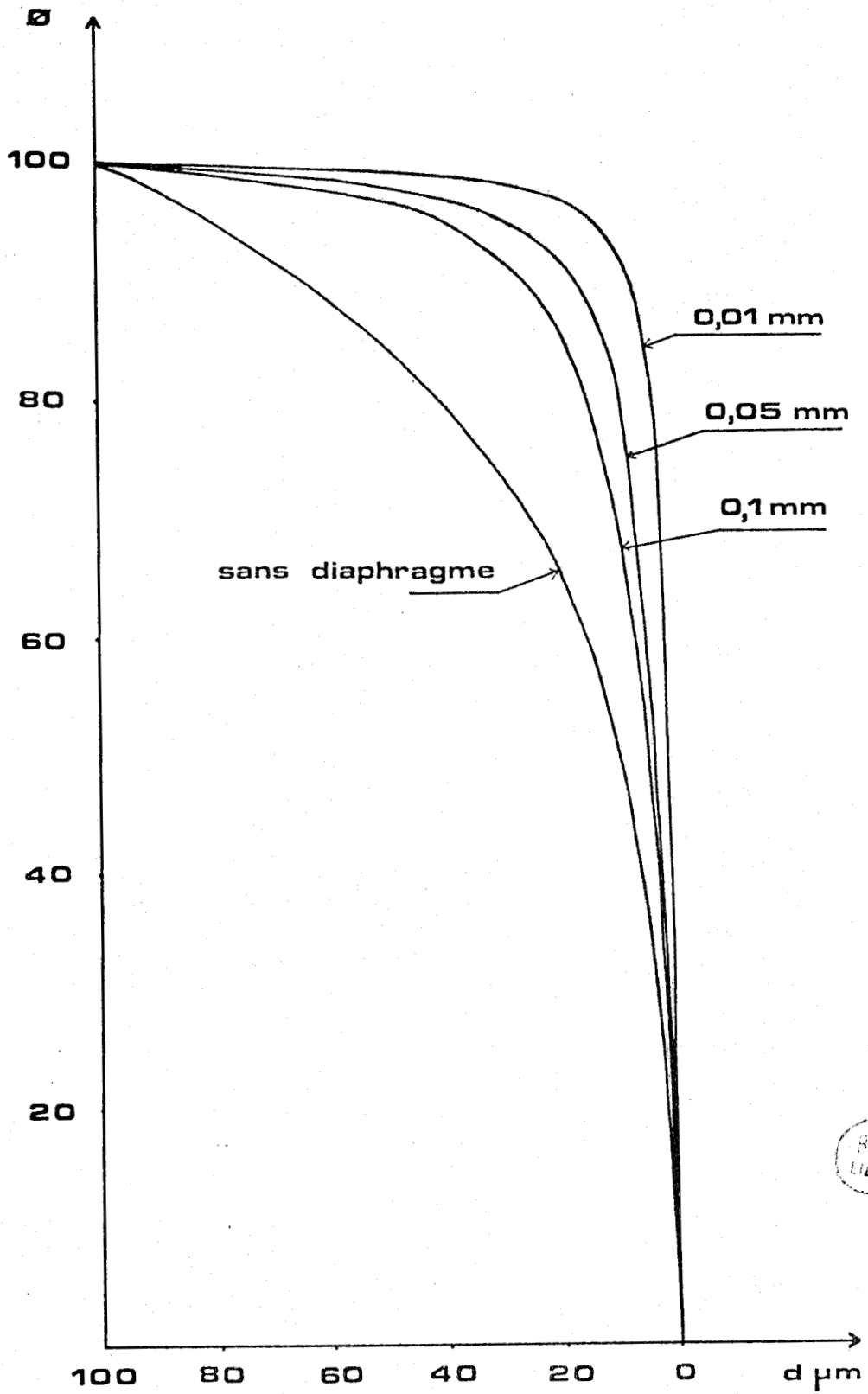


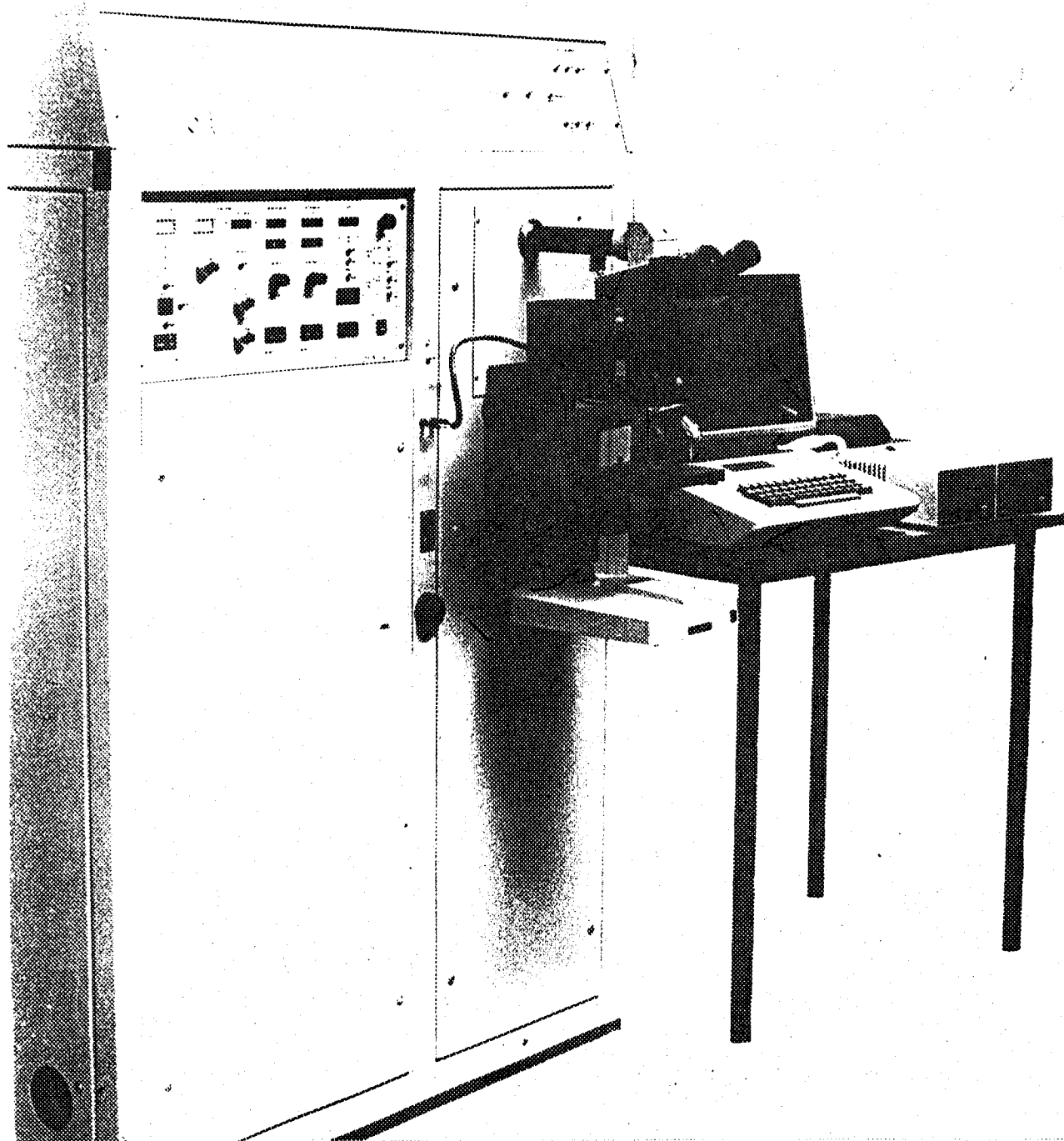
Fig. 53 : Variation du flux en fonction de l'épaisseur de la tranche de matériau centrée sur le plan objet de l'objectif.

3.5. - DESCRIPTION DU MICRODIL 28

3.5.1. - Optique d'entrée

3.5.1.1. - *Microscope*

Le cliché 1 et la figure 54 représentent la configuration actuelle de cet instrument.



Cliché 1 : Vue générale du Microdil 28

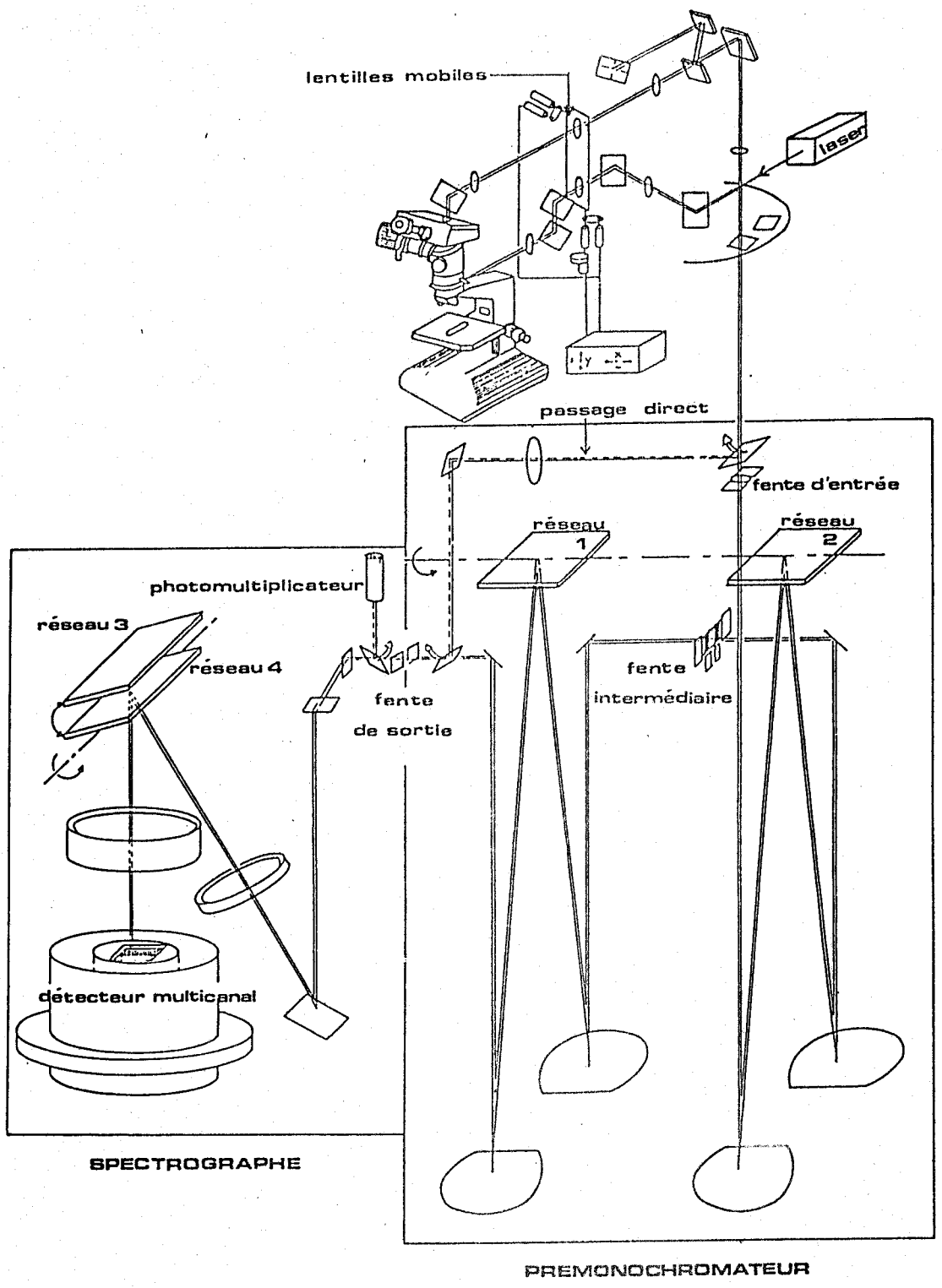


Fig. 54 : Schéma du Microdil.

Il est équipé d'un microscope Olympus type BHM pouvant recevoir de nombreux accessoires. Trois objectifs métallographiques plan achromates sont montés sur la tourelle du microscope :

X	10	40	100
O.N.	0,25	0,63	0,90

Le microscope est équipé d'un éclairage en lumière blanche par réflexion qui permet l'observation de la préparation soit en fond clair, soit en fond noir (ce dernier mode d'observation nécessite des objectifs spéciaux munis d'une optique annulaire).

L'observation de la préparation se fait soit au travers d'une visée binoculaire, soit sur un moniteur de télévision grâce à une caméra couleur sur laquelle est projetée l'image de la préparation.

3.5.1.2. - *Sécurité laser*

L'observation visuelle au travers d'un oculaire présente un danger pour l'observateur qui peut recevoir une fraction importante de la lumière réfléchie par l'échantillon, ce qui peut provoquer des lésions graves et irréversibles de l'oeil. Il en est de même pour l'observation avec caméra, celle-ci pouvant être détériorée par un éclairage trop intense. Pour des raisons évidentes de sécurité, il faut donc utiliser un système permettant l'observation visuelle sans danger pour l'oeil et qui offre la possibilité de repérer avec précision la position de la zone irradiée par le faisceau laser.

Parmi les nombreux dispositifs envisageables, on peut interposer sur le trajet du faisceau laser un dispositif qui assure la conversion de l'émission laser en un rayonnement de fluorescence par traversée d'un matériau fluorescent convenablement choisi (Fig. 55). Ce dispositif est placé en un point optiquement conjugué de la région analysée de l'échantillon. Il peut être suivi d'un filtre

coloré qui absorbe très fortement la radiation laser et qui transmet intégralement l'émission de fluorescence. L'observation de la préparation au travers de l'oculaire ou sur le moniteur de télévision fait alors apparaître une zone éclairée par la fluorescence de longueur d'onde différente de celle du laser à l'endroit précis où serait focalisé le faisceau laser. Cette émission de fluorescence n'ayant pas les propriétés d'un faisceau laser (cohérence, faible divergence, densité de puissance) est sans danger pour l'oeil de l'observateur ou la cible de la caméra.

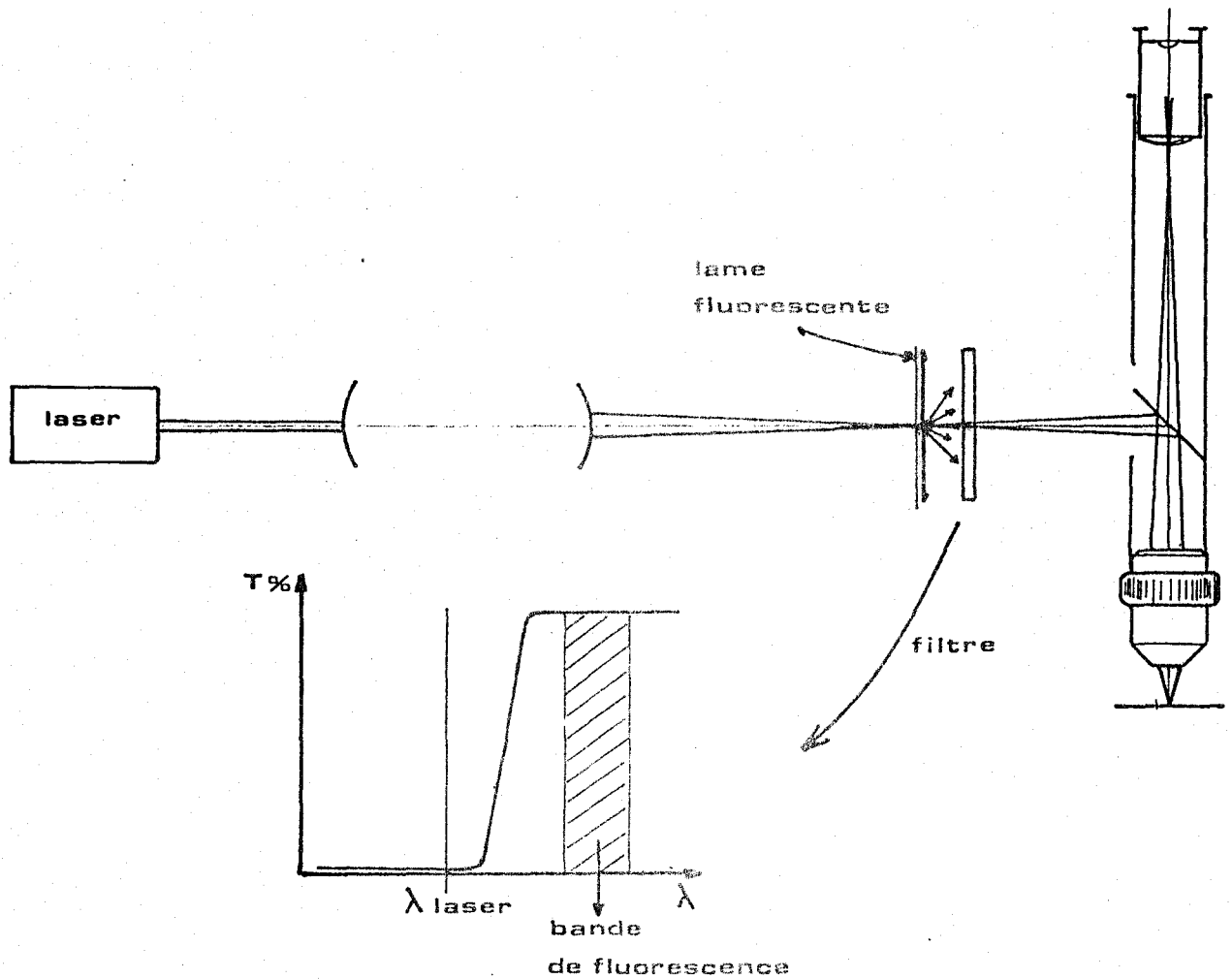


Fig. 55 : Observation visuelle de la préparation éclairée par le faisceau laser

Ce système est couplé à un obturateur mécanique de sécurité qui empêche l'observation visuelle lorsque l'élément fluorescent n'est pas en place sur le trajet du faisceau laser. Pour effectuer l'enregistrement d'un spectre, le dispositif est escamoté et toute la lumière est dirigée vers le spectromètre.

3.5.1.3. - Dispositif d'exploration de l'échantillon

Un dispositif optique (qui a fait l'objet d'un brevet CNRS-ANVAR⁴⁰) dont le principe a été décrit dans un paragraphe précédent, permet d'analyser n'importe quel point situé dans le champ du microscope sans déplacer la préparation (Fig. 56 et Cliché 2). Le déplacement des lentilles mobiles est assuré par des moteurs pas à pas commandés manuellement ou par ordinateur qui permettent de défléchir le faisceau laser avec une très grande précision et une bonne reproductibilité. Un pas moteur correspond à un déplacement d'environ $0,05 \mu\text{m}$ du point d'impact du faisceau laser sur la préparation lorsque l'objectif X 100.

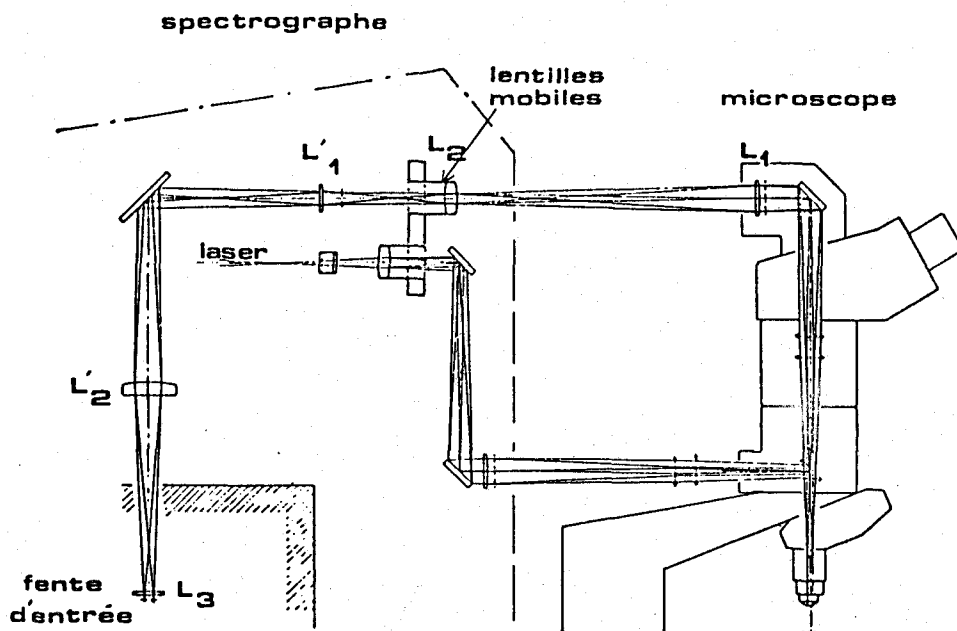
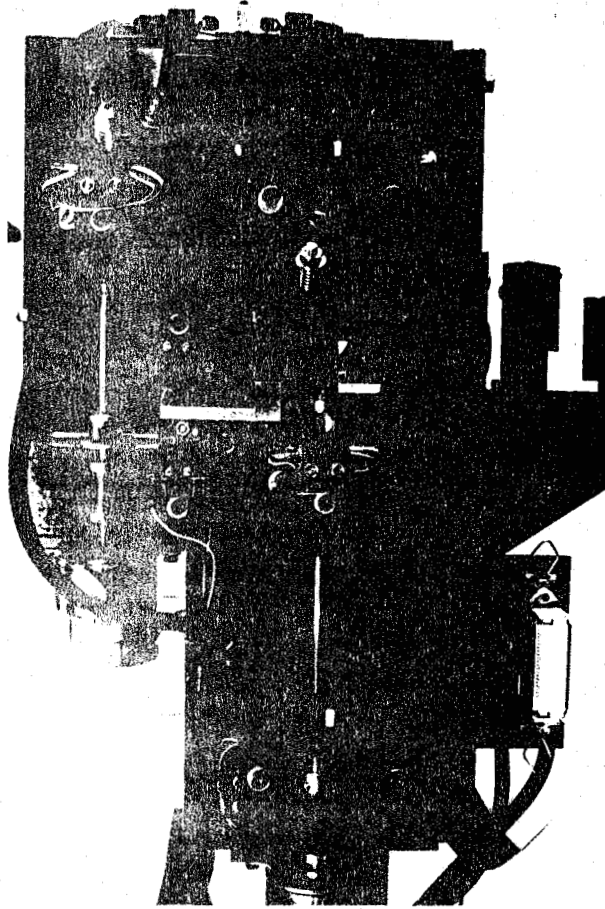


Fig. 56 : Optique d'entrée du Microdil



Cliché 2 : Dispositif d'exploration de l'échantillon

3.5.2. - Systeme dispersif

Le microscope et la source laser sont directement fixés sur le spectromètre ce qui assure une excellente stabilité mécanique à l'ensemble de l'instrument.

