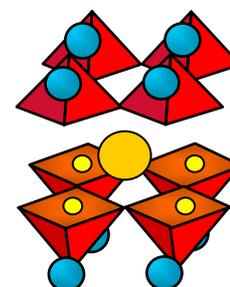
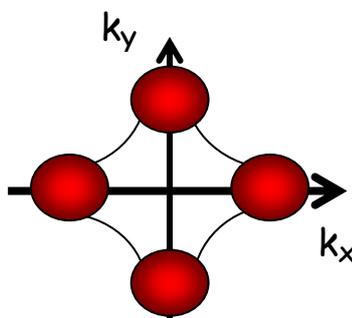
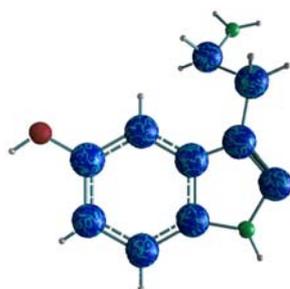




Projet de Détection
DEA Champs, Particules, Matière

Spectrométrie Raman



présenté par **Rémy Braive** et **William Guyard**

Sous la direction de Maximilien Cazayous

Remerciements

Nous avons réalisé ce projet auprès de Maximilien Cazayous, chercheur du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques actuellement hébergé par le Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle. Nous le remercions pour son accueil cordial et pour le temps qu'il a pris à nous expliquer, théoriquement puis pratiquement, la spectrométrie Raman.

Introduction

L'interaction de la lumière avec la matière se fait soit de manière élastique (diffusion Rayleigh) soit inélastique. La diffusion Raman correspond à la diffusion inélastique et fait intervenir dans son processus les phonons et les électrons. Plus précisément, la diffusion inélastique mettant en jeu les phonons optiques est appelée « diffusion Raman », celle faisant intervenir les phonons acoustiques est appelée « diffusion Brillouin ». En excitant optiquement un échantillon et en comparant les photons diffusés aux photons incidents, on remonte aux excitations vibrationnelles (phonons, vibrons, ...), électroniques (excitons, plasmons, ...) et leur couplage (polarons, ...).

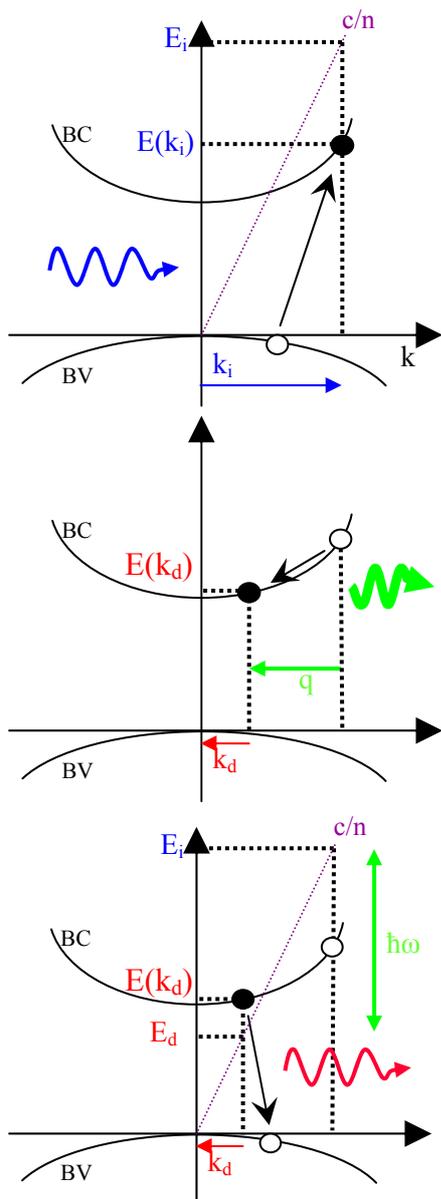
Le processus Raman fut prévu au début des années vingt par Brillouin et Smekal et mis en évidence par Raman et Krishnan en 1928 pour des liquides puis quelques mois plus tard par Rocard et Cabanes pour des solides. Ce fut d'ailleurs le sujet du prix Nobel de 1930. La diffusion Raman ne pût être mise en application comme sonde de la matière que dans les années soixante-dix avec le développement des lasers.

