

Amélioration de l'intensité et de la résolution spectrale d'un signal Raman par l'utilisation d'un imageur spectral dénué de toute aberration géométrique

Auteurs: Peng Zou (Princeton Instruments), Mirvatte Francis, Jean-Claude Sanudo (Opton Laser International)

Orsay, 24 Avril 2018

Introduction:

La spectroscopie Raman est une méthode, non destructrice et ne nécessitant pas ou peu de préparation d'échantillon, qui permet d'obtenir des informations sur le contenu moléculaire de nombreuses substances. Le signal Raman est néanmoins typiquement plusieurs ordres de grandeur plus faible que d'autres méthodes spectroscopiques complémentaires (spectroscopie d'absorption – en particulier Infrarouge -, fluorescence induite par laser ...) ce qui limite souvent son utilisation. Il existe des techniques permettant d'augmenter considérablement

le signal Raman (SERS, spectroscopie Raman résonante, Raman UV) mais celles-ci ne sont pas applicables à tous les matériaux, nécessitent souvent une préparation spécifique et/ou sont coûteuses.

Nous présentons ici des résultats obtenus avec un spectromètre imageur dénué de toute aberration géométrique, permettant d'améliorer simultanément de manière très sensible, à la fois la résolution spectrale et le rapport signal à bruit d'une mesure Raman. Bien que les mesures rapportées ici soient limitées à quelques composés chimiques, la technique est utilisable pour tout type de matériau, et peut également être couplée à un microscope ou utilisée en imagerie hyper-spectrale.



Bref rappel historique:

L'effet Raman a été découvert en 1928 par C. V. Raman. Quant au laser, sa première démonstration expérimentale par T. Maiman remonte à 1960. Mais c'est à la fin des années 1990 que les techniques de Spectroscopie Laser Raman ont connu un bond

technologique et se sont popularisées. La Spectroscopie Laser Raman est désormais couramment utilisée pour bon nombre d'applications scientifiques et industrielles, de l'étude d'échantillons chimiques ou biologiques à la qualification de produits pharmaceutiques en passant par la détection de drogues ou d'explosifs. Les systèmes ont gagné en fiabilité, efficacité et portabilité, tout en voyant leur coût baisser de manière significative.

in a later transce



Effet Raman:

L'effet Raman est lié à l'interaction entre une lumière monochromatique et les modes vibratoires d'une ou plusieurs molécules présentes dans l'échantillon exposé. Cette interaction se traduit par une diffusion inélastique de la lumière avec un transfert d'énergie et un décalage spectral caractéristique des molécules étudiées. On parle de signal "Stokes" pour les décalages vers les grandes longueurs d'onde (énergie plus faible), et "Anti-Stokes" pour les décalages vers les courtes longueurs d'onde. Ces deux signaux sont spectralement symétriques par rapport à la longueur d'onde d'excitation mais, le signal "Stokes" étant plus intense, c'est celui qui est utilisé dans la majorité des cas. Chaque "pic" Raman correspond à un mode vibratoire et dépend beaucoup de la symétrie de la molécule. Le décalage Stokes (ou anti-Stokes) étant quasi-indépendant de la longueur d'onde d'excitation, il est généralement exprimé en cm-1.

La mesure est non-destructrice et peut être effectuée sans contact ni préparation d'échantillon. La variation de spectre permet d'identifier la présence de telle ou telle molécule, de déterminer la composition d'une substance, voire de quantifier les éléments présents. Le signal est néanmoins très faible, nécessitant des sources d'excitation puissantes, des systèmes de détections sensibles et souvent des temps d'intégration importants.

Limites des spectromètres traditionnels :

Les spectromètres classiques (type Czerny-Turner ou équivalents), présentent de fortes aberrations géométriques (aberration sphérique, coma, astigmatisme), en particulier lorsque l'on s'éloigne du centre du champ de mesure. Ceci limite fortement la résolution spectrale (d'où l'utilisation fréquente de systèmes très dispersifs – spectromètres de longues focales - coûteux et encombrants et qui limitent également la gamme spectrale accessible en une seule acquisition). Mais un problème souvent négligé est que ces aberrations empêchent également de bénéficier de la possibilité de sommer efficacement les pixels verticaux (« binning ») pour améliorer le rapport signal à bruit (ce qui conduirait par ailleurs à une dégradation encore plus importante de la résolution spectrale).