Le système dispersif comprend un double monochromateur soustractif qui joue le rôle de filtre optique passe-bande, suivi d'un spectrographe stigmatique.

3.5.2.1. - *Prémonochromateur*

Le filtre optique comporte deux étages dispersifs identiques de type Czerny-Turner équipés de réseaux holographiques plans 1800 traits/mm et de col-

limateurs à miroirs sphériques de 500 mm de longueur focale. Ces monochromateurs sont couplés de telle façon que la dispersion dans le plan de la fente de sortie soit nulle. Les radiations transmises par le premier étage sont recombinaées par le second monochromateur et focalisées sur la fente de sortie du filtre. Ce filtre possède une transmission élevée (environ 50 %) et un taux de lumière parasite faible.

La fente intermédiaire large permet d'isoler le domaine spectral à analyser. Le centre de la bande passante est sélectionné par la rotation couplée des deux réseaux du filtre optique et sa largeur est déterminée par l'ouverture de la fente intermédiaire dont la largeur est ajustable entre 20 et 22 mm.

La dispersion linéaire réciproque dans le plan de la fente intermédiaire est donnée par la relation :

$$D \text{ cm}^{-1}/\text{mm} = \frac{10^{15}}{n \cdot f \cdot \lambda^2} \cos \left[\left(\text{Arc sin} \frac{n \cdot \lambda \cdot 10^{-7}}{2 \cos \alpha} \right) - \alpha \right] \quad (90)$$

n : nombre de traits du réseau

f : focale du collimateur (mm)

λ : longueur d'onde (Å)

α : angle du monochromateur : 8,84°

à partir de laquelle on peut déterminer l'étendue du domaine spectral délimité par le prémonochromateur qui varie en fonction de la longueur d'onde toutes choses égales par ailleurs (Fig. 57).

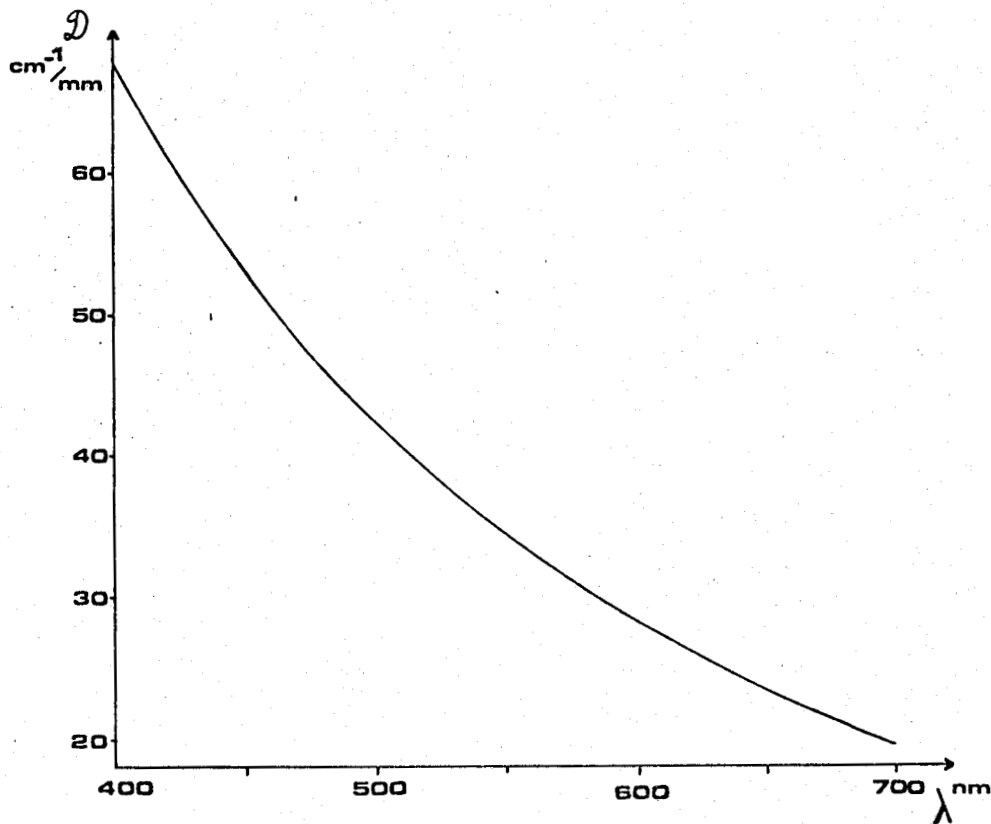


Fig. 57 : Dispersion du prémonochromateur

3.5.2.2. - Fonctionnement monocanal

Le prémonochromateur peut être converti automatiquement en microspectromètre classique. La fente intermédiaire large est alors remplacée par une fente fine dont la largeur est réglable entre 0 et 2 mm et les radiations dispersées sont envoyées sur un photomultiplicateur suivi d'une électronique à comptage de photons. L'exploration du spectre se fait séquentiellement par rotation des réseaux au moyen d'une barre cosécante et d'un moteur pas à pas. Ce dispositif peut aussi être utilisé pour contrôler le niveau du signal que l'on projette sur le détecteur multicanal et éviter ainsi de l'éblouir.

3.5.2.3. - Spectrographe

La fente de sortie du prémonochromateur constitue la fente d'entrée du spectrographe. Celui-ci comporte un collimateur à lentilles de grande focale (400 mm) et un objectif à grande ouverture de 300 mm de longueur focale corrigés pour donner un champ plan de 25 mm. Il est équipé de deux réseaux holographiques plans de 1800 et 600 traits par mm interchangeables montés dos à dos sur une tourelle ce qui permet de modifier la dispersion et la résolution du spectre dans le plan focal.

Il faut noter qu'avec cette disposition, la combinaison à faible dispersion (réseau 600 traits/mm) est défavorisée par rapport à un système utilisant un réseau à grand nombre de traits et un objectif de courte focale et à grande ouverture. Une autre solution pour obtenir un champ plus étendu consiste donc à utiliser un seul réseau à grand nombre de traits et plusieurs objectifs de distances focales différentes.

L'avantage de cette combinaison est bien connu ; l'éclairement du récepteur dans le plan focal du spectrographe croît proportionnellement à $1/f^2$ quand on fait varier la focale f de l'objectif supposé assez ouvert pour recevoir tout le flux transmis par le réseau.

La dispersion linéaire réciproque dans le plan du détecteur s'exprime par la relation :

$$D \text{ cm}^{-1}/\text{mm} = \frac{10^{15}}{n \cdot f \cdot \lambda^2} \cos \left[\left(\text{Arc sin } \frac{n \cdot \lambda \cdot 10^{-7}}{2 \cos \alpha} \right) + \alpha \right] \quad (91)$$

n : nombre de traits du réseau

f : focale de l'objectif de chambre (mm)

λ : longueur d'onde (Å)

α : angle du spectrographe : $25,5^\circ$

qui permet d'évaluer le domaine spectral effectivement analysé par le détecteur (Fig. 58). La dispersion des réseaux n'étant pas constante en fonction de la longueur d'onde, l'étendue du domaine spectral analysé peut varier du simple au double lorsque l'on passe de la partie rouge du spectre visible à la partie bleue.

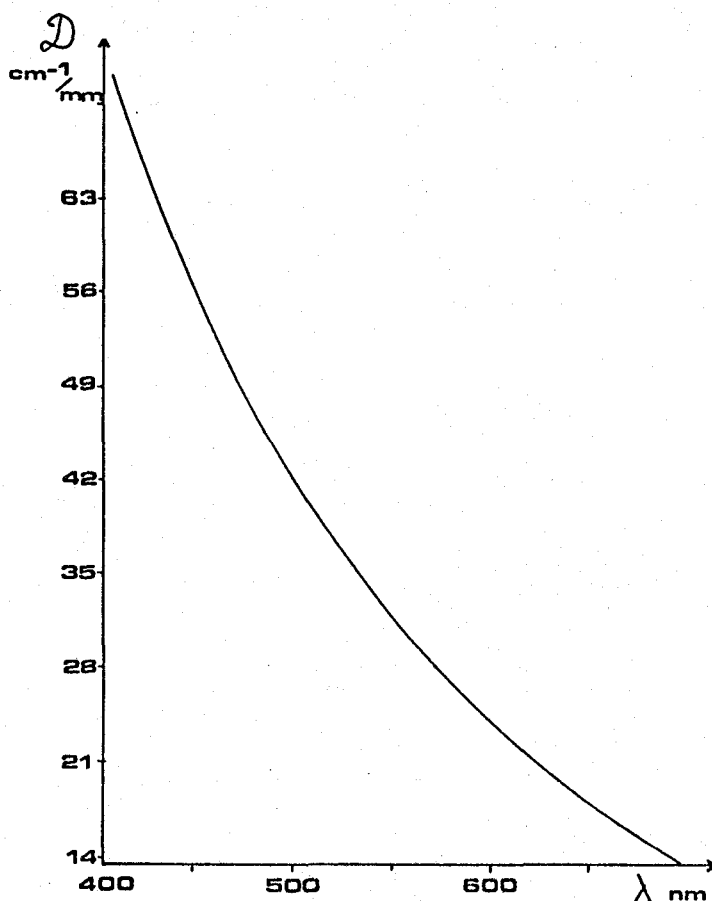


Fig. 58 : Dispersion du spectrographe

La résolution du spectre est imposée par la largeur de la fente d'entrée du spectrographe et varie également en fonction de la longueur d'onde. La résolution limite, quant à elle, est déterminée par la nature discrète du détecteur.

En effet, l'existence de photodiodes indépendantes a une conséquence évidente du point de vue de leur utilisation en spectrographie : deux raies spec-

trales ne pourront être résolues que si la distance qui les sépare au niveau du détecteur est supérieure à la largeur d'une photodiode. Cela impose la valeur minimum que l'on peut donner à la largeur de la fente d'entrée du spectrographe :

$$e = 33 \mu\text{m}$$

compte-tenu des focales du collimateur et de l'objectif.

Pour certaines applications, pour lesquelles le niveau de lumière parasite est faible, il n'est pas nécessaire d'utiliser le prémonochromateur pour filtrer la lumière diffusée. Dans ces conditions, une paire de miroirs escamotables permet d'envoyer, à travers des filtres colorés, le signal issu de la préparation microscopique directement sur la fente d'entrée du spectrographe. Cela permet dans ces conditions de bénéficier d'une transmission plus élevée.

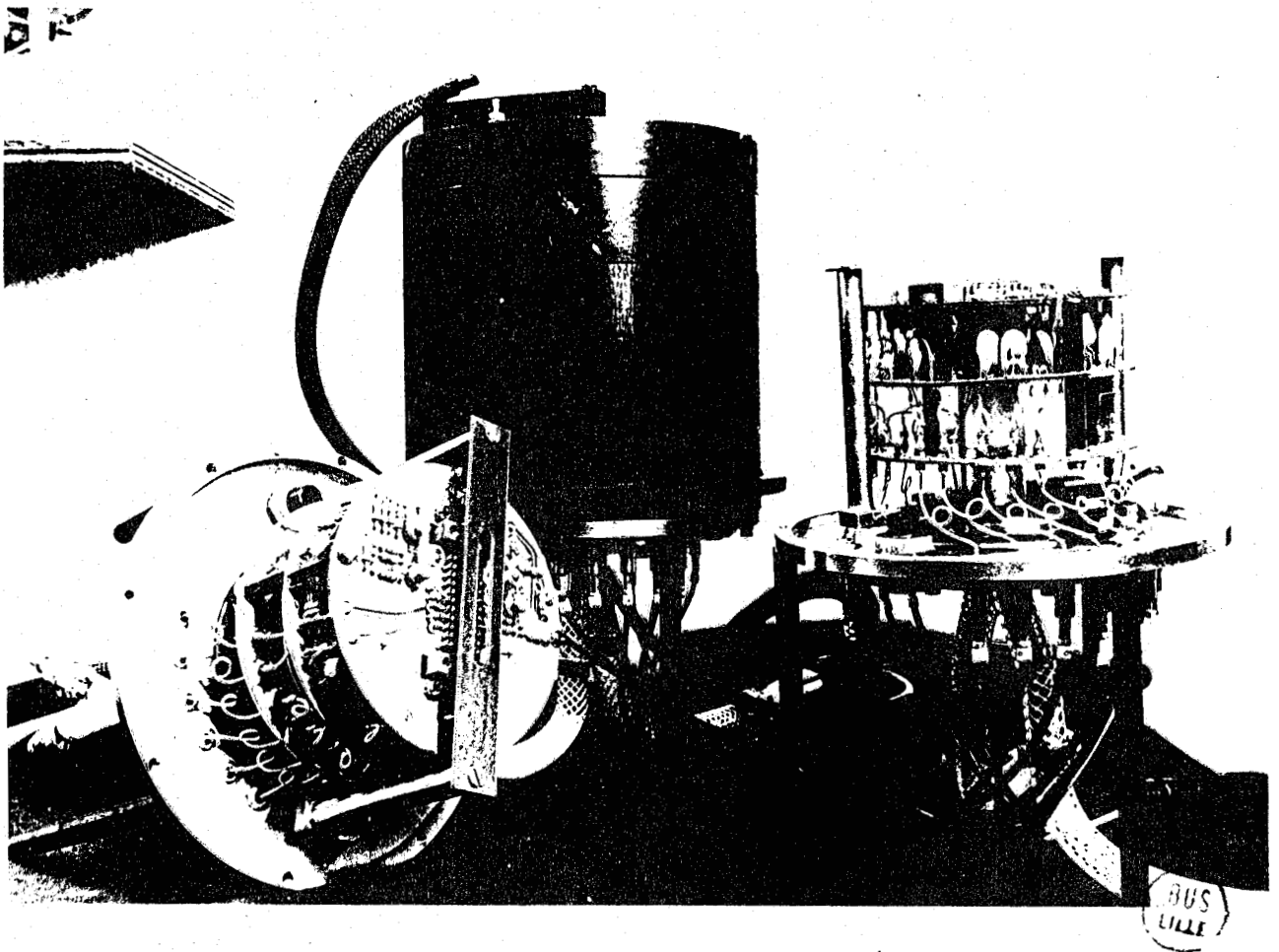
3.5.3. - Détection multicanale

3.5.3.1. - *Tête de détection*

Le détecteur multicanal comprend une barrette de photodiodes Réticon 512 S couplée par fibres optiques à un tube intensificateur d'images à galette de microcanaux à double focalisation de proximité (RTC). Un film d'huile interfacial assure l'adaptation des indices et élimine les pertes par réflexion au contact des deux paquets de fibres.

Les tensions continues d'alimentation de la barrette sont délivrées par une batterie Cd-Ni qui permet de s'affranchir des bruits résiduels des alimentations stabilisées.

La barrette intensifiée, l'électronique analogique (préamplificateur), les circuits d'horloge de commande, une partie de l'électronique numérique et la batterie sont enfermés dans un boîtier étanche refroidi à -20°C environ par un élément Peltier. Ce boîtier rempli d'air sec ou de gaz rare est isolé à l'avant par une fenêtre à double paroi qui élimine les problèmes de condensation lors de la descente en température (Cliché 3).



Cliché 3 : Tête de détection multicanale

3.5.3.2. - Electronique de lecture

W. HUG et ses collaborateurs ont proposé pour ce détecteur une électronique spécifique particulièrement soignée qui permet d'utiliser la barrette de photodiodes au maximum de ses possibilités pour la détection de signaux à très bas niveau lumineux.^{42,43}

Cette électronique comprend (Fig. 59) :

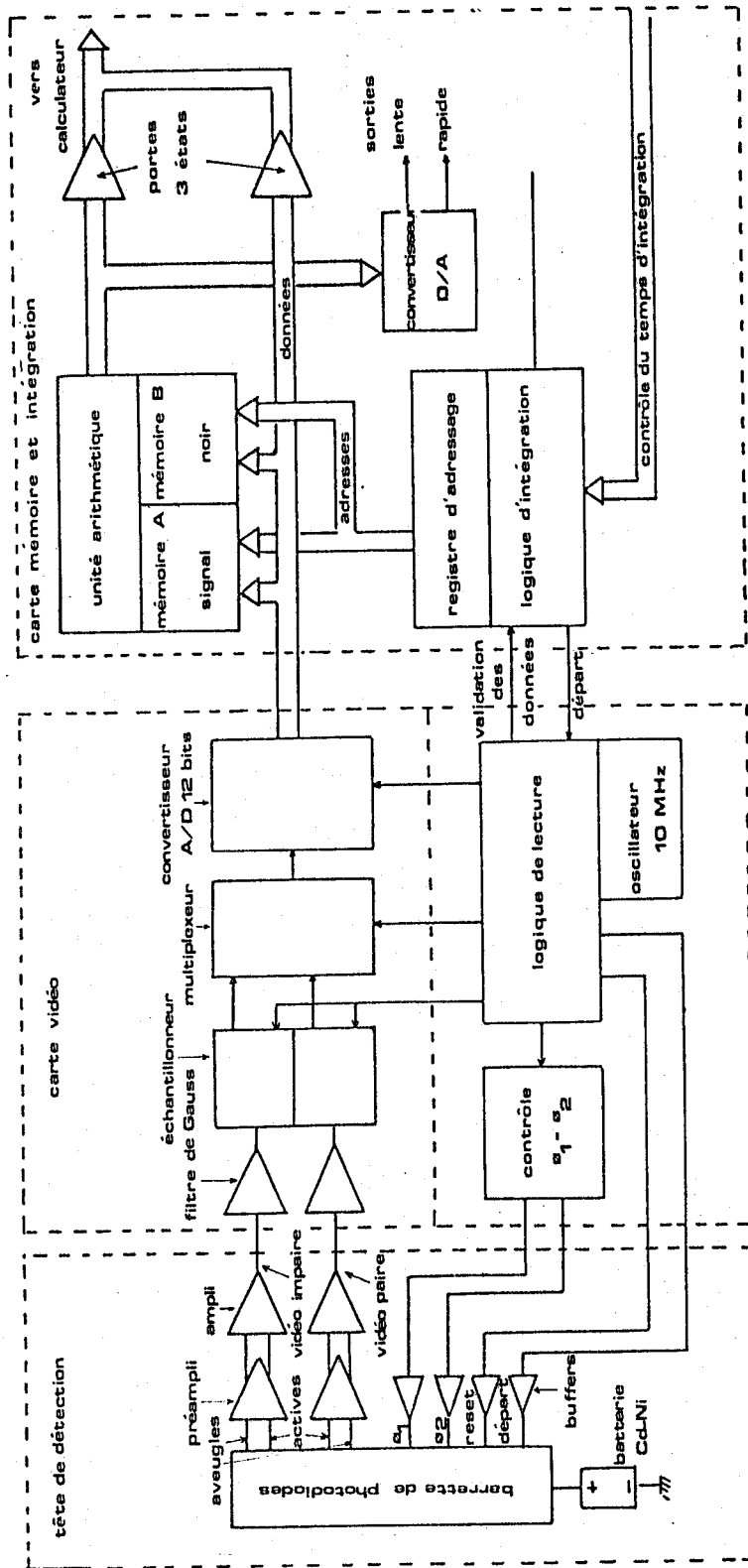


Fig. 59 : Electronique de la barrette de photodiodes

- Une carte vidéo qui reçoit les signaux analogiques en provenance du détecteur. Après amplification, les signaux issus de la barrette traversent des filtres de Gauss puis sont convertis en temps réel sous forme digitale par un convertisseur rapide A/D de 12 bits.
La conversion est effectuée à raison de 9 μ s par photodiode soit environ 5 ms pour l'ensemble de la barrette.
- Une carte logique qui génère tous les signaux digitaux nécessaires à l'échantillonnage, au multiplexage et à la conversion A/D.
- Une carte mémoire et de contrôle du temps d'intégration qui constitue un interface entre le détecteur multicanal et le système d'acquisition de données. Cette carte déclenche la lecture de la barrette à intervalles réguliers dont la durée, qui représente le temps d'intégration, peut être réglée entre 20 ms et 99 s.

Un obturateur mécanique placé sur le trajet du faisceau laser et dont l'ouverture et la fermeture sont synchronisées avec les tops de lecture de la barrette permet d'enregistrer alternativement le signal lumineux dispersé par le spectrographe et le "courant noir" de la barrette.

Les données sont disponibles à la sortie du convertisseur A/D et peuvent être transférées directement vers la mémoire centrale d'un ordinateur si celui-ci a un temps d'accès suffisamment court. Dans ce mode d'acquisition, le temps d'intégration minimum est de 10 ms.