Cet outil peut servir à de nombreuses investigations. C'est autour de lui que s'orientent les recherches de l'équipe. Un premier type de recherches porte sur les polarons dans les molécules organiques. Le Raman permet en particulier de suivre via le mode de vibration couplée à la charge la densité de polarons dans les transistors à effets de champs à base d'organiques. Un second axe de recherche est la supraconductivité des cuprates. La diffusion Raman permet d'explorer de manière spécifique la surface de Fermi dans l'espace du vecteur d'onde. Dans les cuprates, l'origine de la formation des paires de Cooper reste le sujet d'intense débats.

Processus physique

Le processus Raman a lieu en trois étapes : un photon interagit avec un électron qui à son tour interagit avec un phonon pour à nouveau interagir avec un photon. Nous l'avons représenté dans un cas simple d'un semiconducteur où l'électron excité forme un phonon (processus dit Stokes, par opposition à anti-Stokes, où l'électron absorbe un phonon) et le trou formé dans la bande de valence n'interagit pas avec un phonon. Le processus est indiscernable et symétrique dans le cas d'un trou.

Ce processus est très rapide et l'énergie n'est pas conservée à chaque étape, mais sur l'ensemble du processus. En revanche, le moment est bien une quantité conservée localement. Les schémas suivants représentent l'énergie en fonction du vecteur d'onde. La bande de conduction, la bande de valence et la courbe de dispersion de la lumière du matériau considéré sont représentées.



Un photon d'énergie E_i et de vecteur d'onde k_i dans le matériau interagit avec un électron quelconque de la bande de valence. L'électron est alors excité vers la bande de conduction avec le même moment k_i du photon mais à une énergie différente $E(k_i)$. Lorsque $E_i = E(k_i)$, on parle de résonance sur le photon incident.

L'électron se désexcite en restant dans la bande de conduction. Il forme un phonon auquel il cède une part q de son moment pour finalement posséder un moment k_d et une énergie $E(k_d)$.

L'électron se désexcite enfin vers la bande de valence. Il émet un photon de moment k_d et d'énergie E_d fixée par la courbe de dispersion dans le matériau. Lorsque $E_d = E(k_d)$, on parle de résonance sur le photon diffusé. La conservation globale de l'énergie impose pour le phonon émis à l'étape précédente une énergie $E_i - E_d$.

Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé est le modèle dit « à trois étages » T64000 de Jobin Yvon Horiba. La source lumineuse est un laser krypton-argon, refroidi à l'eau courante, qui émet à des longueurs d'onde discrètes variant de 450 à 700 nm avec une intensité réglable. Un filtre permet de s'assurer du caractère monochromatique de la lumière émise. Un télescope assure ensuite le parallélisme du faisceau. Le faisceau lumineux ainsi créé excite via un microscope ou une simple lentille l'échantillon (noté doigt froid sur la Fig. 1) qui réémet la lumière avec une différence entre les vecteurs d'onde incident et diffusé selon le principe présenté précédemment. Le microscope est associé à une optique confocale avec une résolution spatiale latérale de l'ordre de 300 nm. Le faisceau diffusé va alors pénétrer dans le spectromètre constitué d'un ensemble de réseaux qui vont permettre l'analyse de la lumière.

Les deux grandes qualités d'un spectromètre sont sa résolution spectrale et le taux de réjection. La résolution spectrale est basée sur le nombre de traits des réseaux. Un bon taux de réjection permet d'éliminer la diffusion élastique (98% du signal diffusé) au profit de la diffusion inélastique. Le nombre de réseaux et le nombre de traits par réseau interviennent dans la définition de ce taux.

A l'intérieur du spectromètre, la lumière collectée va traverser un ou trois monochromateurs selon la configuration choisie. Un monochromateur est un système constitué d'un premier miroir sphérique qui défocalise le faisceau et l'envoie sur un réseau holographique. Ce réseau diffracte la lumière et la renvoie sur un second miroir sphérique qui la refocalise vers une fente qui permet de sélectionner précisément la bande spectrale que l'on souhaite. On peut ainsi se limiter à une bande spectrale excluant la diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Le premier étage du spectromètre, qui peut être court-circuité, est constitué par deux de ces monochromateurs placés en série, leurs réseaux sont de 1800 traits par mm. Le second étage est constitué d'un troisième monochromateur comportant lui deux réseaux au choix : un de 1800 traits par mm et un de 600. Lorsque l'on place en série deux de ces monochromateurs on répète ainsi l'opération de filtrage ce qui augmente son efficacité. Il appartient à l'expérimentateur d'utiliser ou non le premier étage et de choisir le pas du réseau du troisième, le compromis devant être fait entre une grande définition (jusqu'à 0,07 meV) en énergie et la perte de signal inhérente.