Dispositif expérimental:

Les mesures présentées ici ont été obtenues avec un tout nouveau spectromètre développé par Princeton Instruments. Le « Fergie » est le premier spectromètre imageur dénué de toute aberration géométrique mesurable et donc uniquement limité par la diffraction. C'est un système particulièrement compact, dont la focale est de 80 mm, et qui intègre un détecteur ultra-sensible (détecteur aminci éclairé par l'arrière) et refroidi à -55°c (Back Thinned Illuminated Deep Cooled CCD). Le détecteur est à transfert de trame (permettant également un mode cinétique) et la surface active est de 256 x 1024 pixels de taille 13 x 13 μm. Un réseau 600 t/mm a été utilisé dans cette étude mais le réseau est interchangeable et monté sur une platine motorisée.

La source d'excitation utilisée est un laser multimode stabilisé à 785 nm couplé à une sonde Raman par une fibre de 105 µm de cœur. Deux configurations ont été étudiées pour le couplage du signal Raman au spectromètre Fergie : 1une mono-fibre classique de 400 μm de cœur focalisée sur une fente de 100 μm installée en entrée du spectromètre; 2- un faisceau (bundle) de 50 fibres de 50 μm de cœur chacune en architecture « circulaire – linéaire » pour optimiser le couplage sur l'entrée du spectromètre (nous n'avons pas utilisé de fente physique dans ce dernier cas, le côté linéaire du faisceau de fibre faisant fonction de fente virtuelle).



Pour certains des résultats partagés dans cet article et démontrant les spécificités du Fergie, nous avons utilisé un lampe à Emission Atomique (AE) et une lampe halogène quartz tungstène (QTH).

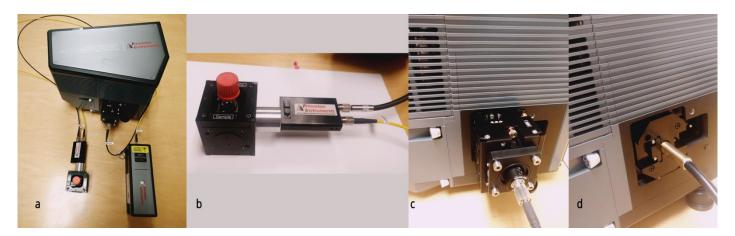


Figure 1 : Montage expérimental. a – Vue d'ensemble, b- sonde Raman montée sur un cube porte-échantillon, c- couplage de la mono-fibre sur la fente d'entrée via un cube de focalisation, d- couplage direct du bundle de fibre sur l'entrée du spectromètre

Résultats expérimentaux :

Mise en évidence de la qualité d'image limitée par la diffraction

La conception optique sans équivalent à ce jour du Fergie se traduit par une absence totale d'aberrations géométriques (y compris coma et astigmatisme), et ce quels que soient la longueur d'onde et le point de l'image. La figure 2 montre l'image du bundle linéaire de 50 fibres placé dans le plan d'entrée du spectromètre. Les fibres ont 50 μ m de cœur et sont placées côte à côte pour constituer une « fente virtuelle » verticale de 2.5 mm de hauteur. L'image complète est montrée ainsi qu'une image zoomée mettant en évidence la possibilité de distinguer individuellement chaque fibre (50 μ m correspondant à ~ 3.85 pixels).