Sinon les données du convertisseur A/D sont stockées dans deux blocs mémoire, l'un pour le cycle lumière, l'autre pour le cycle noir. Une unité arithmétique effectue la soustraction des deux blocs mémoire et transfère les données sous-traitées vers le système d'acquisition. Dans ce mode d'acquisition, le temps d'intégration minimum dépend uniquement du temps d'accès à la mémoire du ordinateur.

3.5.4. - Systeme d'acquisition et de traitement

Le système d'acquisition du Microdil 28 est actuellement bâti autour d'un ordinateur Apple II de 64 K de mémoire RAM, connecté à la sortie de l'unité arithmétique. Il permet d'enregistrer un spectre ou d'en accumuler un grand nombre et il est équipé d'unités périphériques telles que : écran vidéo, lecteurs de disquettes, imprimante, qui permettent de visualiser les spectres et de les conserver sur disques ou sur papier.

- 126. *Installation de microanalyse Raman*

La Société DILOR développe des programmes d'acquisition et de traitement dont nous présentons brièvement les grandes lignes :

Programme de réglage : permet de visualiser en temps réel (temps d'intégration minimum 200 ms) le spectre d'un échantillon placé sur la platine du microscope. Ce programme est utile pour optimiser les conditions d'enregistrement puisque l'utilisateur peut suivre l'évolution du spectre lorsqu'il modifie la mise au point du microscope ou les réglages du spectromètre (ouverture des fentes, domaine spectral, ...).

Programme d'enregistrement : L'utilisateur étant satisfait de ses réglages peut, avec ce programme, procéder à l'acquisition d'un ou plusieurs spectres qui seront stockés sur disque et visualisés sur l'écran vidéo.

La technique d'accumulation permet d'extraire progressivement le signal utile du bruit de fond. On montre que l'accumulation de N spectres multiplie le rapport signal sur bruit par un facteur \sqrt{N} . Cependant le bruit de lecture augmentant comme la racine carrée du nombre de lecture, on a intérêt à profiter des possibilités d'intégration de la barrette de photodiodes. Le rapport signal sur bruit maximal sera obtenu en augmentant le temps d'intégration et en réduisant le nombre de lectures. L'idéal serait une pose très longue et une seule lecture mais le bruit d'origine thermique limite le temps d'intégration à environ 60 s.

Programme de traitement : qui est utilisé pour exploiter les données contenues dans les spectres stockés sur disques.

Plusieurs options sont disponibles à partir de ce programme :

- Visualisation du spectre et possibilité d'obtenir les coordonnées de chacun de ses points.
- Traitements mathématiques : lissage selon l'algorithme de Savitski et Golay, calcul de l'aire sous pic par la méthode des trapèzes, normalisation, correction de ligne de base, multiplication par une constante, addition et soustraction de deux spectres.
- Sortie des spectres et des traitements sur papier.

L'encadré qui suit, présente de manière beaucoup plus complète les caractéristiques du système d'acquisition et de traitement proposé par la Société DILOR.

DATA PROCESSING SYSTEM

MULTICHANNEL DETECTION

MULTICHANNEL DATA PROCESSING SYSTEM

Makes the operator's task easier while adjusting the sample, by providing a direct display of the spectrum on the screen.

Gives the ability to accumulate up to 255 spectra and to record the averaged spectrum, thus providing a spectrum with a very good signal to noise ratio, as this ratio improves with the square-root of the number of accumulations.

The choice of the microcomputer for the MULTICHANNEL data processing system is determined by the I/O facilities, the ease for the customers to develop their own programs and applications, and the possibility to transmit data to a central computer.

THE HARDWARE

The MULTICHANNEL data processing system has 64K bytes of RAM memory. Two disk-drives are also used for additional data storage. One is usually devoted to the programs diskettes and the other to the data diskettes. The 12" video screen enables the operator to display the averaged spectrum after the acquisition, and to monitor the effects of the various spectral processing routines provided in the software.

The graphic printer through its interface card gives a hard-copy of the contents of the screen, which is particularly important for keeping a record of processed spectra.

To ensure very good coupling between the spectrometer and the microcomputer, the data processing team had to develop specific interface cards well-adapted to this multichannel spectrometer.

THE SOFTWARE

The concept of the whole DILOR MULTICHANNEL software is modular and structured. The conventional aspect of the microcomputer's use is fully developed. The DILOR MULTICHANNEL software consists of three programs: ADJUSTMENT, RECORDING, TREATMENT programs. On switching on the computer, a small program asks for a choice of one of these suggested programs. The chosen program is automatically loaded from the diskette to the computer's memory.

When the ADJUSTMENT program is activated, the computer acquires a spectrum, displays it on the screen and continues to do so until the operator stops the program by pressing the « E »-key.

The RECORDING program acquires the spectra, accumulates them, displays the averaged spectrum and then records the parameters of the experiment and the averaged spectrum in a file on the data diskette. The TREATMENT program is structured in different options which can be chosen from the main menu of the program. Then depending on the option, the operator « answers » questions about the process he wants (like the starting point and the ending point of a mathematical treatment), or if he has entered the display option, he may manipulate the spectrum by hitting some special keys. These keys are organized in two different levels, which correspond to depth-levels in the program. This organization has been chosen to facilitate the use of the program by the operator.

To edit a listing of the data, the program provides the ability to print the parameters of the experiment, to hard-copy parts of the processed spectra, and also to list the position and intensity of peaks that have been introduced in a list during the display option.

In the data processing program there is provision not only for mathematical treatment options, but also the ability to care for the management of the data diskette. DILOR gives its customers a 5-year guarantee on all the developments of its software.

- DIRECT VIEWING
- ADDITION
- SUBTRACTION
- OUTPUT : PRINTER
- FAST DATA ACQUISITION
- SMOOTHING
- CALIBRATION
- RECORD
- DATA AVERAGING
- NORMALIZATION
- INTEGRATION
- COMPUTE

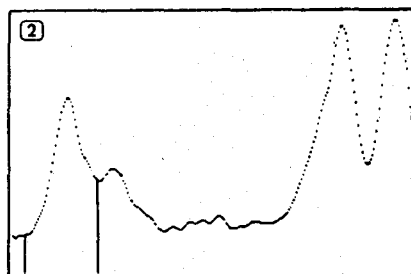
ACQUISITION

■ ADJUSTMENT

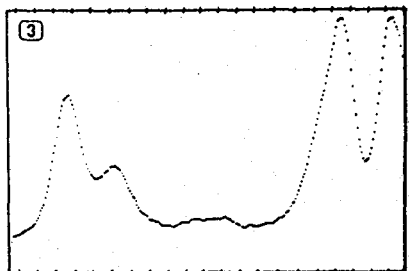
When the ADJUSTMENT program is running, the computer asks for the choice of scale. Entering the chosen scale activates the process of acquisition of a spectrum; display of this spectrum on the screen and this process continues in real time. By pressing the space-bar the scale may be changed. In order to mark the middle of the spectrum, the **M**-key may be pressed. A middle mark-line then appears on the screen. To suppress it, the **M**-key may be pressed again. The spectrum is displayed every two points, due to the resolution of the screen. This provides a good idea of the general appearance of the spectrum, and is for optimising the adjustment of the sample. To stop the program, the **E**-key is pressed. The operator may then choose one of three programs of the DILOR MULTICHANNEL software.



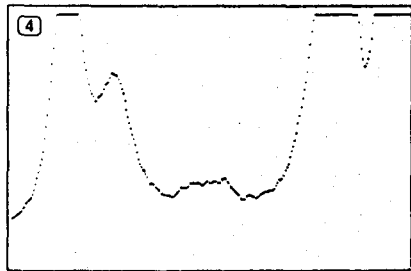
Number of accumulations : 1



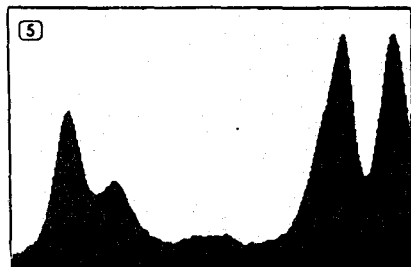
2 smoothings on 11 points
Gross integral : 3314.3
Net integral : 1192.1



1243.6 1463.5
Distance between calibration points : 10 cm⁻¹
Number of accumulations : 16



Vertical scale expansion factors : 2



■ RECORDING

When this program is running, it is first necessary to enter the parameters of the experiment. This is done by an input mask (see table 2). Some of the parameters are used by the microcomputer to control the experiment (for example the number of accumulations), while others are considered by the program as comments.

The program also verifies the correctness of the given parameters, and if there is an error in these a warning is given. The time for each spectrum and the total time of the experiment according to the given parameters are displayed. The parameters are directly set by the operator on the front panel of the spectrometer.

DATA

■ MATHEMATICAL TREATMENTS

• SMOOTHING

The algorithm used is that of Savitsky and Golay. It is a sliding polynomial smoothing. The number of points used for the sliding vector is set by the operator. This number represents the degree of smoothing. Smoothing of part of the spectrum is possible as the limits on the spectrum for the mathematical treatment are given by the operator. This avoids unnecessary loss of time, because often the operator is only interested in a small part of the spectrum. An example is shown on the spectrum 2.

• INTEGRATION

The algorithm is the trapezoidal method with a step equal to the acquisition step of the spectrum. The limits of integration are given by the operator. Both the gross integral which is equal to the total area under the peak profile, and the net integral which is equal to the gross integral minus the area under the baseline defined by the limits of integration, are calculated. An example is shown on the spectrum 2.

• NORMALIZATION

Two methods of normalization are provided. First, the intensity of the major peak can be fixed to 10000, or the intensity of the whole spectrum can be multiplied by a real constant. This real constant may be smaller than one.

As the intensities are integer values, the result of this operation will be rounded to give integers for the resultant intensities.

This operation is especially useful for addition and subtraction of two spectra.

■ DISPLAY

Two modes of display are at the operator's disposal : as dotted lines (spectrum 1), and as solid lines (spectrum 5). The spectra are displayed with a graphics mode of 160 dots high and 280 dots wide with 4 lines of text at the bottom of the screen. The table 3 shows the two levels of keys which can be used and their meaning.

It is possible to move the spectrum across the screen by hitting the **D**-key. It moves across by one quarter of the screen width each time the left or right-arrow keys are pressed. A cursor may be superimposed on the spectrum by hitting the **C**-key. This may be moved by hitting the left and right arrow keys. Hitting the **V**-key displays at the bottom of the screen the position and intensity of the cursor. Hitting the **L**-key enters the position and intensity of the cursor point in the peak list, which contains up to 50 peaks (see for example the peak list corresponding to the spectrum 2 in table 4).

The **W**-key enables the operator to get a hard-copy of the screen display. Finally, to come back to the main menu to choose another option the operator may hit the **M**-key.

During the acquisition of the input mask the chosen physical parameters are set by the operator : absolute wavenumber for foremonochromator and spectrograph position, and the slit width (in microns : the computer gives the corresponding resolution in cm-1).

The computer acquires the data from the spectrometer, accumulates and stores each data point on 3 bytes in the micro-computer's memory. Then parameters and intensities of the spectrum are recorded in a file on the data diskette. It would be possible to store the spectrum in a binary form, but we preferred the APPLE II standard form, which is easier for the customers to use in their own programs.

At the end of the recording, the spectrum is displayed on the screen. Only each alternate point is displayed, due to the limited resolution of the screen. A hard-copy of the spectrum may be made at this stage, and a choice is then made between recording a new spectrum or running another program.

The spectra 1 and 3 show the improvement of the signal to noise ratio with increase in the number of accumulations. This is not quite in proportion to the square root of the number of accumulations, due to changes which can happen during the experiment (sample modifications etc...). For example, if a spectrum were obtained in 10 seconds with a signal to noise ratio of 10, it would take more than 15 minutes to record the same spectrum with a signal to noise ratio of 100.

PROCESSING

• BASELINE CORRECTION

This correction is linear.

The new baseline is given by the position of two points of the spectrum. This baseline is extrapolated over the whole spectrum.

■ FILE MANAGEMENT

• ADDITION, SUBTRACTION

For these operations, the two spectra must have the same spectrograph position and the same exciting line value. The result of the operation is stored in the memory of the microcomputer instead of the initial spectrum. All the parameters are modified according to the operation, so that the operator may further process the sum/difference spectrum.

• OTHER FACILITIES

From the data processing program, access is provided to the free space on the data diskette. This is useful in order to determine whether another spectrum may be recorded on the same data diskette.

Also, from within the program, the operator may make a catalog of the diskette to know the name and length of the data files. This is useful for spectral addition and subtraction to get the name of the second file required for the processing. A data file may be deleted without leaving the program. Before doing so, the program will ask twice for confirmation to avoid any mistake.

A processed spectrum may be saved on the data diskette. To do this, new parameters must be input for the experiment : name of the operator, spectrum number, name of the sample, and a comment.

These facilities enable the operator to control some parameters of the work, and to manage the printed outputs.

A small or a large size for the hard-copies may be chosen. Spectra may be calibrated. To do this it is necessary to input the distance between calibration points. Without use of this option the hard-copy of the spectrum is uncalibrated, but if it is used a divided scale is printed above and below the spectrum, with the wavenumber of the start and end of the spectrum and the distance between the calibration points written under the hard-copy.

The parameters of the experiment may be printed. The peak list may be printed. Before doing so the program will sort the data in ascending order, eliminating identical data (if they have been introduced several times in the list).

The peak list may be erased before entering a new peak list.

- MAIN MENU ①
 - DISPLAY
 - SMOOTHING
 - INTEGRATION
 - NORMALIZATION
 - BASELINE CORRECTION
 - FILES MANAGEMENT
 - OPTIONS MANAGEMENT
 - MENU OF THE FILES
 - MANAGEMENT OPTION
 - ADDITION
 - SUBTRACTION
 - SAVE OF A PROCESSED SPECTRUM
 - DELETE A FILE
 - CATALOG FILES
 - SPACE FREE
 - MENU OF THE OPTIONS
 - MANAGEMENT
 - HARD-COPY SIZE
 - NEW PEAK LIST
 - CALIBRATION
 - PRINT PEAK LIST
 - PRINT PARAMETERS
 - OUTPUT TO THE RECORDER

- PARAMETERS OF THE EXPERIMENT ②
 - OPERATOR
 - DATE
 - SAMPLE
 - SPECTRUM NUMBER
 - FOREMONOCHROMATOR (CM-1)
 - SPECTROGRAPH (CM-1)
 - DETECTOR (NUMBER OF DIODES)
 - EXCITING LINE (NM)
 - LASER POWER (MW)
 - SLIT WIDTH (MICRONS)
 - FILTER
 - INTEGRATION TIME (S)
 - NUMBER OF ACCUMULATIONS
 - SPECTRAL SLIT WIDTH (CM-1)
 - REMARK

- CONTROL KEYS ③
 - D • MOVES THE SPECTRUM ON THE SCREEN
 - → • TO THE RIGHT
 - ← • TO THE LEFT
 - C • GETS A CURSOR
 - → • MOVES IT TO THE RIGHT
 - ← • MOVES IT TO THE LEFT
 - V • GETS THE VALUE OF THE CURSOR
 - L • INPUTS THIS VALUE IN THE LIST
 - Z • GETS ZOOM FACILITY
 - H • VERTICAL ZOOM *2
 - B • VERTICAL ZOOM ÷2
 - G • HORIZONTAL ZOOM *2
 - P • HORIZONTAL ZOOM ÷2
 - W • GETS AN HARD-COPY OF THE SCREEN
 - M • COMES BACK TO THE MAIN MENU

WAVENUMBER (CM-1)	INTENSITY ④
1276.9	1062
1301.4	640
1352.8	321
1424.7	1517
1454	1520

SPECIFICATIONS

HARDWARE

• COMPUTER :

— Apple II + microcomputer.
6502 microprocessor, clock frequency : 1023 MHz.
Memory space : 64 K of RAM
12 K of ROM
4 K of Memory devoted to the I/O operations.
Keyboard : 52 keys, 91 generated codes.
Display : 12" video monitor. 2 pages of display, 3 modes : text 24 lines • 40 columns, low-resolution graphics 48 • 40 blocks, high resolution graphics 192 • 280 dots. 8 slots for connecting interfaces. 3 are taken by : 16 K extension, printer interface and disk drives connector.
Standard available languages : Integer and Applesoft Basics, Assembly Language (from the system monitor).
— 2 disk drives and the interface supporting the disk operating system. 5" diskettes. Available space on each diskette : 124 Kbytes.
— A graphic printer EPSON MX 82 FT III and its interface enabling two sizes of hard-copy.

• DILOR INTERFACES :

— PIA 32-V I/O parallel interface : based on the 6821 chip. Four 8-bit parallel busses. Data lines can be defined as input or output lines. Provides data acquisition and handshaking signals.
— PC 161-B photon-counting interface : based on the MC6840 chip. Three 16-bit timers.
Timer 1 : time counter. From 1 to 65535 ms by steps of 1 ms.
Timer 2 : spectrometer scanning counter. From 1 to 65535 cm^{-1} by steps of 1 cm^{-1} .
Timer 3 : photon-counting counter. Input clock coming from the 1860 rack. Max frequency : 500 kHz. Capacity : up to 32767 pulses.

• OPTIONAL INTERFACES :

— E 122-J output interface for the x/t recorder : 12 bit digital to analog conversion. 2 output lines (voltage : 0.5 volts). This implies that this card can also work with a x/y plotter.
The start and stop of the recorder, the pen and the event marker are at the control of the operator.
Chart speed : x, 2x, 4x, 8x, 16x cm^{-1}/cm (x = spectrum scanning step).
— RS 232 bidirectional serial interface :
Baud rate : 75 to 19200 in 256 steps.
Parity : odd, even or none. Checksum option. Buffer : 1 character. Batch modes. No of data bits : 2-8. Start bit. No of stop bits : 1-127.

SOFTWARE

— Adjustment program

Acquisition mode : subtracted data
Integration time : 200 ms
Scale of display : 32, 64, 128, 256, 512, 1024, 2048

— Recording program

Acquisition mode : subtracted data
Number of points per spectrum : 512 or 1024 (corresponding to the number of photodiodes)
Integration time : from 120 ms (70 ms for 512 diode version) to 990 ms by steps of 10 ms and from 1 s to 50 s by steps of 1 s.
12-bit data including a sign bit.
Maximum number of accumulations : 255

— Display

Display mode : 160 dots high, 280 dots wide, plus 4 lines of text at the bottom of the screen. No limitation due to the use of the control keys, but for example, scale expansions are limited in practice to a factor around 5. It takes 4 s to translate the spectrum fully across the screen, around 3 seconds to scale-expand, and 25 s for the cursor to cross the screen.
Peak list is limited to 50 peaks.

— Mathematical treatments :

Smoothing : « the degree of smoothing » is not limited by the program, but in practice it is preferable to choose a number of points between 5 and 13 for the sliding vector. Processing time is linear versus the number of points in the processing range and versus the number of points in the sliding vector. For 100 points in the processing range this time is as follows :

N	5	7	9
T(s)	14	25	33

Integration : no limitation due to the program.

Baseline correction : no limitation due to the program. Processing time is linear versus the number of points in the processing range (10 s per 1000 points).

Normalization : for multiplication by a real constant, this constant is limited to the ratio 32767/ (intensity of the major peak), due to the fact that intensities are integer values. Processing time is linear versus the number of points in the processing range (6 s per 1000 points).

— Files management :

To add or subtract two spectra, the only limitations are : same spectrograph position and same exciting line value.
496 sectors available on a data diskette (1 sector = 1/4 K bytes).

— Options management :

2 hard-copy sizes : 99 × 64 mm, 198 × 128 mm
For the calibration, an integer value for the distance between calibration points may be introduced.

• SOFTWARE USER MANUAL

Full details of the data processing are described with examples in an 85 page manual. This manual is updated with every program revision.

GUARANTEE TO OUR CUSTOMERS UNTIL 1988 ON ALL THE SOFTWARE DEVELOPMENTS

dilor

244 ter, rue des Bois Blancs

FRANCE - 59000 LILLE

Tel. (20) 92.90.24 - Telex Ramspec 160864 F.

3.6. - DEVELOPPEMENTS DU MICRODIL 28

Dans sa configuration actuelle, le Microdil 28 est surtout destiné à des études ne nécessitant pas une résolution élevée, ni l'observation de très basses fréquences. Certains utilisateurs souhaiteraient pourtant pouvoir aborder ces domaines ce qui peut techniquement être résolu en limitant la bande passante et en augmentant la dispersion globale de l'instrument.

Une première solution simple mais déjà efficace consiste à entrer directement au niveau de la fente intermédiaire en "éliminant" le premier étage du prémonochromateur par un jeu de miroirs escamotables (Fig. 60) ce qui permet de tirer profit de l'additivité des dispersions du deuxième étage et du spectrographe pour améliorer la résolution. Un inconvénient est la rotation de l'image de l'échantillon d'un quart de tour sur la fente 2, ce qui n'est pas gênant pour l'éclairage ponctuel.