Enfin, au troisième étage du spectromètre, se trouve une caméra CCD reliée à un ordinateur. Elle est placée en contact thermique avec bain d'azote liquide. Elle se stabilise aux alentours de 140 Kelvin, sa température optimale de fonctionnement. La caméra CCD a remplacé avantageusement les systèmes de détection monocanal tel que les photomultiplicateurs.

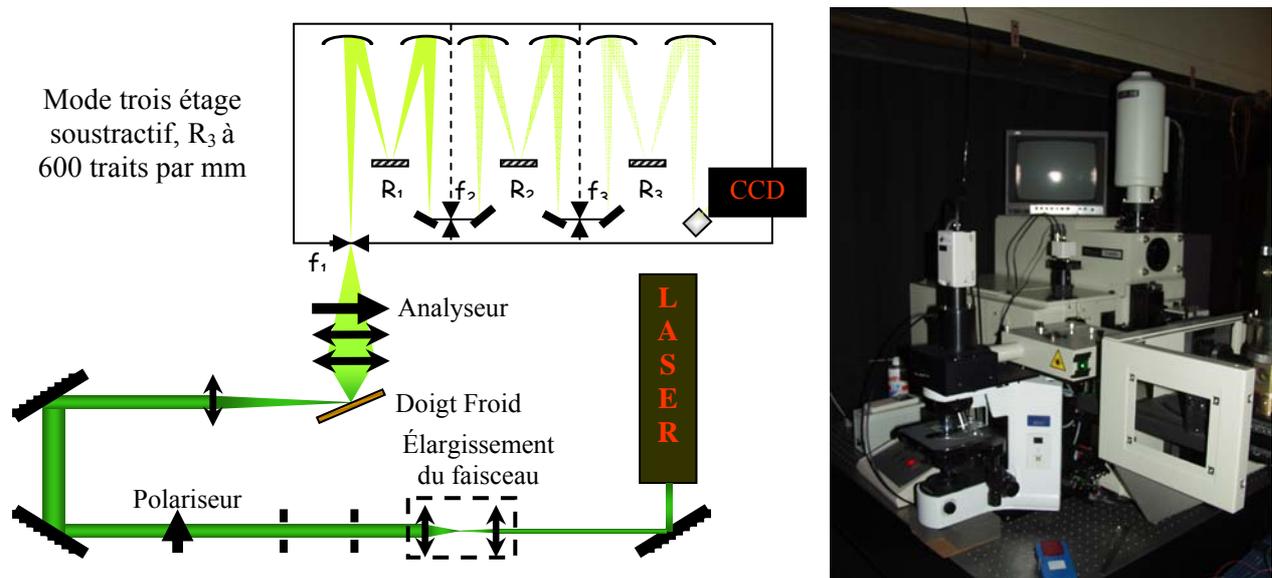


Figure 1 Schéma de principe et photographie du spectromètre Raman T64000.

Ainsi constitué, le spectromètre est dit en mode soustractif. Pour le placer en mode additif, on intercale un système de miroirs entre les deux premiers monochromateurs de manière à empêcher la recombinaison de la lumière qu'engendre le système optique après le passage du premier réseau. Le but est de cumuler la dispersion des deux premiers réseaux afin d'augmenter la résolution. Le premier réseau agit ainsi comme un zoom.

Il est également possible de polariser la lumière incidente et d'analyser diffusée de manière à sélectionner certains phonons au travers de leur symétrie de vibration ou encore sélectionner les zone de la surface de Fermi à explorer.

Exemples de mise en oeuvre

Un des exemples le plus connus de la mise en oeuvre de la spectrométrie Raman consiste en l'étude des liaisons chimiques. On peut ainsi remonter à la nature des liaisons, à la conformation des molécules, aux concentrations dans un échantillon... Voici à titre d'exemple un spectre Raman du sexithiophène (cf. Fig. 2). On observe la formation de pics associés à des modes de vibrations des liaisons atomiques entre deux atomes de carbone ou encore entre un atome de carbone et d'hydrogène.