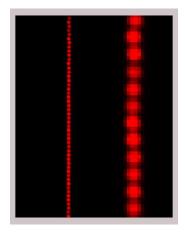


Figure 2 : image de la sortie linéaire du faisceau de fibres de 50 μm et image zoomée



La figure 3 montre l'image spectrale du faisceau de fibre avec a- une source halogène (QTH); b- une source atomique (AT). Le réseau de 600 t/mm utilisé donne une couverture spectrale de ~ 300 nm centrée à 800 nm. Pour comparaison, une image d'un faisceau de fibre similaire, collectée avec un Czerny-Turner classique, est insérée dans l'image 3b-. La plupart des spectromètres à réseau utilisent une configuration Czerny-Turner ou l'une de ses variantes. Cette configuration minimise le nombre d'optiques utilisées, est peu coûteuse et fournit des performances suffisantes pour bon nombre d'applications. Mais les performances n'en sont optimales qu'au centre du champ de mesure et les aberrations dégradent fortement le signal dès que l'on s'en éloigne, horizontalement (dimension spectrale) ou verticalement (dimension spatiale), limitant de fait son utilisation à des sources ponctuelles. Et même pour des sources ponctuelles, la résolution spectrale n'est pas optimale en dehors du centre.

L'utilisation d'un spectromètre imageur sans aberration permet de s'affranchir de ces limites technologiques. La figure 3a montre que chaque ligne correspond au spectre de la source QTH pour une seule fibre, la résolution spatiale est limitée uniquement par la diffraction sur la totalité du spectre (i.e. de la ligne). La figure 3b met elle en avant le fait que chaque raie atomique d'émission de la source AE correspond à une colonne et que la largeur de celle-ci n'est pas dégradée en bord de détecteur. Ces deux mesures montrent que la limite de diffraction est maintenue à la fois dans les plans horizontaux (spectral) et verticaux (spatial) et ce en tout point du détecteur, sans aucune distorsion liée aux aberrations.

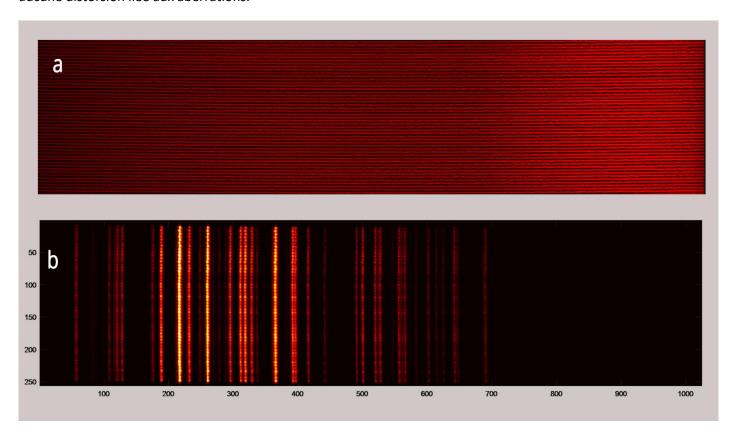


Figure 3: Imagerie spectrale du faisceau de fibre avec a- source halogène (QTH); b- lampe atomique (AT). Dans l'image 3b- est insérée une mesure avec un Czerny Turner classique pour comparaison.



Comme le montre la figure 4 (obtenue à partir de la même mesure que la figure 3b, temps d'intégration de 1 ms), ces deux caractéristiques combinées permettent de sommer le signal de tous les pixels d'une colonne (binning), afin d'augmenter considérablement le rapport signal à bruit, sans aucune dégradation de la résolution spectrale et sans rajouter de bruit additionnel à la mesure venant de « fuites » de colonnes voisines. Ceci permet non seulement de faire une mesure de grande résolution spectrale avec une focale relativement courte, mais aussi de mesurer des raies d'émission de faible intensité (voir figure 4b). Le faible bruit de lecture et courant d'obscurité du CCD refroidi et sa haute efficacité quantique autorisent une grande dynamique de mesure avec un rapport signal sur bruit remarquable.

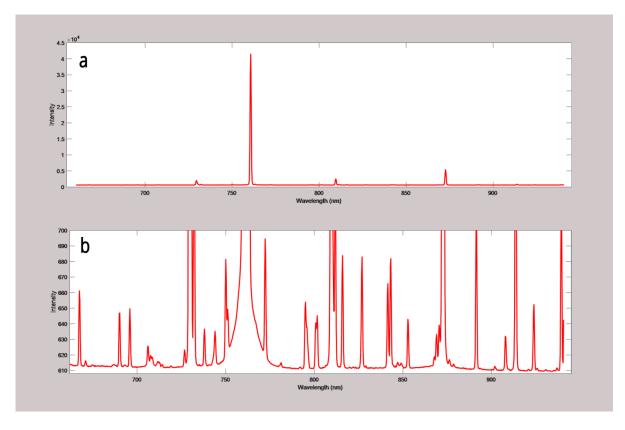


Figure 4 : binning vertical du spectre d'une source atomique (AE) : 4a- spectre complet ; 4b : zoom montrant des pics de faible intensité et mettant en évidence la dynamique de mesure et le faible bruit.