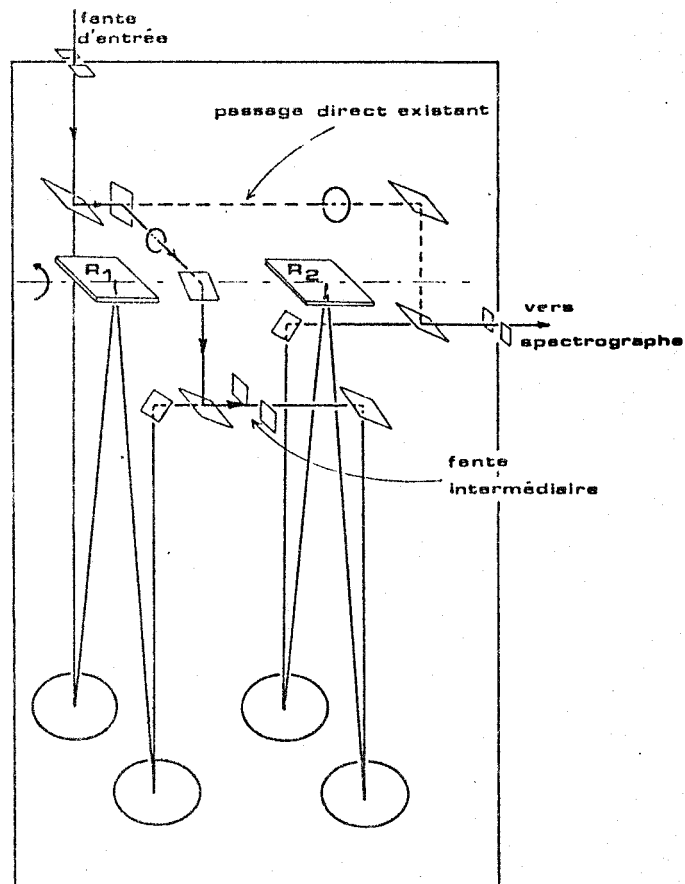


Fig. 60 : Accroissement de la dispersion par entrée directe sur le deuxième étage du prémonochromateur.

Une solution plus efficace encore consiste à rendre le prémonochromateur additif en introduisant une optique de retournement d'image dans l'un des étages du prémonochromateur, ce qui permet de réutiliser la fente intermédiaire sans modification de l'autre étage.

Pour cela, on peut envisager un dispositif constitué de quatre miroirs et deux lentilles (Fig. 61) qui s'interpose sur le trajet des faisceaux tombant sur la fente intermédiaire ou bien issus de cette fente (ce qui serait préférable puisque dans ce cas l'excitatrice est coupée par la fente intermédiaire, ce qui réduit considérablement la diffusion par les lentilles).

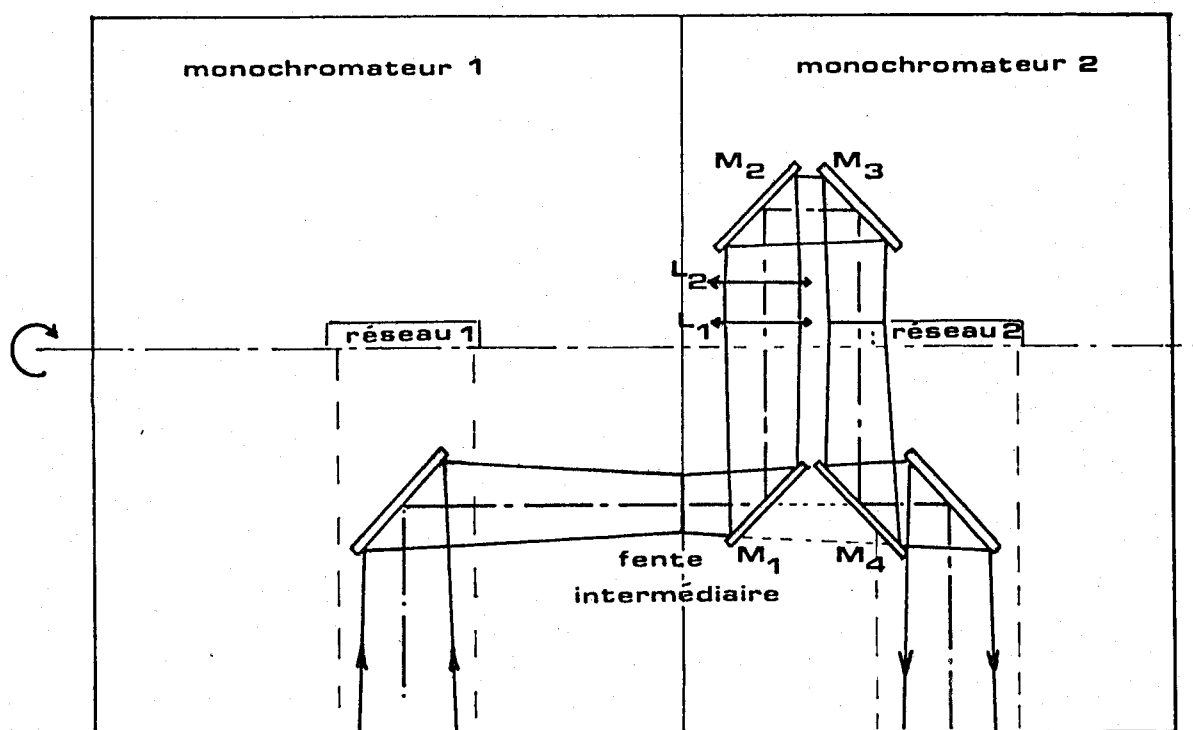


Fig. 61 : Passage d'un prémonochromateur soustractif à une combinaison additive.
(solution 1).

Un autre dispositif consiste à interposer sur le faisceau focalisé sur la fente intermédiaire ou issu de cette fente un système à deux lentilles convergentes (Fig. 62).

L_1 forme une image réelle du spectre avec un grandissement $G_1 < 1$.

L_2 reprend cette image et la projette dans le plan de la fente avec un grandissement $G_2 > 1$ (tel que $G_1 \cdot G_2 = 1$) en inversant la dispersion du spectre.

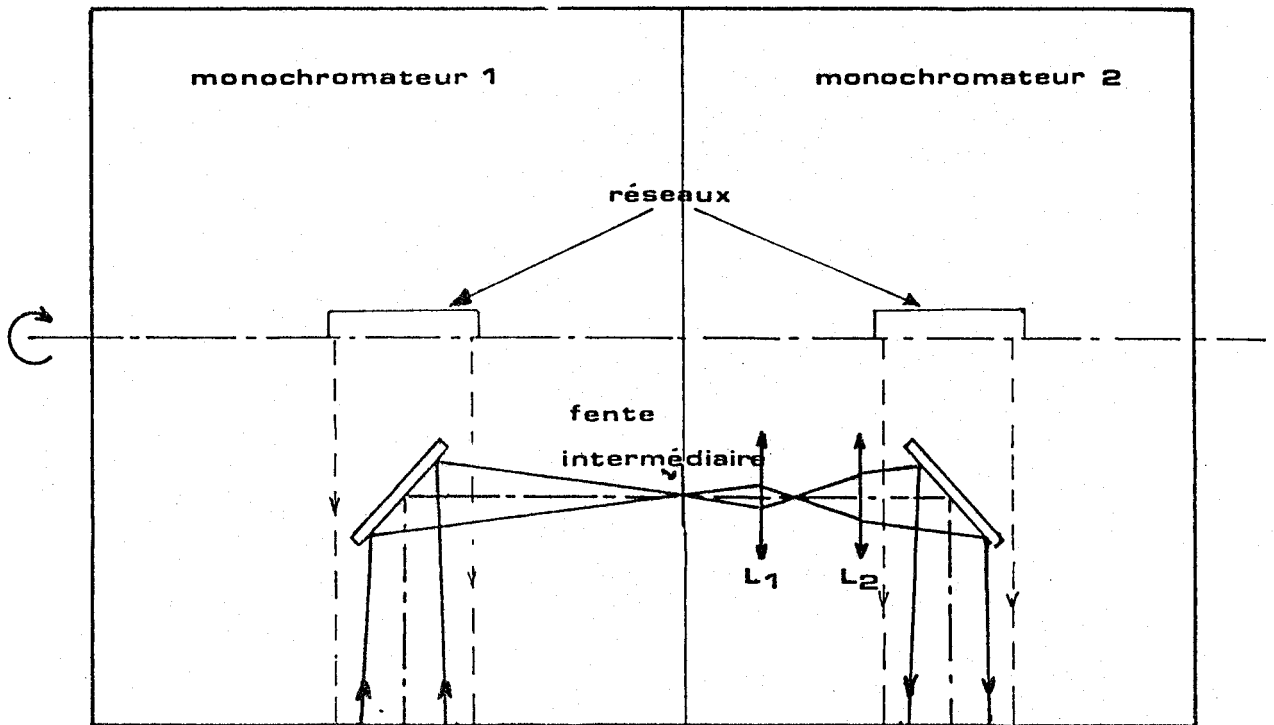


Fig. 62 : Passage d'un prémonochromateur soustractif à une combinaison additive (solution 2).

3.7. - AUTRES MICROSONDES MULTICANALES

Parallèlement à nos travaux, plusieurs équipes ont étudié en laboratoire des dispositifs de microanalyse Raman fondés sur la technique multicanale et nous allons brièvement passer en revue les principales caractéristiques de ces installations.

3.7.1. - Microsonde du laboratoire central Mc. Clellan

La microsonde mise au point par W.R. STEINBACH, C.F. LOHRSTORFER et E.S. ETZ⁴⁴, en collaboration avec Instruments S.A., comporte un microscope optique couplé à un spectrographe (modèle DL-203 ISA) (Fig. 63). Celui-ci est équipé d'un prémonochromateur à dispersion nulle constitué de deux étages à réseaux holographiques concaves (1200 traits/mm, focale 200 mm). Une fente intermédiaire de 12 ou 16 mm délimite une bande passante de 1660 ou 2150 cm^{-1} (avec la radiation excitatrice 514,5 nm). La lumière diffusée est finalement dispersée par le troisième réseau du spectrographe (réseau plan 2400 traits/mm) et un des trois objectifs montés sur une tourelle (55 mm, 105 et 220 mm) qui donne une dispersion de 8,76, 4,59 et 2,41 nm/mm. Le détecteur multicanal utilisé est l'analyseur multicanal OMA 2 de PARC, équipé d'une caméra SIT refroidie et comporte 512 canaux d'analyse dont la longueur utile est de 12,5 mm, ce qui permet d'enregistrer simultanément 3400, 1450 ou 1070 cm^{-1} selon l'objectif en service dans le spectrographe.

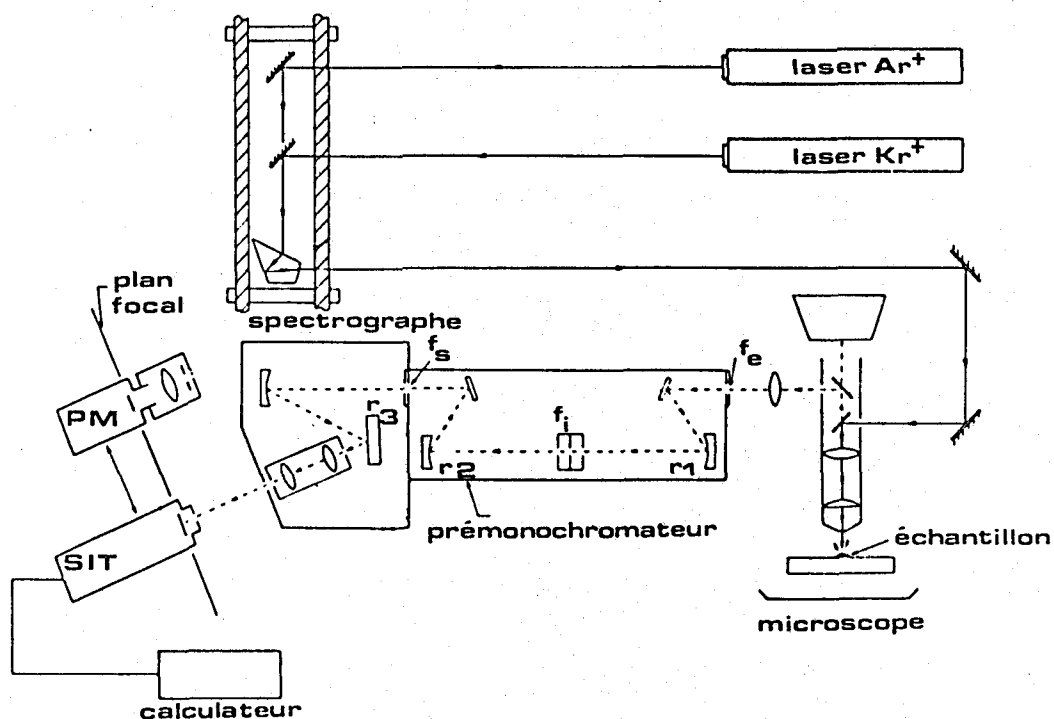


Fig. 63 : Microsonde du laboratoire de Mc. Clellan

3.7.2. - Microsonde SPEX

SPEX a également étudié une microsonde multicanale⁴⁵ en associant un microscope optique à un spectrographe TRIPLEMATE (Fig. 64). Celui-ci comprend un prémonochromateur (focale 220 mm) soustractif à réseaux plans et un spectrographe de type Czerny-Turner équipé d'une tourelle de trois réseaux interchangeables. Le détecteur multicanal est ici encore l'analyseur OMA 2 auquel est associé une barrette de photodiodes PARC.

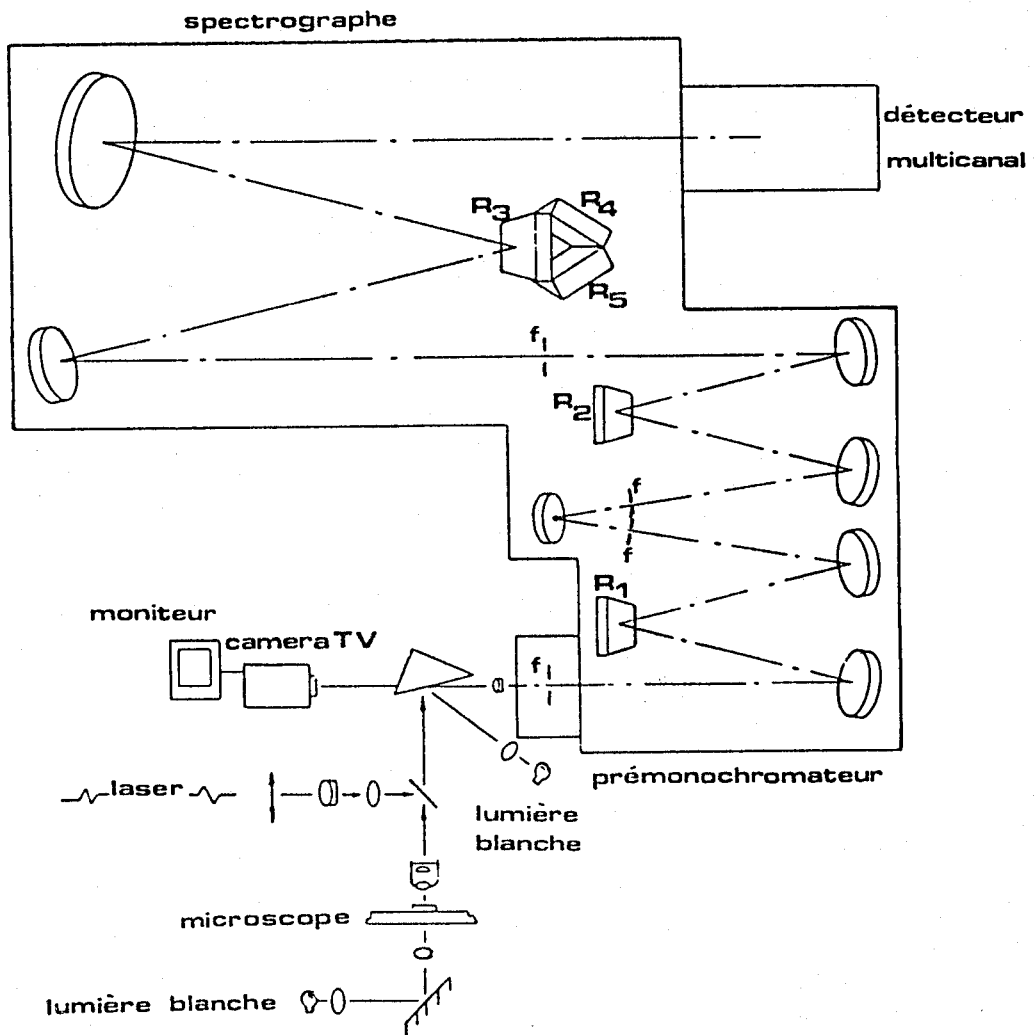


Fig. 64 : Microsonde réalisée autour d'un spectrographe TRIPLEMATE

3.7.3. - Microsonde du laboratoire national Lawrence Livermore

Un troisième montage⁴⁶ a été réalisé par T. HIRSCHFELD, F.P. MILANOVICH et D.C. JOHNSON. Ce dernier montage se distingue des précédents par le dispositif d'illumination de l'échantillon (Fig. 65). Le faisceau laser est focalisé par un objectif à miroir (x 15 O.N. 0,28) au foyer primaire d'un miroir elliptique où se trouve placé l'échantillon. La lumière collectée par le miroir elliptique

est ensuite projetée sur la fente d'entrée du système dispersif situé au foyer secondaire du miroir. L'ensemble de ce dispositif est prévu pour pouvoir fonctionner sous vide. Le système dispersif et le détecteur multicanal sont le spectrographe DL-203 I.S.A. et l'analyseur OMA 2 associé à une caméra S.I.T. refroidie.

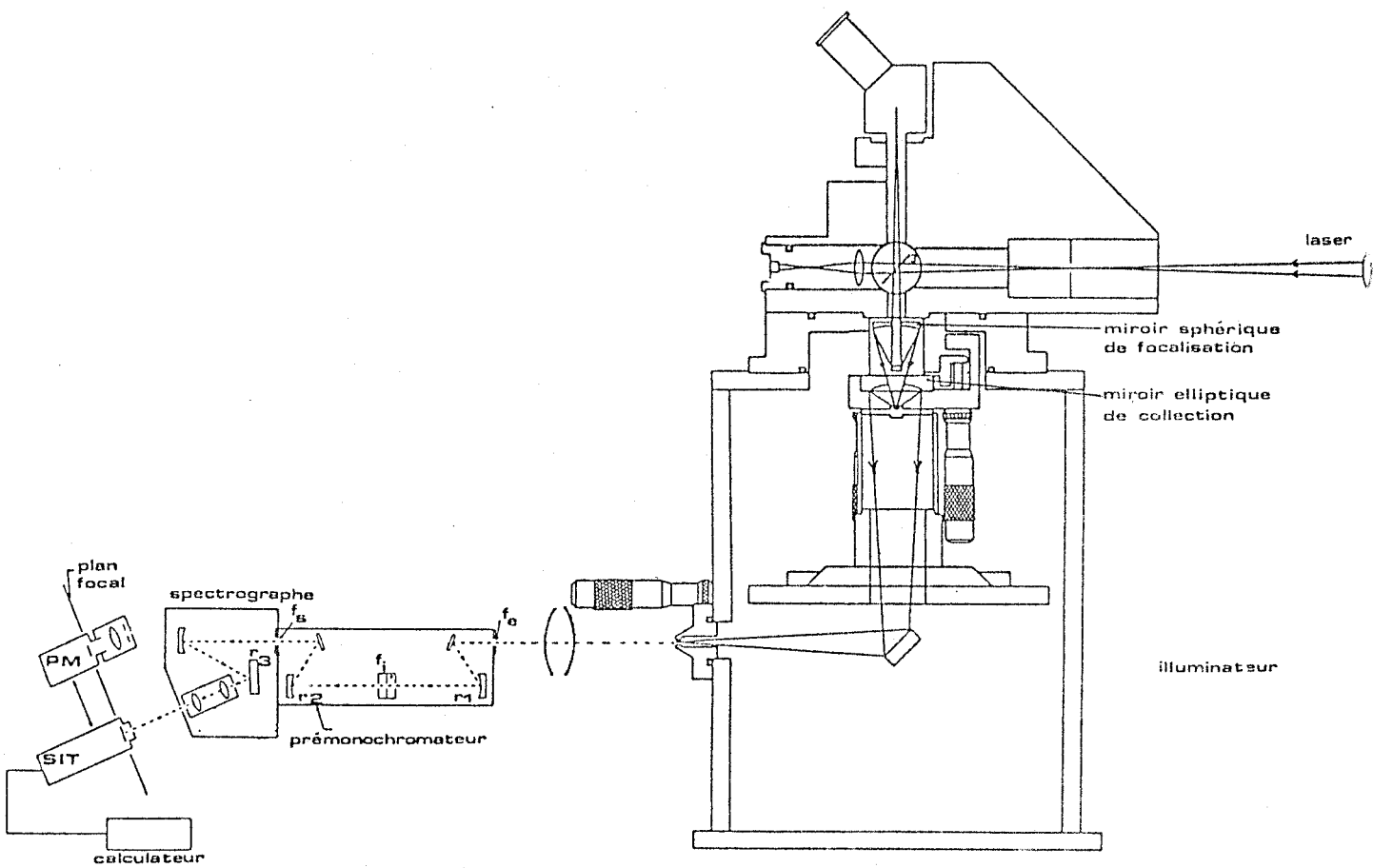


Fig. 65 : Microsonde du laboratoire Lawrence Livermore

CHAPITRE IV

RESULTATS

4.1. - ANALYSE SPECTRALE PONCTUELLE

De nombreux tests ont été réalisés sur le prototype industriel. Nous présentons, dans ce chapitre, quelques résultats caractéristiques obtenus avec cet instrument qui illustrent les avantages de la technique multicanale sur les appareils conventionnels à balayage et la diversité des études qui peuvent être entreprises grâce à cet instrument.

Les quelques exemples d'applications que nous présentons, ont pour objectif principal, de montrer la rapidité d'acquisition des spectres relativement intenses et la possibilité d'intégration, au niveau du détecteur, pour enregistrer des spectres peu intenses ou les spectres de composés fragiles ou instables nécessitant une irradiation très faible.