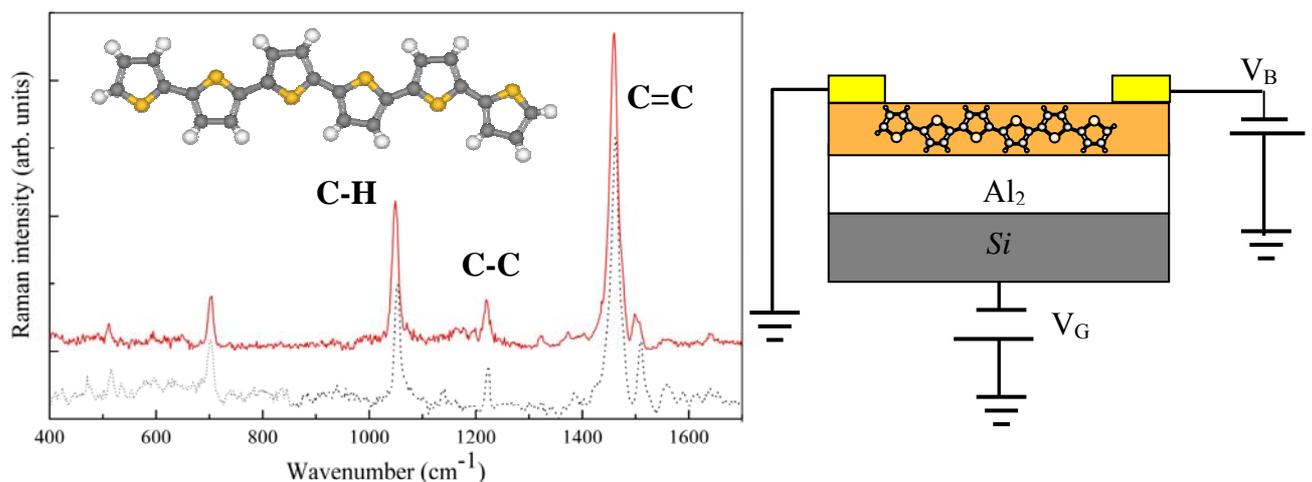


Figure 2 Spectre Raman du sexithiophène et schéma de principe d'un transistor organique à effet de champ.

Ce composé est utilisé dans les transistors organiques à effet de champ (TEF). Le couplage entre les charges générées par le TEF et les vibrations moléculaires crée des polarons et induit un décalage spectral des liaisons C=C que l'on peut suivre en Raman.

Le second exemple concerne l'étude des cuprates. Les cuprates sont les matériaux supraconducteurs à haute température critique découvert dans les années soixante-dix. Le caractère supraconducteur est assuré par la présence de plans cuivre oxygène mais le mécanisme conduisant à l'appariement des électrons sous forme de paires de Cooper n'a pas encore été découvert. Ces matériaux sont donc intensivement étudiés. Il existe de nombreuses techniques d'étude des cuprates, dont voici les principales :

- La Résonance Magnétique Nucléaire, elle accède aux états magnétiques, et donc au spin des électrons, dans des échantillons dont elle traite l'ensemble du volume.
- La photo émission, elle accède aux états d'énergie électronique, mais seulement en surface du matériau.
- La diffusion de neutrons, elle accède, comme la RMN, aux états magnétiques d'un échantillon dans tout son volume mais pour des échantillons de tailles différentes.
- La microscopie à effet tunnel image la répartition spatiale des charges à la surface.

Par comparaison, la spectrométrie Raman permet d'accéder directement aux états électroniques et offre la possibilité de cibler précisément sur la surface de Fermi la zone d'étude. Elle est de plus la seule technique à permettre d'accéder au moment des phonons ou des électrons. L'énergie de formation et de pré-formation des paires a pu être ainsi déterminée par Raman.

Ces différentes techniques sont complémentaires et toutes indispensables à la compréhension du phénomène de la supraconductivité dans les cuprates.

Développement de l'instrument

Les principales évolutions du dispositif concernent le laser ainsi que la caméra CCD.

Pour le moment, le laser n'est utilisable que pour certaines longueurs d'onde précises. A l'avenir, il est prévu de le remplacer par un laser accordable. De cette manière, des études précises en fonction de la longueur d'onde pourront être entreprises. Cependant, une telle étude ne sera possible dans les parties extrêmes du spectre du visible seulement si la caméra CCD et les réseaux sont optimisés pour de telles longueurs d'ondes. En effet, sans cette optimisation, les réseaux et la caméra deviendraient des facteurs limitants la résolution. Il est ainsi prévu de faire l'acquisition de dispositifs optimaux en particulier dans le rouge.