Mesures Raman sur échantillons liquides et solides

Une source laser d'une puissance maximale de 475 mW @ 785 nm a été utilisée pour effectuer des mesures sur du graphite (fig 5) en utilisant soit une fibre unique, soit un faisceau de fibre pour la collection du signal Raman. Une amélioration d'un facteur ~ x3 sur le signal est obtenue avec le faisceau de fibres. La présence d'un fort signal sur la bande D indique un grand niveau de défauts sur l'échantillon mesuré. La forme asymétrique de la bande 2D est conforme avec la structure de graphène multicouche de cet échantillon.

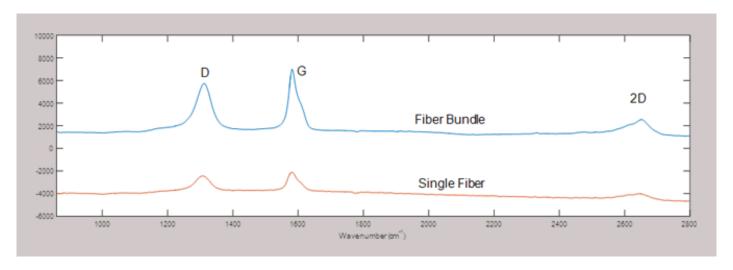


Figure 5 : Spectre Raman d'un échantillon de graphite

Une amélioration comparable du signal est constatée lorsque l'on mesure un échantillon liquide d'acétone (figure 6). La collection de signal avec le faisceau de fibre montre un gain d'un facteur ~ x3.

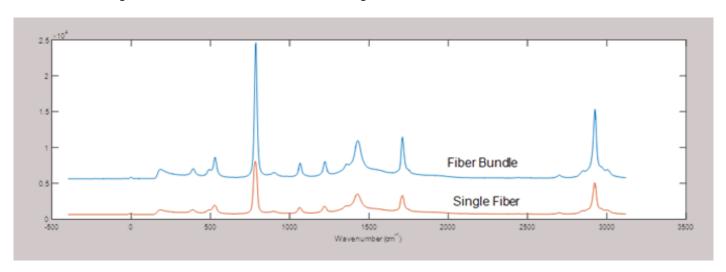


Figure 6 : Spectre Raman d'un échantillon d'acétone



Conclusion:

Nous avons mis en évidence les avantages d'un spectromètre imageur sans aberration tel que le Fergie. Les quelques mesures de cette note sont des essais préliminaires d'utilisation du potentiel de ce type de spectromètre pour améliorer la qualité des mesures. L'amélioration significative de la collection du signal est particulièrement importante pour de nombreux échantillons pour lesquels le signal Raman est faible ou qui, afin d'éviter d'endommager l'échantillon, ne tolèrent pas trop de puissance laser (ce qui est par exemple le cas du graphite ou du graphène). La grande résolution spectrale est également nécessaire pour étudier de telles structures et leurs propriétés (épaisseur des structures, présence de défauts ...). En dehors des cas étudiés ci-dessus, les caractéristiques - sans équivalent à ce jour en terme d'absence d'aberrations - du Fergie en font un outil particulièrement adapté à des applications de microscopie, de mesure spectrales multi-points ou d'imagerie hyper-spectrale. Par ailleurs et pour des applications plus classiques, le Fergie est plus compact et moins coûteux que les systèmes pourtant moins performants existants aujourd'hui sur le marché. Il bénéficie enfin d'un écosystème d'accessoires (« cubes ») très modulaire permettant de mettre en place rapidement de nouvelles configurations expérimentales et constitue donc une véritable alternative aux solutions traditionnelles.