Nous ne prétendons pas, dans ce chapitre, résoudre des problèmes analytiques nouveaux mais plutôt démontrer à partir de substances minérales ou organiques connues les possibilités qu'offre cette nouvelle méthode d'obtention du spectre Raman de microéchantillons.

Tous les échantillons ont été étudiés dans les conditions d'observation habituelles de la microscopie optique classique : à l'air libre, sans préparation spéciale et sans traitement de surface. L'irradiation est produite par les radiations d'un laser à argon ionisé, principalement la raie à 514,5 nm sauf indication contraire.

Il faut noter que les spectres présentés ont été obtenus avec des puissances à l'échantillon très différentes (irradiance allant de quelques MW/cm² à une dizaine de kW/cm²). L'irradiance qu'il est nécessaire d'utiliser pour obtenir un spectre exploitable dépend en effet d'un nombre important de facteurs : section efficace du matériau, coefficient d'absorption, conductivité thermique et contact avec le support. Pour tous ces enregistrements, on a employé comme support la lame de microscope classique en verre ordinaire dont la fluorescence résiduelle et le spectre Raman sont peu gênants, compte-tenu de la faible profondeur de champ de l'instrument. Par ailleurs, la conductivité thermique du verre est généralement suffisante pour écouler les flux de chaleur produits par l'irradiation de l'échantillon. En fait, il n'existe pas de recette particulière pour déterminer la puissance maximale que l'on peut appliquer à l'échantillon si ce n'est de manière empirique en augmentant progressivement l'intensité du faisceau laser pour permettre aux équilibres thermiques de s'établir.

La plupart des exemples présentés ont été enregistrés en interposant sur le trajet du faisceau diffusé un diaphragme de champ, optiquement conjugué de la zone de l'échantillon irradiée par le faisceau laser, qui permet d'éliminer toute la lumière (zone fluorescente, fond continu, matrice) qui ne provient pas de la zone analysée.

4.1.1. - Remarque

Nous allons illustrer par un exemple la nécessité de bien adapter chacun des éléments de la chaîne de détection au problème de l'analyse spectrale multicanale.

Lors des premiers essais de la tête de détection à barrette de photodiodes intensifiée, nous avons utilisé un tube intensificateur d'images à galette de microcanaux standard du même type que ceux utilisés dans les viseurs de nuit et qui, pour cette application, semble donner entière satisfaction aux utilisateurs. Cependant, tous les spectres enregistrés dans ces conditions semblaient perchés sur un fond en forme de cloche comme le montre la figure 66 qui représente le spectre d'un échantillon de goethite. On s'aperçoit en comparant ce spectre à celui enregistré avec la détection monocanale sur le même échantillon (Fig. 67) qu'en fait les intensités des raies ne sont pas conservées et que le signal est atténué sur les bords du champ.

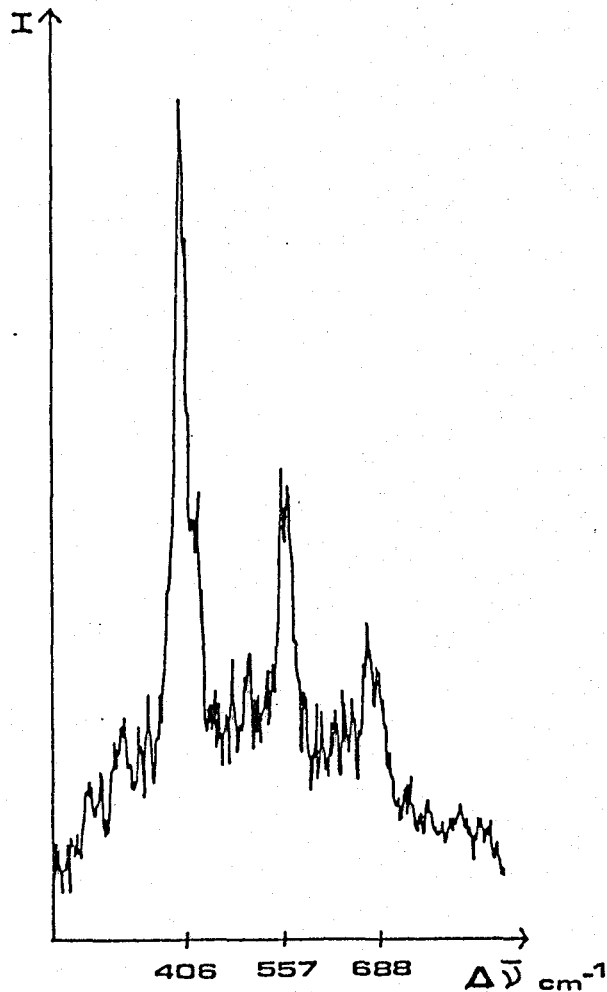


Fig. 66 : Spectre multicanal d'un échantillon de goethite

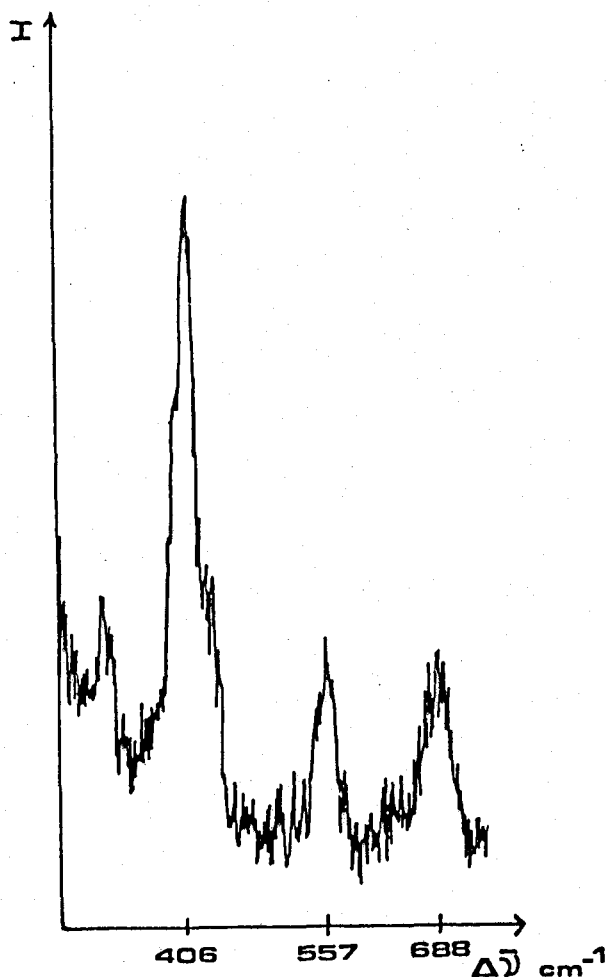


Fig. 67 : Spectre monocanal d'un échantillon de goéthite

Une vérification réalisée en déplaçant avec le spectrographe une raie fine sur toute l'étendue du champ, nous a permis de tracer la courbe de réponse de ce détecteur en fonction de la position du signal lumineux sur la photocathode de l'intensificateur. Cette courbe (Fig. 68) présente la même allure que les enregistrements et démontre une variation de la sensibilité qui passe de 100 % au centre à près de 20 % aux bords.

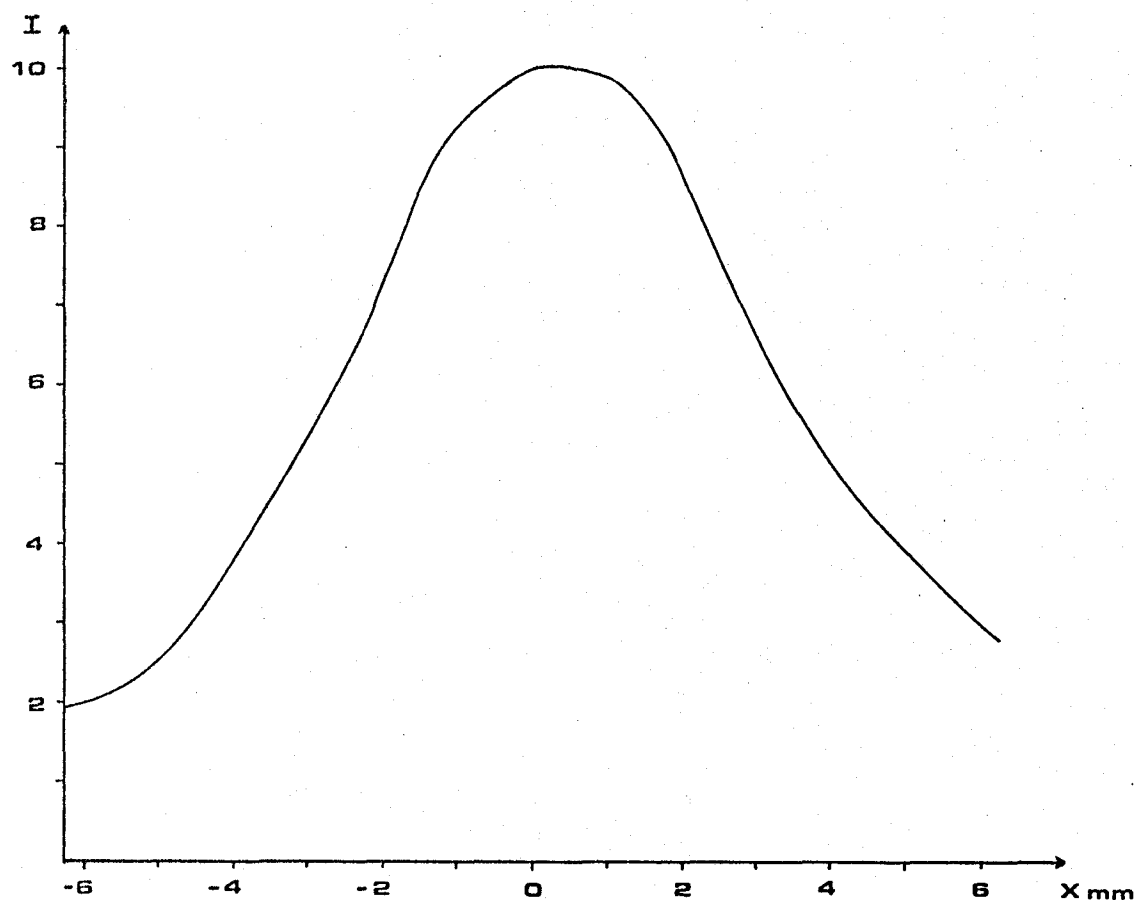


Fig. 68 : Réponse du détecteur intensifié

L'explication de ce phénomène réside dans la structure particulière de ce tube qui comporte un étage d'entrée inverseur d'image réalisé au moyen d'un paquet de fibres optiques "twistées", c'est à dire auxquelles on a imprimé une torsion d'ensemble de 180° . Dans cette configuration, toutes les fibres n'ont pas la même longueur ce qui explique la perte de sensibilité de près de 80 % sur les bords du tube par rapport au centre.

Ce qui n'était pas gênant pour des images relativement intenses observées à l'oeil nu, prend une importance critique pour des phénomènes peu intenses analysés avec la barrette de photodiodes qui ne possède pas les facultés d'accommodation de l'oeil.

Depuis, ce tube a bien évidemment été remplacé par un tube à fenêtre d'entrée en fibres optiques droites dont la sensibilité est parfaitement uniforme sur toute l'étendue du champ.

4.1.2. - Gain de la détection multicanale

4.1.2.1. - Comparaison avec la détection monocanale

Le Microdil étant équipé de deux types de détection aisément commutables, il est facile d'établir des comparaisons montrant le gain de la détection multicanale à barrette de photodiodes intensifiée par rapport à la détection monocanale à comptage de photons et cela sur le même échantillon puisque le passage de l'une à l'autre s'effectue simplement par le basculement d'un miroir.

La figure 69 représente le spectre d'une feuille de PTFE (téflon) dans le domaine $100-1500 \text{ cm}^{-1}$ enregistré avec le prémonochromateur seul dont l'ouverture des fentes a été ajustée à une valeur de $400 \mu\text{m}$, avec un photomultiplicateur suivi d'une chaîne de comptage de photons couplée à un ordinateur. La durée de cet enregistrement, effectué à la vitesse de $64 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ est d'environ 1300 s.

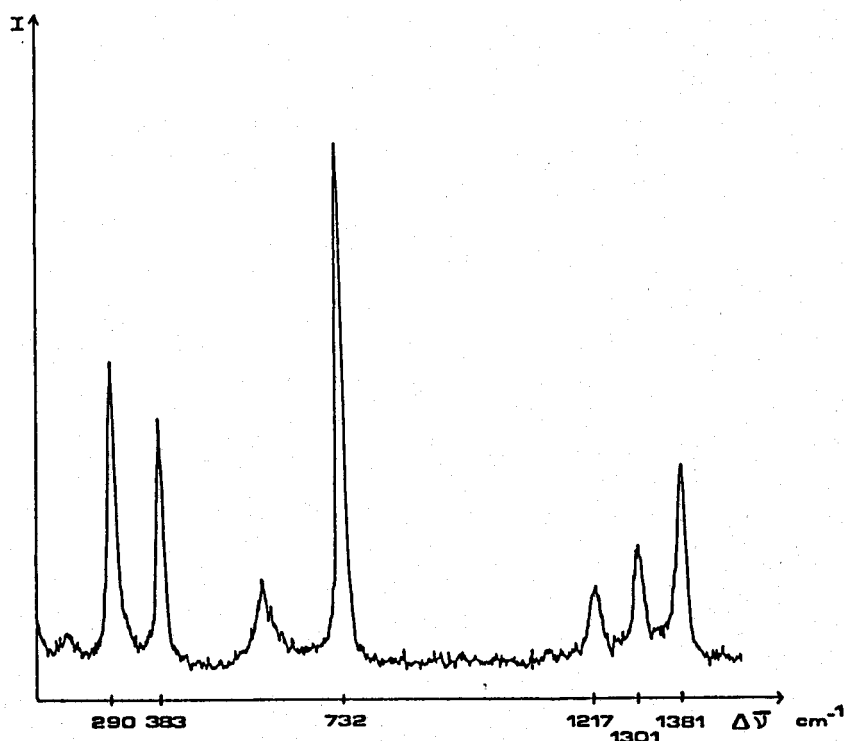


Fig. 69 : Spectre du téflon en monocanal

La figure suivante (70) représente le même échantillon de téflon enregistré cette fois en mode multicanal, c'est à dire en passant par le spectrographe et le prémonochromateur utilisé en filtre passe bande dans le domaine $1100-1500 \text{ cm}^{-1}$.

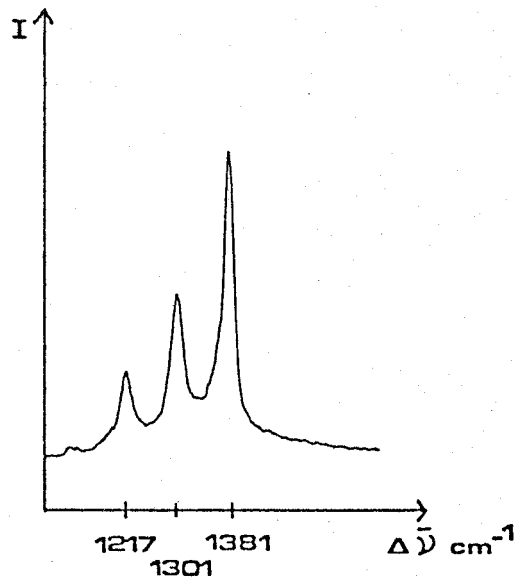


Fig. 70 : Spectre du téflon enregistré avec la détection multicanale.

L'enregistrement a duré 90 s qui se décomposent en 9 accumulations de 10 s chacune. Dans ces conditions (durée d'enregistrement 4 fois plus courte), le rapport signal sur bruit est nettement meilleur que précédemment (augmentation d'un facteur 5 environ) et le gain apporté par la détection multicanale, en ce qui concerne la réduction du temps d'acquisition, se situe aux environs de 20.

4.1.2.2. - Gain dû à l'intensificateur

Il est également intéressant de comparer la détection multicanale à barrette de photodiodes seule à la barrette intensifiée pour avoir une estimation du gain obtenu pratiquement grâce à l'intensificateur d'images.

Une série de tests a été réalisée dans ce but et nous présentons sur la Figure 71 le spectre du trans-stilbène qui a servi lors de ces tests. Il s'agit de la région du spectre centrée sur 1500 cm^{-1} enregistrée avec une barrette de photodiodes non intensifiée comprenant 1024 photodiodes, avec des fentes de $200\text{ }\mu\text{m}$ et excité par un laser d'alignement He-Ne émettant une puissance de 6 mW à $632,8\text{ nm}$. Ce spectre est enregistré en 400 s (10 intégrations de 40 s). La figure 72 représente le spectre du même échantillon de trans-stilbène, centré sur 1500 cm^{-1} , enregistré avec une barrette de 512 diodes intensifiées. Il a été obtenu en 2 s (10 accumulations de 200 ms) mais le champ vu par le détecteur intensifié est réduit de moitié par rapport à l'enregistrement précédent. Le gain entre les deux détecteurs est donc d'environ 100 toutes choses égales par ailleurs.

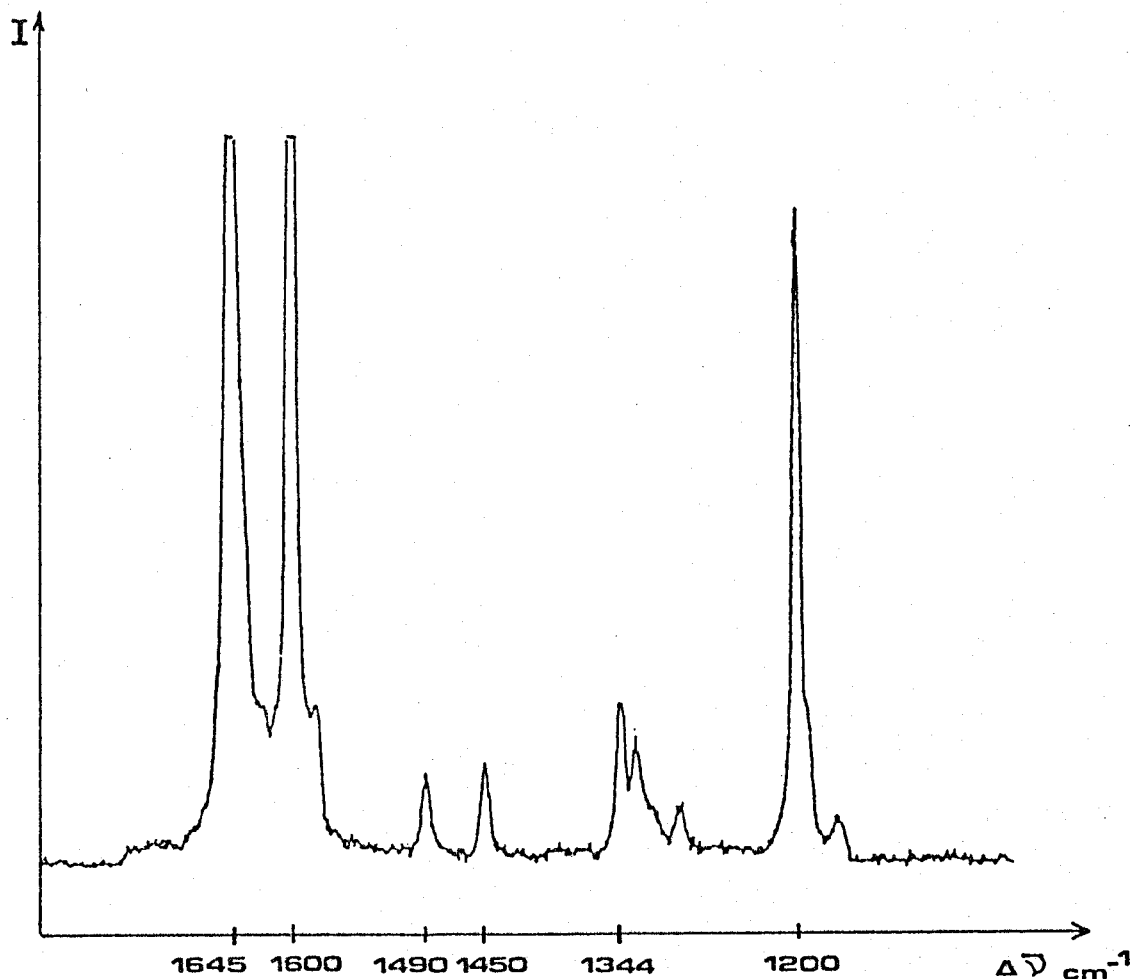


Fig. 71 : Spectre du trans-stilbène enregistré avec une barrette 1024 diodes

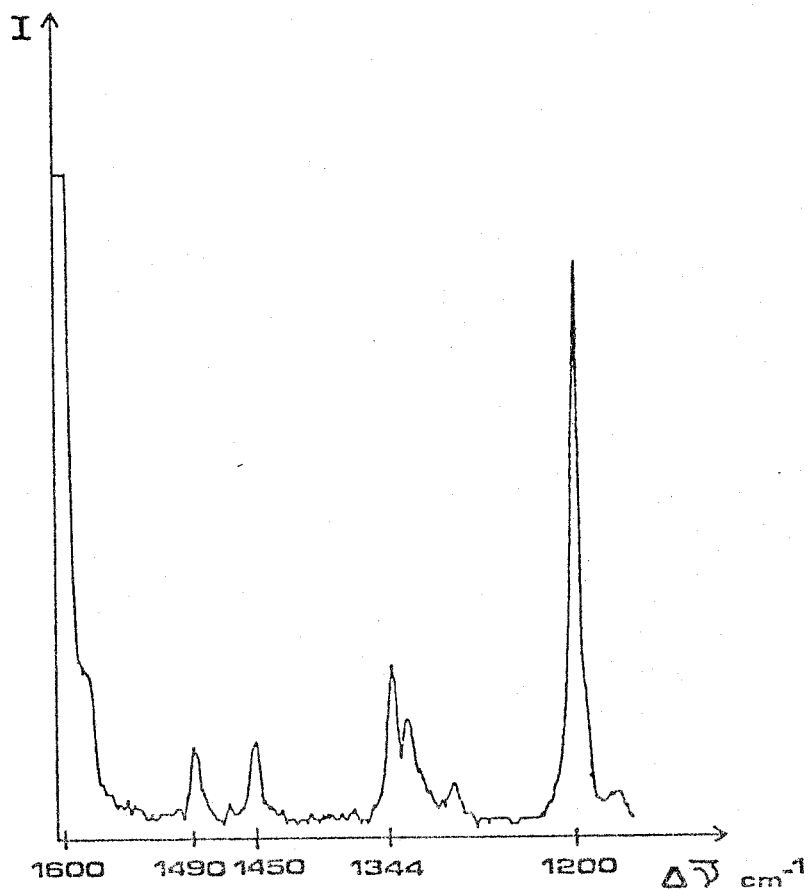


Fig. 72 : Spectre du *trans*-stilbène enregistré avec une barrette 512 diodes intensifiée

4.1.3. - Analyse d'une inclusion fluide

4.1.3.1. Identification du contenu d'une inclusion

Nous avons également, à titre de test, analysé une inclusion fluide dont l'étude complète avait déjà été réalisée par ailleurs sur la première génération de microsonde à effet Raman (MOLE).

Il s'agit d'une inclusion, d'une trentaine de microns, qui appartient à une famille d'inclusions contenues dans un échantillon de quartz prélevé en Sierra de Lujar (Grenade, Espagne) et à l'intérieur desquelles on observe au microscope :

- une solution saline parfois saturée en halite ;
- un corps sphérique constitué d'une phase liquide et d'une phase gazeuse ;
- un globule non identifiable optiquement.

L'analyse antérieure par spectrométrie Raman effectuée en focalisant le faisceau laser successivement sur chaque constituant de l'inclusion a permis de caractériser la nature chimique du globule comme étant du soufre solide sous forme S_8 et a mis en évidence la présence simultanée de CO_2 et H_2S dans la phase gazeuse, la phase liquide et la solution aqueuse.

La figure 73 représente le spectre de la phase liquide d'une inclusion enregistré en mode monocanal sur le Microdil 28 à la vitesse de $32 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ avec des fentes de $300 \mu\text{m}$ et puissance laser de 15 mW à l'échantillon, l'objectif utilisé étant un X 40, O.N 0,63.

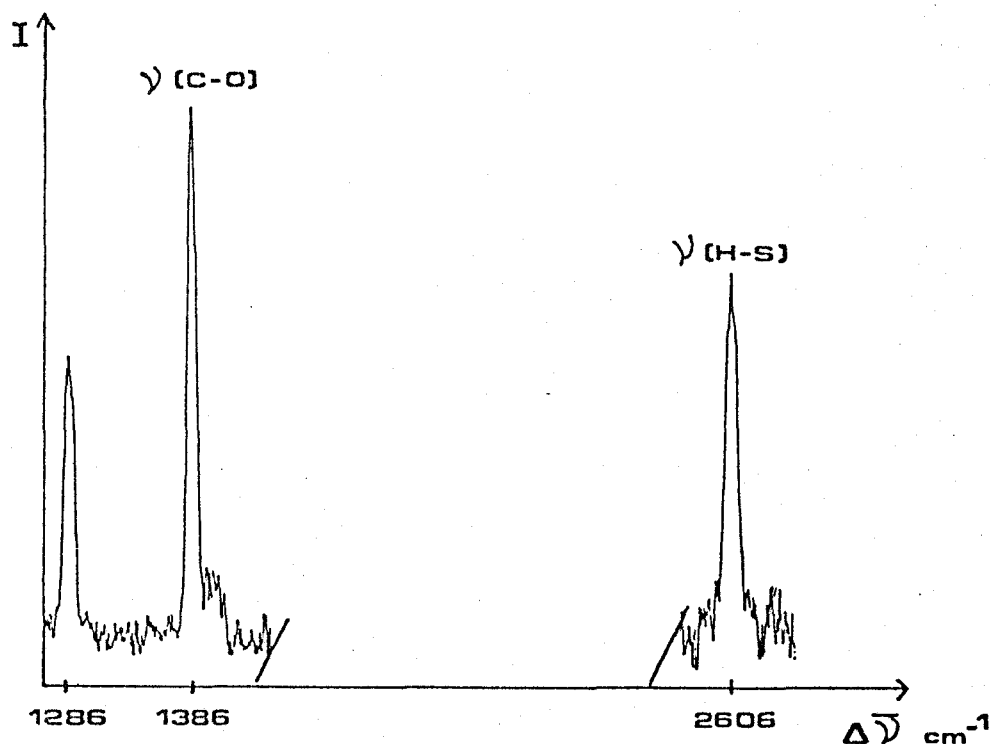


Fig. 73 : Spectre de la phase liquide d'une inclusion fluide enregistré avec la détection monocanale.

Le CO_2 est caractérisé par deux raies intenses à 1286 et 1388 cm^{-1} . La raie principale (1388 cm^{-1}) est flanquée de part et d'autre de deux raies beaucoup moins intenses qui sont, du côté des faibles nombres d'onde l'effet isotopique dû au carbone 13 à 1370 cm^{-1} (qu'on ne distingue pas sur cet enregistrement) et de l'autre côté la bande chaude à 1410 cm^{-1} . H_2S est caractérisé par sa raie à 2606 cm^{-1} .

La figure 74 montre le spectre de la même inclusion enregistré avec la barrette de photodiodes intensifiée. L'ouverture des fentes et la puissance du faisceau laser sont les mêmes que précédemment.

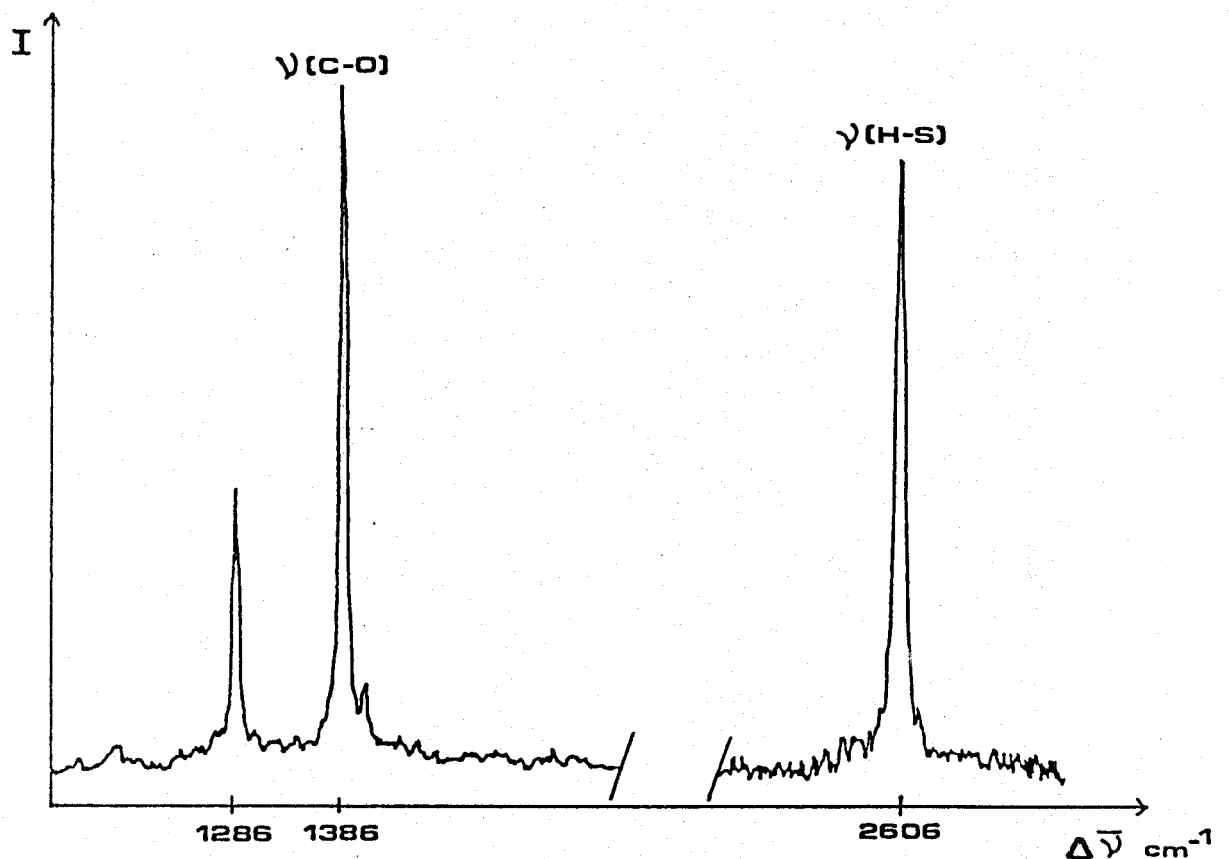


Fig. 74 : Spectre de la phase liquide d'une inclusion fluide enregistré avec la détection multicanale.

Compte-tenu de l'écart important séparant les spectres de CO_2 et H_2S (environ 1300 cm^{-1}) il n'est pas possible de les observer simultanément et le spectre a donc été obtenu en deux temps : en centrant tout d'abord le spectromètre vers 1350 cm^{-1} ce qui a permis d'obtenir en une seule fois le spectre de CO_2 puis en amenant le spectromètre à 2600 cm^{-1} pour enregistrer la raie de H_2S . Chacun de ces enregistrements a été effectué en intégrant le signal pendant 5 s et dans ces conditions, on constate que le rapport signal sur bruit est déjà meilleur que précédemment.

4.1.3.2. - Apport de la microanalyse Raman pour l'étude des inclusions fluides

Si nous avons retenu cet exemple d'application, c'est pour rappeler que le cas d'inclusions dans des solides transparents (roches, verres, fibres synthétiques, ...) se présente très fréquemment et correspond à de nombreuses possibilités d'application de la microanalyse par effet Raman.

Cette technique non destructive se révèle d'un intérêt exceptionnel pour l'étude des inclusions fluides piégées dans les minéraux car d'une part elle conserve l'intégrité du contenu de ces inclusions et ne modifie pas les substances qui s'y trouvent en équilibre et d'autre part elle offre la possibilité d'étudier individuellement chaque inclusion, ce qui élimine le risque d'analyser des fluides de générations différentes.

Résumons les principaux résultats obtenus dans ce domaine grâce à la microanalyse par effet Raman :

- Détection et identification de composés moléculaires comme CH_4 , CO_2 , H_2S , N_2 , etc.. sous forme gazeuse ou liquide à des teneurs très faibles de l'ordre de 10^{-2} mole/l.
- Détermination non destructive des proportions relatives de plusieurs espèces moléculaires contenues simultanément dans une même phase fluide à condition de connaître les sections efficaces relatives de diffusion Raman.

Pour reprendre l'exemple précédent, l'exploitation quantitative des spectres montre que la phase liquide de cette inclusion renferme 27 % de H₂S et 73 % de CO₂.

- Détermination des phases solides de très faible volume dans les inclusions fluides. L'apport de la microanalyse par effet Raman est, dans ce cas, déterminant car aucune autre méthode ne permettait auparavant l'analyse in-situ des phases solides incluses dans les minéraux.

La microanalyse par effet Raman vient donc en complément des techniques couramment employées pour l'étude des inclusions fluides : microthermométrie, chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

Notons cependant que les deux dernières techniques sont destructives et ne peuvent servir, en général, qu'à analyser une population entière d'inclusions. D'autre part, la quantité d'échantillon effectivement analysée par spectrométrie Raman (de l'ordre de 10⁻¹¹ g) est bien inférieure à celle nécessaire pour effectuer la même analyse par spectrométrie de masse.

Ces quelques exemples démontrent qu'il est parfaitement possible, à l'heure actuelle, d'identifier en quelques secondes des substances organiques ou minérales à partir de très faibles quantités de matière comprises entre quelques nanogrammes et quelques picogrammes, grâce à l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux.

4.1.4. - Analyse d'échantillons faiblement diffusants ou sensibles à la radiation laser

Un autre avantage du détecteur à barrette de photodiodes est son aptitude à fonctionner en régime d'intégration, ce qui contribue à un accroissement considérable de la sensibilité de l'instrument, très appréciable pour l'analyse d'échantillons microscopiques ou de régions aussi petites d'un échantillon macroscopique pour lesquels la densité de puissance du laser est un facteur limitatif.

Ce gain de sensibilité améliore la détection des très faibles signaux Raman sans imposer pour autant des durées d'enregistrement trop importantes et dans le cas de composés sensibles à la radiation laser, permet d'abaisser la puissance du faisceau d'excitation en deçà du seuil de dégradation de l'échantillon.

4.1.4.1. - Test du carbone

Pour illustrer les capacités d'intégration du détecteur à barrette de photodiodes, nous présentons tout d'abord le spectre d'un échantillon de carbone, échantillon autrefois réputé difficile en raison de son coefficient d'extinction très élevé qui s'oppose à la pénétration du faisceau laser, si bien que le spectre Raman caractérise seulement une fine couche superficielle dont l'épaisseur peut être estimée à environ 500 Å.

Les spectres Raman des carbones sont très sensibles à leur degré d'organisation. Par exemple, le spectre d'un monocristal de graphite naturel ou d'un échantillon de HOPG (high oriented pyrolytic graphite) présente deux raies fines à 42 et 1581 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration dégénérés E_{2g} qui correspondent à des vibrations en phase (42 cm^{-1}) et en opposition de phase (1581 cm^{-1}) des atomes de carbone dans les plans graphitiques.

Lorsqu'on examine des carbones moins organisés, on note sur les spectres la présence de la raie à 1581 cm^{-1} du graphite cristallisé, plus ou moins élargie et déplacée vers les grands nombres d'onde, mais aussi celle de nouvelles bandes vers 1350 et 1620 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec le désordre de la structure et attribuées aux défauts présents entre les unités structurales.

L'échantillon étudié est un disque de carbone utilisé dans la construction de lasers à gaz. Nous avons reporté sur la figure 75 cinq spectres de cet échantillon enregistrés sur le Microdil 28 dans le domaine 1300-1700 cm^{-1} avec la détection multicanale et différents temps d'intégration compris entre 1 s et 20 s. La puissance du faisceau laser au niveau de l'échantillon est de 8 mW. Ces spectres sont constitués de trois raies à 1350, 1580 et 1620 cm^{-1} déjà bien visibles même après 1 s seulement d'intégration. On constate que le rapport signal sur bruit s'améliore considérablement à mesure que le temps d'intégration augmente et au bout de 20 s d'intégration, on obtient un spectre de très bonne qualité avec très peu de bruit.

Pour reprendre l'exemple précédent, l'exploitation quantitative des spectres montre que la phase liquide de cette inclusion renferme 27 % de H₂S et 73 % de CO₂.

- Détermination des phases solides de très faible volume dans les inclusions fluides. L'apport de la microanalyse par effet Raman est, dans ce cas, déterminant car aucune autre méthode ne permettait auparavant l'analyse in-situ des phases solides incluses dans les minéraux.

La microanalyse par effet Raman vient donc en complément des techniques couramment employées pour l'étude des inclusions fluides : microthermométrie, chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

Notons cependant que les deux dernières techniques sont destructives et ne peuvent servir, en général, qu'à analyser une population entière d'inclusions. D'autre part, la quantité d'échantillon effectivement analysée par spectrométrie Raman (de l'ordre de 10⁻¹¹ g) est bien inférieure à celle nécessaire pour effectuer la même analyse par spectrométrie de masse.

Ces quelques exemples démontrent qu'il est parfaitement possible, à l'heure actuelle, d'identifier en quelques secondes des substances organiques ou minérales à partir de très faibles quantités de matière comprises entre quelques nanogrammes et quelques picogrammes, grâce à l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux.

4.1.4. - Analyse d'échantillons faiblement diffusants ou sensibles à la radiation laser

Un autre avantage du détecteur à barrette de photodiodes est son aptitude à fonctionner en régime d'intégration, ce qui contribue à un accroissement considérable de la sensibilité de l'instrument, très appréciable pour l'analyse d'échantillons microscopiques ou de régions aussi petites d'un échantillon macroscopique pour lesquels la densité de puissance du laser est un facteur limitatif.

Ce gain de sensibilité améliore la détection des très faibles signaux Raman sans imposer pour autant des durées d'enregistrement trop importantes et dans le cas de composés sensibles à la radiation laser, permet d'abaisser la puissance du faisceau d'excitation en deçà du seuil de dégradation de l'échantillon.

4.1.4.1. - Test du carbone

Pour illustrer les capacités d'intégration du détecteur à barrette de photodiodes, nous présentons tout d'abord le spectre d'un échantillon de carbone, échantillon autrefois réputé difficile en raison de son coefficient d'extinction très élevé qui s'oppose à la pénétration du faisceau laser, si bien que le spectre Raman caractérise seulement une fine couche superficielle dont l'épaisseur peut être estimée à environ 500 Å.

Les spectres Raman des carbones sont très sensibles à leur degré d'organisation. Par exemple, le spectre d'un monocristal de graphite naturel ou d'un échantillon de HOPG (high oriented pyrolytic graphite) présente deux raies fines à 42 et 1581 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration dégénérés E_{2g} qui correspondent à des vibrations en phase (42 cm^{-1}) et en opposition de phase (1581 cm^{-1}) des atomes de carbone dans les plans graphitiques.

Lorsqu'on examine des carbones moins organisés, on note sur les spectres la présence de la raie à 1581 cm^{-1} du graphite cristallisé, plus ou moins élargie et déplacée vers les grands nombres d'onde, mais aussi celle de nouvelles bandes vers 1350 et 1620 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec le désordre de la structure et attribuées aux défauts présents entre les unités structurales.

L'échantillon étudié est un disque de carbone utilisé dans la construction de lasers à gaz. Nous avons reporté sur la figure 75 cinq spectres de cet échantillon enregistrés sur le Microdil 28 dans le domaine 1300-1700 cm^{-1} avec la détection multicanale et différents temps d'intégration compris entre 1 s et 20 s. La puissance du faisceau laser au niveau de l'échantillon est de 8 mW. Ces spectres sont constitués de trois raies à 1350, 1580 et 1620 cm^{-1} déjà bien visibles même après 1 s seulement d'intégration. On constate que le rapport signal sur bruit s'améliore considérablement à mesure que le temps d'intégration augmente et au bout de 20 s d'intégration, on obtient un spectre de très bonne qualité avec très peu de bruit.

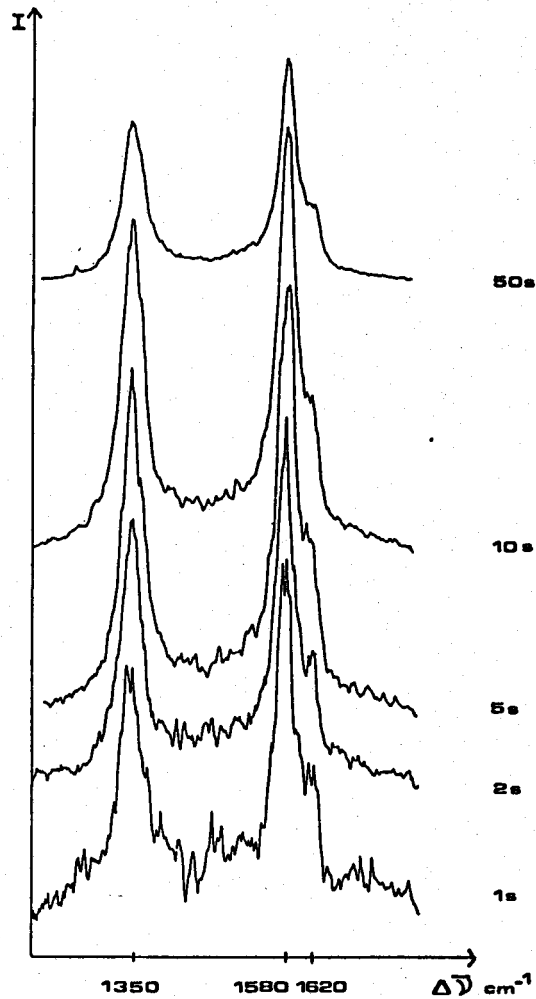


Fig. 75 : Spectre d'un échantillon de carbone enregistré avec plusieurs temps d'intégration.

Pour des composés plus difficiles dont le spectre Raman est encore moins intense, on a la possibilité d'augmenter la durée d'intégration jusqu'à 60 s dans le cas du Microdil, limite imposée par le bruit d'origine thermique au niveau de la barrette de photodiodes. Si cela n'est pas suffisant, on a alors recours à l'accumulation de spectres par l'intermédiaire du calculateur associé à l'instrument.

Le spectre présenté sur la figure 76 est un bon exemple du gain en sensibilité que l'on peut attendre d'une telle installation. Il s'agit du même échantillon de carbone, éclairé avec une puissance de 8 mW, dont le spectre a été enregistré en interposant sur le trajet du faisceau diffusé un filtre neutre de densité 2 qui atténue d'un facteur 100 le signal collecté par l'instrument, ce qui équivaut à exciter l'échantillon avec une puissance de 80 microwatts.

On obtient, après 10 accumulations de 50 s chacune, un enregistrement acceptable sur lequel sont encore bien visibles les bandes à 1350 et 1580 cm^{-1} du carbone.

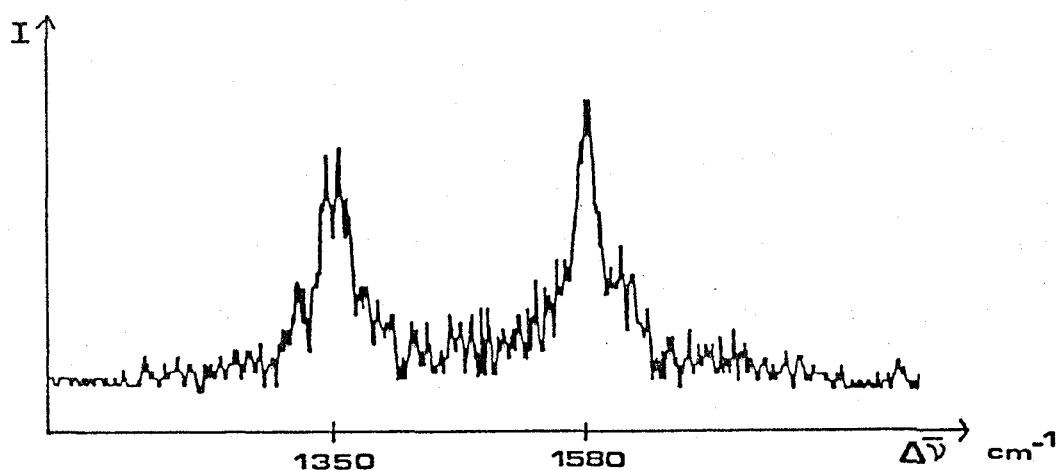


Fig. 76 : Spectre d'un échantillon de carbone atténué 100 fois.

4.1.4.2. - Spectre Raman des phthalocyanines

Nous avons enregistré les spectres Raman de plusieurs échantillons de phthalocyanines (PC) : Cu PC, H₂ PC, Zn PC, ... qui sont des composés très colorés et qui, par conséquent, absorbent très fortement la radiation laser et sont donc très sensibles à la puissance d'excitation ce qui rend difficile l'obtention d'un spectre dans des conditions satisfaisantes. Les phthalocyanines sont couramment employés pour la fabrication de pigments dans l'industrie et existent sous deux

formes polymorphes α et β . Le passage de la forme α à la forme β se fait de manière irréversible par élévation de température vers 300°C .

Les échantillons étudiés se présentent sous la forme d'un film mince déposé par évaporation sur une lame de verre⁵¹. Pour éviter les risques de destruction dus à un éclairage ponctuel trop intense, le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon selon une ligne de $1 \times 50 \mu\text{m}$ optiquement conjuguée de la fente d'entrée du spectromètre et la puissance du faisceau est fortement atténuée (facteur 30) par un filtre neutre. L'observation visuelle au travers du microscope permet de contrôler l'état de l'échantillon avant et après la prise du spectre.

L'enregistrement de la figure 77 a été obtenu en 5 accumulations de 31 s chacune avec une puissance à l'échantillon d'environ $0,5 \text{ mW}$ et correspond au spectre de α Cu PC dans le domaine $1350\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ sur lequel apparaît la raie intense des noyaux aromatiques. L'observation de la préparation en lumière blanche, immédiatement après l'acquisition du spectre, ne révèle aucune modification de l'échantillon.

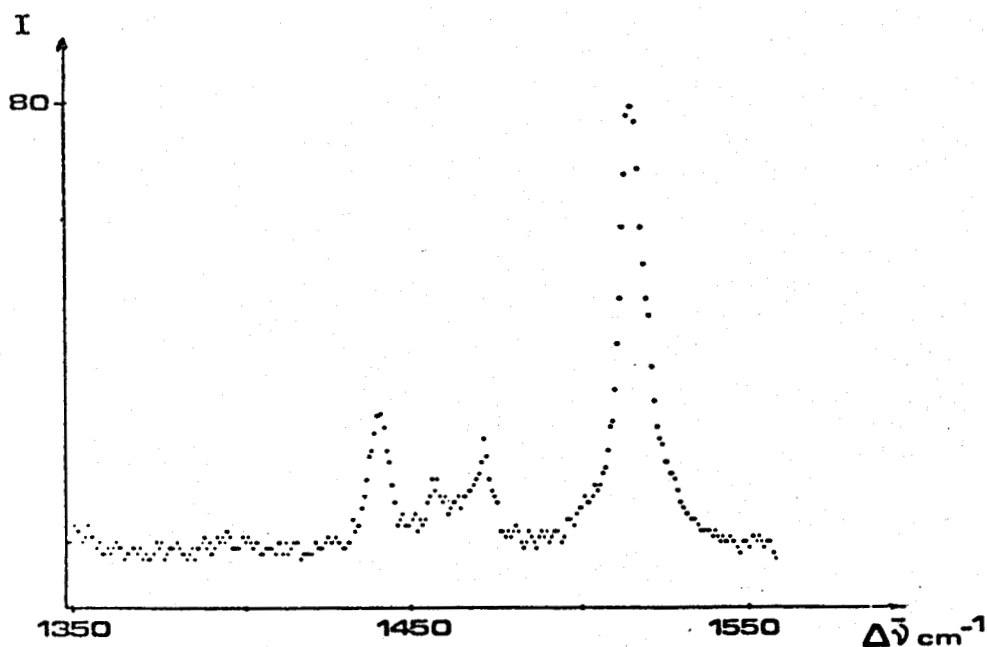


Fig. 77 : Spectre de α Cu PC avec $0,5 \text{ mW}$.

Sans changer la position des réseaux, nous avons enregistré sur la même zone un nouveau spectre en portant la puissance du faisceau laser à environ 1 mW à l'échantillon. On constate sur l'enregistrement correspondant (Fig. 78) certaines modifications par rapport au spectre précédent, à savoir un glissement des raies vers les faibles nombres d'onde ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$) et un élargissement sensible des raies. Le contrôle visuel de la préparation fait apparaître un changement de coloration de la zone irradiée par le faisceau laser qui vire au bleu. Ces résultats sont parfaitement reproductibles comme l'ont montré les enregistrements réalisés en différents points de la préparation qui montrent toujours un décalage et un élargissement des raies d'autant plus marqués que la puissance du laser est plus élevée. Nous ignorons l'origine de ces modifications qui pourraient cependant correspondre au passage de la forme α à la forme β , bien que certains auteurs n'aient noté aucune différence entre les spectres Raman des deux formes, différences qui existent néanmoins dans les spectres infrarouges.⁵²

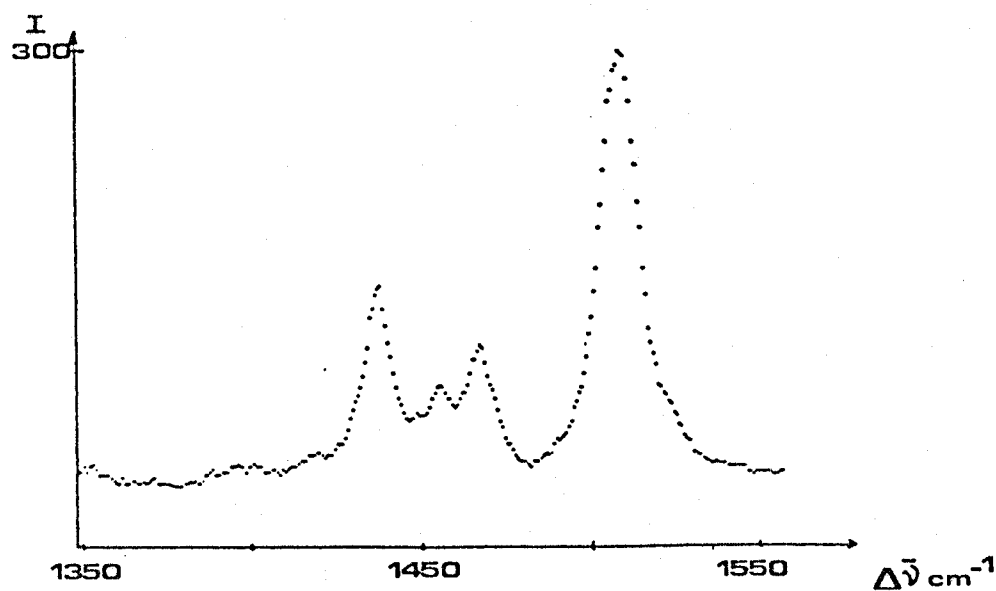


Fig. 78 : Spectre de α Cu PC avec 1 mW.

4.1.5. - Spectres de basses fréquences

Les exemples qui suivent montrent que la détection multicanale des spectres Raman n'est pas seulement limitée à l'étude de régions spectrales éloignées de la radiation excitatrice mais qu'elle peut être utilisée également pour explorer le domaine des basses fréquences moyennant certaines limitations.

Le spectre de la L(-)cystine a été choisi comme test par plusieurs auteurs pour juger les performances d'un instrument dans le domaine des basses fréquences, il est donc intéressant pour établir des comparaisons.

Le spectre de ce produit ne peut être obtenu de manière satisfaisante que dans des conditions d'éclairement réduit c'est pourquoi, pour éviter la photodécomposition de l'échantillon, nous avons balayé rapidement la préparation avec le faisceau laser. Dans ces conditions, on obtient (Fig. 79) un enregistrement sur lequel apparaît la raie à 30 cm^{-1} mais il n'a pas été possible de mettre en évidence les raies de plus basses fréquences à 15 et $9,5\text{ cm}^{-1}$ observées avec un triple monochromateur à détection monocanale⁵³.

Précisons que le Microdil n'a pas été conçu dans le but d'étudier particulièrement le domaine des basses fréquences.

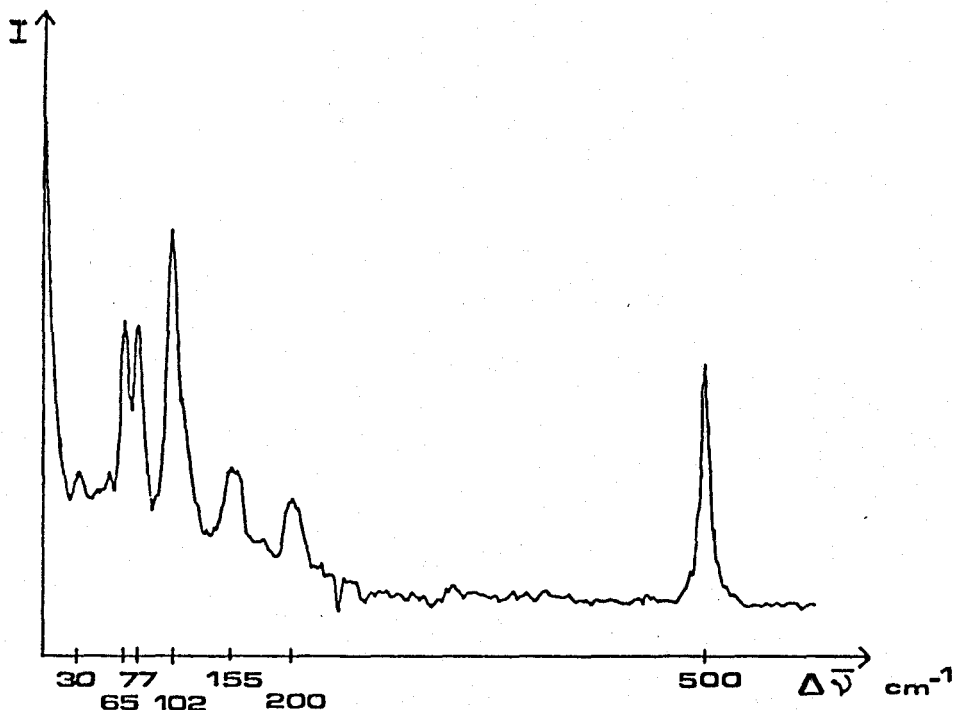


Fig. 79 : Spectre de basses fréquences de la L(-)cystine.

Le spectre du soufre S_8 , enregistré avec une fente intermédiaire délimitant une bande passante de 680 cm^{-1} montre des raies jusque 27 cm^{-1} mais la ligne de base remonte lentement vers l'excitatrice (Fig. 80.a). Le même spectre enregistré en réduisant la bande passante du prémonochromateur à une valeur proche de 80 cm^{-1} met en évidence la diminution du taux de lumière parasite qui se traduit par une remontée beaucoup plus lente de la ligne de base près de l'excitatrice (Fig. 80.b).

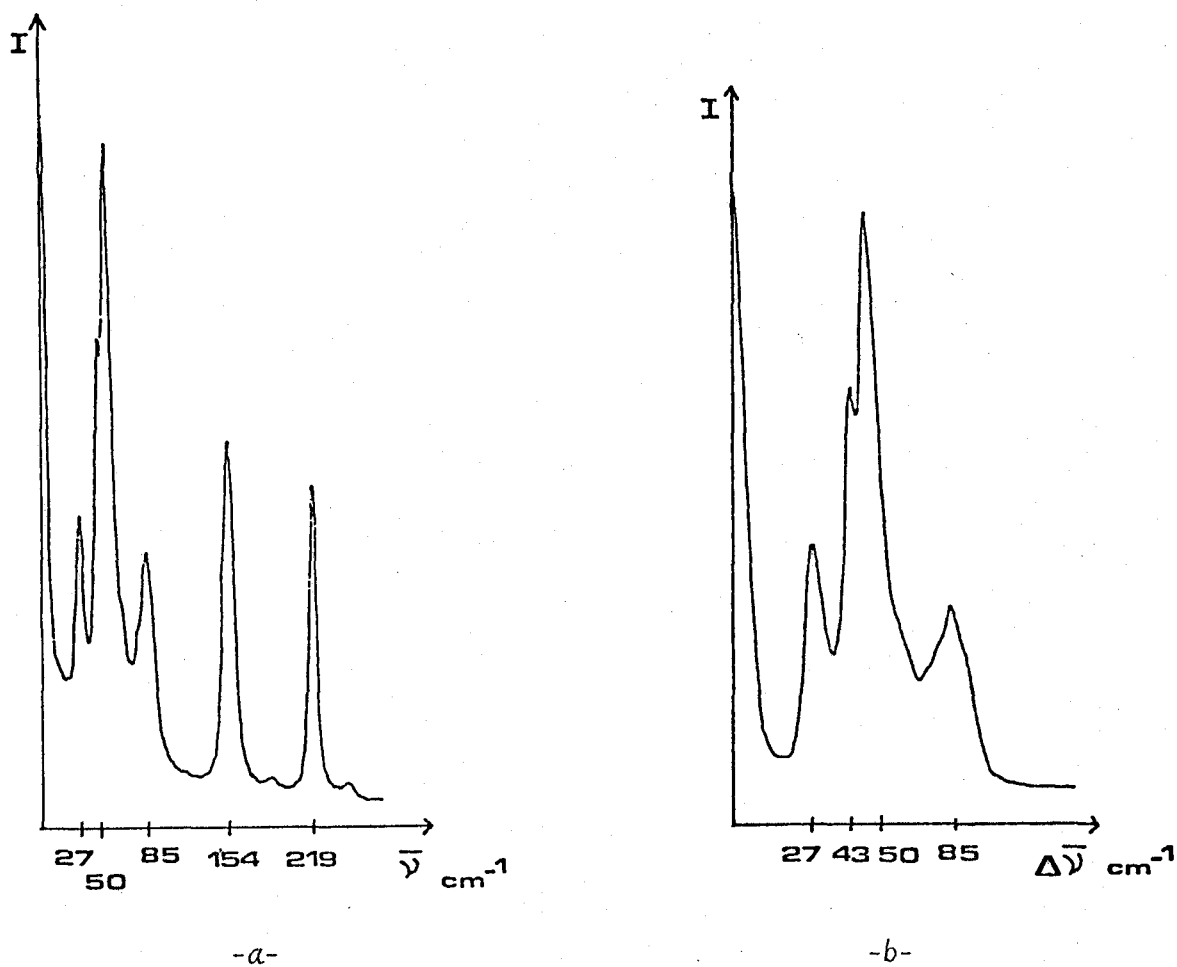


Fig. 80 : Spectre de basses fréquences de S_8

- a) bande passante 680 cm^{-1}
- b) bande passante 80 cm^{-1}

L'exemple suivant illustre bien la possibilité de s'approcher de l'excitatrice en limitant la bande passante ; il s'agit du spectre de GaS enregistré dans un premier temps avec une fente intermédiaire de 700 cm^{-1} et sur lequel la raie à 19 cm^{-1} apparaît perchée sur le flanc de l'excitatrice (Fig. 81.a). En réduisant la largeur de la fente intermédiaire jusque 70 cm^{-1} , on voit la raie à 19 cm^{-1} qui se détache beaucoup plus nettement (Fig. 81.b).

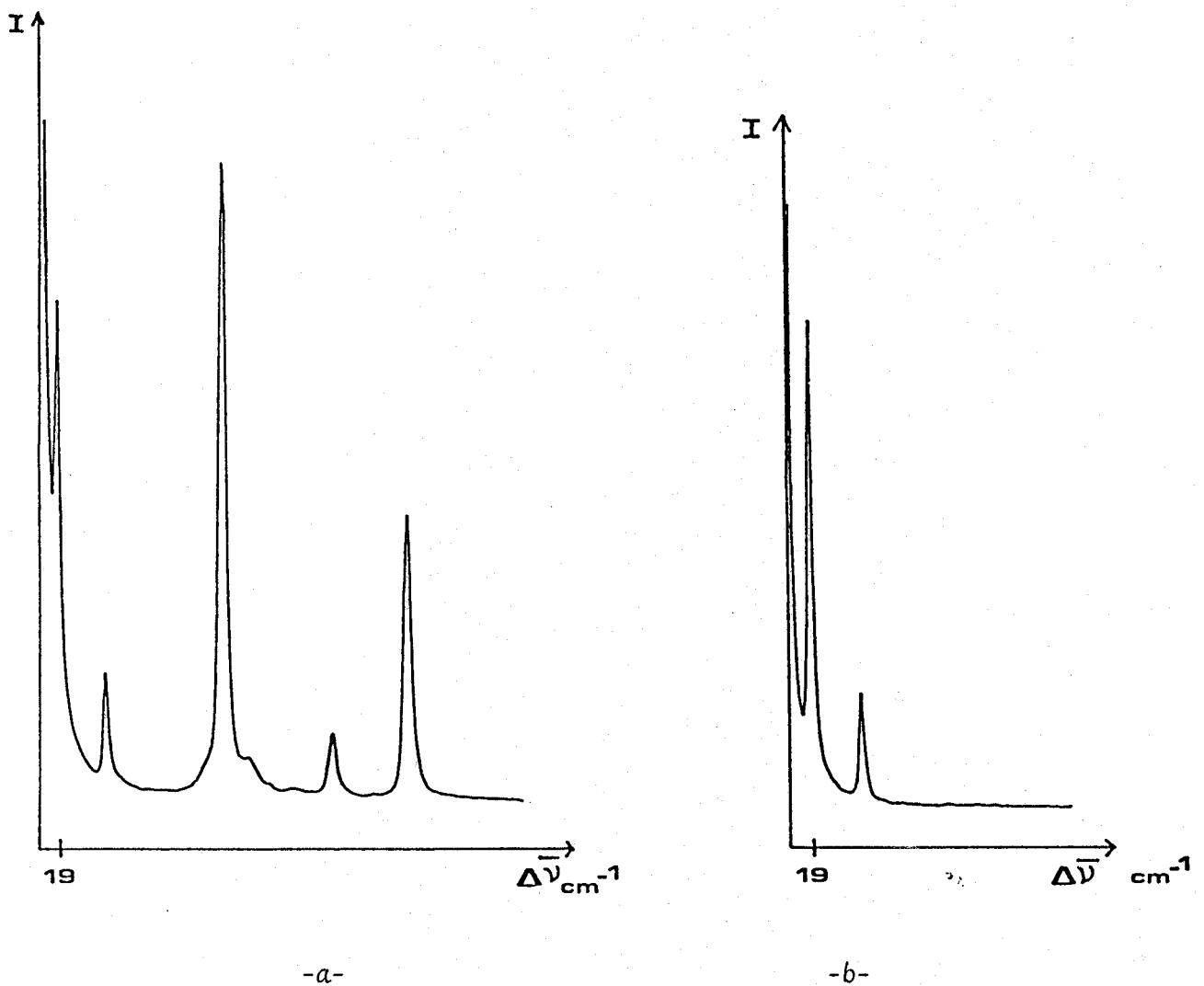


Fig. 81 : Spectre de basses fréquences de GaS

- a) bande passante 700 cm^{-1}
- b) bande passante 70 cm^{-1}

Ces exemples démontrent que l'observation de raies dans le domaine des basses fréquences jusque 50 cm^{-1} ne pose pas de gros problèmes et qu'à condition de limiter le domaine spectral à une bande étroite, il est possible de détecter des raies relativement proches de l'excitatrice sans être trop gêné par la lumière parasite.

4.2. - ANALYSE SPATIALE : MICROSCOPIE RAMAN

Le mode image du Microdil, basé sur la reconstruction d'images point par point ou ligne par ligne, n'est pas exploitable sans moyens informatiques contrairement à l'exploration globale de l'échantillon qui ne fait appel qu'à des procédés optiques. Les programmes de traitement adaptés aux problèmes de l'imagerie n'étant pas encore développés, nous présenterons uniquement quelques uns des tests effectués dans le but de vérifier la validité des moyens mécaniques et optiques retenus pour explorer le champ du microscope.

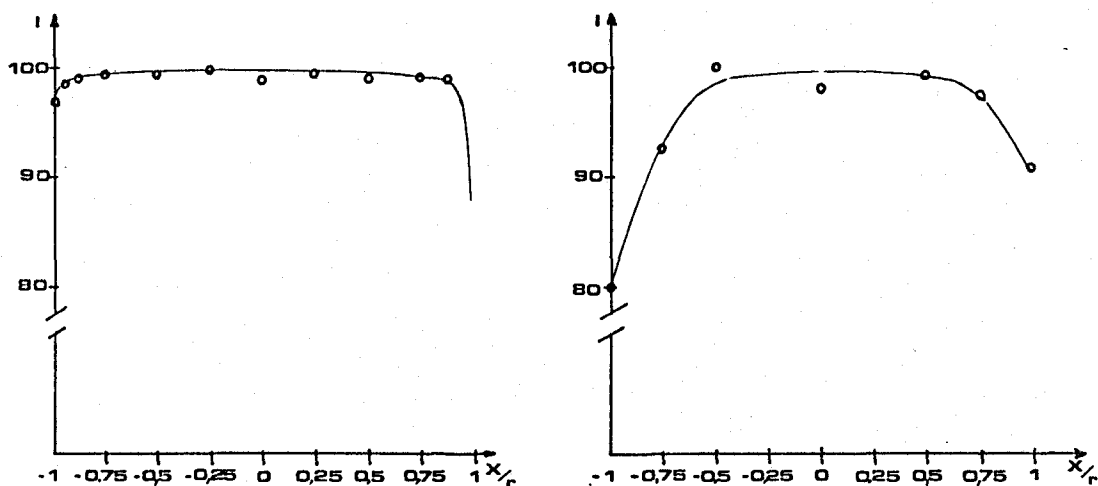
4.2.1. - Exploration point par point et enregistrement d'un spectre en chaque point

La préparation demeurant fixe, le faisceau laser est focalisé successivement sur chaque point de la zone analysée par l'intermédiaire des lentilles mobiles et le spectre diffusé au point d'impact du faisceau est projeté sur la barrette de photodiodes puis stocké dans la mémoire du calculateur. On dispose donc après un seul balayage du champ du microscope de toutes les informations spectrales mémorisées qui, après traitement, devraient permettre de reconstituer autant d'images de la préparation qu'il y a de fréquences de vibration dans les spectres mémorisés.

Pour s'assurer du bon fonctionnement du dispositif de lentilles mobiles, c'est à dire vérifier que l'image de la zone irradiée par le faisceau laser reste bien conjuguée du centre de la fente lors de l'exploration du champ du microscope, nous avons employé en guise de préparation une pastille de silicium

monocristallin comme celles utilisées dans l'industrie des circuits intégrés et qui présente une surface polie parfaitement plane et homogène. Certes, cette préparation dont le spectre Raman ne possède qu'une raie intense à 522 cm^{-1} n'illustre pas particulièrement les possibilités de détection simultanée d'un grand nombre d'éléments spectraux mais a l'avantage de fournir un signal uniforme et reproductible quel que soit l'endroit analysé.

Plusieurs spectres ont été enregistrés en déplaçant le faisceau laser dans des directions perpendiculaire et parallèle à la fente et la figure 82 reproduit les intensités de la raie à 522 cm^{-1} relevées sur ces spectres en fonction de la position du faisceau par rapport au centre du champ. Comme on peut le constater, les variations d'intensité sont faibles (de l'ordre de quelques %) sauf sur les bords du champ où le signal chute assez rapidement. L'emploi de lentilles mobiles corrigées des aberrations devrait améliorer cette situation et l'on peut considérer que la déviation du faisceau diffusé est bien compensée au cours des déplacements du faisceau laser et que le dispositif d'exploration point par point de l'échantillon agit bien comme prévu.



-a-

-b-

Fig. 82 : Exploration de l'échantillon

a) parallèlement à la fente b) perpendiculairement à la fente

4.2.2. - Exploration ligne par ligne

Pour obtenir directement des informations spatiales, le faisceau laser peut être avantageusement focalisé le long d'une ligne plutôt qu'en un point comme cela se fait habituellement. Un miroir vibrant placé sur le trajet du faisceau laser assure la déflexion rapide du point de focalisation dans une direction parallèle aux fentes. L'image de la zone irradiée est alors projetée par l'objectif de microscope sur la fente d'entrée du filtre optique et l'on obtient dans le plan focal du spectrographe une série d'images monochromatiques de cette fente qui correspondent aux fréquences de vibration des différentes espèces chimiques présentes dans la zone irradiée de la préparation. De plus, si l'instrument est stigmatique, chacune de ces images reflète la distribution spatiale d'une espèce donnée le long de la ligne analysée (Fig. 83).

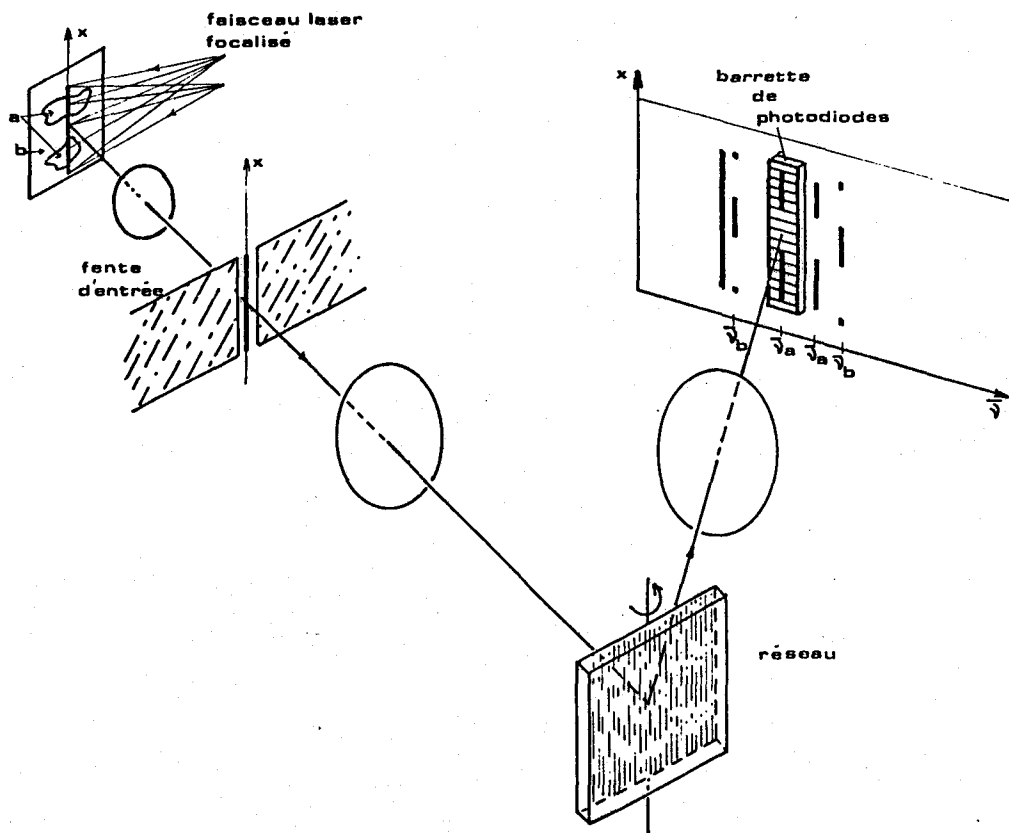


Fig. 83 : Exploration d'un échantillon selon une ligne

Pour exploiter ces informations spatiales, la barrette de photodiodes doit être placée perpendiculairement à la dispersion du spectre, c'est à dire qu'il faut la tourner de 90° par rapport à sa position "habituelle". En positionnant les réseaux de manière à amener une image de la fente sur le détecteur, on obtient directement un profil d'intensité Raman à une fréquence déterminée qui est stocké dans la mémoire du ordinateur. A l'aide des lentilles mobiles, la ligne peut être déplacée sur toute l'étendue du champ du microscope et l'on dispose ainsi de toutes les informations spatiales mémorisées qui permettront de dresser la carte donnant la distribution spatiale d'une espèce moléculaire donnée.

Un échantillon témoin constitué par une mire d'or en forme de damier au pas de $20\ \mu\text{m}$ déposée sur un support de silicium monocristallin, nous a permis d'enregistrer le profil d'intensité reproduit sur la figure 84. Le faisceau laser est focalisé le long d'une ligne de $100\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ environ parallèle au damier et le système dispersif est calé sur la raie du silicium à $522\ \text{cm}^{-1}$. L'image de la fente est projetée sur la barrette de photodiodes et le signal obtenu reproduit parfaitement les alternances silicium-or.

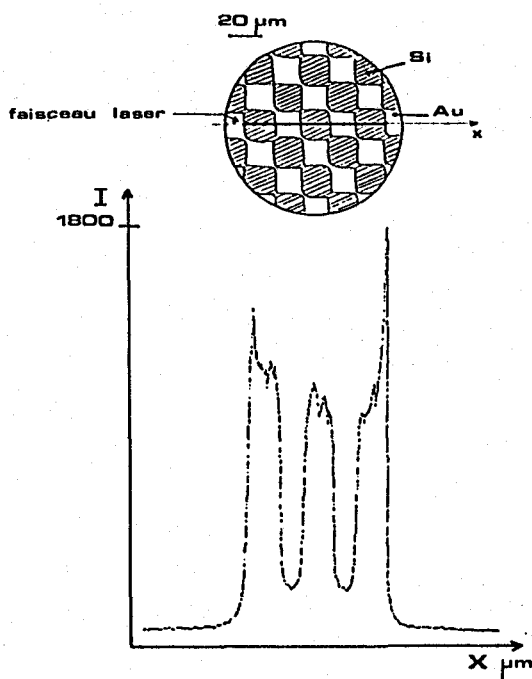


Fig. 84 : Profil d'intensité enregistré sur une mire Si-Au dans la raie à $522\ \text{cm}^{-1}$ de Si.

En calant le système dispersif sur une autre fréquence à laquelle le silicium ne diffuse pas, on observe la disparition du signal dû au silicium (Fig. 85).

Cependant l'échantillon étant très réfléchissant, une partie importante du faisceau laser est directement réfléchi en direction du système dispersif et augmente le taux de lumière parasite.

Les pouvoirs réflecteurs du silicium et de l'or étant différents, la lumière parasite est plus importante sur les zones recouvertes d'or ce qui donne au signal enregistré cette allure périodique complémentaire de celle obtenue précédemment.

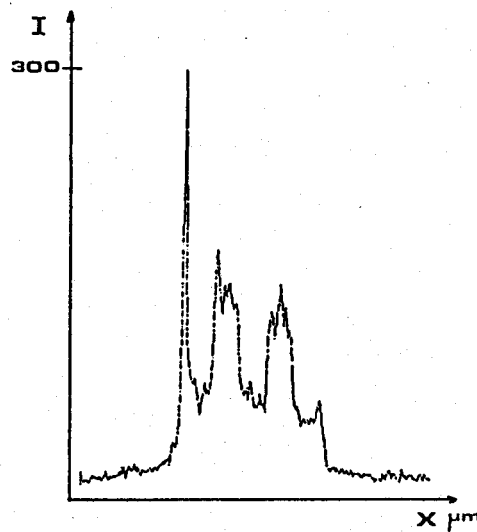


Fig. 85 : Signal obtenu à 550 cm^{-1}

CONCLUSION

Le développement récent des capteurs d'images à semi-conducteur, en particulier les assemblages linéaires de photodiodes au silicium, a largement étendu les possibilités de la spectrométrie Raman multicanale qui est enfin parvenue à un niveau de maturité tel que cette méthodologie est maintenant reconnue comme étant plus puissante que la technique classique monocanale.

Cette situation favorable a été mise à profit dans le domaine de l'analyse locale de microéchantillons pour réaliser une microsonde moléculaire de deuxième génération basée sur l'enregistrement simultanée de tous les éléments spectraux qui constituent le spectre Raman, au moyen d'une barrette de photodiodes intensifiée.

Nous avons montré qu'à qualité égale, l'enregistrement simultané du spectre est effectué en un temps beaucoup plus court que par les méthodes traditionnelles utilisant un photomultiplicateur et une chaîne de comptage de photons. La configuration actuelle de l'instrument permet en effet d'enregistrer, en une seule acquisition, un domaine spectral d'environ 500 cm^{-1} avec une durée d'intégration variant de moins d'une seconde à une minute.

La rapidité d'acquisition des spectres constitue un avantage important pour l'analyse de microéchantillons fragiles qui risquent d'être endommagés par une exposition prolongée à la radiation laser focalisée.

Nous envisageons de tirer bénéfice des progrès importants obtenus avec cet instrument pour développer les méthodes d'imagerie sélective à haute sensibilité et résolution spectrale élevée. Pour atteindre cet objectif, un dispositif original d'exploration optique du champ du microscope point par point ou ligne par ligne a été réalisé et donne entière satisfaction. Mais beaucoup reste encore à faire pour exploiter la quantité importante d'informations obtenues dans ce mode de fonctionnement. L'informatique associée à l'instrument qui, d'ores et déjà, contrôle l'acquisition des spectres et facilite le traitement et la conservation des enregistrements assurera la gestion de ces informations et permettra de reconstituer des images micrographiques filtrées d'une préparation microscopique.

On peut penser au vu de cette réalisation et de travaux similaires menés parallèlement dans d'autres laboratoires, qu'à l'avenir, les installations multicanales de microanalyse Raman contribueront efficacement à l'avancement des travaux dans des domaines jugés difficiles jusqu'à présent. Nous pensons particulièrement à l'étude des systèmes biologiques qui par cette approche pourraient être examinés dans des conditions d'éclairement les préservant de toute dégradation ou perturbation.

Notons enfin que les méthodes présentées ici sont tout à fait transposables à l'étude de phénomènes lumineux peu intenses autres que la diffusion Raman, par exemple l'enregistrement du spectre complet de la fluorescence émise par une cellule vivante isolée, en un temps assez bref, ou l'observation d'images de fluorescence en utilisant les possibilités du laser pour exciter la fluorescence.

BIBLIOGRAPHIE

1. - Microanalyse et microscopie électronique à balayage
Ecole d'Eté de Saint Martin d'Hères, (Sept. 1978), Editions de Physique.
2. - B. BLANCHARD
Microanalyse et microscopie électronique à balayage
Ecole d'Eté de Saint Martin d'Hères, (Sept. 1978), Editions de Physique.
3. - C.H. ENGELMANN
Microanalyse et microscopie électronique à balayage
Ecole d'Eté de Saint Martin d'Hères, (Sept. 1978), Editions de Physique.
4. - M. DELHAYE, M. MIGEON
C.R. Acad. Sc. Paris, 262, (1966).
5. - M. MIGEON
Thèse, Lille 1968.
6. - T. HIRSCHFELD
J. Opt. Soc. Am., 63 (1973)
7. - T. HIRSCHFELD
Contrat U.S. Air Force
8. - G.J. ROSASCO, et E.S. ETZ
Proceedings of the 4th I.C.O.R.S., Brunswick (1974).

9. - M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT
Proceedings of the 4th I.C.O.R.S, Brunswick (1974).
10. - M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT
J. of Raman Spectrosc., 3, 33, (1975).
11. - P. DHAMELINCOURT
Thèse, Lille 1979.
12. - G.J. ROSASCO, E.S. ETZ, W.A. CASSAT
Applied Spectrosc., 29, 396, (1975).
13. - Brevet A.N.V.A.R., n° 528 804 (1973).
14. - Brevet A.N.V.A.R., n° 762 1539 (1976)
15. - Compte-rendu des "Journées d'Etude sur les Applications de la Microsonde M.O.L.E."
L'Actualité Chimique (1980).
16. - Y. TALMI
"Multichannel Image Detector", A.C.S. Symposium Series, 85 (1979).
17. - M. BRIDOUX
Thèse, Lille 1966.
18. - C.H. SEQUIN, M.F. TOMPSETT
"Charge Transfert Device" Electronics and Electron Physics, suppl.8, Academic Press, (1975)
19. - Solid State Imaging
Noordhoff International Publishing, Leyden, The Netherlands (1976)
20. - M. DELHAYE, M. BRIDOUX, E. DA SILVA
Spectra 2000, 10, 77, (1982).

21. - M. DELHAYE et al.
Microbeam Analysis, (1982).
22. - Notice technique Reticon corporation
23. - Y. TALMI, R.W. SIMPSON
Applied Optics, 19, 9, (1980).
24. - S.S. VOGT, R.G. TULL, P. KELTON
Applied Optics, 17, 4, (1978).
25. - F. DESVIGNES
Now. Rev. d'Optique appliquée, 2, n° 2, (1971).
26. - R.G. TULL, J.P. CHOISSER, E.H. SNOW
Applied Optics, 14, 5, (1975).
27. - W.C. LIVINGSTON, J. HARVEY, C. SLAUGHTER, D. TRUMBO
Applied Optics, 15, 1, (1976).
28. - *Acta Electronica*, 14, 1 et 2, (1973).
29. - R. POLAERT et al.
Compte-rendu des "5è Journées d'Optique Spatiale", Marseille, (1975).
30. - J.P. BOUTOT et al.
6 th S.P.E.I.D., London, (1974).
31. - P. ANGEBAULT, G. CHALON, G. MOREELS
OPTO 82.
32. - A.W. WOODHEAD, G. ESCHARD
Acta Electronica, 14, 2, (1971).
33. - Hewlett-Packard, Note d'Application 1000 (1982).

- 170. *Bibliographie*

34. - M. LEMONIER, M. PETIT
Revue Annuelle LEP, (1981).
35. - M. LECLERCQ
Thèse 3ème Cycle, Lille (1975).
36. - H. EBERT
Wied. Amer., 38, 489, (1889).
37. - M. CZERNY, A.F. TURNER
Z. Physik, 61, 792, (1930).
38. - M. SERGENT-ROZEY
Rev. Opt., 44, 193, (1965).
39. - H. KOGELNIK, T. LI
Applied Optics, 5, 1550, (1966).
40. - Brevet A.N.V.A.R. n° 812 332 (1981)
41. - G. BRUHAT
Cours d'Optique.
42. - W. HUG, H. SURBECK
Chem. Phys. Lett., 60, (1979).
43. - H. SURBECK et al.
Optics Communications, 38, 1, (1981).
44. - W.R. STEINBACH, C.F. LOHRSTORFER, E.S. ETZ
Microbeam Analysis, (1982).
45. - F.J. PURCELL, E.S. ETZ
Microbeam Analysis, (1982).
46. - T. HIRSCHFELD, F.P. MILANOVICH, D.C. JOHNSON
Microbeam Analysis, (1982).

47. - C. BENY, N. GUILHAUMOU, J.C. TOURAY
Chemical Geology, 37, (1982).
48. - P. DHAMELINCOURT et al.
Bull. Minéral., 102, (1979).
49. - F. TUINSTRAS, J.L. KOENIG
J. Composite Materials, 4, (1970).
50. - M. COUZY, F. CRUEGE
*C.R. des "Journées d'étude sur les applications de la Microsonde M.O.L.E.",
l'Actualité Chimique*, (1980).
51. - F.X. SAUVAGE
Thèse 3ème Cycle, Lille (1978)
52. - R. AROCA, D.P. DILELLA
J. Phys. Chem. Solids, 43, 8, (1982).
53. - R. DEMOL
D.E.S., Lille (1975).



RESUME

L'objet de ce travail est l'étude d'une seconde génération de microsonde moléculaire à effet Raman, basée sur l'enregistrement simultané d'un grand nombre d'éléments spectraux et destinée à l'analyse locale non destructive d'échantillons de taille microscopique (quelques microns).

Dans le premier chapitre, nous montrons l'intérêt de la spectroscopie Raman pour caractériser des microéchantillons. La nature moléculaire des informations obtenues fait de cette technique un outil puissant, complémentaire des autres méthodes d'analyse locale.

Après une description des fonctions et des limites de la première génération de microsonde Raman, nous montrons l'intérêt considérable de la détection simultanée des informations spectrales ou spatiales pour la microanalyse et la microscopie Raman. Comparée à la technique monocanale utilisée précédemment, la détection multicanale possède plusieurs avantages déterminants : pas de perte d'information, diminution du temps d'enregistrement qui peut se traduire soit par un meilleur rapport signal/bruit, soit par une diminution du risque de dégradation de l'échantillon exposé au faisceau laser.

Les progrès des détecteurs de rayonnement et en particulier l'apparition récente des détecteurs à semi-conducteurs (barrettes de photodiodes au silicium) ont permis la réalisation, en collaboration avec une Société d'Instrumentation d'une microsonde moléculaire à effet Raman de seconde génération mettant à profit les avantages de la détection multicanale : le Microsil 28.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la constitution et du fonctionnement d'une barrette de photodiodes et à l'analyse du bruit de ce détecteur. Nous montrons que l'adjonction d'un intensificateur d'images à une barrette de photodiodes permet d'accroître ses performances pour la détection de faibles signaux lumineux et en fait un détecteur presque idéal.

L'objet du troisième chapitre est la description et la discussion des solutions adoptées pour la réalisation du prototype industriel : constitution du prémonochromateur et du spectrographe, couplage du système dispersif avec un microscope, exploration de l'échantillon...

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats d'analyses spectrales ponctuelles obtenus avec l'appareil en détection multicanale et à leur comparaison avec la détection monocanale et illustre les progrès réalisés.

Les potentialités de l'instrument pour l'obtention d'images micrographiques sélectives sont décrites mais ne sont pas encore complètement exploitées.

MOTS CLES : Microanalyse locale ; microsonde optique ; détection multicanale ; spectroscopie Raman.